

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICA

GUILHERME MOREIRA VALADÃO

MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS E MECÂNICAS DE SUPERFÍCIE EM LIGAS
TITÂNIO-NÍOBIO POR IMERSÃO EM PLASMA

PONTA GROSSA
2021

GUILHERME MOREIRA VALADÃO

MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS E MECÂNICAS DE SUPERFÍCIE EM LIGAS
TITÂNIO-NIÓBIO POR IMERSÃO EM PLASMA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências, área de concentração em física, da Universidade Estadual de Ponta Grossa, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências/Física.

Orientador: Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza

PONTA GROSSA
2021

V136 Valadão, Guilherme Moreira
Modificações estruturais e mecânicas de superfície em ligas titânio-nióbio por imersão em plasma / Guilherme Moreira Valadão. Ponta Grossa, 2021. 91 f.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Área de Concentração: Física), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza.

1. Titânio. 2. Nióbio. 3. Descarga luminosa. 4. Modificação de superfícies. 5. Biomateriais. I. Souza, Gelson Biscaia de. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Física. III.T.

CDD: 530.1

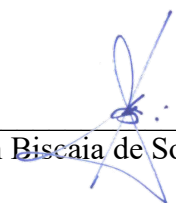
TERMO DE APROVAÇÃO

GUILHERME MOREIRA VALADÃO

“Modificações Estruturais E Mecânicas De Superfície Em Ligas Titânio-Nióbio Por Imersão Em Plasma.”

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção no grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Ciências – Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador:



Prof. Dr. Gelson Bisciaia de Souza – UEPG/PR – Presidente



Prof. Dr. Carlos Mauricio Lepiensi - UTFPR/PR – Titular



Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini- UNESP – Titular

Ponta Grossa, 19 de maio de 2021.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida, saúde e pelas oportunidades que surgem no decorrer da vida.

À minha família, por sempre apoiar e incentivar a busca pelo conhecimento e pensamento crítico, e pela companhia durante todos os momentos.

Ao prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza pela orientação e conhecimentos transmitidos.

Ao Dr. Sílvio Henrique Gonsalves, pela colaboração com o polimento, nitretação, tratamento térmico, imagens de MEV e discussões sobre o material.

À CBMM pela doação do nióbio puro para confecção das ligas.

Ao prof. Dr. Carlos Roberto Grandini pela produção das amostras e à prof^a. Neide Kazue Kuromoto (UFPR) e Dra. Aline Rossetto da Luz por contribuírem na obtenção das ligas Ti-Nb.

Aos colegas do mestrado e do Laboratório de Propriedades Mecânicas e Superfícies (UEPG) pelo conhecimento compartilhado.

Ao C-LABMU/UEPG pela realização dos testes experimentais.

À CAPES pela bolsa de mestrado.

E a todos que ajudaram, direta ou indiretamente, na realização deste trabalho.

RESUMO

As ligas de Ti-Nb têm ganhado destaque nas últimas décadas devido a propriedades tais como baixa densidade, boa biocompatibilidade, efeito de memória de forma, e baixo módulo de elasticidade, além de não serem tóxicas ou alérgicas aos organismos vivos. No entanto, um de seus problemas é a baixa resistência ao desgaste. Visando-se obter superfícies mais resistentes, investigou-se a nitretação por plasma DC em ligas de Ti-Nb contendo 10, 25 e 35 %p. de Nb, previamente solubilizadas, nas temperaturas de 600, 700, 800 e 900 °C em atmosfera 60% N₂ e 40% H₂, durante duas horas. Os efeitos da temperatura sobre a estrutura e propriedades mecânicas do substrato foram avaliados em amostras tratadas termicamente (TT) na mesma câmara de nitretação, porém protegidas por máscaras de alumina. Os materiais foram caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de raios X por energia dispersiva e nanoindentação. Observou-se a forte dependência estrutural e microestrutural do volume do material com a temperatura de nitretação e a fração de nióbio da liga, as quais regeram de modo complexo as propriedades mecânicas deste e do conjunto da camada / substrato. A tendência geral foi de queda na dureza e aumento do módulo de elasticidade dos substratos em comparação à condição solubilizada devido, principalmente, à razão entre as fases alfa e beta e presença das fases ômega e martensíticas. O tratamento térmico em 700 °C, um pouco acima da transição para a fase β das ligas Ti25Nb e Ti35Nb (~680 e 630 °C, respectivamente) resultou em módulos de elasticidade menores que os obtidos para a amostra solubilizada. A nitretação produziu camadas de nitretos (TiN, Ti₂N) de alta dureza e módulo de elasticidade em profundidades de até 1 μ m. Os melhores resultados foram obtidos na liga Ti10Nb, cujos valores de dureza superficial foram de duas a quatro vezes maiores que os observados após os TT devido à formação de uma camada intermediária de α_N com ~4 μ m de espessura. Porém, na amostra Ti25Nb nit92, a sinergia entre difusão de nitrogênio e temperatura resultou na diminuição da dureza logo abaixo da camada de nitretos em relação ao substrato apenas submetido ao TT. O parâmetro H/E_r (dureza / módulo reduzido), que é um indicativo da resistência ao desgaste, elevou-se em todas as amostras nitretadas em comparação àquelas apenas com TT, com as amostras com 10%p. de Nb apresentando também os melhores resultados. No quesito do módulo de elasticidade, a liga Ti25Nb nitretada apresentou os valores mais baixos, mesmo com a formação de camadas de nitretos finas, e atingido menores valores de H/E_r . Conclui-se que a obtenção de camadas protetoras eficientes por métodos assistidos por plasma em ligas Ti-Nb exige a escolha cuidadosa de parâmetros para se garantir as propriedades de volume adequadas para aplicações biomédicas.

Palavras-chave: titânio, nióbio, modificação de superfícies, descarga luminosa, biomateriais, índice de plasticidade.

ABSTRACT

In the last decades, Ti-Nb alloys have received increasing attention due to interesting properties such as low density, good biocompatibility, shape memory effect, low elastic modulus, and absence of toxic or allergenic effects to the human body. However, these materials present low wear resistance. In this context, the DC plasma nitriding was employed in previously solubilized Ti-Nb alloys containing 10, 25 and 35 %wt niobium. The treatments were carried out at 600, 700, 800 e 900 °C under 60% N₂ and 40% H₂ atmosphere for two hours. Additional samples, masked with alumina sheets, were annealed (thermally treated - TT) in the same plasma chamber in order to probe the temperature effects on the structure and mechanical properties of the bulks. The employed characterization methods were X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy and nanoindentation. The alloys disclosed a strong structural and microstructural dependence with the nitriding temperatures and niobium fractions, which intricately ruled the mechanical properties of both bulks and layer/substrate systems. The overall tendency was the decrease of hardness and increase of elastic modulus due to the α/β ratios and the presence of ω and martensitic phases. Annealings at 700 °C, slightly above the β transus for the Ti25Nb and Ti35Nb (T_{β} ~680 and 630 °C, respectively) yielded lower elastic moduli than the only-solubilized conditions. The nitriding produced nitride layers (TiN, Ti₂N) with high hardness and elastic modulus, with thicknesses up to 1 μ m. The Ti10Nb alloy presented the best results, whose surface hardness values were two- to fourfold higher than the TT substrate due to a 4 μ m thick α_N layer underneath the compound one. Also observed were the reduction of hardness at a region right below the nitrided layer in the Ti25Nb nit92 sample in comparison to the TT substrate, due to a synergistic nitrogen diffusion and heating interaction. The parameter H/E_r (hardness / reduced modulus), which is an indicative of the material's wear resistance, increased in all the nitrided surfaces as compared to the only-TT ones. Again, the 10%wt niobium samples showed the highest values. Regarding elastic modulus, the nitrided Ti25Nb alloy reached the overall lowest values, but with thin nitride layers and low H/E_r . It is concluded that the formation of effective protection layers by plasma-based methods requires a careful choice of parameters in order to ensure the necessary Ti-Nb bulk properties for biomedical applications.

Keywords: titanium, niobium, surface modification, glow discharge, biomaterials, plasticity index.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	<p>Diagrama de fases da liga Ti-Nb. As linhas pontilhadas são referentes ao diagrama das fases α e β, as linhas contínuas são referentes ao diagrama metaestável ω e β. A linha tracejada indica a variação da temperatura de início de formação da martensita M_s. $T_0^{\beta/\omega}$ é a temperatura na qual as fases β e ω tem mesma energia livre.....</p>	18
Figura 2.2	<p>Estruturas (a) HCP da martensita α'; (b) ortorrômbica, da martensita α'', onde o plano destacado sofre deslocamento na direção $[010]_{\alpha''}$ com alterações na composição da liga, e o parâmetro y indica a posição dos átomos no plano $(002)_{\alpha''}$; (c) CCC da fase β, onde são colocadas duas células unitárias para comparar com a estrutura ortorrômbica. As linhas pontilhadas ilustram a posição de uma estrutura ortorrômbica equivalente nas redes HCP e CCC. O plano destacado é paralelo entre as três estruturas.....</p>	19
Figura 2.3	<p>Dependência do módulo de elasticidade da liga Ti-Nb com a quantidade de nióbio. Os pontos são referentes a resultados experimentais. Os círculos são da liga resfriada (<i>quenched</i>) obtida por Fedotov e Belousov, citado por Ozaki <i>et al.</i>, 2004. Os quadrados são do artigo de Ozaki <i>et al.</i>, 2004, com os pretos sendo da liga resfriada e os cinzas da liga após tratamento térmico em 300 °C por 5 horas</p>	21
Figura 2.4	<p>Diagrama <i>Bo-Md</i> com pontos experimentais mostrando a transição $\beta/\beta+\omega$, e os limites $M_s = RT$ (Room Temperature - temperatura ambiente) e $M_f = RT$. O módulo de elasticidade, em GPa, está entre parênteses para algumas ligas.....</p>	23
Figura 2.5	<p>Curva diferença de potencial V por corrente I típica de descargas elétricas em um gás.....</p>	27
Figura 2.6	<p>Esquema de um sistema de nitretação por plasma DC</p>	27
Figura 2.7	<p>(a) Diagrama de fases binário Ti-N; (b) diagrama de fases binário Nb-N....</p>	29
Figura 3.1	<p>Perfil de dureza da amostra Ti10Nb nit 92 ilustrando a diferença entre a</p>	

	correção de ponto zero automática (pelo <i>software</i> do equipamento) e manual.....	35
Figura 4.1	Imagens de MEV de elétrons secundários (MEV-SE) da superfície polida das amostras (a) Ti35Nb BF com ampliação de 10 kx e (b) Sol com ampliação de 1 kx. As amostras foram imersas em reagente Kroll	37
Figura 4.2	Difratogramas feitos com ângulo de incidência de 30 ° das amostras na condição bruto de fusão (BF). α – fase hexagonal compacta; β – fase cúbica de corpo centrado; α'' – martensita com estrutura ortorrômbica. As fichas de difração de pó utilizadas para a indexação dessas fases estão indicadas na figura.....	38
Figura 4.3	Difratogramas com geometria Bragg-Brentano das amostras solubilizadas (Sol) em 1100 °C por 2 horas. α – estrutura hexagonal compacta, β – estrutura cúbica de corpo centrado e α'' - estrutura ortorrômbica. As fichas de difração de pó utilizadas para a indexação dessas fases estão indicadas na figura. A martensita α'' para as duas composições indicadas foram indexadas com base no trabalho de Bönisch <i>et al.</i> , 2014	38
Figura 4.4	Perfis de (a) dureza e (b) módulo de elasticidade das amostras bruto de fusão (BF)	40
Figura 4.5	Perfis de (a) dureza e (b) módulo de elasticidade das amostras solubilizadas (Sol)	40
Figura 4.6	Diagrama de fases com as posições dos tratamentos térmicos realizados indicadas por um 'x'	41
Figura 4.7	Difratogramas feitos com ângulo de incidência de 30 ° das amostras Ti10Nb tratadas termicamente (TT) nas temperaturas indicadas e feito em geometria Bragg-Brentano da amostra solubilizada em 1100 °C (Sol). α – estrutura hexagonal compacta, β – estrutura cúbica de corpo centrado e α'' - - estrutura ortorrômbica.....	42
Figura 4.8	Perfis de (a) dureza e (b) módulo de elasticidade das amostras Ti10Nb TT..	43

Figura 4.9	<p>Difratogramas feitos com geometria Bragg-Brentano das amostras Ti25Nb tratadas termicamente (TT) nas temperaturas indicadas e da amostra solubilizada em 1100 °C (Sol). O difratograma de 600 °C foi feito com ângulo de incidência de 30 °. α – estrutura hexagonal compacta, β – estrutura cúbica de corpo centrado, α'' - estrutura ortorrômbica e ω – estrutura hexagonal simples. A ficha de difração de pó utilizada para a indexação da fase ω está indicada na figura.....</p>	45
Figura 4.10	<p>Perfis de (a) dureza e (b) módulo de elasticidade das amostras Ti25Nb TT..</p>	46
Figura 4.11	<p>Difratogramas feitos com geometria Bragg-Brentano das amostras Ti35Nb tratadas termicamente (TT) nas temperaturas indicadas e da amostra solubilizada em 1100 °C (Sol). O difratograma de 600 °C foi feito com ângulo de incidência de 30 °. α – estrutura hexagonal compacta, β – estrutura cúbica de corpo centrado, α'' - estrutura ortorrômbica e ω – estrutura hexagonal simples.....</p>	47
Figura 4.12	<p>Perfis de (a) dureza e (b) módulo de elasticidade das amostras Ti35Nb TT..</p>	48
Figura 4.13	<p>Perfis de (a) dureza, (b) módulo de elasticidade das amostras com TT com diferentes quantidades de nióbio em função da temperatura, (c) dureza e (d) módulo de elasticidade das amostras com TT e Sol em função da composição. Os pontos são os valores médios das curvas apresentadas anteriormente, as linhas conectando os dados experimentais servem apenas como auxílio para a visualização. As linhas tracejadas são os valores médios das amostras solubilizadas.....</p>	51
Figura 4.14	<p>Imagem MEV-SE e mapa EDS da composição da seção transversal da amostra Ti10Nb nit 92 com ampliação de 10000x. Os elementos constituintes são titânio, nióbio e nitrogênio, com o elemento e a linha de energia utilizada para detecção indicadas acima dos mapas de elementos. As amostras foram imersas em reagente Kroll.....</p>	53
Figura 4.15	<p>Imagem de MEV-SE da amostra (a) Ti10Nb nit 62; (b) Ti10Nb nit 72 (imagem de elétrons retroespalhados (BSE) com escala de 20 μm mostrando a região com precipitados, ampliação de 2 kx); (c) Ti10Nb nit 82 (imagem de elétrons secundários com escala de 20 μm, ampliação de 2</p>	

	<p>kx); (d) Ti10Nb nit 92. As amostras com escala de 2 μm tem ampliação de 20 kx. As amostras foram imersas em reagente Kroll.....</p>	55
Figura 4.16	<p>Imagens de MEV-SE da seção transversal da amostra Ti10Nb TT700. (a) Imagem da superfície com ampliação de 5 kx. (b) Imagem do meio da seção transversal com ampliação de 5 kx. As amostras foram imersas em reagente Kroll.....</p>	56
Figura 4.17	<p>Difratogramas das amostras Ti10Nb nit: (a) ângulo de incidência de 30 ° para as quatro temperaturas de nitretação; (b) ângulo de incidência de 2, 5, 10, 20 e 30 ° para a amostra Ti10Nb nit 92; (c) ampliação do pico em torno de 40 ° da figura (a), indicando as posições esperadas das fases α, α_N e ϵ. α – estrutura hexagonal compacta; α_N – estrutura α rica em nitrogênio; ϵ – (Ti, Nb)₂N com estrutura tetragonal, δ – (Ti, Nb)N, estrutura cúbica de face centrada. As fichas de difração de pó utilizadas para a indexação dessas fases estão indicadas na figura.....</p>	58
Figura 4.18	<p>Perfis de (a) dureza e (b) módulo de elasticidade das amostras Ti10Nb nit..</p>	60
Figura 4.19	<p>Imagem de MEV-SE da amostra (a) Ti25Nb nit 62, (b) Ti25Nb nit 72, (c) Ti25Nb nit 82 e (d) Ti25Nb nit 92 (imagem de elétrons secundários com escala de 20 μm, ampliação de 4 kx). Ampliação de 20 kx. As amostras foram imersas em reagente Kroll.....</p>	62
Figura 4.20	<p>Difratogramas das amostras Ti25Nb nit: (a) ângulo de incidência de 30° para as quatro temperaturas de nitretação; (b) ângulo de incidência de 2, 5, 10, 20 e 30° para a amostra Ti25Nb nit 92. α – estrutura hexagonal compacta; α_N – estrutura α rica em nitrogênio; β – estrutura cúbica de corpo centrado; α'' - estrutura ortorrômbica; δ – (Ti, Nb)N, estrutura cúbica de face centrada; ϵ – (Ti, Nb)₂N com estrutura tetragonal.....</p>	63
Figura 4.21	<p>Perfis de (a) dureza e (b) módulo de elasticidade das amostras Ti25Nb nit..</p>	64
Figura 4.22	<p>Imagem de MEV-SE da amostra (a) Ti35Nb nit 62 (imagem de elétrons secundários com escala de 20 μm, ampliação de 4 kx), (b) Ti35Nb nit 72, (c) Ti35Nb nit 82 (imagem de elétrons secundários com escala de 20 μm,</p>	

	ampliação de 3 kx) e (d) Ti35Nb nit 92 (imagem de elétrons secundários com escala de 20 μm , ampliação de 4 kx). Ampliação de 20 kx. As amostras foram imersas em reagente Kroll.....	66
Figura 4.23	Difratogramas das amostras Ti35Nb nit: (a) ângulo de incidência de 30 ° para as quatro temperaturas de nitretação; (b) ângulo de incidência de 2, 5, 10, 20 e 30 ° para a amostra Ti35Nb nit 92. α – estrutura hexagonal compacta; α_N – estrutura α rica em nitrogênio; β – estrutura cúbica de corpo centrado; α'' - estrutura ortorrômbica; δ – (Ti, Nb)N, estrutura cúbica de face centrada; ε – (Ti, Nb) ₂ N, estrutura tetragonal.....	67
Figura 4.24	Perfis de (a) dureza e (b) módulo de elasticidade das amostras Ti35Nb nit.....	68
Figura 4.25	Perfis de dureza (a, c, e) e módulo de elasticidade (b, d, f) subtraindo o valor médio das amostras TT ($H_{TT\text{-médio}}$ e $E_{TT\text{-médio}}$) da curva nitretada de mesma temperatura (H_{nit} e E_{nit}). A quantidade de nióbio das ligas estão indicadas na legenda dos gráficos, (a), (b) Ti10Nb, (c),(d) Ti25Nb e (e),(f) Ti35Nb.....	71
Figura 4.26	Razão H/E_r , indicativo da resistência ao desgaste, das amostras: (a)Ti10Nb nit; (b) Ti25Nb nit; (c) Ti35Nb nit.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Lista de valores de B_0 e M_d para vários elementos de liga na estrutura CCC de titânio.....	22
Tabela 3.1	Nomenclatura das amostras e tratamentos realizados. Todas as amostras passaram por choque térmico após a solubilização, e foram resfriadas na câmara de plasma após a nitretação e tratamento térmico. BF = Bruto de fusão; Sol = Solubilizada; TT = tratamento térmico; nit = nitretação.....	34
Tabela 4.1	Fases observadas nas ligas Ti-Nb e seu módulo de elasticidade.....	36
Tabela 4.2	Valor médio de H e E das amostras BF e Sol em GPa calculados a partir das figuras 4.3 e 4.4, utilizando os valores a partir de 1,5 μm de profundidade para minimizar a influência do encruamento.....	39
Tabela 4.3	Sumário dos resultados obtidos para as amostras BF, Sol e TT. São indicadas as temperaturas aproximadas, obtidas pelo diagrama de fases da figura 2.1: M_s , do início da transformação martensítica, $T_{0\omega}$, temperatura em que as fases β e ω tem mesma energia livre, e $T_{\alpha+\beta}$, temperatura de transição da região de fases $\alpha+\beta$ para β . As linhas de cor azul se referem ao tratamento térmico realizado na região $\alpha+\beta$ enquanto as linhas verdes ao TT na região de fase β .*	49
Tabela 4.4	Valor médio de $H_{TT\text{-médio}}$ e $E_{TT\text{-médio}}$ das amostras Sol e TT em GPa, utilizando os valores a partir de 1,5 μm de profundidade para minimizar a influência do encruamento.....	51
Tabela 4.5	Quantidade de nióbio da amostra Ti10Nb nit92 obtida por EDS (em %p.). A coluna Sol é referente à amostra solubilizada, mapa é referente aos valores obtidos pelo mapa EDS da figura 4.14 e as colunas α_N e β foram calculados pela análise de EDS pontual.....	54
Tabela 4.6	Profundidade de análise dos difratogramas considerando a liga sem nitrogênio obtido pelo algoritmo disponibilizado na internet ¹ . Para as outras composições utilizadas neste trabalho a profundidade de análise efetiva diminui em, no máximo, 0,3 μm	57

	Sumário dos resultados obtidos para as amostras BF, Sol e nit. São indicadas as temperaturas aproximadas, obtidas pelo diagrama de fases da figura 2.1: M_s , do início da transformação martensítica, $T_{0\omega}$, temperatura em que as fases β e ω tem mesma energia livre, e $T_{\alpha+\beta/\beta}$, temperatura de transição da região de fases $\alpha+\beta$ para β . As linhas de cor azul se referem à nitretação realizada na região $\alpha+\beta$ enquanto as linhas verdes à nit realizada na região de fase β	69
Tabela 4.8	Valor médio da razão H/E_r , relacionada à resistência ao desgaste por deformação elástica, para as amostras BF, Sol e TT, utilizando os valores a partir de 1,5 μm de profundidade para minimizar a influência do encruamento.....	74

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
2.1	APLICAÇÕES E PROPRIEDADES DA LIGA TiNb	16
2.2	FASES CRISTALINAS E SUA ESTABILIDADE	17
2.3	PROPRIEDADES MECÂNICAS E ESTRUTURA ELETRÔNICA	19
2.4	NITRETAÇÃO E EFEITOS DE NITROGÊNIO EM LIGAS DE TITÂNIO..	24
2.4.1	Fundamentos de plasma e nitretação por descarga luminosa	24
2.4.2	Influência do nitrogênio nas propriedades de ligas de titânio	28
3	MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1	PREPARO DE AMOSTRAS	32
3.2	TRATAMENTO TÉRMICO E NITRETAÇÃO	32
3.3	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	33
3.4	PROPRIEDADES MECÂNICAS	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1	AMOSTRAS SUBMETIDAS AO TRATAMENTO TÉRMICO	41
4.1.1	Ti10Nb TT	42
4.1.2	Ti25Nb TT	44
4.1.3	Ti35Nb TT	46
4.1.4	Comparação entre diferentes composições	48
4.2	AMOSTRAS NITRETADAS	52
4.2.1	Ti10Nb nit	54
4.2.2	Ti25Nb nit	61
4.2.3	Ti35Nb nit	65
4.3	COMPARAÇÃO ENTRE NITRETAÇÃO E TRATAMENTO TÉRMICO...	69
5	CONCLUSÕES	77
6	TRABALHOS FUTUROS	79
	REFERÊNCIAS	80
	APÊNDICES	85

1 INTRODUÇÃO

As ligas de titânio, em geral, têm propriedades muito interessantes, como a boa relação entre resistência mecânica e ductilidade, boa resistência à corrosão, baixo módulo de elasticidade (E), baixa densidade e boa biocompatibilidade. Dessa forma, são utilizadas na indústria química e aeroespacial, construção civil e implantes ósseos (NIINOMI *et al.*, 2016; ZHECHEVA *et al.*, 2005; LÜTJERING; WILLIAMS, 2007).

O módulo de elasticidade de próteses ortopédicas deve ser similar ao do osso na região do implante para evitar o efeito de blindagem de tensões (*stress shielding*), de modo que essa propriedade é importante na determinação do material a ser utilizado no implante. Ligas de titânio contendo níquel, alumínio e vanádio costumam ser usadas nessas aplicações devido a sua boa resistência ao desgaste e baixo módulo de elasticidade. No entanto, esses elementos podem ser tóxicos ao organismo, de modo que é preferível encontrar ligas de titânio alternativas a estas contendo elementos como nióbio, molibdênio, zircônio, estanho, que não são tóxicos nem causam alergia ao corpo humano (LUZ *et al.*, 2019). Assim, este trabalho tem como enfoque as ligas Ti-Nb.

As propriedades mecânicas destas ligas estão relacionadas à estabilidade da estrutura cristalina, com o módulo de elasticidade apresentando um mínimo no limite da estabilidade da estrutura cúbica de corpo centrado (fase β), que ocorre próximo de 36 %p. de nióbio. No entanto, outras fases (como α – Ti, ω – hexagonal simples ou α'' – martensita ortorrômbica) podem ser formadas em ligas com até ~42%p. de Nb, de modo que o controle das fases presentes nesse material pode fornecer propriedades interessantes para outras composições de nióbio, justificando as três condições (titânio com 10 25 e 35 %p. de nióbio) utilizadas neste trabalho.

Apesar das ligas de Ti-Nb apresentarem as características citadas anteriormente, sua resistência ao desgaste é muito baixa (LUZ *et al.*, 2019; GEETHA *et al.*, 2009) de modo que, para melhorar esta propriedade na superfície sem sacrificar outras propriedades de volume, buscam-se métodos de modificação de superfície adequados. A nitretação por plasma DC é uma técnica que permite a formação de uma camada superficial de nitretos, de dureza e módulo de elasticidade elevados, que pode resultar em um material mais próximo às condições almejadas.

A nitretação dessas ligas por plasma DC não foi encontrada na literatura, mas a

nitretação gasosa foi empregada no final da década de 1990 para o estudo de suas propriedades supercondutoras (BUSCAGLIA *et al.*, 1999; MAYR *et al.*, 1997). Nestes trabalhos, observou-se a formação de camadas de (Ti, Nb)N e (Ti, Nb)₂N, e, abaixo desta camada, precipitados aciculares da fase α -Ti contendo nitrogênio variando de poucos μm de espessura até mais de 200 μm , dependendo da quantidade de nióbio da liga, temperatura da nitretação e pressão do gás de N₂ empregado no processo.

As temperaturas utilizadas nos trabalhos de nitretação gasosa foram de 1300 °C a 1600 °C, enquanto as temperaturas da câmara de nitretação por plasma não costumam passar de 1000 °C, o que deve resultar em camadas bem menores que as observadas por Buscaglia *et al.*, 1999, Mayr *et al.*, 1997. Na nitretação por plasma, a espessura da camada formada vai depender, além da temperatura, da mistura gasosa, pressão e tempo de tratamento. Portanto, estes parâmetros foram escolhidos com base em trabalhos anteriores (SOUZA *et al.*, 2005; SOUZA *et al.*, 2014) com a temperatura sendo utilizada como parâmetro de controle. Como as propriedades mecânicas destas ligas são fortemente ligadas ao seu histórico térmico, é necessário estudar os efeitos que a temperatura utilizada durante a nitretação tem sobre o material além da camada modificada por esta técnica, de modo a conectar as propriedades do substrato com as propriedades da superfície.

Os **objetivos** deste trabalho são a caracterização da estrutura obtida após a nitretação, inclusive considerando os efeitos térmicos na estrutura e microestrutura do substrato em mesma temperatura e a análise e comparação de suas propriedades mecânicas, visando estabelecer a influência da temperatura e da nitretação sobre as propriedades mecânicas das ligas estudadas.

Este trabalho apresenta a organização padrão, com a introdução do capítulo 1 apresentando e justificando o trabalho, a fundamentação teórica no capítulo 2 fornecendo uma revisão bibliográfica e a base para a discussão do capítulo 4, de resultados e discussão. O capítulo 3 apresenta os métodos experimentais empregados no trabalho. O capítulo 4 está dividido em três seções, com a seção 4.1 explorando os resultados do tratamento térmico, a seção 4.2 os resultados da nitretação e a seção 4.3 comparando os resultados das outras duas seções. O capítulo 5 traz as conclusões deste trabalho, o capítulo 6 apresenta possíveis direções para pesquisas futuras deste material com questões levantadas após a análise dos resultados obtidos e o capítulo 7 traz a bibliografia utilizada.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 APLICAÇÕES E PROPRIEDADES DA LIGA TiNb

As ligas de titânio apresentam boa relação entre resistência mecânica e ductilidade, o que facilita a produção de peças sem haver sua deformação excessiva quando utilizada, boa resistência à corrosão, o que diminui a liberação de íons do implante no ambiente aplicado, baixo módulo de elasticidade (em comparação com outras ligas metálicas), baixa densidade, o que possibilita uma boa razão entre força-peso, permitindo a construção de estruturas mais leves e resistentes, e boa biocompatibilidade (NIINOMI *et al.*, 2016; ZHECHEVA *et al.*, 2005). Devido a estas propriedades, elas são utilizadas principalmente na indústria química e aeroespacial, na construção civil e em implantes ósseos e dentários (LÜTJERING; WILLIAMS, 2007).

Quando a diferença entre o módulo de elasticidade (E) do implante e do osso é muito alta ocorre o efeito de *stress shielding*. Este efeito é consequência da distribuição das cargas aplicadas entre o osso e o implante - quanto maior o módulo deste em relação ao osso, menor a carga suportada pelo osso (KUIPER, 1993). Pela lei de Wolff, que afirma que os ossos se adaptam às cargas a que são submetidos, a densidade óssea diminui na vizinhança do implante devido à redução na carga, eventualmente causando seu afrouxamento. Portanto, procura-se utilizar materiais para implante ósseo cujo E seja mais próximo do valor do osso (menor que 30 GPa), diminuindo-se assim o *stress shielding* (LUZ *et al.*, 2019; ÇAHA *et al.*, 2020).

Além do baixo módulo de elasticidade, é preferível que o material para implantes seja composto por elementos que não sejam tóxicos nem causem alergia, tais como nióbio, molibdênio, zircônio, estanho ou tântalo (LUZ *et al.*, 2019). Em particular, houve um crescente interesse em ligas de Ti-Nb nas últimas duas décadas por apresentarem propriedades favoráveis para aplicação médica (WEISS; SEMIATIN, 1998; IKEHATA *et al.*, 2004; ABDEL-HADY *et al.*, 2006; LOPES *et al.*, 2011; GUO *et al.*, 2013; NIINOMI *et al.*, 2016; LUZ *et al.*, 2019; ÇAHA *et al.*, 2020).

A densidade do nióbio é de 8,57 g/cm³, enquanto a densidade do titânio é de 4,43 g/cm³, de forma que a presença do nióbio resulta no aumento da densidade da liga. Apesar disso, as ligas Ti-Nb apresentam uma vantagem importante. O módulo de elasticidade do titânio puro é de 110 GPa e do nióbio puro é 105 GPa. Nas ligas de Ti-Nb, E é dependente da

quantidade de nióbio, podendo chegar a 60 GPa para Ti – 40 %p. (% em peso) Nb (HANADA *et al.*, 2003); a explicação para este fenômeno será apresentada nas próximas seções. Adicionando-se poros no material, o valor pode chegar a 6-15 GPa (Ibrahim, 2019), o que é bem próximo ao valor do osso (~30 GPa).

As propriedades mecânicas das ligas de Ti-Nb dependem principalmente do histórico térmico, da quantidade do soluto e das fases que as compõem, de modo que é necessário conhecer suas características estruturais para se estudar e explicar as propriedades mecânicas.

2.2 FASES CRISTALINAS E SUA ESTABILIDADE

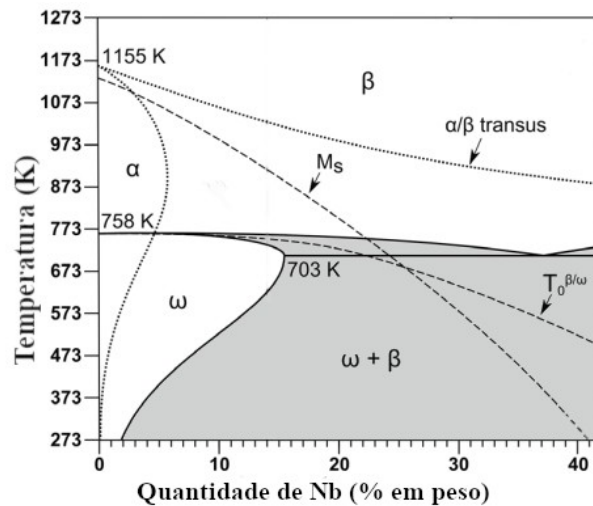
A estabilidade das fases cristalinas em ligas de titânio é essencial para se obter materiais com baixo módulo de elasticidade. Em temperatura ambiente podem ser estáveis a fase α do titânio puro, de estrutura hexagonal compacta (HCP), e, quando há quantidade suficiente de elementos de liga, a fase β , cúbica de corpo centrado (CCC). Além destas, existem três fases metaestáveis: α' , martensita de estrutura HCP, similar à fase α ; α'' , martensita de estrutura ortorrômbica; e a fase ω , de estrutura hexagonal simples (GUO *et al.*, 2013).

No titânio puro, a temperatura de transição da fase β , T_{β} , é 882 °C. A presença de elementos de transição (como nióbio, molibdênio, zircônio, vanádio, níquel) diminuem esta temperatura, como visto no diagrama de fases da figura 2.1, o que os caracterizam como estabilizadores da fase β . Para se manter a estrutura CCC em temperatura ambiente, é necessário pelo menos 36 %p. de nióbio (LÜTJERING; WILLIAMS, 2007). Metais simples (alumínio, estanho) e elementos intersticiais (oxigênio, nitrogênio) aumentam T_{β} , sendo portanto classificados como estabilizadores da fase α (BOYER, *et al.*, 1994; WENG *et al.*, 2019). A temperatura de início de formação da martensita M_s , indicada pela linha tracejada na figura 2.1, também diminui com o aumento na quantidade de nióbio.

A fase ω apresenta o maior módulo de elasticidade e alta fragilidade em comparação com as outras fases alotrópicas das ligas de Ti-Nb, sendo desejável evitar sua presença para a maioria das aplicações (KIM *et al.*, 2006). Ela pode ser formada de três modos diferentes: por resfriamento rápido (*rapid cooling/quenching*) do material a partir da região da fase β no diagrama de fases, sendo chamada ω atérmica (ω_{ath}); ao se aquecer e manter a liga em temperaturas abaixo de 758 K (no caso de Ti-Nb), quando é denominada ω isotérmica (ω_{iso});

ou pela aplicação de pressão (BÖNISCH *et al.*, 2013).

Figura 2.1. Diagrama de fases da liga Ti-Nb. As linhas pontilhadas são referentes ao diagrama das fases α e β , as linhas contínuas são referentes ao diagrama metaestável ω e β . A linha tracejada indica a variação da temperatura de início de formação da martensita M_s . $T_0^{\beta/\omega}$ é a temperatura na qual as fases β e ω tem mesma energia livre.



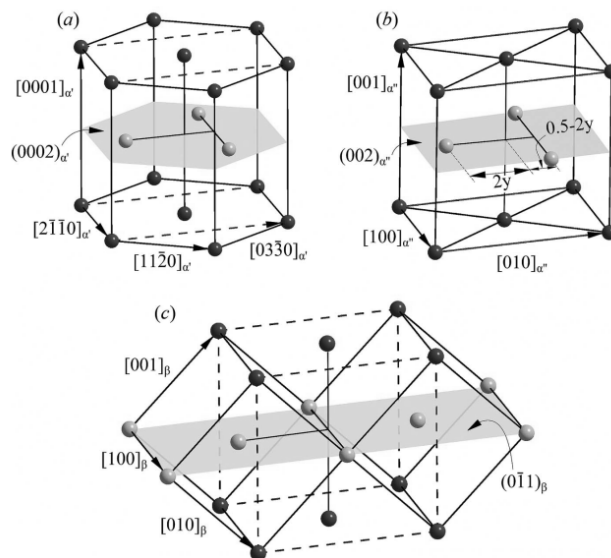
FONTE: Adaptado de Bönisch *et al.*, 2013.

A fase ω_{ath} surge da deformação sem difusão (o deslocamento atômico não excede o espaçamento interatômico) dos planos (111) da estrutura CCC, referente à fase β , formando grãos nanométricos (ILLARIONOV *et al.*, 2011; NEJEZCHLEBOVÁ *et al.*, 2016). A fase ω_{iso} ocorre pela difusão dos elementos de liga para fora dos grãos da fase ω_{ath} , estabilizando e, dependendo da temperatura isotérmica, aumentando os tamanhos de grão desta fase (NEJEZCHLEBOVÁ *et al.*, 2016). Também pode ocorrer a formação de uma fase ω_{ath} com formato de “jangada” (*raft*) para Ti-23%p. Nb, devido à competição entre a formação de martensita e de ω , visto que para esta quantidade de nióbio a temperatura M_s coincide com a temperatura $T_0^{\beta/\omega}$, como pode ser observado no diagrama de fases da figura 2.1 (a) (ILLARIONOV *et al.*, 2011).

As fases martensíticas α' e α'' podem ser formadas após resfriamento rápido em ligas solubilizadas na região de fase β ou por deformação mecânica da estrutura β (KIM *et al.*, 2004). A estrutura formada depende da composição da liga e da taxa de resfriamento. Quando a quantidade de solutos é pequena, a martensita formada é α' , ilustrada na figura 2.2(a). Conforme a quantidade de solutos aumenta, sua estrutura hexagonal é distorcida, eventualmente tornando-se a estrutura ortorrômbica da fase α'' , ilustrada na figura 2.2(b).

Para ligas Ti-Nb o limite entre α' e α'' é em 13,85 %p. de nióbio (LÜTJERING; WILLIAMS, 2007; BÖNISCH *et al.*, 2014). O plano destacado na figura 2.2 é paralelo nas três estruturas, e a posição dos átomos neste plano, que é função do parâmetro y , determina a estrutura da liga. Se $y = 0,16$, a estrutura é HCP e se $y = 0,25$ a estrutura é CCC. Para valores intermediários, a estrutura é ortorrômbica e varia linearmente com a composição (BÖNISCH *et al.*, 2014).

Figura 2.2. Estruturas (a) HCP da martensita α' ; (b) ortorrômbica, da martensita α'' , onde o plano destacado sofre deslocamento na direção $[010]_{\alpha''}$ com alterações na composição da liga, e o parâmetro y indica a posição dos átomos no plano $(002)_{\alpha''}$; (c) CCC da fase β , onde são colocadas duas células unitárias para comparar com a estrutura ortorrômbica. As linhas pontilhadas ilustram a posição de uma estrutura ortorrômbica equivalente nas redes HCP e CCC. O plano destacado é paralelo entre as três estruturas.



FONTE: Bönisch *et al.*, 2014.

A martensita α' é rica em estabilizadores da fase β e, quando aquecida na região da fase $\alpha+\beta$, decompõe-se nessas duas fases. A α'' sofre decomposição espinodal em α'' pobre em solutos e α'' rica em solutos, e subsequentemente em $\alpha+\beta$ (LÜTJERING; WILLIAMS, 2007).

2.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS E ESTRUTURA ELETRÔNICA

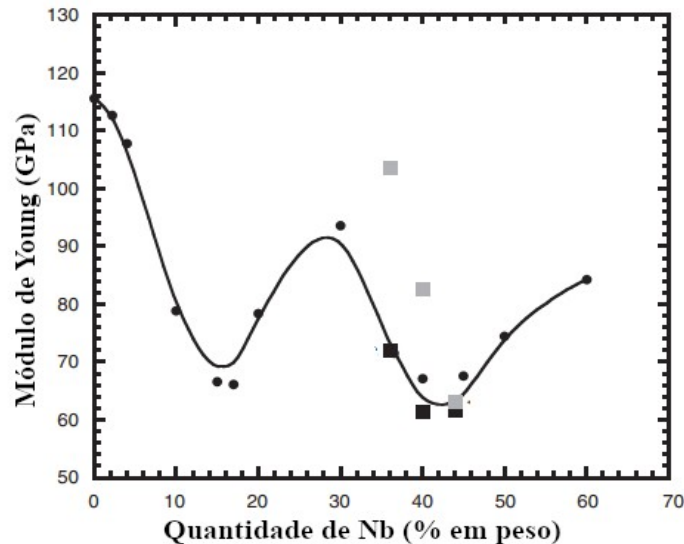
O equilíbrio e interação entre as fases α , β , α' , α'' e ω é fundamental no estudo e controle das propriedades mecânicas das ligas, entre elas o módulo de elasticidade, a superelasticidade e o efeito de memória de forma. Materiais que apresentam as duas últimas

propriedades são denominados materiais com efeito de memória de forma. Esse nome é devido à sua capacidade de retomar a forma original após a aplicação de ciclos de tensão (superelasticidade) ou de um estímulo externo adequado, como calor, umidade, luz, ou produtos químicos (memória de forma) (ARUN *et al.*, 2018). No caso de ligas de Ti, a superelasticidade ocorre pela transformação da fase β em fase α' ao aplicar-se uma carga, ocorrendo a transformação inversa após o descarregamento (ABDEL-HADY *et al.*, 2006). A memória de forma está relacionada à orientação dos grãos de martensita, que é aleatória quando são formadas. Aplicando uma carga, elas assumem uma nova orientação e, após aquecimento acima da temperatura de início de formação da martensita, transformam-se na fase β que, após o resfriamento, retorna à martensita original com orientação aleatória (ARUN *et al.*, 2018).

Ligas de Ti-Nb podem apresentar superelasticidade em temperatura ambiente quando a quantidade de nióbio é de $\sim 40 - 41$ %p., condição na qual a temperatura de início de formação da martensita M_s é a ambiente, e memória de forma entre 33 e 39 %p. de nióbio (KIM *et al.*, 2006; KIM; MIYAZAKI, 2016). No entanto, a porcentagem de recuperação da deformação mecânica é consideravelmente menor que aquela obtida em ligas de Ti-Ni, o que pode ser aumentada através de tratamentos térmicos (KIM *et al.*, 2006; KIM *et al.*, 2015).

O módulo de elasticidade de ligas Ti-Nb apresenta dois mínimos, em 15 e 40 %p. de nióbio, como mostra a figura 2.3. Pode-se explicar este comportamento dividindo o gráfico em três regiões: a queda brusca de 0 a ~ 15 %p., no primeiro mínimo, é típica de ligas contendo estabilizadores da fase β , sendo resultado do enfraquecimento das ligações atômicas na estrutura HCP pela presença dos solutos (LÜTJERING; WILLIAMS, 2007). De 15 a 42 %p. há contribuição da fase ω_{ath} , que pode ser formada até 42%p., causando o aparecimento de um máximo um pouco antes de 30 %p. A partir de 42 %p. a fase β é metaestável, ocorrendo aumento de E pelo aumento da quantidade de soluto até atingir o valor de nióbio puro (HANADA *et al.*, 2003; OZAKI *et al.*, 2004). Tratamentos térmicos abaixo de T_β aumentam o módulo de elasticidade em ligas com menos de 42 %p. de nióbio, pela formação de ω_{iso} , deslocando o mínimo em E para concentrações de nióbio um pouco maiores (HANADA *et al.*, 2003).

Figura 2.3. Dependência do módulo de elasticidade da liga Ti-Nb com a quantidade de nióbio. Os pontos são referentes a resultados experimentais. Os círculos são da liga resfriada (*quenched*) obtida por Fedotov e Belousov, citado por Ozaki *et al.*, 2004. Os quadrados são do artigo de Ozaki *et al.*, 2004, com os pretos sendo da liga resfriada e os cinzas da liga após tratamento térmico em 300 °C por 5 horas.



FONTE: Adaptado de Ozaki *et al.*, 2004.

A estabilidade das fases e as propriedades elásticas estão diretamente relacionadas à estrutura eletrônica das ligas. Um dos métodos para se calcular a estrutura eletrônica é o método variacional discreto $X\alpha$ de grupos (*DV- $X\alpha$ cluster method*). Nesse método, realiza-se o cálculo por primeiros princípios de orbitais moleculares, onde a equação de Schrödinger é resolvida para um elétron movendo-se em torno de um agrupamento de átomos apropriado, representando a estrutura cristalina do material. É utilizada a aproximação de Hartree-Fock-Slater, onde a troca e correlação entre elétrons é expressa pelo potencial $X\alpha$ de Slater (função da densidade eletrônica). Os orbitais moleculares são obtidos pela combinação linear dos orbitais atômicos gerados numericamente ao se resolver a equação de Schrödinger para um átomo (ADACHI *et al.*, 2006).

Para o desenvolvimento de ligas metálicas são utilizados dois parâmetros obtidos pelo método DV- $X\alpha$: B_0 , referente à força da ligação covalente entre dois átomos da rede, obtida pelo cálculo da sobreposição da população de elétrons entre ambos; e M_d , referente ao nível de energia do orbital d de um elemento de liga M em uma liga base X, relacionado à sua eletronegatividade e raio metálico. Para uma liga metálica, utiliza-se os valores médios, obtidos multiplicando os valores B_0 ou M_d de cada elemento constituinte pela sua

porcentagem atômica na forma decimal e somando resultado para cada elemento, obtendo o valor médio $\langle Bo \rangle$ ou $\langle Md \rangle$ da liga (ZHANG; CHEN, 2019; ADACHI *et al.*, 2006).

Para o material apresentar superelasticidade e memória de forma, esses valores devem estar próximos de $Bo = 2,87$ e $Md = 2,45$ eV. Outro parâmetro utilizado é o número de valência, e/a , que é o número de elétrons de valência das subcamadas eletrônicas incompletas por átomo da liga, que deve estar perto de 4,24 (ABDEL-HADY *et al.*, 2006). A tabela 2.1 apresenta os valores de Bo e Md para diversos elementos metálicos em ligas β – Ti. O diagrama $Bo - Md$, mostrado na figura 2.4, é útil no estudo da estabilidade de fases em ligas de titânio.

Tabela 2.1. Lista de valores de Bo e Md para vários elementos de liga na estrutura CCC de titânio.

3d	Bo	Md (eV)	4d	Bo	Md (eV)	5d	Bo	Md (eV)	Other	Bo	Md (eV)
Ti	2.790	2.447	Zr	3.086	2.934	Hf	3.110	2.975	Al	2.426	2.200
V	2.805	1.872	Nb	3.099	2.424	Ta	3.144	2.531	Si	2.561	2.200
Cr	2.779	1.478	Mo	3.063	1.961	W	3.125	2.072	Sn	2.283	2.100
Mn	2.723	1.194	Tc	3.026	1.294	Re	3.061	1.490			
Fe	2.651	0.969	Ru	2.704	0.859	Os	2.98	1.018			
Co	2.529	0.807	Rh	2.736	0.561	Ir	3.168	0.677			
Ni	2.412	0.724	Pd	2.208	0.347	Pt	2.252	0.146			
Cu	2.114	0.567	Ag	2.094	0.196	Au	1.953	0.258			

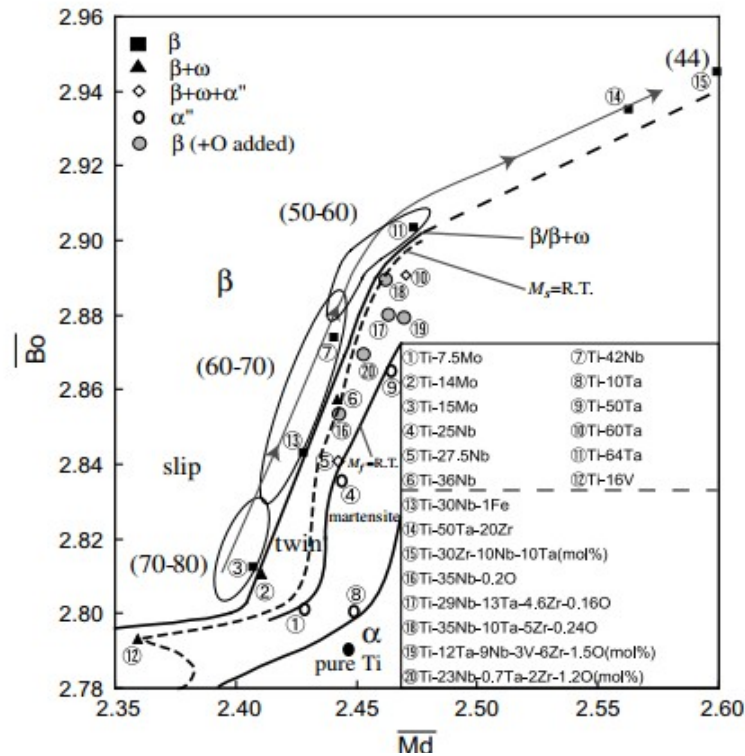
FONTE: Abdel-Hady *et al.*, 2006.

A partir do diagrama da figura 2.4, pode-se observar que o módulo de elasticidade diminui conforme Bo aumenta na região de estabilidade mínima da fase β , indicando que quanto mais forte é a ligação entre os elementos da liga, menor será o módulo de elasticidade. Para Ti-Nb, o menor valor para o módulo é obtido na liga Ti- 40%p. Nb (25,57 at.% Nb), sendo 60 GPa (ABDEL-HADY *et al.*, 2006.). Abaixo a linha M_s na figura 2.4, a fase $\beta+\omega$ coexiste com a fase HCP, e abaixo da linha M_f as fases martensíticas são predominantes em temperatura ambiente.

A estrutura eletrônica também é responsável pelo equilíbrio cristalino da liga e, na década de 1930, Mott e Jones estabeleceram uma relação entre a estrutura cristalina de ligas metálicas e a razão e/a , considerando um gás de elétrons livres cuja superfície de Fermi é esférica. Assim, foi obtido que a proximidade desta com a zona de Brillouin diminui a energia de banda do metal, sendo possível definir uma razão e/a onde o arranjo atômico de menor energia do cristal muda. Como a superfície de fermi real é diferente da suposta, esse resultado

acaba sendo uma aproximação, e é inválida em diversos casos (DUGDALE, 2016).

Figura 2.4. Diagrama $Bo-Md$ com pontos experimentais mostrando a transição $\beta/\beta+\omega$, e os limites $M_s = RT$ (Room Temperature - temperatura ambiente) e $M_f = RT$. O módulo de elasticidade, em GPa, está entre parênteses para algumas ligas.



FONTE: Abdel-Hady *et al.*, 2006.

No caso de $\beta - \text{Ti-Nb}$, a densidade de estados eletrônicos calculada por primeiros princípios por Ikehata *et al.* (2004) é similar para Ti - (25, 50, 75 %at) Nb, de modo que a aproximação de Mott e Jones é aceitável qualitativamente. Para e/a menor que 4,20-4,24, que equivale a Ti-38%Nb, a estrutura preferencial em ligas Ti-Nb é HCP, e, a partir deste valor, é CCC. Como o nióbio apresenta mais elétrons de valência que o titânio (5 e 4, respectivamente), o aumento em sua quantidade na liga aumenta e/a , alterando a estrutura de menor energia.

2.4 NITRETAÇÃO E EFEITOS DE NITROGÊNIO EM LIGAS DE TITÂNIO

Embora suas propriedades elásticas sejam apropriadas para a confecção de próteses ósseas, as ligas Ti-Nb possuem baixa resistência ao desgaste, o que diminui a vida útil do implante (LUZ *et al.*, 2019; GEETHA *et al.*, 2009). Além disso, elas são bioinertes e não bioativas, de modo que ocorrerá osseointegração entre o implante e o osso, mas não a ligação química/biológica direta entre eles (ZHANG; CHEN, 2019). Uma das formas de melhorar ambas propriedades é realizar modificações de superfície, possibilitando a obtenção de propriedades otimizadas na interface entre o implante e o osso mantendo as propriedades do substrato. Elas podem ser realizadas através de diversos processos, como anodização, oxidação por plasma eletrolítico, deposição química ou física de vapor, modificação de superfície por laser e nitretação (DONG, 2010; LUZ *et al.*, 2018; PEREIRA *et al.*, 2020). Esta seção explica os fundamentos da nitretação por plasma DC, também chamada de nitretação por descarga luminosa (DL), que foi a técnica de modificação de superfície utilizada neste trabalho, e o efeito do nitrogênio em ligas de titânio.

2.4.1 Fundamentos de plasma e nitretação por descarga luminosa

A nitretação consiste na inserção de íons de nitrogênio na superfície do material. Ela pode ser realizada por diversos métodos: nitretação gasosa, através de um gás contendo amônia, nitretação líquida, onde o material é mergulhado em um banho de sais, por laser, onde um material é depositado, derretido e fundido na superfície, e por plasma (ALVES JUNIOR, 2001; KAMAT *et al.*, 2019).

O plasma é um gás quase neutro, contendo átomos neutros e uma quantidade similar de íons e elétrons, e de comportamento coletivo, ou seja, a força eletromagnética gerada pelas cargas positivas e negativas causará interação à distância entre diferentes regiões (ALVES JUNIOR, 2001; CHEN, 2016). Na natureza, ele pode ser encontrado no interior de estrelas, em nebulosas gasosas, em raios, na aurora boreal, e, criados pelo homem, dentro de lâmpadas fluorescentes ou pixels de televisões de plasma (CHEN, 2016). O vácuo é importante para a criação de plasma pois, na presença de ar, as moléculas neutras resfriam o plasma e a pressão aumenta a possibilidade da colisão entre os íons e elétrons, promovendo sua recombinação (CHEN, 2016).

Qualquer gás pode possuir uma fração de átomos ionizados. Uma estimativa para a densidade de íons pode ser obtida pela equação de ionização de Saha, válida para gases em equilíbrio térmico (CHEN, 2016),

$$\frac{n_i^2}{n_n} \approx 2.4 \times 10^{21} T^{3/2} e^{-(U_i/kT)}. \quad (2.1)$$

Na equação, T é a temperatura do gás, U_i é a energia de ionização, k é a constante de Boltzmann, n_i é a densidade de átomos ionizados e n_n é a densidade de átomos neutros. Para o nitrogênio em temperatura ambiente (23 °C), $U_i = 14,5$ eV e a razão entre átomos ionizados e neutros é $\sim 10^{-122}$, enquanto para 600 °C ela é $\sim 10^{-29}$.

Pode-se definir a fração de gás ionizado x_{iz} como a razão entre os átomos ionizados e número total de átomos (CHEN, 2016):

$$x_{iz} = \frac{n_i}{n_i + n_n}. \quad (2.2)$$

Quando o plasma é totalmente ionizado, x_{iz} será 1, mas para plasmas obtidos em laboratório esse valor pode variar, geralmente sendo pequeno (muito menor que 1). Embora as equações (2.1) e (2.2) sejam diferentes, elas são equivalentes quando a quantidade de gás ionizado é muito pequena ($n_i \ll n_n$). Além disso, o plasma DC não está em equilíbrio térmico, de modo que a equação (2.1) é útil apenas para ilustrar que qualquer gás pode apresentar átomos ionizados, e que o aumento da temperatura aumenta a quantidade de átomos ionizados (LIEBERMAN, 2000).

Para se diferenciar entre um gás ionizado e o plasma pode-se utilizar o comprimento de Debye, λ_D . Ele é consequência de uma das características do plasma que é a formação de bainhas blindando potenciais aplicados nele, ou seja, as cargas do plasma se deslocam no sentido de neutralizar o campo externo. Assim, λ_d é a medida da distância da blindagem, sendo relacionada à espessura da bainha gerada em torno do potencial aplicado, e é dado por (CHEN, 2016):

$$\lambda_D \equiv \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{n e^2}}, \quad (2.3)$$

onde ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo, T_e é a temperatura dos elétrons, n é a densidade de íons e e é a carga elementar. Assim, um dos critérios para que um gás ionizado seja um plasma é que λ_d seja muito menor que a dimensão da câmara contendo o gás, e que a bainha possua um número de partículas suficientemente grande (CHEN, 2016).

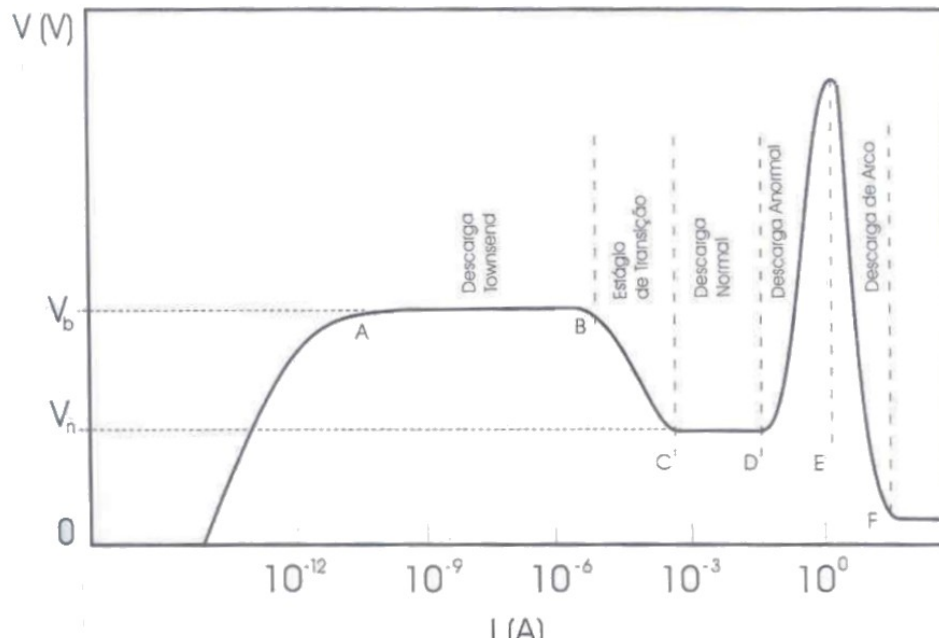
Pode-se produzir plasma aquecendo-se um gás a temperaturas muito altas, ou

aplicando-se um campo elétrico forte em um gás em baixa pressão. A segunda forma permite produzir plasma em baixas temperaturas (algumas centenas de graus Celsius), evitando a exposição do material tratado nesse meio a temperaturas elevadas que podem ser deletérias às suas propriedades.

A figura 2.5 apresenta uma curva típica de descarga elétrica em um gás. Quando é aplicada uma diferença de potencial pequena entre dois eletrodos em um gás em baixa pressão, os elétrons livres são deslocados criando uma corrente fraca, sofrendo colisão com moléculas, átomos neutros e íons, gerando novos íons e liberando novos elétrons até atingir uma corrente de saturação, no ponto A na figura 2.5. Neste ponto, os elétrons têm energia suficiente para ionizar novos átomos e criar novos elétrons livres, ocorrendo uma avalanche de cargas, com aumento da corrente em uma tensão de ruptura V_b . Esta avalanche ocorre entre a região AB e é chamada de descarga de Townsend. Ainda nesta região, íons colidem com o cátodo, gerando elétrons secundários que, em número suficiente, contribuem na ionização do plasma e na geração de uma descarga autossustentada a partir do ponto B, diminuindo assim a tensão até V_n . A partir do ponto C o gás torna-se luminescente, região chamada de descarga normal. A região DE é chamada de descarga anômala, onde há aumento da corrente com a tensão, e é onde se realiza a nitretação por plasma. Entre E e F há a descarga de arco, quando elétrons termiônicos são emitidos do eletrodo, com alta corrente e baixa tensão, neutralizando os átomos do plasma, que é interrompido (ALVES JUNIOR 2001; AGHAJANI; BEHRANGI, 2017; SOUZA, 2001).

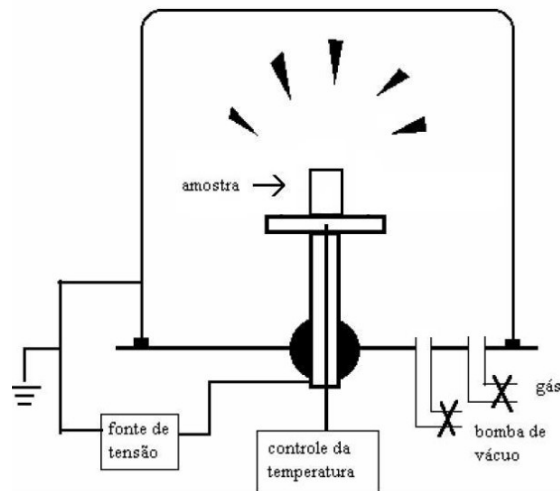
A figura 2.6 mostra o esquema típico de um sistema de nitretação por plasma, consistindo de uma câmara, uma fonte de tensão DC, entrada de gás, saída para a bomba de vácuo e um termopar. A amostra é colocada em um cátodo conectado à fonte de tensão negativa, o que gerará o plasma na câmara contendo o gás de interesse e acelerará os íons na direção do material, causando o aumento da temperatura. Controlando a tensão ou a corrente na descarga anômala é possível controlar a temperatura da nitretação (ALVES JUNIOR, 2001; ASSMAN, 2011b; SOUZA, 2001).

Figura 2.5. Curva diferença de potencial V por corrente I típica de descargas elétricas em um gás.



FONTE: Souza, 2001.

Figura 2.6. Esquema de um sistema de nitretação por plasma DC.



FONTE: Assman, 2011a.

Há diferentes modelos que visam descrever a nitretação por plasma DC. O modelo de Kölbl foi o primeiro, sendo ainda bem aceito. No caso da nitretação do titânio, átomos removidos por decapagem (*sputtering*) da amostra combinam-se com íons do plasma, formando TiN, são adsorvidos na superfície e interagem entre si, formando diferentes

precipitados mais estáveis, como Ti_2N , podendo ainda difundir para o interior da amostra ou mesmo retornarem ao plasma (ALVES JUNIOR, 2001; SOUZA, 2001). No entanto, este modelo não leva em conta que, após algum tempo, a superfície submetida ao *sputtering* é composta por nitretos, de modo que a interação agora pode ser dos íons com os nitretos em vez dos átomos da amostra, como no início (AGHAJANI; BEHRANGI, 2017; PASTUKH, 2016).

No modelo de Arzamasov o processo pode ocorrer pelo acúmulo de nitrogênio na superfície, cuja energia será determinante para a formação de nitretos, a difusão dos íons no substrato ou, ainda, se eles serão liberados como gás. No entanto, este modelo não explica a nitretação com polarização invertida, ou seja, quando a amostra é colocada no ânodo em vez do cátodo (PASTUKH, 2016).

Pastukh (2016) sugeriu um modelo para a nitretação por DC onde o fator principal é a energia. Os processos que demandam menos energia, como a adsorção, ocorrem primeiro. A adsorção é, portanto, o fenômeno principal, uma vez que sem o *sputtering* da camada de óxidos e filmes que barram a adsorção superficial não ocorrerá nitretação. Neste modelo, pode ocorrer a liberação de átomos isolados ou grupos de átomos da superfície, neste caso havendo possibilidade da formação e transformação de nitretos. A formação de átomos de nitrogênio no plasma pode ocorrer de três formas diferentes, e eles podem participar na formação de nitretos ou então difundir na matriz para formar a solução sólida intersticial. A formação progressiva de uma camada de nitretos na interface entre a amostra e o plasma pode diminuir ou interromper este processo.

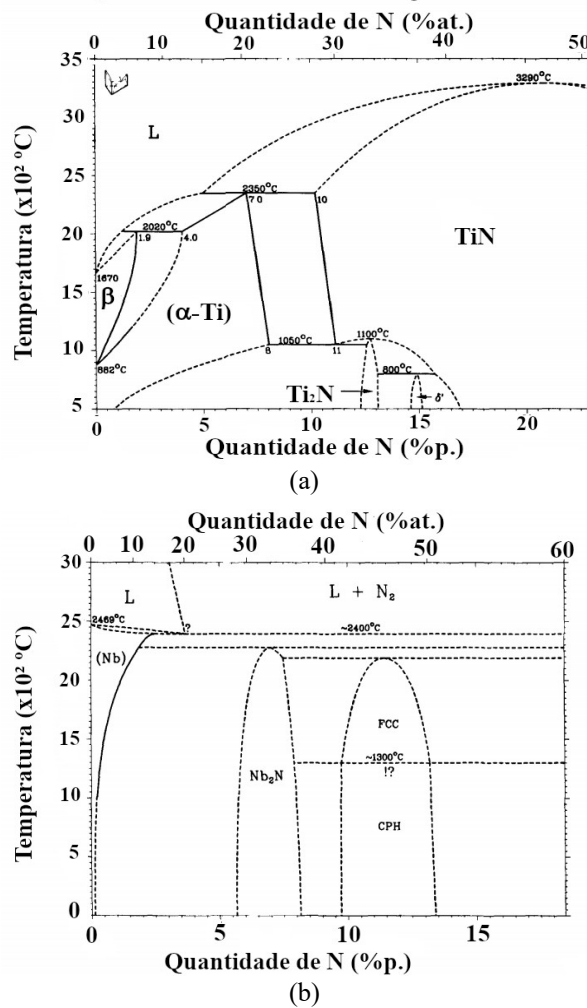
Embora o mecanismo da nitretação por plasma DC ainda não seja bem conhecido, é importante ressaltar que processos de modificação superficial assistidos por plasma se constituem em tratamentos termoquímicos (CARDOSO *et al.*, 2016), pois o aporte de íons e a temperatura do substrato são as variáveis determinantes para a estrutura e espessura finais da camada, sendo mais relevantes que a energia dos íons na bacia.

2.4.2 Influência do nitrogênio nas propriedades de ligas de titânio

O comportamento das ligas Ti-Nb frente à nitretação por plasma deve, em princípio, ser semelhante àquele observado para outras ligas de titânio. Assim, a seguir serão analisadas as alterações que ocorrem pela adição de nitrogênio em materiais baseados em titânio.

As figuras 2.7 (a) e 2.7 (b) mostram os diagramas de fase binários para Ti-N e Nb-N. Os nitretos de titânio formados no equilíbrio são $\epsilon - \text{Ti}_2\text{N}$ e $\delta - \text{TiN}$ e de nióbio é Nb_2N e NbN , marcado como FCC (*face centered cubic*, cúbica de face centrada) e CPH (*compact hexagonal*, hexagonal compacta) no diagrama da figura 2.7 (b). Os nitretos de titânio apresentam maior estabilidade termodinâmica que nitretos de nióbio, apresentando entalpia de formação bem menor, sendo de $\sim -246 \text{ kJ/mol}$ para Nb_2N e $\sim -334 \text{ kJ/mol}$ para TiN em temperaturas entre 600 e 1100 °C (PANKRATZ, 1994). Assim, como será visto neste trabalho, no sistema Ti-Nb com maior fração de titânio, a formação de nitretos deste último componente será favorecida na nitretação por plasma.

Figura 2.7. (a) Diagrama de fases binário Ti-N; (b) diagrama de fases binário Nb-N.



FONTE: Adaptado de Massalski, 1986.

A nitretação de nióbio puro realizada por Borcz, Lepienski e Brunatto (2013) utilizando plasma DC pulsado em temperaturas até 1080 °C resultou na formação de nitretos ϵ -NbN e β -Nb₂N, possuindo dureza superficial elevada em comparação com o substrato.

A nitretação de titânio puro costuma ser feita em atmosferas com misturas de N₂ e H₂, pois a presença do hidrogênio no ambiente de nitretação resulta em sua interação com oxigênio presente na câmara e na superfície da peça, suprimindo a entrada de oxigênio na superfície e aumentando a retenção de nitrogênio. Atmosferas típicas de 60% N₂ e 40% H₂ apresentaram os melhores resultados para propriedades mecânicas e resistência tribológica, sem a formação de hidretos de titânio, os quais são deletérios à estabilidade da camada modificada (SOUZA *et al.*, 2005; SOUZA *et al.*, 2014).

Sobre a nitretação do α -Ti, forma-se, inicialmente, uma camada de difusão com nitrogênio intersticial. Quando a concentração de nitrogênio atinge o valor máximo suportado pela fase α (6%p. para titânio puro), há a formação da fase ϵ (Ti₂N), mantendo uma camada de difusão abaixo desta. Quando a quantidade de nitrogênio aumenta acima da suportada pelo Ti₂N, há a formação da fase δ (TiN), retendo-se as camadas com fase ϵ e de difusão abaixo (BACCI *et al.*, 1990; SHA; MALINOV, 2009). Ainda que haja a consolidação de uma camada contínua de nitretos δ e ϵ na superfície, ocorre a oxidação desta quando em contato com oxigênio atmosférico. Forma-se um filme de TiO₂ com poucos nanômetros de espessura, mais fino que o filme naturalmente produzido no α -Ti, que é seguido por uma região de transição de oxinitretos TiN_xO_y. Logo, essa interface é a responsável pelas propriedades físicas e químicas de superfície do titânio nitretado, como a molhabilidade, fotocatalise e bioinércia (SOUZA *et al.*, 2017).

Em β -Ti, adições pequenas de nitrogênio (0,1 – 0,2 %p.) na peça durante a forja podem suprimir a formação das fases α'' e ω_{ath} , uma vez que o nitrogênio em solução sólida dificultará o deslocamento dos planos da fase β . Nesse caso ocorre o endurecimento por solução sólida, que aumenta a tensão de escoamento e a resistência à tração (UTS, *ultimate tensile strength*) e pode aumentar o módulo de Young (WENG *et al.*, 2019; RAMAROLAHY *et al.*, 2012).

A nitretação em alta pressão de uma liga de β -Ti, chamada “Beta-C” (Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr), realizada em 500 °C por 3 h resulta na formação de uma camada de difusão contendo praticamente o limite de solubilidade de nitrogênio em α -Ti. A nitretação da mesma liga em 815 °C e 920 °C por 3 h leva à formação de nitretos, havendo uma quantidade de

nitrogênio na superfície maior que o limite de solubilidade do nitrogênio em α -Ti, e menor quantidade de elementos estabilizadores das fases α e β (alumínio, cromo e molibdênio). Também há a formação de agulhas de fase α rica em nitrogênio nos grãos da fase β na região abaixo dos nitretos na amostra tratada em 815 °C, mas não em 920 °C. Isto pode ser relacionado ao aumento da solubilidade de nitrogênio com o aumento da temperatura, havendo menos nitrogênio nas regiões interiores para maiores temperaturas. Além disso, houve a expulsão dos elementos de liga da (ou difusão do titânio para a) camada de nitretos (MÜLLER *et al.*, 1997).

A nitretação a gás em alta temperatura ($T > 1300$ °C) de Ti-Nb resulta na formação de β Ti-Nb, Nb_2N , TiN e δ (Ti, Nb)N e α (Ti, Nb)(N) em solução sólida (BUSCAGLIA *et al.*, 1999). A fase δ é formada na superfície independente da temperatura e da quantidade de nióbio na liga. Os precipitados formados na região abaixo da fase δ dependem da composição da liga, sendo α (Ti, Nb)(N) para Ti – 17%p. Nb; δ (Ti, Nb)N para Ti – 53%p. Nb e Ti – 68%p. Nb; e β (Ti-Nb)₂N para Ti – 94%p. Nb. O tamanho dos grãos dos precipitados diminuem conforme a quantidade de nióbio aumenta. Para Ti – 53%p. Nb e Ti – 68%p. Nb há a formação de uma camada de β - Nb_2N (hexagonal) com pequenas agulhas de δ -TiN. Em todos os casos, a quantidade de nióbio na fase β residual é maior que o valor original da liga. Como o nitrogênio é estabilizador da fase α , a exposição de Ti-Nb à atmosfera de nitrogênio resulta na difusão deste pela fase β formando precipitados da fase α .

Até o momento, não se encontrou na literatura, através de pesquisas em bases de dados como Scopus e Web of Science, trabalhos de nitretação por plasma DC de ligas de Ti-Nb, de modo que esse tema é o foco principal desta dissertação.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PREPARO DE AMOSTRAS

Foram utilizadas amostras com três quantidades nominais de nióbio: Ti-10%p. Nb, Ti-25%p. Nb e Ti-35%p. Nb que foram preparadas na forma de lingotes a partir de amostras com alta pureza de titânio (99,70%) e nióbio (99,98%). As barras foram fundidas em um cadinho de cobre resfriado com água em um forno de fusão a arco com eletrodo de tungstênio em atmosfera controlada de Ar. Esses lingotes foram fundidos cinco vezes para assegurar a composição química. O resfriamento foi feito no forno a 5 °C/min. As amostras foram submetidas a um tratamento térmico a 1000 °C por 24 horas em vácuo de 10^{-7} mbar e resfriadas a 5 °C/min para garantir a homogeneização e o alívio de tensões decorrente da fusão (LUZ *et al.*, 2018). As amostras Ti10Nb foram cortadas desses lingotes em amostras em forma de disco e as amostras Ti25Nb e Ti35Nb em amostras com formato retangular.

Como o histórico térmico das ligas de titânio possui forte influência em suas propriedades, foi realizada a solubilização em um forno mufla das amostras em 1100 °C, temperatura na qual o material se encontra na região da fase β em ligas de Ti-Nb, como pode ser visto no diagrama de fases da figura 2.1a, por 2 horas em atmosfera de argônio, resfriando por choque térmico em água a 0 °C.

Foi realizado o polimento mecânico das amostras após a solubilização utilizando lixas de SiC (P1000, P2000 e P3000) e finalizando com sílica coloidal até a obtenção de uma superfície espelhada. As amostras foram limpas em banhos de ultrassom em acetona, álcool isopropílico e água destilada. Ligas de titânio são suscetíveis a encruar durante o polimento mecânico devido à aplicação de força sobre a superfície, sendo necessário cuidado durante este processo para minimizar este fenômeno.

3.2 TRATAMENTO TÉRMICO E NITRETAÇÃO

A nitretação foi realizada no Laboratório de Implantação Iônica e Plasma da UEPG. A técnica utilizada foi nitretação por plasma DC nas temperaturas de 600, 700, 800 e 900 °C por 2 horas em atmosfera de 60% N₂ e 40% H₂, com a pressão base de $\sim 10^{-3}$ Pa e pressão de nitretação variando entre 550 e 600 Pa, com a tensão e corrente sendo controladas para manter

a temperatura e pressão constantes. As amostras foram resfriadas dentro do forno.

Para comparar o efeito da nitretação e da temperatura sobre as propriedades mecânicas e a estrutura cristalina e facilitar a análise do substrato abaixo da camada formada pela nitretação foram colocadas as amostras com as três quantidades de nióbio, protegidas por uma máscara à base de alumina, junto às amostras a serem nitretadas na câmara em uma mesma temperatura para a nitretação por plasma DC. As amostras com tratamento em 600 °C foram tratadas termicamente em um sistema de análise térmica por duas horas. A tabela 3.1 apresenta a nomenclatura das amostras e os tratamentos realizados. Após o TT, as amostras foram polidas para remover a camada de óxido formada.

3.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

A análise da estrutura e microestrutura foi feita utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV), modelo Mira 3/Tescan, espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e difração de raios X (DRX), no C-LABMU/UEPG.

Com o EDS foram obtidas a composição das amostras Sol, e para o corte transversal das amostras nitretadas foram realizadas análise pontual e um mapa obtendo a quantidade de titânio, nióbio e nitrogênio presentes na camada nitretada e no substrato. Para as imagens de MEV e análise de EDS as amostras foram imersas em reagente Kroll (3ml de ácido fluorídrico, 6 mL de ácido nítrico e 100 mL de água ultrapura) por 30 s.

A difração de raios X foi feita em um equipamento Ultima IV (Rigaku), com radiação $\text{CuK}\alpha$, na faixa entre 30° e 80°, com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. Foram utilizadas duas geometrias: Bragg-Brentano para as amostras BF, Sol e TT; com ângulo rasante de 30° para as amostras TT (o DRX das amostras TT600 foi feito apenas com ângulo rasante de 30°); e rasante de 2, 5, 10, 20 e 30° para as amostras nitretadas, visando obter a variação da estrutura com a profundidade.

Tabela 3.1. Nomenclatura das amostras e tratamentos realizados. Todas as amostras passaram por choque térmico após a solubilização, e foram resfriadas na câmara de plasma após a nitretação e tratamento térmico. BF = Bruto de fusão; Sol = Solubilizada; TT = tratamento térmico; nit = nitretação.

Nome amostra	Solubilizada	Tratamento térmico	Nitretação
Ti10Nb BF	Não	Não	Não
Ti25Nb BF	Não	Não	Não
Ti35Nb BF	Não	Não	Não
Ti10Nb Sol	Sim	Não	Não
Ti25Nb Sol	Sim	Não	Não
Ti35Nb Sol	Sim	Não	Não
Ti10Nb TT600	Sim	600 °C	Não
Ti10Nb TT700	Sim	700 °C	Não
Ti10Nb TT800	Sim	800 °C	Não
Ti10Nb TT900	Sim	900 °C	Não
Ti25Nb TT600	Sim	600 °C	Não
Ti25Nb TT700	Sim	700 °C	Não
Ti25Nb TT800	Sim	800 °C	Não
Ti25Nb TT900	Sim	900 °C	Não
Ti35Nb TT600	Sim	600 °C	Não
Ti35Nb TT700	Sim	700 °C	Não
Ti35Nb TT800	Sim	800 °C	Não
Ti35Nb TT900	Sim	900 °C	Não
Ti10Nb nit62	Sim	Não	600 °C
Ti10Nb nit72	Sim	Não	700 °C
Ti10Nb nit82	Sim	Não	800 °C
Ti10Nb nit92	Sim	Não	900 °C
Ti25Nb nit62	Sim	Não	600 °C
Ti25Nb nit72	Sim	Não	700 °C
Ti25Nb nit82	Sim	Não	800 °C
Ti25Nb nit92	Sim	Não	900 °C
Ti35Nb nit62	Sim	Não	600 °C
Ti35Nb nit72	Sim	Não	700 °C
Ti35Nb nit82	Sim	Não	800 °C
Ti35Nb nit92	Sim	Não	900 °C

FONTE: O autor.

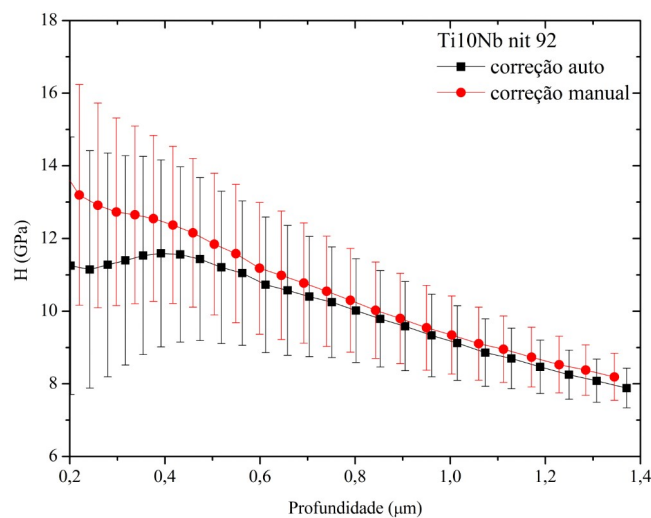
3.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Foram realizados testes de indentação instrumentada no C-LABMU/UEPG em um

equipamento UNAT (ASMEC). O método de indentação empregado foi QCSM (*quasi-continuous stiffness measurement*) com uma ponta Berkovich visando a obtenção do módulo de elasticidade e da dureza da superfície nitretada. Neste método, a carga aplicada aumenta em passos, havendo pequena oscilação do atuador nos intervalos em que a força é mantida constante. A carga máxima utilizada foi de 400 mN, com 35 passos, sendo feitas 30 indentações para as amostras nitretadas e 20 indentações para as amostras BF, Sol e TT distantes em torno de 100 μm entre si para evitar a interferência entre as medidas. O arredondamento da ponta Berkovich medido foi de 0,379 μm e a função de área do indentador foi calibrada utilizando-se padrões de sílica e safira.

Como as superfícies das amostras nitretadas apresentaram elevada rugosidade, o que é característico em tratamentos por plasma DC, foi necessário realizar uma correção manual do ponto zero das curvas de carregamento, como sugerida por de Souza *et al.* (2006), para minimizar a influência das asperidades da superfície sobre os resultados. Para realizar esta correção, analisou-se a porção inicial da curva de carregamento ajustada pela equação de Hertz para o contato elástico entre superfícies. Este procedimento está disponível no *software* do indentador, buscando-se definir manualmente a profundidade onde há aumento brusco da carga como posição inicial da superfície. A figura 3.1 ilustra a diferença entre resultados obtidos através da correção manual e da automática.

Figura 3.1 Perfil de dureza da amostra Ti10Nb nit 92 ilustrando a diferença entre a correção de ponto zero automática (pelo *software* do equipamento) e manual.



FONTE: o autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 4.1 apresenta a estrutura cristalina, quantidade de nitrogênio e módulo de elasticidade para as fases de ligas de Ti com informações obtidas na literatura. Os valores de módulo de Young são para materiais monofásicos. A presença de mais de uma fase na liga tem influência sobre os valores medidos.

Tabela 4.1 Fases observadas nas ligas Ti-Nb nitretadas e seu módulo de elasticidade .

Fases	Grupo espacial	Estrutura	Quantidade de Nitrogênio ¹ (%at.)	Módulo de Young (GPa)
α	P6 ₃ /mmc	Hexagonal compacta	0 a 23	114 ²
β (metaestável para pequenas quantidades de elementos de liga)	Im-3m	Cúbica de corpo centrado	0 a 6	44 - >78 ⁴ 84 - 93 ⁵ 50 - 93 ⁶
α'' (martensita)	Cmcm	Ortorrômbica	~33	105 ⁵ 65 - 70 ⁶
ω (metaestável)	P6/mmm	Hexagonal simples	~0	150 ² 185 - 39 ⁵
δ - TiN	Fm-3m	Cúbica	28 a >50	390 ³
ε - Ti ₂ N	P4 ₂ /mnm	Tetragonal	~33	

FONTE: O autor.

Notas: ¹ Massalski, 1986. ² Tane *et al.*, 2013. ³ Roliński, 2016. ⁴ Abdel-Hady *et al.*, 2006. ⁵ Moreno, 2018. ⁶ Weng, 2019.

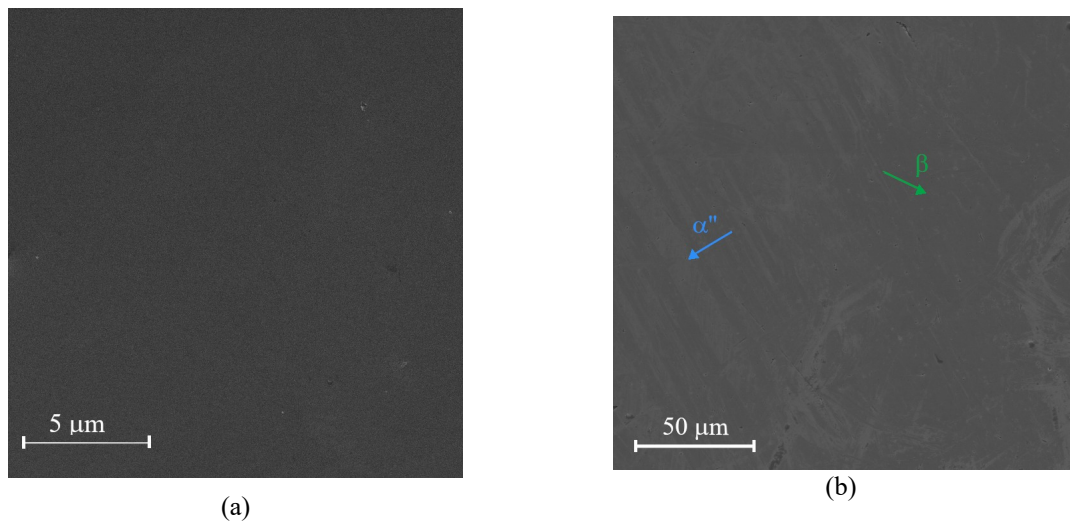
A taxa de resfriamento, que faz parte do histórico térmico, tem um papel importante nessas ligas, determinando as possíveis fases a serem estabilizadas após os tratamentos térmicos. Considerando-se, como uma aproximação, que as três ligas apresentam valores de capacidade térmica similares, as curvas de carregamento exponenciais, que seguem a lei do resfriamento de Newton, se sobrepõem. No entanto, os tempos maiores para as ligas resfriarem a partir das temperaturas maiores, digamos 900 °C, até a temperatura de 600 °C, podem interferir na estrutura obtida após o material atingir a temperatura ambiente.

A quantidade de nióbio das amostras solubilizadas obtida por EDS foi de $10,8 \pm 0,2$, $24,7 \pm 0,3$, e $35,2 \pm 0,3$ %p. para Ti10Nb, Ti25Nb e Ti35Nb, respectivamente, confirmando a quantidade nominal.

As figuras 4.1 (a) e (b) apresentam as imagens de MEV da superfície das amostras

Ti35Nb BF e Sol. A amostra BF apresentou uma superfície homogênea, com poucos precipitados de fase α'' dispersos, enquanto a amostra solubilizada apresentou uma quantidade significativa de precipitados aciculares das fases α e α'' , o que foi observado também nos difratogramas das figuras 4.2 e 4.3.

Figura 4.1. Imagens de MEV de elétrons secundários (MEV-SE) da superfície polida das amostras (a) Ti35Nb BF com ampliação de 10 kx e (b) Sol com ampliação de 1 kx. As amostras foram imersas em reagente Kroll.

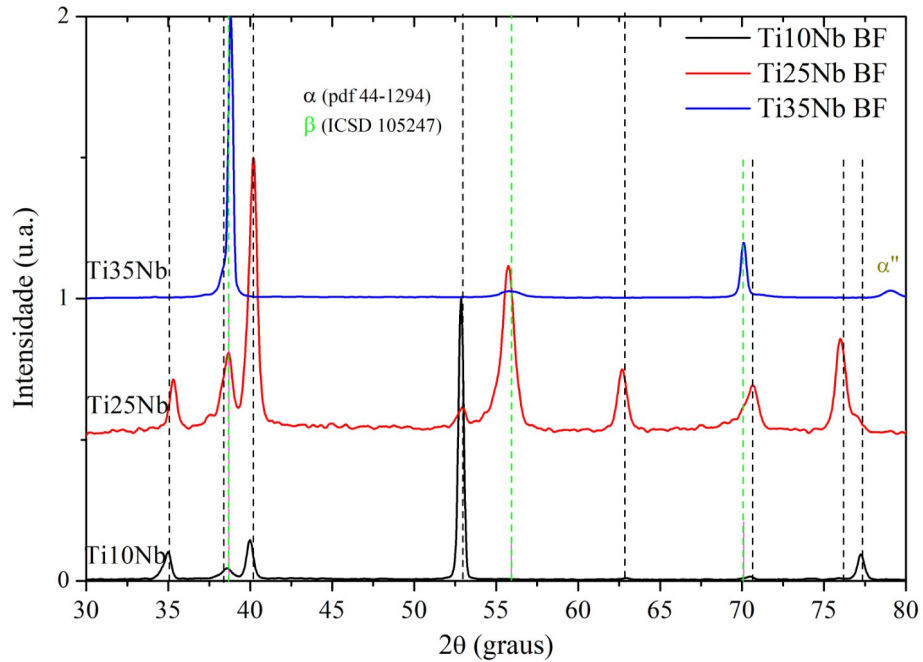


FONTE: o autor.

A figura 4.2 apresenta os difratogramas para as amostras Ti(X)Nb BF (BF = bruto de fusão), onde pode-se observar que, ao aumentar-se a quantidade de nióbio, há estabilização da fase β em detrimento da α , como é esperado pelo efeito estabilizador deste elemento sobre a estrutura cúbica.

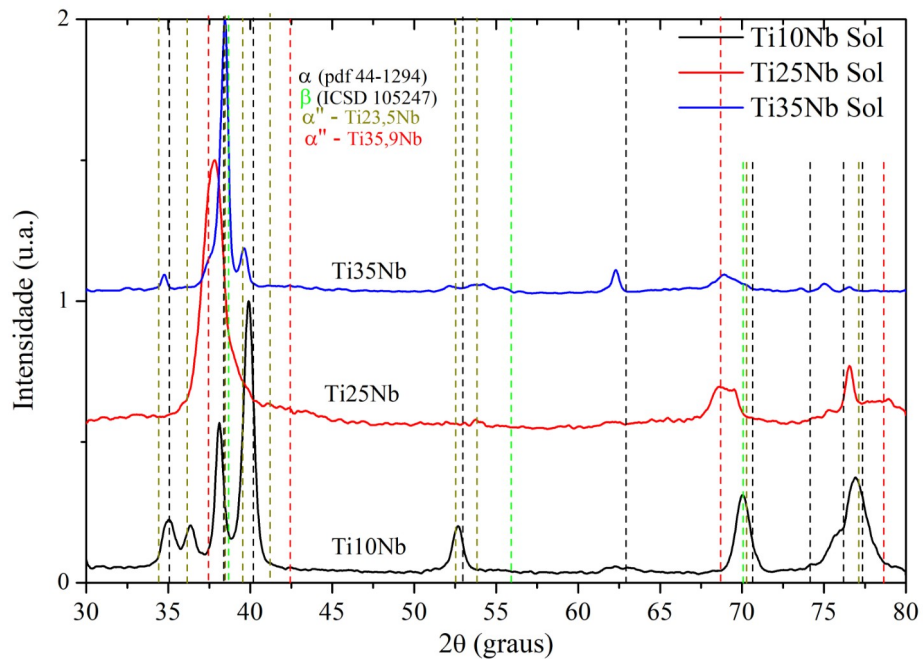
A figura 4.3 mostra os difratogramas para as amostras Ti(X)Nb Sol (Sol = solubilizadas). A amostra com 10%p. de nióbio mostrou formação das fases α e α'' , com 25 %p. de nióbio formaram-se apenas α'' e β e com 35%p. de nióbio, α , α'' e β . Como foram resfriadas rapidamente, as estruturas cristalinas nas três condições deveriam estar submetidas a tensões internas altas, o que contribuiu para o alargamento dos picos de difração, em especial da fase α'' , cujos parâmetros de rede dependem da quantidade de nióbio presente.

Figura 4.2. Difratogramas feitos com ângulo de incidência de 30° das amostras na condição bruto de fusão (BF). α – fase hexagonal compacta; β – fase cúbica de corpo centrado; α'' – martensita com estrutura ortorrômbica. As fichas de difração de pó utilizadas para a indexação dessas fases estão indicadas na figura.



FONTE: o autor.

Figura 4.3. Difratogramas com geometria Bragg-Brentano das amostras solubilizadas (Sol) em 1100°C por 2 horas. α – estrutura hexagonal compacta, β – estrutura cúbica de corpo centrado e α'' – estrutura ortorrômbica. As fichas de difração de pó utilizadas para a indexação dessas fases estão indicadas na figura. A martensita α'' para as duas composições indicadas foram indexadas com base no trabalho de Bönisch *et al.*, 2014.



FONTE: o autor.

As diferenças observadas entre as amostras BF e Sol também ocorrem como resultado do resfriamento rápido, que favorece a formação da fase metaestável α'' , possibilitando a formação de α na amostra Ti35Nb (GUO *et al.*, 2013). A fase α observada nas amostras solubilizadas pode ser, na verdade, a fase martensítica α' , pois esta possui a mesma estrutura e parâmetros de rede similares, o que torna difícil a definição através apenas dos difratogramas. A amostra com 25%p. de nióbio encontra-se numa condição em que a M_s (temperatura de início da transformação martensítica) e T_{ow} (temperatura em que a energia livre das fases β e ω é igual) são similares (vide diagrama de fases da figura 2.1), de modo que a formação da fase α'' é facilitada, enquanto a fase α não é observada no difratograma.

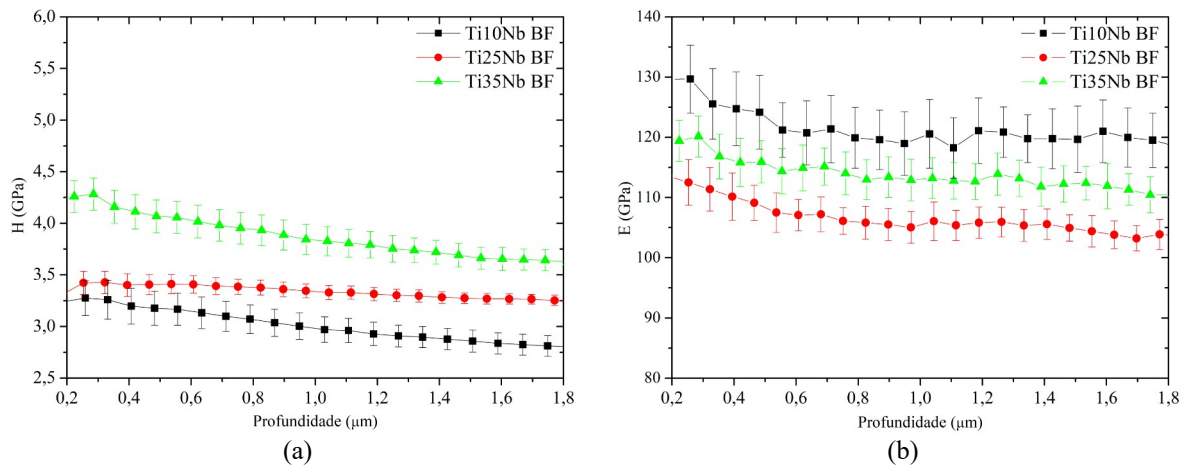
As figuras 4.4 e 4.5 apresentam as propriedades mecânicas obtidas através de nanoindentações das amostras BF e Sol, respectivamente. A tabela 4.2 mostra os valores médios calculados a partir das figuras 4.4 e 4.5 utilizando valores a partir de 1,5 μm de profundidade para diminuir o efeito de encruamento sobre os resultados. A amostra Ti35Nb BF apresentou dureza maior entre as amostras BF, enquanto após a solubilização as três amostras apresentaram dureza similar. Os perfis de dureza são decrescentes devido ao encruamento causado pelo polimento mecânico. O módulo de elasticidade (E) apresentou o mesmo comportamento, com Ti10Nb sendo o maior e Ti25Nb o menor. Dentre as amostras solubilizadas, a Ti25Nb teve menor valor de E por não possuir a fase α , enquanto a Ti10Nb, que não apresentou a fase β , teve maior valor.

Tabela 4.2. Valor médio de H e E das amostras BF e Sol em GPa calculados a partir das figuras 4.3 e 4.4, utilizando os valores a partir de 1,5 μm de profundidade para minimizar a influência do encruamento.

		BF	Sol
H (GPa)	Ti10Nb	2,79 \pm 0,04	5,01 \pm 0,02
	Ti25Nb	3,25 \pm 0,02	4,76 \pm 0,03
	Ti35Nb	3,62 \pm 0,03	4,81 \pm 0,03
E (GPa)	Ti10Nb	119,0 \pm 0,9	104,7 \pm 0,4
	Ti25Nb	103,7 \pm 0,4	84,6 \pm 0,4
	Ti35Nb	111,4 \pm 0,7	96,4 \pm 0,2

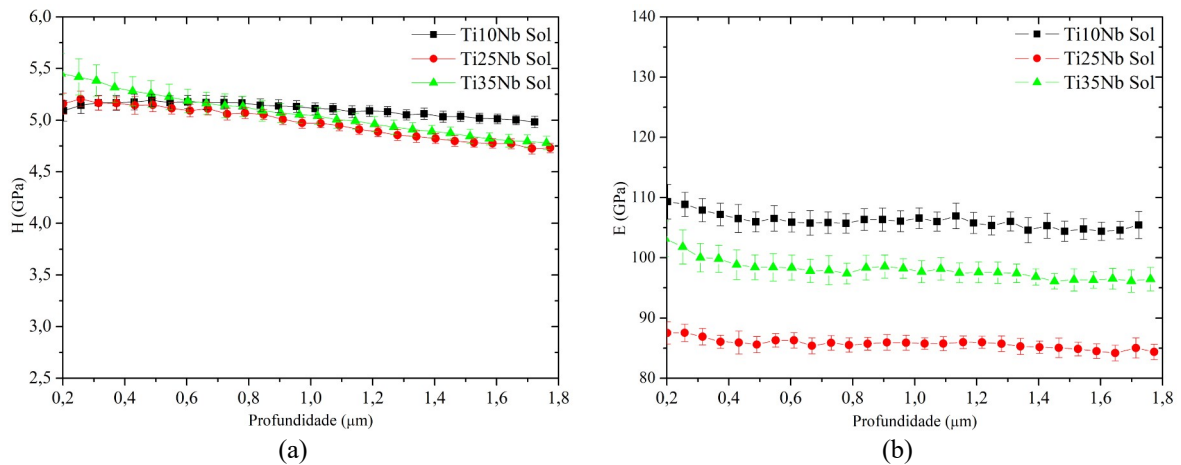
FONTE: O autor.

Figura 4.4. Perfis de (a) dureza e (b) módulo de elasticidade das amostras bruto de fusão (BF).



FONTE: o autor

Figura 4.5. Perfis de (a) dureza e (b) módulo de elasticidade das amostras solubilizadas (Sol).



FONTE: o autor

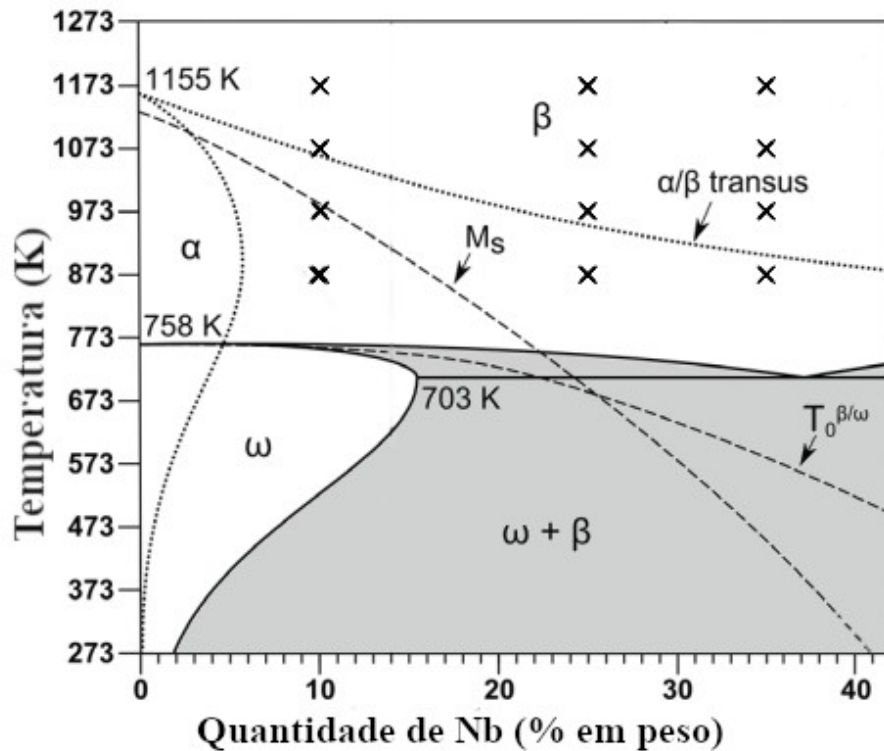
Embora a densidade de discordâncias seja reduzida durante a solubilização, o número de vacâncias na rede aumenta. O resfriamento rápido a partir de altas temperaturas, nas quais as amostras Sol foram submetidas, promove a interação dessas vacâncias com as discordâncias já existentes, assim como a criação de novas discordâncias, o que resulta na alta densidade dessas estruturas. Esse processo altera a curva de tensão-deformação do material, elevando a dureza (MADDIN,; COTTRELL, 1955; MEYERS; CHAWLA, 2008; NICHOLSON, 1962). Este processo resultou no aumento da dureza de até 2 GPa e diminuição do módulo de elasticidade de até 20 GPa em comparação com as amostras bruto de fusão, o que pode ser atribuído à criação de tensões internas na rede e pela formação de fases metaestáveis como consequência do resfriamento rápido.

Apesar de a solubilização ter resultado na formação da fase α na amostra Ti35Nb, ela proporcionou o aumento da dureza e queda do módulo de elasticidade, aproximando o material das propriedades almejadas. Este é um resultado muito interessante que remete à aplicação final da liga em próteses ósseas.

4.1 AMOSTRAS SUBMETIDAS AO TRATAMENTO TÉRMICO

A análise e o entendimento das transformações estruturais causadas nas ligas TiNb pelo tratamento térmico exige, sempre, a correlação das fases termodinamicamente estáveis em cada temperatura com os processos que ocorrem no resfriamento, visto que os difratogramas de raios X foram obtidos em condição ambiente. Será necessário, portanto, sempre recorrer-se ao diagrama de fases da figura 4.6, com as posições dos tratamentos térmicos marcadas com um 'x'.

Figura 4.6. Diagrama de fases com as posições dos tratamentos térmicos realizados indicadas por um 'x'.

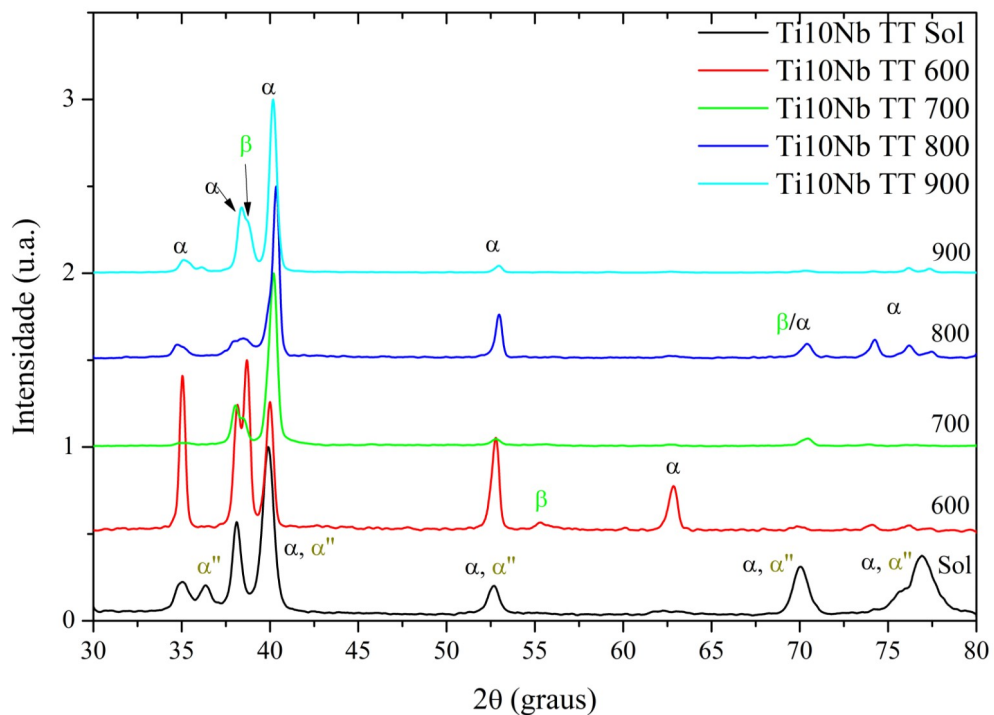


FONTE: Adaptado de Bönisch *et al.*, 2013.

4.1.1 Ti10Nb TT

A figura 4.7 apresenta os difratogramas das amostras Ti10Nb TT nas quatro temperaturas. A temperatura de transição para a fase β nesta liga é de $T_{\beta} \sim 790^{\circ}\text{C}$. As fases presentes são a α e β em todas as condições, variando a proporção entre fases conforme a temperatura de TT aumenta. Ao se comparar com as amostras solubilizadas (figura 4.3), a fase α'' não está mais presente, tendo sido transformada nas fases α e β , com maior tendência de formação da α em relação à β devido à proximidade da liga Ti10Nb no diagrama de fases com a região da fase α . Há um pequeno deslocamento para a direita dos picos da fase α das amostras TT em relação à amostra solubilizada, o que pode ter ocorrido devido à contribuição da fase α'' nessas posições e pela formação da fase β nas amostras TT. Este fenômeno pode ser explicado pelo deslocamento de nióbio da fase α para a β , resultando na diminuição do parâmetro de rede da fase α .

Figura 4.7. Difratogramas feitos com ângulo de incidência de 30° das amostras Ti10Nb tratadas termicamente (TT) nas temperaturas indicadas e feito em geometria Bragg-Brentano da amostra solubilizada em 1100°C (Sol). α – estrutura hexagonal compacta, β – estrutura cúbica de corpo centrado e α'' - estrutura ortorrômbica.

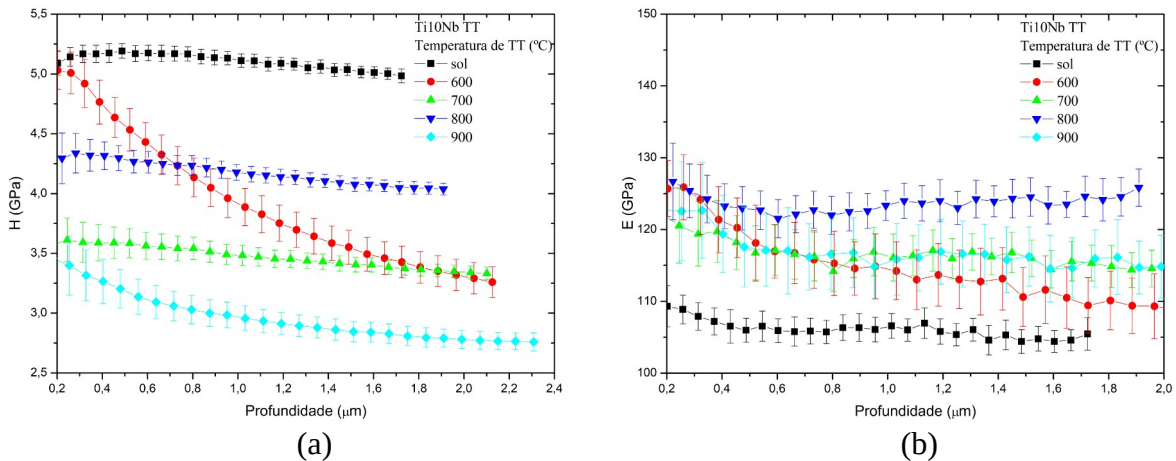


FONTE: o autor.

Em 600 °C parece ter ocorrido maior retenção da fase β , o que pode ser resultado desta temperatura estar abaixo de M_s (temperatura de início da transformação martensítica, um pouco acima de 700 °C para 10%p. de nióbio), levando a fase α'' da amostra a se decompor em α e β sem a ocorrência de outras transformações. Nas temperaturas maiores, que estão acima de T_{β} , a martensita α'' pode ter sido formada durante o resfriamento, que se decompôs antes da amostra atingir a temperatura ambiente, interferindo assim com a formação da fase β . Em 900 °C a amostra estava na região da fase β de modo que, durante a isoterma, toda a amostra torna-se β , ocorrendo formação da fase α durante o resfriamento a partir da estrutura cúbica.

A figura 4.8 apresenta os resultados de dureza e módulo de elasticidade dessas amostras. Pode-se observar que o módulo de elasticidade aumenta em torno de 10 GPa após o tratamento térmico em comparação com as amostras solubilizadas. Isso deve ser resultado da decomposição da martensita em $\alpha+\beta$, apresentando valores próximos entre os TT realizados, visto que após o tratamento térmico as fases presentes foram as mesmas, com a quantidade de fase beta sendo responsável pelas diferenças nas propriedades mecânicas.

Figura 4.8. Perfis de (a) dureza e (b) módulo de elasticidade das amostras Ti10Nb TT.



FONTE: o autor

A amostra Ti10Nb TT800 apresentou maiores valores de E e H entre as amostras com TT. Isso pode ser explicado pela menor quantidade de fase β nesta amostra em comparação com as demais, observado na figura 4.8. A inclinação na curva de dureza da amostra Ti10Nb TT600 pode ser resultado de encruamento da superfície durante o polimento, o que também é observado, em menor escala, na amostra Ti10Nb TT900. As propriedades

mecânicas da amostra de 900 °C são próximas à da amostra BF, que podem ser atribuídas à formação da fase α a partir da fase β durante o resfriamento no forno. Nas demais temperaturas, que passaram pelo TT na região $\alpha+\beta$, suas propriedades foram modificadas devido à quantidade de fase β retida na temperatura ambiente após o TT e à decomposição da fase α'' formada na solubilização em α e β . Em todas as temperaturas de TT deve ter ocorrido alívio de tensões internas, o que também contribuiu para a diminuição na dureza.

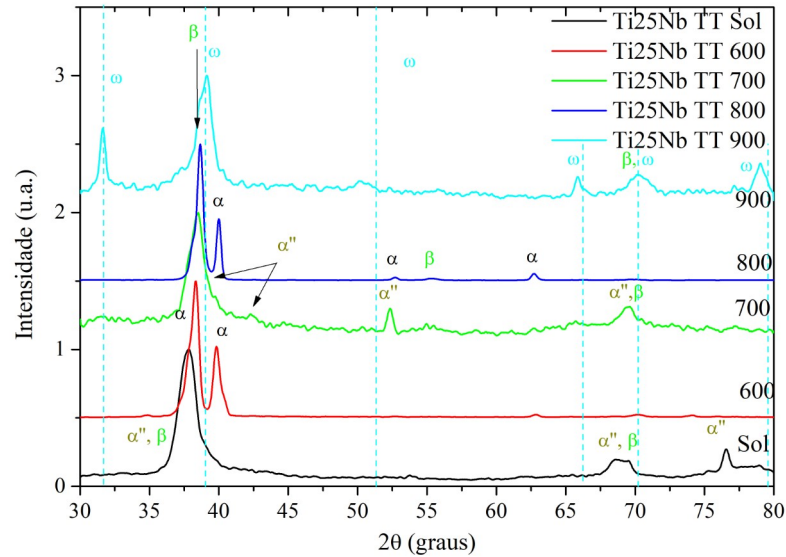
4.1.2 Ti25Nb TT

Os difratogramas das amostras Ti25Nb TT são apresentados na figura 4.9. Para esta liga, a temperatura de transição para a fase β é $T_{\beta} \sim 680$ °C. Em 600 °C a amostra possui fase α com pequena quantidade de β , em 700 °C são observadas as fases α'' e β , similar à amostra solubilizada, em 800 °C são observadas as fases α e β e em 900 °C são observadas as fases β e ω .

As fases presentes nos difratogramas são resultado das transformações de fase ocorridas durante o resfriamento, com a estrutura formada na temperatura de TT tendo influência nessas transformações. Assim, através do diagrama de fases da figura 4.5 e das temperaturas de início e término de transformação martensítica apresentadas por Bönisch (2017), em 600 °C a amostra está na região de fase $\alpha+\beta$ e acima da A_f , de modo que a austenita deve se decompor nas fases $\alpha+\beta$ observadas. Em 700 °C a amostra está bem próxima da temperatura de transição da região $\alpha+\beta$ e β , de modo que a fase α'' pode ter se formado como resultado da instabilidade da fase α nesta região de TT.

Em 800 °C e 900 °C, as amostras estão na região de estabilidade da fase β , onde a amostra deve ter se tornado majoritariamente β na temperatura isotérmica, com as fases resultantes se formando a partir dela durante o resfriamento. A fase ω observada em 900 °C pode ter surgido como resultado do crescimento de possíveis grãos nanométricos formados durante a solubilização, de difícil observação por DRX, que pode estar relacionada com a formação de α'' (ZHANG *et al.*, 2017). Outra possibilidade é que em 800 °C houve retenção de uma quantidade razoável de α'' , que se decompôs em α e β no resfriamento, evitando a formação da ω , enquanto em 900 °C a estrutura seja completamente β , possibilitando sua formação.

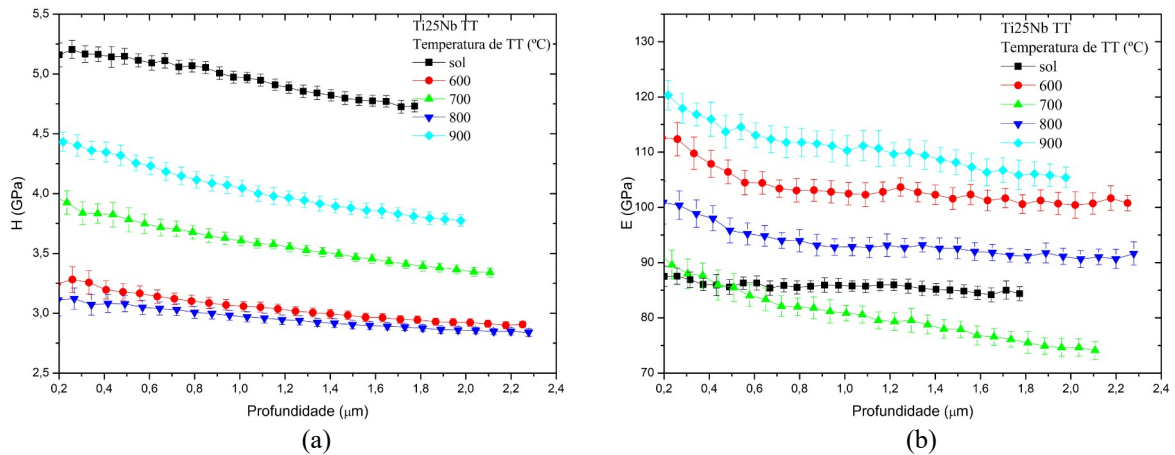
Figura 4.9. Difratogramas feitos com geometria Bragg-Brentano das amostras Ti25Nb tratadas termicamente (TT) nas temperaturas indicadas e da amostra solubilizada em 1100 °C (Sol). O difratograma de 600 °C foi feito com ângulo de incidência de 30 °. α – estrutura hexagonal compacta, β – estrutura cúbica de corpo centrado, α'' - estrutura ortorrômbica e ω – estrutura hexagonal simples. A ficha de difração de pó utilizada para a indexação da fase ω está indicada na figura.



FONTE: o autor.

Os perfis de dureza das amostras Ti25Nb TT são apresentados nas figuras 4.10. A amostra Ti25Nb TT900 apresentou maior módulo de elasticidade e maior dureza em comparação com os demais tratamentos térmicos, o que pode ser atribuído à presença da fase ω verificada na figura 4.10 (KIM *et al.*, 2006). O tratamento térmico em 700 °C resultou na diminuição do módulo de elasticidade em comparação com a amostra solubilizada em profundidades acima de 0,8 μm . A amostra em 600 °C teve dureza similar à de 800 °C, mas módulo de elasticidade maior devido à predominância da fase α .

Figura 4.10. Perfis de (a) dureza e (b) módulo de elasticidade das amostras Ti25Nb TT.



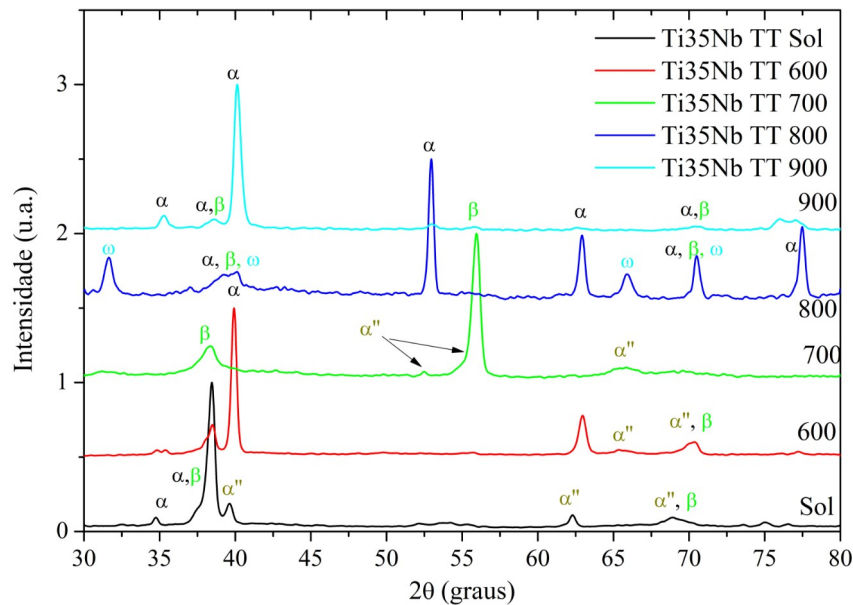
FONTE: o autor.

4.1.3 Ti35Nb TT

A figura 4.11 mostra os difratogramas das amostras Ti35Nb TT. A temperatura de transição para a fase β nesta liga é de $T_{\beta} \sim 630$ °C. Na amostra Ti35Nb TT600 são observadas as fases α , β e α'' , na amostra de 700 °C apenas as fases β e α'' . Na amostra com tratamento térmico em 800 °C pode-se observar α , β , α'' e ω . Por fim, na amostra de 900 °C aparecem apenas as fases α e β . A fase α , que aparece na amostra solubilizada, não está presente no tratamento em 700 °C, mas aparece nas demais temperaturas.

Em 600 °C a amostra ainda está na região da fase $\alpha+\beta$, havendo a decomposição de parte da martensita α'' em α e β , precipitação de α a partir da fase β e aumento do tamanho dos grãos de fase α formados pela solubilização. A partir de 700 °C a amostra está na região de fase β , com 700 °C estando próximo da temperatura de transição da região $\alpha+\beta/\beta$, podendo ter ocorrido a mesma condição observada na amostra Ti25Nb TT700, onde as fases α e β teriam energias livres similares, permitindo a retenção de α'' durante a isotérmica ou sua formação durante o resfriamento.

Figura 4.11. Difratogramas feitos com geometria Bragg-Brentano das amostras Ti35Nb tratadas termicamente (TT) nas temperaturas indicadas e da amostra solubilizada em 1100 °C (Sol). O difratograma de 600 °C foi feito com ângulo de incidência de 30 °. α – estrutura hexagonal compacta, β – estrutura cúbica de corpo centrado, α'' – estrutura ortorrômbica e ω – estrutura hexagonal simples.



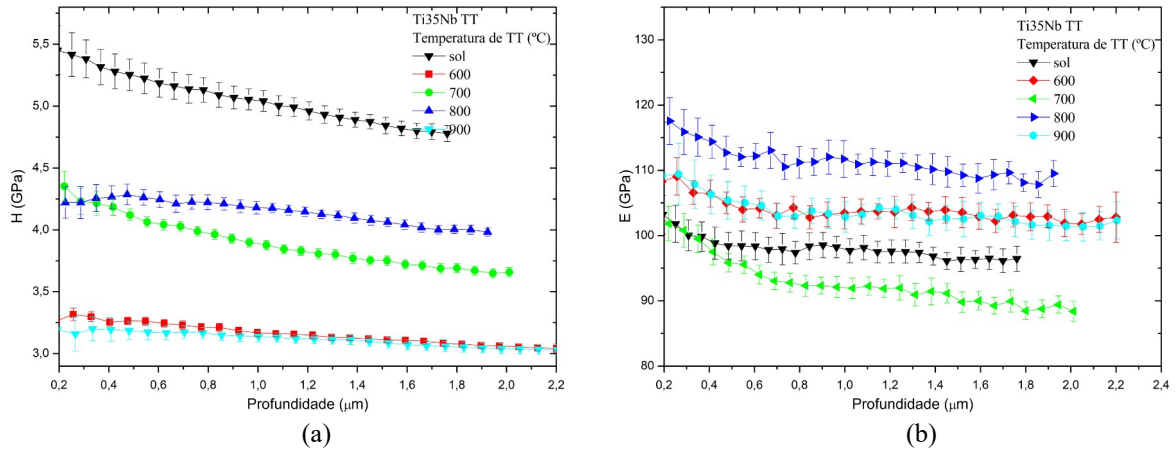
FONTE: o autor.

A fase ω , observada na amostra Ti35Nb TT800 com o difratograma realizado com a geometria θ - 2θ , não foi observada no difratograma utilizando ângulo rasante de 30 ° (apêndice C), o que indica que ela pode ter se formado em regiões específicas da amostra. Observa-se também que o pico de maior intensidade da fase α na amostra de 800 °C na figura 4.11 não coincidiu com o maior pico utilizado como referência para a indexação ($\sim 40,2^\circ$), e foi diferente do pico de maior intensidade utilizando ângulo rasante de 30 ° ($\sim 38^\circ$). Isso indica que estas amostras possuem significativa texturização, com grãos de diferentes regiões apresentando uma orientação preferencial que difere em uma mesma amostra. A grande contribuição da fase α nos difratogramas pode ter sido resultado da formação de precipitados nanométricos de ω_{ath} após o resfriamento rápido da amostra solubilizada que são difíceis de detectar e servem como regiões promotoras da formação da fase α (KOBAYASHI *et al.*, 2014).

Na figura 4.12 são apresentados os perfis de dureza e módulo de elasticidade das amostras Ti35Nb TT. A amostra com TT em 700 °C apresentou o menor módulo de elasticidade, o que é esperado por apresentar apenas as fases β e α'' , e, por não ter a fase α , é menor que o valor para a amostra solubilizada. O maior valor de H e E entre as amostras com

TT foi a Ti35Nb TT800 por apresentar a fase ω .

Figura 4.12. Perfis de (a) dureza e (b) módulo de elasticidade das amostras Ti35Nb TT.



FONTE: o autor.

4.1.4 Comparação entre diferentes composições

A tabela 4.3 apresenta um sumário dos resultados discutidos nesta seção, sendo seguida de uma discussão geral sobre as características observadas entre as diferentes composições das ligas.

Tabela 4.3. Sumário dos resultados obtidos para as amostras BF, Sol e TT. São indicadas as temperaturas aproximadas, obtidas pelo diagrama de fases da figura 2.1: M_s , do início da transformação martensítica, $T_{0\omega}$, temperatura em que as fases β e ω tem mesma energia livre, e $T_{\alpha+\beta/\beta}$, temperatura de transição da região de fases $\alpha+\beta$ para β . As linhas de cor azul se referem ao tratamento térmico realizado na região $\alpha+\beta$ enquanto as linhas verdes ao TT na região de fase β .*

	Temperatura de TT (°C)	Fases retidas após o resfriamento*	Diferença da dureza em comparação com a condição solubilizada (GPa)	Diferença do módulo de elasticidade em comparação com a condição solubilizada (GPa)
Ti10Nb $M_s \approx 710 \text{ }^\circ\text{C}$ $T_{0\omega} \approx 485 \text{ }^\circ\text{C}$ $T_{\alpha+\beta/\beta} \approx 790 \text{ }^\circ\text{C}$	BF	α	$-2,2 \pm 0,1$	14 ± 1
	Sol	α, α''	$0 (5,0 \pm 0,1)$	$0 (105 \pm 1)$
	600	α, β	$-1,6 \pm 0,1$	5 ± 2
	700	α, β	$-1,6 \pm 0,1$	10 ± 2
	800	α, β	$-1,0 \pm 0,1$	20 ± 2
	900	α, β	$-2,2 \pm 0,1$	11 ± 2
Ti25Nb $M_s \approx 415 \text{ }^\circ\text{C}$ $T_{0\omega} \approx 415 \text{ }^\circ\text{C}$ $T_{\alpha+\beta/\beta} \approx 680 \text{ }^\circ\text{C}$	BF	α, β	$-1,5 \pm 0,1$	19 ± 1
	Sol	α'', β	$0 (4,8 \pm 0,1)$	$0 (85 \pm 1)$
	600	α, β	$-1,8 \pm 0,1$	16 ± 2
	700	β, α''	$-1,4 \pm 0,1$	-10 ± 2
	800	β, α	$-1,9 \pm 0,1$	7 ± 1
	900	ω, β	$-0,9 \pm 0,1$	21 ± 2
Ti35Nb $M_s \approx 180 \text{ }^\circ\text{C}$ $T_{0\omega} \approx 310 \text{ }^\circ\text{C}$ $T_{\alpha+\beta/\beta} \approx 630 \text{ }^\circ\text{C}$	BF	β, α''	$-1,2 \pm 0,1$	15 ± 1
	Sol	β, α, α''	$0 (4,8 \pm 0,1)$	$0 (96 \pm 1)$
	600	α, β, α''	$-1,7 \pm 0,1$	6 ± 1
	700	β, α''	$-1,1 \pm 0,1$	-7 ± 1
	800	α, ω, β	$-0,8 \pm 0,1$	12 ± 1
	900	α, β	$-1,8 \pm 0,1$	6 ± 1

FONTE: O autor.

Nota: *As fases retidas estão, de forma aproximada, na sequência de maior contribuição para os difratogramas.

A fase beta apareceu em todos os difratogramas de TT, enquanto a fase α não foi observada apenas nas amostras Ti25Nb TT700, Ti25Nb TT900 e Ti35Nb TT700. Essa ausência nas amostras de 700 °C pode ter ocorrido como resultado da sua instabilidade nesta temperatura durante o tratamento isotérmico, o que levou à retenção da α'' , enquanto na amostra de 900 °C sua ausência pode ter ocorrido devido à formação da fase ω . Em todas as temperaturas de TT foi apresentada uma possível explicação para as fases formadas utilizando o diagrama de fases e resultados da literatura apresentados na fundamentação teórica.

A fase ω foi observada apenas nas amostras Ti25Nb TT900 e Ti35Nb TT800. Illarionov (2011) observou a formação da fase ω em forma de ‘jangada’, ou seja, precipitados aciculares alinhados muito próximos entre si, para concentrações específicas de ligas de titânio com estabilizadores de β . Isso ocorreu quando a temperatura de início de formação da martensita e a temperatura em que β e ω tem mesma energia livre ($T_{0\omega}$) são similares.

Para a liga Ti-Nb, esta condição ocorre com a quantidade de nióbio em torno de 23%p., de modo que a fase ω formada na amostra Ti25Nb pode ter sido resultado desta competição entre α'' e ω . A α'' formou-se no tratamento em 700 °C possivelmente devido à instabilidade da α durante a fase isotérmica nesta temperatura, próxima de $T_{\alpha+\beta}$, e a ω no tratamento em 900 °C tendo sido formada diretamente da estrutura CCC, com os grãos aumentando de tamanho durante o resfriamento a partir da $T_{0\omega}$. A fase ω observada na amostra Ti35Nb parece ter predominância na rede, devido a esta condição apresentar maior módulo de elasticidade, mas o motivo de não aparecer no difratograma com ângulo rasante de 30 ° não está claro. Uma possibilidade é a formação de regiões da amostra com diferentes quantidades de nióbio, com regiões com menos nióbio favorecendo a formação de α'' e regiões com mais nióbio favorecendo a formação de ω (KOBAYASHI *et al.*, 2014), mas são necessárias investigações futuras para chegar-se a uma conclusão.

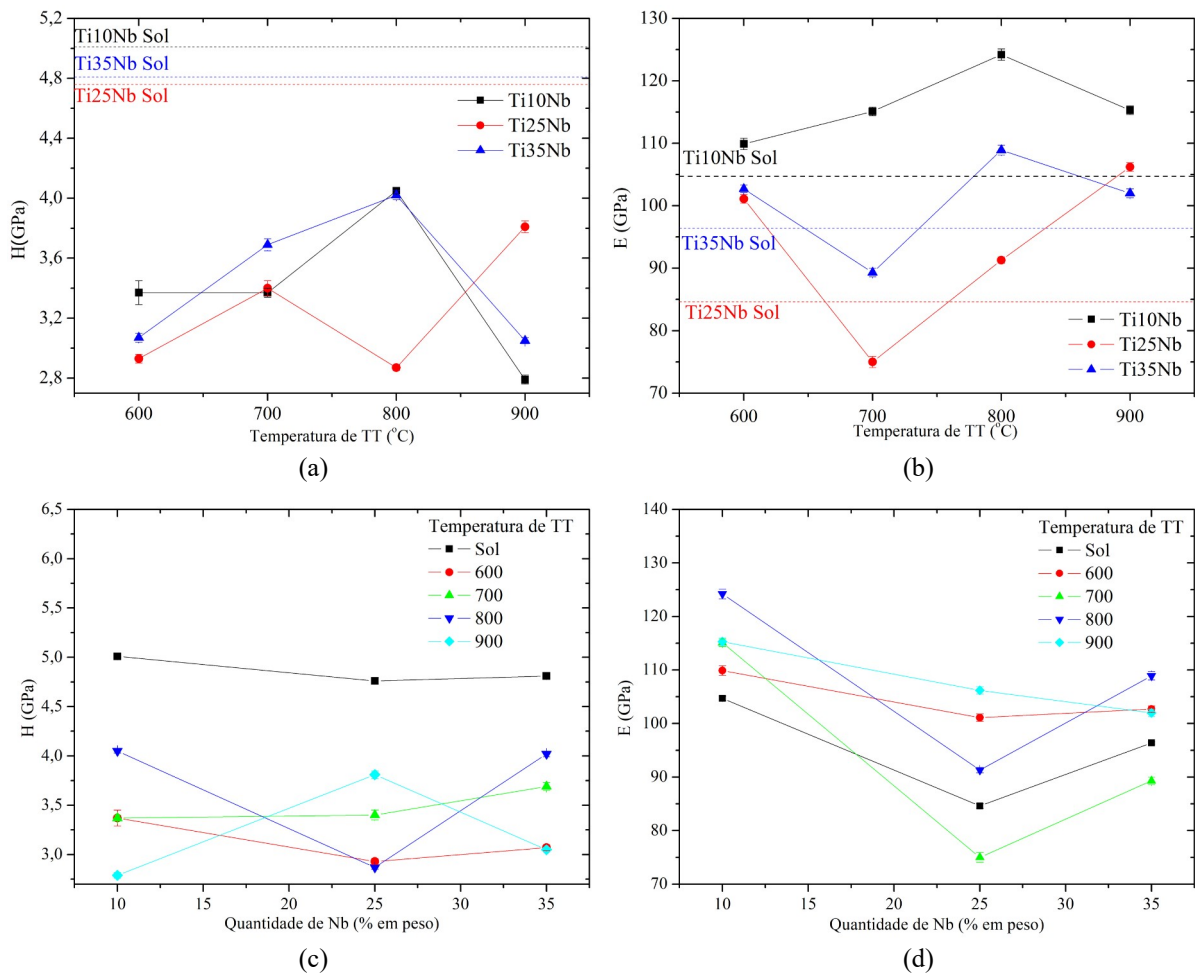
Os valores médios das curvas para H e E em função da temperatura de TT são apresentados na figura 4.13, construída a partir da tabela 4.4, na qual os valores foram obtidos a partir da profundidade de indentação de $\sim 0,2 \mu\text{m}$, de modo a se excluir artificios devidos ao arredondamento da ponta. Pela figura 4.13(a) pode-se observar que o TT resultou na queda da dureza em comparação com a amostra Sol em todas as temperaturas. Isto pode ter ocorrido pelo alívio de tensões na rede devido ao tratamento térmico, pela formação da fase α nos contornos de grão da fase β e a partir de precipitados da fase ω , aumento do tamanho dos grãos da fase α já existentes na amostra antes dos TT e pelas transformações de fase discutidas para cada caso anteriormente, como a decomposição ou retenção de α'' . Pode-se ver também que a maior dureza das amostras Ti25Nb e Ti35Nb foi obtida nas condições onde houve formação da fase ω , em 900 °C e 800 °C, respectivamente.

Tabela 4.4. Valor médio de $H_{TT\text{-médio}}$ e $E_{TT\text{-médio}}$ das amostras Sol e TT em GPa, utilizando os valores a partir de 1,5 μm de profundidade para minimizar a influência do encruamento.

		Sol	TT600	TT700	TT800	TT900
$H_{TT\text{-médio}}$ (GPa)	Ti10Nb	$5,01 \pm 0,02$	$3,37 \pm 0,08$	$3,37 \pm 0,03$	$4,05 \pm 0,02$	$2,79 \pm 0,03$
	Ti25Nb	$4,76 \pm 0,03$	$2,93 \pm 0,03$	$3,40 \pm 0,05$	$2,87 \pm 0,02$	$3,81 \pm 0,04$
	Ti35Nb	$4,81 \pm 0,03$	$3,07 \pm 0,03$	$3,69 \pm 0,04$	$4,02 \pm 0,03$	$3,05 \pm 0,02$
$E_{TT\text{-médio}}$ (GPa)	Ti10Nb	$104,7 \pm 0,4$	$109,9 \pm 0,9$	$115,1 \pm 0,7$	$124,4 \pm 0,9$	$115,3 \pm 0,7$
	Ti25Nb	$84,6 \pm 0,4$	$101,1 \pm 0,7$	$75,0 \pm 0,9$	$91,3 \pm 0,5$	$106,2 \pm 0,7$
	Ti35Nb	$96,4 \pm 0,2$	$102,7 \pm 0,6$	$89,3 \pm 0,7$	$108,9 \pm 0,8$	$102,0 \pm 0,7$

FONTE: O autor.

Figura 4.13. Perfis de (a) dureza, (b) módulo de elasticidade das amostras com TT com diferentes quantidades de nióbio em função da temperatura, (c) dureza e (d) módulo de elasticidade das amostras com TT e Sol em função da composição. Os pontos são os valores médios das curvas apresentadas anteriormente, as linhas conectando os dados experimentais servem apenas como auxílio para a visualização. As linhas tracejadas são os valores médios das amostras solubilizadas.



FONTE: o autor.

Por outro lado, o módulo de elasticidade aumentou após o tratamento térmico, com exceção das amostras Ti25Nb TT700 e Ti35Nb TT700, como pode ser visto na figura 4.13(b). Essas duas amostras tiveram menor módulo de elasticidade devido à ausência da fase α na estrutura e, possivelmente, pela maior presença de α'' observada em comparação com as demais temperaturas. O menor módulo de elasticidade obtido foi da amostra Ti25Nb TT700, de 80 ± 4 GPa. Assim como no gráfico para a dureza, o módulo de elasticidade para Ti25Nb e Ti35Nb foi maior nas condições que permitiram a formação da fase ω . As amostras com 10%p. de nióbio mantiveram valor de E um pouco acima da Sol, mas com variação menor com a temperatura que as demais. Esses resultados apontam que o menor módulo de elasticidade pode ser obtido pelo tratamento térmico de amostras contendo $\alpha+\beta$ na região de fase β , mas em temperaturas próximas de $T_{\alpha+\beta}$. Nessas condições, a instabilidade das fases formadas durante a isotérmica tem influência significativa nas propriedades mecânicas e nas fases retidas na temperatura ambiente após o resfriamento.

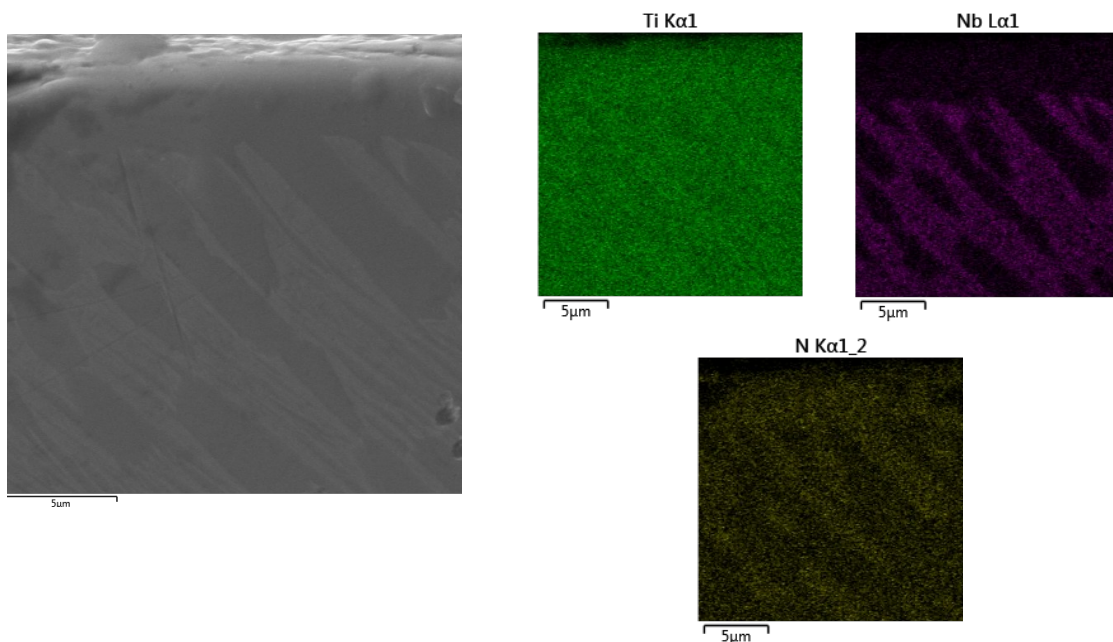
As figuras 4.13 (c) e (d) apresentam a variação das propriedades mecânicas em função da diferente quantidade de nióbio das ligas estudadas. Pode-se observar que a dureza apresenta um comportamento variado entre as diferentes composições, com o tratamento em 800 °C resultando na menor queda em comparação com a solubilizada para as amostras com 10%p. e 35%p. de nióbio e 900 °C para a amostra com 25%p. de nióbio. O módulo de elasticidade apresentou um mínimo nas temperaturas de 700 e 800 °C, assim como na amostra solubilizada, com a liga contendo 25%p. de nióbio. Em 600 °C o módulo foi similar entre Ti25Nb e Ti35Nb, e em 900 °C o módulo foi menor na Ti35Nb que na Ti25Nb. Isso indica que pode haver um deslocamento do mínimo no módulo de elasticidade em direção a maiores concentrações de nióbio após o tratamento térmico. Esse resultado está de acordo com resultados da literatura, onde HANADA *et al.*, (2003), reportaram o aumento no módulo em ligas com 36 e 40%p. de nióbio, atribuindo isto à formação de ω após tratamento em 300 °C por 5 horas.

4. 2 AMOSTRAS NITRETADAS

A figura 4.14 apresenta a imagem feita por MEV e o mapa composicional da seção transversal (perpendicular à superfície nitretada) da amostra Ti10Nb nit92. Pode-se observar que a quantidade de titânio é uniforme, enquanto há variação significativa na quantidade de

nióbio e nitrogênio, indicando a presença de uma fase rica em nióbio, e uma fase rica em nitrogênio cuja morfologia é acicular. Buscaglia *et al.* (1999) e Mayr *et al.* (1997) observaram que os precipitados aciculares formados por nitretação gasosa correspondem a nitretos quando em baixas profundidades, e à fase α em profundidades maiores, com a entrada de nitrogênio na rede promovendo uma alteração gradual entre as fases: $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \text{Ti}_2\text{N} \rightarrow \text{TiN}$. Conforme os autores, esses precipitados aciculares atingem profundidades que variam bastante dependendo da pressão, temperatura da nitretação gasosa e quantidade de nióbio na rede, podendo ir de poucos μm até mais de 100 μm . As temperaturas empregadas nesses trabalhos foram de 1300 °C ou maiores, sendo superiores àquelas empregadas nesta dissertação (≤ 900 °C).

Figura 4.14. Imagem MEV-SE e mapa EDS da composição da seção transversal da amostra Ti10Nb nit 92 com ampliação de 10000x. Os elementos constituintes são titânio, nióbio e nitrogênio, com o elemento e a linha de energia utilizada para detecção indicadas acima dos mapas de elementos. As amostras foram imersas em reagente Kroll.



FONTE: o autor.

Nos difratogramas, que serão apresentados a seguir, são observados nitretos indexados $\delta\text{-(Ti, Nb)N}$ e $\varepsilon\text{-(Ti, Nb)}_2\text{N}$, mas com predominância de titânio, como observado pelo EDS. Além desses, observa-se também a fase α_N (estrutura α rica em nitrogênio observada no mapa EDS) e a fase β , que se refere à região observada no EDS com maior quantidade de nióbio que aquela esperada para a liga. Como o nióbio é estabilizador da fase β

e o nitrogênio da fase α , a diferença na quantidade de nióbio entre as fases observadas deve ser resultado do seu deslocamento para fora dos grãos de fase α , que se torna rica em nitrogênio (α_N), o que também foi observado pela nitretação gasosa realizada por Buscaglia *et al.*, (1999) e Mayr *et al.*, (1997). O mesmo comportamento foi observado no mapa EDS da amostra Ti25Nb nit 92, e a superfície das demais amostras nitretadas também apresentaram precipitados aciculares na imagem de MEV, indicando que houve esta diferença na quantidade de nióbio para todas as amostras nitretadas.

Além do mapa, também foi realizada a análise de EDS pontual na seção transversal. A tabela 4.5 mostra a quantidade dos elementos da amostra Ti10Nb nit92 obtida através do mapa da figura 4.15, e as colunas das fases distintas foi obtida através da análise pontual. O desvio padrão das análises pontuais é alto devido à variação da quantidade dos elementos com a profundidade. Conforme a profundidade aumenta, há menos nitrogênio na estrutura, e a fase β possui menos nióbio próximo à superfície. Pode-se ver que a quantidade de nióbio que falta na fase α_N em comparação com o valor da amostra solubilizada é encontrada na fase β . A quantidade de nitrogênio presente em ambas as fases está de acordo com sua solubilidade que, para o sistema binário Ti-N, é de $\sim 6,4$ %p. para a fase α (ROLIŃSKI, 2016) e $\sim 1,8$ %p. para a fase β (MASSALSKI, 1986).

Tabela 4.5. Quantidade de nióbio da amostra Ti10Nb nit92 obtida por EDS (em %p.). A coluna Sol é referente à amostra solubilizada, mapa é referente aos valores obtidos pelo mapa EDS da figura 4.14 e as colunas α_N e β foram calculados pela análise de EDS pontual.

	Sol	Mapa	α_N	β
Ti	$89,2 \pm 0,2$	$87,8 \pm 0,3$	90 ± 1	83 ± 2
Nb	$10,8 \pm 0,2$	$9,1 \pm 0,2$	$4,1 \pm 0,3$	15 ± 2
N	--	$3,1 \pm 0,3$	5 ± 1	$1,2 \pm 0,3$

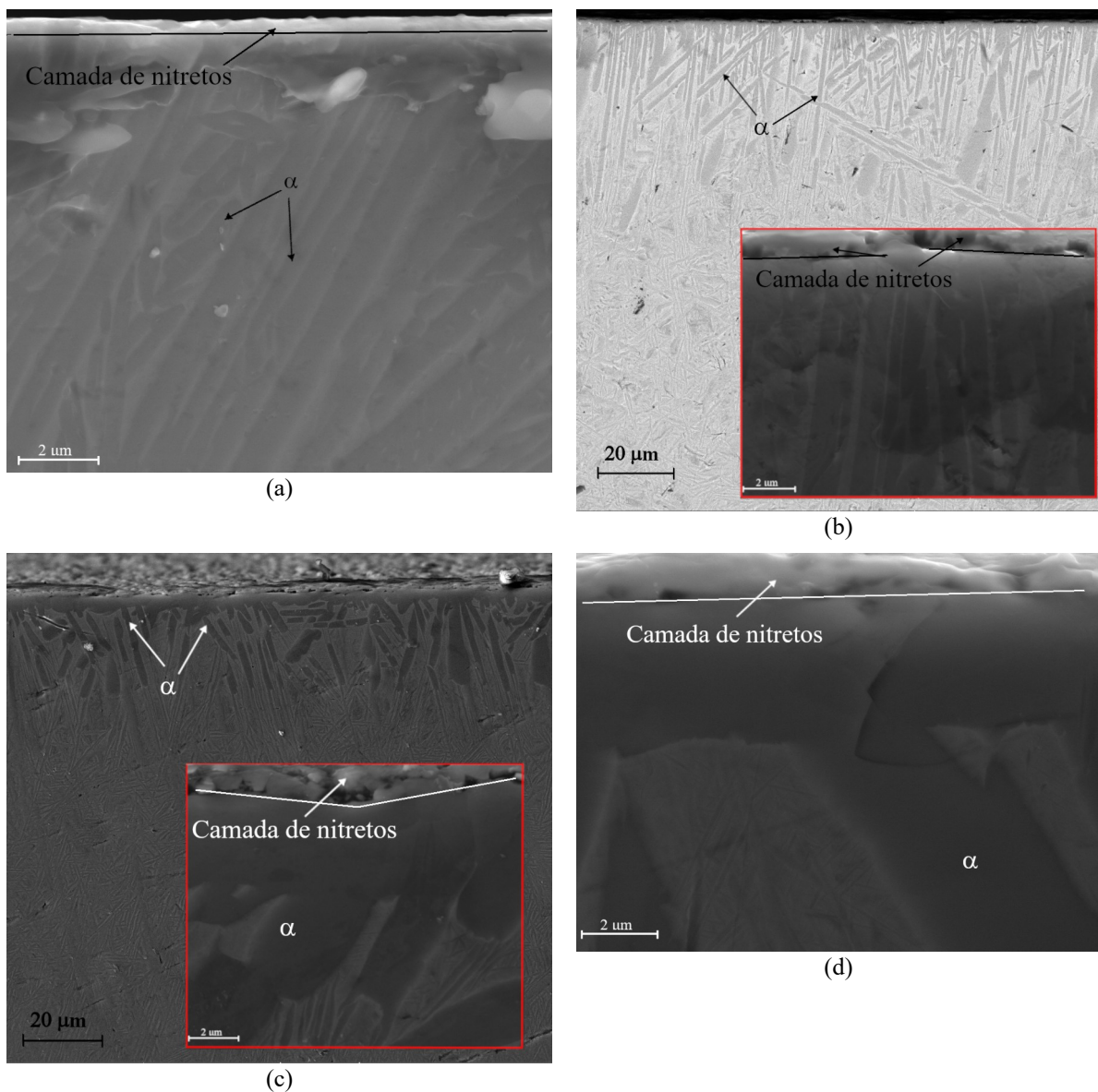
FONTE: O autor.

4.2.1 Ti10Nb nit

A figura 4.15 apresenta imagens de MEV da seção transversal das amostras Ti10Nb nitretadas, onde é possível observar os precipitados aciculares que podem ser da fase α_N em uma matriz de fase β , região mais clara entre os precipitados. Em 800 e 900 °C é observada uma camada de fase α_N , que chega a aproximadamente 4 μm de espessura, abaixo da qual são observadas a fase α_N (região escura) e a fase β (região clara).

Na superfície, pode-se observar uma camada de nitretos cuja espessura é irregular ao longo da superfície da amostra, e varia com a temperatura de nitretação. A espessura aproximada da camada de nitretos em 600 °C é de ~0,3 μm , 700 °C é ~0,5 μm , 800 °C pode passar de 1 μm , mas em algumas regiões pode ser apenas 0,4 μm e 900 °C é de 0,7 μm .

Figura 4.15. Imagem de MEV-SE da amostra (a) Ti10Nb nit 62; (b) Ti10Nb nit 72 (imagem de elétrons retroespalhados (BSE) com escala de 20 μm mostrando a região com precipitados, ampliação de 2 kx); (c) Ti10Nb nit 82 (imagem de elétrons secundários com escala de 20 μm , ampliação de 2 kx); (d) Ti10Nb nit 92. As amostras com escala de 2 μm tem ampliação de 20 kx. As amostras foram imersas em reagente Kroll.

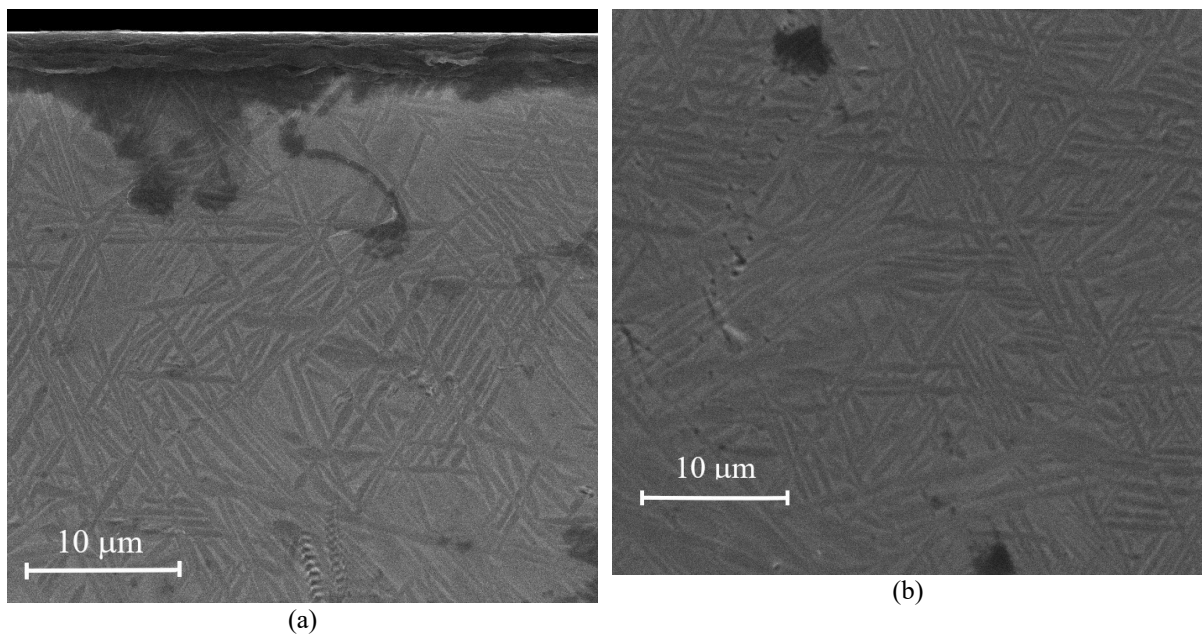


FONTE: o autor.

A figura 4.16 apresenta imagens de MEV da seção transversal da amostra Ti10Nb TT700 para fins de comparação com a estrutura obtida após a nitretação, figura 4.15 (b). São

observadas estruturas aciculares finas de fase α em toda a seção transversal, enquanto na superfície há uma camada que sofreu menos influência do ataque possivelmente por uma amorfização ou encruamento durante o corte e polimento. Pode-se observar que, próximo à superfície e abaixo dos precipitados aciculares maiores, a microestrutura das amostras nitretadas da figura 4.15 (b) é a mesma estrutura da amostra com TT apresentada nas figuras 4.16. Isso indica que a nitretação potencializa o aumento ou a formação dos precipitados aciculares de fase α próximos à superfície, cuja profundidade em que são formados pode chegar a mais de 20 μm , como pode ser visto na figura 4.15 (b).

Figura 4.16. Imagens de MEV-SE da seção transversal da amostra Ti10Nb TT700. (a) Imagem da superfície com ampliação de 5 kx. (b) Imagem do meio da seção transversal com ampliação de 5 kx. As amostras foram imersas em reagente Kroll.



FONTE: o autor.

A profundidade de análise dos difratogramas foi estimada utilizando o algoritmo disponibilizado na internet (X-RAY..., 2021) que utiliza o método proposto por Henke *et al.* (1993), onde se leva em conta o efeito da absorção parcial da radiação pelos átomos da estrutura. O valor obtido pelo algoritmo se refere à profundidade total perpendicular à superfície percorrida pelo feixe incidente para que a intensidade se torne $1/e$ (e é o número de Euler) da intensidade que atinge a superfície. A profundidade efetiva que contribui para os difratogramas é menor que o valor obtido, podendo ser a metade dessa profundidade, para que $1/e$ do feixe incidente seja difratada e observada pelo detector.

A tabela 4.6 mostra os valores obtidos por esse método para os ângulos de incidência utilizados nos difratogramas para uma liga Ti10Nb pura (aproximadamente Ti-5%at. Nb). O aumento na quantidade de nióbio na liga resulta na queda da profundidade percorrida, com as ligas estudadas neste trabalho tendo valores bem similares aos apresentados na tabela. A presença da camada de nitretos na superfície também resultará em alguma variação desses valores, de modo que a profundidade estimada serve apenas como uma referência da região analisada.

Tabela 4.6. Profundidade de análise dos difratogramas considerando a liga sem nitrogênio obtido pelo algoritmo disponibilizado na internet (XRAY ..., 2021). Para as outras composições utilizadas neste trabalho a profundidade de análise efetiva diminui em, no máximo, 0,3 μm .

Ângulo de incidência	Ti-5%at. Nb Profundidade (μm)
2	0,17
5	0,45
10	0,89
20	1,76
30	2,60

FONTE: O autor.

Através dos difratogramas da figura 4.17 (a) foram observados os nitretos δ – (Ti, Nb)N e ε – (Ti, Nb)₂N (estrutura tetragonal, grupo de espaço $P4_2/mnm$) e a fase α_N . Na amostra solubilizada, o pico em $\sim 40^\circ$ é devido à proximidade entre os picos de α e α'' nesta posição, enquanto nas nitretadas é devido a contribuição do α_N e α , havendo clara separação entre as duas fases na amostra nitretada em 900°C . A figura 4.17 (b) mostra os picos desta posição com as posições utilizadas como referências marcadas com uma linha vertical para as fases α , α_N e ε . Pode-se observar que em 800°C o pico de α_N desloca-se para a esquerda pelo aumento na quantidade de nitrogênio nesta fase. Em 900°C pode-se ver que há contribuição do pico nas posições esperadas de α , α_N e à esquerda de α_N , que deve ser devido a maior quantidade de nitrogênio contida na rede nesta temperatura em comparação às demais. Em 600°C os picos de nitretos tiveram pouca contribuição no DRX em 30° , mas foram observados em ângulos de incidência menores (apêndice D).

Pela figura 4.17 (c) pode-se observar que a superfície da amostra Ti10Nb nit92 é formada apenas pelos nitretos δ e ε , já que com o ângulo de incidência de 2° não observa-se os picos da fase α_N , e, conforme o ângulo de incidência aumenta, os picos de nitretos

diminuem de intensidade, havendo maior contribuição da fase α_N . Além disso, apenas com 30 ° de incidência é observado um “ombro” à direita dos picos de α_N , que deve aparecer pela presença da fase α sem (ou com muito pouco) nitrogênio.

Figura 4.17. Difratogramas das amostras Ti10Nb nit: (a) ângulo de incidência de 30 ° para as quatro temperaturas de nitretação; (b) ângulo de incidência de 2, 5, 10, 20 e 30 ° para a amostra Ti10Nb nit 92; (c) ampliação do pico em torno de 40 ° da figura (a), indicando as posições esperadas das fases α , α_N e ϵ . α – estrutura hexagonal compacta; α_N – estrutura α rica em nitrogênio; ϵ – $(Ti, Nb)_2N$ com estrutura tetragonal, δ – $(Ti, Nb)N$, estrutura cúbica de face centrada. As fichas de difração de pó utilizadas para a indexação dessas fases estão indicadas na figura.

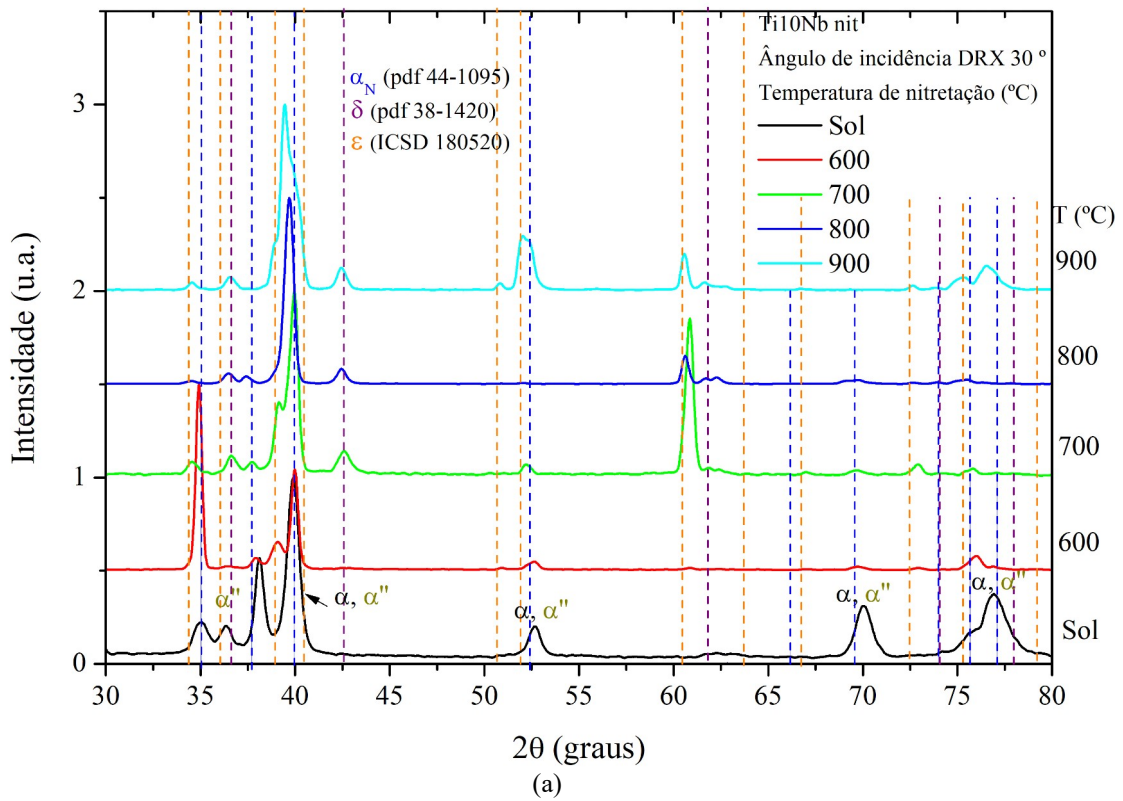
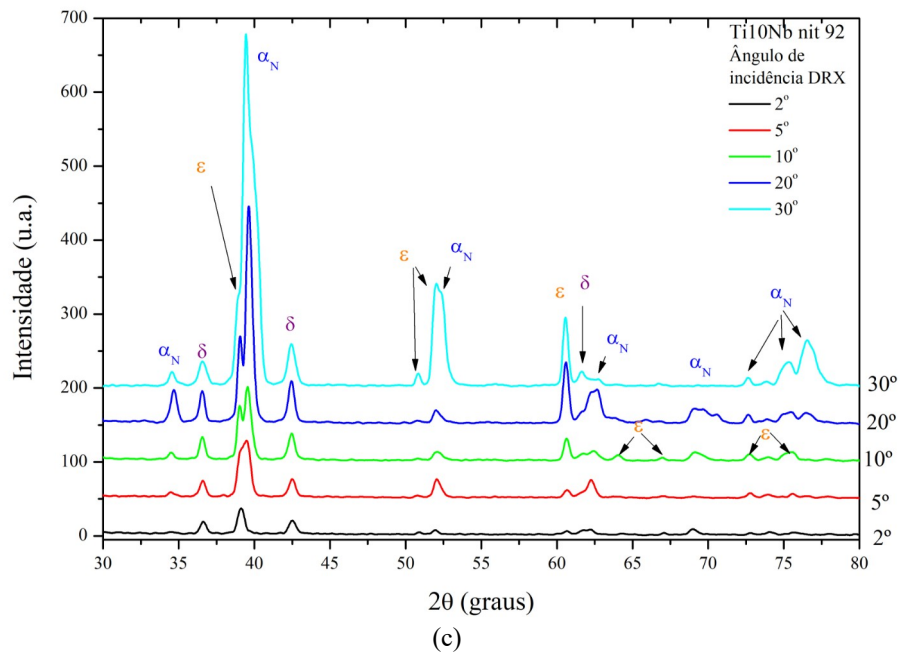
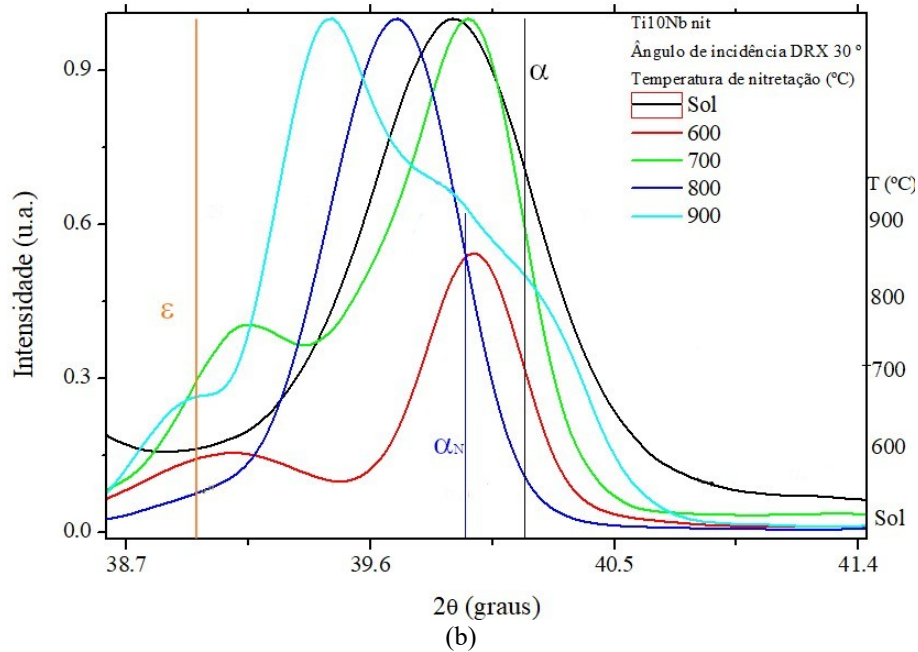


Figura 4.17 (continuação)

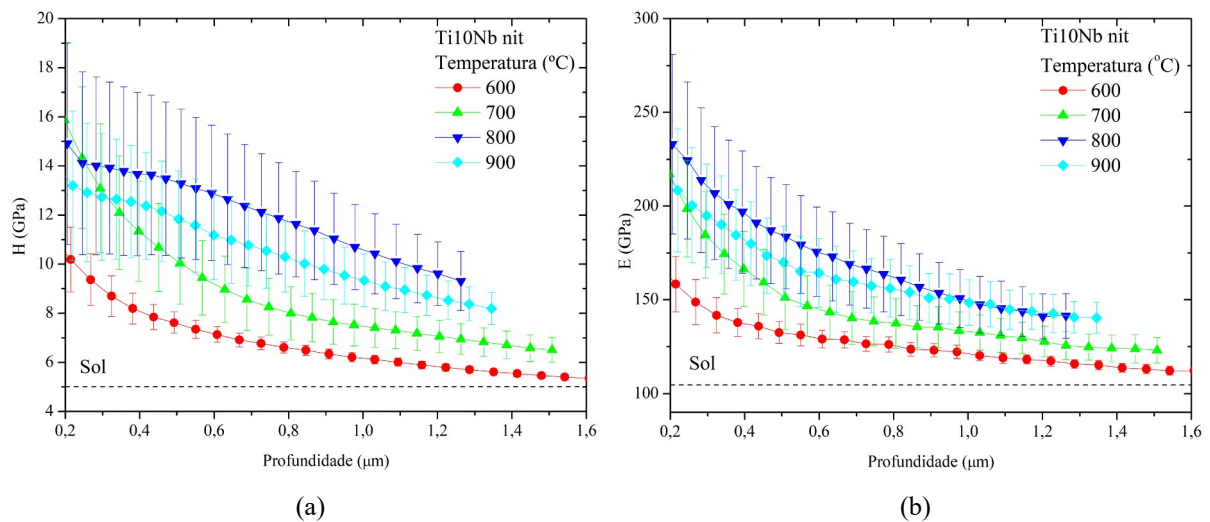


FONTE: O autor.

As propriedades mecânicas destas amostras estão ilustradas na figura 4.18 (a) e (b). As barras de erro são grandes devido à alta rugosidade típica de superfícies nitretadas por plasma DC. O perfil é decrescente devido à camada de nitretos formada, que possui maior dureza e módulo de elasticidade que a liga TiNb de forma que, conforme a profundidade aumenta, a contribuição da camada de nitretos para o valor global diminui e o perfil se

aproxima dos valores do substrato. O platô de dureza, que corresponde a 10 % da espessura da camada externa (SAHA; NIX, 2002), como observado nas condições 800 e 900 °C, é devido à camada de nitretos suportada por uma espessa camada de α_N . Nesses casos, a extensão dos platôs é semelhante ($\sim 0,4 \mu\text{m}$), o que está de acordo com a espessura da camada de nitretos e fase α_N observada nas figuras 4.16. O mesmo não ocorre para o módulo de elasticidade, pois o campo de deformações elásticas apresenta alcance muito superior, sob ação do indentador, que o campo de deformações plásticas (SAHA; NIX, 2002).

Figura 4.18. Perfis de (a) dureza e (b) módulo de elasticidade das amostras Ti10Nb nit.



FONTE: o autor.

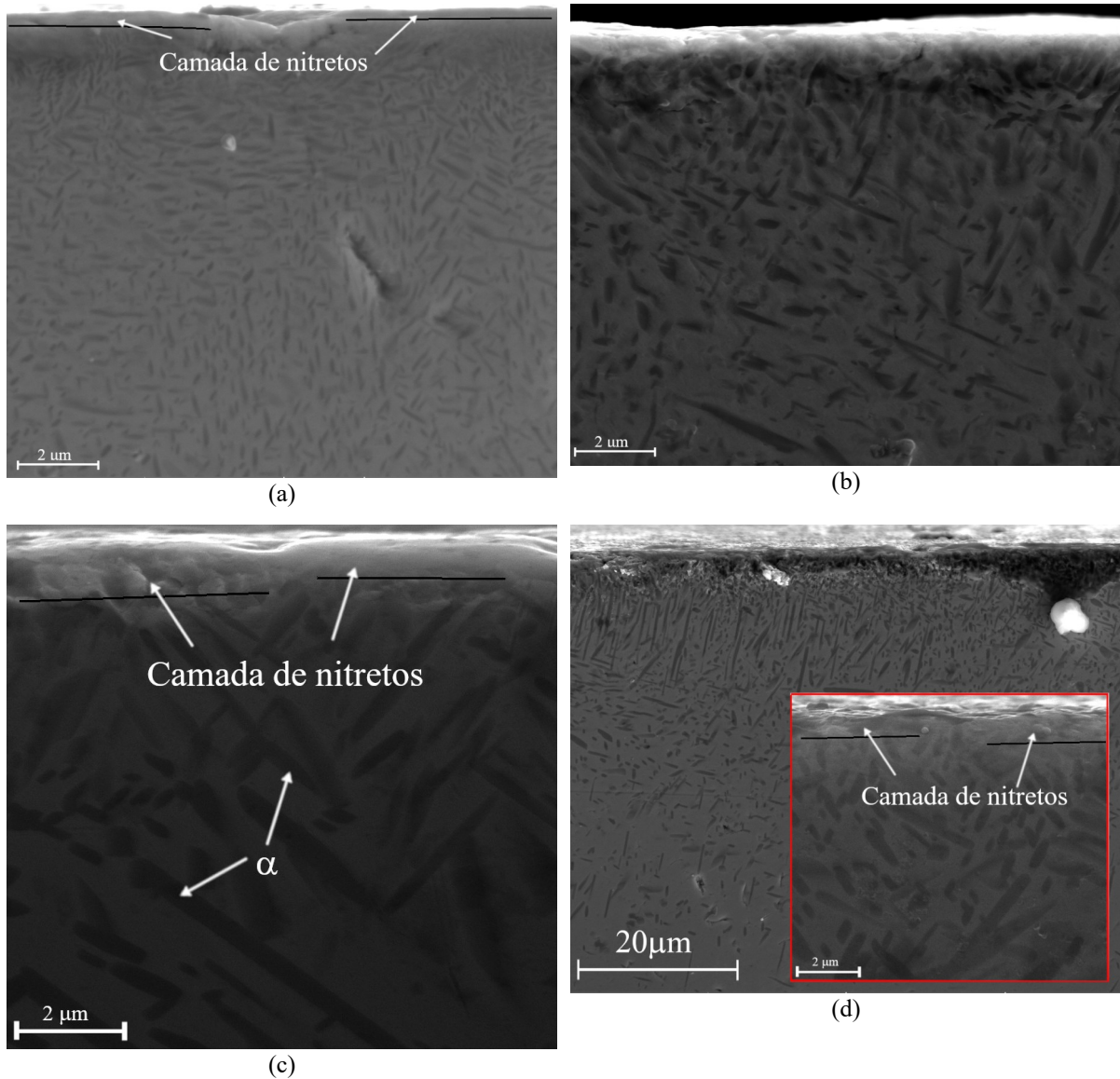
Em 600 °C a amostra teve um aumento menor em relação à solubilizada que nas outras três temperaturas de nitretação devido à camada menos espessa e com menor presença de nitretos, como observado nos difratogramas. As amostras nitretadas em 800 e 900 °C apresentaram maior dureza e módulo de elasticidade, com valores similares entre si. A amostra nitretada em 700 °C apresentou valores similares às 800 e 900 °C em profundidades pequenas, mas que caiu mais rapidamente, indicando que a camada formada foi similar nas três temperaturas, mas de menor espessura em 700 °C. Isso está de acordo com os difratogramas com ângulo rasante (apêndices D, E, F e figura 4.17 (b)), onde pode-se ver que em 700 °C, em profundidades até $\sim 0,2 \mu\text{m}$ (ângulo de incidência de 2 °), a camada observada é de ϵ e δ , com mais contribuição da primeira, enquanto para 800 (apêndices E) e 900 (figura 4.17 (b)) a camada ainda contém essas duas fases, mas com maior contribuição de δ que em 700 °C. Isso pode ter ocorrido devido as duas maiores temperaturas estarem na região da fase

β do diagrama de fases. Esta fase, ainda que apresente menor solubilidade de nitrogênio, possui maior difusão (D_0 , coeficiente de difusão máximo, e Q , energia de ativação, são, respectivamente, $1,5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ e $1,84 \times 10^5 \text{ J/mol}$ para a fase α e $1,6 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ e $1,54 \times 10^5 \text{ J/mol}$ para a fase β), permitindo a entrada de mais nitrogênio na superfície, resultando no aumento da dureza em profundidades maiores (XU *et al.*, 2001).

4.2.2 Ti25Nb nit

A figura 4.19 mostra as imagens de MEV das amostras Ti25Nb nit. Pode-se observar precipitados aciculares, podendo ser atribuídos aos nitretos δ e ϵ , próximos à superfície, e α_N e α abaixo deles em uma matriz homogênea de fase β . Assim como nas amostras Ti10Nb, os precipitados aciculares crescem conforme a temperatura de nitretação aumenta. Diferentemente da Ti10Nb, não há neste caso a formação de uma camada homogênea de fase α_N significativa, sendo possível observar os precipitados até regiões bem próximas à superfície. As espessuras aproximadas das camadas de nitretos foram: 600 °C – 0,2 μm ; 700 °C – 0,3 μm ; 800 °C – 0,5 μm ; e 900 °C – 0,7 μm .

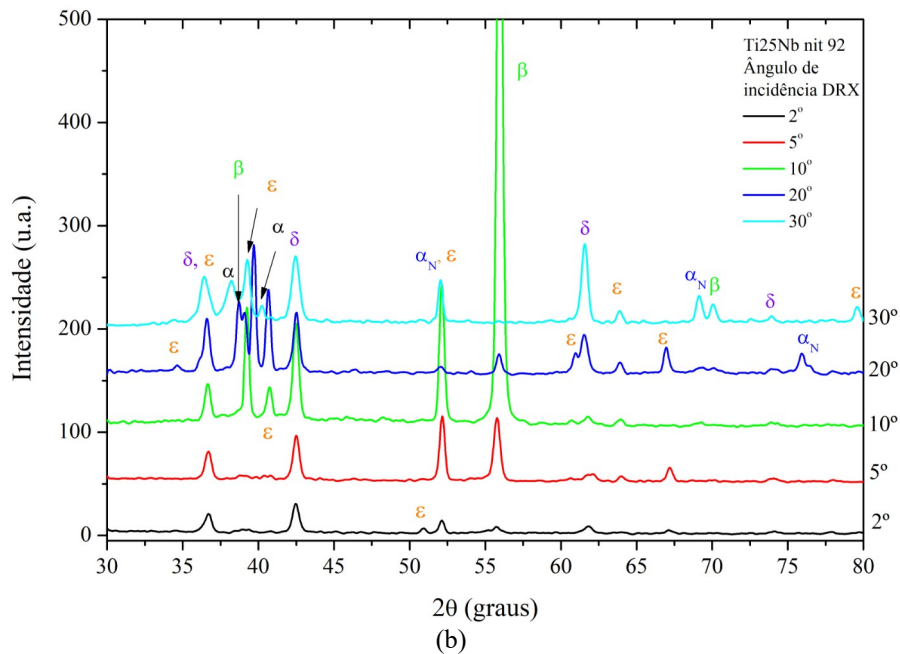
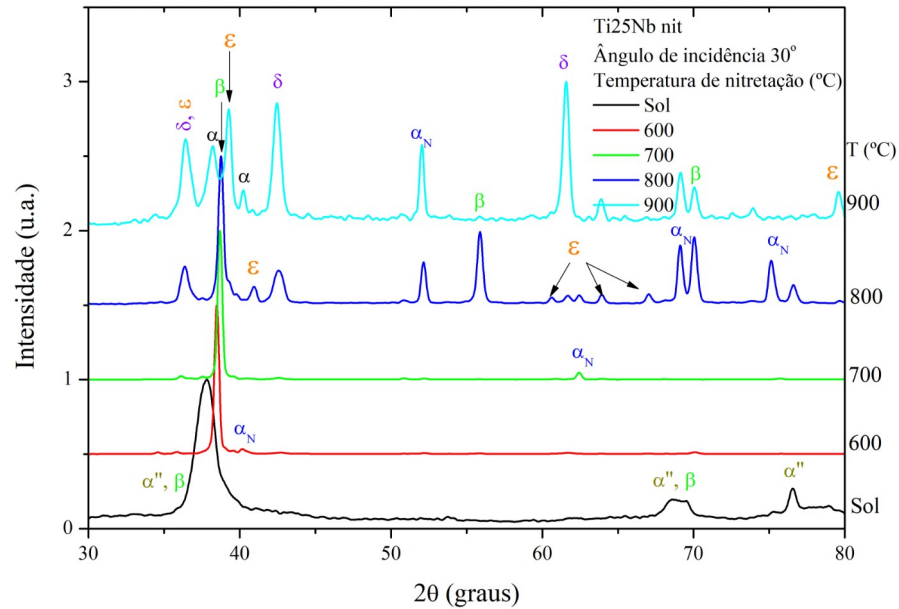
Figura 4.19. Imagem de MEV-SE da amostra (a) Ti25Nb nit 62, (b) Ti25Nb nit 72, (c) Ti25Nb nit 82 e (d) Ti25Nb nit 92 (imagem de elétrons secundários com escala de 20 μm , ampliação de 4 kx). Ampliação de 20 kx. As amostras foram imersas em reagente Kroll.



FONTE: o autor.

Os difratogramas das amostras Ti25Nb nit são apresentados na figura 4.20 (a). Em 600 e 700 $^{\circ}\text{C}$ são observadas apenas as fases α_{N} e β , com picos de nitretos muito pequenos, mas que podem ser vistos em ângulos de incidência menores (apêndices G e H), com a contribuição da fase α_{N} e dos nitretos δ e ϵ tornando-se significativa a partir de 800 $^{\circ}\text{C}$.

Figura 4.20. Difratogramas das amostras Ti25Nb nit: (a) ângulo de incidência de 30° para as quatro temperaturas de nitretação; (b) ângulo de incidência de 2, 5, 10, 20 e 30° para a amostra Ti25Nb nit 92. α – estrutura hexagonal compacta; α_N – estrutura α rica em nitrogênio; β – estrutura cúbica de corpo centrado; α'' – estrutura ortorrômbica; δ – (Ti, Nb)N, estrutura cúbica de face centrada; ε – (Ti, Nb)₂N com estrutura tetragonal.



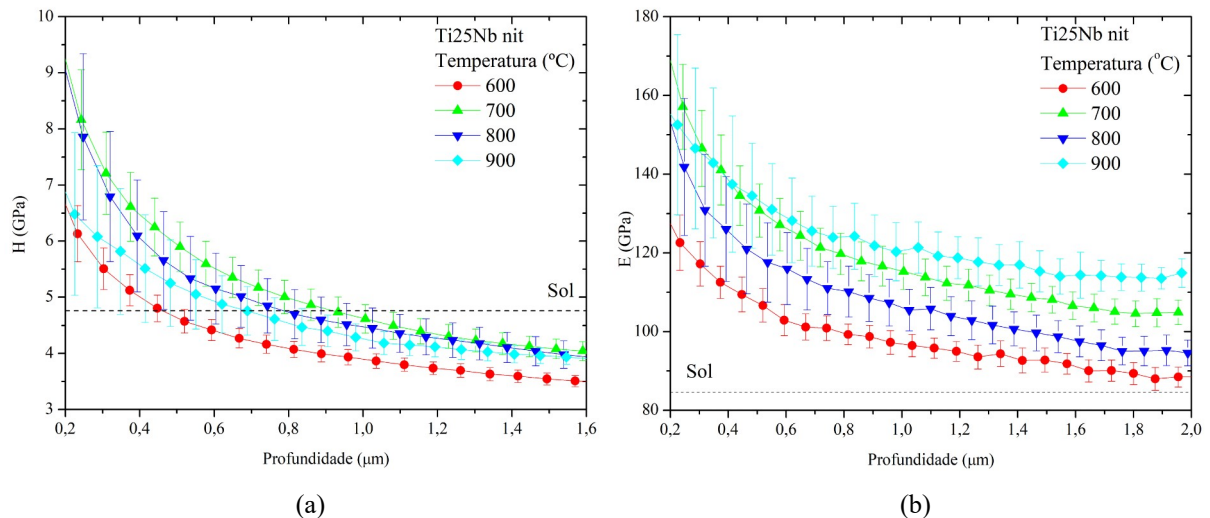
FONTE: o autor

Na figura 4.20 (b) está o difratograma da amostra Ti25Nb nit92 com variação do ângulo de incidência. É possível ver que em 2 ° são observados nitretos e a fase β . Com o aumento do ângulo de incidência, são encontradas estas fases, aparecendo também a fase α_N e,

com ângulo de incidência de 30° , também foram observados picos de fase α . A diferença entre o difratograma de 10° e os demais pode ser devido à mudança na região em que o raio X atinge a superfície com a alteração do ângulo de incidência, captando informações de profundidades maiores conforme o ângulo de incidência aumenta, mas com menor seção superficial iluminada pelo feixe.

Os perfis de H e E são apresentados na figura 4.21. A dureza apresentou valores similares para as quatro temperaturas, sendo maior que a solubilizada em profundidades pequenas devido à formação de uma camada fina de nitretos. Diferentemente das amostras Ti10Nb nit 82 e 92, que apresentavam um platô na dureza devido à maior camada de nitretos suportada por uma espessa camada de α_N e α , as amostras Ti25Nb nit não apresentaram o platô. Isso está de acordo com a ausência de uma camada homogênea de α_N nas quatro temperaturas de nitretação na liga Ti25Nb.

Figura 4.21. Perfis de (a) dureza e (b) módulo de elasticidade das amostras Ti25Nb nit.



FONTE: o autor.

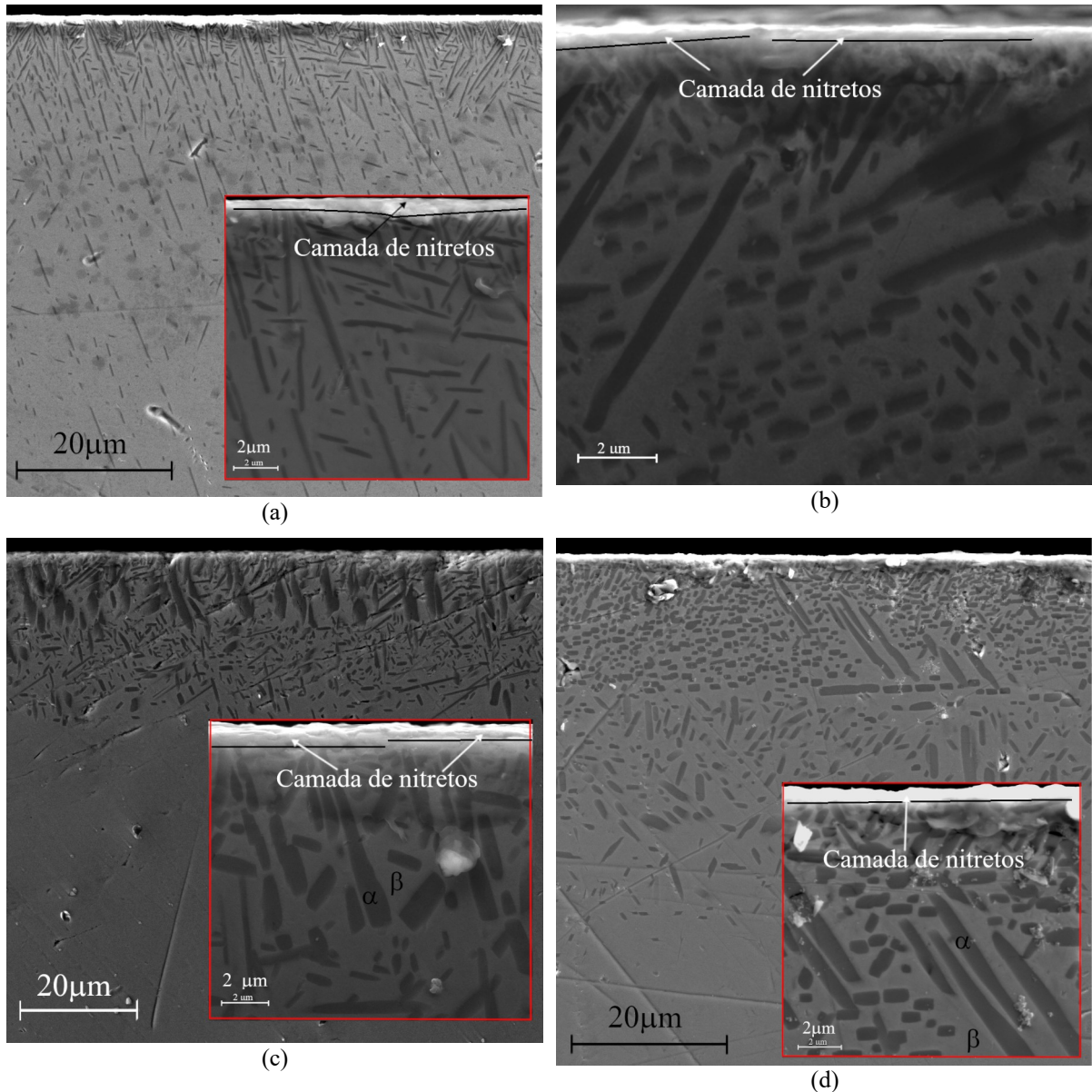
O módulo de elasticidade da figura 4.21 (b) aumentou em comparação com a amostra solubilizada, com a nitretação em 600 °C tendo o menor valor por apresentar menor formação de nitretos e precipitados mais finos em comparação com as outras temperaturas. Ele é similar nas demais temperaturas como consequência da estrutura similar apresentada pelas imagens de MEV e pelos difratogramas, com a fase β sendo a principal fase presente e precipitados aciculares de fase α_N abaixo de precipitados aciculares de nitretos espalhados

abaixo de uma camada fina de nitretos que aumenta com a temperatura e não chega a 1 μm de espessura.

4.2.3 Ti35Nb nit

As imagens das amostras Ti35Nb nit são apresentadas nas figuras 4.22. De forma similar com as amostras com menos nióbio nitretadas, os precipitados parecem crescer com aumento da temperatura, com 800 e 900 °C resultando em precipitados de tamanho parecidos e em 600 °C apenas precipitados aciculares, assim como os observados nas amostras Ti25Nb. A partir da amostra de 700 °C são observados precipitados ‘retangulares’ além dos aciculares, que devem ter se formado como resultado da nitretação na região de fase β , visto que T_{β} para esta quantidade de nióbio é ~ 630 °C. Esses precipitados podem ser a fase α formada a partir da β durante a nitretação, enquanto que os aciculares seriam a fase α que se formou pela solubilização. O aumento da temperatura de nitretação também aumenta a densidade dos precipitados próximo à superfície. A espessura aproximada da camada de nitretos foi: 600 °C – 0,2 μm ; 700 °C – 0,3 μm ; 800 °C – 0,3 μm ; 900 °C – 0,54 μm . Assim como na Ti25Nb, não foi observada a formação de uma camada de α_N homogênea abaixo da camada de nitretos.

Figura 4.22. Imagem de MEV-SE da amostra (a) Ti35Nb nit 62 (imagem de elétrons secundários com escala de 20 μm , ampliação de 4 kx), (b) Ti35Nb nit 72, (c) Ti35Nb nit 82 (imagem de elétrons secundários com escala de 20 μm , ampliação de 3 kx) e (d) Ti35Nb nit 92 (imagem de elétrons secundários com escala de 20 μm , ampliação de 4 kx). Ampliação de 20 kx. As amostras foram imersas em reagente Kroll.

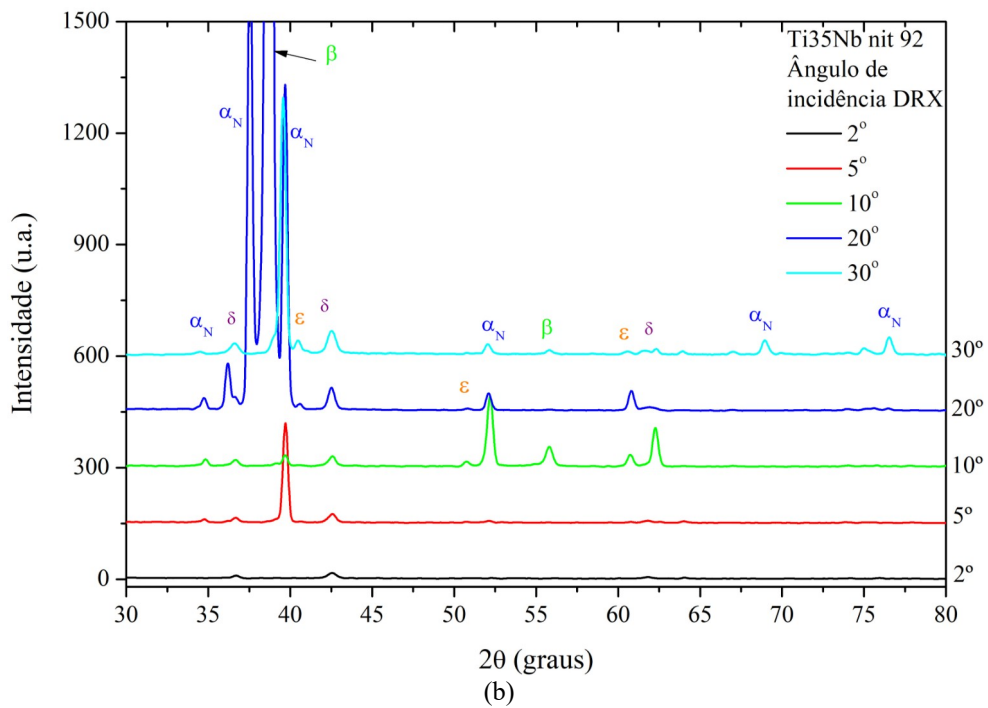
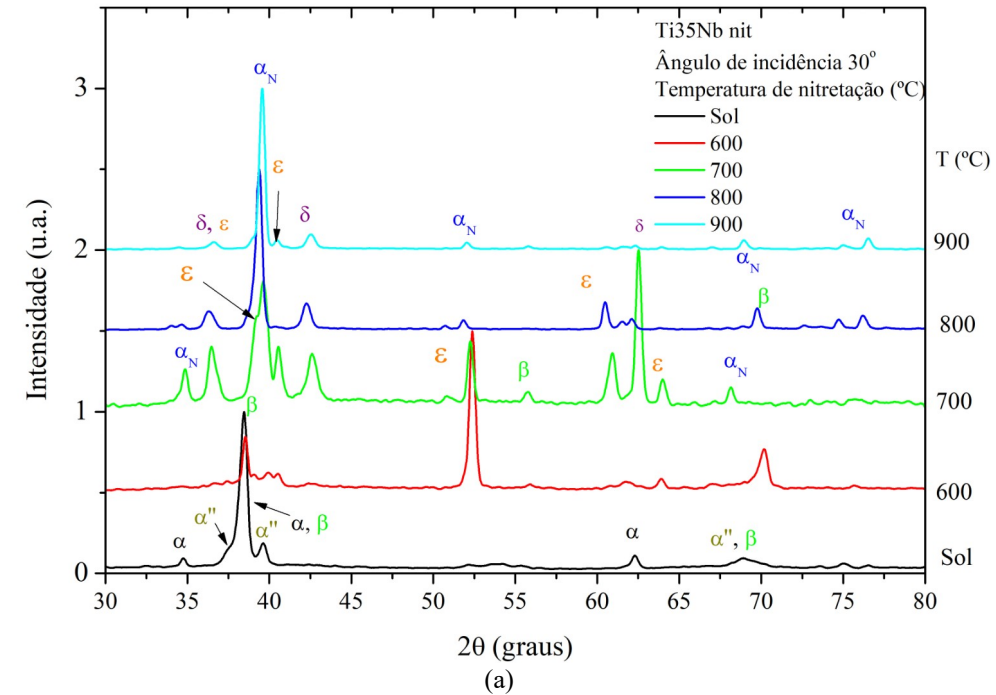


FONTE: o autor.

No difratograma da figura 4.23 (a) observa-se que, de forma aproximada, os picos da fase β diminuem com o aumento da temperatura de nitretação, estando quase ausentes na amostra de 900 $^{\circ}\text{C}$. Isto pode ter ocorrido devido ao aumento no tamanho dos precipitados de α_{N} e no número de precipitados por volume próximo à superfície nitretada observados pelas imagens de MEV, que resulta em menos contribuição da fase β na profundidade analisada pelo DRX. As demais fases, α_{N} e nitretos δ e ϵ , aparecem em todas as temperaturas. Em

particular, a amostra de 700 °C apresentou maior contribuição de nitretos.

Figura 4.23. Difratogramas das amostras Ti35Nb nit: (a) ângulo de incidência de 30 ° para as quatro temperaturas de nitretação; (b) ângulo de incidência de 2, 5, 10, 20 e 30 ° para a amostra Ti35Nb nit 92. α – estrutura hexagonal compacta; α_N – estrutura α rica em nitrogênio; β – estrutura cúbica de corpo centrado; α'' – estrutura ortorrômbica; δ – (Ti, Nb)N, estrutura cúbica de face centrada; ε – (Ti, Nb)₂N, estrutura tetragonal.



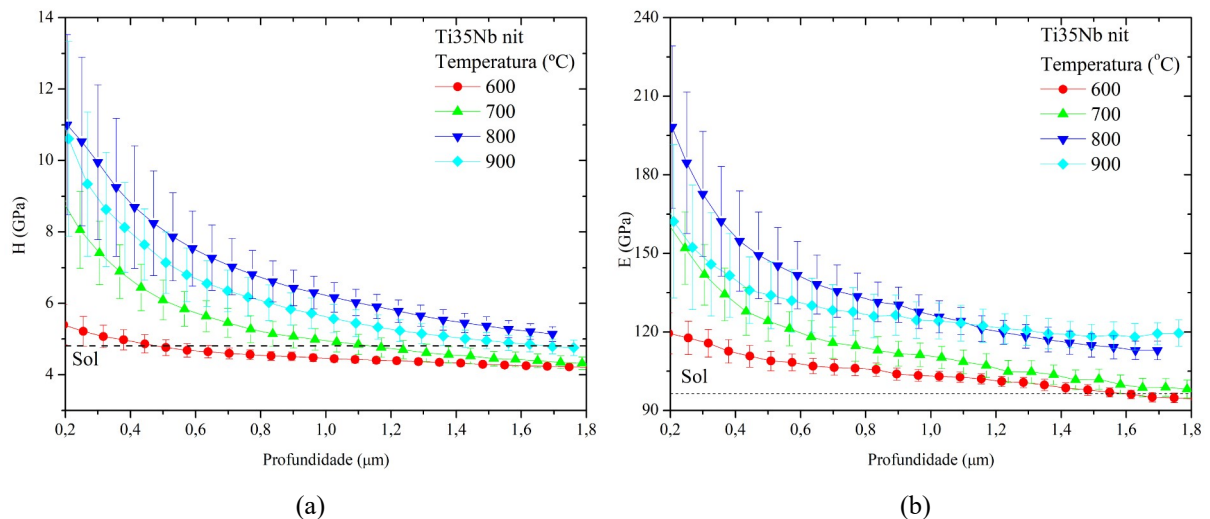
FONTE: o autor.

Uma hipótese para explicar esse favorecimento é que precipitados da fase α que possam ainda estar presentes no decorrer da nitretação em 700 °C proporcionem maior retenção de nitrogênio pela sua maior solubilidade na fase α em relação à β . Então, devido à temperatura estar acima da T_β (~630 °C para Ti35Nb) esses precipitados dissolvem na estrutura β , potencializando a difusão de nitrogênio na estrutura, uma vez que esta estrutura tem menor solubilidade, mas maior coeficiente de difusão. Esse nitrogênio, finalmente, deve se espalhar pela rede como solução sólida na estrutura β ou se aglomerar em grãos de α , aumentando sua estabilidade devido à potencialidade do nitrogênio em estabilizar esta fase.

Na figura 4.23(b) está o difratograma da amostra Ti35Nb nit 92 para diferentes ângulos de incidência. Pode-se observar que, em 2°, há apenas nitretos, enquanto para os demais ângulos, com exceção de 20°, a fase α_N é a predominante. Em 20° é observado o pico da fase β com maior intensidade, o que está de acordo com a ideia de regiões diferentes apresentando concentração de precipitados diferentes.

As propriedades mecânicas das amostras Ti35Nb nit são apresentadas nas figuras 4.24. A dureza da amostra Ti35Nb nit 62 ficou próxima à dureza da amostra solubilizada, enquanto as demais tiveram uma curva decrescente, chegando até um valor próximo ao da Ti35Nb Sol, com o mesmo comportamento sendo observado para o módulo de elasticidade. Também não foram observados platôs nos perfis de dureza, o que está de acordo com a espessura da camada de nitretos observada (cerca de 0,5 μm em 900 °C), e a ausência da camada de α_N abaixo da camada de nitretos como observada na Ti10Nb.

Figura 4.24. Perfis de (a) dureza e (b) módulo de elasticidade das amostras Ti35Nb nit.



FONTE: o autor.

Tabela 4.7. Sumário dos resultados obtidos para as amostras BF, Sol e nit. São indicadas as temperaturas aproximadas, obtidas pelo diagrama de fases da figura 2.1: M_s , do início da transformação martensítica, $T_{0\omega}$, temperatura em que as fases β e ω tem mesma energia livre, e $T_{\alpha+\beta/\beta}$, temperatura de transição da região de fases $\alpha+\beta$ para β . As linhas de cor azul se referem à nitretação realizada na região $\alpha+\beta$ enquanto as linhas verdes à nit realizada na região de fase β .

	Temperatura de nit (°C)	Fases obtidas após a nitretação*	Dureza na profundidade de 0,2 μm (GPa)	Módulo de elasticidade na profundidade de 0,2 μm (GPa)	Espessura aproximada da camada de nitretos (μm)
Ti10Nb $M_s \approx 710^\circ\text{C}$ $T_{0\omega} \approx 485^\circ\text{C}$ $T_{\alpha+\beta/\beta} \approx 790^\circ\text{C}$	BF	α	$3,3 \pm 0,2$	130 ± 6	-
	Sol	α, α''	$5,1 \pm 0,1$	109 ± 3	-
	600	α_N, ε	10 ± 1	160 ± 20	0,3
	700	$\alpha_N, \varepsilon, \delta$	16 ± 3	220 ± 30	0,5
	800	$\alpha_N, \varepsilon, \delta$	15 ± 4	230 ± 50	1,1
	900	$\alpha_N, \varepsilon, \delta, \alpha$	13 ± 3	210 ± 30	0,7
Ti25Nb $M_s \approx 415^\circ\text{C}$ $T_{0\omega} \approx 415^\circ\text{C}$ $T_{\alpha+\beta/\beta} \approx 680^\circ\text{C}$	BF	α, β	$3,4 \pm 0,1$	112 ± 4	-
	Sol	α'', β	$5,1 \pm 0,1$	87 ± 2	-
	600	β, α_N	6 ± 1	120 ± 10	0,2
	700	β, α_N	8 ± 1	160 ± 10	0,3
	800	$\beta, \alpha_N, \delta, \varepsilon$	9 ± 2	160 ± 20	0,5
	900	$\delta, \varepsilon, \alpha_N, \beta, \alpha$	6 ± 1	150 ± 20	0,8
Ti35Nb $M_s \approx 180^\circ\text{C}$ $T_{0\omega} \approx 310^\circ\text{C}$ $T_{\alpha+\beta/\beta} \approx 630^\circ\text{C}$	BF	β, α''	$4,26 \pm 0,1$	119 ± 4	-
	Sol	β, α, α''	$5,4 \pm 0,2$	102 ± 3	-
	600	$\alpha_N, \beta, \delta/\varepsilon$	5 ± 1	120 ± 10	0,2
	700	$\delta, \alpha_N, \varepsilon, \beta$	9 ± 1	160 ± 20	0,3
	800	$\alpha_N, \delta/\varepsilon, \beta$	11 ± 2	200 ± 30	0,3
	900	$\alpha_N, \delta/\varepsilon, \beta$	11 ± 3	160 ± 30	0,5

FONTE: O autor.

Nota: *As fases retidas estão, de forma aproximada, na sequência de maior contribuição para os diagramas.

4.3 COMPARAÇÃO ENTRE NITRETAÇÃO E TRATAMENTO TÉRMICO

Através das fases presentes nos difratogramas das amostras TT e nit, pode-se observar que a presença de nitrogênio interfere com a formação de α'' e ω , o que está de acordo com a literatura (WENG *et al.*, 2019). Como o nitrogênio é estabilizador da fase α , sua presença favorece sua formação em detrimento das fases α'' e ω que estavam presentes após o TT nas amostras sem contato com o nitrogênio. Consequentemente, as propriedades mecânicas da superfície das amostras com TT que dependiam principalmente da presença, morfologia e quantidade da fase α na estrutura passam a depender da espessura da camada de

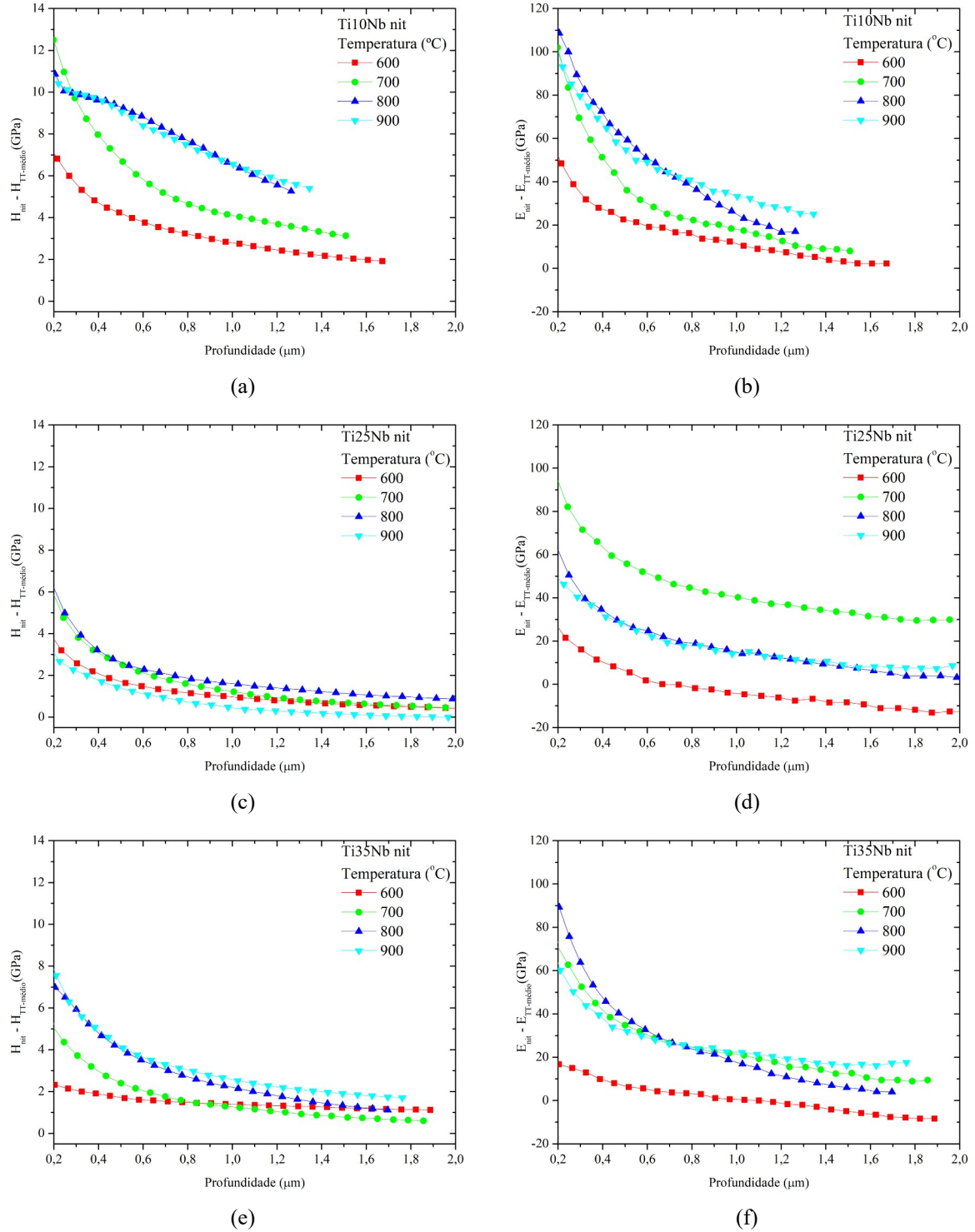
nitretos e da morfologia da região contendo precipitados de fase α_N na matriz β . Nas amostras Ti10Nb nitretadas não foram observados picos da fase β , que apareceram após o TT, o que pode, também, ser atribuído ao caráter estabilizador da fase α do nitrogênio e à formação de uma camada homogênea de α_N abaixo da camada de nitretos.

As camadas formadas pela nitretação variaram em função da temperatura de nitretação e da composição da liga. A partir dos difratogramas com ângulo de incidência variando (apêndices D – L) das amostras nitretadas, foi observado que nas amostras com 10 %p. de nióbio houve a formação de uma camada fina apenas de nitretos a partir de 700 °C, enquanto a nitretada em 600 °C possuía a fase α_N mesmo na região observada pelos difratogramas com incidência de 2 °, de modo que a camada de nitretos medida ($\sim 0,3\mu\text{m}$) deveria ter contribuição desta fase (α_N) mesmo em profundidades de $\sim 0,2\mu\text{m}$.

As amostras Ti25Nb nit tiveram contribuição da fase β ou α_N em todas as temperaturas, enquanto a amostra Ti35Nb nit teve uma camada de nitretos formada em 700 e 900 °C. A ausência de uma camada de nitretos pura na amostra Ti25Nb pode ter ocorrido devido à ausência de fase α na amostra solubilizada, enquanto em 600 °C para as três quantidades de nióbio a quantidade de nitrogênio entrando na superfície não é suficiente para transformar completamente a superfície, na profundidade de $\sim 0,2\mu\text{m}$, em uma camada de nitretos (δ ou ϵ). Na amostra Ti35Nb nit82 a ausência da camada pura de nitretos pode estar relacionada à omissão da fase ω que foi observada após tratamento térmico em 800 °C.

Para comparar efetivamente o efeito da temperatura nas propriedades mecânicas, o valor médio de H e E das amostras TT apresentado na tabela 4.4 foi subtraído dos perfis das amostras nitretadas (em mesma temperatura) apresentadas na seção anterior, obtendo assim as figuras 4.25. Não foram calculadas as barras de erro, mas deve-se ter em mente que elas são significativas (vide os perfis de propriedades mecânicas apresentados na seção anterior), de modo que os gráficos apresentados aqui servem como uma indicação do comportamento dessas propriedades. Para as amostras Ti10Nb, figuras 4.25 (a) e (b), o aumento de temperatura de nitretação é proporcional ao aumento em H e E , com os tratamentos em 800 e 900 °C resultando no maior aumento e de magnitude similar.

Figura 4.25. Perfis de dureza (a, c, e) e módulo de elasticidade (b, d, f) subtraindo o valor médio das amostras TT ($H_{TT\text{-médio}}$ e $E_{TT\text{-médio}}$) da curva nitretada de mesma temperatura (H_{nit} e E_{nit}). A quantidade de nióbio das ligas estão indicadas na legenda dos gráficos, (a), (b) Ti10Nb, (c),(d) Ti25Nb e (e),(f) Ti35Nb



FONTE: o autor

Para as amostras Ti25Nb, figura 4.25 (c) e (d), o aumento na dureza foi menor para a amostra nitretada em 900 °C em relação ao TT de mesma temperatura. Isto pode ter ocorrido devido à formação da fase ω após o TT mas não após a nitretação na região observada por DRX ($< 3\mu\text{m}$), o que resulta em uma camada de nitretos similar às demais temperaturas (vide figura 4.21 (a)), mas com o aumento na dureza menor devido à alta dureza da amostra com que é comparada. Outra razão pode ser pela maior estabilidade da fase β nesta temperatura que possui menor solubilidade de nitrogênio que a fase α , facilitando sua entrada em profundidades maiores, mas com menor concentração devido sua menor solubilidade. Isso pode facilitar a formação de α_N em detrimento aos nitretos devido a menor quantidade de nitrogênio na estrutura.

A mudança no módulo de elasticidade devido à nitretação foi menor para a temperatura de 600 °C, sendo negativa para profundidades acima de 0,6 μm , ou seja, o módulo da amostra nitretada foi menor que da amostra com tratamento térmico na mesma temperatura. Isso pode ter ocorrido pela maior estabilização da fase beta pela saída de nióbio dos precipitados de α (precipitados aciculares, figura 4.19 (a)), impulsionada pela presença de nitrogênio, em comparação com as amostras TT. O maior aumento foi em 700 °C, temperatura que apresentou menor módulo no TT, o que pode ter ocorrido pela supressão da fase α' pela presença de nitrogênio na rede.

Para as amostras Ti35Nb, nas figuras 4.25 (e) e (f), em 600 e 700 °C há menor aumento de dureza, com 800 e 900 °C apresentando um aumento semelhante. O módulo de elasticidade aumentou próximo à superfície, decrescendo até chegar em valores próximos das amostras TT, com exceção de 600 °C que, a partir de $\sim 0,8\mu\text{m}$, apresentou valores menores, que, como na Ti25Nb, pode ter ocorrido pelo deslocamento de nióbio para fora dos precipitados de α .

As amostras Ti10Nb nit tiveram maior aumento na dureza em comparação com as amostras com 25 e 35 %p. de nióbio, o que deve ser resultado da maior quantidade de fase alfa presente e, conseqüentemente, maior facilidade de retenção de nitrogênio na rede por possuir maior solubilidade que a fase β . Isso é corroborado pelo fato do aumento da dureza e módulo de elasticidade pela nitretação em comparação ao tratamento térmico (figuras 4.25 (a) e (b)) ser diretamente proporcional à temperatura de nitretação, que é proporcional à quantidade de nitrogênio que entra na superfície, parecendo atingir a saturação em 800 °C. As amostras Ti35Nb nit tiveram comportamento similar.

Em suma, a nitretação das ligas Ti-Nb provoca efeitos na microestrutura e estrutura cristalina do substrato, com consequências às propriedades mecânicas do conjunto camada + substrato. Os pontos de destaque dos resultados obtidos são:

- Em todas as amostras nitretadas observou-se a formação de uma camada fina de nitretos com menos de 1 μm de espessura, responsável pelo aumento na dureza e no módulo, o que resulta nos perfis decrescentes observados.
- Em todas as amostras foram observados precipitados aciculares próximos à superfície nitretada cujo tamanho aumenta com o aumento na temperatura de nitretação. Num primeiro momento, esses precipitados são atribuídos a nitretos em baixas profundidades e à fase α em profundidades maiores. Na amostra Ti10Nb TT700 não foram observados tais precipitados, indicando que a nitretação é responsável por uma mudança na formação de precipitados próximo à superfície.
- Na liga Ti10Nb, o nitrogênio estabiliza uma camada homogênea de fase α rica em nitrogênio abaixo da camada de nitretos, o que eleva a dureza e o módulo medidos por indentação. Essa camada não foi observada nas ligas com mais nióbio, o que pode ser explicado pela menor estabilidade da fase α devido ao aumento na quantidade de nióbio.
- Com relação às propriedades mecânicas da camada nitretada subtraindo o efeito do substrato: as amostras nitretadas em 600 $^{\circ}\text{C}$ apresentaram menor aumento no módulo de elasticidade em comparação com as TT. O aumento na dureza foi bem menor na amostra Ti10Nb nit62 (~ 6 a 1 GPa) em comparação com as outras temperaturas (~ 11 a 4 GPa); na Ti25Nb, com exceção da condição de 900 $^{\circ}\text{C}$ (~ 3 a < 0 GPa), o aumento na dureza foi similar (~ 5 a 1 GPa); na Ti35Nb foi observada uma camada de maior aumento na dureza nas condições de 700 (~ 5 a 0,5 GPa), 800 (~ 7 a 1 GPa) e 900 $^{\circ}\text{C}$ (~ 7 a 2), que chegaram a valores de aumento na dureza similares aos da amostra de 600 $^{\circ}\text{C}$ (~ 2 a 1 GPa) em $\sim 0,7$ e $\sim 1,3$ μm , nas amostras de 700 e 800 $^{\circ}\text{C}$, com a amostra Ti35Nb nit 92 apresentando dureza ~ 1 GPa maior que a amostra de 600 $^{\circ}\text{C}$ mesmo em 1,8 μm de profundidade.

Um parâmetro útil para comparação das diferentes ligas e tratamentos, derivado da dureza e do módulo de elasticidade, é o *índice de plasticidade* (CHENG; CHENG, 2004) proporcional a H/E_r , onde E_r é dado por:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_i^2}{E_i} + \frac{1-\nu^2}{E}, \quad (4.1)$$

onde E_r , E_i e E são os módulos de elasticidade reduzido, do indentador e da amostra, respectivamente, ν_i e ν são os módulos de Poisson do indentador e da amostra, respectivamente. Para uma ponta de diamante, $E_i = 1140$ GPa e $\nu_i = 0,07$.

Assim, na tabela 4.8 estão os valores médios de H/E_r para as amostras BF, Sol e TT e na figura 4.24 estão os perfis H/E_r para as amostras nitretadas. Para comparação, a liga Ti-6Al-4V apresenta $H/E_r = 0,04$, e valores iguais ou acima deste indicam que o material apresenta boa resistência ao desgaste (Ling *et al.*, 2021). Embora o TT proporcione uma queda em E , ele tem efeito deletério na resistência ao desgaste do material, como pode ser visto na tabela 4.8, onde as amostras Sol possuem melhor índice de plasticidade entre todas estas condições, chegando a 0,055 para a amostra Ti25Nb, e o TT em qualquer das temperaturas utilizadas diminui este valor. A correlação final deste parâmetro com a resistência ao desgaste demanda ensaios tribológicos, que são propostos como trabalhos futuros a esta dissertação (a razão H/E_r não é, necessariamente, um indicativo universal) (CRUZ *et al.*, 2020).

Tabela 4.8. Valor médio da razão H/E_r , relacionada à resistência ao desgaste por deformação elástica, para as amostras BF, Sol e TT, utilizando os valores a partir de 1,5 μm de profundidade para minimizar a influência do encruamento.

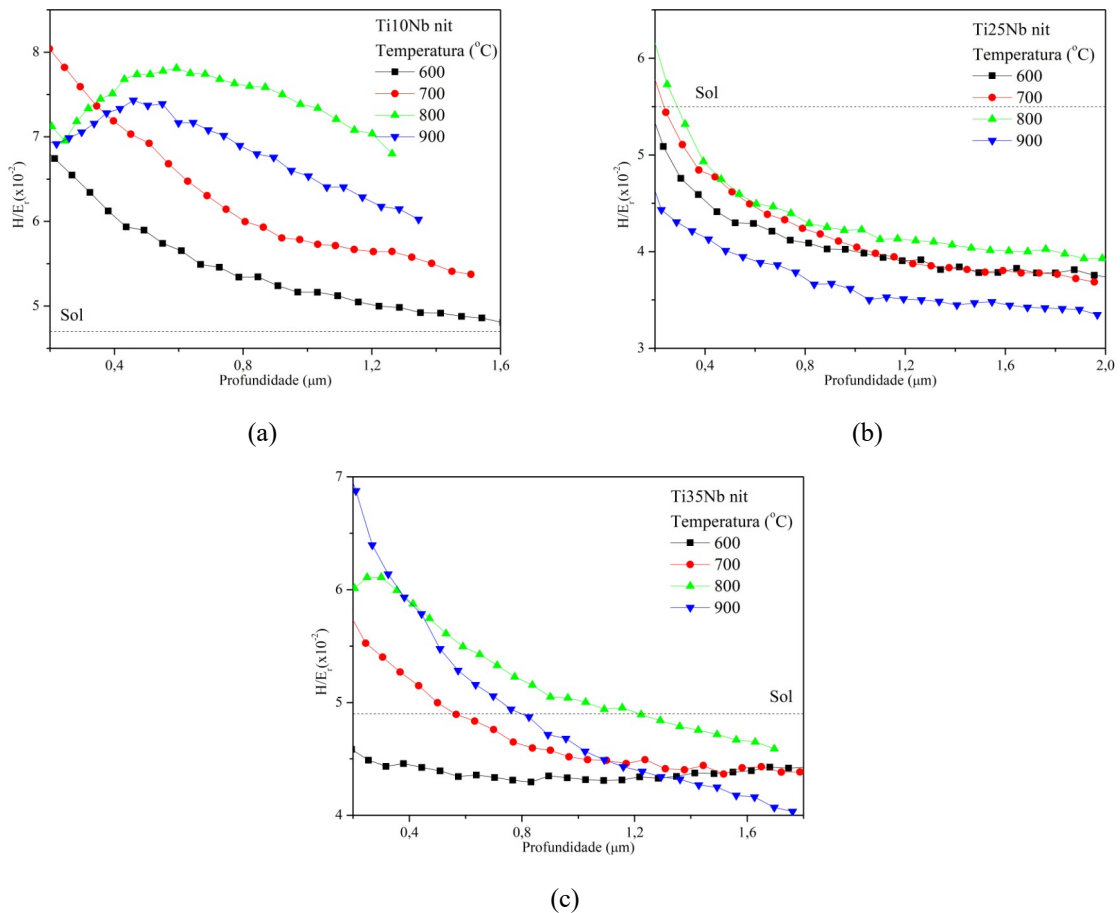
	H/E_r ($\times 10^{-2}$)		
	Ti10Nb	Ti25Nb	Ti35Nb
BF	$2,38 \pm 0,02$	$3,13 \pm 0,02$	$3,28 \pm 0,03$
Sol	$4,78 \pm 0,03$	$5,5 \pm 0,04$	$4,96 \pm 0,03$
TT600	$3,09 \pm 0,06$	$2,89 \pm 0,02$	$2,99 \pm 0,02$
TT700	$2,92 \pm 0,03$	$4,38 \pm 0,02$	$4,09 \pm 0,03$
TT800	$3,32 \pm 0,03$	$3,11 \pm 0,02$	$3,71 \pm 0,03$
TT900	$2,45 \pm 0,03$	$3,60 \pm 0,02$	$2,99 \pm 0,01$

FONTE: O autor.

As amostras nitretadas apresentam uma curva decrescente para a razão H/E_r como pode ser observado nas figuras 4.26. As amostras com 10 %p. de nióbio apresentaram melhor índice de plasticidade entre as amostras nitretadas, superando os valores da amostra solubilizada e bem acima dos valores obtidos para as amostras TT nas respectivas temperaturas.

As amostras com 25 %p. de nióbio apresentaram valores menores que a solubilizada para todas as temperaturas de nitretação, chegando a valores menores que nos respectivos TT para as amostras nitretadas em 700 e 900 °C. Por fim, as amostras com 35%p. de nióbio apresentaram uma camada com valores maiores que a solubilizada, com exceção da amostra de 600 °C, e mantiveram valores acima das amostras TT na mesma temperatura. De maneira geral, as amostras nitretadas em 800 °C mostraram maiores valores de H/E_r .

Figura 4.26. Razão H/E_r , indicativo da resistência ao desgaste, das amostras: (a) Ti10Nb nit; (b) Ti25Nb nit; (c) Ti35Nb nit.



FONTE: o autor.

A nitretação resulta em uma camada com resistência ao desgaste melhor que para a liga Ti-6Al-4V, com a liga com 25%p. de nióbio apresentando a menor camada em relação às outras, mas melhor índice de plasticidade (e , possivelmente, melhor resistência ao desgaste) na condição apenas solubilizada.

Pelos resultados observados, o TT interferiu com as propriedades mecânicas

negativamente, diminuindo a dureza e a resistência ao desgaste, e, com exceção dos tratamentos na temperatura de 700 °C nas ligas com 25 e 35 %p. de nióbio, aumentando o módulo de elasticidade em relação à liga solubilizada. Por sua vez, a nitretação formou uma camada de nitretos em todas as temperaturas cuja dureza e módulo de elasticidade é maior que da liga solubilizada, com a liga Ti25Nb apresentando camadas de nitretos mais delgadas e, conseqüentemente, piores valores de propriedades mecânicas entre as três ligas estudadas.

Na liga Ti10Nb a camada de nitretos é suportada por uma camada homogênea de fase α_N , que possibilita aumento na dureza em profundidades maiores que nas outras ligas, em que a camada de nitretos está acima de uma estrutura composta pela fase β permeada de precipitados de fase α_N e, em profundidades menores, de nitretos δ e ϵ . A nitretação desta liga resultou nos maiores valores de H e H/E_r , dentre as três estudadas, mas também teve maiores módulos de elasticidade.

O índice de plasticidade da amostra Ti35Nb nit72 ficou acima do valor da amostra solubilizada até $\sim 0,4 \mu\text{m}$. Nesta condição, o módulo de elasticidade é próximo ao da amostra solubilizada em $\sim 1,6 \mu\text{m}$, com valor de $\sim 100 \text{ GPa}$.

A nitretação da liga com 25%p. de nióbio, que apresentou menor módulo de elasticidade na condição solubilizada, teve índices de plasticidade abaixo desta condição, sendo próximas a 0,055 (valor da solubilizada) na profundidade de $0,2 \mu\text{m}$, mas caindo para valores próximos de 0,04, que é o valor da liga Ti-6Al-4V. Assim, as amostras Ti25Nb nitretadas apresentaram uma camada com índices de plasticidade menores e com módulo de elasticidade maior que a solubilizada, o que não é desejável.

As ligas com 10 %p. de nióbio apresentaram índices de plasticidade maiores que a solubilizada, mas com ganho no módulo de elasticidade pela nitretação em comparação com o TT maior que nas outras ligas. Para a aplicação visada, essa liga, que já possuía o maior módulo entre as três observadas, teve módulo aumentado, de modo pode não ser ideal para a aplicação biomédica. No entanto, o ganho na dureza e no índice de plasticidade desta liga pela nitretação foi muito acima das outras duas ligas, o que pode possibilitar seu uso em outras aplicações onde o baixo módulo de elasticidade não é um requerimento para o material.

5 CONCLUSÕES

A complexidade das interações entre fases metaestáveis na liga Ti-Nb na faixa de composições e temperaturas empregadas exigiu uma análise detalhada e dedicada às transformações no volume do material pela temperatura.

Os tratamentos térmicos resultaram no alívio de tensões na rede e, em geral, na decomposição da martensita α'' , diminuindo a dureza e aumentando o módulo de elasticidade em comparação com as ligas solubilizadas.

A nitretação resultou em uma fina camada de nitretos formada por $\delta - (\text{Ti, Nb})\text{N}$ e $\epsilon - (\text{Ti, Nb})_2\text{N}$ em todas as temperaturas, cuja espessura máxima obtida foi de aproximadamente 1 μm para a amostra Ti10Nb nit82. Não foram observados nitretos de nióbio, como é esperado pela sua maior energia de formação em relação aos nitretos de titânio. Pelas análises de elementos por EDS, observou-se um deslocamento do nióbio da fase α para a fase β , em concordância com os trabalhos de Buscaglia *et al.* (1999) e Mayr *et al.* (1997).

As amostras Ti10Nb nitretadas em temperaturas a partir de 700 °C apresentaram uma camada de difusão homogênea de α_{N} , que fornece um substrato de alta dureza para dar suporte à camada de nitretos, e precipitados aciculares de α abaixo dessa camada de α_{N} . Tal camada não é observada nas ligas com Ti25Nb e Ti35Nb devido à menor estabilidade da fase α , que é formada nessas duas ligas apenas na forma de precipitados aciculares.

A presença da camada de nitretos e precipitados aciculares resultou no aumento da dureza e módulo de elasticidade na superfície das amostras nitretadas em comparação com a condição solubilizada. Os perfis destas propriedades mecânicas foram típicos da presença de um gradiente de composições, sendo elevado na superfície devido à camada com nitretos e decrescendo em direção a valores próximos aos do substrato. A razão H/E_r , que é proporcional à resistência ao desgaste, apresentou os maiores valores para a liga Ti10Nb nitretada, situando-se entre 0,05 e 0,08, o que indica que estas superfícies devem apresentar boa resistência ao desgaste. A liga Ti25Nb apresentou os menores valores, entre 0,03 e 0,06.

As amostras nitretadas não apresentaram as fases metaestáveis α'' e ω que apareceram em algumas das amostras com tratamento térmico. A nitretação proporcionou aumento na dureza na profundidade analisada ($\sim 2 \mu\text{m}$) em comparação com o TT em todas as amostras, com exceção da amostra Ti25Nb nit92.

A razão H/E_r , indicativa da resistência ao desgaste, aumentou em toda a

profundidade de análise após a nitretação para as amostras Ti10Nb e Ti35Nb em comparação com os TT nas respectivas temperaturas. Nas amostras Ti25Nb, houve aumento nessa propriedade, com as amostras de 700 e 900 °C apresentando este aumento apenas até uma parte da profundidade investigada.

Esses resultados apontam que as amostras solubilizadas apresentam melhores propriedades em geral que as amostras que passaram por tratamentos térmicos em atmosfera inerte. As ligas que passaram por choque térmico e depois pelo TT em temperaturas um pouco acima da T_{β} podem fornecer um material com propriedades interessantes, como baixo módulo de elasticidade, e melhor resistência ao desgaste em comparação com TT nas demais temperaturas. A nitretação forma uma camada com dureza e módulo de elasticidade elevados em comparação com as ligas solubilizadas e TT, mas com maior resistência ao desgaste.

Pelo conjunto de resultados, a liga Ti25Nb nitretada em 700 °C parece fornecer uma possibilidade interessante nas aplicações biomédicas pelo baixo módulo de elasticidade (~ 80 GPa) do substrato submetido ao tratamento térmico, combinado com a superfície modificada pela nitretação que apresenta melhores condições para a resistência ao desgaste, com o valor da razão H/E_r chegando a $\sim 0,055$.

6 TRABALHOS FUTUROS

- Analisar a estrutura da superfície das amostras TT através do corte transversal para comparar com os precipitados aciculares observados abaixo da camada de nitretos e esclarecer sua origem.
- Analisar a camada nitretada com outras técnicas, como microscopia ótica com luz polarizada, para diferenciar os nitretos da fase α na proximidade da superfície.
- Analisar a biocompatibilidade e resistência à corrosão das amostras nitretadas para verificar seu efeito na bioinércia dessas ligas.
- Realizar testes tribológicos para verificar se a proporcionalidade entre o parâmetro H/E_r e a resistência ao desgaste é válida para este material.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-HADY, M.; HINOSHITA, K.; MORINAGA, M. General approach to phase stability and elastic properties of β -type Ti-alloys using electronic parameters. **Scripta Materialia**, [S. l.], v. 55, p. 477–480, 2006.
- ADACHI, H.; MUKOYAMA, T.; KAWAI, J. (eds.). **Hartree-Fock-Slater Method for Materials Science**. Alemanha: Springer, 2006.
- AGHAJANI, H.; BEHRANGI, S. **Plasma Nitriding of Steels**. Suíça: Springer, 2017.
- ALVES JUNIOR, C. **Nitretação a plasma: Fundamentos e Aplicações**. [S.l: s.n.], [2001].
- Arun D. I. *et al.* **Shape memory materials**. Boca Raton, Estados Unidos da América: CRC Press, 2018.
- ASSMAN, A. **Aço duplex LDX 2101 submetido à nitretação por implantação iônica por imersão em plasma e descarga luminosa: propriedades mecânicas e tribológicas**. Dissertação (Mestrado em Ciências-Física) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2011a.
- ASSMANN, A. *et al.* Mechanical and tribological properties of LDX2101 duplex stainless steel submitted to glow discharge ion nitriding. **IEEE Transactions on Plasma Science**, [S.l.], v. 39, n. 11, p. 3108-3114, 2011b.
- BACCI, T. *et al.* β transus temperature influence on α - β titanium alloys behaviour in ion-nitriding process. **Materials Chemistry and Physics**, Holanda, v. 25, n. 3, p. 237–250, 1990.
- BÖNISCH, M. *et al.* Thermal stability and phase transformations of martensitic Ti-Nb alloys. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 14, n. 5, 2013.
- BÖNISCH, M. *et al.* Composition-dependent magnitude of atomic shuffles in Ti-Nb martensites. **Journal of Applied Crystallography**, v. 47, n. 4, p. 1374–1379, 2014.
- BÖNISCH, M. *et al.* Thermal stability and latent heat of Nb-rich martensitic Ti-Nb alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, Reino Unido, v. 697, p. 300–309, 2017.
- BORCZ, C.; LEPIENSKI, C. M.; BRUNATTO, S. F. Surface modification of pure niobium by plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, [S.l.], v. 224, p. 114–119, 2013.
- BOYER, R.; WELSCH, G.; COLLINGS, E. W. **Materials properties handbook : titanium alloys**. Estados Unidos da América: ASM International, 1994.
- BUSCAGLIA, V. *et al.* High-temperature nitridation of Nb-Ti alloys in nitrogen. **Journal of Alloys and Compounds**, [S.l.], v. 283, n. 1–2, p. 241–259, 1999.

ÇAHA, I. *et al.* Degradation behavior of Ti-Nb alloys: Corrosion behavior through 21 days of immersion and tribocorrosion behavior against alumina. **Corrosion Science**, [S.l.], v. 167, p. 1–9, 2020.

CARDOSO, R. P.; MAFRA, M.; BRUNATTO, S. F. Low-temperature Thermochemical Treatments of Stainless Steels – An Introduction. In: MIENO, T. (Ed.). **Plasma Science and Technology - Progress in Physical States and Chemical Reactions**. [S.l.], Intech, 2016. p. 107–130.

CHEN, F. F. **Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion**. 3. ed. Suíça: Springer, 2018.

CHENG, Y. T.; CHENG, C. M. Scaling, dimensional analysis, and indentation measurements. **Materials Science and Engineering R: Reports**, [S.l.], v. 44, n. 4–5, p. 91–149, 2004.

CRUZ, C. da *et al.* Effect of crystal size on the tribological properties of lithium disilicate glass-ceramics sliding against alumina and tungsten carbide spheres. **Industrial Lubrication and Tribology**, [S.l.], v. 72, n. 9, p. 1109–1116, 2020.

DONG, H. (ed.). **Surface engineering of light alloys: Aluminum, magnesium and titanium alloys**. Inglaterra: CRC: Woodhead, 2010.

DUGDALE, S. B. Life on the edge: A beginner's guide to the Fermi surface. **Physica Scripta**, Reino Unido, v. 91, n. 5, 2016.

GEETHA, M. *et al.* Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review. **Progress in Materials Science**, [S.l.], v. 54, n. 3, p. 397–425, 2009.

GUO, Y. *et al.* On the mechanical properties of TiNb based alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, [S.l.], v. 571, p. 25–30, 2013.

HANADA, S. *et al.* Composition dependence of Young's modulus in beta titanium binary alloys. **Materials Science Forum**, Suíça, v. 426–432, n. 4, p. 3103–3108, 2003.

HENKE, B. L.; GULLIKSON, E. M.; DAVIS, J. C. X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at $E=50-30,000$ eV, $Z=1-92$. **Atomic Data and Nucl. Data Tables**, [S.l.], v. 54, n. 2, p. 181–342, 1993.

IBRAHIM, M. K.; HAMZAH, E.; SAUD, S. N. Microstructure, Phase Transformation, Mechanical Behavior, Bio-corrosion and Antibacterial Properties of Ti-Nb-xSn ($x = 0, 0.25, 0.5$ and 1.5) SMAs. **Journal of Materials Engineering and Performance**, [S.l.], v. 28, n. 1, p. 382–393, 2019.

IKEHATA, H. *et al.* First-principles calculations for development of low elastic modulus Ti alloys. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, [S.l.], v. 70, n. 17, p. 1–8, 2004.

ILLARIONOV, A. G. *et al.* Special features of formation of omega-phase in titanium alloys

due to hardening. **Metal Science and Heat Treatment**, [S.l.], v. 52, n. 9–10, p. 493–498, 2011.

KAMAT, A. M. *et al.* Laser-sustained plasma (LSP) nitriding of titanium: A review. **Coatings**, [S.l.], v. 9, n. 5, p. 1–22, 2019.

KIM, H. Y. *et al.* Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti–Nb binary alloys. **Acta Materialia**, [S.l.], v. 54, n. 9, p. 2419–2429, 2006.

KIM, H. Y. *et al.* Crystal Structure, Transformation Strain, and Superelastic Property of Ti–Nb–Zr and Ti–Nb–Ta Alloys. **Shape Memory and Superelasticity**, [S.l.], v. 1, n. 2, p. 107–116, 2015.

KIM, H. Y.; MIYAZAKI, S. Several Issues in the Development of Ti–Nb-Based Shape Memory Alloys. **Shape Memory and Superelasticity**, [S.l.], v. 2, n. 4, p. 380–390, 2016.

KOBAYASHI, S. *et al.* Acceleration or suppression of α -phase precipitation using isothermal ω phase in Ti-20 at.pct Nb alloy. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, [S.l.], v. 45, n. 3, p. 1217–1229, 2014.

KUIPER, J. H. **Numerical optimization of artificial hip joint designs**. [S.l: s.n.], 1993.

LIEBERMAN, M. A. Fundamentals of plasma and sheaths. Em: ANDERS, A. (Ed.), **Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition**. John Wiley & Sons, Nova Iorque, 2000, p. 29-123.

LING, J. *et al.* High-throughput development and applications of the compositional mechanical property map of the β titanium alloys. **Journal of Materials Science and Technology**, [S.l.], v. 71, p. 201–210, 2021.

LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. **Titanium**. 2. ed. [S.l.]: Springer, 2007.

LUZ, A. R. *et al.* Tribological properties of nanotubes grown on Ti-35Nb alloy by anodization. **Thin Solid Films**, [S.l.], v. 660, p. 529–537, 2018.

LUZ, A. R. *et al.* Tribo-mechanical properties and cellular viability of electrochemically treated Ti-10Nb and Ti-20Nb alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, [S.l.], v. 779, p. 129–139, 2019.

MADDIN, R.; COTTRELL, A. H. LXXXIII. Quench hardening in aluminium single crystals. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, [S.l.], v. 46, n. 378, p. 735–743, 1955.

MASSALSKI, T. B. (ed.). **Binary alloy phase diagrams**. 1. ed. Ohio, Estados Unidos da América: ASM International, 1986. v. 2

MAYR, W. *et al.* Nitridation of Ti/Nb alloys and solid-state properties of δ -(Ti,Nb)N. **Journal of Alloys and Compounds**, [S.l.], v. 262–263, p. 521–528, 1997.

MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Mechanical Behavior of Materials**. Cambridge: Cambridge University Press, 2008.

MORENO, J. J. G. *et al.* An ab initio study of the structural and mechanical alterations of Ti-Nb alloys. **Journal of Applied Physics**, [S.l.], v. 124, n. 24, 2018.

MÜLLER, C.; HOLZWARTH, U.; GREGORY, J. K. Influence of nitriding on microstructure and fatigue behaviour of a solute-rich beta titanium alloy. **Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures**, Grã-Bretanha, v. 20, n. 12, p. 1665–1676, 1997.

NEJEZCHLEBOVÁ, J. *et al.* The effect of athermal and isothermal ω phase particles on elasticity of β -Ti single crystals. **Acta Materialia**, [S.l.], v. 110, p. 185–191, 2016.

NICHOLSON, R. B. Quenching defects in solid solutions and their effect on precipitation. **Journal de Physique et le Radium**, [S.l.], v. 23, n. 10, p. 824–827, 1962.

NIINOMI, M. *et al.* Biomedical titanium alloys with Young's moduli close to that of cortical bone. **Regenerative Biomaterials**, [S.l.], v. 3, n. 3, p. 173–185, 2016.

OZAKI, T. *et al.* Beta ti alloys with low young's modulus. **Materials Transactions**, [S.l.], v. 45, n. 8, p. 2776–2779, 2004.

PANKRATZ, L. B. **Thermodynamic properties of carbides, nitrides and other selected substances**. [S.l: s.n.], 1994

PASTUKH, I. M. Energy model of glow discharge nitriding. **Technical Physics**, [S.l.], v. 61, n. 1, p. 76–83, 2016.

PEREIRA, B. L. *et al.* Oxide coating containing apatite formed on Ti-25Nb-25Ta alloy treated by Two-Step Plasma Electrolytic Oxidation. **Surface and Coatings Technology**, [S.l.], v. 382, 2020.

RAMAROLAHY, A. *et al.* Microstructure and mechanical behavior of superelastic Ti-24Nb-0.5O and Ti-24Nb-0.5N biomedical alloys. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, [S.l.], v. 9, p. 83–90, 2012.

ROLIŃSKI, E. Nitriding of Titanium Alloys. Em: TOTTEN, G. E. (Ed.). **Heat Treating of Nonferrous Alloys**. [S.l.]: ASM International, 2016. v. 4E, p. 604–621.

SAHA, R.; NIX, W. D. Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation. **Acta Materialia**, [S.l.], v. 50, n. 1, p. 23–38, 2002.

SHA, W.; MALINOV, S. **Titanium alloys: modelling of microstructure, properties and applications**. Inglaterra: CRC:Woodhead, 2009.

SOUZA, G. B. de. **Estudo de propriedades mecânicas e tribológicas de titânio nitretado por plasma**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade

Federal do Paraná, Curitiba, 2001.

SOUZA, G. B. de *et al.* Hardness and elastic modulus of ion-nitrided titanium obtained by nanoindentation. **Surface and Coatings Technology**, [S.l.], v. 191, n.1, p. 76–82, 2005.

SOUZA, G. B. de *et al.* Nanomechanical properties of rough surfaces. **Materials Research**, [S.l.], v. 9, n. 2, p. 159–163, 2006.

SOUZA, G. B. de *et al.* Structural and tribo-mechanical characterization of nitrogen plasma treated titanium for bone implants. **Surface and Coatings Technology**, [S.l.], v. 256, p. 30–36, 2014.

SOUZA, G. B. de *et al.* Physical and chemical effects of the hydrogen irradiation on nitrided titanium surfaces. **Surface and Coatings Technology**, [S.l.], v. 312, p. 91–100, 2017.

TANE, M. *et al.* Elastic properties of single-crystalline ω phase in titanium. **Acta Materialia**, [S.l.], v. 61, n. 20, p. 7543–7554, 2013.

WEISS, I.; SEMIATIN, S. L. Thermomechanical processing of beta titanium alloys - An overview. **Materials Science and Engineering A**, [S.l.], v. A243, n. 2, p. 46–65, 1998.

WENG, W. *et al.* Effects of selected metallic and interstitial elements on the microstructure and mechanical properties of beta titanium alloys for orthopedic applications. **Materialia**, [S.l.], v. 6, 2019.

X-RAY ATTENUATION LENGTH. Disponível em: <http://henke.lbl.gov/optical_constants/atten2.html>. Acesso em 2 de julho de 2021.

XU, J. *et al.* Diffusion of nitrogen in solid titanium at elevated temperature and the influence on the microstructure. **Journal of Materials Research and Technology**, [S.l.], v. 12, p. 125–137, 2021.

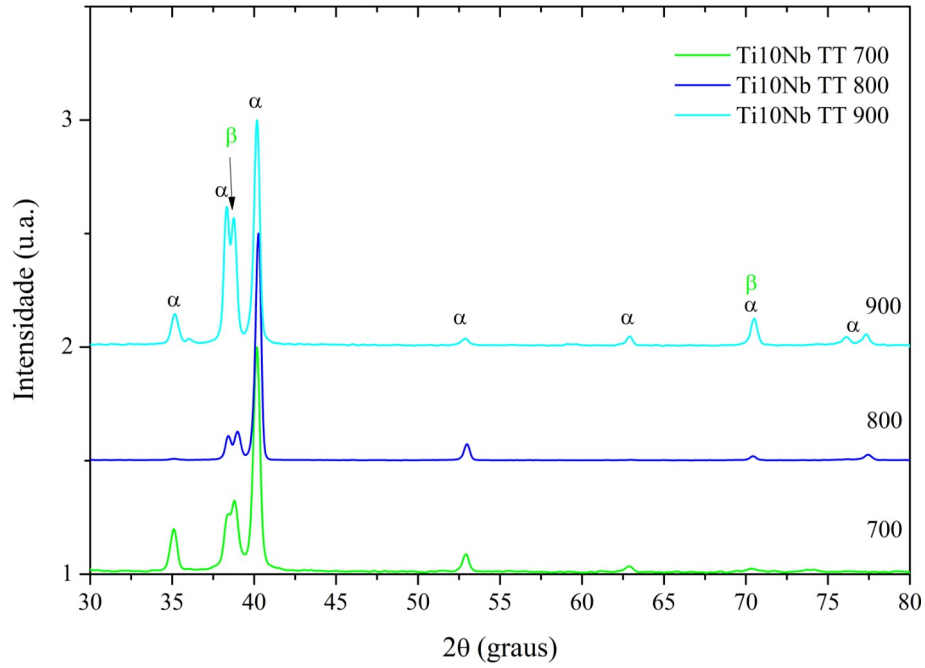
ZHANG, J. *et al.* Complexion-mediated martensitic phase transformation in Titanium. **Nature Communications**, [S.l.], v. 8, n. May 2016, p. 1–8, 2017.

ZHANG, L. C.; CHEN, L. Y. A Review on Biomedical Titanium Alloys: Recent Progress and Prospect. **Advanced Engineering Materials**, Weinheim, Alemanha, v. 21, n. 4, p. 1–29, 2019.

ZHECHEVA, A. *et al.* Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods. **Surface and Coatings Technology**, [S.l.], v. 200, n. 7, p. 2192–2207, 2005.

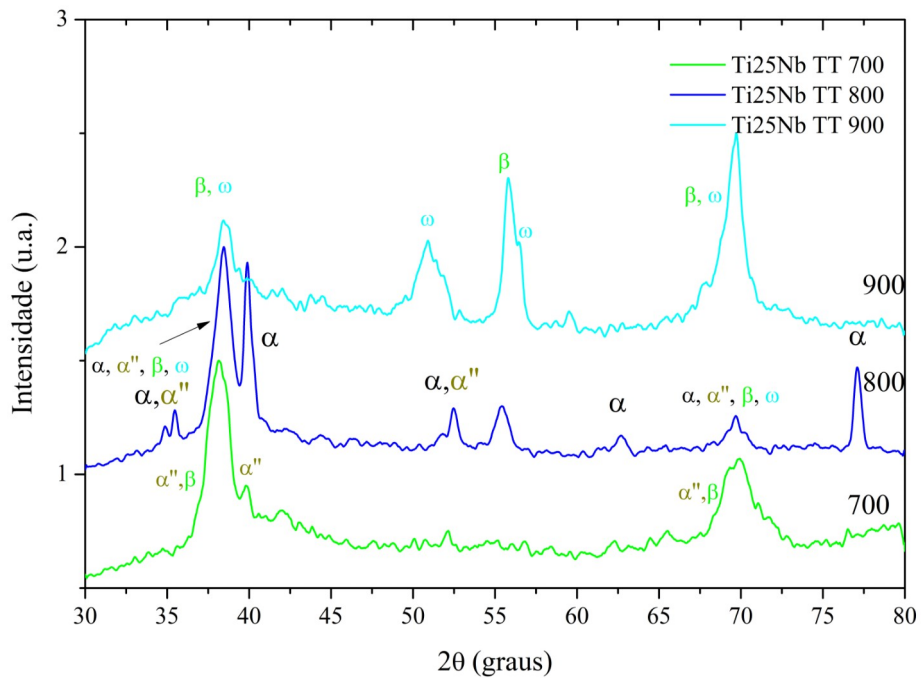
APÊNDICES

Apêndice A. Difratogramas com geometria Bragg-Brentano da amostra das amostras Ti10Nb TT. α – estrutura hexagonal compacta, β – estrutura cúbica de corpo centrado e α'' - estrutura ortorrômbica.



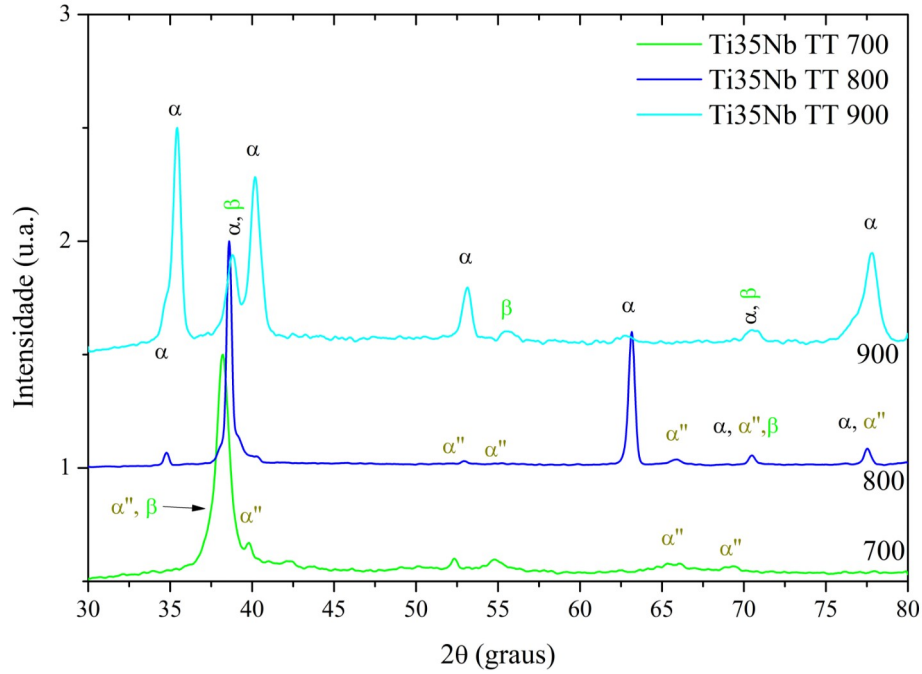
FONTE: o autor.

Apêndice B. Difratogramas com ângulo de incidência de 30° das amostras Ti25Nb TT. α – estrutura hexagonal compacta, β – estrutura cúbica de corpo centrado, α'' - estrutura ortorrômbica e ω – estrutura hexagonal simples.



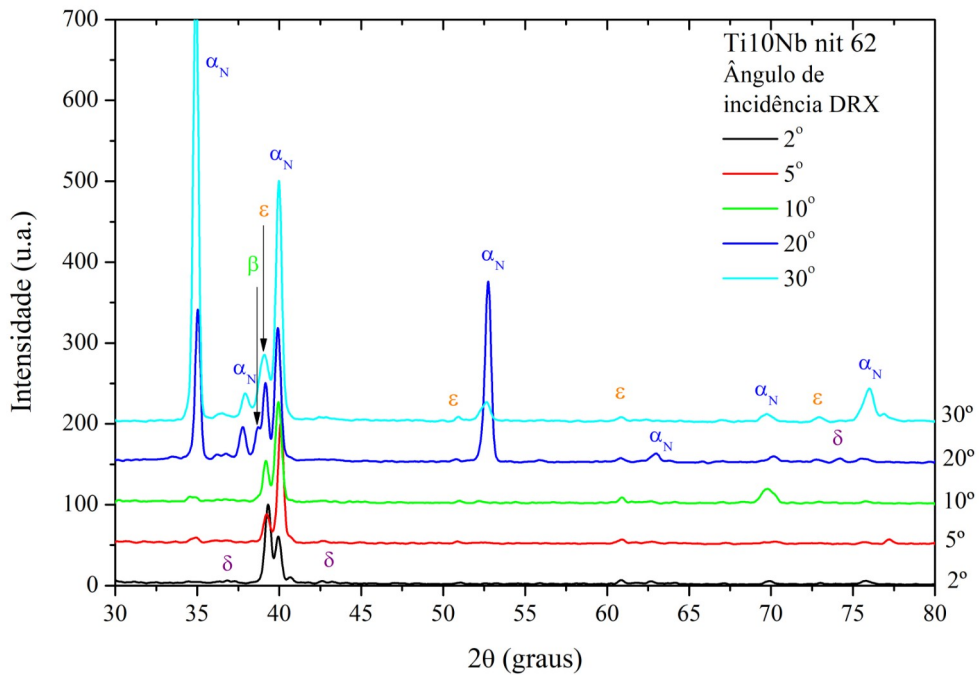
FONTE: o autor.

Apêndice C. Difratogramas feitos com ângulo de incidência de 30° das amostras Ti35Nb TT. α – estrutura hexagonal compacta, β – estrutura cúbica de corpo centrado, α'' – estrutura ortorrômbica.



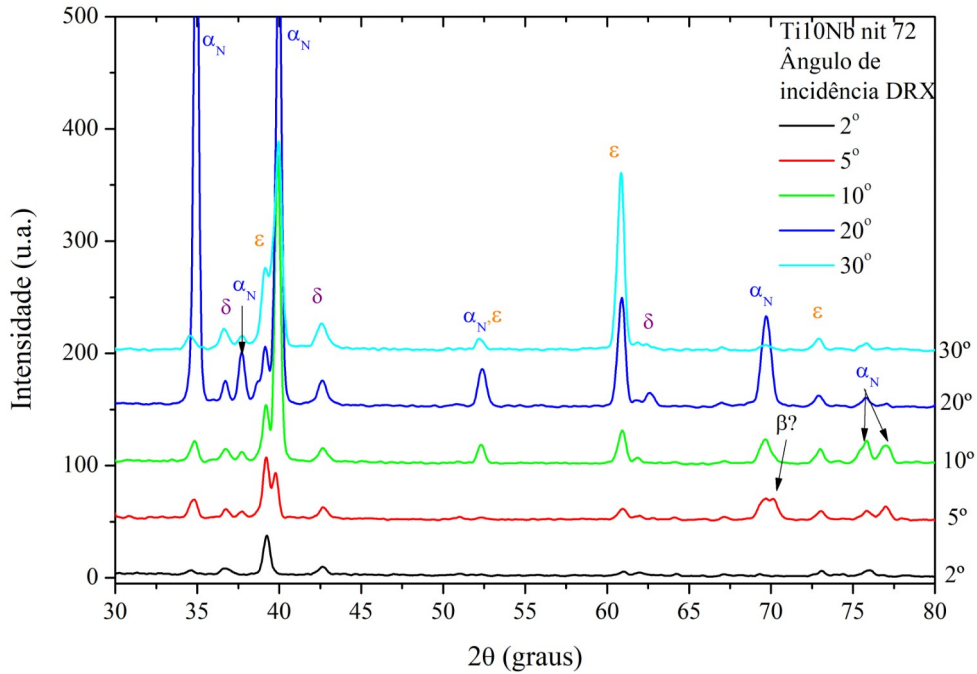
FONTE: o autor.

Apêndice D. Difratogramas da amostra Ti10Nb nit62 com ângulos de incidência de 2° , 5° , 10° , 20° e 30° . β – estrutura cúbica de corpo centrado; α_N – estrutura α rica em nitrogênio; ε – $(\text{Ti, Nb})_2\text{N}$ com estrutura tetragonal, grupo de espaço $P4_2/mnm$; δ – $(\text{Ti, Nb})\text{N}$, estrutura cúbica de face centrada.



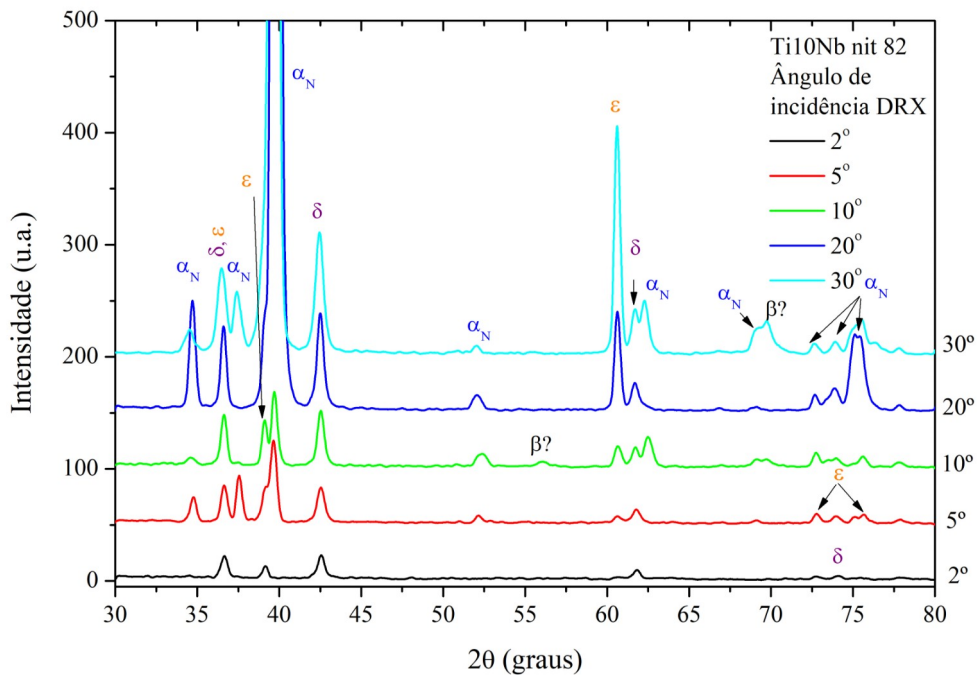
FONTE: o autor.

Apêndice E. Difratogramas da amostra Ti10Nb nit72 com ângulos de incidência de 2, 5, 10, 20 e 30 °. β – estrutura cúbica de corpo centrado; α_N – estrutura α rica em nitrogênio; ε – (Ti, Nb)₂N com estrutura tetragonal, grupo de espaço P4₂/mnm; δ – (Ti, Nb)N, estrutura cúbica de face centrada.



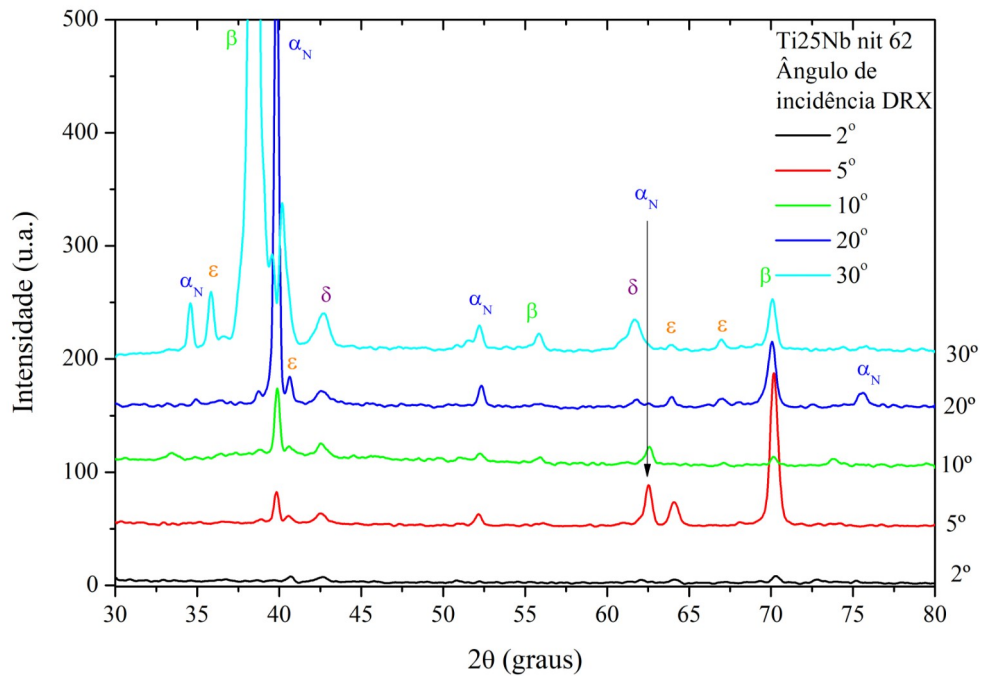
FONTE: o autor.

Apêndice F. Difratogramas da amostra Ti10Nb nit82 com ângulos de incidência de 2, 5, 10, 20 e 30 °. β – estrutura cúbica de corpo centrado; α_N – estrutura α rica em nitrogênio; ε – (Ti, Nb)₂N com estrutura tetragonal, grupo de espaço P4₂/mnm; δ – (Ti, Nb)N, estrutura cúbica de face centrada.



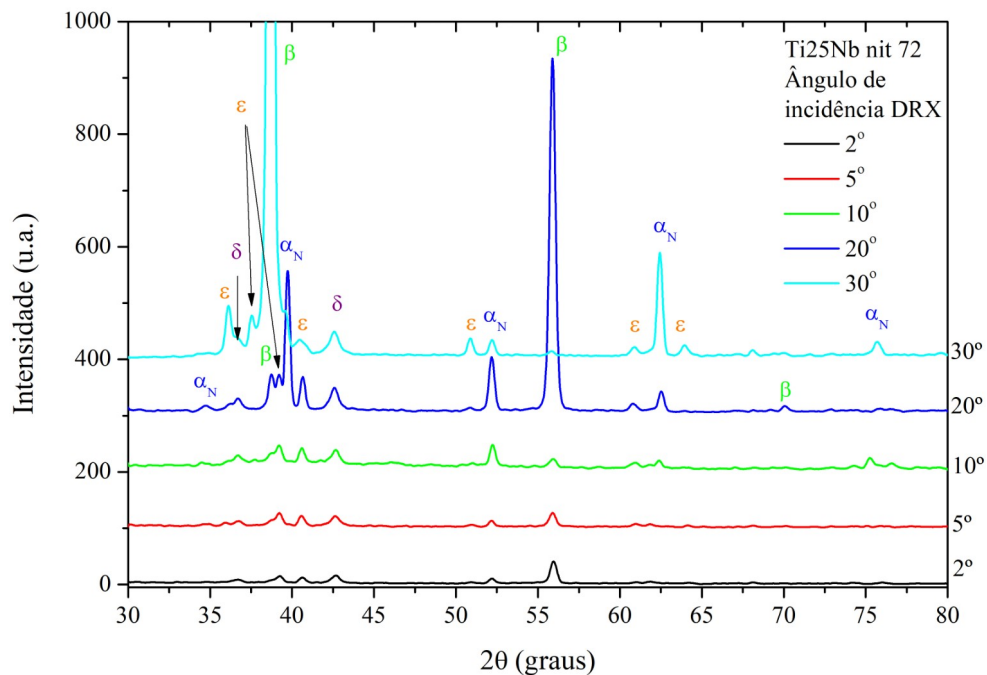
FONTE: o autor.

Apêndice G. Difratogramas da amostra Ti25Nb nit62 com ângulos de incidência de 2, 5, 10, 20 e 30 °. β – estrutura cúbica de corpo centrado; α_N – estrutura α rica em nitrogênio; ϵ – (Ti, Nb)₂N com estrutura tetragonal, grupo de espaço P4₂/mnm; δ – (Ti, Nb)N, estrutura cúbica de face centrada.



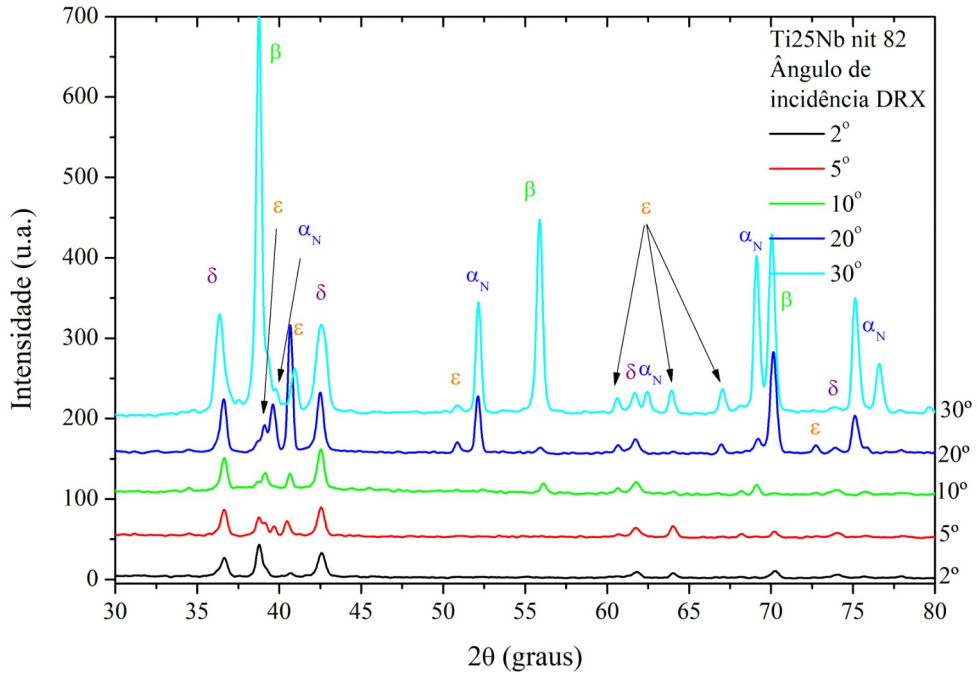
FONTE: o autor.

Apêndice H. Difratogramas da amostra Ti25Nb nit72 com ângulos de incidência de 2, 5, 10, 20 e 30 °. β – estrutura cúbica de corpo centrado; α_N – estrutura α rica em nitrogênio; ϵ – (Ti, Nb)₂N com estrutura tetragonal, grupo de espaço P4₂/mnm; δ – (Ti, Nb)N, estrutura cúbica de face centrada.



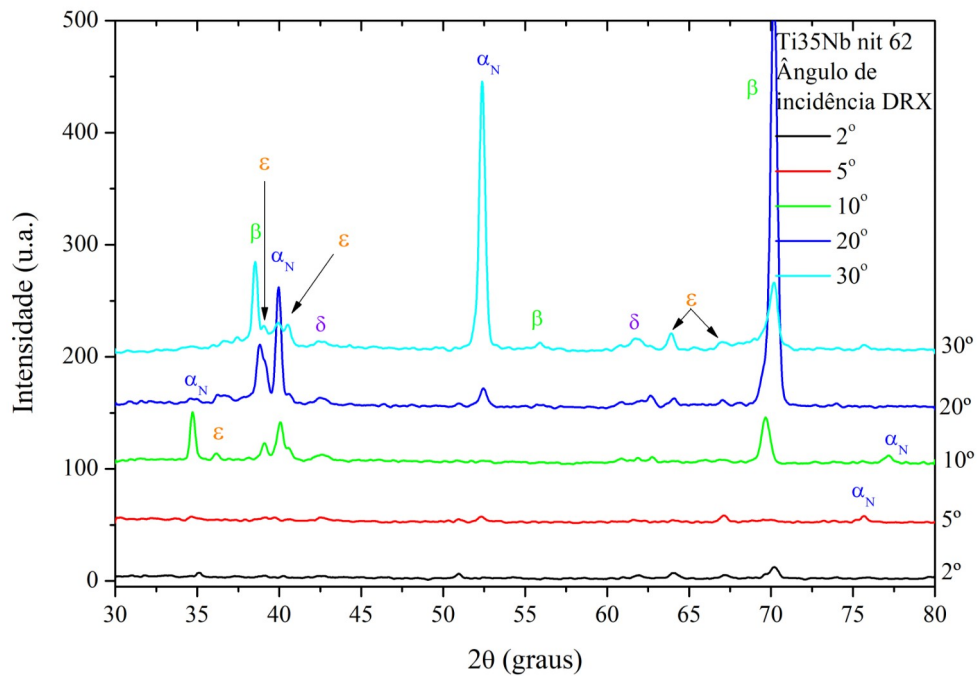
FONTE: o autor.

Apêndice I. Difratogramas da amostra Ti25Nb nit82 com ângulos de incidência de 2, 5, 10, 20 e 30 °. β – estrutura cúbica de corpo centrado; α_N – estrutura α rica em nitrogênio; ϵ – (Ti, Nb)₂N com estrutura tetragonal, grupo de espaço P4₂/mnm; δ – (Ti, Nb)N, estrutura cúbica de face centrada.



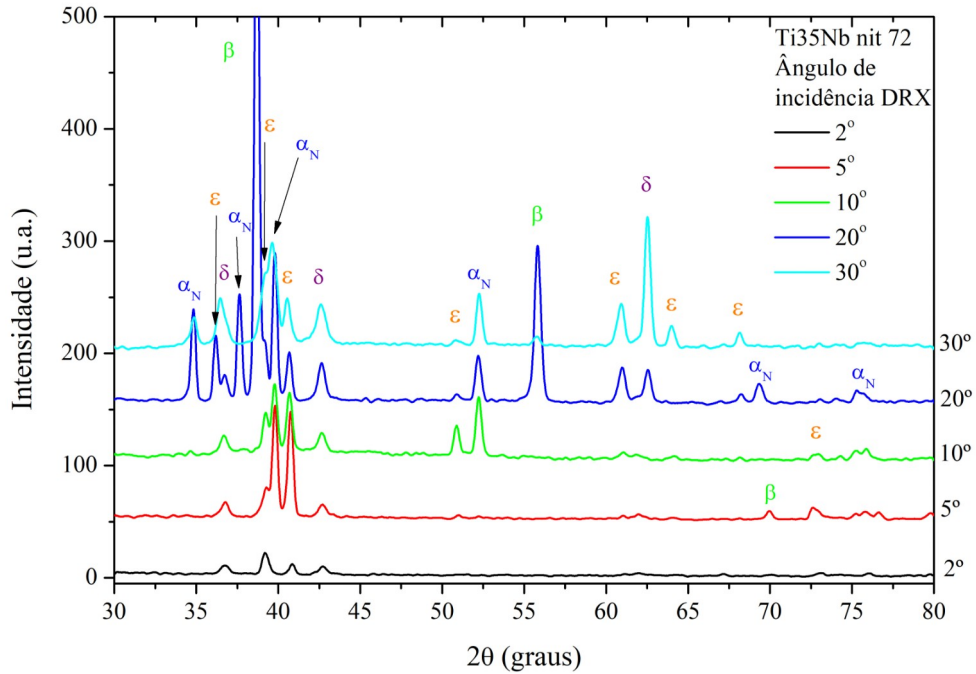
FONTE: o autor

Apêndice J. Difratogramas da amostra Ti35Nb nit62 com ângulos de incidência de 2, 5, 10, 20 e 30 °. β – estrutura cúbica de corpo centrado; α_N – estrutura α rica em nitrogênio; ϵ – (Ti, Nb)₂N com estrutura tetragonal, grupo de espaço P4₂/mnm; δ – (Ti, Nb)N, estrutura cúbica de face centrada.



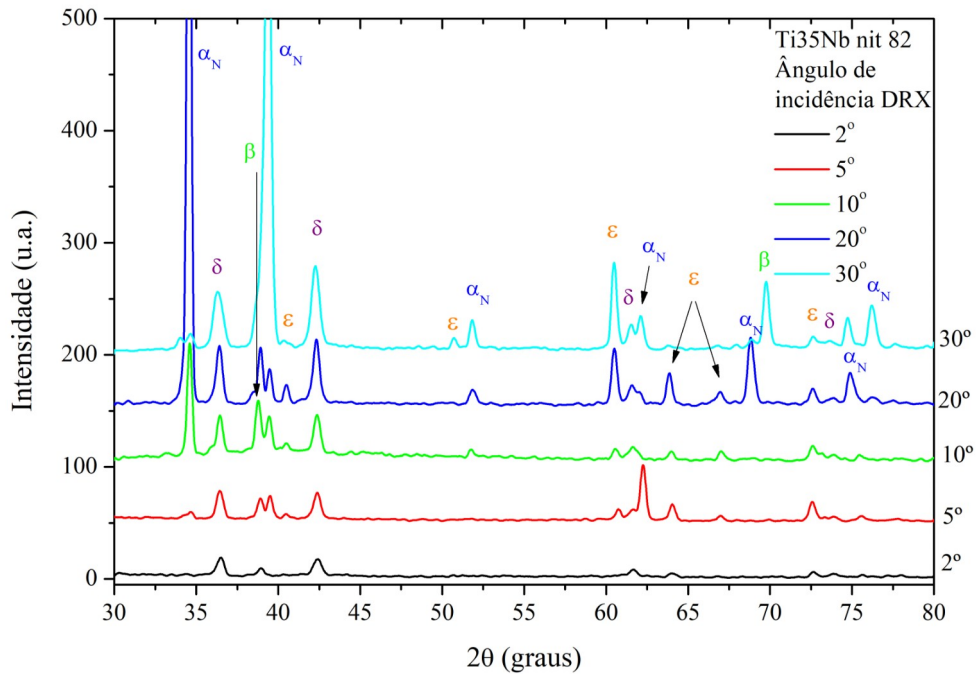
FONTE: o autor.

Apêndice K. Difratogramas da amostra Ti35Nb nit72 com ângulos de incidência de 2, 5, 10, 20 e 30 °. β – estrutura cúbica de corpo centrado; α_N – estrutura α rica em nitrogênio; ε – (Ti, Nb)₂N com estrutura tetragonal, grupo de espaço P4₂/mnm; δ – (Ti, Nb)N, estrutura cúbica de face centrada.



FONTE: o autor.

Apêndice L. Difratogramas da amostra Ti35Nb nit82 com ângulos de incidência de 2, 5, 10, 20 e 30 °. β – estrutura cúbica de corpo centrado; α_N – estrutura α rica em nitrogênio; ε – (Ti, Nb)₂N com estrutura tetragonal, grupo de espaço P4₂/mnm; δ – (Ti, Nb)N, estrutura cúbica de face centrada.



FONTE: o autor.