

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Felipe Lopes Fonseca da Silva

**ESTUDO COMPARATIVO DA EFICÁCIA DA BORETAÇÃO SÓLIDA
COM A BORETAÇÃO A PLASMA NA LIGA DE Ti6Al4V**

Sorocaba

2022

FELIPE LOPES FONSECA DA SILVA

**ESTUDO COMPARATIVO DA EFICÁCIA DA BORETAÇÃO SÓLIDA
COM A BORETAÇÃO A PLASMA NA LIGA DE Ti6Al4V**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Ciência dos Materiais (PPGCM)
Campus Sorocaba, para obtenção
do título de Mestre na área de
Ciência dos Materiais.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Luciana
Sgarbi Rossino.

Financiamento: Coordenação de
Aperfeiçoamento de Pessoal de
Nível Superior (CAPES).

Sorocaba

2022

Silva, Felipe Lopes Fonseca da

Estudo comparativo da eficácia da boretação sólida com a boretação a plasma na liga Ti6Al4V / Felipe Lopes Fonseca da Silva -- 2022.
97f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba
Orientador (a): Luciana Sgarbi Rossino
Banca Examinadora: Diego Rafael Nespeque Correa,
Rita de Cássia Cipriano Rangel
Bibliografia

1. Boretação a plasma. 2. Boretação sólida. 3. Ti6Al4V. I. Silva, Felipe Lopes Fonseca da. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano -
CRB/8 6979



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Relatório de Defesa de Dissertação

Candidato: Felipe Lopes Fonseca da Silva

Aos 31/08/2022, às 14:00, realizou-se na Universidade Federal de São Carlos, nas formas e termos do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, a defesa de dissertação de mestrado sob o título: Estudo Comparativo da Eficácia da Boretção Sólida e Boretção a Plasma do Ti6Al4V., apresentada pelo candidato Felipe Lopes Fonseca da Silva. Ao final dos trabalhos, a banca examinadora reuniu-se em sessão reservada para o julgamento, tendo os membros chegado ao seguinte resultado:

Participantes da Banca

Profa. Dra. Luciana Sgarbi Rossino
Profa. Dra. Rita de Cássia Cipriano Rangel
Prof. Dr. Diego Rafael Nespeque Correa

Função	Instituição
Presidente	Fatec-SO
Titular	UFABC
Titular	IFSP

Conceito
Aprovado
Aprovado
Aprovado

Resultado Final: Aprovado

Parecer da Comissão Julgadora*:

Encerrada a sessão reservada, o presidente informou ao público presente o resultado. Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada e, para constar, eu, Prof^a. Dr^a. Luciana Sgarbi Rossino, representante do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, lavrei o presente relatório, assinado por mim e pelos membros da banca examinadora.

Profa. Dra. Luciana Sgarbi Rossino

Profa. Dra. Rita de Cássia Cipriano Rangel

Prof. Dr. Diego Rafael Nespeque Correa

Representante do PPG - Prof. Dr. Luciana Sgarbi Rossino

() Não houve alteração no título () Houve alteração no título. O novo título passa a ser:

Observações:

- Se o candidato for reprovado por algum dos membros, o preenchimento do parecer é obrigatório.
- Para gozar dos direitos do título de Mestre ou Doutor em Ciência dos Materiais, o candidato ainda precisa ter sua dissertação ou tese homologada pelo Conselho de Pós-Graduação da UFSCar.

FELIPE LOPES FONSECA DA SILVA

**ESTUDO COMPARATIVO DA EFICÁCIA DA BORETAÇÃO SÓLIDA COM
A BORETAÇÃO A PLASMA NA LIGA DE TI6AL4V**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Ciência dos Materiais (PPGCM)
Campus Sorocaba, para obtenção
do título de Mestre na área de
Ciência dos Materiais.
Sorocaba, 31 de agosto de 2022.

Orientador (a)

Dr^a. Luciana Sgarbi Rossino
Faculdade de Tecnologia de Sorocaba – FATEC-So

Examinador (a)

Dr^a. Rita de Cássia Cipriano Rangel
Universidade Federal do ABC - UFABC

Examinador (a)

Dr. Diego Rafael Nespeque Corrêa
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo – IFSP

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho especialmente a minha mãe, que me ensinou a persistir sempre, independente do problema. A ela, aos meus familiares em geral e aos meus amigos, todos os créditos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente a minha família, que me inspiram, incentivam e modelam todos os dias na busca de ser uma pessoa melhor. Especialmente a minha mãe que não se encontra mais presente em forma física, mas em forma espiritual, por me ensinar a ser uma pessoa forte e me fazer acreditar que tudo é possível, basta apenas querer, ao meu pai que sempre esteve me incentivando e me ajudando quando precisei, a minha irmã que me fortalece sempre quando penso em desistir.

Agradeço a Prof^ª. Dr^ª. Luciana Sgarbi Rossino, por me aceitar como seu orientado, por toda amizade e por estar sempre presente quando precisei de forma pessoal como de forma profissional/acadêmica.

Agradeço ao Prof. Msc. Marcos Dorigão Manfrinato, por ter me apresentado o mundo da pesquisa, pela amizade e todo auxílio pessoal e profissional que sempre disponibilizou no decorrer dos últimos anos.

Agradeço os membros do Laboratório de Tecnologia e Engenharia de Superfície, Núcleo de Pesquisa em Biociência e Desenvolvimento de Produto e ao Laboratório de Toxicologia Ambiental e Ocupacional, em especial a Prof^ª. Dr^ª. Elaine Conceição de Oliveira, Prof^ª. Dr^ª. Silvia Pierre Irazusta, Larissa, Lucas, Miguel, Cesar, Karine, Otavio, Maicon, Andressa, Kaique, Giovanna, Beatriz Z. e Vagner, pela amizade e companheirismo no dia a dia.

Agradeço aos professores e membros dos laboratórios: Biomassa e Bioenergia – UFSCar Sorocaba, Laboratório de Plasmas Tecnológicos – UNESP Sorocaba, Departamento de Caracterização de Materiais – FATEC Sorocaba e Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais – IPEN/USP pelos auxílios prestados na utilização dos equipamentos e da estrutura.

Agradeço a Banca de Qualificação, Dr^ª. Andrea Madeira Kilauga e Dr. Jonathan Gazzola, e a Banca de Defesa Dr^ª. Rita de Cássia Cipriano Rangel e Dr. Diego Rafael Nespeque Corrêa, por aceitarem me examinar, dicas e correções.

Agradeço a Lavinia (e família), Amanda Vital, Mariana Mendes, Maria Gabriela, Andressa e Denys sem vocês meu psicológico não estaria tão alinhado para finalizar e apresentar este trabalho.

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

RESUMO

A liga de Ti6Al4V é uma das ligas mais utilizadas atualmente na área biomédica como implante e na área aeroespacial em estruturas. Porém, é de extrema importância a realização de um tratamento de superfície nessas ligas, já que na área biológica a liga de Ti6Al4V possui alumínio e vanádio que são tóxicos ao meio biológico, enquanto nas áreas industriais as propriedades superficiais do material influenciam no desempenho da estrutura. A boretção é um dos tratamentos superficiais que vem despertando atenção dos pesquisadores pelas propriedades adquiridas nos materiais após o tratamento, e o seu processo sólido com pó e a plasma com pasta são os mais utilizadas em termos econômicos e toxicológicos. Este trabalho tem como objetivo a análise comparativa das propriedades superficiais adquiridas pelos métodos de boretção sólida em caixa (convencional) e o método de boretção a plasma, o qual foi desenvolvido neste trabalho, na liga de Ti6Al4V. Na primeira etapa do trabalho, as amostras de Ti6Al4V foram tratadas por boretção sólida em caixa nas temperaturas de 750, 850, 950 e 1050°C por 3 e 6 horas com o agente borante Ekabor 2[®]. O tratamento de boretção a plasma foi realizado em um reator em vácuo utilizando proporção gasosa de 40% H₂, 40% N₂ e 20% Ar com agente boretante fornecido por pasta sólida rica neste elemento. A segunda etapa foi o processo de desenvolvimento do tratamento de boretção a plasma com pasta sólida que contou com o estudo de 4 pastas diferentes, sendo a pasta 1 composta com 80% Ekabor 2[®] – 20% Na₂B₄O₇, a pasta 2 com 100% Na₂B₄O₇, a pasta 3 com 70% Na₂B₄O₇ – 30% SiC e a pasta 4 com 30% Na₂B₄O₇ – 70% SiC, que após serem modeladas nas amostras foram submetidas ao tratamento de 650°C por 3 horas. Para a terceira etapa do trabalho, o tratamento de boretção a plasma foi realizado em temperaturas de 650 e 700°C por 3 e 6 horas utilizando a pasta que demonstrou melhores resultados de estabilidade e características da camada formada. No processo de boretção sólida em caixa, a difusão do boro foi identificada nas temperaturas de 850, 950 e 1050°C em 3 e 6 horas com a formação da camada contendo as fases TiB₂ (diboreto de titânio) e TiB (boreto de titânio), porém foi observado em todas as amostras tratadas na boretção sólida a presença de poros e da formação da fase TiO₂, óxido que se forma pela alta afinidade do oxigênio com o titânio, cuja fase dificulta a difusão regular do boro no substrato e fragiliza a camada. A 950°C por 3 e 6 horas, as camadas apresentaram melhor

regularidade, espessuras de $89,052 \pm 5,462 \mu\text{m}$ e $76,107 \pm 4,262 \mu\text{m}$, dureza superficial de $1247,9 \pm 120,9 \text{ HV}$ e $1025,4 \pm 46,3 \text{ HV}$ respectivamente e fases formadas TiB_2 e TiB . Na boretação a plasma as pastas que apresentaram maiores concentrações de borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), pastas 2, 3 e 4, produziram camada sem a presença de poros, com formação das fases TiB_2 e TiB , sem a presença da fase TiO_2 . A pasta 3 apresentou os melhores resultados, como espessura de camada de $11,602 \pm 0,436 \mu\text{m}$, dureza de $663,9 \pm 86,6 \text{ HV}$ e a presença das fases TiB_2 e TiB . A condição da pasta 3 foi utilizada para o desenvolvimento da terceira etapa do trabalho. Foi observado que em espessura de camada, dureza, concentração de boro e fases formadas, os tratamentos realizados em 3 horas apresentaram os melhores resultados a 650 e 700°C com espessura total de camada de $11,602 \pm 0,436 \mu\text{m}$ e $6,429 \pm 0,619 \mu\text{m}$, com durezas de $663,9 \pm 86,6 \text{ HV}$ e $768,3 \pm 50,7 \text{ HV}$ respectivamente e fases TiB_2 e TiB formadas. O processo de boretação a plasma apresentou melhores resultados se comparado ao processo sólido, justamente por conseguir difundir o boro, formando a camada desejada com as fases TiB_2 e TiB presentes, sem presença de defeitos e porosidade e sem a formação da fase TiO_2 .

Palavras-chave: Ti6Al4V ; Boretação Sólida em caixa; Boretação a Plasma com pasta.

ABSTRACT

Ti6Al4V alloy is one of the most widely used alloys in the biomedical field as an implant and in the aerospace field for structures. However, surface treatment of these alloys is extremely important, since in the biological field Ti6Al4V alloy contains aluminum and vanadium, which are toxic to the biological environment, while in industrial areas the surface properties of the material influence the performance of the structure. Boriding is one of the surface treatments that has been attracting the attention of researchers due to the properties acquired in materials after treatment, and the solid pack boriding and plasma paste boriding processes are the most widely used in economic and toxicological terms. This work aims to perform a comparative analysis of the surface properties acquired by the conventional pack boriding method and the plasma paste boriding method, which was developed in this work, on the Ti6Al4V alloy. In the first stage of this work, Ti6Al4V samples were treated by pack solid boriding at 750, 850, 950, and 1050°C for 3 and 6 hours using the boriding agent Ekabor 2®. Paste plasma boriding treatment was carried out in a vacuum reactor using a gas ratio of 40% H₂, 40% N₂ and 20% Ar with a boriding agent supplied by a solid paste rich in this element. The second stage involved the development of a plasma boriding treatment with solid paste, which included the study of four different pastes: paste 1 composed of 80% Ekabor 2® – 20% Na₂B₄O₇, paste 2 with 100% Na₂B₄O₇, paste 3 with 70% Na₂B₄O₇ – 30% SiC, and paste 4 with 30% Na₂B₄O₇ – 70% SiC. After being molded onto the samples, these pastes were subjected to a plasma treatment at 650°C for 3 hours. For the third stage of this work, the plasma boriding treatment was carried out at 650°C and 700°C for 3 and 6 hours respectively, using the paste that demonstrated the best results in terms of stability and characteristics of the formed layer. In the pack solid boriding process, boron diffusion was identified at temperatures of 850, 950, and 1050°C in 3 and 6 hours, with the formation of a layer containing the TiB₂ (titanium diboride) and TiB (titanium boride) phases. However, in all samples treated in the pack solid boriding process, the presence of pores and the formation of the TiO₂ phase were observed. This oxide is formed due to the high affinity of oxygen for titanium, and this phase hinders the regular diffusion of boron in the substrate and weakens the layer. At 950°C for 3 and 6 hours, the layers showed

better regularity, thicknesses of $89.052 \pm 5.462 \mu\text{m}$ and $76.107 \pm 4.262 \mu\text{m}$, surface hardness of $1247.9 \pm 120.9 \text{ HV}$ and $1025.4 \pm 46.3 \text{ HV}$ respectively, and the formation of TiB_2 and TiB phases. In plasma boriding, the pastes with the highest concentrations of borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), pastes 2, 3, and 4, produced a layer without pores, with the formation of TiB_2 and TiB phases, without the presence of the TiO_2 phase. Paste 3 showed the best results, with a layer thickness of $11.602 \pm 0.436 \mu\text{m}$, a hardness of $663.9 \pm 86.6 \text{ HV}$, and the presence of TiB_2 and TiB phases. The condition of paste 3 was used for the development of the third stage of this work. It was observed that in terms of layer thickness, hardness, boron concentration, and phases formed, the treatments performed for 3 hours presented the best results at 650 and 700°C, with a total layer thickness of $11.602 \pm 0.436 \mu\text{m}$ and $6.429 \pm 0.619 \mu\text{m}$, respectively, with hardnesses of $663.9 \pm 86.6 \text{ HV}$ and $768.3 \pm 50.7 \text{ HV}$, and TiB_2 and TiB phases formed. The plasma boriding process showed better results compared to the solid process due to it managed to diffuse the boron, forming the desired layer with the TiB_2 and TiB phases present, without defects or porosity, and without the formation of the TiO_2 phase.

Keywords: Ti6Al4V; Pack Solid Boriding in Box; Paste Plasma Boriding.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Estruturas Cristalinas presentes no Titânio.	21
Figura 3.2 - Distribuição dos Átomos nas Fases: a) Anatase, b) Rutilo e c) Brookita. Os átomos de Titânio estão sendo representados pelas esferas vermelhas e os átomos de Oxigênio pelas esferas cinzas.	22
Figura 3.3 - Efeito dos elementos de liga no diagrama de fases do titânio.	24
Figura 3.4 - Relação entre os elementos estabilizadores e as propriedades.	26
Figura 3.5 - a) Widmanstätten, b) Equiaxial e c) Bimodal.	27
Figura 3.6 - Osseointegração entre o Titânio e as células biológicas.	29
Figura 3.7 – Divisões dos tratamentos de superfície mais comuns utilizados.	29
Figura 3.8 - Princípio do tratamento termoquímico.	31
Figura 3.9 - Relação de temperatura com o tempo do aço AISI 4140 boretado.	32
Figura 3.10 - Crescimento da camada.	33
Figura 3.11 - Princípio da boretção sólida.	36
Figura 3.12 – Esquema do sistema de boretção a plasma.	39
Figura 3.13 - Boretção sólida em caixa, ilustrando alta presença de poros. a) Micrografia do Ti6Al4V boretado; b) DRX do Ti6Al4V boretado.	40
Figura 3.14 - a) Microestrutura do processo de boretção a plasma com pasta em 750, 800 e 850°C; b) DRX linear da concentração de TiB ₂ , TiB e Ti.	41
Figura 4.1 - Fluxograma do procedimento experimental.	42
Figura 4.2 - Princípio esquemático do cadinho para a boretção sólida em caixa.	45
Figura 4.3 - Amostras recobertas com as Pastas 1, 2, 3 e 4 e secadas por 24 horas.	47
Figura 4.4 - Sistema de tratamento a plasma utilizado.	48
Figura 4.5 - Embutimento e corte das amostras boretadas.	50
Figura 5.1 - Análise pontual do Ti6Al4V obtida pelo MEV/EDS.	53
Figura 5.2 - Microestrutura do Ti6Al4V obtida pelo MEV com ampliação de 800x.	54
Figura 5.3 - DRX do Ti6Al4V.	55
Figura 5.4 – Oxidação pronunciada ao redor das amostras de Ti6Al4V após a boretção sólida.	55
Figura 5.5 – Difratoograma obtido por DRX das partículas deslocadas da superfície das amostras ocorridas no tratamento de boretção sólida.	57
Figura 5.6 - Micrografia das amostras boretadas por 3 horas em 750°C [(a) e (b)],	58
Figura 5.7 - Micrografia das amostras boretadas por 6 horas em 750°C [(a) e (b)],	60
Figura 5.8 - Microdureza HV nas amostras tratadas por boretção sólida em caixa por 3 e 6 horas.	62
Figura 5.9 - Análises em 750°C por 3 horas. a) EDS e b) DRX.	63
Figura 5.10 - Análises em 850°C por 3 horas. a) EDS e b) DRX.	64
Figura 5.11 - Análises em 950°C por 3 horas. a) EDS e b) DRX.	65
Figura 5.12 - Análises em 1050°C por 3 horas. a) EDS e b) DRX.	66
Figura 5.13 - Análises em 750°C por 6 horas. a) EDS e b) DRX.	67
Figura 5.14 - Análises em 850°C por 6 horas. a) EDS e b) DRX.	68
Figura 5.15 - Análises em 950°C por 6 horas. a) EDS e b) DRX.	69
Figura 5.16 - Análises em 1050°C por 6 horas. a) EDS e b) DRX.	70
Figura 5.17 - Amostras dentro do reator após o tratamento de boretção.	71
Figura 5.18 - Micrografia por MEV das amostras boretadas a plasma, utilizando a	72
Figura 5.19 - Microdureza superficial HV nas amostras tratadas pela boretção a plasma.	74

Figura 5.20 - Ilustração representativa da amostra coberta com a pasta durante a	74
Figura 5.21 - Análises da amostra boretada a plasma com a Pasta 1. a) EDS e b) DRX.	76
Figura 5.22 - Análises da amostra boretada a plasma com a Pasta 2. a) EDS e b) DRX.	77
Figura 5.23 - Análises da amostra boretada a plasma com a Pasta 3. a) EDS e b) DRX.	78
Figura 5.24 - Análises da amostra boretada a plasma com a Pasta 4. a) EDS e b) DRX.	79
Figura 5.25 - MEV das amostras boretadas com a Pasta 3. a) 650°C por 3 horas,	80
Figura 5.26 - Microdureza superficial HV nas amostras tratadas pela boretção a plasma com a melhor pasta e nos novos parâmetros.	83
Figura 5.27 - Análises da amostra boretada a plasma com a melhor pasta em 650°C por 3 horas.	84
Figura 5.28 - Análises da amostra boretada a plasma com a melhor pasta em 650°C por 6 horas.	85
Figura 5.29 - Análises da amostra boretada a plasma com a melhor pasta em 700°C por 3 horas.	86
Figura 5.30 - Análises da amostra boretada a plasma com a melhor pasta em 700°C por 6 horas.	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Principais minerais do titânio, composições e teores.....	22
Tabela 3.2 - Principais propriedades do Titânio.	23
Tabela 3.3 - Classificações e composições químicas do titânio comercialmente puro (%p.)	25
Tabela 3.4 - Ligas de Titânio e aplicações na Fuselagem Aeronáutica.	28
Tabela 4.1 - Busca científica sobre Boretação a Plasma com pasta.....	43
Tabela 4.2 - Composição química do material estudado, (%p.)	43
Tabela 4.3 - Base teórica utilizada para a escolha dos parâmetros dos tratamentos de boretação.	44
Tabela 4.4 - Parâmetros utilizados no tratamento de boretação em pó.	46
Tabela 4.5 - Parâmetros da pasta de boro.	46
Tabela 4.6 - Parâmetros do tratamento de boretação a plasma com as pastas 1, 2, 3 e 4.	49
Tabela 4.7 - Parâmetros do tratamento de boretação a plasma utilizando a melhor pasta.	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CCC	Cúbica de Corpo Centrado
HC	Hexagonal Compacta
MO	Microscópio Óptico
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
DRX	Difratometria de Raios X
HV	Dureza Hardness Vickers

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Alfa
β	Beta
μ	Mícron (10^{-6})
Ti	Titânio
Al	Alumínio
V	Vanádio
B	Boro
TiB	Boreto de Titânio
TiB ₂	Diboreto de Titânio
TiO ₂	Dióxido de Titânio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	20
2.1 Específicos	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 Titânio	21
3.1.1 Fases do Titânio e suas Ligas.....	23
3.1.2 Ligas α	24
3.1.3 Ligas β	25
3.1.4 Ligas $\alpha + \beta$	26
3.1.5 Ti-6Al-4V.....	27
3.1.6 Aplicações	27
3.2 Tratamento de Superfície	29
3.2.1 Tratamentos Termoquímicos	30
3.2.2 Boretação.....	33
3.2.3 Boretação Sólida com Pó	36
3.2.4 Boretação a Plasma com Pasta.....	37
3.2.5 Boretação no Titânio e suas Ligas	39
3.2.6 Aplicações	41
4. METODOLOGIA	42
4.1 Materiais	43
4.2 Tratamentos Realizados	44
4.2.1 Boretação Sólida com Pó	45
4.2.2 Boretação a Plasma com Pasta Sólida.....	46
4.3 Caracterização dos Corpos de Prova	49
4.3.1 Metalografia	49
4.3.2 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	51
4.3.3 Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)	51
4.3.4 Difração de Raios X (DRX).....	51
4.3.5 Dureza Superficial.....	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
5.1 Caracterização do material base Ti6Al4V	53
5.2 Boretação Sólida com Pó	55
5.3 Boretação a Plasma com Pasta	71
5.4 Boretação a Plasma com a melhor pasta	79
6. CONCLUSÃO	88
REFERÊNCIAS	90

1. INTRODUÇÃO

Entre diversas características favoráveis, o titânio e suas ligas se destacam pelo elevado ponto de fusão, resistência mecânica e corrosão, além de possuir baixa condutividade elétrica e térmica e excelente biocompatibilidade. Suas aplicações são as mais diversas, indo desde áreas da engenharia e indústria aeroespacial, com sua utilização nas estruturas de cabine das aeronaves, trem de pouso e materiais esportivos, até aplicações na área biomédica, como na fabricação de válvulas cardíacas e próteses (BOEHLERT; CHEN, 2009; PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015; ZHECHEVA et al., 2005).

Em especial, a liga de Ti6Al4V (%p.) possui vantagem nas aplicações aeronáuticas por propriedades específicas, como elevado ponto de fusão e baixa densidade, que se destacam se comparada a outras ligas e até mesmo ao titânio comercialmente puro. Porém, devido à necessidade do aumento da resistência ao desgaste para algumas aplicações aeronáuticas e a toxicidade do alumínio e do vanádio na área biomédica, é necessário o estudo e a utilização do tratamento termoquímico da liga Ti6Al4V de maneira mais eficaz, de forma a aplicar e ampliar sua utilização em serviço (ATAR; KAYALI; CIMENOGLU, 2008).

Os tratamentos termoquímicos possuem como principal objetivo a alteração da composição química da superfície do material utilizando calor e pela adição de elementos químicos no meio de tratamento, que interagem e modificam o substrato a ser tratado. A partir dessa alteração química superficial, as propriedades do metal são alteradas, visando a melhoria ou incremento de novas características que não existiam antes. São diversos os tipos de tratamentos em materiais metálicos que podem ser feitos variando os parâmetros de temperatura e elementos químicos. Os principais tratamentos termoquímicos são a nitretação, boretação, cementação e carbonitretação (ALMEIDA, 2001; TUŠEK; KAMPUŠ; SUBAN, 2001).

Entre os tratamentos superficiais citados anteriormente, a boretação apresenta excelentes características em aplicações tribológicas pela elevada dureza da camada que é obtida pelo tratamento, variando entre 1400 e 2100 HV, podendo chegar em até 380 μm de espessura (MARTINI et al., 2004; OLIVEIRA, 2006).

Em 1895 os primeiros artigos sobre boretação em aços foram publicados, mas ganhando reconhecimento no início do século XXI, pelas excelentes propriedades superficiais obtidas nos tratamentos, como a melhoria da resistência á

corrosão e desgaste. Este processo pode ocorrer por meios sólidos, por pó e pastas, líquidos, por banho de sais fundidos, e gasosos, por gases ricos em boro (ANTHYMIDIS; STERGILOUDIS; TSIPAS, 2002; CAMPOS-SILVA; RODRÍGUEZ-CASTRO, 2015).

O processo de boretação normalmente é realizado em materiais ferrosos, como os aços carbono e os aços inox, pela formação de camadas de FeB e Fe₂B devido a interação do boro com o substrato. Estes tratamentos são normalmente realizados com agente boretante em pó utilizado em cadinho, e por isso tem seu nome conhecido como boretação sólida em caixa (ALLAOUI; BOUAOUADJA; SAINDERNAN, 2006; ZIMMERMAN, 2013). Este método consiste no recobrimento total da amostra com agente boretante e a elevação de temperatura em torno de 800°C a 1100°C. Este método de boretação é um dos mais utilizados em materiais metálicos pelas aplicações industriais devido a sua simplicidade e fins ambientais (ALLAOUI; BOUAOUADJA; SAINDERNAN, 2006).

Nas pesquisas de boretação em Ti-CP (comercialmente puro) e Ti6Al4V em meio sólido, a dureza da camada superficial produzida varia entre 1400 e 3300 HV com a obtenção das fases TiB e TiB₂. Porém, em diversos desses tratamentos, a porosidade foi evidenciada e encontrada na zona de difusão, se tornando um inconveniente ao tratamento (ATAR; KAYALI; CIMENOGLU, 2008).

A boretação a plasma é um processo novo e que possui diversos pontos positivos se comparado aos tratamentos em meio sólido convencional e líquidos, como o controle do processo, baixo consumo de energia, baixo consumo de gases, entre outros. Porém, os gases BCl₃ (tricloreto de boro), B₂H₆ (diborano) e BF₃ (trifluoreto de boro), que são utilizados neste processo são considerados corrosivos, explosivos e tóxicos. Uma alternativa na utilização destes gases é a realização do processo de boretação a plasma com pasta rica em boro, que é produzida com agentes boretantes de baixo custo, baixa complexidade e baixa toxicidade (ATAIBIS; TAKTAK, 2015; MAKUCH et al., 2017).

Uma outra e importante vantagem da realização do tratamento de boretação a plasma seria a realização do tratamento em atmosfera controlada, possibilitando a execução de tratamentos em materiais não ferrosos que possuem alta afinidade com o oxigênio, como é o caso do titânio e suas ligas, além da possibilidade da diminuição da formação de porosidade na camada produzida (KEDDAM; TAKTAK, 2017; MAKUCH et al., 2017).

2. OBJETIVOS

O estudo da boretação na liga Ti6Al4V teve como objetivo o entendimento do processo de formação das camadas obtidas por boretação em meio sólido convencional e por boretação a plasma do material estudado, comparando as características do material tratado pelos dois processos.

2.1 Específicos

Como objetivo específico, destaca-se:

- realizar o tratamento de boretação sólida convencional com o agente boreante em pó á base de Ekabor 2, estudando o efeito da temperatura na camada formada;
- elaborar a pasta de boro para os tratamentos de boretação a plasma;
- desenvolver o tratamento de boretação a plasma com a pasta recobrimo as amostras;
- estudar o efeito da temperatura e tempo na formação da camada de boreto;
- comparar as camadas produzidas no tratamento de boretação sólida convencional com o processo de boretação a plasma utilizando pasta sólida.

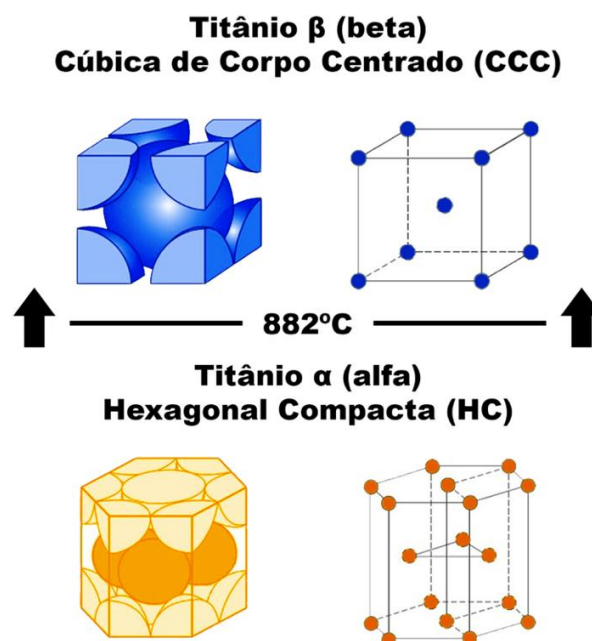
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Titânio

Descoberto em 1791 pelo químico Willian Justin Gregor, como um elemento no minério de ilmenita (FeTiO_3), o titânio é um importante elemento que encontramos normalmente na crosta terrestre, sendo no geral o nono elemento mais abundante encontrado e o quarto quando se fala de elementos estruturais, ficando atrás apenas do Al, Fe e Mg (KIMURA, H., IZUMI, 1980).

Como apresentado na Figura 3.1, o titânio metálico em temperatura ambiente é chamado de titânio α (alfa), possuindo uma estrutura cristalina HC, se mantendo assim até a temperatura de 882°C . Nessa fase alguns elementos podem ser adicionados como Al, Ni, Cu e Sn, com o principal objetivo de aumentar a resistência mecânica comparado ao titânio comercialmente puro. Elementos como V e Mo em maiores quantidades são utilizados para estabilizar e formar o titânio β (beta), fase presente nas ligas de titânio responsável pela excelente resistência à corrosão, ductilidade e maleabilidade (KIMURA, H., IZUMI, 1980; WEISS, I., SRINIVASAN, R., BANIA, P. J., EYLON, D., SEMIATIN, 1996).

Figura 3.1 – Estruturas cristalinas do titânio, mostrando sua transformação alotrópica.



Fonte: Adaptado (CALLISTER JR, 2006)

O titânio possui elevada afinidade com elementos como o oxigênio e nitrogênio, que nas fases líquida e sólida se dissolvem no substrato, gerando de forma natural o TiO_2 (dióxido de titânio). Esse, assim como outros minerais contendo titânio (citados na Tabela 3.1), são formados e se encontram de forma abundante na natureza (BARKSDALE, 1966; GAMBOGI, 2011).

Tabela 3.1 – Principais minérios do titânio, com suas respectivas características

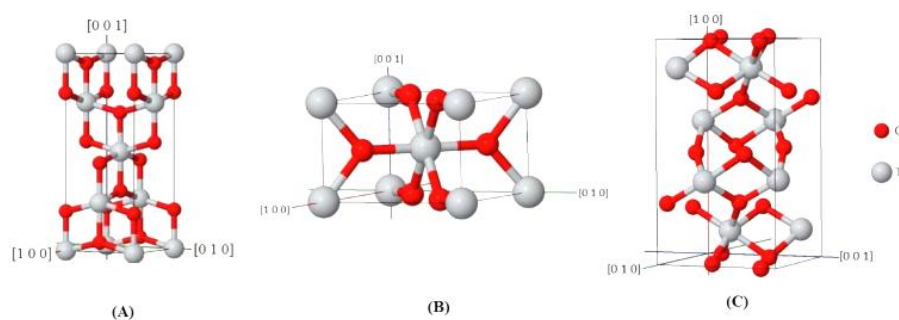
Minério	Formula Química	Teor (% TiO_2)
Rutilo	TiO_2 (Tetragonal, geminado)	95%
Anatase	TiO_2 (Tetragonal, próximo ao octaédrico)	95%
Brookita	TiO_2 (Ortorrômbico)	95%
Ilmenita	FeTiO_3	40 – 60%

Fonte: (GAMBOGI, 2011)

Os minerais rutilo, anatase e brookita, possuem maiores teores de TiO_2 , na faixa de 95%, sendo assim, são os minerais que possuem maior teor de titânio em sua estrutura. O elemento titânio é extraído do seu dióxido (TiO_2) através do processo Kroll, em que o TiCl_4 é reduzido com magnésio em uma atmosfera controlada com argônio (GAMBOGI, 2011). A célula unitária do TiO_2 cristalino, possui o átomo de Ti rodeado por seis átomos de oxigênio em seus vértices, em cadeias de octaedros levemente distorcidas, sendo essa distorção que define e caracteriza a fase cristalina, apresentado na Figura 3.2 (ALEMANY et al., 2000; BOURIKAS; KORDULIS; LYCOURGHOTIS, 2014).

Figura 3.2 – Distribuição dos átomos nas fases: a) anatase, b) rutilo e c) brookita.

Os átomos de titânio estão sendo representados pelas esferas vermelhas e os átomos de oxigênio pelas esferas cinzas



Fonte: (ANTON; BRAGA, 2015)

Uma das grandes características do titânio são suas propriedades físicas, que os diferenciam de outros elementos. Propriedades como ponto de fusão, ponto de ebulição e massa específica, apresentadas na Tabela 3.2, são propriedades que o destaca de outros metais (BARKSDALE, 1966).

Tabela 3.2 – Principais propriedades do titânio

Propriedades	
Número Atômico	22
Ponto de Fusão	1668°C
Ponto de Ebulição	3287°C
Temperatura de Transformação Alotrópica	882°C
Massa Específica	4,54 g/cm ³
Peso Atômico	47,9 g/mol
Estrutura Cristalina Hexagonal Compacta (HC)	fase α , c= 4,6832 \pm 0,0004Å, a= 2,9504 \pm 0,0004Å
Estrutura Cristalina Cúbica de Corpo Centrado (CCC)	fase β , a= 3,28 \pm 0,003Å
Condutividade Térmica	22 s.m.K
Configuração Eletrônica	3d ² 4s ²

Fonte: (LIU; CHU; DING, 2004; SHACKELFORD, 2000)

A baixa massa específica é uma das propriedades mais importantes do titânio, que quando comparado a outros metais, como os aços e o cobre, o titânio possui 60% da densidade do aço e 50% da densidade do cobre, além de apresentar melhores propriedades mecânicas. Outro comportamento interessante apresentado pelo titânio é o seu modulo de elasticidade, que é superior se comparado com outros metais leves como Al e Mg (KNITTEL, 1983).

3.1.1 Fases do Titânio e suas Ligas

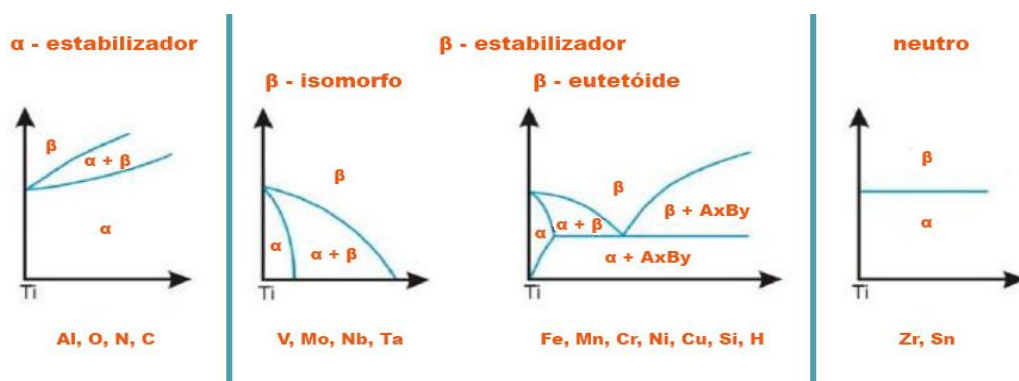
A transição entre a fase α e a fase β é denominada de temperatura de transição da fase β . Nessa temperatura ocorre a mudança da estrutura, como apresentado anteriormente na Figura 3.1. Essa transição possui grande importância

nas áreas que as ligas são aplicadas, buscando atingir as melhores propriedades para sua devida função.

Uma das principais propriedades que influenciam a temperatura de transformação é a adição de determinados elementos de liga. Como demonstrado na Figura 3.3, existem três categorias de elementos de liga que modificam diretamente o diagrama de fases do titânio, sendo elas: α – estabilizador, que são adicionados elementos como Al, O, N e C, que possuem principal função de aumentar a temperatura de transformação alotrópica; β – estabilizador, onde são adicionados elementos como V, Mo, Nb, Ta, Fe, Mn, Cr, Ni, Cu, Si e H, que fazem o efeito reverso dos elementos que estabilizam a fase α , diminuindo assim a temperatura de transformação alotrópica; quando é desejado se obter características de ambas as fases $\alpha + \beta$, são adicionar os elementos citados anteriormente em proporções diferentes ou até mesmo iguais.

Elementos de liga na categoria β – estabilizador são dívidas em outras duas, que são elas β – isomorfo e β – eutetóide, caso aconteça a transformação eutetóide; por fim, temos a categoria dos elementos neutros, que são eles o Zr e Sn, e possuem principal função de alterar as propriedades mecânicas do titânio (CORTEZ et al., 2007; LEYENS, C., PETERS, 2003; LIN et al., 2016).

Figura 3.3 – Efeito dos elementos de liga no diagrama de fases do titânio



Fonte: Adaptado (LEYENS, C., PETERS, 2003)

3.1.2 Ligas α

Ligas de titânio que apresentam somente elementos α – estabilizadores e/ou com pequenas concentrações de elementos β – estabilizadores ou neutros, são denominadas de ligas do tipo α , que apresentam a estrutura HC, como apresentado

anteriormente na Figura 3.1. O titânio comercialmente puro e suas classificações (Tabela 3.3) se enquadram nesse tipo de liga, ocorrendo a variância da sua microestrutura e de suas propriedades decorrentes das proporções diferentes dos elementos. Podemos adicionar pequenas quantidades de elementos β – estabilizadores e obter uma liga que fica entre a liga α e a liga $\alpha + \beta$, que é a fase quase α , onde se tem em evidência a fase α , com a pequenas adições de elementos β – estabilizadores, visando obter a resistência a fluência das ligas α e a resistência mecânica das ligas $\alpha + \beta$, mas ainda se mantendo uma liga com maiores propriedades α do que $\alpha + \beta$ (COSTA, A. L. V., MEI, 2010; LIU; CHU; DING, 2004; MATTHEW J DONACHIE, 2000).

Tabela 3.3 – Classificações e composições químicas do titânio comercialmente puro (%p.)

Elemento	Grau 1 ELI*	Grau 1	Grau 2	Grau 3	Grau 4
Nitrogênio	0,012%	0,030%	0,030%	0,050%	0,050%
Carbono	0,030%	0,100%	0,100%	0,100%	0,100%
Hidrogênio	0,125%	0,125%	0,125%	0,125%	0,125%
Ferro	0,100%	0,200%	0,300%	0,300%	0,500%
Oxigênio	0,100%	0,180%	0,250%	0,350%	0,400%
Titânio	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço

*ELI = Extra Low Intersticial (Intersticial Extra Baixo).

Fonte: (MATTHEW J DONACHIE, 2000)

3.1.3 Ligas β

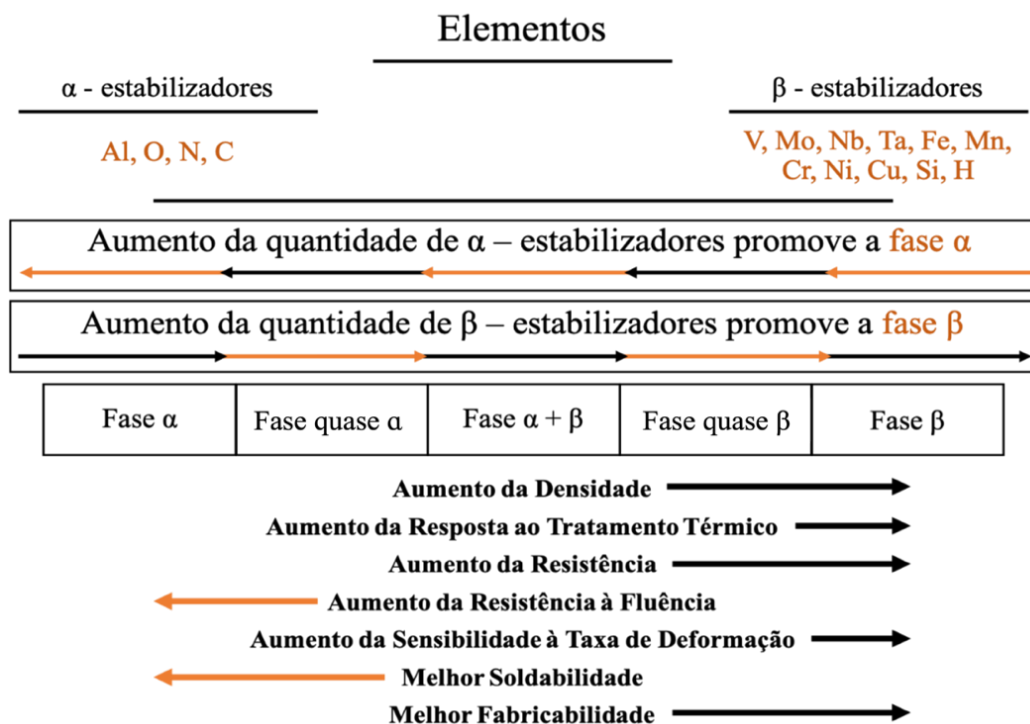
Ligas que apresentam os elementos β – estabilizadores em evidência e suficientes para reter a fase β da temperatura de transição β até a temperatura ambiente são apresentadas como ligas β . Se comparadas com as ligas α , apresentam como pontos negativos maiores custos de produção e densidade elevada. Porém, apresentam melhores propriedades mecânicas, como resistência a fadiga, alta dureza, baixo módulo de elasticidade e resistência a corrosão. Nas ligas β temos a fase β metaestável que é gerada no resfriamento rápido da liga, onde não ocorre

mais a presença da fase martensítica, e a fase β estável, elas são determinadas pela proporção de elementos β – estabilizadores adicionados (KARRE; NIRANJAN; DEY, 2015; LEYENS, C., PETERS, 2003; LIU; CHU; DING, 2004; MATTHEW J DONACHIE, 2000).

3.1.4 Ligas $\alpha + \beta$

Entre as ligas α e β citadas anteriormente, temos a formação da liga $\alpha + \beta$, que possui a adição dos dois elementos estabilizadores, mantendo em equilíbrio todas as propriedades dos elementos α e β , como apresentado na Figura 3.4. Essas ligas possuem excelentes propriedades mecânicas, corrosivas, boa ductilidade e baixa densidade. A liga Ti6Al4V é uma das ligas $\alpha + \beta$ mais comuns devido as suas propriedades que são excelentes visando serem utilizadas em diversos segmentos diferentes, desde a indústria aeronáutica até aplicações biomédicas (KARRE; NIRANJAN; DEY, 2015; MATTHEW J DONACHIE, 2000).

Figura 3.4 – Relação entre os elementos estabilizadores e as fases obtidas para o titânio



Fonte: Adaptado (MATTHEW J DONACHIE, 2000)

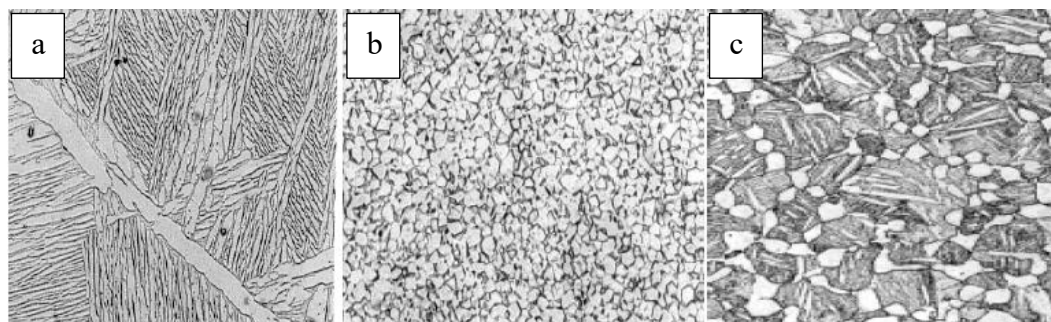
3.1.5 Ti6Al4V

Desde 1960, a liga Ti6Al4V tem sido utilizado na área médica e na engenharia desde a segunda guerra mundial. Esta liga até mesmo vem substituindo o titânio puro devido as suas características favoráveis, como a resistência mecânica (COUTO et al., 2006).

Nessa liga, os elementos alumínio (alfagênico) e o vanádio (betagênico), são responsáveis pelas excelentes propriedades mecânicas deste metal devido a presença das fases α e β em sua estrutura. A adição desses elementos, 6%-Al e 4%-V (%p.) no metal elevam a resistência mecânica, limite de escoamento, dureza e acabam alterando a microestrutura.

A microestrutura dessa liga varia com o processo de fabricação e seus seguintes processamentos, como por exemplo o tratamento térmico, resultando em comportamentos e propriedades diferentes, podendo ser a microestrutura *widmanstatten* (lamelar), que possui excelentes propriedades corrosivas, equiaxial, apresentando melhor comportamento em fluência, e bimodal, que possui comportamento em fadiga melhor que as outras microestruturas. As três microestruturas citadas são apresentadas na Figura 3.5 (GALVANI et al., 2012).

Figura 3.5 – Tipos de microestrutura observadas para as ligas de Ti6Al4V a) *widmanstatten*, b) equiaxial e c) bimodal



Fonte: (GALVANI et al., 2012)

3.1.6 Aplicações

Cerca de 75% da produção do titânio e sua liga de Ti6Al4V são destinados a indústria aeronáutica, que por sua vez é uma das mais versáteis e possui

importantes características estruturais pelo seu alto ponto de fusão, resistência à fluência, fadiga e degradação.

Na indústria aeronáutica o titânio comercialmente puro e as suas ligas são utilizados principalmente na fuselagem e nos motores das aeronaves. As ligas mais utilizadas na indústria aeronáutica estão na Tabela 3.4 (INAGAKI et al., 2014; SUGAHARA et al., 2008).

Tabela 3.4 – Ligas de titânio e aplicações na fuselagem aeronáutica

Liga (%p.)	Aplicação Aeronáutica
Ti-6Al-4V	Estrutura do cockpit
Ti-3Al-2,5V	Tubo hidráulico
Ti-10V-2Fe-3Al	Trem de pouso
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	Escape
Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al	Duto

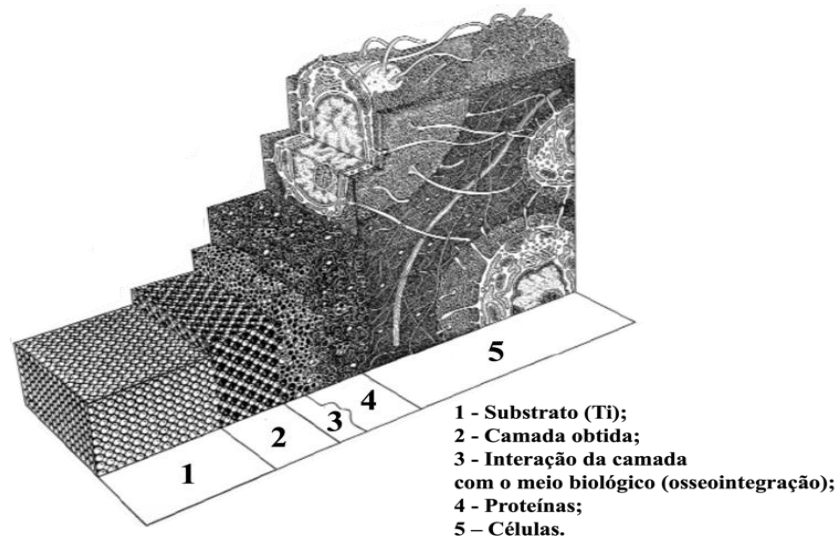
Fonte: (INAGAKI et al., 2014)

O titânio e as suas ligas ainda são resistentes a maior parte dos ácidos orgânicos e por isso são também utilizados em grande escala nas áreas biomédicas, principalmente como nas áreas de próteses e implantes. A liga de Ti6Al4V é uma das mais utilizadas também nessa área devido as suas excelentes propriedades mecânicas e corrosivas, o titânio em si não é tóxico. Porém, como em outras ligas, os elementos adicionados podem ser, como por exemplo o alumínio e o vanádio.

Para uma melhor adesão e uma melhor biocompatibilidade a liga é tratada superficialmente para a obtenção do óxido (TiO₂) sobre a superfície, protegendo também o meio biológico do contato direto com os elementos tóxicos da liga do material.

Na Figura 3.6 é apresentada a visão artística da osseointegração, partindo do substrato, o óxido criado sobre ele e a ligação com o meio biológico, que constitui na ligação da superfície do titânio com a proteína das células (BANNON; MILD, 1983; SILVA-BERMUDEZ; RODIL, 2013; YETIM, 2010).

Figura 3.6 – Esquema da estrutura de osseointegração entre o titânio e as células biológicas



Fonte: Adaptado (BRÅNEMARK et al., 2001)

3.2 Tratamento de Superfície

A técnica de tratamento de superfície é definida pela alteração das propriedades superficiais do material, por meio de tratamento termoquímico, modificação estrutural e deposição de revestimentos e/ou filmes finos, como citado na Figura 3.7.

Figura 3.7 – Divisões e exemplos dos tipos de tratamento de superfície

Tratamento Térmico - Endurecimento a Laser - Endurecimento por Feixe de Elétrons - Endurecimento por Chama - Endurecimento por Centelhamento - Endurecimento por Indução	
Tratamento Termoquímico - Nitretação - Carbonitretação - Nitrocementação - Cementação - Boretção	Tratamento por Deposição - PVD - CVD
	Tratamento Mecânico - Shot-Peening - Revestimento Prensado

Fonte: Adaptado (ALVES JUNIOR, 2001; QIU; KUJANPÄÄ, 2011)

Essas técnicas visam modificar as propriedades superficiais sem alterar as propriedades originais presentes no núcleo do material tratado, melhorando propriedades como desgaste, corrosão, fadiga e biocompatibilidade (LEYENS & PETERS, 2003b).

Cada técnica de tratamento superficial é enquadrada em algum tipo de processo apresentado na Figura 3.7, visando melhorar as propriedades superficiais para sua melhor utilização.

Sendo um método de tratamento de superfície, os processos mecânicos, como o tratamento de *shot-peening*, é um tratamento de superfície à frio e tem como principal objetivo endurecer a superfície do material, modificando suas propriedades mecânicas devido a alterações estruturais superficiais.

Os tratamentos por feixe de íons e elétrons que endurecem a superfície do material por meio da solidificação rápida são considerados tratamentos térmicos superficiais.

Entre os mais importantes e utilizados, os tratamentos termoquímicos, como a nitretação, cementação e boretação, visam a alteração superficial do material pela interação química do elemento adicionado ao meio de tratamento com o substrato tratado por difusão.

As técnicas de deposição são divididas entre as convencionais, como a eletrodeposição e as mais atuais, como PVD (Deposição Física de Vapor) onde é criado um fluxo de vapor por meio de um processo físico de evaporação, e a técnica CVD (Deposição Química de Vapor) onde uma reação é gerada pela interação do vapor com a superfície do material, criando assim o revestimento sobre ele (ALVES JUNIOR, 2001).

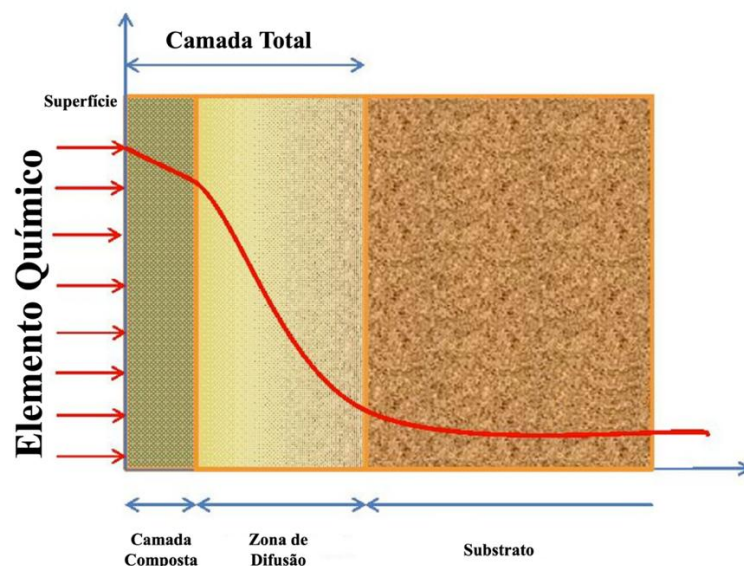
3.2.1 Tratamentos Termoquímicos

Os tratamentos termoquímicos são tratamentos baseados na difusão de um ou vários elementos químicos no substrato, visando a otimização superficial do material pela difusão e/ou pela obtenção de uma nova camada superficial com composição e fases diferentes do substrato. Para se obter a zona de difusão, o calor é fornecido ao sistema do tratamento pela elevação da temperatura, buscando o aumento e a eficácia da taxa de difusão do elemento no substrato da matriz do material. O processo de difusão dos elementos no material pode ocorrer nos quatro

estados da matéria (sólido, líquido, gasoso ou plasma), e cada processo tem suas vantagens e desvantagens (CZERWINSKY, 2012; RODRIGUEZ CABEO et al., 1999).

Na Figura 3.8 é apresentado o esquema representativo da camada produzida em um tratamento termoquímico, partindo da adição do elemento químico na superfície do material por meio dos processos citados anteriormente, gerando a penetração do elemento com formação da camada total, subdividida pela camada composta e pela zona de difusão. A camada composta, com característica cerâmica, corresponde á ligação entre o elemento em difusão com o elemento metálico da superfície, que apresenta alta dureza, alta resistência ao desgaste, á corrosão e fadiga (ALVES JUNIOR, 2001; SILVA, 2003; CAMPOS et al., 2020). Abaixo desta camada composta é formada a de zona de difusão, que corresponde preferencialmente a uma solução sólida intersticial do elemento em difusão na matriz metálica que, ao ocupar espaços da vazios das células unitárias do metal, deforma o reticulado cristalino e aumentando a dureza em profundidade do material (ALVES JUNIOR, 2001).

Figura 3.8 – Estrutura da camada obtida no tratamento termoquímico



Fonte: Adaptado (CZERWINSKY, 2012)

A difusão de boro na camada de boreto é o principal fator que afeta o crescimento da camada. Portanto, a camada composta, para ser obtida, necessita da

concentração de átomos do elemento na superfície, dependendo diretamente da temperatura e do tempo de tratamento (SEN; SEN; BINDAL, 2005).

O aumento na temperatura de tratamento gera um aumento na espessura da camada de boreto formada e um aumento exponencial da taxa de difusão do boro na superfície da amostra. Esta relação entre a constante da taxa de crescimento ou taxa de difusão, k , a energia de ativação, Q , e a temperatura do processo em Kelvin, T , pode ser expressa pela equação. (3.1) de Arrhenius, em que R corresponde á constante dos gases e k_0 corresponde a uma constante pré-exponencial.

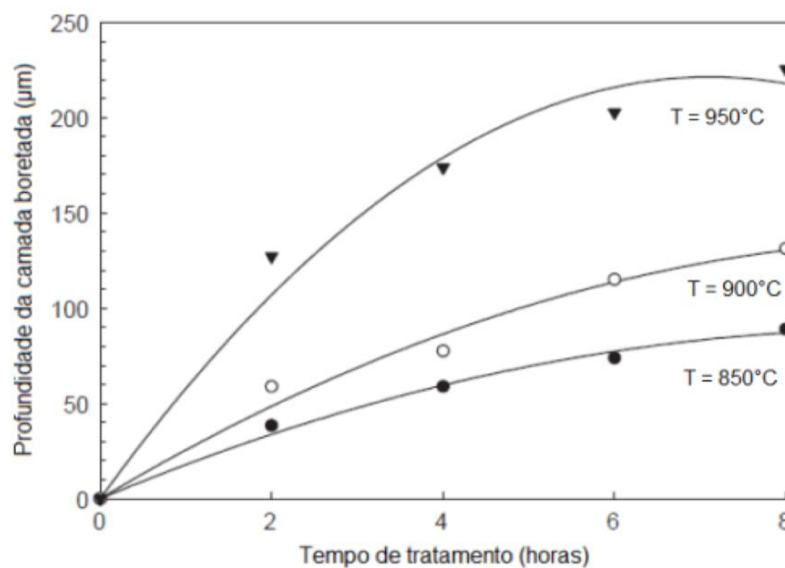
$$k = k_0 e^{-\frac{Q}{R \cdot T}} \quad (3.1)$$

Conforme observado na Figura 3.9, a espessura da camada boretada se correlaciona com o tempo de tratamento seguindo uma relação parabólica definida pela equação (3.2) (LEI; JIANG; LIU, 1990; SEN; SEN; BINDAL, 2005).

$$d^2 = k * t \quad (3.2)$$

sendo: d = espessura da camada de boreto (μm), K = constante da taxa de crescimento ou difusão do boro e t = tempo de tratamento.

Figura 3.9 – Espessura da camada formada em função do tempo de em diferentes temperaturas de tratamento de boretação sólida realizada no aço AISI 4140

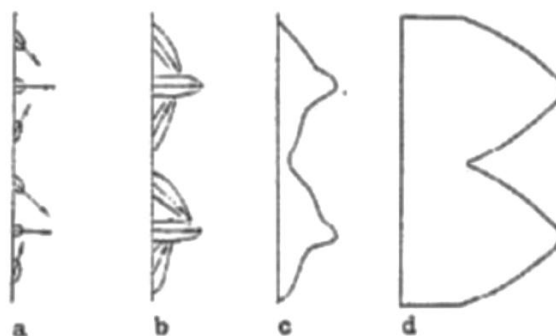


Fonte: (SEN; SEN; BINDAL, 2005)

Quando ocorrem o acúmulo das tensões de compressão e a camada boretaada tende a se deformar, acelera-se a difusão dos cristais de boro, alcançando um segundo estágio linear entre o tempo e espessura da camada (LEI; JIANG; LIU, 1990; SEN; SEN; BINDAL, 2005).

O crescimento dessa camada boretaada, representada pela Figura 3.10, tem como estágio inicial a nucleação aleatória dos boretos (Figura 3.10 (a)), núcleos desenvolvidos direcionados ao substrato (Figura 3.10 (b)), formação inicial da camada (Figura 3.10 (c)) e crescimento completo dos núcleos, gerando a camada total (Figura 3.10 (d)) (LEI; JIANG; LIU, 1990).

Figura 3.10 – Esquema representativo da estrutura de crescimento da camada formada na boretação



Fonte: (LEI; JIANG; LIU, 1990)

Entre os diversos tratamentos termoquímicos, os mais utilizados atualmente são os tratamentos de cementação, nitretação, carbonitretação, nitrocementação e boretação, entre outros (RODRIGUEZ CABEO et al., 1999).

3.2.2 Boretção

Em 1895, Henry Moissan em um dos seus artigos apresentou um processo de endurecimento do ferro utilizando um vapor volátil de BCl_3 (tricloreto de boro). Porém, somente 65 anos depois as grandes indústrias começaram a utilizar o processo de endurecimento com pós boretantes. Alguns artigos de pesquisadores russos alegaram que em bombas utilizadas para a extração de petróleo que foram endurecidas pela boretação tiveram a sua vida útil prolongada quatro vezes mais se comparadas com as bombas que eram tratadas por tratamentos térmicos e

termoquímicos tradicionais da época (CAMPOS-SILVA; RODRÍGUEZ-CASTRO, 2015; KARTAL et al., 2010; KÜPER, 2003; KÜPER et al., 2000).

A boretação é um tratamento termoquímico de endurecimento superficial, onde se introduz átomos de boro pela difusão do elemento químico a partir de precursor rico em boro no substrato do material, possuindo maiores aplicações industriais nos materiais metálicos, como aços-carbono, aços ligados, ferros fundidos, materiais não ferrosos, como ligas de titânio, níquel e cobalto. Esse tratamento se baseia na elevação da temperatura, entre 700°C e 1100°C, por períodos que podem variar de 1 hora até 12 horas, em diferentes estados de tratamento, podendo ser nos estados líquido, sólido, gasoso e a plasma (BOEHLERT; CHEN, 2009; CAMPOS-SILVA; RODRÍGUEZ-CASTRO, 2015; KÜPER, 2003; KÜPER et al., 2000; ZIMMERMAN, 2013).

Por meio desse tratamento algumas propriedades mecânicas e superficiais dos materiais são melhoradas, como a resistência a oxidação em temperaturas elevadas (até 900°C), alta dureza, que pode variar entre 1200 e 2000HV, que junto com seu baixo coeficiente de atrito melhoram as propriedades de desgaste do material. Se comparado com outros processos de tratamento superficial como cementação e nitretação, a boretação possui melhores resultados e aplicações para materiais que serão submetidos ao desgaste. Todas as propriedades que são melhoradas variam com a composição química do substrato que irá se ligar com o boro, podendo ter fácil ligação ou não, como materiais com alto carbono e/ou elementos de ligas elevados, que tendem a suprimir essa formação da camada rica em boro, causando uma barreira na difusão desse elemento, impossibilitando ou formando irregularmente. Importante citar a forte ligação dos boretos com o substrato que formam na superfície, e possuem total influência nas altas propriedades de dureza, ponto de fusão e módulo de elasticidade (CZERWINSKY, 2012; GENEL; OZBEK; BINDAL, 2003; TAKTAK, 2007; ZIMMERMAN, 2013).

O processo para a obtenção da camada rica em boro é decorrente da difusão do elemento através da rede cristalina do substrato. A composição química e a taxa de crescimento são determinadas pela concentração de boro, composição química do substrato, temperatura e tempo de tratamento. Quanto maior a temperatura, tempo e concentração de boro a espessura da camada aumenta. Essa espessura pode variar de 21 a 380µm, dependendo das variáveis citadas e do método utilizado (GENEL; OZBEK; BINDAL, 2003; MATIAŠOVSKÝ et al., 1988).

Existem diversos agentes boretantes em forma de pastas, sais e óxidos fundidos, gases e os mais utilizados que são os pós boretantes, que inicialmente se destacam pelos termos ambientais após o descarte, se comparado aos outros (CZERWINSKY, 2012; KAESTNER; OLFE; RIE, 2001).

A boretação realizada em fase líquida conta com agentes boretantes em forma de sais fundidos. Mesmo sendo muito utilizado nas indústrias, essa técnica possui limitações decorrentes das características apresentadas no fluido, como a elevada viscosidade e a formação de uma casca de sais de difícil remoção que é criada sobre a camada tratada. Com sais fundidos a temperatura máxima de boretação é de 850°C. Esta técnica possui grandes desvantagens, como a camada obtida irregularmente na difusão do boro, devido ao fluxo da viscosidade dos sais no banho, impossibilitando o banho em temperatura fixa, gerando assim o gradiente de temperatura no momento do banho. A casca de sais que se forma sobre a camada tratada também limita e dificulta a difusão do boro no substrato (CAMPOS-SILVA; RODRÍGUEZ-CASTRO, 2015; GUNES; ULKER; TAKTAK, 2013; PENGXUN, 1992; ZIMMERMAN, 2013).

Se comparado com a técnica anterior, a boretação sólida possui diversas vantagens antes mesmo da obtenção dos resultados após o tratamento. Essa técnica se destaca pelo baixo custo do processo, uma vez que não se torna necessário a utilização de diversos equipamentos e máquinas, esse processo possui fácil manuseio de operação, se tornando um processo mais seguro. Essa técnica possui algumas desvantagens também, como a difícil automação do processo, ou seja, se torna um processo manual, com baixo controle do processo, tempo de tratamento longo se comparado ao gasoso, além disso, os agentes boretantes precisam ser destacados de maneira correta. Por meio sólido podemos ter dois agentes boretantes, o pó e a pasta boretante. Ambos, ricos em boro e aditivos, porém, na pasta é utilizado um meio líquido como o álcool, para modificar o seu estado. A pasta normalmente é utilizada quando se deseja tratar apenas uma parte do material. A boretação por meio sólido geralmente ocorre entre 800°C e 1100°C (BARTSCH; LEONHARDT, 1999; CAMPOS-SILVA; RODRÍGUEZ-CASTRO, 2015; ELIAS-ESPINOSA et al., 2015; KAESTNER; OLFE; RIE, 2001; PENGXUN, 1992; RODRIGUEZ CABEO et al., 1999).

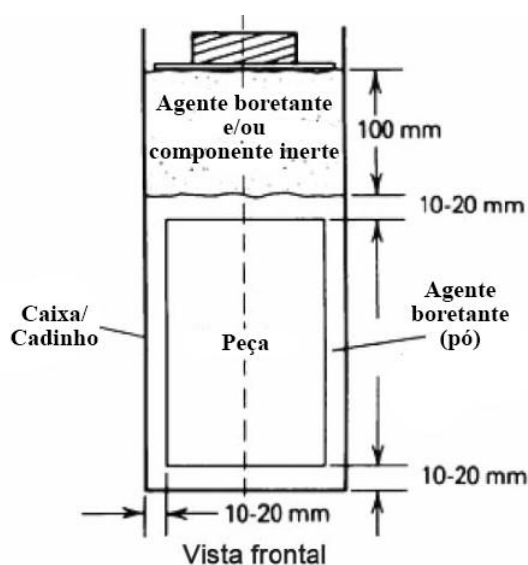
A boretação gasosa é uma técnica que tem sido muito utilizada pelos pesquisadores no cenário atual pois possui mais vantagens durante o tratamento do

que as técnicas citadas anteriormente. Com o agente boretante em formato de gás, a distribuição do boro sobre a superfície da amostra ocorre com maior regularidade, mesmo em menores temperaturas e menores tempos de tratamento, se tornando assim um processo mais limpo. Uma grande vantagem também é o pós-tratamento, o material tratado não necessita de limpeza superficial para a remoção de algum tipo de impureza, como os sais gerados no processo de boretção líquida. Até os dias atuais, pesquisadores buscam aprimorar e aperfeiçoar essa técnica visando a aplicação em larga escala industrial. Um dos principais problemas encontrados é em relação ao gás de boro, pois em alguns estados como BCl_3 (tricloreto de boro), B_2H_6 (diborano) e BF_3 (trifluoreto de boro), eles são tóxicos, corrosivos e explosivos, gerando pontos negativos importantes para se pensar antes mesmo de colocar essa técnica em prática (CAMPOS-SILVA; RODRÍGUEZ-CASTRO, 2015; GUNES; ULKER; TAKTAK, 2013; KÜPER, 2003; PENGXUN, 1992).

3.2.3 Boretção Sólida com Pó

A boretção em pó geralmente ocorre em caixa/cadinho, como apresentado na Figura 3.11, onde são colocadas as peças cobertas com o agente boretante em pó e em seguida colocadas no forno entre 800°C e 1100°C .

Figura 3.11 – Esquema representativo da montagem do sistema para realização do tratamento de boretção sólida



Fonte: Adaptado (ZIMMERMAN, 2013)

O agente boretante utilizado nessa técnica contém substâncias que cedem o boro, cristalino ou amorfo, como o borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), carboneto de boro ou até mesmo a mistura de pelo menos desses elementos. Também é utilizado com frequência nesses agentes boretantes elementos como sílica, óxido de alumínio e magnésio, carboneto de silício, e para ativar, elementos como potássio e cloreto de amônia. Esta técnica de boretação possui diversas aplicações industriais pela sua alta simplicidade e menos agressiva ambientalmente (ALLAOUI; BOUAOUADJA; SAINDERNAN, 2006; MARTINI et al., 2004).

O agente boretante ao redor da peça possui cerca de pelo menos 10 mm, que é o ideal para uma boretação eficaz, sendo o suficiente para a difusão do boro e a melhoria das propriedades superficiais. A granulometria do pó utilizado é de extrema importância, uma vez que o tamanho da partícula possui total ligação com a espessura da camada criada no tratamento. Conforme o tamanho da partícula diminui, a espessura da camada formada aumenta, uma vez que a diminuição da partícula proporciona um contato maior com a superfície a ser tratada, auxiliando e acelerando o processo de difusão do boro no substrato (JAIN; SUNDARARAJAN, 2002; MERIC; SAHIN; YILMAZ, 2000).

3.2.4 Boretação a Plasma com Pasta

O processo de boretação a plasma, assim como os outros, consiste na difusão do elemento boro no substrato, porém de maneira mais rápida e em menores temperaturas, uma vez que por meio do plasma a quantidade de espécies boretantes é superior, pelo auxílio de íons de alta energia gerados no processo. Mas mesmo com esses pontos positivos, os compostos que formam sobre a superfície são similares aos obtidos pelos métodos em pó, líquido e gasoso, obtendo elevada dureza, baixo coeficiente de atrito, elevada resistência ao desgaste e resistência a diversos elementos corrosivos (ATAIBIS; TAKTAK, 2015; CAMPOS-SILVA; RODRÍGUEZ-CASTRO, 2015; KAESTNER; OLFE; RIE, 2001; KULKA et al., 2015).

Seguindo a tendência dos tratamentos termoquímicos a plasma, a boretação a plasma utilizando pasta sólida possui vantagens técnicas, como baixa temperatura, tempo e controle de fases formadas na camada composta e na zona de difusão, e vantagens econômicas, como baixo consumo dos gases e da energia utilizada em

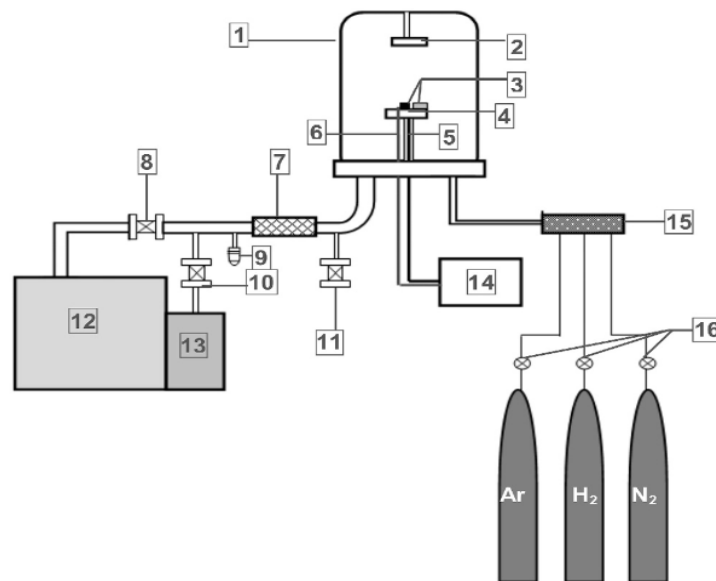
todo processo, se comparado aos métodos convencionais de boretação. Esses métodos convencionais geram problemas durante e depois do tratamento, como a fragilidade da camada que se solta com facilidade, necessidade de limpeza da superfície pós-tratamento e resíduos que formam no tratamento e porosidade na camada formada, problemas que podem ser solucionados ou controlados pelo processo a plasma (GUNES; ULKER; TAKTAK, 2013; KÜPER et al., 2000).

Diferentemente das vantagens econômicas do tratamento, o custo do sistema de boretação a plasma é mais elevado se comparado aos métodos sólidos e líquidos pela utilização de equipamentos complexos para o tratamento em si e o controle. Mas ainda se comparado ao tratamento gasoso, que utiliza os mesmos equipamentos, o método a plasma se torna mais economicamente viável pelo consumo de energia e gases que são menores (DEARNLEY; FARRELL; BELL, 1986).

O método de boretação a plasma possui algumas limitações, os mesmos apresentados na boretação gasosa. Os gases BCl_3 (tricloreto de boro), B_2H_6 (diborano) e BF_3 (trifluoreto de boro), que são os agentes boretantes utilizados nos tratamentos gasosos são extremamente tóxicos, corrosivos, explosivos e caros, podendo gerar complicações no sistema e principalmente na câmara do reator. Essas limitações encontradas podem ser adequadas com a utilização da pasta de boro, que é constituída de elementos em pó, ricos em boro e ecológicos, já que não são utilizados os agentes boretantes gasosos, e sim elementos gasosos inertes como o Ar (argônio), H_2 (hidrogênio) e N_2 (nitrogênio), que são utilizados no tratamento a plasma para a elevação de temperatura e controle atmosférico, tornando esse método mais vantajoso (KEDDAM; TAKTAK, 2017; MAKUCH et al., 2017).

Um esquema do sistema de boretação a plasma utilizando pasta é apresentado na Figura 3.12, sendo constituído pela câmara (1), ânodo (2), amostras cobertas com a pasta (3), cátodo (4), isolante (5), termopar (6), filtro (7), válvula de saída bomba (8), medidor de pressão (9), válvula de funcionamento da bomba de vácuo (10), válvula de saída da bomba de vácuo (11), bomba turbo molecular (12), bomba de vácuo (13), fonte DC (14), câmara de mistura dos gases (15) e válvulas agulha (16) (MAKUCH et al., 2017).

Figura 3.12 – Esquema representativo do sistema completo de boretação a plasma



Fonte: Adaptado (MAKUCH et al., 2017)

3.2.5 Boretação no Titânio e suas Ligas

As fases de TiB e TiB₂ presentes na camada formada no tratamento de boretação são resultantes da forte afinidade do titânio com o boro, que possuem excelentes propriedades, como alta dureza, estabilidade química, alto ponto de fusão e boa condutividade térmica. Essa camada é resultante da difusão do elemento boro com o substrato (ATAIBIS; TAKTAK, 2015; ATAR; KAYALI; CIMENOGLU, 2008; KARTAL et al., 2010; LEE et al., 2008).

Como citado anteriormente, existem diversos métodos de boretação, e entre os poucos trabalhos encontrados utilizando titânio como material de estudo, se destacam os métodos a laser, caixa, banho de sal, eletroquímica e a plasma. A espessura, composição de fase e microestrutura da camada podem variar com o método utilizado e os parâmetros de tratamento, como temperatura, tempo, pressão, etc, porém mantendo as excelentes propriedades obtidas pela interação do boro com o substrato (ATAIBIS; TAKTAK, 2015; ATAR; KAYALI; CIMENOGLU, 2008; KARTAL et al., 2010; LEE et al., 2008).

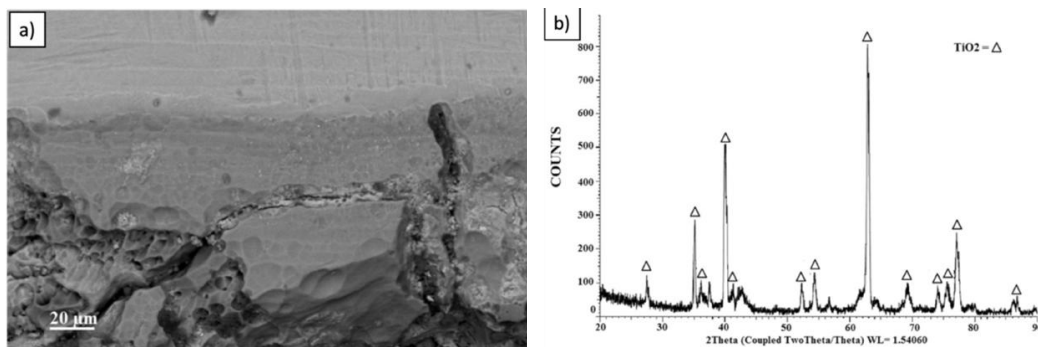
Dos métodos de boretação, o processo com atmosfera controlada, podendo ser realizado de forma gasosa ou a plasma é o mais utilizado quando se deseja expulsar e evitar qualquer interação do oxigênio com o substrato, uma vez que a atmosfera do sistema de tratamento é controlada. O método a plasma utilizando a

pasta é o mais recomendado nos tratamentos de boretação, como foi justificado anteriormente (KAPLAN; CETIN CAN; ULUKOY, 2019; MAKUCH et al., 2017).

Mesmo com diversos métodos como os citados anteriormente, e a boa interação do titânio com o boro, a boretação no titânio ainda é um processo complexo pela natureza do elemento titânio, que possui alta afinidade com o oxigênio, que acaba se tornando uma barreira na difusão do boro no substrato, além de formar uma camada porosa e com alta porcentagem de oxigênio (KAESTNER; OLFE; RIE, 2001; KAPLAN; CETIN CAN; ULUKOY, 2019).

Na Figura 3.13 (a) é possível observar a grande quantidade de poros na superfície da liga Ti6Al4V após boretação em caixa, utilizando agentes boretantes em pó. Observa-se por meio do padrão de difração de raios x (DRX) a formação de TiO_2 no material, sem a presença de boretos na camada formada, conforme apresentado na Figura 3.13 (b).

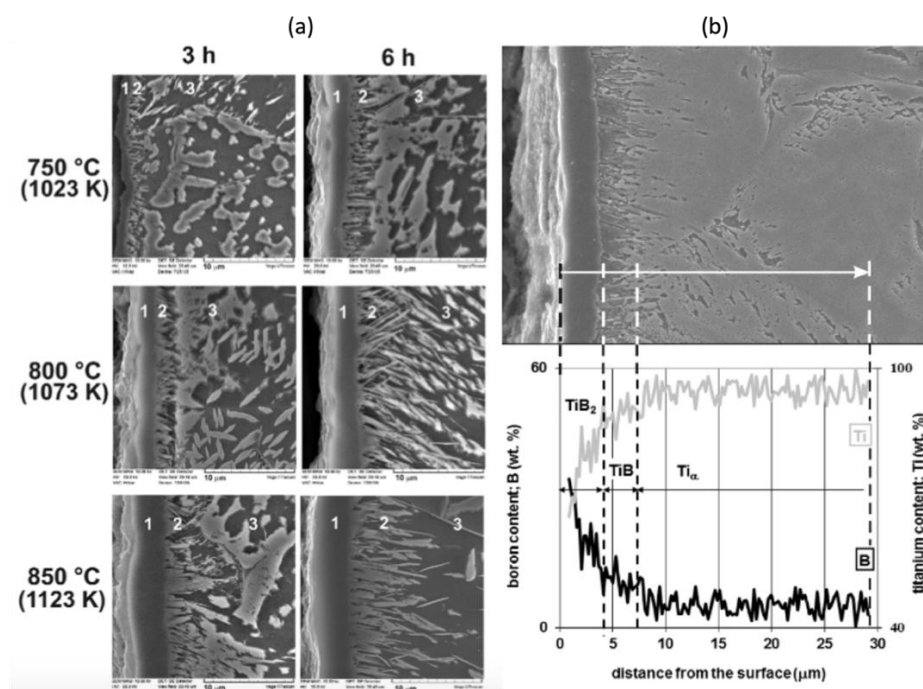
Figura 3.13 – Boretação sólida em caixa, ilustrando alta presença de poros a) micrografia do Ti6Al4V boretado; b) espectro obtido por DRX da camada formada no Ti6Al4V boretado



Fonte: (KAPLAN; CETIN CAN; ULUKOY, 2019)

Segundo alguns trabalhos já realizados utilizando o titânio e suas ligas através do método a plasma utilizando pasta sólida, é possível verificar a presença do boro difundido no substrato, resultando na formação das fases TiB_2 na superfície e TiB na região da zona de difusão, como observado na Figura 3.14 (a) e 3.14 (b).

Figura 3.14 – a) Microestrutura da camada formada no processo de boretação a plasma com pasta sólida em 750 °C, 800 °C e 850°C; b) perfil linear da concentração de B e Ti ao longo da camada boretada



Fonte: Adaptado (MAKUCH et al., 2017)

3.2.6 Aplicações

Nas áreas automobilística e metal-mecânica, tratamentos superficiais são de extrema importância quando se tem como objetivo o aperfeiçoamento superficial de uma determinada peça, que pode ser utilizada sozinha ou até mesmo ser um elemento de um conjunto. Nessas áreas, a utilização da boretação é direcionada a materiais ferrosos, quando se deseja obter a camada de FeB e Fe₂B, devido a facilidade de difusão do boro em ligas ferrosas (RODRIGUEZ CABEO et al., 1999; ZIMMERMAN, 2013).

Já o tratamento de boretação pode ser realizado em ligas não ferrosas como o titânio comercialmente puro e suas ligas utilizadas em aplicações biomédicas, químicas, marítimas e aeroespaciais devido a sua boa resistência a ambientes corrosivos e possuir uma boa relação entre resistência/peso, cujo tratamento auxilia na resistência ao desgaste do material tratado (BOYER, 1996; CAMPOS-SILVA; RODRÍGUEZ-CASTRO, 2015; LEYENS, C., PETERS, 2003; RODRIGUEZ CABEO et al., 1999; TAKTAK; AKBULUT, 2004).

Tabela 4.1 – Busca científica sobre Boretação a Plasma com pasta nas principais bases de dados científica

Palavra-chave	Base de Pesquisa	Quantidade de trabalhos	Ano de publicação
Plasma Paste Boriding	Google Acadêmico	1080	1966 - 2022
	Springer	113	1966 - 2022
	Periódicos CAPES	13	1999 - 2022
	Scielo	0	-
Plasma Paste Boriding Ti6Al4V	Google Acadêmico	251	1972 - 2022
	Springer	9	2013 - 2022
	Periódicos CAPES	5	2013 - 2022
	Scielo	0	-

Fonte: O Autor

4.1 Materiais

Para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizada a liga de Ti6Al4V doado pela Empresa Brasileira de Aeronáutica S.A (Embraer S.A.). A análise química do material estudado está apresenta na Tabela 4.2, obtida em Siqueira (2019), que estudou o mesmo material utilizado no desenvolvimento deste trabalho.

Tabela 4.2 – Composição química do material estudado, (%p.)

	C	Fe	N	O	Al	V	Ti
Nominal	0,08	0,25	0,05	0,13	5,5 – 6,5	3,5 – 4,5	bal.
Obtida	0,18	0,21	-	-	5,94	4,79	89,27

Fonte: (ASTM F136:13, 2021; SIQUEIRA, 2019)

Corpos de prova nas dimensões de 10x10x10 mm foram cortados para o desenvolvimento de todo o trabalho. Antes dos tratamentos superficiais, as superfícies das amostras foram preparadas com objetivo de remover qualquer tipo de impureza e irregularidade para que o tratamento superficial seja eficaz e uniforme. Os corpos de prova passaram pelas etapas de lixamento (#80, #120, #220, #320, #400, #600, #1200 e #2500), polimento (pasta de diamante 3µm e pasta de

sílica 0,5 μ m), limpeza superficial com água, detergente e banho ultrassônico com álcool por 30 minutos.

4.2 Tratamentos Realizados

Visando o desenvolvimento de um eficiente tratamento de superfície, é de extrema importância a escolha dos parâmetros adequados com base na literatura. Os trabalhos que foram utilizados como base teórica para os testes práticos dos tratamentos realizados estão apresentados na Tabela 4.3 juntamente com seus parâmetros.

Tabela 4.3 – Base teórica utilizada para a escolha dos parâmetros dos tratamentos de boretação utilizados para a realização deste trabalho

Autor (es)	Método	Material Base	Camada Superficial obtida	Temperatura (°C)	Tempo (horas)
ATAR, KAYALI & CIMENOGLU, 2008.	Sólida	Ti6Al4V	TiB ₂ e TiB	1100	2,5
KAPLAN, CAN & ULUKOY, 2016.	Sólida	Ti6Al4V	TiO ₂ , TiB ₂ e TiB	1100	20
ATAIBIS & TAKTAK, 2015.	Plasma	Ti-CP e Ti6Al4V	TiB e TiB ₂	700, 750 e 800	3 e 7
KEDDAM & TAKTAK, 2017.	Plasma	Ti6Al4V	TiB e TiB ₂	700, 750 e 800	3, 5 e 7
MAKUCH et al., 2017.	Plasma	Ti-CP	TiB e TiB ₂	750, 800 e 850	3 e 6

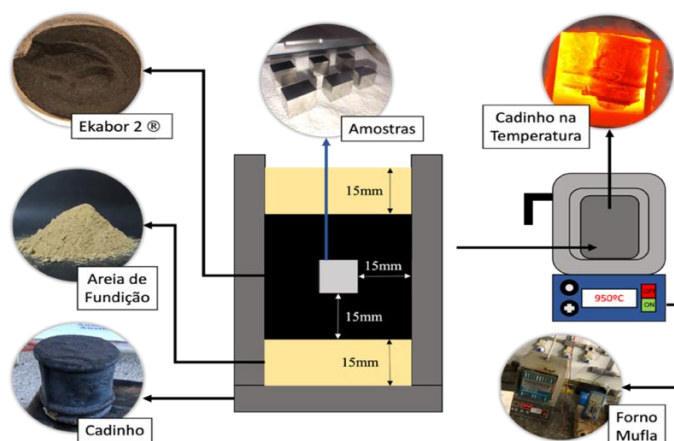
Fonte: O Autor

Os trabalhos de boretção citados foram realizados via forma s3lida convencional e a plasma, utilizando diferentes parâmetros como tempo, temperatura e agente boretante. O Ekabor 2®-é patenteado e sua composiç3o n3o é divulgada, porém ele é composto por aproximadamente 90% SiC, 5% B₄C e 5% KBF₄ (ADNAN ÇALIK, 2013). Utilizado nos trabalhos citados nas boretções s3lidas, é um agente boretante em formato de pó, que tem sido utilizado normalmente para fins industriais e acadêmicos, já que o mesmo é utilizado com frequência nos artigos e nas pesquisas atuais.

4.2.1 Boretção S3lida com Pó

O processo de boretção s3lida foi realizado utilizando um cadinho com 4 amostras dentro, seguindo o exemplo da Figura 3.9, cujo detalhe do método utilizado está ilustrado na Figura 4.2.

Figura 4.2 – Representação esquemática do cadinho para a realizaç3o do tratamento de boretção s3lida em caixa



Fonte: O Autor

O princípio esquemático que foi utilizado é o método “boretção s3lida em caixa com pó” que se encontra na literatura e é utilizado com frequência no laboratório por ser um processo fácil utilizado em fornos convencionais para o tratamento superficial de boretção s3lida em outros materiais. O princípio esquemático da Figura 4.2 começa com a montagem do cadinho, iniciando com a inserç3o de uma camada de 15 mm de areia de fundiç3o, 15mm de “Ekabor 2®”,

para assentar as amostras de Ti6Al4V, e assim o recobrimento completo com o agente boretante, mantendo 15 mm de distância entre as paredes e/ou de outras amostras para não atrapalhar ou faltar agente boretante durante o tratamento. Após a montagem, o cadinho é levado para o forno mufla que já se encontra na temperatura do tratamento. O tempo de tratamento é computado após posicionamento do cadinho no interior do forno e alcance da temperatura de tratamento desejada.

Considerando a literatura, definiu-se os parâmetros de tratamento deste trabalho, que se encontram na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Parâmetros utilizados no tratamento de boretação sólida em pó

Tempo	Temperatura
3 horas	750°C, 850°C, 950°C e 1050°C
6 horas	750°C, 850°C, 950°C e 1050°C

Fonte: O Autor

4.2.2 Boretação a Plasma com Pasta Sólida

Para a boretação a plasma utilizando pasta sólida, e considerando o estudo de Gunes et al. (2013), que desenvolveu e testou diferentes combinações de pasta que obtiveram resultados positivos em amostras ferrosas, definiu-se os parâmetros de tratamento deste trabalho, conforme apresentado na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Composição de cada pasta utilizada na boretação a plasma

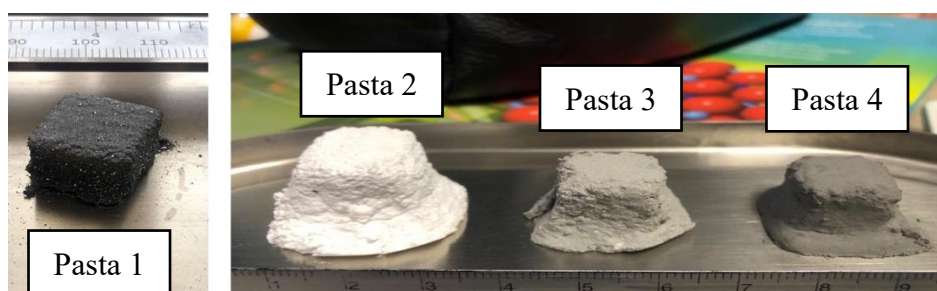
Pasta	Ekabor 2	Borax	SiC	Álcool
Pasta 1	80%	20%	-	Etílico
Pasta 2	-	100%	-	Isopropílico
Pasta 3	-	70%	30%	Isopropílico
Pasta 4	-	30%	70%	Isopropílico

Fonte: O Autor

A Pasta 1 foi desenvolvida com a utilização de “Ekabor 2 ®”, nome comercial do agente boretante em pó que é utilizado na boretação sólida em caixa

no setor industrial e laboratórios para fins acadêmicos. Esse mesmo agente foi utilizado em pó nas boretações sólidas e foi utilizado como um dos elementos na produção da pasta 1 para se comparar a utilização do “Ekabor 2 ®” em pó na eficiência na boretação sólida com o tratamento de boretação a plasma utilizando pasta sólida. Não foi desenvolvida uma pasta somente com o “Ekabor 2 ®” pela maior granulometria do pó, a qual não adquire propriedades de compactação adequada para aderência quando colocado em contato com a amostra. Para a produção da Pasta 1 foram adicionados 160 g de “Ekabor 2 ®”, 40 g de Borax (tetraborato de sódio) e álcool etílico. A amostra foi coberta com a pasta 1 (Figura 4.3) por aspersão de aglutinante através de uma pistola de pintura/textura, e colocadas para secar na estufa por 24 horas antes do tratamento.

Figura 4.3 – Amostras recobertas com as pastas 1, 2, 3 e 4, após secadas por 24 horas

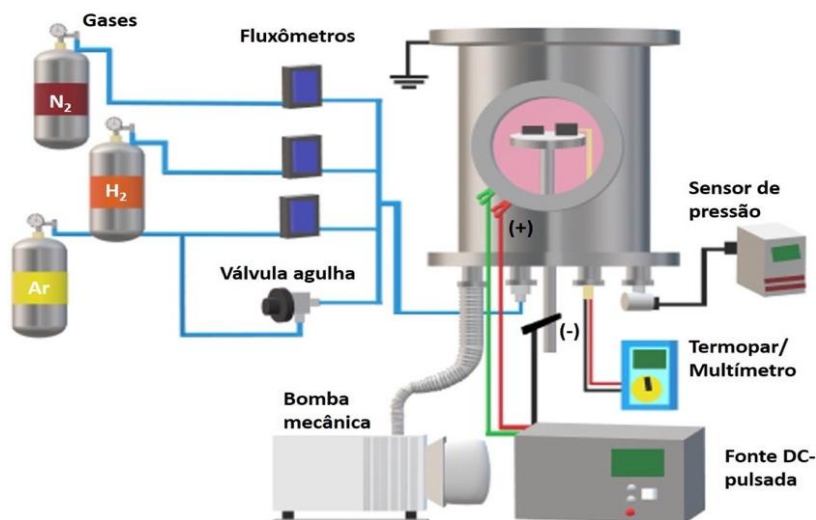


Fonte: O Autor

As Pastas 2, 3 e 4 (Figura 4.3) foram produzidas considerando o estudo realizado por Gunes et al. (2013), em que ele realiza diversos testes em materiais ferrosos e obtém resultados satisfatórios, como camada espessa e dureza elevada. Gunes et al. (2013) utiliza borax como agente boretante, e ativadores como SiC para equilibrar e controlar a reação do borax. Não é citado em seu trabalho qual álcool foi utilizado para a mistura dos pós, porém para este trabalho foi utilizado o álcool isopropílico, uma vez que ele possui baixa porcentagem de água em sua composição, sendo altamente volátil.

O processo de boretação a plasma foi realizada utilizando um reator a plasma como apresentado pelo princípio esquemático da Figura 4.4.

Figura 4.4 – Esquema representativo do sistema de tratamento a plasma utilizado na realização dos tratamentos de boretação a plasma deste trabalho



Fonte: Adaptado (ALMEIDA, 2021)

O sistema utilizado está alocado no LabTES (Laboratório de Tecnologia e Engenharia de Superfície) que se encontra na Fatec Sorocaba. O sistema possui uma câmara cilíndrica de aço inox nas dimensões de 450 mm de diâmetro e 500 mm de altura e bomba mecânica de palheta rotativa para a obtenção do vácuo. Os gases dos tratamentos são separados em cilindros individuais, introduzidos e controlados pelos fluxômetros digitais e pela válvula agulha. Toda pressão do sistema é medida e fornecida pelo sensor de pressão tipo Pirani, enquanto a temperatura do sistema é medida por um multímetro que é conectado a um termopar tipo K introduzido em uma amostra que fica ao lado das amostras que serão tratadas para uma melhor medição de temperatura. O sistema interno parte do princípio onde no interior da câmara, uma haste é alocada e fixada no eletrodo ou no porta amostras e toda essa parte do sistema é isolada do restante. Sendo assim, o eletrodo é o cátodo do sistema, sendo alimentado pelo pólo negativo (-) da fonte e a carcaça da câmara é o ânodo do sistema, sendo alimentado pelo pólo positivo (+) que está aterrado (CRUZ et al., 2019).

As amostras cobertas com as pastas foram posicionadas no eletrodo de tratamento (prato ou cátodo) dentro do reator, fez-se vácuo e, ao atingir pressão de $3,5 \times 10^{-2}$ torr, iniciou-se o tratamento cujos parâmetros estão na Tabela 4.6

Tabela 4.6 – Parâmetros utilizando nos tratamentos de boretação a plasma com as pastas 1, 2, 3 e 4

Tempo	3 horas
Temperatura	650°C
Fluxo Total de Gases	500sccm
% Gases	40%N ₂ – 40%H ₂ – 20%Ar

Fonte: O Autor

A pasta que apresentou os melhores resultados nas caracterizações e estabilidade durante o tratamento foi selecionada para avaliar a influência da temperatura e tempo de tratamento nas estruturas e propriedades da camada formada, cujos parâmetros são apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Parâmetros utilizados nos tratamentos de boretação a plasma utilizando a melhor pasta

Tempo	3 e 6 horas
Temperatura	650°C e 700°C
Fluxo Total de Gases	500sccm
% Gases	40%N ₂ – 40%H ₂ – 20%Ar

Fonte: O Autor

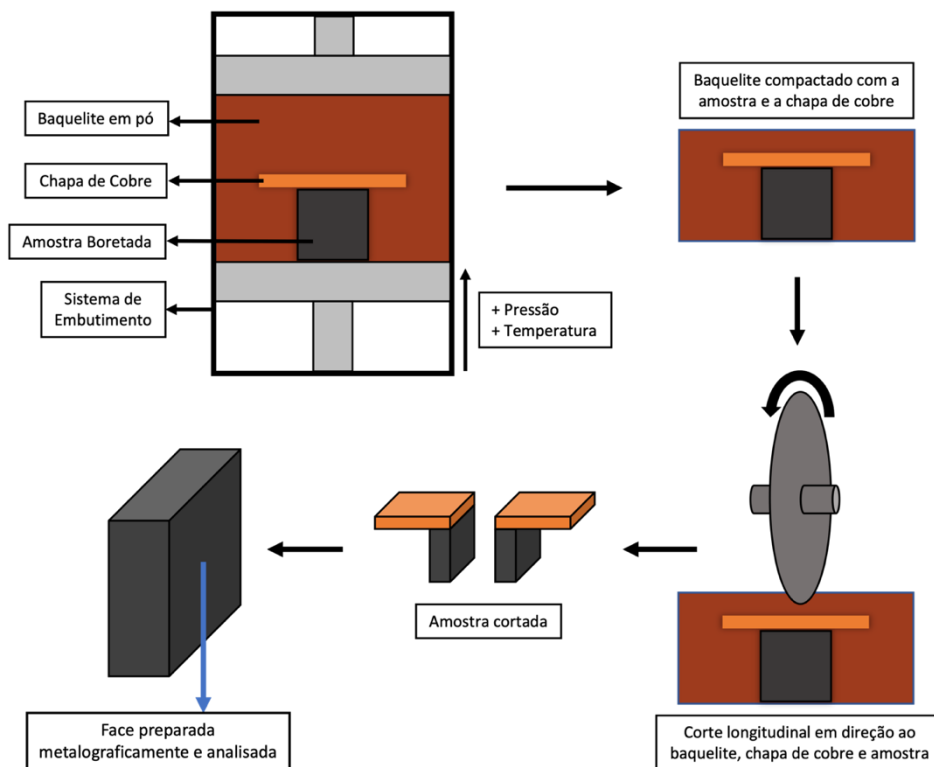
4.3 Caracterização dos Corpos de Prova

As caracterizações dos materiais com e sem tratamento de superfície foram realizadas com o objetivo de comprovar a difusão do elemento boro no substrato, formando assim a camada superficial de boreto. Para isso, foram realizadas as caracterizações mais utilizadas atualmente para a comprovação da eficácia do tratamento de superfície com a formação da camada desejada.

4.3.1 Metalografia

As amostras boretadas foram inicialmente embutidas com uma chapa de cobre colada na superfície, em seguida cortada com disco para materiais não ferrosos e retirada da baquelite como mostra o esquema apresentado na Figura 4.5.

Figura 4.5 – Esquema representativo do procedimento de embutimento e corte das amostras boretadas para análise metalográfica



Fonte: O Autor

As faces das amostras tratadas foram preparadas metalograficamente por lixamento (#80, #120, #220, #320, #400, #600, #1200 e #2500), polimento (pasta de diamante 3 μ m e pasta de sílica 0,5 μ m), limpeza superficial com água, detergente e banho ultrassônico com álcool por 30 minutos. Após, as superfícies analisadas foram atacadas quimicamente com o reagente Kroll (3 ml de HF + 6 ml de HNO₃ + 100 ml de H₂O) para a revelação da microestrutura. Foi utilizado o microscópio óptico (MO) Leica modelo DMI8C com câmera embutida de 10 megapixels e software de captura de imagem LAS v 5.0, disponibilizado pelo Laboratório de Metalografia que se encontra na Fatec Sorocaba, com o objetivo de analisar o substrato e a camada obtida.

4.3.2 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

As amostras que passaram pela metalografia foram levadas e caracterizadas no MEV para analisar com maior ampliação e detalhe o substrato, zona de difusão e a camada composta obtida nos tratamentos. Para essa análise foi utilizado equipamento de bancada Hitachi, modelo TM3000, fornecido pelo Laboratório de Pesquisa de Bioenergia e Materiais Lignocelulósicos que se encontra na Universidade Federal de São Carlos – Campus Sorocaba (UFSCar Sorocaba). As imagens foram obtidas utilizando fonte de elétrons retroespehados com 15 kV.

4.3.3 Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

Visando a análise semi-quantitativa da composição química do substrato e camadas obtidas nos tratamentos de superfície, foi utilizada espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) acoplado ao MEV de bancada Marca Hitachi modelo TM 3000, com detector de sinal de raio-X Bruker modelo Quantax70. Antes das análises de MEV/EDS o equipamento foi devidamente calibrado com fita de cobre. Por meio dessa técnica, foi utilizada a análise pontual, com o principal objetivo de identificar a presença dos elementos titânio, boro e oxigênio.

4.3.4 Difração de Raios X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas com o objetivo de determinar as fases formadas no tratamento de boretação, validando a difusão do boro na superfície do material e possível formação de óxidos na camada formada. As análises foram realizadas no Laboratório de Plasmas Tecnológicos – LaPTec, localizado na UNESP – Campus Sorocaba, e no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares na USP, utilizando o equipamento de marca PANalytical X’Pert Pro, utilizando radiação de Cu- $K\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), com o modo de varredura $\theta - 2\theta$, variado de 10° a 90° em intervalos de $0,03^\circ$, tempo de coleta de 1,00 s, no tempo fixo com tensão e corrente de 40 kV e 30 mA, respectivamente.

4.3.5 Dureza Superficial

Para a análise de dureza superficial do material boretado, foi utilizado o microdurômetro digital Mitutoyo HM-200, utilizando indentador Vickers, alocado no Laboratório de Metalografia da Fatec Sorocaba. Para o material base e amostras tratadas no forno mufla em 750°C e 850°C foi utilizado uma carga de 0,025 kgf, enquanto para os tratamentos de 950°C e 1050°C foi necessário aumentar a carga para 0,1 kgf, decorrente da camada mais espessa e dura. Todas as análises foram realizadas com tempo de aplicação de 15 segundos. Para as amostras tratadas a plasma se manteve carga de 0,025 kgf devido a espessura da camada formada.

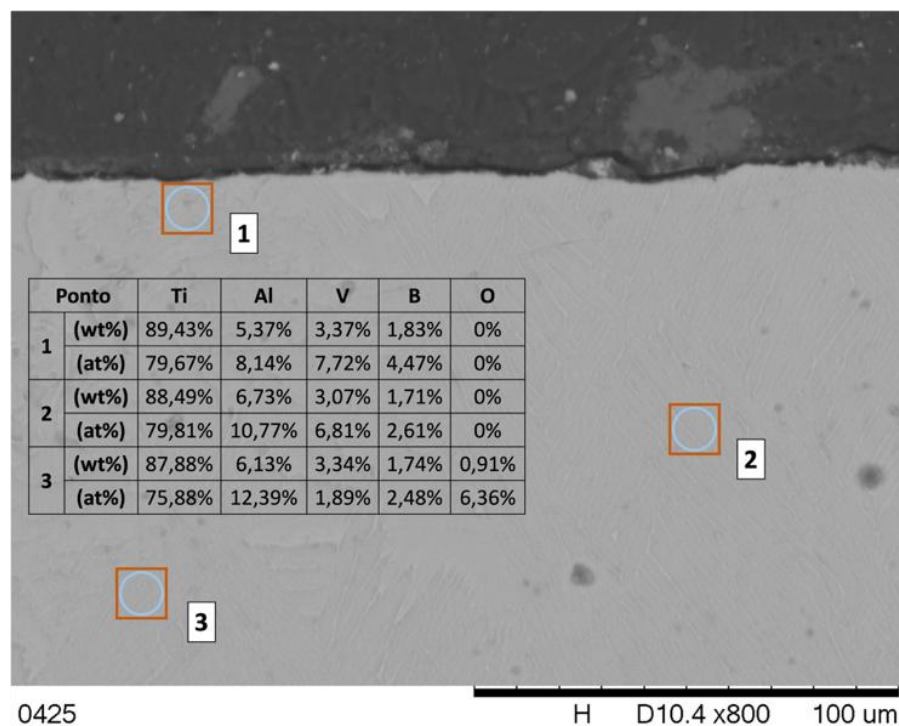
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados estão apresentados de acordo com as caracterizações realizadas em relação ao material base, a liga Ti6Al4V, o metal tratado por boretação convencional sólida em caixa e o metal tratado por boretação a plasma com pasta sólida, possuindo como principais variáveis o tempo e a temperatura de tratamento, para se comparar os resultados obtidos na boretação sólida com a boretação a plasma.

5.1 Caracterização do material base Ti6Al4V

O resultado da análise química pontual realizada por EDS via MEV do substrato é apresentada na Figura 5.1. Observa-se a maior porcentagem nos elementos Ti, Al e V característico da liga estudada. Como característica principal, esta liga deve apresentar aproximadamente 6%p de Al e 4%p de V. Por ser uma análise química semi-quantitativa, os valores apresentados não são exatos.

Figura 5.1 – Análise química semi-quantitativa pontual do substrato de Ti6Al4V obtida por EDS via MEV

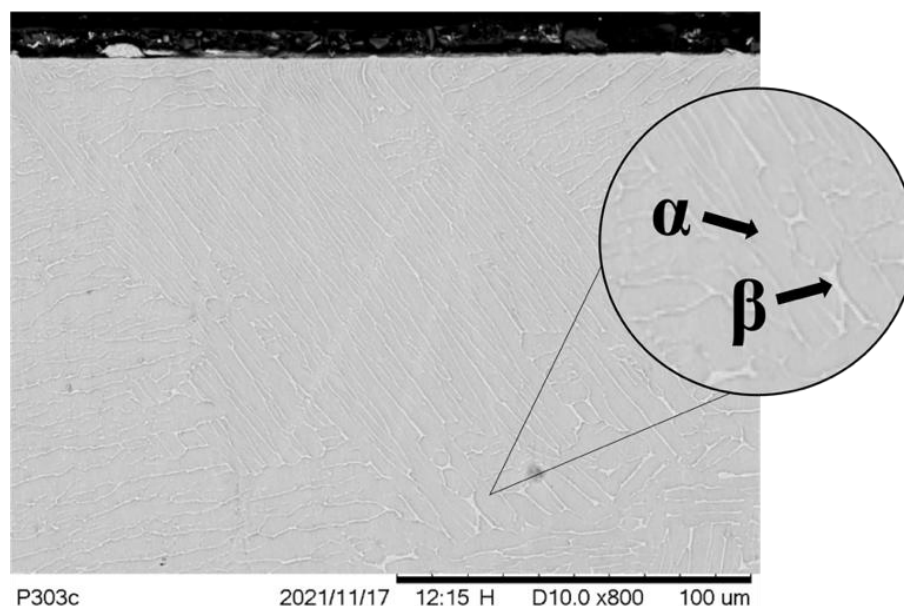


Fonte: O Autor

Esta análise foi realizada para comparação do resultado de análise química do substrato, sem tratamento, com a camada formada no tratamento de boretção. O Ti, Al e V que são os elementos principais presentes nesta liga, se encontraram em proporções bem próximas á análise química apresentada na Tabela 4.2. Os elementos B e O também foram adicionados na análise para a comparação com a análise química das camadas obtidas, observando-se que, mesmo sem sua presença no material base, a análise química os identifica em sua composição.

A micrografia do material base está apresentada na Figura 5.2, sendo possível identificar a presença das fases $\alpha + \beta$, com microestrutura *widmanstätten* (lamelar). Segundo Yang & Hao (1999), esta microestrutura é composta por placas de fase α em relação cristalográfica com a fase β . Essas agulhas se formam a partir de núcleos que se encontram nos contornos dos grãos, crescendo de forma lenta em relação perpendicular ao plano e de forma rápida em relação paralela ao plano, desenvolvendo assim a criação das placas.

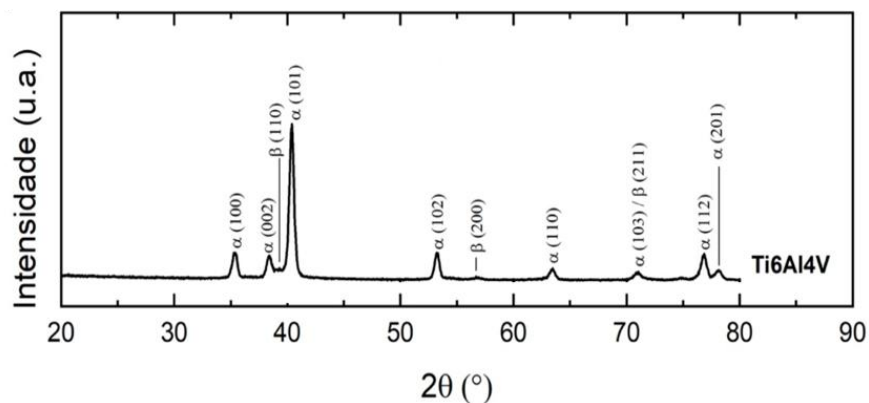
Figura 5.2 – Microestrutura do Ti6Al4V obtida por MEV com ampliação de 800x



Fonte: O Autor

A presença das fases $\alpha + \beta$ são responsáveis pelas boas propriedades mecânicas desta liga, e a dureza média do substrato foi de $340,8 \pm 14,3$ HV. As fases α e β presentes na liga Ti6Al4V foram identificadas por DRX com a presença dos respectivos picos destas fases, apresentado na Figura 5.3.

Figura 5.3 – Espectro obtido por DRX do substrato de Ti6Al4V

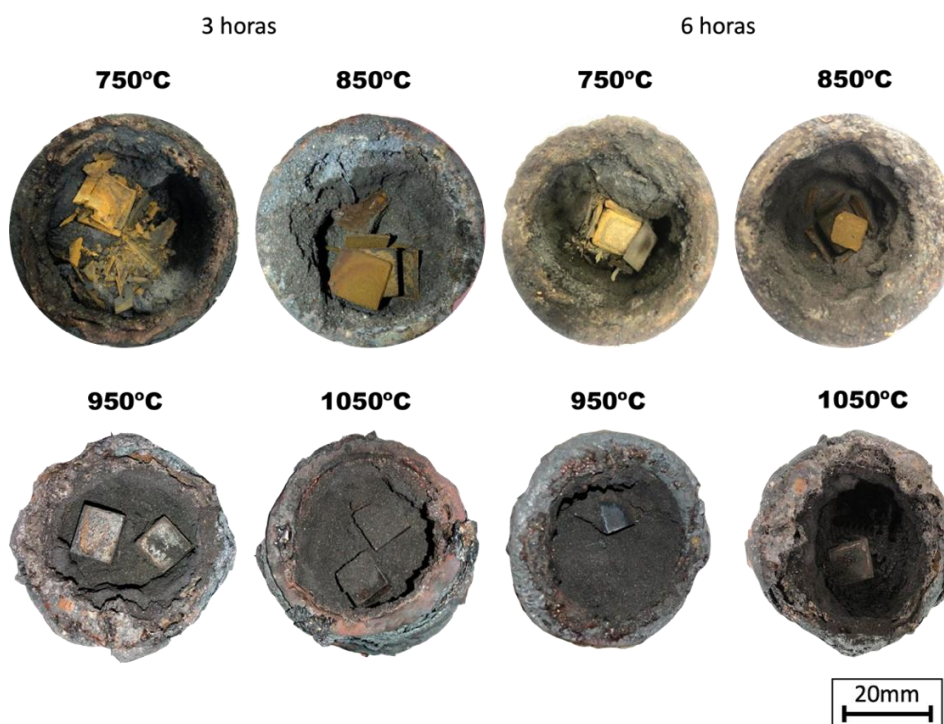


Fonte: O Autor

5.2 Boretação Sólida com Pó

Com a realização dos tratamentos de boretação sólida em caixa, após a finalização do tratamento e remoção do cadinho do forno, foi observado oxidação em toda a superfície externa das amostras e, portanto, uma interferência pronunciada do oxigênio durante o tratamento, conforme mostrado na Figura 5.4.

Figura 5.4 – Análise visual da oxidação da superfície das amostras de Ti6Al4V após a boretação sólida



Fonte: O Autor

O óxido se forma na superfície da amostra tratada devido a alta afinidade do titânio com o oxigênio que, quando formado naturalmente, corresponde á camada passiva característica deste tipo de metal, que o protege de corrosão e oxidação.

Em alguns trabalhos esta camada é engrossada para aumentar a resistência á corrosão e desgaste das ligas de titânio (KAOUKA; BENAROUS, 2020). Porém, esta camada de óxido prejudica o processo de difusão de outros elementos no substrato em tratamentos termoquímicos, dificultando a formação de boreto no material tratado, além da geração de poros na camada produzida, impedindo a formação regular da zona de difusão e da camada composta.

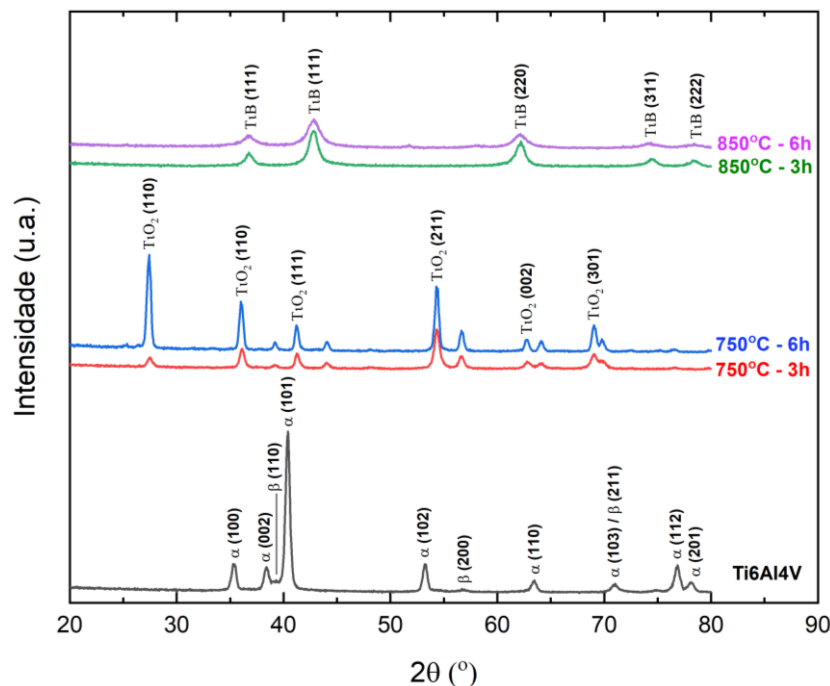
Como discutido anteriormente, a pronunciada oxidação da superfície tratada é decorrente da alta afinidade do titânio com o oxigênio (MAKUCH et al., 2017) fornecido pelo agente boretante e meio de tratamento, já que a atmosfera não é controlada.

Como consequência do processo de boretação sólida no titânio, Kaplan et al. (2019) cita em seu trabalho avarias após a boretação sólida no Ti6Al4V, como as regiões amareladas soltas no sistema, que são as superfícies que deslocaram das amostras, podendo ser óxido pela formação do TiO₂, ou camada formada pela difusão do boro no substrato, que não se tornou eficaz por não estar na temperatura suficiente para o tratamento.

Regiões escuras sobre as amostras são identificadas também nas temperaturas superiores, sendo um indicativo que o boro difundiu no substrato, podendo ser uniforme ou não, já que o oxigênio pode interferir de forma menos intensa como ocorreu no tratamento realizado na menor temperatura.

As partículas que se deslocaram das amostras tratadas nas temperaturas de 750°C e 850°C foram analisados pelo DRX, cujo difratograma é apresentado na Figura 5.5. É possível observar que as análises da superfície das partículas deslocada e da superfície das amostras possuem as mesmas fases formadas, conforme observado a seguir. Analisando o difratograma das partículas deslocadas da superfície que ocorreu em 750°C, observa-se que a fase formada se refere ao TiO₂ que se formou durante o tratamento de boretação sólida. Na análise do tratamento realizado a 850°C, foi observado a predominância da fase TiB, fase geralmente identificada na zona de difusão do Ti6Al4V após o tratamento de boretação.

Figura 5.5 – Difratoograma obtido por DRX das partículas deslocadas da superfície das amostras ocorridas no tratamento de boretação sólida em caixa



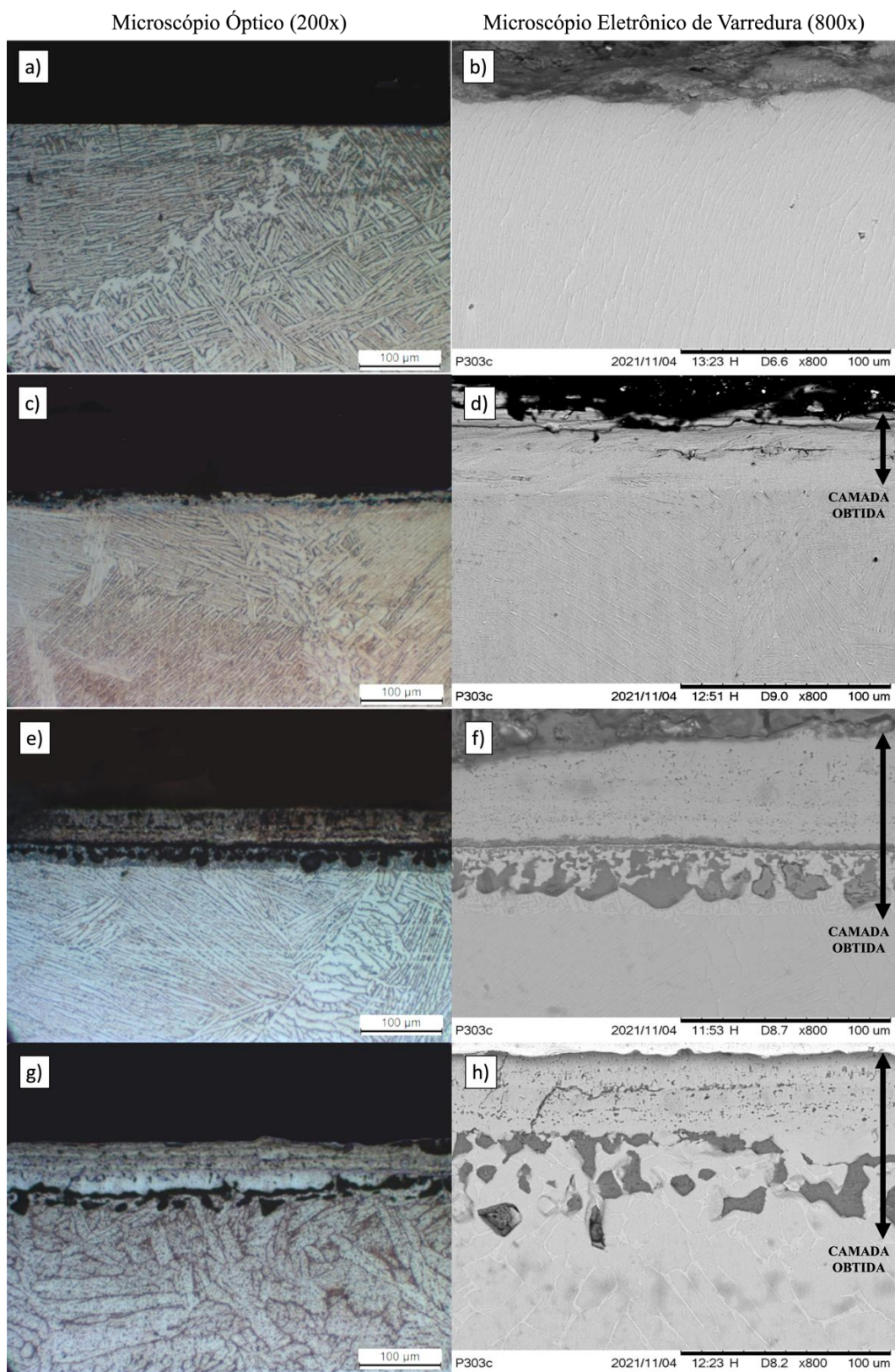
Fonte: O Autor

Atar et al. (2008), que realizou o tratamento de boretação sólida em caixa com a vedação do sistema, mesmo agente boretante e mesmo material utilizado neste trabalho, obteve resultados satisfatórios, não apresentando os problemas citados por Kaplan et al (2019), como o deslocamento e oxidação da superfície. A principal diferença entre os trabalhos citados anteriormente é o tempo de tratamento.

Com o objetivo de diminuir a presença de oxigênio atmosférico na caixa de boretação, foram testados métodos diferentes de vedação, como a vedação da caixa com rejunte de alta temperatura, até a injeção contínua de argônio diretamente na caixa, que tem como intuito expulsar todo oxigênio atmosférico presente no recipiente de tratamento. Ambos os processos de vedação não inibiram a formação de óxido na superfície tratada, já que existe oxigênio na composição do agente boretante, podendo difundir para o substrato, formando assim o TiO₂ que dificulta a difusão do boro no substrato de forma uniforme.

Visando observar a formação da camada boretada em 3 horas, foram realizadas análises metalográficas por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura, cujas micrografias estão apresentadas na Figura 5.6.

Figura 5.6 – Micrografia das amostras boretadas por 3 horas em: 750°C [(a) e (b)], 850°C [(c) e (d)], 950°C [(e) e (f)] e 1050°C [(g) e (h)]



Fonte: O Autor

Foi possível observar que em 750°C (Figura 5.6 (a) e 5.6 (b)) não houve a formação de camada em 3 horas.

Em 850°C (Figura 5.6 (c) e 5.6 (d)) é observado a formação de uma camada fina, com a presença de poros em toda a extensão da superfície da amostra. É possível observar a diferença da microestrutura da camada se comparada ao substrato, mas não sendo possível identificar a diferença entre a zona de difusão e a camada composta. A camada total possui uma espessura de $36,198 \pm 4,445 \mu\text{m}$.

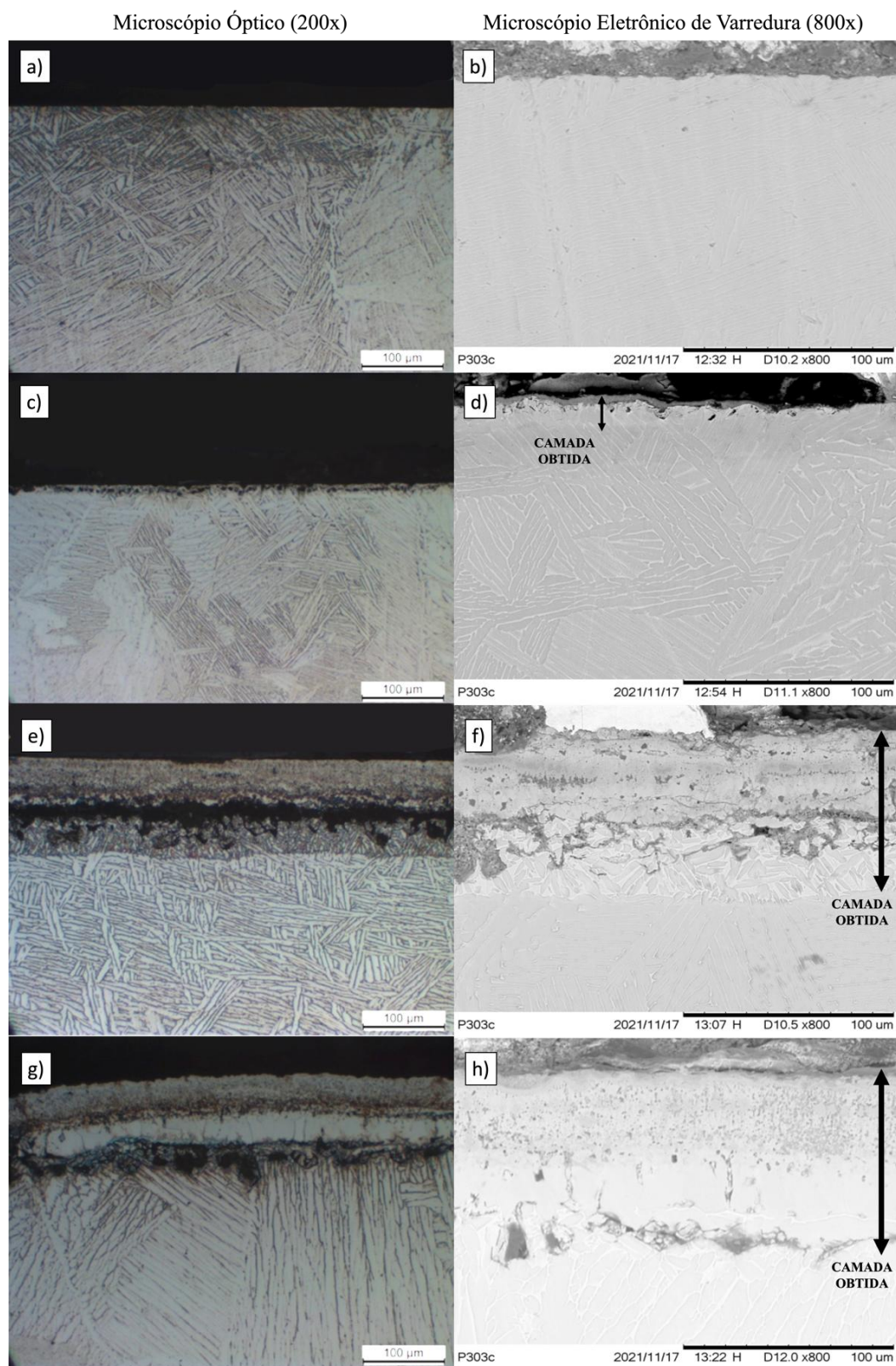
Já em 950°C (Figura 5.6 (e) e 5.6 (f)) foi observada a formação de uma camada mais espessa, com espessura total de $89,052 \pm 5,462 \mu\text{m}$, com a presença de poros em toda a sua extensão. Na região que os poros se evidenciam é possível identificar uma granulometria mais refinada, semelhante à microestrutura da fase TiB (presente na zona de difusão) e ao substrato (ATAR; KAYALI; CIMENOGLU, 2008).

Em 1050°C (Figura 5.6 (g) e 5.6 (h)) também foi observada a formação de camada, de espessura total de $92,680 \pm 6,921 \mu\text{m}$ e uma grande quantidade de poros, como também observado no tratamento realizado a 950°C. Porém, nesta temperatura de tratamento maior, observa-se a granulometria mais grosseira do substrato, explicada pela alta temperatura de tratamento, acima da temperatura de transição da fase beta ($\sim 980^\circ\text{C}$), juntamente com o resfriamento que foi de forma lenta dentro do forno até a temperatura ambiente, fazendo com que as placas de fase α cresçam e se tornem grosseiras. Foi observado também a dupla coloração na camada composta sobre a região dos poros, pressupondo a formação de duas fases de boreto diferentes na superfície (ATAR; KAYALI; CIMENOGLU, 2008).

Makuch et al. (2017) e Kaplan et al. (2019) citam diversos trabalhos que utilizam tempos maiores para obtenção de uma camada mais espessa e com menores quantidades de poros, mas por sua vez citam também a inviabilidade de manter o tratamento por longos tempos para gerar uma camada muito espessa e conseqüentemente frágil. Por isso, muito das pesquisas são voltadas a tempos com variações de 1 hora até 20 horas de tratamento.

Embasado nos trabalhos citados anteriormente, a análise metalográfica foi realizada nas amostras que foram boretadas em 6 horas, realizando análises metalográficas utilizando microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura, cujas micrografias estão apresentadas na Figura 5.7.

Figura 5.7 – Micrografia das amostras boretadas por 6 horas em: 750°C [(a) e (b)], 850°C [(c) e (d)], 950°C [(e) e (f)] e 1050°C [(g) e (h)]



Fonte: O Autor

Na temperatura de 750°C por 6 horas (Figura 5.7 (a) e 5.7 (b)) não foi produzida camada, comprovando que mesmo dobrando o tempo, essa temperatura não é suficiente para a difusão do boro na liga Ti6Al4V.

Em 850°C (Figura 5.7 (c) e 5.7 (d)) é observada uma região com poros e uma coloração diferente na região próxima a superfície se comparada ao substrato, com espessura de camada total de $13,211 \pm 1,254 \mu\text{m}$.

Em 950°C (Figura 5.7 (e) e 5.7 (f)), a camada obtida possui uma espessura total de $76,107 \pm 4,262 \mu\text{m}$, com presença de poros por toda sua extensão, entre a camada composta e a zona de difusão, que se diferenciam pela granulometria refinada da zona de difusão e a microestrutura com aspecto mais uniforme da camada composta.

Em 1050°C (Figura 5.7 (g) e 5.7 (h)), foi observada menor intensidade de poros se comparada a boretção em 1050°C por 3 horas. Nestas condições a espessura total da camada é de $84,598 \pm 4,887 \mu\text{m}$. Como já observado e explicado, as placas de fase α engrossaram sobre a fase β na microestrutura do substrato. A coloração dupla na camada composta foi observada também, evidenciando possíveis formações de duas fases de boreto.

Ao analisar a metalografia da superfície da amostra boretada, foi observado que a temperatura de 750°C não foi eficaz para a difusão do boro no substrato.

A formação de uma região com baixa intensidade de poros, e microestrutura diferente do substrato, em 3 e 6 horas, indica que em 850°C houve mudança superficial do Ti6Al4V, com a formação de uma camada mais espessa em 3 horas e menos espessa em 6 horas.

Como observado em 850°C, as temperaturas de 950°C e 1050°C apresentaram uma diferença nas espessuras de camada de 3 e 6 horas, apresentando uma espessura maior no menor tempo. Kaplan et al. (2019) cita que existe uma taxa de deposição do boro, em que após um determinado tempo, temperatura e quantidade de agente boretante, o mesmo deixa de fornecer o boro para o substrato.

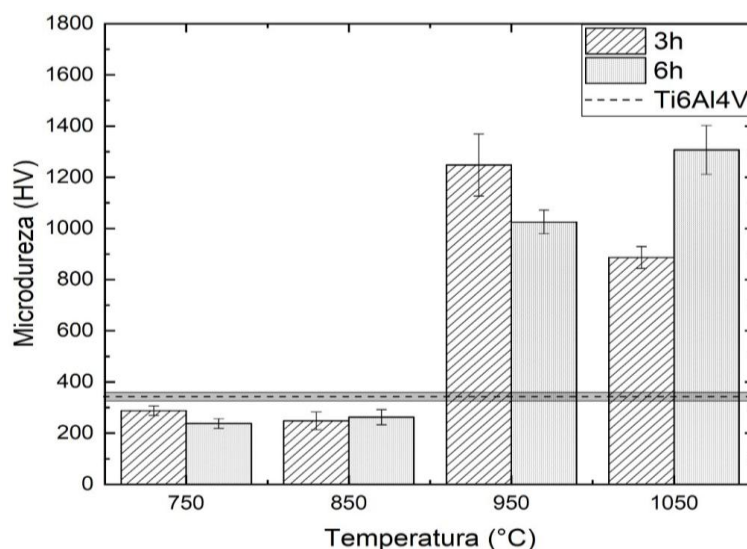
Além disso, é importante citar que parte da camada formada deslocou da superfície da amostra, conforme ilustrado na Figura 5.4. A análise da estrutura da camada deslocada mostra a formação de boretos de titânio nestes fragmentos (Figura 5.5), evidenciando que se trata de partes da camada que se soltaram da superfície da amostra tratada. Desta forma, a análise de difusão para determinar o

efeito do tempo e temperatura na espessura da camada formada fica inviabilizada. Possivelmente, o maior tempo de tratamento pode ter produzido maior espessura de camada, as quais deslocaram com mais facilidade da superfície da amostra, gerando este efeito contraditório em relação a espessura da camada produzida em maiores tempos de tratamento, medida a partir da camada aderida da amostra por meio da metalografia.

Os resultados em 850°C, 950°C e 1050°C, para 3 e 6 horas, corroboram com Kaplan et al. (2019), que observaram uma grande presença de TiO₂ nas análises químicas e na presença dos poros nas análises microscópicas.

A análise de microdureza foi realizada de forma superficial em todas as amostras e comparadas com o material base. Não foi realizada a microdureza em perfil ao longo da espessura da camada devido a sua fragilidade e excesso de poros na zona de difusão, impossibilitando esta análise. Na Figura 5.8 é apresentado o gráfico de microdureza superficial nas amostras de 3 e 6 horas.

Figura 5.8 – Microdureza superficial (HV) das amostras tratadas por boretação sólida em caixa por 3 e 6 horas



Fonte: O Autor

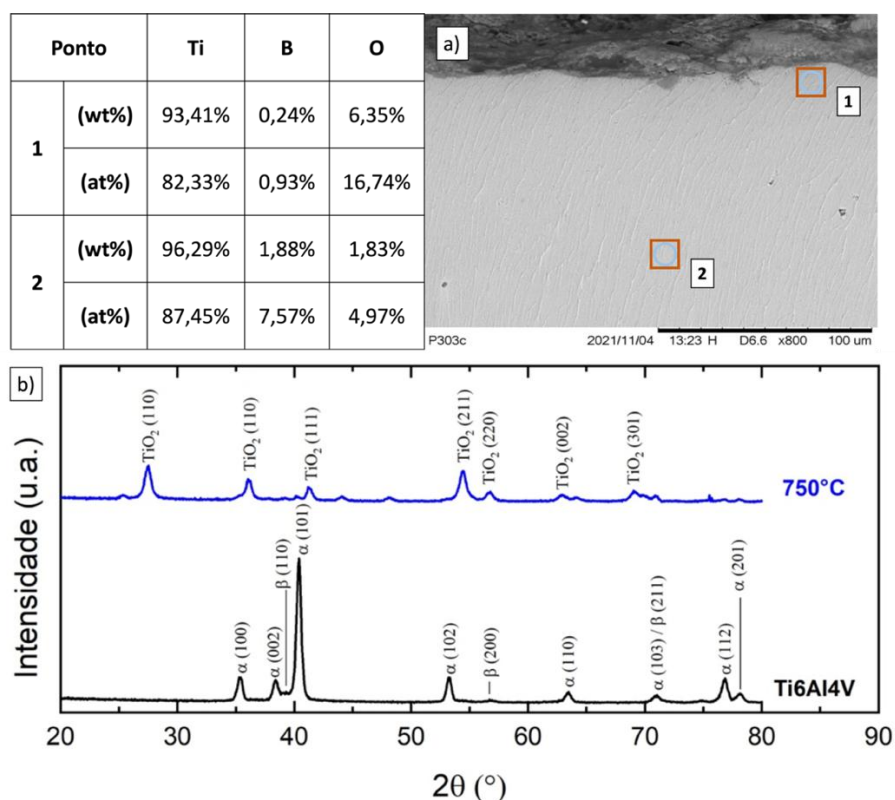
A microdureza superficial é superior ao material base nas amostras tratadas em 950°C e 1050°C, relacionada á maior espessura da camada formada. Nas temperaturas de 750°C e 850°C observou-se que a dureza da camada foi semelhante a microdureza do substrato. É possível que tenha ocorrido a formação de uma camada extremamente fina que impediu a medição de sua dureza, sofrendo

influência do substrato. A menor dureza das amostras tratadas a 750°C e 850°C em relação a amostra sem tratamento pode ser justificada pelo crescimento do grão devido a alta temperatura de exposição do substrato durante a boretção.

A composição química semi-quantitativa obtida por EDS via MEV foi determinada para analisar as proporções dos elementos Ti, B e O na camada e substrato, e os espectros obtidos por DRX foram analisados para determinação das fases formadas nas camadas produzidas.

Na Figura 5.9 são apresentadas a análise da composição química semi-quantitativa obtida por EDS via MEV, a micrografia da superfície e o espectro obtido por DRX da amostra que foi tratada na boretção sólida a 750°C por 3 horas.

Figura 5.9 – Análises da camada obtida no tratamento de boretção sólida a 750°C por 3 horas: a) resultado da análise micrográfica e análise química semi-quantitativa por EDS via MEV e b) espectro da superfície tratada obtida por DRX



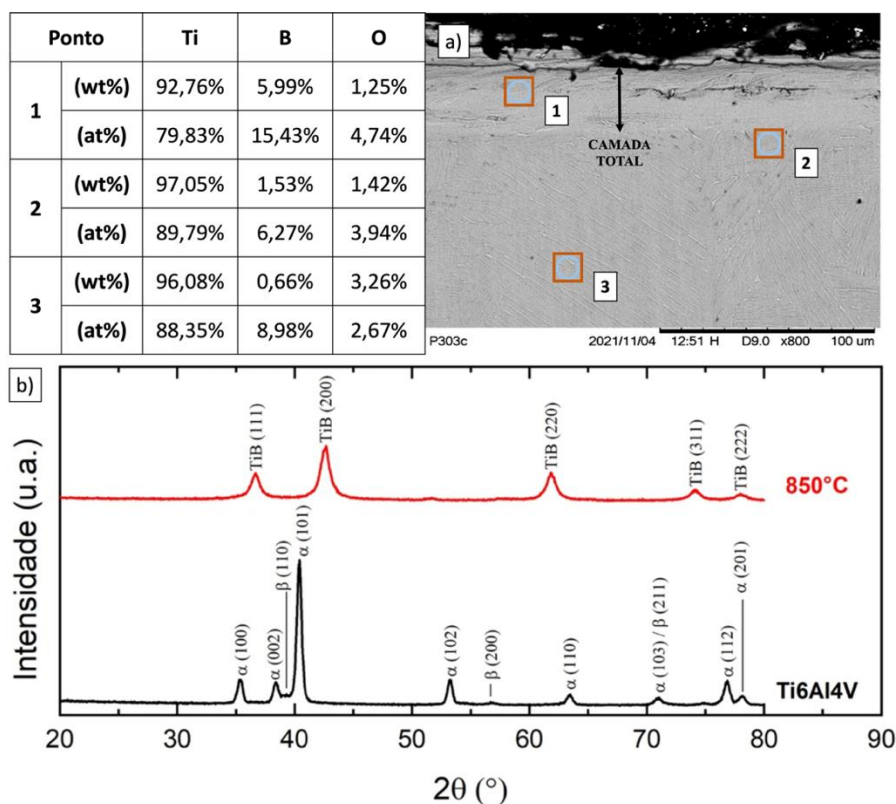
Fonte: O Autor

Observa-se que em 750°C (Figura 5.9 (a)), ao comparar o resultado da análise semi-quantitativa da superfície tratada com a análise do material base, não se observa a difusão do boro no substrato, corroborando com a análise

metalográfica. Porém se notou a presença de oxigênio próximo a superfície, explicando a oxidação e deslocamento da superfície da amostra. Por meio do espectro obtido por DRX (Figura 5.9 (b)) é possível observar a formação somente das fases de TiO_2 , resultando da oxidação da superfície do Ti6Al4V nesta condição de tratamento. As fases α e β do material base são observadas em menor intensidade, pela formação do TiO_2 .

Na Figura 5.10 são apresentadas a análise da composição química semi-quantitativa obtida por EDS via MEV, a micrografia da superfície e o espectro obtido por DRX da amostra que foi tratada na boretação sólida a 850°C por 3 horas.

Figura 5.10 – Análises da camada obtida no tratamento de boretação sólida a 850°C por 3 horas: a) resultado da análise micrográfica e análise química semi-quantitativa por EDS via MEV e b) espectro da superfície tratada obtida por DRX



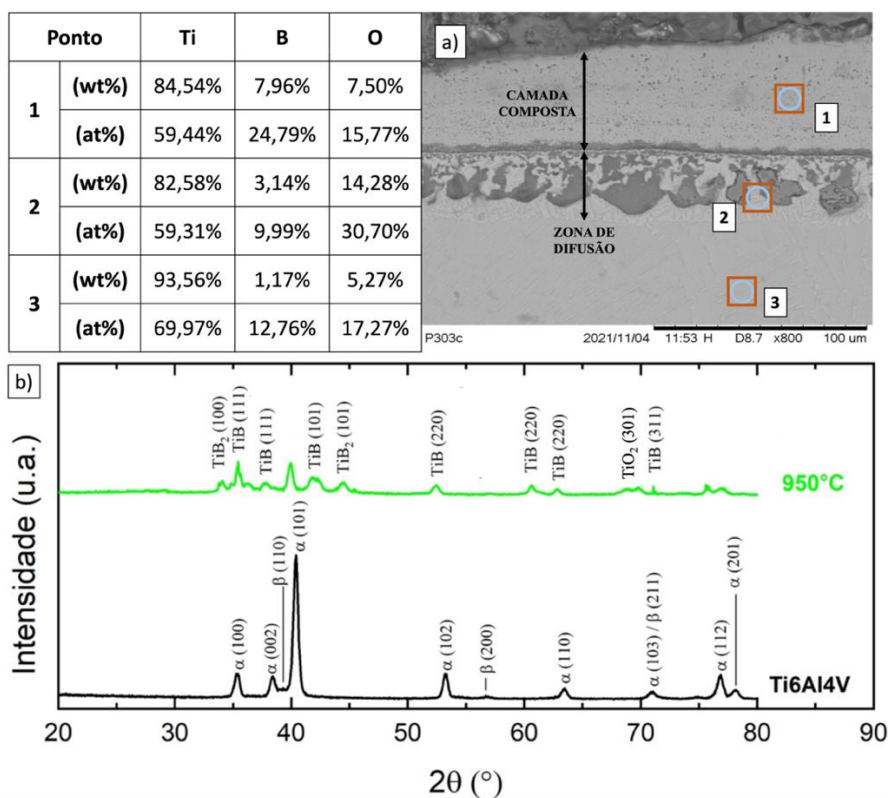
Fonte: O Autor

O resultado da análise química semi-quantitativa da superfície da amostra tratada a 850°C (Figura 5.10 (a)) mostra que o boro apresentou concentração superior ao oxigênio, principalmente na região em que a camada é formada, apresentando a menor concentração de oxigênio se comparado as outras

temperaturas no tempo de 3 horas. Por meio da análise de DRX (Figura 5.10 (b)) foi observada somente a formação da fase TiB, fase típica da zona de difusão do Ti6Al4V boretado. É possível que a temperatura e tempo não tenham sido suficientes para a formação da fase TiB₂, presente na camada composta do Ti6Al4V boretado. Esta análise de DRX foi a única que não apresentou a presença da fase de TiO₂ na boretação sólida, corroborando com a análise metalográfica, em que não se observou a presença intensa dos poros.

Na Figura 5.11 são apresentadas a análise da composição química semi-quantitativa obtida por EDS via MEV, a micrografia da superfície e o espectro obtido por DRX da amostra que foi tratada na boretação sólida a 950°C por 3 horas.

Figura 5.11 – Análises da camada obtida no tratamento de boretação sólida em a 950°C por 3 horas: a) resultado da análise micrográfica e análise química semi-quantitativa por EDS via MEV e b) espectro da superfície tratada obtida por DRX



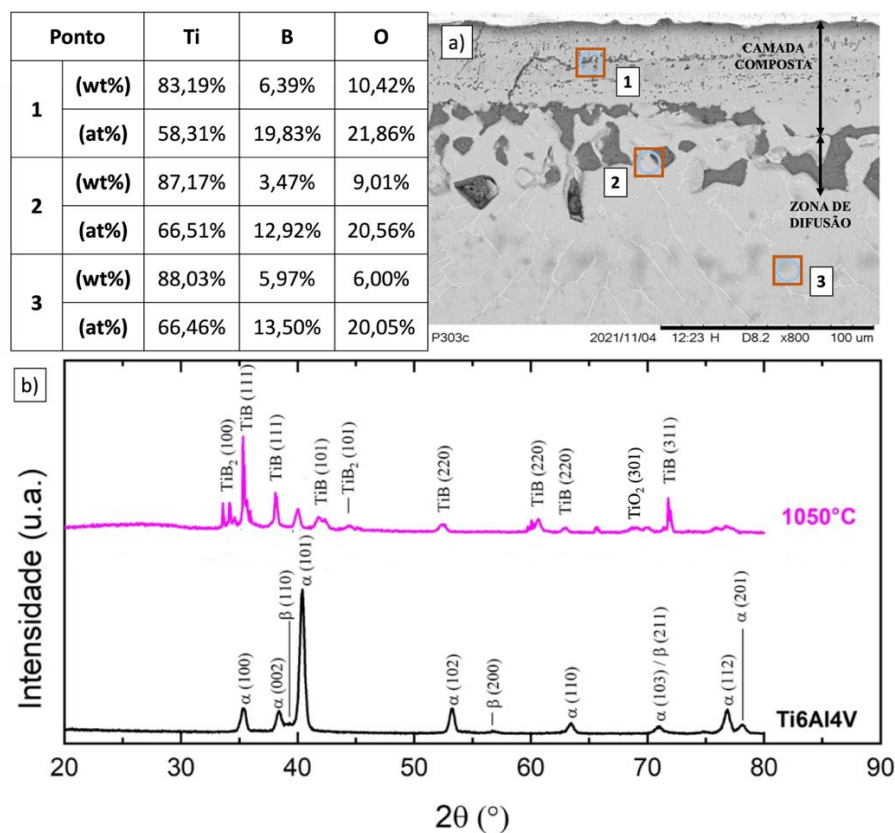
Fonte: O Autor

Por meio da análise química semi-quantitativa da amostra trada a 950°C (Figura 5.11 (a)), foi notada a presença dos elementos boro e oxigênio na camada composta, identificando que o boro difundiu no titânio, porém em menor

porcentagem pela intensa presença e difusão do oxigênio, confirmada pela concentração deste elemento na camada, como nos poros identificados pela análise metalográfica e pela presença da fase TiO_2 (Figura 5.11 (b)). Na zona de difusão o oxigênio se mostrou ainda superior, pela presença intensa dos poros, observadas na análise metalográfica, e nas concentrações superiores do oxigênio comparado ao boro. As fases desejáveis foram identificadas no difratograma obtido por DRX, a fase TiB_2 que se encontra presente na camada composta, e a fase TiB que se encontra presente na zona de difusão, corroborando com a granulometria refinada da análise metalográfica.

Na Figura 5.12 são apresentadas a análise da composição química semi-quantitativa obtida por EDS via MEV, a micrografia da superfície e o espectro obtido por DRX da amostra tratada na boretção sólida a 1050°C por 3 horas.

Figura 5.12 – Análises da camada obtida no tratamento de boretção sólida a 1050°C por 3 horas: a) resultado da análise micrográfica e análise química semi-quantitativa por EDS via MEV e b) espectro da superfície tratada obtida por DRX

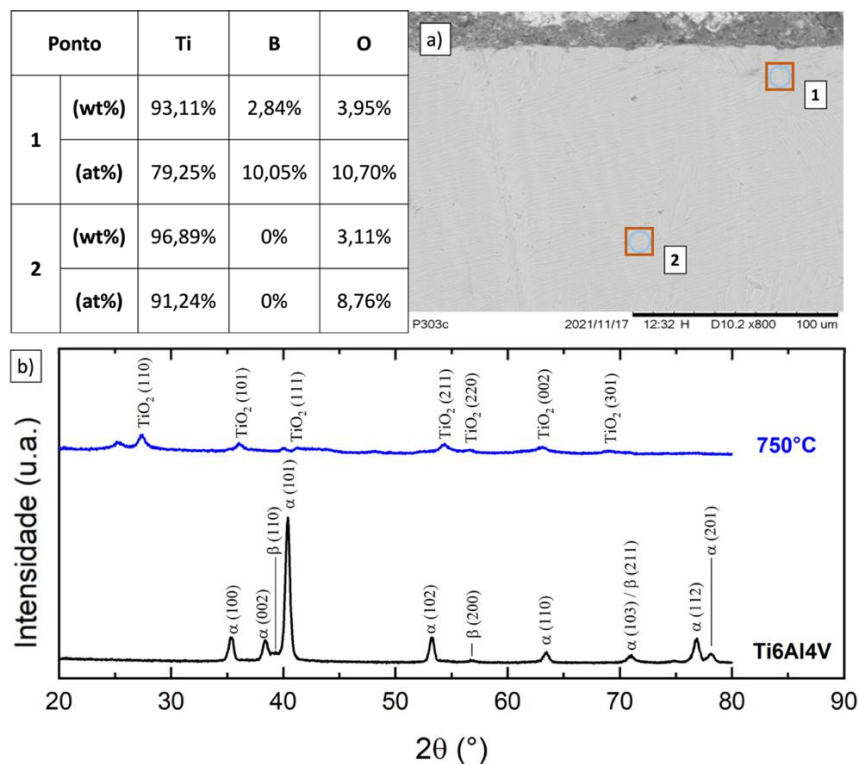


Fonte: O Autor

A 1050°C (Figura 5.12 (a)) identificou-se a presença do boro e do oxigênio que foram observadas em maiores concentrações, possuindo também ligações entre o titânio, boro e oxigênio. Na zona de difusão rica em poros, a presença de oxigênio se mostrou superior, apresentando e confirmando o maior problema da boretação em ligas de titânio sem atmosfera controlada. O oxigênio interfere diretamente na zona de difusão, não deixando que a camada se forme de maneira regular e as fases se criem em maior concentração, gerando irregularidade na superfície, apresentando em alguns pontos maiores concentração das fases formadas pelo titânio e boro (TiB e TiB₂), e em outras do titânio e oxigênio (TiO₂). As fases formadas foram confirmadas e apresentadas no difratograma obtida por DRX (Figura 5.12 (b)), que apresenta espectro similar a boretação sólida em 950°C por 3 horas.

Na Figura 5.13 são apresentadas a análise da composição química semi-quantitativa obtida por EDS via MEV, a micrografia da superfície e o espectro obtido por DRX da amostra que foi tratada na boretação sólida a 750°C por 6 horas.

Figura 5.13 – Análises da camada obtida no tratamento de boretação sólida a 750°C por 6 horas: a) resultado da análise micrográfica e análise química semi-quantitativa por EDS via MEV e b) espectro da superfície tratada obtida por DRX

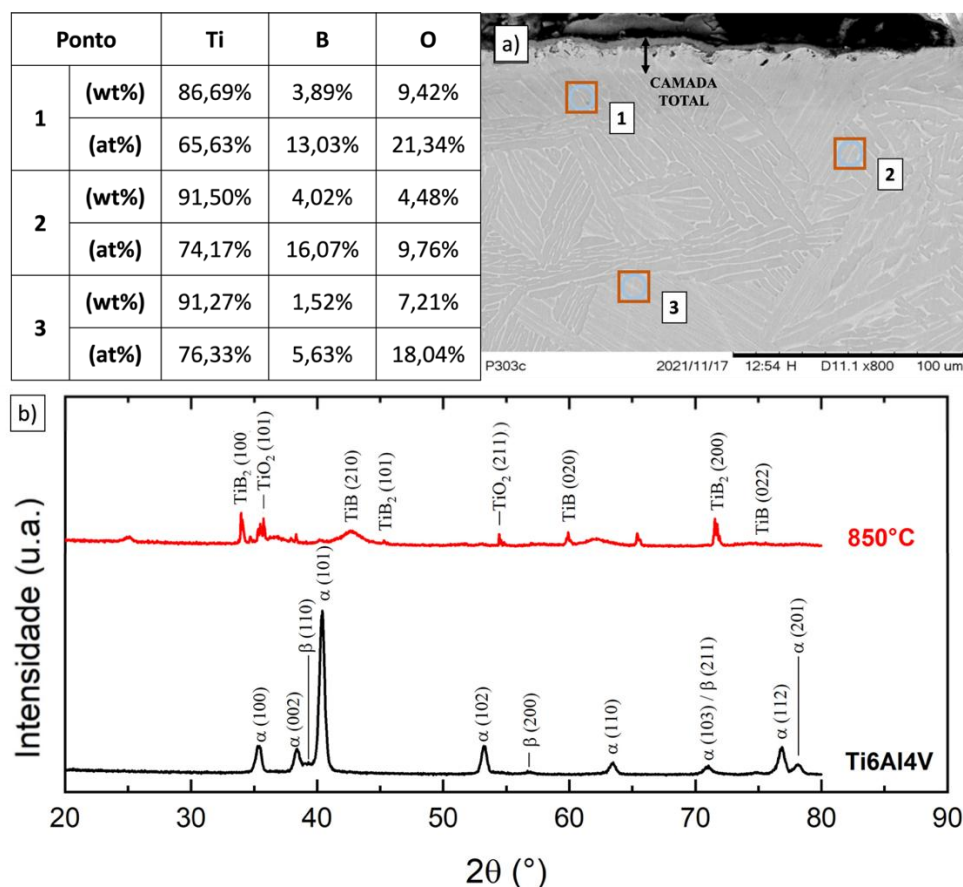


Fonte: O Autor

Mesmo com o aumento do tempo em 6 horas, a temperatura de 750°C não apresentou nenhum pico que confirmasse a formação de boreto, apesar do boro estar presente em porcentagem superior ao apresentado pelo material base (Figura 5.13). Observou-se somente a formação das fases de TiO₂ pela ligação do titânio com o oxigênio, gerando óxidos na superfície. As fases α e β do material base são observadas em menor intensidade, pela formação do TiO₂.

Na Figura 5.14 são apresentadas a análise da composição química semi-quantitativa obtida por EDS via MEV, a micrografia da superfície e o espectro obtido por DRX da amostra que foi tratada na boretação sólida a 850°C por 6 horas.

Figura 5.14 – Análises da camada obtida no tratamento de boretação sólida a 850°C por 6 horas: a) resultado da análise micrográfica e análise química semi-quantitativa por EDS via MEV e b) espectro da superfície tratada obtida por DRX



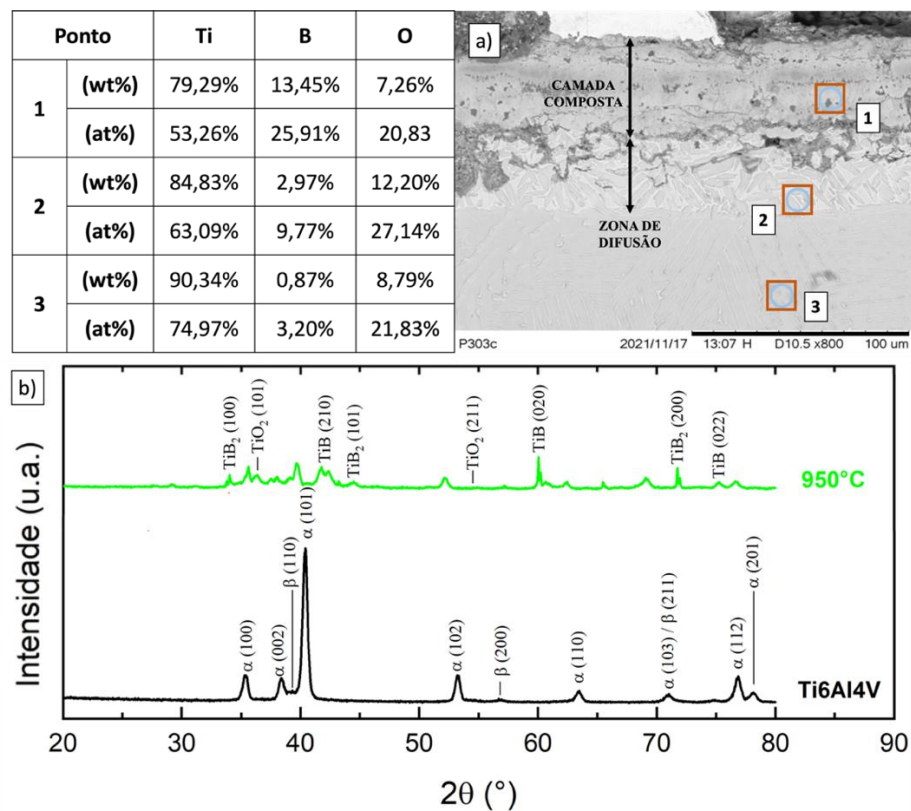
Fonte: O Autor

Na Figura 5.14 (a) é notável uma maior presença de poros na região próxima da superfície, constatando a concentração alta de oxigênio e a presença de fases de

TiO₂ (Figura 5.14 (b)). É importante ressaltar também a presença das fases de TiB e TiB₂, encontradas tipicamente na zona de difusão e na camada composta respectivamente, apresentando diferença na amostra de 850°C tratada por 3 horas, que apresentou somente a formação da fase TiB.

Na Figura 5.15 são apresentadas a análise da composição química semi-quantitativa obtida por EDS via MEV, a micrografia da superfície e o espectro obtido por DRX da amostra que foi tratada na boretação sólida a 950°C por 6 horas.

Figura 5.15 – Análises da camada obtida no tratamento de boretação sólida a 950°C por 6 horas: a) resultado da análise micrográfica e análise química semi-quantitativa por EDS via MEV e b) espectro da superfície tratada obtida por DRX



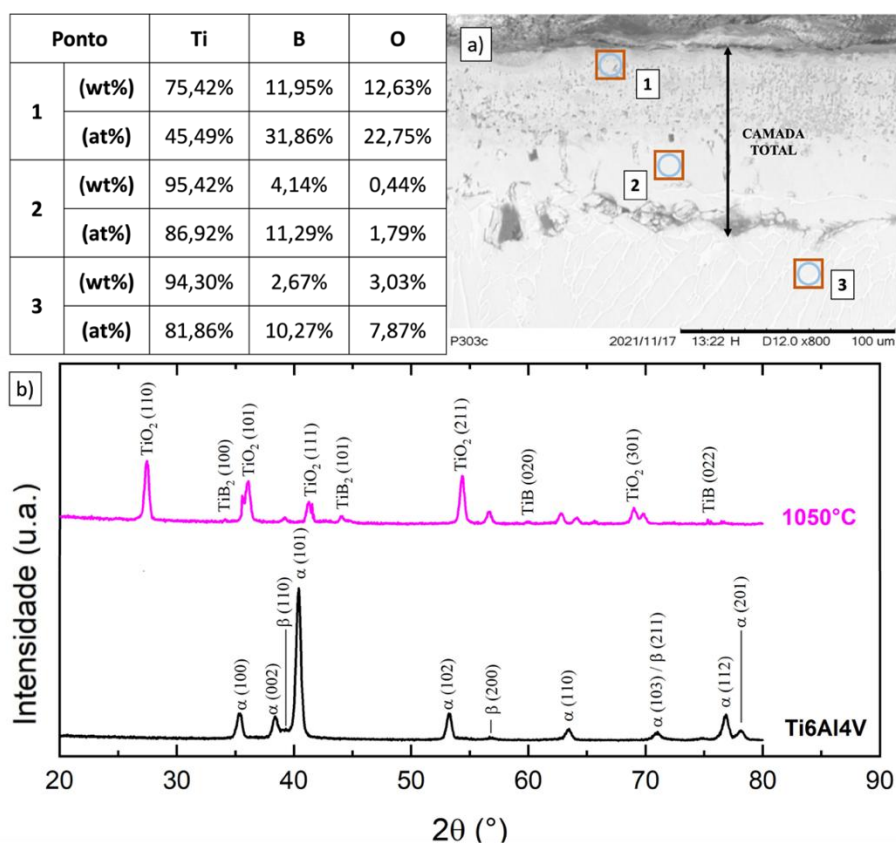
Fonte: O Autor

Em 950°C, a análise química (Figura 5.15 (a)) apresenta a alta e superior (se comparada ao oxigênio) concentração de boro, invertendo quando a análise foi realizada em direção ao substrato. A análise do espectro obtido por DRX (Figura 5.15 (b)) foi semelhante a amostra tratada a 850°C, apresentando semelhança no difratograma e nas fases formadas, porém como apresentado na análise metalográfica, a porosidade se apresentou mais intensa nessas condições de

tratamento. Mesmo com a porosidade mais intensa, foi observado no difratograma a formação da fase TiB_2 presente na camada composta, e da fase TiB , presente na zona de difusão das amostras de Ti6Al4V boretadas.

Na Figura 5.16 são apresentadas a análise da composição química semi-quantitativa obtida por EDS via MEV, a micrografia da superfície e o espectro obtido por DRX da amostra que foi tratada na boretação sólida a 1050°C por 6 horas.

Figura 5.16 – Análises da camada obtida no tratamento de boretação sólida a 1050°C por 6 horas: a) resultado da análise micrográfica e análise química semi-quantitativa por EDS via MEV e b) espectro da superfície tratada obtida por DRX



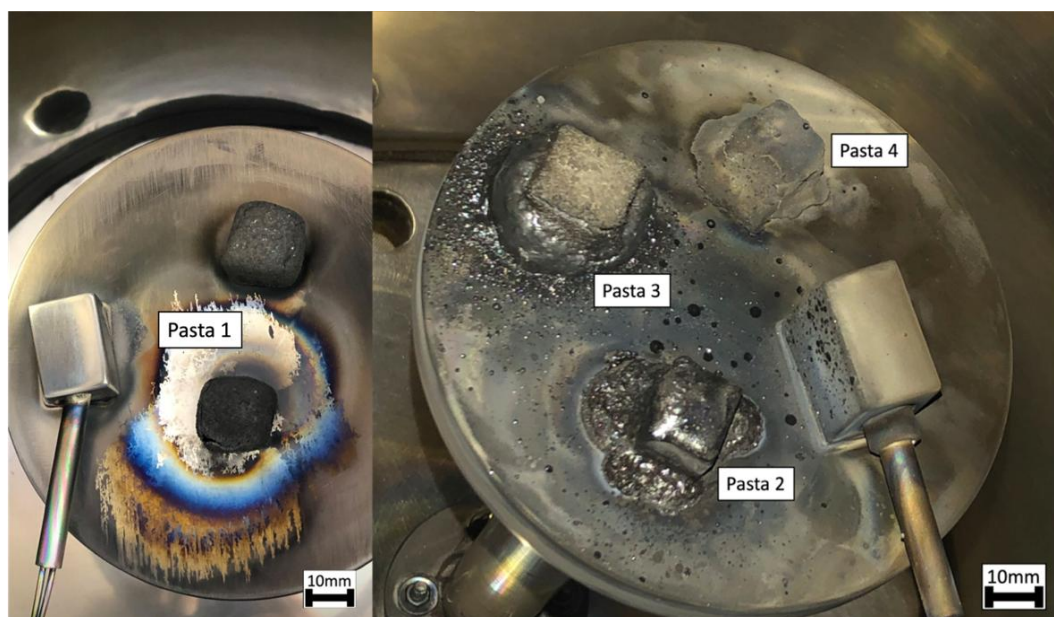
Fonte: O Autor

Por meio da análise de composição química da camada produzida a 1050°C (Figura 5.16 (a)), foi identificada a alta concentração de oxigênio na superfície, variando a concentração de boro e oxigênio em espessura, que está de acordo com a análise de DRX (Figura 5.16 (b)). Observa-se a formação intensa da fase TiO_2 e a presença menos intensa das fases formadas de TiB_2 e TiB .

5.3 Boretação a Plasma com Pasta

A boretação a plasma foi realizada utilizando as 4 pastas descritas no item Metodologia (Tabela 4.5) com composições diferentes. Na Figura 5.17 é apresentado o estado das amostras envolvidas pelas pastas 1, 2, 3 e 4 após o tratamento dentro do reator.

Figura 5.17 – Análise visual das amostras dentro do reator após o tratamento de boretação a plasma

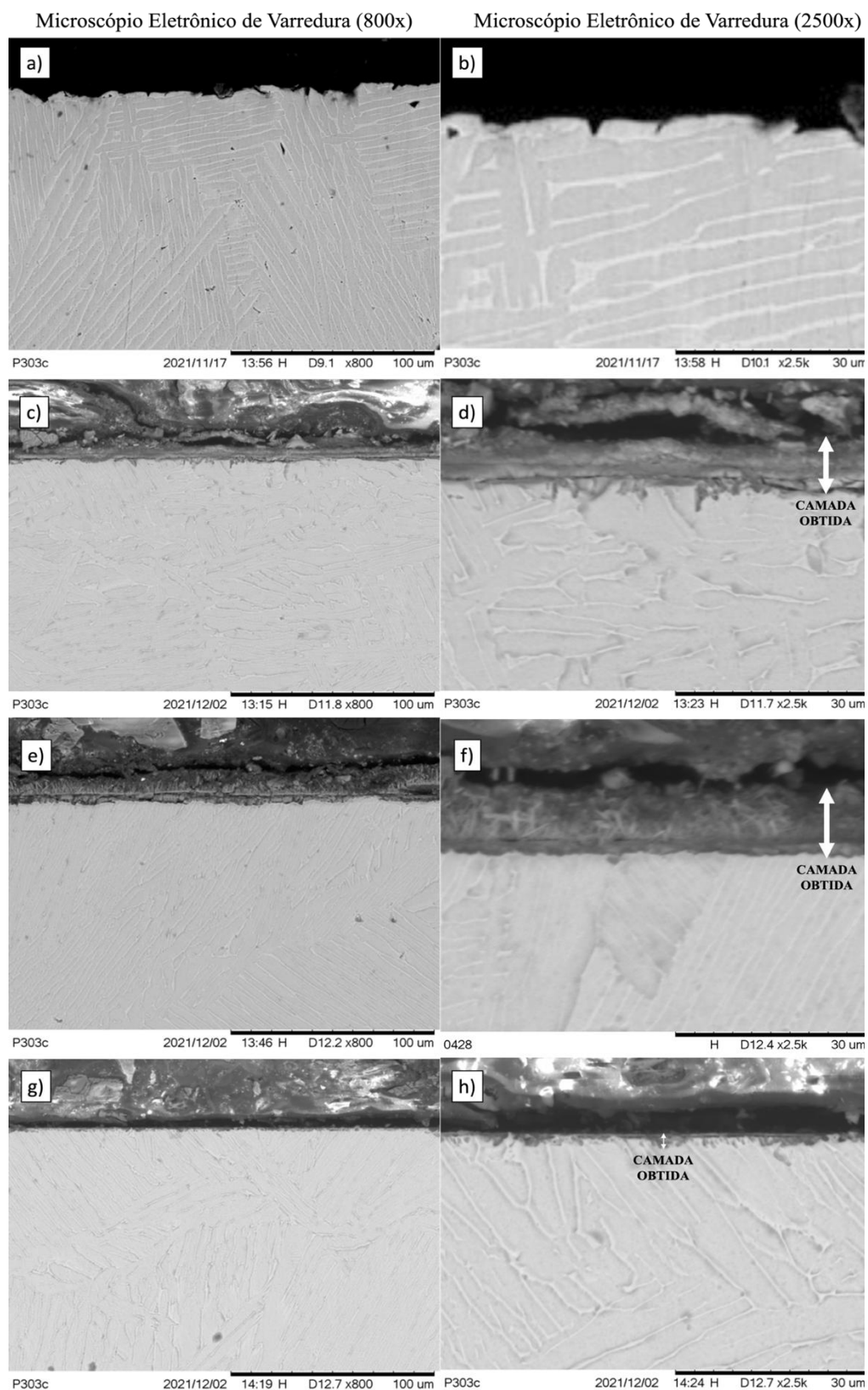


Fonte: O Autor

É possível observar que as pastas 2 e 3, que possuem maiores proporções de borax, 100% e 70% respectivamente, apresentaram uma reação intensa durante o tratamento a plasma, decorrente do baixo ponto de fusão do borax. Após o tratamento, as amostras tiveram suas superfícies limpas e caracterizadas.

Foi então realizada a análise metalográfica via MEV, observada na Figura 5.18, tendo como principal objetivo a análise microscópica da camada formada.

Figura 5.18 – Micrografia obtida por MEV da superfície das amostras boretadas a plasma, utilizando a pasta 1 [(a) e (b)], pasta 2 [(c) e (d)], pasta 3 [(e) e (f)] e pasta 4 [(g) e (h)]



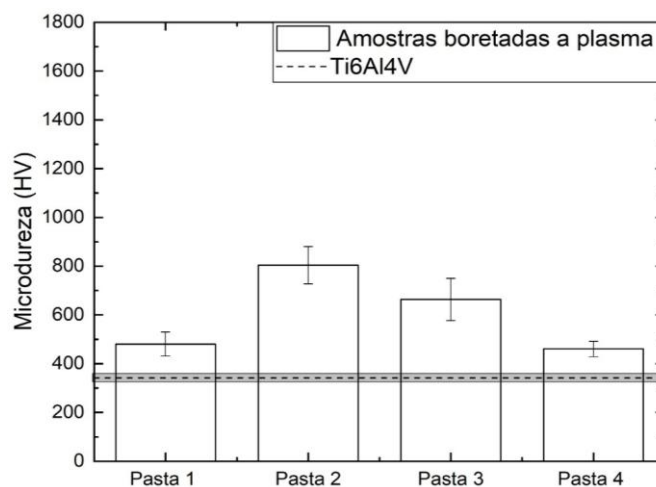
Fonte: O Autor

Na amostra tratada com a pasta 1 (Figura 5.18 (a) e 5.18 (b)), é observada irregularidade na superfície da amostra, e sem a presença de camada. A irregularidade pode ser definida pela remoção da camada decorrente da preparação metalográfica, uma vez que a camada formada nesta condição é irregular, frágil e de fácil remoção devido á baixa adesão ao substrato. Como citado anteriormente, durante o processo de criação da pasta 1, não foi realizado o processo de calcificação do borax como realizado nas pastas 2, 3 e 4, com isso a pasta 1 apresentava a presença de água ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), e isso pode ser uma barreira para a formação da camada de forma regular.

No tratamento realizado com a pasta 2 (Figura 5.18 (c) e 5.18 (d)), pasta 3 (Figura 5.18 (e) e 5.18 (f)) e pasta 4 (Figura 5.18 (g) e 5.18 (h)), as amostras apresentaram camadas com microestruturas diferentes, com espessura total de $7,970 \pm 1,826 \mu\text{m}$, $11,602 \pm 0,436 \mu\text{m}$ e $2,181 \pm 0,164 \mu\text{m}$, respectivamente, e sem a presença de poros como nas amostras que passaram pela boretção sólida. As camadas apresentaram microestruturas diferentes decorrente da porcentagem de agente boretante (borax) em cada pasta. A pasta 4 produziu uma camada com menor espessura, a qual possui somente 30% do agente boretante em sua composição, enquanto a pasta 2 e 3 produziram camadas de maiores espessuras, possuindo 100% e 70% do agente boretante em sua composição. Importante ressaltar que camadas com espessuras maiores tendem a quebrar e soltar, como já foi citado anteriormente.

Observa-se na Figura 5.19 a dureza superficial das amostras tratadas com as pastas 1, 2, 3 e 4. Analisando a microdureza superficial foi observado que, para todas as pastas, houve o aumento da dureza se comparado ao material base. A dureza inferior aos tratamentos realizados de forma sólida é resultante da espessura da camada formada, que é menor no processo a plasma, o que evidencia a influencia do substrato nestas medidas obtidas. A amostra tratada com a pasta 2 apresentou maior dureza, e por sua vez, é a pasta que possui mais borax (agente boreante) se comparada as pastas 3 e 4, que possuem respectivamente menores proporções do borax. As amostras tratadas com a pasta 1 apresentou microdureza semelhante a amostra tratada com a pasta 4, em que ambas apresentam proporções parecidas de borax em sua composição. A proporção do borax, que é o fornecedor de boro para ocorrer a difusão deste elemento para o substrato tratado, possui influência significativa no endurecimento superficial das amostras, observando-se que quanto mais borax estiver presente na pasta, maior é a dureza da amostra tratada.

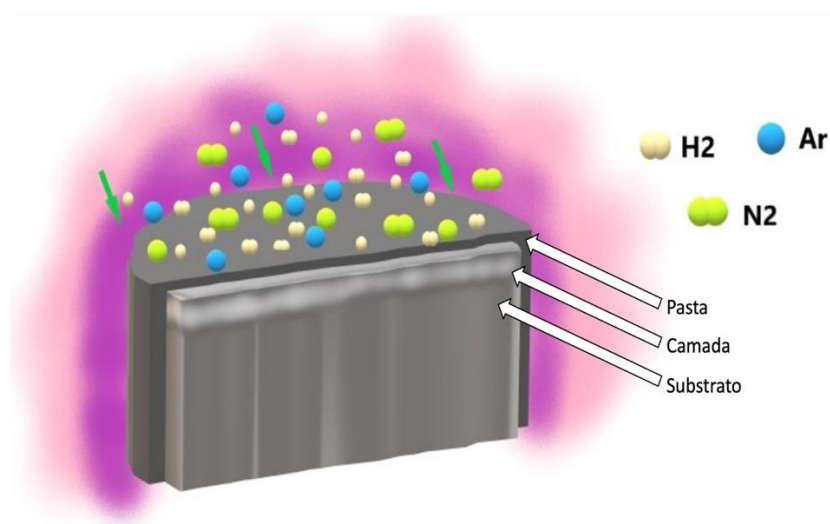
Figura 5.19 – Microdureza superficial (HV) das amostras tratadas pela boretação a plasma



Fonte: O Autor

Na Figura 5.20 é apresentado de forma ilustrativa a reação dos gases que foram utilizados no sistema deste trabalho, sobre a amostra coberta com a pasta.

Figura 5.20 – Ilustração representativa da interação do meio de tratamento com a amostra coberta com pasta boretante durante a boretação a plasma



Fonte: O Autor

Segundo Ataibis & Taktak (2015), as fases TiB e TiB₂ se formam pelo processo a plasma devido a reação do agente boretante com o hidrogênio presente na mistura gasosa utilizada no sistema, após atingir a temperatura adequada. A

reação que ocorre pela ligação do boro presente no agente boretante (borax) com o hidrogênio, é apresentada na equação (5.1).



Obtem-se simultaneamente o hidreto de boro (B_xH_y), apresentado na equação (5.2).



Com a decomposição do hidreto de boro, é obtido o boro atômico, representado na equação (5.3).



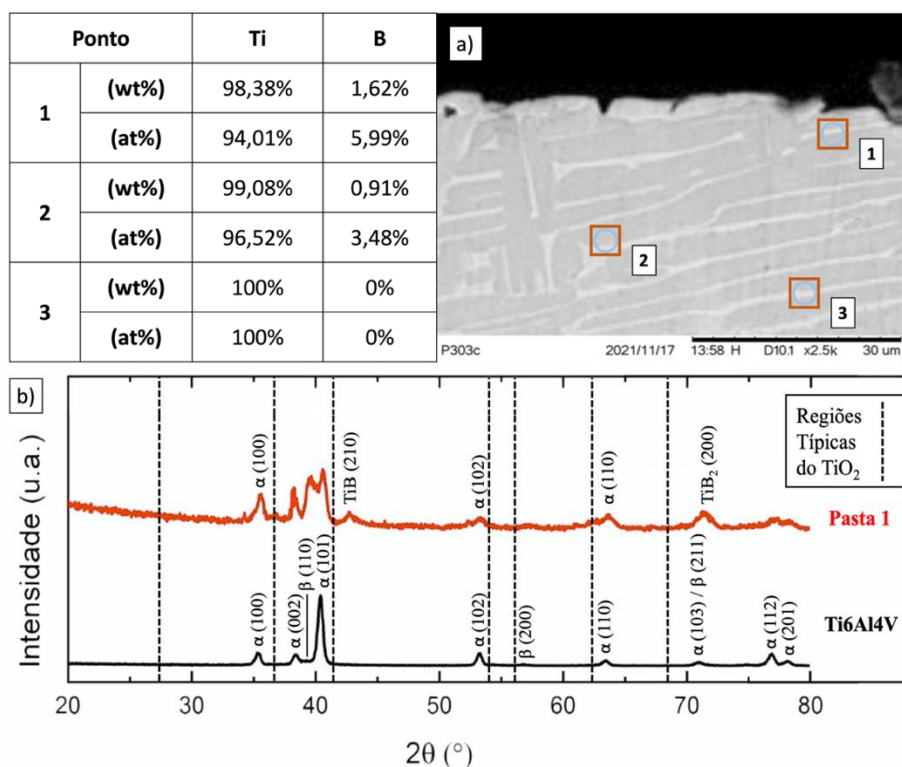
O boro atômico produzido ainda na pasta começa a reagir, se tornando o boro ativo (B^{+1}), emitindo uma descarga luminescente ao difundir no substrato, que no caso do titânio, forma o boreto de titânio e diboreto de titânio, apresentado nas equações (5.4), (5.5) e (5.6).



Segundo Ataibis & Taktak (2015), Gunes, Ulker & Taktak (2013), essas equações e fases formadas variam com as proporções de borax nas pastas, temperatura e fluxo gasoso do sistema, e o substrato a ser tratado.

Analisando a Figura 5.21 é possível observar a composição química semi-quantitativa obtida por EDS via MEV, a micrografia da superfície tratada e o espectro obtido por DRX da amostra que foi tratada na boretação a plasma utilizando a pasta 1, possuindo 80% de Ekabor 2[®] e 20% de borax.

Figura 5.21 – Análises da camada obtida no tratamento de boretção a plasma com a pasta 1 a) resultado da análise metalográfica e análise química semi-quantitativa por EDS via MEV e b) espectro da superfície tratada obtida por DRX



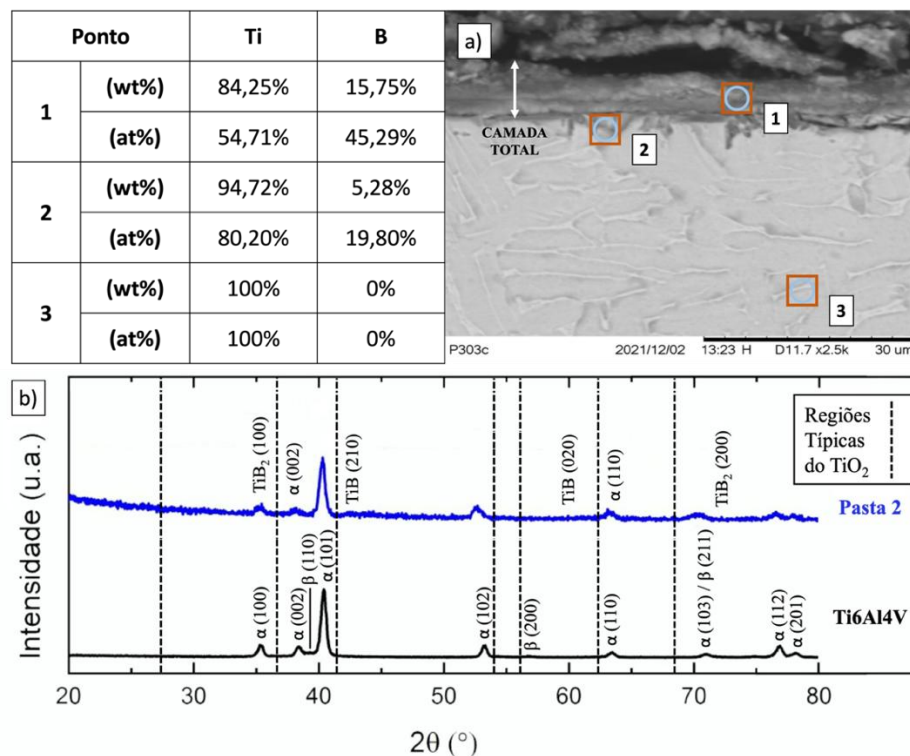
Fonte: O Autor

Mesmo sem apresentar formação de camada aparente com o tratamento realizado com a pasta 1, foi possível identificar a superfície irregular por metalografia, indicando que a camada pode ter se formado, podendo ter sido quebrada e arrancada, ou não ter se formado regularmente, pela concentração de agente boretante na pasta, que pode não ter sido o suficiente para a formação de uma camada regular, contínua e aderente. Apesar da concentração do boro na superfície (ponto 1 da Figura 5.21 (a)) se assemelhar a sua quantidade definida no material base, foi identificada a presença da formação das fases TiB e TiB₂ pela análise de DRX (Figura 5.21 (b)), indicando a formação de uma camada extremamente fina não identificada pela metalografia, ou que tenha ocorrido o arrancamento da camada durante a preparação.

Analisando a Figura 5.22 é possível observar a composição química semi-quantitativa obtida por EDS via MEV, a micrografia da superfície tratada e o

espectro obtido por DRX da amostra que foi tratada na boretação a plasma utilizando a pasta 2, possuindo 100% de borax.

Figura 5.22 – Análises da camada obtida no tratamento de boretação a plasma com a pasta 2 a) resultado da análise metalográfica e análise química semi-quantitativa por EDS via MEV e b) espectro da superfície tratada obtida por DRX

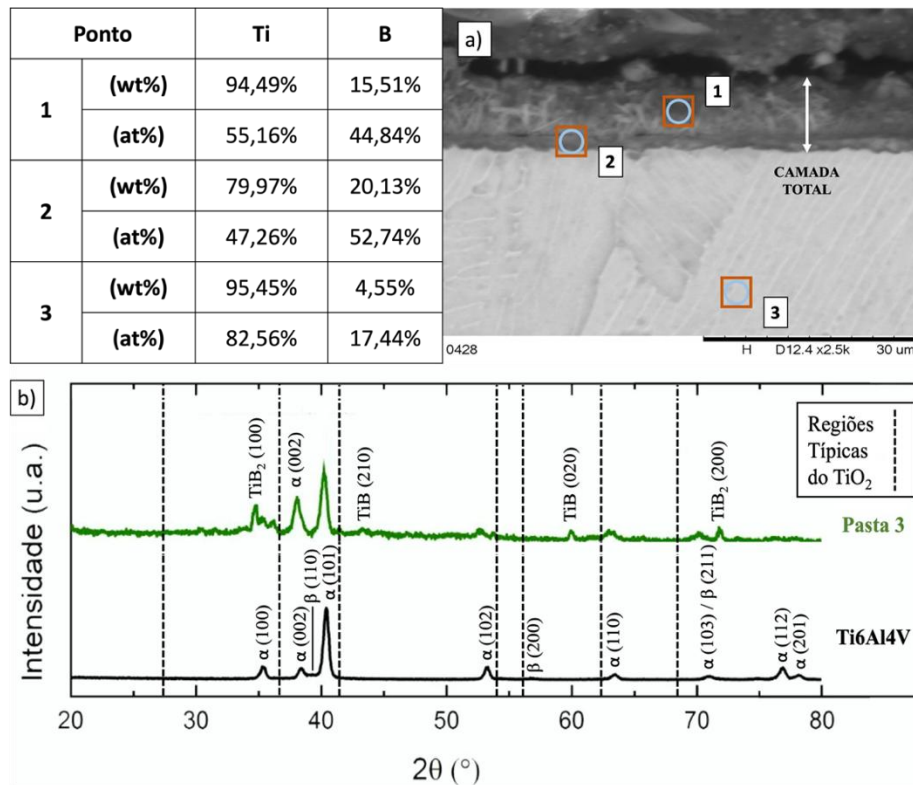


Fonte: O Autor

Apresentando camada formada na metalografia, as concentrações de boro foram identificadas por análise química semi-quantitativa obtida via EDS (Figura 5.22 (a)) em maior porcentagem na região da camada, apresentando maior concentração na parte superior da camada e menor na região entre a camada e o substrato. A formação das fases TiB_2 e TiB foi confirmada pelo espectro obtido por DRX (Figura 5.22 (b)), identificando que houve a ligação do boro com o titânio, formando as fases desejadas neste tratamento. Como apresentado na pasta 1, a pasta 2 também não apresentou a formação da fase TiO_2 , com ausência de poros.

Analisando a Figura 5.23 é possível observar a composição química semi-quantitativa obtida por EDS via MEV, a micrografia da superfície tratada e o espectro obtido por DRX da amostra que foi tratada na boretação a plasma utilizando a pasta 3, possuindo 70% de borax e 30% de carbeto de silício.

Figura 5.23 – Análises da camada obtida no tratamento de boretção a plasma com a pasta 3 a) resultado da análise metalográfica e análise química semi-quantitativa por EDS via MEV e b) espectro da superfície tratada obtida por DRX

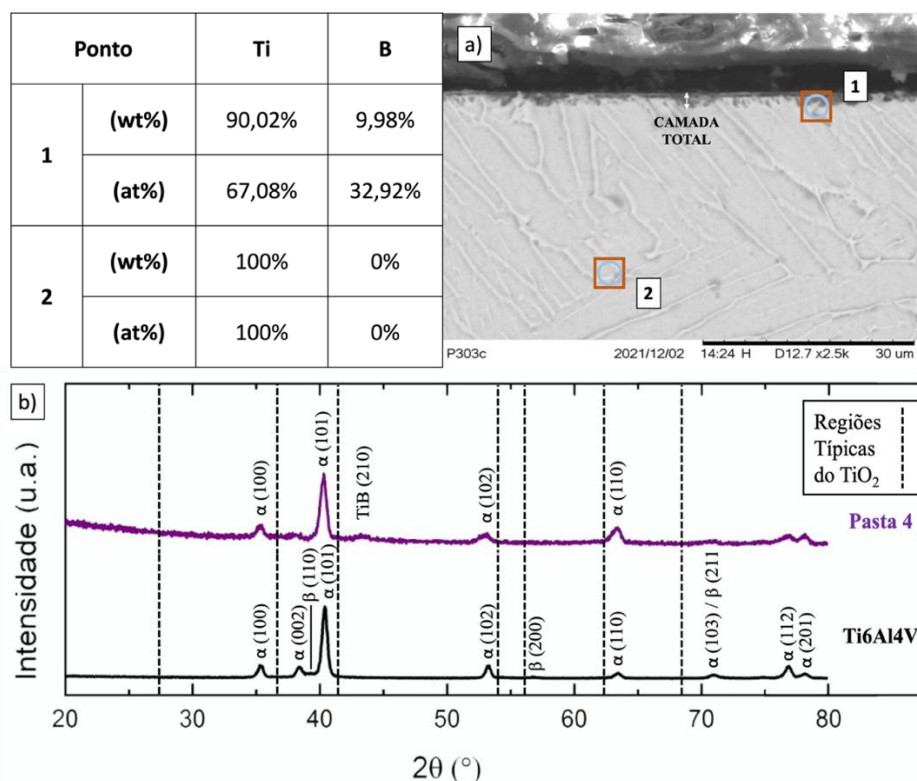


Fonte: O Autor

Sendo a camada total com maior espessura na análise metalográfica, as concentrações de boro na região da camada se apresentaram superiores as pastas 1 e 2. Foi observado na Figura 5.23 (a) a alta concentração de boro na parte superior da camada (ponto 1), e na região de formação da camada composta (ponto 2). A concentração de boro é intensa se comparada a análise realizada no substrato, indicando a presença de boro na camada formada. As fases desejadas, TiB_2 e TiB foram identificadas na Figura 5.23 (b), confirmando a difusão e interação do boro com o titânio, e a formação das fases características. A fase TiO_2 não se tornou presente na análise.

Analisando a Figura 5.24 é possível observar a composição química semi-quantitativa obtida por EDS via MEV, a micrografia da superfície tratada e o espectro obtido por DRX da amostra que foi tratada na boretção a plasma utilizando a pasta 4, possuindo 30% de borax e 70% de carbeto de silício.

Figura 5.24 – Análises da camada obtida no tratamento de boretção a plasma com a pasta 4 a) resultado da análise metalográfica e análise química semi-quantitativa por EDS via MEV e b) espectro da superfície tratada obtida por DRX



Fonte: O Autor

Por apresentar menor concentração de agente boretante na pasta 4, a espessura da camada se apresentou menor se comparada a pasta 2 e 3, como observado na análise metalográfica e na concentração de boro presente na camada (Figura 5.24 (a)). Porém, observou-se a presença da microestrutura típica da zona de difusão, as agulhas direcionadas ao substrato, cujas fases formadas são confirmadas na Figura 5.24 (b), em que somente a fase TiB foi identificada. A baixa proporção de agente boretante na pasta resultou na formação da camada fina, com menor concentração de boro e sem formação da fase TiB₂.

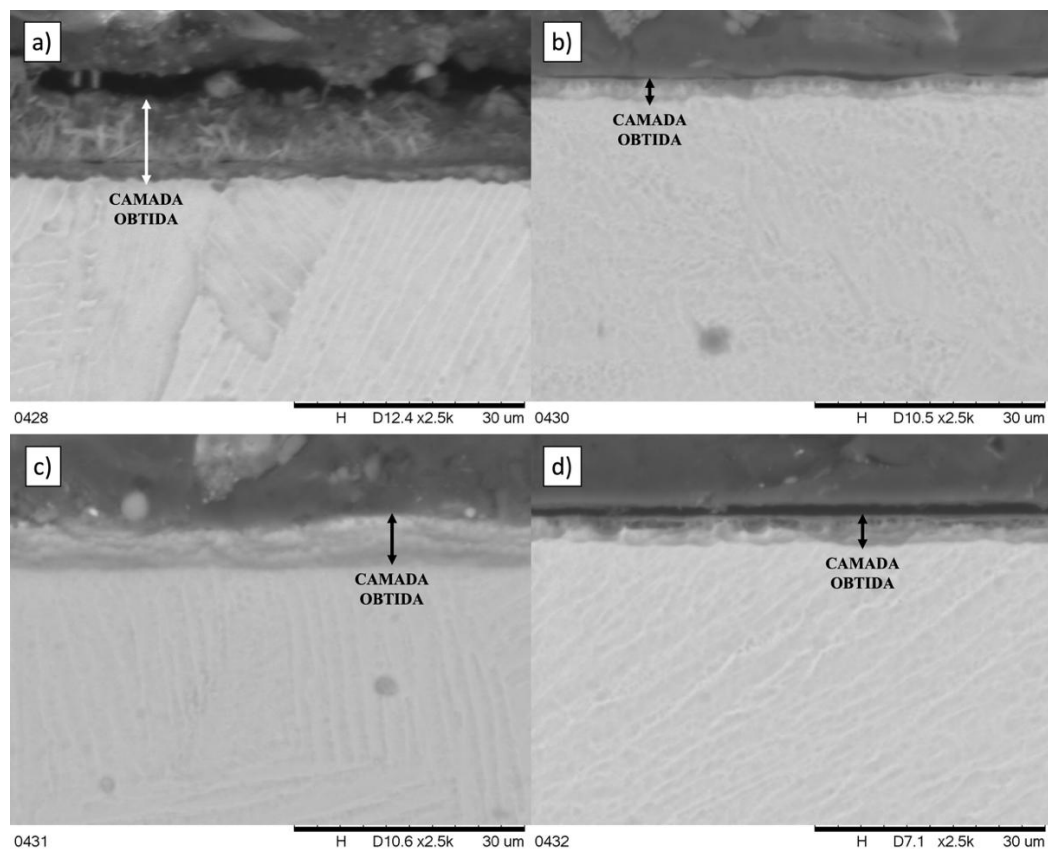
5.4 Boretção a Plasma com a melhor pasta

A melhor pasta utilizada, determinada em função dos resultados obtidos, foi a pasta 3, contendo 70% borax e 30% SiC. Esta pasta apresentou comportamento estável durante o tratamento a plasma. A pasta também produziu uma camada que

proporcionou o aumento na dureza superficial comparado ao substrato e formação de uma camada composta regular e de maior espessura comparada às pastas 1, 2 e 4. Decorrente disso, foram realizados tratamentos de boretação a plasma com pasta sólida, variando o tempo e a temperatura, utilizando a pasta 3.

Na Figura 5.25 é apresentada a metalografia da camada formada utilizando a pasta 3 nas temperaturas de 650°C e 700°C a 3 e 6 horas, com ampliação de 2500 x.

Figura 5.25 – Análise micrografica das camadas formadas na boretação a plasma das amostras tratadas com a pasta 3 a) 650°C por 3 horas, b) 650°C por 6 horas, c) 700°C por 3 horas e d) 700°C por 6 horas



Fonte: O Autor

A análise metalográfica mostra a formação da camada composta fina e regular para as temperaturas e tempos de tratamento desta etapa. Observou-se a espessura total das camadas formadas de $11,602 \pm 0,436 \mu\text{m}$ obtida pelo tratamento de 650°C por 3 horas (Figura 5.25 (a)), $2,947 \pm 0,248 \mu\text{m}$ obtida pelo tratamento de 650°C por 6 horas (Figura 5.25 (b)), $6,429 \pm 0,619 \mu\text{m}$ obtida pelo tratamento de

700°C por 3 horas (Figura 5.25 (c)) e $3,943 \pm 0,255\mu\text{m}$ obtida pelo tratamento de 700°C por 6 horas (Figura 5.25 (d)).

Observa-se a formação de camada composta em todos os tratamentos, porém um filme é formado sobre a superfície da amostra tratada a 650°C a 3 horas. Nesta condição, a camada total é composta por um filme com espessura de 8,764 μm , e uma camada composta de 2,856 μm de espessura. Joshi et al (2017) descreve os três estágios do mecanismo de formação da camada no tratamento de boretação.

O primeiro estágio se refere á formação de um filme de siliceto e difusão do boro no substrato. No segundo estágio, abaixo da camada de siliceto ocorre a formação dos boretos, com seu crescimento acontecendo no terceiro estágio. Durante a boretação, a formação do siliceto e a formação dos boretos são concorrentes. As condições termodinâmicas do processo de tratamento determinam se o crescimento dos boretos predominam ou se uma camada mista de boreto e siliceto se desenvolve. Os autores comentam também que, para maiores temperaturas de tratamento, o filme de siliceto se funde e é escoado a partir da superfície (JOSHI, SINGH, HESMANI, 2017).

Assim, o filme de siliceto é formado concomitantemente com a formação da camada composta no tratamento a menor tempo e temperatura de tratamento (650°C a 3 horas). Com o aumento do tempo e temperatura de tratamento, o filme de siliceto é removido e/ou consumido durante o tratamento, não sendo observada a formação deste filme para os tratamentos realizados a 650°C a 6 horas e 700°C a 3 e 6 horas.

Para a temperatura de 650°C, houve aumento da espessura da camada composta com o aumento do tempo de tratamento, conforme também observado por Joshi et al. (2017). Ao comparar a espessura da camada composta formada a 3 horas na temperatura de 650°C e 700°C, observa-se um aumento de espessura de camada para a temperatura maior. Conforme explicado por Reis et al. (2006), o aumento da espessura da camada com o aumento da temperatura é explicado pela teoria da difusão.

Porém, para a temperatura de 700°C, o aumento no tempo de tratamento de 3 para 6 horas diminuiu a espessura da camada composta produzida. Gunes et al. (2013) e Makuch et al. (2017) citam que não é necessário tratamentos de boretação a plasma por longos períodos para a formação de uma camada homogênea. Já Reis et al. (2006) comentam que, para o tratamento de nitretação a plasma, a teoria da

difusão é obedecida até 750°C já que para temperaturas superiores observa-se instabilidade nos nitretos formados.

No caso deste trabalho, a diminuição da espessura da camada com o aumento no tempo de tratamento para 700°C pode ter diversas explicações. Nesta condição, para o tempo de 6 horas, pode-se ter atingido um estágio de remoção da camada produzida após as etapas da formação do siliceto e camada composta devido a remoção ou consumo total do agente boretante, indicando a possível existência de um quarto estágio na formação da camada durante o tratamento de boretção. Com o consumo total do agente boretante e da camada de siliceto, parte da camada boretada por ter sido removida por *sputtering* devido á exposição da camada formada a alta energia do plasma que acontece a maiores temperaturas de tratamento.

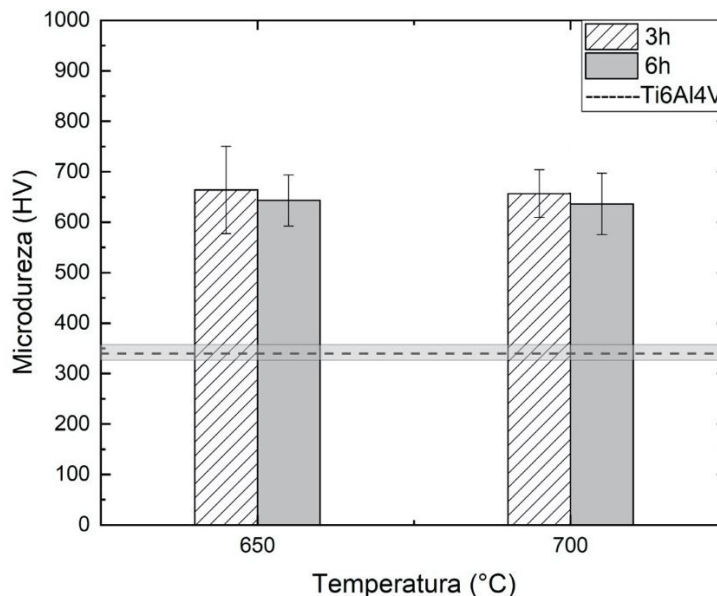
Outra hipótese é a instabilidade da camada formada a maiores tempos em maiores temperaturas de tratamento, ou processo de difusão inverso, com movimento atômico do boro da camada para o meio de tratamento.

Para ter entendimento completo do fenômeno que influenciou este resultado, seria necessário mais tratamentos e mais ensaios.

Todas as camadas obtidas na boretção a plasma apresentaram espessuras menores se comparadas ao processo de boretção sólida em caixa, porém adequadas para a melhora no comportamento superficial das amostras devido a ausência de poros. Foi possível também observar a camada de coloração mais clara sobre a zona de difusão, zona rica em TiB_2 , em todas as variações dos parâmetros estudados neste item. Importante citar a formação regular das camadas, o que não foi observado para as outras pastas 1, 2 e 4, apresentando uma condição ideal de agente boretante na composição da pasta.

Com a formação regular da camada em todas as condições, a análise de microdureza superficial foi realizada e os resultados são apresentados na Figura 5.26.

Figura 5.26 – Microdureza superficial (HV) das amostras tratadas por boretação a plasma com a melhor pasta (pasta 3)



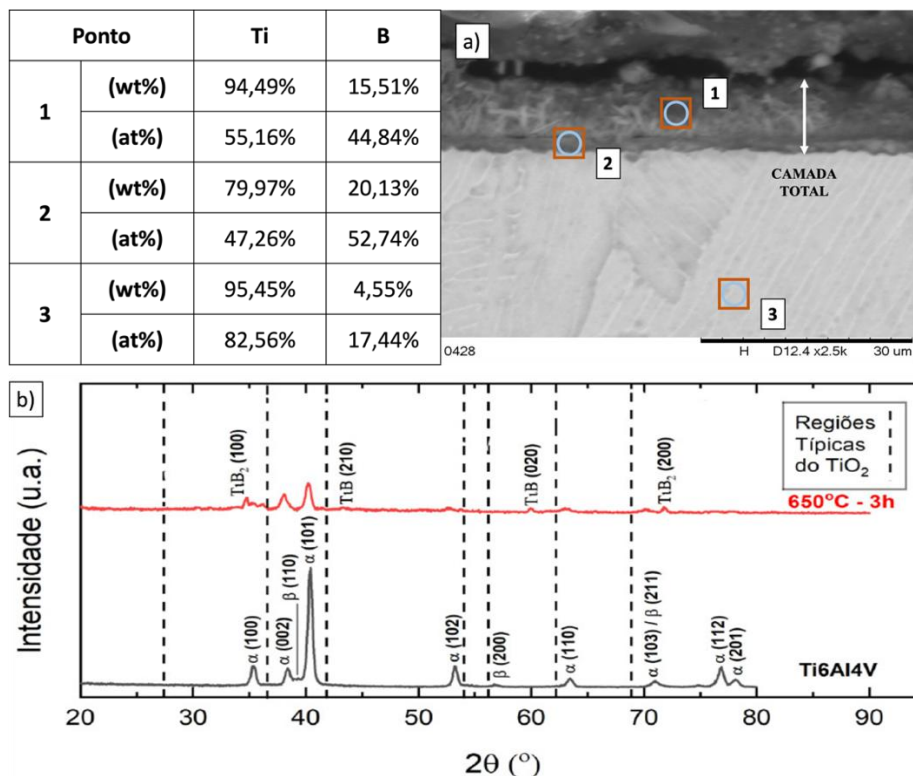
Fonte: O Autor

Na Figura 5.26, observa-se a semelhança da microdureza nos tratamentos com o mesmo tempo, evidenciando a influência do substrato na medida obtida devido a pequena espessura da camada formada. A dureza superficial obtida neste trabalho não está de acordo com as encontradas na literatura, apresentando dureza menor, provavelmente devido ao método de ensaio utilizado, porém a alteração superficial é uma das relações e caracterizações que indicam a formação da camada e aumento de dureza superficial. Apesar disto, observa-se uma dureza maior para menores tempos de tratamento. A 650°C com 3 horas de tratamento, o filme de siliceto pode ter influenciado na maior dureza obtida, enquanto que a 700°C a 3 horas, a maior espessura da camada composta determinou a maior dureza em comparação com o tempo de 6 horas de tratamento.

Com objetivo principal de caracterizar a difusão do boro no substrato e as fases formadas, foram realizadas análise química semi-quantitativa por EDS via MEV e análise por DRX nas camadas obtidas nos tratamentos realizados em diferentes tempos e temperaturas de tratamento.

Analisando a Figura 5.27 é possível observar a composição química semi-quantitativa obtida por EDS via MEV, a micrografia da superfície tratada e o espectro obtido por DRX da amostra que foi tratada a plasma com a melhor pasta (pasta 3), em 650°C por 3 horas.

Figura 5.27 – Análises da camada obtida no tratamento de boretção a plasma com a pasta 3 a 650°C por 3 horas: a) resultado da análise metalográfica e análise química semi-quantitativa por EDS via MEV e b) espectro da superfície tratada obtida por DRX

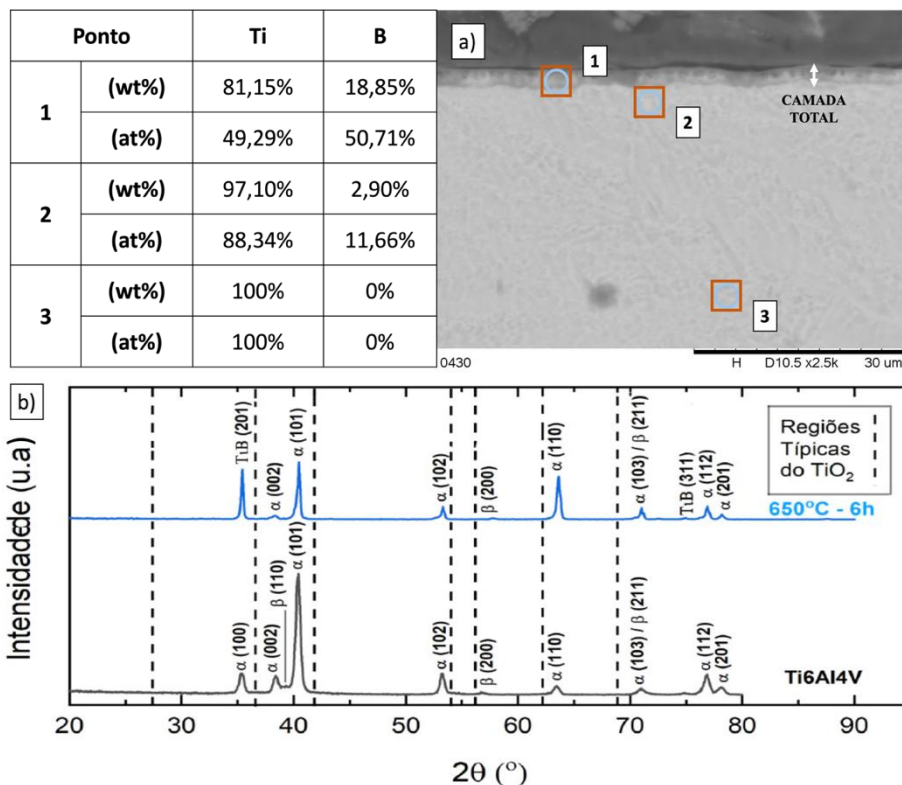


Fonte: O Autor

Apresentando maior espessura total de camada na análise metalográfica, a amostra boretada em 650°C por 3 horas apresentou alta concentração de boro (Figura 5.27 (a)) na camada formada, e maior porcentagem atômica de boro na região da camada composta (ponto 2). As altas concentrações de boro indicam a difusão do elemento no substrato de forma eficaz e a formação das fases desejadas TiB_2 e TiB , identificadas na Figura 5.27 (b). A análise não identificou a formação de fases de TiO_2 .

Analisando a Figura 5.28 é possível observar a composição química semi-quantitativa obtida por EDS via MEV, a micrografia da superfície tratada e o espectro obtido por DRX da amostra que foi tratada a plasma com a melhor pasta (pasta 3), em 650°C por 6 horas.

Figura 5.28 – Análises da camada obtida no tratamento de boretção a plasma com a pasta 3 a 650°C por 6 horas: a) resultado da análise metalográfica e análise química semi-quantitativa por EDS via MEV e b) espectro da superfície tratada obtida por DRX

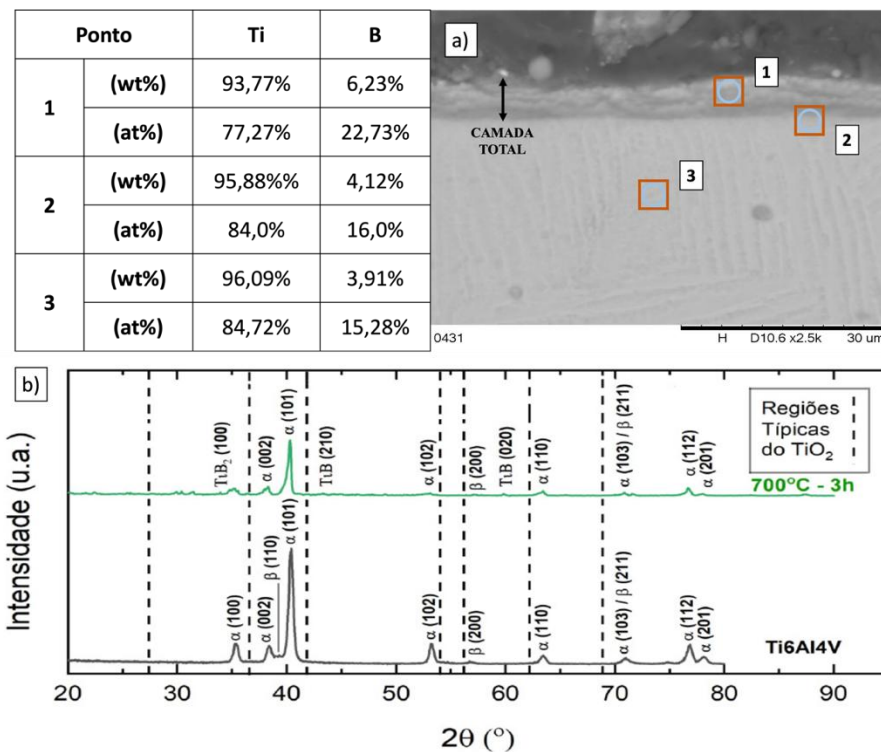


Fonte: O Autor

É identificada na Figura 5.28 (a) a alta concentração de boro na região da camada composta (ponto 1), indicando a difusão do boro com formação da fase TiB (Figura 5.28 (b)). Em 6 horas por 650°C não foi identificado a formação de TiO₂.

Analisando a Figura 5.29 é possível observar a composição química semi-quantitativa obtida por EDS via MEV, a micrografia da superfície tratada e o espectro obtido por DRX da amostra que foi tratada a plasma com a melhor pasta (pasta 3), em 700°C por 3 horas. Foi identificada pela análise metalográfica a formação de uma camada mais uniforme obtida pela elevação da temperatura, em 700°C por 3 horas. Por meio da análise química (Figura 5.29 (a)) foi observada menor concentração de boro na camada se comparado aos tratamentos em 650°C, porém ainda presente em maior proporção se comparado ao substrato, indicando assim difusão do boro no substrato tratado.

Figura 5.29 – Análises da camada obtida no tratamento de boretação a plasma com a pasta 3 a 700°C por 3 horas: a) resultado da análise metalográfica e análise química semi-quantitativa por EDS via MEV e b) espectro da superfície tratada obtida por DRX



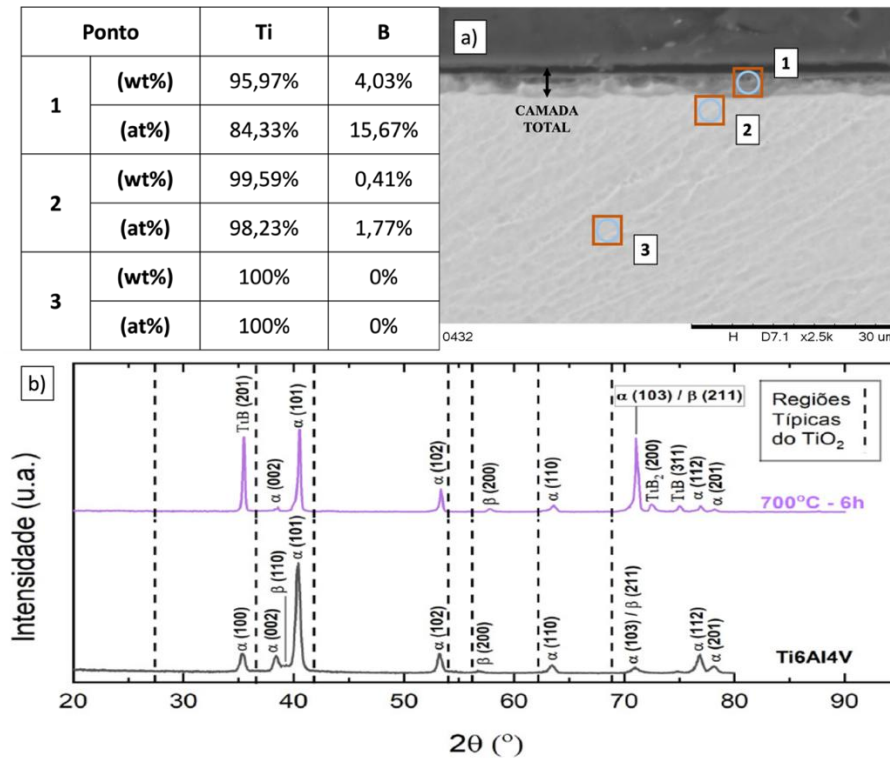
Fonte: O Autor

A menor porcentagem de boro na camada pode ser explicada pela distribuição deste elemento ao longo da camada composta mais espessa formada nesta condição de tratamento. Conforme aumenta-se a temperatura de tratamento, a concentração do elemento em difusão diminui, aumentando, assim, a espessura da camada formada (ARAUJO et al., 2019).

A difusão do boro foi confirmada pela presença das fases TiB e TiB₂ no difratograma obtido pelo DRX (Figura 5.29 (b)). A elevação da temperatura, chegando próxima a temperatura mínima usada na boretação sólida (750°C) não resultou na formação da fase TiO₂.

Analisando a Figura 5.30 é possível observar a composição química semi-quantitativa obtida por EDS via MEV, a micrografia da superfície tratada e o espectro obtido por DRX da amostra que foi tratada a plasma com a melhor pasta (pasta 3), em 700°C por 6 horas.

Figura 5.30 – Análises da camada obtida no tratamento de boretação a plasma com a pasta 3 a 700°C por 6 horas: a) resultado da análise metalográfica e análise química semi-quantitativa por EDS via MEV e b) espectro da superfície tratada obtida por DRX



Fonte: O Autor

Na Figura 5.30 (a), com camada formada a 700°C por 6 horas, foi possível observar a concentração de boro inferior se comparado ao tratamento de 700°C por 3 horas, mas ainda em maior quantidade que o substrato. Na Figura 5.30 (b) foi identificada a presença das duas fases desejadas (TiB e TiB₂), diferente do tratamento em 650°C por 6 horas.

Assim, evidencia-se que não são necessários longos períodos de tratamento quando se deseja obter uma camada com espessura adequada, boa dureza, alta concentração de boro e as fases desejadas presentes para o tratamento de boretação a plasma utilizando pasta sólida. Também, a formação de camada a menores temperaturas de tratamento a plasma comparado com o tratamento sólido convencional se deve em função da mistura gasosa e da energia fornecida pelo plasma, gerando íons que entram em contato de forma direta com a pasta, auxiliando na difusão do elemento no substrato.

6. CONCLUSÃO

Com base nas pesquisas e nos resultados obtidos, conclui-se que a boretação na liga de Ti6Al4V é um processo altamente complexo pela grande afinidade do titânio com o oxigênio. Apesar desta característica não ser um ponto negativo quando se deseja obter o dióxido, para este trabalho, a formação do óxido se tornou uma barreira na formação da camada de boreto pela alta estabilidade do óxido, dificultando a formação da camada desejada.

A boretação sólida com pó em forno convencional, que em geral é o processo mais simples, se torna complexo e difícil quando realizado na liga de Ti6Al4V, pois sua atmosfera não é controlada, gerando assim reação do titânio com o oxigênio. Em 750°C nos tempos de 3 e 6 horas de tratamento, não observou-se a formação das fases de TiB e TiB₂, sendo encontrada somente a grande presença de óxido após o tratamento, com a formação do TiO₂. Na temperatura de 850°C somente as análises químicas identificaram a presença de boro e a fase criada de TiB em 3 horas, apresentando baixa presença de oxigênio, porém, formando somente a zona de difusão, enquanto em 6 horas as fases de TiB e TiB₂ foram encontradas juntamente com TiO₂. Os tratamentos realizados em 950°C de 3 e 6 horas, contaram com a camada espessa, alta dureza pela presença de TiB e TiB₂, os poros foram identificados em grande quantidade e encontrados na análise química com a presença do TiO₂. A 1050°C observou-se a formação das fases TiB, TiB₂ e TiO₂. Apesar da formação da camada espessa, de alta dureza e presença das fases características do tratamento de boretação em titânio, este tratamento produziu porosidade intensa e camada frágil, que podem não ser adequada para aplicações mecânicas em serviço.

Os tratamentos de boretação a plasma utilizando pasta sólida foram realizados para eliminar a presença do oxigênio atmosférico, uma vez que a camada formada irregularmente não é adequada para determinadas aplicações, e para isso, pastas de boro foram criadas e analisadas pelos seus diferentes parâmetros. Os tratamentos a plasma com o objetivo de avaliar as pastas foram realizados na temperatura de 650°C por 3 horas. Os tratamentos realizados foram adequados para produzir camadas de boreto de titânio, com aumento de dureza em relação ao substrato, sem a presença da fase TiO₂. Após as caracterizações necessárias, a pasta 3 que contém 70% borax (Na₂B₄O₇) como agente boretante e 30% carбето de silício

(SiC) como agente estabilizador de reações, foi a que apresentou melhor estabilidade durante o tratamento, com camada composta homogênea, de maior espessura e maior dureza comparada ao substrato.

Foram então realizados tratamentos por 650 e 700°C em períodos de 3 e 6 horas para a pasta 3. Todos os tratamentos formaram camada composta uniforme e livre de porosidade, com formação das fases desejadas (TiB_2 e TiB) nas análises e não apresentaram a fase TiO_2 , ou seja, indicando que os parâmetros de tratamento foram eficazes. Porém, se tornou evidente que o tratamento a plasma não é necessário ser mantido por longos períodos, e que é prejudicial na formação da camada rica em boro. Isso foi identificado nas análises, que apresentaram os melhores resultados nos tempos de 3 horas, como espessura de camada, dureza superficial, concentração de boro e fases TiB_2 e TiB.

Por fim, conclui-se que os tratamentos realizados por plasma utilizando pasta sólida são eficazes, produzem camadas ricas em boro, duras, uniformes e evita a oxidação superficial da liga de titânio, sendo uma alternativa a estes metais que necessitam de tratamentos diferenciados.

REFERÊNCIAS

ASTM. F136:13(2021) Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401) ASTM International, 2021.

ADNAN ÇALIK. Effect of Powder Particle Size on the Mechanical Properties of Boronized EN H320 LA Steel Sheets. **ISIJ International**, v. 53, n. 1, p. 160–164, 2013.

ALEMANY, L. J. et al. Morphological and structural characterization of a titanium dioxide system. **Materials Characterization**, v. 44, n. 3, p. 271–275, 2000.

ALLAOUI, O.; BOUAOUADJA, N.; SAINDERNAN, G. Characterization of boronized layers on a XC38 steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 6, p. 3475–3482, dez. 2006.

ALMEIDA, E. Surface Treatments and Coatings for Metals. A General Overview. 1. Surface Treatments, Surface Preparation, and the Nature of Coatings. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 1, p. 3–14, 1 jan. 2001.

ALMEIDA, L. S. **PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE CARBONO POR PECVD**. [s.l.] Universidade Federal de São Carlos - Campus Sorocaba, 2021.

ALVES JUNIOR, C. **Nitreção a plasma: fundamentos e aplicações**. Natal: EDUFRN, 2001.

ANTHYMIDIS, K. G.; STERGIOUDIS, G.; TSIPAS, D. N. Boride coatings on non-ferrous materials in a fluidized bed reactor and their properties. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 3, n. 4, p. 303–311, 7 jan. 2002.

ANTON, L. D. B.; BRAGA, N. D. A. Nanopartículas de TiO₂: síntese pelo método sol-gel e técnicas de caracterização. **Scientia Amazonia**, v. 4, n.

2238.1910, p. 36–59, 2015.

ARAUJO, E. et al. Effect of ionic plasma nitriding process on the corrosion and micro-abrasive wear behavior of AISI 316L austenitic and AISI 470 super-ferritic stainless steels. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 2, p. 2180–2191, abr. 2019.

ATAIBIS, V.; TAKTAK, S. Characteristics and growth kinetics of plasma paste borided Cp–Ti and Ti6Al4V alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 279, p. 65–71, out. 2015.

ATAR, E.; KAYALI, E. S.; CIMENOGLU, H. Characteristics and wear performance of borided Ti6Al4V alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 19, p. 4583–4590, jun. 2008.

BANNON, B.; MILD, E. Titanium Alloys for Biomaterial Application: An Overview. In: **Titanium Alloys in Surgical Implants**. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, 1983. p. 7–9.

BARKSDALE, J. **Titanium, Its Occurrence, Chemistry and Technology**. 2nd. ed. Ronald Press New York, NY: Ronald Press, 1966.

BARTSCH, K.; LEONHARDT, A. Formation of iron boride layers on steel by d.c.-plasma boriding and deposition processes. **Surface and Coatings Technology**, v. 116–119, p. 386–390, set. 1999.

BOEHLERT, C. J.; CHEN, W. The Elevated-Temperature Creep Behavior of Boron-Modified Ti-6Al-4V Alloys. **MATERIALS TRANSACTIONS**, v. 50, n. 7, p. 1690–1703, 2009.

BOURIKAS, K.; KORDULIS, C.; LYCOURGHOTIS, A. Titanium dioxide (Anatase and Rutile): Surface chemistry, liquid-solid interface chemistry, and scientific synthesis of supported catalysts. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p.

9754–9823, 2014.

BOYER, R. R. An overview on the use of titanium in the aerospace industry. **Materials Science and Engineering: A**, v. 213, n. 1–2, p. 103–114, ago. 1996.

BRÅNEMARK, R. et al. Osseointegration in skeletal reconstruction and rehabilitation: a review. **Journal of rehabilitation research and development**, v. 38, n. 2, p. 175–81, 2001.

CALLISTER JR, W. D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais, uma abordagem integrada**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

CAMPOS, L. A. P. et al. Evaluation of Nitriding, Nitrocarburizing, Organosilicon Interlayer, Diamond-Like Carbon Film and Duplex Plasma Treatment in the Wear and Corrosion Resistance of AISI 4340 Steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 29, n. 12, p. 8107–8121, 19 dez. 2020.

CAMPOS-SILVA, I. E.; RODRÍGUEZ-CASTRO, G. A. Boriding to improve the mechanical properties and corrosion resistance of steels. In: **Thermochemical Surface Engineering of Steels**. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 651–702

CORTEZ, L. D. et al. Tratamentos Térmicos da Liga Ti-6Al-4V Para Realização de Ensaio de Fluência. **Anais do 13º Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA – XIII ENCITA**, p. 9, 2007.

COSTA, A. L. V., MEI, P. R. **Aços e Ligas Especiais**. 3. ed. [s.l.] Blucher, 2010.

COUTO, A. A. et al. Caracterização microestrutural da liga Ti-6Al-4V comercial utilizada como biomaterial. **17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, p. 4365–4376, 2006.

CRUZ, D. DA et al. Projeto, construção e comissionamento de um reator para tratamento de nitretação iônica a plasma em aço P20. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 37, n. 3, p. 102, 31 jan. 2019.

CZERWINSKY, F. **Heat Treatment - Conventional and Novel Applications**. Rijeka, Croatia: InTech, 2012.

DEARNLEY, P. A.; FARRELL, T.; BELL, T. Developments in plasma boronizing. **Journal of Materials for Energy Systems**, v. 8, n. 2, p. 128–131, set. 1986.

ELIAS-ESPINOSA, M. et al. Análisis de la Cinética de Crecimiento de las Capas de Fe₂B Aplicadas durante Procesos de Borurización en un Acero AISI 1026. **Nova Scientia**, v. 7, n. 14, p. 74, 25 maio 2015.

GALVANI, E. T. et al. Avaliação do desenvolvimento microestrutural da liga Ti-6Al-4V sinterizada a vácuo e por sinterização direta de metais a laser a partir de pós préligados. **CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE ÓRGÃOS ARTIFICIAIS E BIOMATERIAIS**, v. 7, p. 1–8, 2012.

GAMBOGI, J. Mineral commodity summaries 2011. **Mineral Commodity Summaries 2011**, p. 1–295, 2011.

GENEL, K.; OZBEK, I.; BINDAL, C. Kinetics of boriding of AISI W1 steel. **Materials Science and Engineering. A, Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing**, v. 38, n. 31, p. 311–314, 2003.

GUNES, I.; ULKER, S.; TAKTAK, S. Kinetics of plasma paste boronized AISI 8620 steel in borax paste mixtures. **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**, v. 49, n. 5, p. 567–573, 15 set. 2013.

INAGAKI, I. et al. Application and features of titanium for the aerospace industry. **Nippon Steel & Sumitomo Metal Tech. Rep.**, v. 106, n. 106, p. 22–27, 2014.

JAIN, V.; SUNDARARAJAN, G. Influence of the pack thickness of the boronizing mixture on the boriding of steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 149, n. 1, p. 21–26, jan. 2002.

JOSHI, A A; SINGH, R P; HOSMANI, S. S. Microstructure evolution in boronized inconel 718 superalloy. **Journal of Metallurgy and Materials Science**, v. 59, n. 1, p. 11–21, 2017.

KAESTNER, P.; OLFE, J.; RIE, K.-T. Plasma-assisted boriding of pure titanium and TiAl6V4. **Surface and Coatings Technology**, v. 142–144, p. 248–252, jul. 2001.

KAOUKA, A.; BENAROUS, K. Characterization and Properties of Boriding Titanium Alloy Ti6Al4V. **Acta Physica Polonica A**, v. 137, n. 4, p. 493–495, abr. 2020.

KAPLAN, Y.; CETIN CAN, A.; ULUKOY, A. A new medium for boriding of Ti6Al4V alloy for biomedical applications. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications**, v. 233, n. 2, p. 109–119, 8 fev. 2019.

KARRE, R.; NIRANJAN, M. K.; DEY, S. R. First principles theoretical investigations of low Young's modulus beta Ti–Nb and Ti–Nb–Zr alloys compositions for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 50, p. 52–58, maio 2015.

KARTAL, G. et al. Influence of process duration on structure and chemistry of borided low carbon steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 5, p. 1578–1583, nov. 2010.

KEDDAM, M.; TAKTAK, S. Characterization and diffusion model for the titanium boride layers formed on the Ti6Al4V alloy by plasma paste boriding. **Applied Surface Science**, v. 399, p. 229–236, mar. 2017.

KIMURA, H., IZUMI, O. Titanium '80. v. 2, p. 3145, 1980.

KNITTEL, D. Titanium and Titanium Alloys. In: GRAYSON, M. (Ed.). . **Encyclopedia of Chemical Technology**. 3. ed. John Wiley and Sons, Hoboken:

[s.n.]. p. 98–130.

KULKA, M. et al. Gradient boride layers formed by diffusion carburizing and laser boriding. **Optics and Lasers in Engineering**, v. 67, p. 163–175, abr. 2015.

KÜPER, A. et al. A novel approach to gas boronizing. **Surface and Coatings Technology**, v. 130, n. 1, p. 87–94, ago. 2000.

KÜPER, A. **Plasma-assisted boronizing** *Advanced Materials and Processes*, 2003.

LEE, C. et al. Tribology of titanium boride-coated titanium balls against alumina ceramic: Wear, friction, and micromechanisms. **Wear**, v. 265, n. 3–4, p. 375–386, jul. 2008.

LEI, T. C.; JIANG, B. L.; LIU, W. Effect of cold deformation on boronizing processes and wear behavior of low carbon steel 1020. **Materials Chemistry and Physics**, v. 26, n. 5, p. 445–454, dez. 1990.

LEYENS, C., PETERS, M. **Titanium and titanium alloys: Fundamentals and Applications**. Weinheim: WILEY-VHC, 2003.

LIN, C. et al. Analysis of the effect of alloy elements on allotropic transformation in titanium alloys with the use of cohesive energy. **Computational Materials Science**, v. 111, p. 41–46, 2016.

LIU, X.; CHU, P. K.; DING, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 47, n. 3–4, p. 49–121, 2004.

MAKUCH, N. et al. Growth kinetics and some mechanical properties of two-phase boride layers produced on commercially pure titanium during plasma paste boriding. **Thin Solid Films**, v. 626, p. 25–37, mar. 2017.

MARTINI, C. et al. Sliding and abrasive wear behaviour of boride coatings. **Wear**, v. 256, n. 6, p. 608–613, 1 mar. 2004.

MATIAŠOVSKÝ, K. et al. Electrochemical and thermochemical boriding in molten salts. **Surface and Coatings Technology**, v. 35, n. 1–2, p. 133–149, out. 1988.

MATTHEW J DONACHIE. **Titanium: A Technical Guide**. 2. ed. [s.l.] ASM INTERNATIONAL, 2000.

MERIÇ, C.; SAHIN, S.; YILMAZ, S. S. Investigation of the effect on boride layer of powder particle size used in boronizing with solid boron-yielding substances. **Materials Research Bulletin**, v. 35, n. 13, p. 2165–2172, out. 2000.

OLIVEIRA, C. K. N. DE. “**Avaliação de camadas de carbonetos e de boretos produzidas nos aços AISI H13 e D2 por meio de tratamentos termo-reativos**”. São Carlos: Universidade de São Paulo, 6 abr. 2006.

PENGXUN, Y. Gaseous boronizing with solid boron-yielding agents. **Thin Solid Films**, v. 24, n. 2, p. 44–47, 1992.

PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C. K.; MORAES, Â. M. BIOMATERIALS: TYPES, APPLICATIONS, AND MARKET. **Química Nova**, 2015.

QIU, F.; KUJANPÄÄ, V. TRANSFORMATION HARDENING OF MEDIUM-CARBON STEEL WITH A FIBER LASER: THE INFLUENCE OF LASER POWER AND LASER POWER DENSITY. **Mechanika**, v. 17, n. 3, 26 jul. 2011.

REIS, R. F.; SCHREINER, W. H.; BORGES, P. C. Nitretação do aço inoxidável AISI 316L a altas temperaturas: influência na camada nitretada. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 25, n. 3, p. 183–187, 2006.

RODRIGUEZ CABEO, E. et al. Plasma-assisted boriding of industrial components in a pulsed d.c. glow discharge. **Surface and Coatings Technology**, v. 116–119,

p. 229–233, set. 1999.

SEN, S.; SEN, U.; BINDAL, C. The growth kinetics of borides formed on boronized AISI 4140 steel. **Vacuum**, v. 77, n. 2, p. 195–202, jan. 2005.

SHACKELFORD, J. F. **CRC Materials Science and Engineering Handbook**. [s.l.] CRC Press, 2000.

SIQUEIRA, R. C. et al. The Influence of Temperature on the Tribological Properties of the Ti6Al4V Alloy Treated by Plasma Oxidation. **Materials Science Forum**, v. 1012, p. 418–423, out. 2020.

SILVA, H. R. T. **Estudo do processo de nitrocementação por plasma**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2003

SILVA-BERMUDEZ, P.; RODIL, S. E. An overview of protein adsorption on metal oxide coatings for biomedical implants. **Surface and Coatings Technology**, v. 233, p. 147–158, out. 2013.

SUGAHARA, T. et al. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E MICROESTRUTURAL DA LIGA Ti-6Al-4V TRATADA TERMICAMENTE. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 27, n. 4, p. 195–199, 2008.

TAKTAK, S. Some mechanical properties of borided AISI H13 and 304 steels. **Materials & Design**, v. 28, n. 6, p. 1836–1843, jan. 2007.

TAKTAK, S.; AKBULUT, H. Diffusion kinetics of explosively treated and plasma nitrided Ti–6Al–4V alloy. **Vacuum**, v. 75, n. 3, p. 247–259, jul. 2004.

TUŠEK, J.; KAMPUŠ, Z.; SUBAN, M. Welding of tailored blanks of different materials. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 119, n. 1–3, p. 180–184, dez. 2001.

WEISS, I., SRINIVASAN, R., BANIA, P. J., EYLON, D., SEMIATIN, S. L.

Advances in the Science and Technology of Titanium Alloy Processing: Proceedings of an International Symposium Sponsored by the TMS Titanium and Shaping and Forming Held at the 125th TMS Annual Meeting and Exhibition in Anaheim, California, February 5-8, . Warrendale: TMS, 1996.

YANG, R.; HAO, Y. L. Estimation of $(\gamma + \alpha_2)$ equilibrium in two-phase Ti-Al-X alloys by means of sublattice site occupancies of X in TiAl and Ti₃Al. **Scripta Materialia**, v. 41, n. 3, p. 341–346, jul. 1999.

YETIM, A. F. Investigation of wear behavior of titanium oxide films, produced by anodic oxidation, on commercially pure titanium in vacuum conditions. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 6, p. 1757–1763, dez. 2010.

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

ZIMMERMAN, C. Boriding (Boronizing) of Metals. In: **Steel Heat Treating Fundamentals and Processes**. [s.l.] ASM International, 2013. p. 709–724.