

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS - CAMPUS SOROCABA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA PARA A SUSTENTABILIDADE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

RAFAEL COELHO SIQUEIRA

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA OXIDAÇÃO A PLASMA NAS PROPRIEDADES
TRIBOLÓGICAS DA LIGA METÁLICA Ti-6Al-4V.**

Sorocaba
2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS - CAMPUS SOROCABA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA PARA A SUSTENTABILIDADE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

RAFAEL COELHO SIQUEIRA

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA OXIDAÇÃO A PLASMA NAS PROPRIEDADES
TRIBOLÓGICAS DA LIGA METÁLICA Ti-6Al-4V.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais – Universidade Federal de São Carlos, curso de Ciência dos Materiais, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais sob a orientação da Prof.^a Dr.^a Luciana Sgarbi Rossino.

Sorocaba
2019

Coelho Siqueira, Rafael

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA OXIDAÇÃO A PLASMA NAS
PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS DA LIGA METÁLICA Ti-6Al-4V. /

Rafael Coelho Siqueira. -- 2019.

76 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus
Sorocaba, Sorocaba

Orientador: Luciana Sgarbi Rossino

Banca examinadora: Adriana de Oliveira Delgado Silva, Nilson Cristino
da Cruz

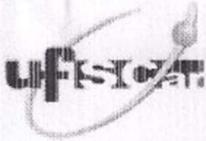
Bibliografia

1. Realizar o tratamento de oxidação na liga Ti-6Al-4V utilizando um reator a plasma com uma fonte DC – pulsada com o objetivo de se obter um filme protetor sobre a superfície da liga Ti-6Al-4V com características semelhantes ao produzido em fornos térmicos.. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

Bibliotecário(a) 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

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Rafael Coelho Siqueira, realizada em 29/03/2019:

Prof. Dra. Luciana Sgarbi Rossino
Fatec-SO

Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz
UNESP

Prof. Dra. Adriana de Oliveira Delgado Silva
UFSCar



AGRADECIMENTO

Primeiramente gostaria de agradecer a Jeová, “Deus altíssimo sobre toda a terra”, que me habilitou e permitiu que eu realizasse esse trabalho de pesquisa.

A Dr.(a) Luciana Sgarbi Rossino pela orientação e incentivo.

A minha amiga e companheira de laboratório Larissa Solano de Almeida que não mediu esforços em me ajudar neste trabalho.

Ao apoio financeiro do Capes e FAPESP.

Aos meus amigos profissionais Marcos Dorigão Manfrinato, Francisco Strixino, Maria Angélica Cassú Menck, Andrea Madeira Kliauga, Renan Pereira de Godoi, Fabio Minoru Yamaji, Elidiane C. Rangel, porque de alguma forma estas pessoas puderam contribuir diretamente na realização deste trabalho.

Aos meus pais e amigos pela paciência, compreensão e apoio, até mesmo quando estive ausente de lhes dar atenção em virtude deste trabalho.

A todos os professores ao qual eu tive contato e puderam contribuir de alguma forma para que eu pudesse estar aqui hoje realizando este trabalho de pesquisa, em especial aos professores do programa de pós-graduação de Ciências dos materiais – PPGCM da UFSCar-So e ao professor Alessandro Augusto Jordão que me incentivou e me apoiou para que eu iniciasse a pós-graduação.

As instituições Fatec, UNESP e UFSCar, campus de Sorocaba, que estiveram abertas para que eu pudesse desenvolver este trabalho.

Ao grupo de pesquisa do LabTES da Fatec Sorocaba pelo apoio e incentivo durante a realização do mesmo.

Ao laboratório Grupo de Fadiga, Fratura e Materiais UnB-FT-ENM (GFFM) por gentilmente ter cedido o espaço para que este trabalho fosse realizado.

RESUMO

Coelho Siqueira, Rafael. Estudo da influência da oxidação a plasma nas propriedades tribológicas da liga metálica Ti-6Al-4V. 2019. 076 f. Dissertação (Pós-Graduação em Ciências dos Materiais)– Universidade Federal de São Carlos, *campus* Sorocaba, Sorocaba, 2019.

O tratamento de oxidação na superfície do titânio, seja térmico ou a plasma, busca melhorar a resistência da superfície a corrosão e ao desgaste através do aumento da espessura do óxido do metal. Tal tratamento também é utilizado para melhorar a biocompatibilidade da liga Ti-Al-4V. Este trabalho tem como objetivo determinar o efeito da oxidação a plasma nas propriedades tribológicas da liga metálica Ti-6Al-4V. Busca-se entender a influência da alteração na proporção de gases durante a ablação e o efeito que a pressão e temperatura de tratamento têm sobre a camada formada por oxidação a plasma. O tratamento de oxidação a plasma foi realizado nas amostras polidas e limpas utilizando fonte DC-pulsada. Primeiro é realizada a ablação a plasma nas amostras e em sequência é realizado o tratamento de oxidação. Durante a ablação foram utilizadas duas proporções de gases, sendo 50% Ar e 50% H₂ e 80% Ar e 20% H₂. Para o tratamento de oxidação foi utilizada a proporção de gases de 60% Ar e 40% O₂. As pressões utilizadas durante o tratamento foram de 1,65 Torr e 3,75 Torr. As temperaturas estudadas foram de 480 °C, 520 °C, 670 °C e 705 °C. As amostras com e sem tratamento foram caracterizadas pelo teste de microdureza Vickers, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios-x (DRX) e microdesgaste abrasivo por esfera fixa. Observa-se que as variações nas proporções de gases durante a ablação e nas pressões durante o tratamento não tiveram um efeito expressivo na espessura dos óxidos formados, na dureza da superfície e na resistência ao microdesgaste abrasivo, enquanto a temperatura apresentou efeito contrário. Ocorreu a variação na espessura do óxido de aproximadamente 1,2 a 6,8 µm ao aumentar a temperatura de 480 °C a 705 °C respectivamente. A dureza da superfície tornou-se superior ao do material sem tratamento em todas as condições de tratamento, sendo que os óxidos formados foram anatase e rutilo, ocasionando o aumento da resistência ao desgaste, mostrando efetividade do tratamento.

Palavras-chave: Ti-6Al-4V; microdesgaste abrasivo; plasma; oxidação; ablação; DC - pulsada.

ABSTRACT

Coelho Siqueira, Rafael. Estudo da influência da oxidação a plasma nas propriedades superficiais da liga metálica Ti-6Al-4V. 2019. 076 f. Dissertação (Pós-Graduação em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, *campus* Sorocaba, Sorocaba, 2018.

The oxidation thermal or the plasma on the surface of the titanium mean to improve the surface resistance to corrosion and abrasive wear, increase the surface hardness and increase the thickness of the formed oxide. Oxidation treatment is used to improve the biocompatibility of the Ti-Al-4V alloy. This report wants to determine the effect of plasma oxidation on the tribological properties of the Ti-6Al-4V metal alloy and the effect that the pressure and temperature sputtering parameters used during the treatment could on the surface of the oxidized samples. Samples have a metallographic preparation on the surface until a mirror finish is obtained, the samples are cleaned and dried and then it is to put to inside the plasma reactor that using a pulsed DC electric source. First the sputtering is carried out on the samples and the oxidation treatment is carried out in sequence. During the sputtering, two proportions of gases were used: 50% Ar and 50% H₂, and 80% Ar and 20% H₂. For the oxidation treatment the gas ratio of 60% Ar and 40% O₂ was used. The pressures used during the treatment were 1.65 Torr and 3.75 Torr. The temperatures used were 480 °C, 520 °C, 670 °C and 705 °C. The treated samples and the untreated material were characterized by the Vickers hardness test and scanning electron microscopy and abrasive micro-wear. It was observed that the variation of the gas proportions in the sputtering and pressure during the treatment had no an expressive impact of variation with respect to the thickness of the formed oxides, surface hardness and resistance to the micro-abrasive abrasive. About to temperature, this shows a better influence on the thickness of the oxide formed, the hardness of the surface and the resistance to abrasive micro-wear. Average variation in film growth thickness was of approximately 1,2 to 6,8 µm. The hardness of the treated surface became higher than that of the untreated material under all treatment conditions and the reduction of surface abrasive micro-wear occurred.

Keywords:Ti-6Al-4V; abrasive micro-wear; plasma; Oxidation, Sputtering; DC pulsed.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema da formação da camada de óxido em titânio.....	22
Figura 2: Esquema da formação das multicamadas em liga de Ti-6Al-4V oxidadas a temperaturas entre 650 e 850 ° C.	24
Figura 3: Seção em corte de amostras oxidadas da liga Ti-Al-4V em 750°C a (a) 24 horas de tratamento e (b) 36 horas de tratamento.	26
Figura 4: Seção em corte de amostras oxidadas da liga Ti-Al-4V em 700°C.	27
Figura 5: Seção em corte de amostras da liga Ti-Al-4V submetidas a (a) oxidação térmica e (b) oxidação a plasma.	28
Figura 6: Esquema representativo do equipamento de microdesgaste abrasivo por esfera fixa.	36
Figura 7: Micrografia da amostra tratada a pressão de 1,65 Torr e 520°C, ilustrando a (a) zona de difusão obtida via MO e (b) camada de composto obtida via MEV.	37
Figura 8: Luminescência do plasma observada no processo de ablação em diferentes proporções de gases (a) 50% Ar e 50% H ₂ e (b) 80% Ar e 20% H ₂	39
Figura 9: Análise visual das mostras tratadas por oxidação a plasma, submetidas ao processo de ablação com proporção de gases de (a) 50% Ar 20% H ₂ e (b) 80% Ar 20% H ₂	40
Figura 10: Influência das proporções dos gases do processo de ablação na dureza das amostras tratadas.	41
Figura 11: Micrografia da seção transversal da amostra tratada por oxidação a plasma submetida a ablação com 50% Ar e 50% H ₂	42
Figura 12: Micrografia da seção transversal da amostra tratada por oxidação a plasma submetida a ablação realizada com 80% Ar e 20% H ₂	43
Figura 13: Difratoograma de Raios X das amostras tratadas sob mesma condição de temperatura, pressão e tempo de tratamento, com processo de ablação realizada a (a) 50%Ar e 50%H ₂ e (b) 80%Ar e 20%H ₂	44
Figura 14: Comparativo do volume de desgaste entre o material sem tratamento e amostras oxidadas nos diferentes parâmetros do processo de ablação	45
Figura 15: Coeficiente de atrito em relação ao tempo de ensaio para os materiais submetidos ao processo de ablação a (a) 50% Ar e 50% H ₂ e (b) 80% Ar e 20% H ₂ . A linha vermelha corresponde ao material base e a linha preta corresponde ao material tratado	46

Figura 16: Análise química em linha obtida por EDS via MEV das amostras tratadas por oxidação a plasma após ablação a (a) 50% Ar e 50% H ₂ e (b) 80% Ar e 20% H ₂	47
Figura 17: Análise visual das amostras tratadas por oxidação a plasma a pressão de (a) 1,65 Torr (b) 3,75 Torr.....	48
Figura 18: Influência da pressão de tratamento na dureza da camada produzida nas amostras submetidas a oxidação a plasma.....	50
Figura 19: Micrografia da seção transversal da amostra tratada por oxidação a plasma a pressão de 1,65 Torr.....	51
Figura 20: Micrografia da seção transversal da amostra tratada por oxidação a plasma a pressão de 3,75 Torr.....	52
Figura 21: Difrátograma de Raios X das amostras tratadas a pressão de (a) 1,65 Torr e (b) 3,75 Torr.	53
Figura 22: Comparativo do volume de desgaste entre o material sem tratamento e amostras tratadas por oxidação a plasma a pressão de 1,65 Torr e 3,75 Torr.	54
Figura 23: Coeficiente de atrito em relação ao tempo de ensaio das amostras tratadas a pressão de (a) 1,65 Torr e (b) 3,75 Torr. A linha vermelha corresponde ao material base e a linha preta corresponde ao material tratado.....	55
Figura 24: Análise química em linha obtida por EDS via MEV das amostras tratadas por oxidação a plasma a pressão de (a) 1,65 Torr e (b) 3,75 Torr.	56
Figura 25: Análise visual das amostras tratadas por oxidação a plasma a (a) 480°C, (b) 520°C, (c) 670°C, (d) 705°C.....	58
Figura 26: Dureza das amostras sem tratamento e amostras tratadas por oxidação a plasma nas temperaturas de 480°C, 520°C, 670°C e 705°C.....	60
Figura 27: Micrografia da seção transversal da amostra tratada por oxidação a plasma a temperatura de 480°C.....	61
Figura 28: Micrografia da seção transversal da amostra tratada por oxidação a plasma a temperatura de 520°C.....	62
Figura 29: Micrografia da seção transversal da amostra tratada por oxidação a plasma a temperatura de 670°C.....	63
Figura 30: Micrografia da seção transversal da amostra tratada por oxidação a plasma a temperatura de 705°C.....	64
Figura 31: Difrátograma de Raios X das amostras tratadas a (a) 480°C, (b) 520°C, (c) 670°C e (d) 705°C.	65

Figura 32: Volume de desgaste do material sem tratamento e amostras tratadas por oxidação a plasma a temperatura de 480°C, 520°C, 670°C e 705°C.....	66
Figura 33: Coeficiente de atrito em relação ao tempo de ensaio do material oxidado a plasma a (a) 480°C (b) 520°C, (c) 670°C e (d) 705°C. A linha preta corresponde ao resultado referente ao material tratado e a linha vermelha corresponde ao resultado do material base.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparativo das propriedades mecânicas do Aço Inox 316 L, Alumínio comercial, Titânio comercial e Liga Ti-6Al-4V.	18
Tabela 2: Composição química, em wt%, da Liga TI-6Al-4V.	30
Tabela 3: Parâmetros utilizados durante a ablação e tratamento de oxidação a plasma.	33
Tabela 4 – Análise química, em wt%, obtida por EDS via MEV, da amostra tratada por oxidação a plasma.	38

LISTA DE SÍMBOLOS

DLC	Carbono tipo diamante
TiCl ₄	Tetracloroeto de titânio
HC	Estrutura cristalina hexagonal compacta
CCC	Estrutura cúbica de corpo centrado
CFC	Estrutura cúbica de fase centrada
EDS	Espectroscopia Dispersiva de Energia
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 Titânio.....	16
2.2 Liga metálica Ti-6Al-4V.....	18
2.3 Tratamentos de superfície	19
2.3.1 Tratamento de oxidação	21
3. OBJETIVO.....	29
3.1 Objetivo Geral.....	29
3.2 Objetivos Específicos.....	29
4. METODOLOGIA/MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1 Materiais	30
4.2 Métodos	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
5.1 Análise da camada de óxido.....	37
5.2 Efeitos da pressão de tratamento no filme.....	48
5.3 Efeitos da Temperatura de Tratamento no Filme Produzido	57
6. CONCLUSÃO.....	70

1. INTRODUÇÃO

O titânio é um material versátil para diversas aplicações por possuir alta resistência mecânica, resistência à corrosão superior a ligas de aço inoxidável e alumínio e possuir resistência a fluidos corporais. Este material tem sido muito utilizado nas áreas odontológica, médica, industrial, aeronáutica, naval e automobilística (DONACHIE 2000; LEYENS & PETERS 2003; ESPINDOLA 2012).

A adição de diferentes elementos de ligas permite melhorar propriedades do titânio conforme a necessidade de aplicação. O Ti-6Al-4V é uma liga comercial comumente utilizada devido sua excelente relação peso/resistência e possui destaque entre as outras, sendo muito aplicada em diversos campos como o aeronáutico e biomédico.

Embora seja versátil para diferentes aplicações, esta liga possui algumas desvantagens como baixa dureza na superfície e baixa resistência ao desgaste abrasivo (CESCHINI et al. 2007; LIN et al. 2018). Para melhorar as propriedades superficiais deste material, tanto o titânio como suas ligas podem ser submetidos a diversos tratamentos de superfície, podendo-se citar a anodização, deposição de filme DLC (diamond like-carbon), nitretação e oxidação (KIM et al. 2008; SANTOS et al. 2014; ROBERTSON 2002; YOSHIDA et al. 2013; BIWAS & MAJUMDAR 2008).

A camada passiva formada pelo tratamento de oxidação serve como uma camada protetora na superfície do metal, a fim de retardar sua degradação e alterar características da superfície. Os íons do metal e íons de oxigênio formam estruturas parciais de cátions e ânions que formam uma rede eletricamente neutra causando o crescimento de um filme de óxido do metal que propicia aumento de dureza da superfície, resistência a corrosão e ao desgaste abrasivo do material tratado (LEYENS & PETERS 2003; SILVA et. al 2015; HACISALIOGLU et al. 2017. Assim, o tratamento de oxidação na superfície do titânio proporciona um aumento da rugosidade da superfície e pode ainda

contribuir na integração óssea e biocompatibilidade (ESPINDOLA 2012; JÚNIOR 2014).

Para o tratamento de oxidação, alguns fatores demonstram ter influência na formação do filme, podendo destacar a pressão, temperatura e o tempo de tratamento utilizado. Tais variáveis influenciam diretamente no tipo de óxido formado, crescimento, rugosidade e biocompatibilidade (DU et al. 1994; GULERYUZ & CIMENOGLU 2004; GEMELLI & CAMARGO 2007; HACISALIOGLU et al. 2017).

A realização da liga Ti-6Al-4V ocorre em grande parte nos fornos térmicos ou por anodização. No entanto, não existem muitos estudos sobre este processo de oxidação, implicando em poucos trabalhos abordando este tipo de tratamento a plasma (SILVA et. al 2015; HACISALIOGLU et al. 2017).

Os tempos de realização do tratamento convencional utilizando fornos térmicos são longos, os quais são realizados em média de 12 a 60 horas, enquanto que resultados semelhantes são obtidos em 1 hora ao se realizar o tratamento a plasma (BIWAS & MAJUMDAR 2008; GAUTAM 2011; GULERYUZ & CIMENOGLU 2004).

O presente trabalho objetiva-se estudar efeitos da formação de uma camada passiva por oxidação a plasma na superfície da liga Ti-6Al-4V utilizando fonte DC-pulsada, e comparar seu comportamento tribológico com o material sem tratamento.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Titânio

Segundo Leyens & Peters (2003), a descoberta do titânio ocorreu em 1791 quando William Gregor, mineralogista e químico britânico examinou e tratou uma areia magnética conhecida como Ilmenite, pôde produzir um óxido de um novo elemento desconhecido até então. Dado as dificuldades de extração e produção do titânio, apenas no século XIX ocorreram avanços específicos com relação ao desenvolvimento do mesmo. Em 1910, usando aquecimento, Matthew Albert Hunter do Instituto Politécnico de Tróia, N.Y., conseguiu isolar o metal formando assim o tetracloreto de titânio ($TiCl_4$), mas apenas em 1932 que Wilhelm Justin Kroll de Luxemburgo pode demonstrar como se produzir o titânio em quantidades significativas e graças a seus métodos ele se tornou o pai da indústria de titânio.

O titânio apresenta uma combinação incrível de propriedades, como massa específica relativamente baixa ($4,5 \text{ g/cm}^3$), elevado ponto de fusão ($1668 \text{ }^\circ\text{C}$), modulo de elasticidade de 107 GPa , possui ainda alta resistência a corrosão quando comparado com o alumínio, aços e superligas e tem-se mostrado resistente a corrosão em fluidos corpóreos. Devido a isso, ele tem sido capaz de encontrar aplicações em diferentes áreas industriais (CALLISTER & RETHWISCH 2012; DONACHIE 2000).

Embora seja o quarto metal estrutural mais abundante na crosta terrestre, conforme expresso por Leyens e Peters (2003), o titânio é raramente encontrado em altas concentrações e nunca em estado puro. Dada a dificuldade de processamento e produção, isto o torna caro sendo necessário que seja produzido em lotes, para minimizar os custos da produção. Assim como outros metais, o titânio pode mudar de fase com a variação de temperatura, fenômeno este chamado de alotropia ou polimorfismo. Segundo Callister e Rethwish (2012), o titânio possui uma estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) chamada de fase alfa (α) em temperatura ambiente, e a partir de $883 \text{ }^\circ\text{C}$ o mesmo passa a possuir uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) chamada de fase

beta (β). Porém, a inserção de elementos de liga altera a temperatura de mudança das fases deste elemento.

Conforme expresso por Leyens e Peters (2003), a deformação plástica e taxa de difusão estão relacionadas à estrutura cristalina do material. Para o titânio, a facilidade da deformação plástica aumenta a partir da transformação da fase α (HC) para a fase β (CCC) e para fase β cúbica de fase centrada (CFC). Quanto a fase (CFC) do titânio, Donachie (2000) expõe que esta estrutura é encontrada apenas em altas temperaturas, exceto em casos em que o titânio está ligado com outros elementos para manter esse tipo de estrutura estabilizado em temperaturas mais baixas.

O titânio é muito aplicado na fabricação de produtos aeronáuticos, componentes internos de motores de alto desempenho, ambientes marinhos, materiais que tenham contato com fluidos corporais, entre outras aplicações. Isto ocorre porque o titânio e suas ligas possuem alta resistência a corrosão. No entanto, este também não está imune a este dano, e quando exposto à ambiente anidro o óxido protetor do titânio pode sofrer corrosão e ocorre a gradativa redução mássica no metal. Quando os gases externos como oxigênio e nitrogênio atingem o substrato do material, isto afeta negativamente a resistência das propriedades mecânicas. A utilização de elementos de liga tende a melhorar as qualidades do titânio puro (DONACHIE 2000).

As ligas de titânio podem ser formadas com diferentes tipos elementos de liga, visando alterar as características da liga formada. Dentre os elementos de liga mais utilizados pode-se destacar o vanádio, nióbio, molibdênio, alumínio e estanho. Segundo Leyens e Peters (2003), mais de 100 ligas são conhecidas, mas são comercializadas apenas de 20 a 30 ligas, por essas atingirem as necessidades do mercado atual. Dentre estas, a Ti-6Al-4V se destaca devido ao custo/benefício.

2.2 Liga metálica Ti-6Al-4V

Donachie (2000) comenta que os elementos de liga como o alumínio, oxigênio e nitrogênio servem de estabilizadores à fase alfa do titânio mantendo a estabilidade desta fase em temperatura mais alta. Na fase beta é possível conseguir algo similar utilizando outros materiais como vanádio e molibdênio. A liga em estudo, Ti-6Al-4V, é do tipo alfa-beta contendo aproximadamente 6% em peso de Al e 4% em peso de V.

A Liga Ti-6Al-4V possui estrutura cristalina alfa (α) e beta (β) com boa estabilidade química, densidade baixa, alta resistência mecânica e a corrosão, além de ser biocompatível e resistente a fluidos corpóreos. Tal liga é aplicada em diversas áreas no ramo industrial, médico e químico (CALLISTER & RETHWISCH 2012; CESCHINI et al. 2007; DONACHIE 2000; LEYENS & PETERS 2003). Ao analisar a Tabela 1 é possível observar que a resistência à tração e dureza da liga Ti-6Al-4V é superior quando se compara ao titânio comercial, o alumínio comercial e aço inox 316L.

Tabela 1: Comparativo das propriedades mecânicas do Aço Inox 316 L, Alumínio comercial, Titânio comercial e Liga Ti-6Al-4V.

Material	Resistência à Tração (MPa)	Modulo de Elasticidade (GPa)	Dureza (HV)	Limite de Escoamento (MPa)
Titânio	460	103	125	170
Alumínio	48	70	46	12,7
Aço inox 316L	540	187	180	240
Ti-6Al-4V	1000	120	250	950

Fonte: Adaptado de Abal (2018); Villares (2013); Callister e Rethwish (2012); Leyens e Peters (2003); e Donachie (2000).

A liga Ti-6Al-4V pode ser considerada de importância considerável por ser frequentemente utilizada em diversas aplicações. No entanto, esta possui

algumas desvantagens como baixa dureza em sua superfície, alto coeficiente de atrito e baixa resistência contra o desgaste abrasivo. Portanto, existe a necessidade em reduzir os efeitos corrosivos que a liga está sujeita, seja por se desenvolver novos elementos de liga que possam melhorar a qualidade do metal base, ou por se utilizar diferentes tipos de tratamentos de proteção da superfície. Sendo assim, muitos pesquisadores têm voltado à atenção para melhorar essas deficiências, modificando as propriedades da superfície deste metal utilizando diferentes métodos de tratamento e alterando variáveis de controle, buscando melhores condições para diferentes aplicações (CALLISTER & RETHWISCH 2012; LIN et al. 2018; UTIMURA & LINGUANOTO 1998).

2.3 Tratamentos de superfície

Os tratamentos de superfície para o titânio e suas ligas demonstram eficácia no aumento da resistência à corrosão e ao desgaste abrasivo deste material (LEYENS & PETERS 2003). Sobre o aumento da resistência a corrosão Guleryuz e Cimenoglu (2004) comentam que o tratamento de oxidação térmica na superfície da liga Ti-6Al-4V aumentou a resistência a corrosão quando comparado ao material sem tratamento, demonstrando que a camada de óxido formada por este tratamento é eficaz em proteger o titânio e suas ligas dos efeitos prejudiciais dos meios corrosivos. O tratamento de oxidação térmica realizado entre 600 °C e 650 °C por 60 horas propiciou a formação de camadas de óxidos espessos nas duas condições, sendo que estas resistiram ao ataque de meios corrosivos por 36 horas sem qualquer perda de peso. Ao se realizar ataques corrosivos em tempo maior, inicia-se a perda gradual de peso da amostra pelo dano causado ao óxido protetor da superfície.

Pereira (2010) expõe que a resistência ao desgaste abrasivo do material está relacionada com a dureza do metal, microestrutura e os parâmetros utilizados no ensaio como o ângulo de impacto e a dureza do abrasivo que estiver sendo utilizado. Outro fator a ser considerado quanto ao desgaste é a lubrificação utilizada, pois a falta de lubrificação ou a sua utilização incorreta faz com que o metal sofra aumento de temperatura. Em tal situação, o metal tende

a se tornar mais dúctil, tornando o desgaste acentuado e ocorrendo a redução mássica do material de forma simultânea.

Abdollahi e colaboradores (2008) realizaram o tratamento de oxidação térmica seguido de anodização eletrolítica e de oxidação térmica na liga de Ti-6Al-4V. Observou-se que no primeiro método ocorreu a modificação pelo método térmico, mas a camada termicamente oxidada foi posteriormente dissolvida no processo eletroquímico seguinte. Posteriormente realizou-se a anodização seguida de tratamento térmico no qual foram obtidas camadas mais aderentes e espessas atingindo 354 μm com redução de porosidade na superfície. A porosidade da camada de óxido na oxidação térmica em 750 °C foi 9,66 % e após a anodização eletroquímica a 65 ± 2 V a porosidade da camada de óxido foi reduzida para 6,04 %.

Outra técnica de tratamento de superfície muito utilizada é a deposição de filme de DLC. Consiste em formar um filme de carbono amorfo com ligações químicas semelhantes às do diamante, na superfície do titânio e suas ligas. Tal tratamento melhora a resistência ao desgaste e aumenta a resistividade elétrica. São muito aplicados em implantes, próteses médicas, componentes aeronáuticos, motores de alto desempenho e outros (GRILL 1998; SANTOS et al. 2016).

Tratamentos baseados na difusão demonstram ter eficiência em melhorar as propriedades das ligas de titânio. A nitretação é um tratamento de superfície muito utilizado para estas ligas, sendo realizada por meio de fornos térmicos, nitretação gasosa ou por plasma. Tal método utiliza forno térmico entre 770 °C a 870 °C por até 16 horas é possível aumentar a dureza do titânio puro de 240 HV para aproximadamente 3000 HV, sendo muito eficaz em aumentar a dureza do titânio e suas ligas. Com isso é possível melhorar a resistência contra o desgaste e corrosão, bem como aplicar em componentes navais e aeronáuticos (LEYENS & PETERS 2003).

O tratamento de oxidação térmica também demonstra ser uma técnica de simples realização. Utilizando forno térmico para realizar o processo de oxidação na liga Ti-6Al-4V, Borgoli e colaboradores (2005) obtiveram a formação de uma

camada de proteção de óxido na superfície com uma dureza de 970 HK, sendo esta superior ao valor do substrato, de 380 HK, com isso obteve-se uma redução na dureza da superfície entre 4 a 6 vezes no volume de desgaste da superfície tratada, quando comparado ao substrato.

O tratamento de oxidação a plasma utilizado para a modificação de superfície é formado a partir de um gás neutro dentro de uma câmara a baixa pressão que é submetida a uma diferença de potencial entre eletrodos (anodo e catodo), no qual gera um campo elétrico que provoca aceleração dos elétrons livres que colidem com partículas neutras e ocorre transferência de energia. Tais impactos provocam liberação de mais elétrons e, portanto, mais colisões com outras partículas, causando aumento de energia do sistema e ocorre a ionização dos gases dentro da câmara (OLIVEIRA 2010; JUNIOR 2001).

2.3.1 Tratamento de oxidação

O tratamento de oxidação na superfície do titânio consiste na formação de uma camada de óxido, que tem como objetivo separar a superfície do metal com o ambiente externo, a fim de retardar a degradação do metal (LEYENS & PETERS 2003).

Segundo Gautam (2011) o tratamento de oxidação no titânio e suas ligas são comumente usados para melhorar as propriedades tribológicas do material, o que se deve ao fato do oxigênio entrar em contato com a fase α -Ti e formar um filme protetor aderente e estável melhorando a resistência à corrosão da superfície do material.

O dióxido de titânio é o óxido natural do titânio tendo dois polimorfos principais: a anatase, metaestável, e o rutilo estável. Possui ainda um terceiro tipo de óxido, o brookite também metaestável, mas devido à dificuldade em ser sintetizado este é raramente estudado. Tanto a anatase quanto o rutilo possuem estrutura tetragonal, e a anatase se transforma em rutilo de forma irreversível em temperaturas elevadas. Não se pode estipular a temperatura no qual ocorre a exata transformação porque o processo não é exclusivo da temperatura e do

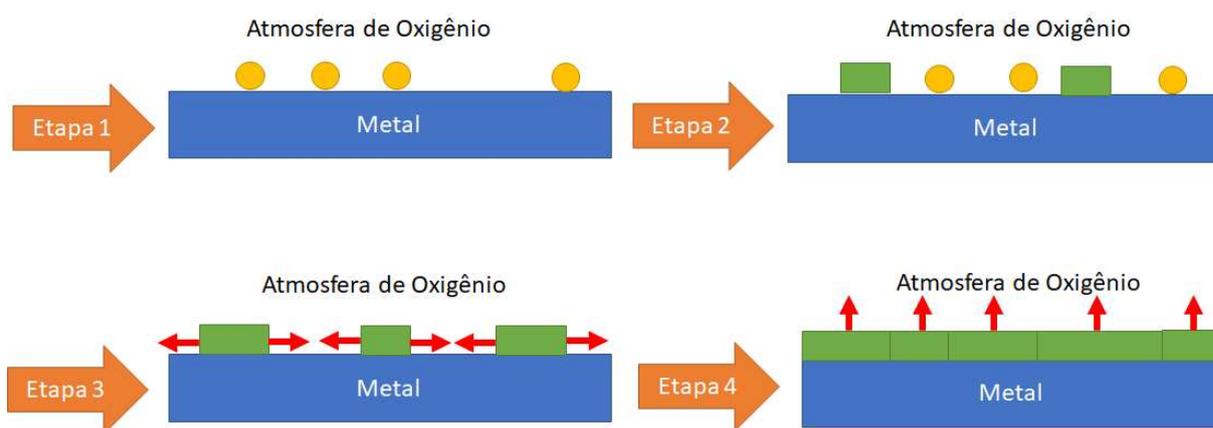
tempo, podendo estar ligado a energia do sistema, métodos utilizados, área da superfície, impurezas no material entre outros (HANAOR & SORRELL, 2010).

A formação da anatase e do rutilo conferem características finais ao filme formado. A dureza de anatase é de aproximadamente 815 HV, enquanto que a dureza do rutilo é aproximadamente 1733 HV, sabendo que o substrato da liga TI-6Al-4V tem dureza de aproximadamente 340 HV (BIWAS & MAJUMDAR, 2008).

O tratamento de oxidação proporciona um aumento da rugosidade da superfície e isto pode contribuir significativamente para integração óssea e biocompatibilidade (ESPINDOLA 2012; JÚNIOR 2014).

Conforme ilustra a Figura 1, a formação dos óxidos pode ser dividida em quatro etapas. A primeira etapa é a adsorção de oxigênio na superfície do metal. Na segunda etapa ocorre a nucleação de óxido. Na etapa três ocorre o crescimento lateral do núcleo e posteriormente na quarta etapa há a formação compacta de óxido. O óxido formado por completo protege o substrato do material do ambiente gasoso (LEYENS & PETERS, 2003).

Figura 1: Esquema da formação da camada de óxido em titânio.



Fonte: Elaborado pelo autor, baseado em Leyens e Peters (2003).

Diferentes variáveis afetam o processo de formação e crescimento do óxido na superfície do material, dentre elas a temperatura, pressão e o tempo utilizado durante o tratamento de oxidação, os quais têm grande influência nas

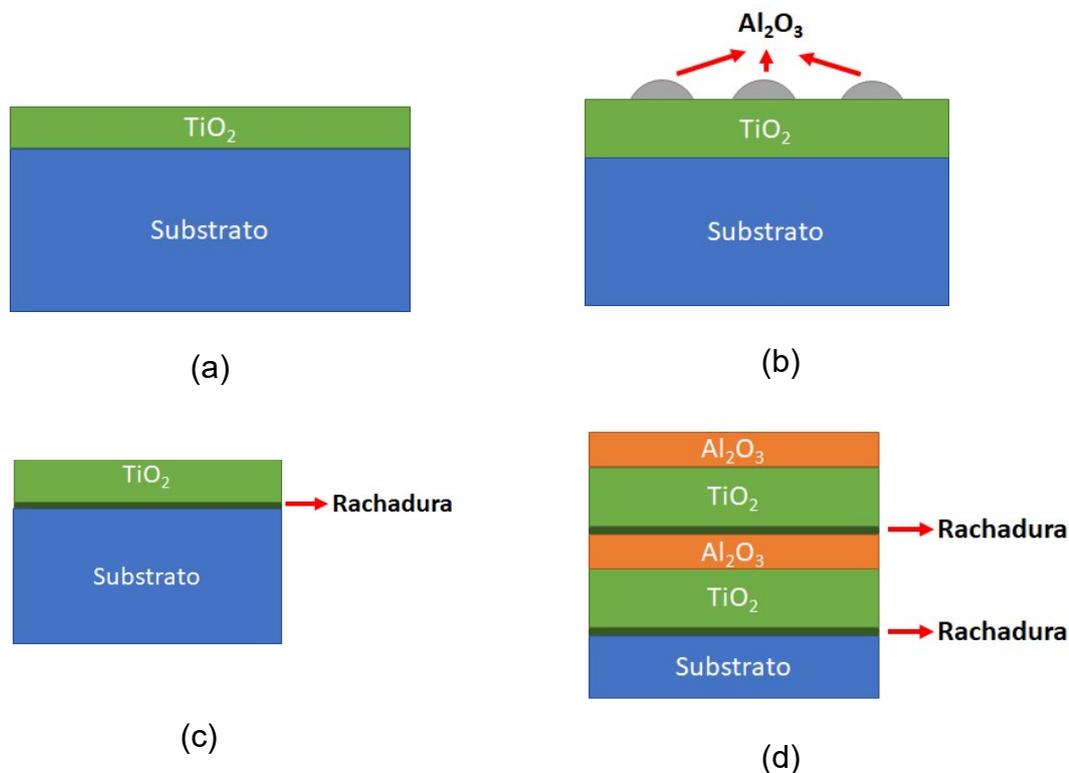
modificações da superfície e na espessura dos óxidos formados (LEYENS & PETERS 2003).

Sobre a influência da temperatura no tratamento de oxidação em ligas de titânio, a adesão da camada de composto formada na superfície é alta até aproximadamente 700 °C. A partir desta temperatura, a adesão tende a zero e ocorre desprendimento do filme, uma vez que a superfície se torna mais reativa e diminui a facilidade da adesão do óxido formado na superfície do material. Quanto ao crescimento dos óxidos, estes também possuem um comportamento similar ao da força de adesão, e quando se atinge a temperatura de 700 °C, os mesmos tornam-se mais uniformes ocorrendo a redução do crescimento na superfície do material. Trabalhando com uma temperatura abaixo da supracitada e/ou controlando o tempo de tratamento, é possível realizar a formação de filmes finos de alumina e óxido de titânio sobre o substrato do material (CODDET et al. 1987, GULERYUZ & CIMENOGLU 2004).

Para o tratamento de oxidação térmica na liga Ti-6Al-4V a partir da temperatura de 650°C por longos períodos de tempo, ocorre a nucleação e formação de multicamadas. Essas são formadas por alumina (Al_2O_3) e óxido de Titânio (TiO_2). Porém, o vanádio inibe a formação da alumina, e esta fase dificilmente se forma na camada produzida nesta liga (DU et al. 1994).

As multicamadas possuem um fluxo de crescimento a partir do interior do material, ocorrendo rachaduras entre o óxido e o substrato devido à dilatação térmica. Inicialmente a formação se inicia pelas bordas do material e se propagam ao centro. Observa-se, na Figura 2 (a), a formação da camada de TiO_2 , enquanto na Figura 2 (b) visualiza-se a nucleação da Al_2O_3 juntamente com o aumento de espessura da camada TiO_2 . Na Figura 2 (c) é evidenciada a formação de camada Al_2O_3 e ocorrência de rachadura. Na Figura 2 (d) observa-se a formação de multicamadas (DU et al. 1994).

Figura 2: Esquema da formação das multicamadas em liga de Ti-6Al-4V oxidadas a temperaturas entre 650 e 850 ° C.



Fonte: Elaborado pelo autor, baseado em Du e colaboradores (1994).

No que se refere a formação dos óxidos nos tratamentos térmicos sobre o titânio, Gemelli e Camargo (2007) apresentam que o início de cristalização ocorre por volta de 276 °C tendo basicamente cristalização de anatase. Entre 440 °C e 718 °C o filme é composto de subcamadas de anatase e rutilo, e quando o tratamento é realizado acima dos 718 °C, a camada predominante formada é de rutilo. Este óxido é importante nos tratamentos de superfície por demonstrar eficiência contra corrosão, rachaduras e rugosidade uniforme na superfície. O crescimento dos filmes possui comportamento acelerado na faixa de temperatura entre 300 °C a 400 °C quando comparado a temperaturas maiores acima de 650 °C. Após essa temperatura, a taxa de crescimento do óxido diminui, conforme citado anteriormente.

Referente a adesão da camada de composto formada na superfície, Espindola (2012) elucida que houve melhor adesão do filme nas superfícies metálicas utilizando as temperaturas entre 300 °C e 700 °C. Na condição de

tratamento com a temperatura de 650 °C oxidada termicamente durante o período de 5 horas, o filme formado demonstrou ter melhores resultados, quanto à adesão e morfologia para aplicação biológica. Substâncias como o alumínio e vanádio na superfície podem causar efeitos citotóxicos, e devido a isso se torna necessário reduzir tais substâncias para a aplicação biomédica. Neste aspecto, o tratamento de oxidação térmica demonstra ser eficaz. Tais resultados podem ser alternativos para aplicação em próteses, devido apresentar uma superfície que tende a aumentar a osseointegração através de fixação biomecânica e ser biocompatível.

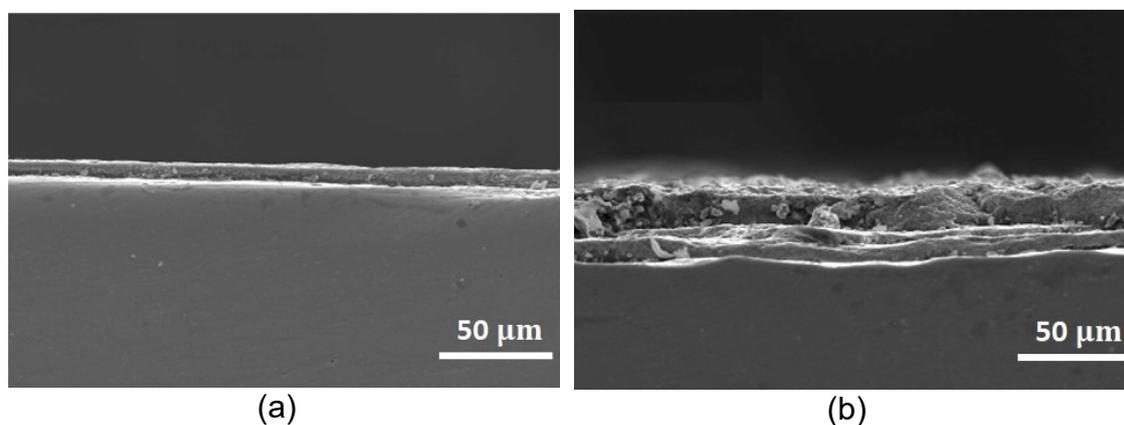
Guleryuz e Cimenoglu (2004) comentam que o tempo de tratamento utilizado na oxidação térmica para liga Ti-6Al-4V e a diferença de temperatura dentro do forno alteram a espessura da camada de oxidação juntamente com a zona de difusão de oxigênio. Sob a temperatura de 600 °C durante o período de 60 horas obteve-se a resistência máxima a corrosão, cuja resistência apresentou um aumento de 25 vezes em relação à liga não tratada, sendo este o melhor resultado obtido por Guleryuz e Cimenoglu. Em relação à coloração dos óxidos formados, estes possuíam uma cor escura e com rugosidade superior a região não tratada. Acima de 650 °C, o óxido predominante na superfície oxidada foi o rutilo. Quanto ao crescimento do filme, este variou de 1 µm a partir de 12 horas até aproximadamente 4 µm em tratamentos realizados em períodos maiores, de 60 horas, na faixa de temperatura de 600 °C a 650 °C.

Utilizando oxidação térmica na faixa de temperatura de 400 °C a 600 °C, por um período de 25 a 60 horas, Biwas e Majumdar (2008) afirmam que a variação do tempo e a temperatura de tratamento influenciam diretamente nas propriedades mecânicas da liga Ti-6Al-4V. Sob a condição de 600 °C por um período de 36 horas, o filme demonstrou aumento quanto à resistência ao desgaste. Sobre a mesma temperatura, com 60 horas de tratamento, houve aumento na dureza da camada de composto formada, mas ocorreram microtrincas na superfície do filme. Quanto ao crescimento do filme dentre as condições, obteve-se a espessura de 3 a 12 µm, para os tempos de tratamento de 36 e 60 horas, respectivamente. Houve ainda um aumento na dureza do filme

a partir do 600 °C e atingiu-se dureza de 1100 HV enquanto no substrato a média de dureza foi 290 HV.

Realizando oxidação térmica sob a temperatura de 750 °C durante o período de 12, 24 e 36 horas, Gautam (2011) comenta que maiores tempos de tratamento tornam o filme mais cristalino e mais espesso. No período de 36 horas de tratamento, a espessura do óxido quase dobrou quando comparado as mesmas condições com um tempo de 24 horas. Observa-se, na Figura 3 (a) e 3 (b), a camada formada no tratamento de oxidação térmica da liga Ti-6Al-4V, com a temperatura de 750 °C para o tempo de tratamento de 24 horas e 36 horas, respectivamente. Durante o período de 24 horas obteve-se filmes com 10,5 µm de espessura, e para o período de 36 horas, o crescimento do filme foi para 20 µm. Além disso, o material tratado demonstrou melhora na biocompatibilidade da superfície (GAUTAM, 2011).

Figura 3: Seção em corte de amostras oxidadas da liga Ti-Al-4V em 750°C a (a) 24 horas de tratamento e (b) 36 horas de tratamento.

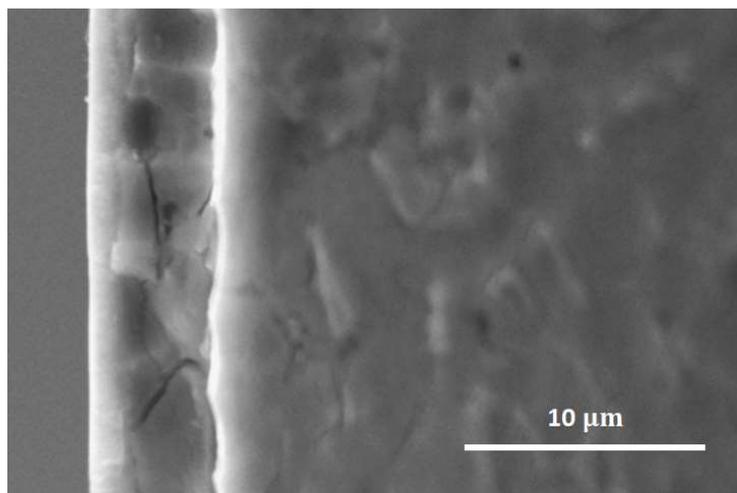


Fonte: Adaptado de Gautam (2011).

A oxidação térmica da liga de titânio Ti-6Al-4V realizada por Luo e colaboradores (2015) apresentou melhorias na resistência ao desgaste do material. Utilizou-se um forno térmico na faixa de 700 °C com uma proporção de 60 % nitrogênio e 40 % de oxigênio por um período de 2 horas, observou-se mais de 300 % de aumento na dureza da superfície quando comparado ao substrato.

A dureza da superfície aumentou de 5,29 GPa para 21,11 GPa. Além disso, houve diminuição do coeficiente de atrito e redução na taxa de desgaste mássico da superfície. Tais efeitos podem ser justificados pela maior formação de rutilo na superfície do metal. Assim, é sugerida por Luo e colaboradores a aplicação de tal tratamento em articulações artificiais, pois este tratamento poderia aumentar a vida útil de tais articulações. Na Figura 4, é possível observar o filme formado, e entre o filme e o substrato há uma linha bem definida com uma coloração mais clara indicando a formação de multicamadas de crescimento do filme, o que corrobora com o estudo da arte dos tratamentos de oxidação.

Figura 4: Seção em corte de amostras oxidadas da liga Ti-Al-4V em 700°C.

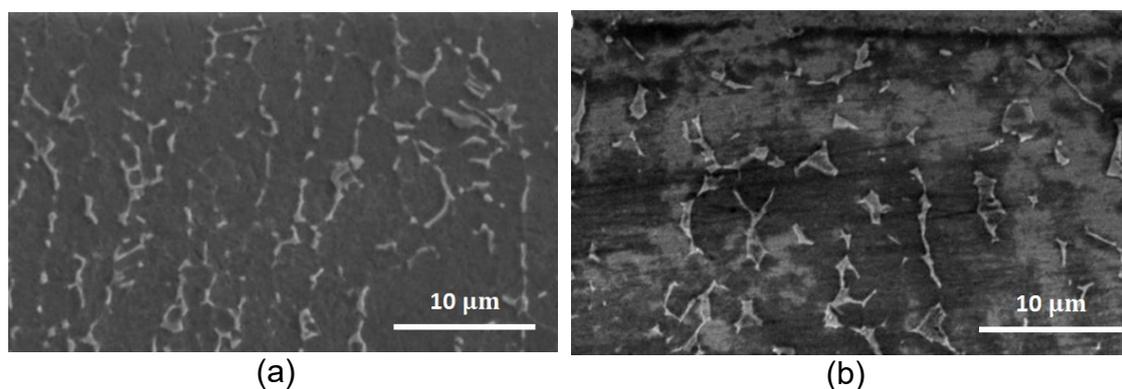


Fonte: Adaptado de Luo e colaboradores. (2015).

Hacisalioglu e colaboradores (2017) compararam o processo de oxidação térmica na liga Ti-6Al-4V com a oxidação a plasma. Na oxidação a plasma foi utilizado 15 minutos de *sputtering* para remover impurezas da superfície e no tratamento foi utilizado à proporção de gases de 50 % de Ar e 50 % de O₂. As amostras foram tratadas durante 1 hora a 650 °C pela oxidação térmica e por plasma. Nas Figura 5 (a) e (b) observa-se a camada formada no tratamento de oxidação térmica e a camada formada por oxidação a plasma, respectivamente. O filme formado na oxidação térmica teve uma espessura inferior do que na

oxidação a plasma que foi de 2 e 2,5 μm , respectivamente. As amostras tratadas em plasma tiveram aumento da dureza da superfície, redução da taxa de desgaste e aumento do coeficiente de atrito quando comparado as amostras em que fora realizado o tratamento por oxidação térmica.

Figura 5: Seção em corte de amostras da liga Ti-Al-4V submetidas a (a) oxidação térmica e (b) oxidação a plasma.



Fonte: Adaptado de Hacisalioglu e colaboradores. (2017).

Para realizar a oxidação na liga Ti-6Al-4V, Silva e colaboradores (2015) utilizaram reator de plasma de baixa pressão com uma fonte variável de alimentação elétrica. No tratamento de oxidação foi utilizada a proporção de gases de 60 % de Ar com 40 % de O_2 , durante o período de 1 hora sob temperatura de 500 $^{\circ}\text{C}$. Houve aumento da concentração de oxigênio encontrada na superfície, alterando a topografia da superfície em relação ao substrato. Tais aumentos melhoraram a biocompatibilidade celular e aumentaram a proliferação celular quando comparado ao material base.

3. OBJETIVO

3.1 Objetivo Geral

1. Estudar o efeito da oxidação a plasma na dureza e resistência ao microdesgaste abrasivo da liga Ti-6Al-4V.

3.2 Objetivos Específicos

1. Realizar o tratamento de oxidação na liga Ti-6Al-4V utilizando um reator a plasma com uma fonte DC – pulsada com o objetivo de se obter um filme protetor sobre a superfície da liga Ti-6Al-4V com características semelhantes ao produzido em fornos térmicos.
2. Estudar duas proporções de gases para o processo de limpeza a plasma, ou ablação, com o intuito de observar quais das duas condições teriam melhores resultados em relação à espessura e adesão da camada de composto formada, dureza da superfície e aumento da resistência ao microdesgaste abrasivo.
3. Analisar a influência dos parâmetros de tratamento pressão e temperatura a fim de determinar os efeitos que estes parâmetros podem propiciar nas características da camada formada e nas propriedades tribológicas do material estudado.

4. METODOLOGIA/MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

O material utilizado neste trabalho é a liga de titânio Ti-6Al-4V de grau aeronáutico doada pela Embraer, amostras com dimensões de 10x10x5 mm a partir de barras quadradas com 100 mm de comprimento. Na tabela 2 observa-se a composição química da liga Ti-6Al-4V, determinada através da técnica Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy*) utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo JEOL JSM-7100F. O material foi tratado como recebido.

Tabela 2: Composição química, em wt%, da Liga TI-6Al-4V.

Ti-6Al-4V	Ti	Al	V	Fe	O	C	N
ASTM F1472	88,1 % (min.)	5,5 a 6,75 % (max.)	3,5 a 4,5 % (min.)	0,3 % (max.)	0,2 % (max.)	0,08 % (max.)	0,05 % (max.)
Material utilizado	89,27	5,94	4,79	0,21	-	0,18	-

Fonte: Elaborado pelo autor, com base na ASTM F1472.

4.2 Métodos

Os tratamentos e preparação das amostras foram realizados no LabTES – Laboratório de Tecnologia e Engenharia de Superfície da Faculdade de Tecnologia José Crespo Gonzales – Fatec Sorocaba.

A superfície das amostras tratadas foi lixada utilizando lixas d'água de carbeto de silício com diferentes granulometrias, de 220 a 2500, e polidas com pasta de diamante até se obter acabamento espelhado. Estas foram limpas primeiramente em detergente e posteriormente em álcool isopropílico durante o período de 5 minutos em ultrassom para remoção de gordura e sujeira superficial. Após as duas etapas de limpeza, as amostras foram secas utilizando soprador térmico.

O tratamento de oxidação a plasma foi realizado utilizando um reator com câmara de aço inox AISI 316L em formato cilíndrico com altura de 500 mm e diâmetro interno de 450 mm, com espessura das chapas de 6,3 mm, contendo uma janela de inspeção para visualizar o interior do reator durante a realização dos tratamentos. Para mais detalhes sobre o dimensionamento, construção e características de operação do reator, pode-se consultar os trabalhos de Cruz e colaboradores (2018).

O sistema a vácuo é composto por uma bomba mecânica rotativa serie Pascal-SD, modelo 2021SD, marca Adixen, da Pfeiffer, com velocidade de bombeamento de 22 m³/h com vácuo final de 5X10⁻⁴ mbar, sendo utilizadas duas válvulas para controle do fluxo de vácuo.

Para monitorar a variação de temperatura, foi utilizado um termopar do tipo K em contato a um eletrodo inferior do reator ligado ao multímetro digital. Para a introdução dos gases no sistema são utilizados fluxometro digital multigases MKS com capacidade máxima de 1000 sccm. A pressão é monitorada durante todo o tratamento utilizando medidor de pressão Pirani Pfeiffer Modelo TPR 270, da série ActiveLine, com faixa de medição de 1X10⁻⁴ a 1000 mbar, contendo uma unidade de medida e controle TPG261, com faixa de medida de 5X10⁻¹¹ a 55000 mbar.

A fonte utilizada foi do tipo DC pulsada, marca ADL GX100/800, que possui uma potência máxima de 10 kW e tensão máxima de 800 Volts a 25^a máximo. Para realização dos pulsos foi utilizado um gerador de pulsos do mesmo fabricante modelo SD 150 que possui uma frequência de pulsos de 20 kHz. A utilização de uma fonte pulsada permite um tratamento mais estável com menor formação de arcos elétricos durante o tratamento (OLIVEIRA, 2010).

Com as amostras da liga Ti-6Al-4V limpas e secas no interior do reator, o sistema foi submetido a vácuo até que se atinja a pressão interna de 9,57X10⁻² Torr. Após atingir a pressão de fundo, os gases foram introduzidos em conjunto e o plasma foi ligado para que fosse realizada a limpeza a plasma – ablação, na superfície das amostras.

A limpeza da superfície por meio da ablação influencia na adesão do óxido formado ao substrato, na biocompatibilidade do material e rugosidade da superfície (ESPINDOLA 2012; SILVA, 2012).

Silva e colaboradores (2012) observaram que, ao utilizar o argônio e hidrogênio para realizar o processo de *sputtering* na liga Ti-6Al-4V, a rugosidade e a energia de superfície aumentam. Utilizando a proporção de gases de 50% de Ar e 50% de H₂ durante 20 minutos, obteve-se melhor biocompatibilidade para o material tratado, tendo uma diferença de aproximadamente 90% de melhora em relação à amostra sem tratamento.

Neste trabalho, a ablação foi realizada a uma pressão de 2 Torr pelo período de 1 hora utilizando os gases argônio e hidrogênio, a fim de remover óxidos e aumentar os defeitos e irregularidades na superfície, melhorando a adesão do filme. Tal fenômeno ocorre pelo bombardeamento de argônio na superfície da amostra, promovendo a ejeção de átomos da superfície. O hidrogênio, também utilizado nesta etapa, serve para facilitar a remoção desses átomos a fim de que não voltem à superfície (CRUZ 2017, REIS & NEIDERT 2011, SILVA et al. 2012).

Estudou-se o efeito de duas diferentes proporções dos gases durante a ablação, sendo a primeira utilizando uma proporção de gases de 50% de H₂ e 50% de Ar levando em conta o trabalho de Silva e colaboradores (2012), e a segunda proporção de gases com 80% de H₂ e 20% de Ar considerando o trabalho de Cruz e colaboradores (2018).

Para o estudo do efeito da ablação nas características da camada formada, o tratamento de oxidação a plasma após a ablação foi realizado a temperatura de 520°C durante o período de 1 hora, com pressão de 1,65 Torr.

Após realizar a ablação, retiraram-se os gases Ar e H₂ e introduziram-se os gases para o tratamento de oxidação dentro do reator. A proporção de gases encontrada na literatura para o tratamento de oxidação é de 60% de Ar e 40% de O₂.

Conforme observa-se na Tabela 3, no qual apresenta parâmetros de tratamento, a proporção dos gases para o tratamento de oxidação se manteve

constante, em 60% de Ar e 40% de O₂, com tempo de tratamento de 1 hora. O estudo da pressão nas características da camada formada por oxidação a plasma foi realizado variando a pressão em 1,65 Torr e 3,75 Torr (JÚNIOR 2014; SILVA 2015; HACISALIOGLU et al. 2017). Já a temperatura de tratamento foi variada em 480°C, 520°C, 670°C e 705°C.

Tabela 3: Parâmetros utilizados durante a ablação e tratamento de oxidação a plasma.

	Ablação Gases / Pressão	Proporção gases no tratamento	Pressão (Torr)	Temperatura (°C)	Tempo (Horas)
Parâmetros Utilizados	50% Ar 50% H ₂ / 2 Torr	60% Ar 40% O ₂	1,65	520	1
	80% Ar 20% H ₂ / 2 Torr				
	80% Ar 20% H ₂ / 2 Torr	60% Ar 40% O ₂	1,65	480	1
				520	
			670		
			705		
			3,75	520	

Fonte: Elaborado pelo autor.

Após o tratamento, as amostras foram resfriadas em vácuo dentro do reator. As amostras foram caracterizadas por análise visual, metalografia, difratometria de raios-X e ensaio de microdureza.

Para a análise visual, foi utilizada uma câmera fotográfica de 13 megapixels, para registro das imagens das amostras e das etapas do tratamento. Quanto a análise metalográfica, as amostras foram cortadas em sentido transversal em cortadeira de precisão de baixa velocidade utilizando disco diamantado e então foram embutidas em baquelite a quente de alta adesão. Após o embutimento, as amostras foram lixadas e polidas até se obter um acabamento espelhado na superfície. Para a análise do substrato foi realizado um ataque químico sobre a superfície da amostra utilizando-se reagente Kroll, com composição de 3 ml de HF + 6 ml de HNO₃ + 100 ml de H₂O.

Utilizou-se o microscópio óptico MO Leica modelo DMI8C com câmera embutida de 10 megapixels e software de captura LAS v 5.0 alocado no

Laboratório de Metalografia da Fatec Sorocaba a fim de analisar o substrato e estrutura da camada formada. Para a determinação da espessura da camada formada, utilizou-se o Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM6100LA com detector EX94410T1L11 no Laboratório LaPTec da UNESP campus Sorocaba.

Com a técnica de espectroscopia por energia dispersiva (EDS – Energy Dispersive Spectroscopy) via MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) foi possível fazer uma análise elementar semi-quantitativa dos elementos presentes na superfície da amostra. Para tanto, utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura MEV Hitachi TM 3000 do Laboratório de Pesquisa de Bioenergia e Materiais Lignocelulósicos da UFSCar campus Sorocaba. As análises foram realizadas na camada de composto, zona de difusão e substrato.

Para se caracterizar as fases formadas nas amostras tratadas, foi utilizada a técnica de difração de raios X (DRX). Tais análises foram realizadas na UFSCar – Campus Sorocaba, utilizando o equipamento SHIMADZU XRD 6100 com fonte de radiação monocromática $\text{CuK}\alpha$ e incidência de $2^\circ/\text{min}$, ângulo de difração compreendido entre 10° e 80° , com tempo de análise de 30 minutos para cada amostra, sendo utilizado a tensão de 40 kV e corrente de 30 mA.

Para a análise de dureza foi utilizado o microdurômetro Mitutoyo HM-200, equipado com indentador Vickers, do Laboratório de Metalografia da Fatec Sorocaba. Foi realizado medidas de durezas de superfície do material base e dureza da superfície das amostras tratadas por oxidação a plasma. Utilizou-se a carga de 0,01 kgf e tempo de aplicação de carga de 15 segundos.

Para a determinação da resistência ao desgaste, utilizou-se o equipamento de microdesgaste por esfera fixa alocado no LabTES da Fatec Sorocaba. O material submetido ao teste apresenta um desgaste pontual sendo formada uma calota de desgaste na superfície, na qual é possível identificar o volume de desgaste dado pela Equação 1 e o coeficiente de atrito (Equação 2) (CURI et al. 2017),

$$V = \frac{\pi \cdot b^4}{64 \cdot R} \quad \text{Equação 1}$$

$$\mu = \frac{F_T}{F_N} \quad \text{Equação 2}$$

onde V é o volume de desgaste em mm^3 , R o raio da esfera em mm; b o diâmetro médio da calota em mm, μ o coeficiente de atrito, F_T a força tangencial em N e F_N a força normal em N.

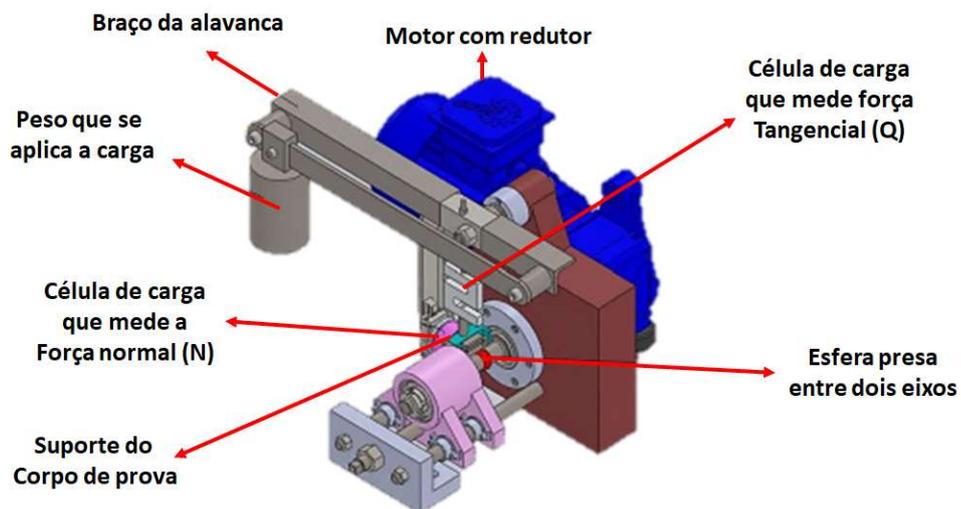
O equipamento utilizado possui uma célula de carga de compressão para medir a carga normal e uma célula de carga de tração para medir a carga tangencial durante todo o decorrer do ensaio, tornando possível definir o coeficiente de atrito do material durante todo o tempo de ensaio.

Os dados são coletados a cada 2,5 segundos para cada célula de carga, por meio do *software* e computador integrado ao equipamento de microdesgaste. Assim, através dos resultados obtidos torna-se possível determinar o coeficiente de atrito e o volume de desgaste.

Os ensaios foram realizados no material base e nos materiais tratados por oxidação a plasma. Para realizar o teste de microdesgaste abrasivo por esfera fixa, foi utilizado esfera de aço 52100 de 1", com frequência de 20 Hz, carga de 5 N durante o período de 600 segundos, sendo realizado dois ensaios por amostra.

Durante os ensaios de microdesgaste abrasivos são utilizadas esferas novas para cada ensaio a fim de garantir que o mesmo padrão para cada teste. Na Figura 6 observa-se o diagrama do equipamento de microdesgaste abrasivo por esfera fixa.

Figura 6: Esquema representativo do equipamento de microdesgate abrasivo por esfera fixa.



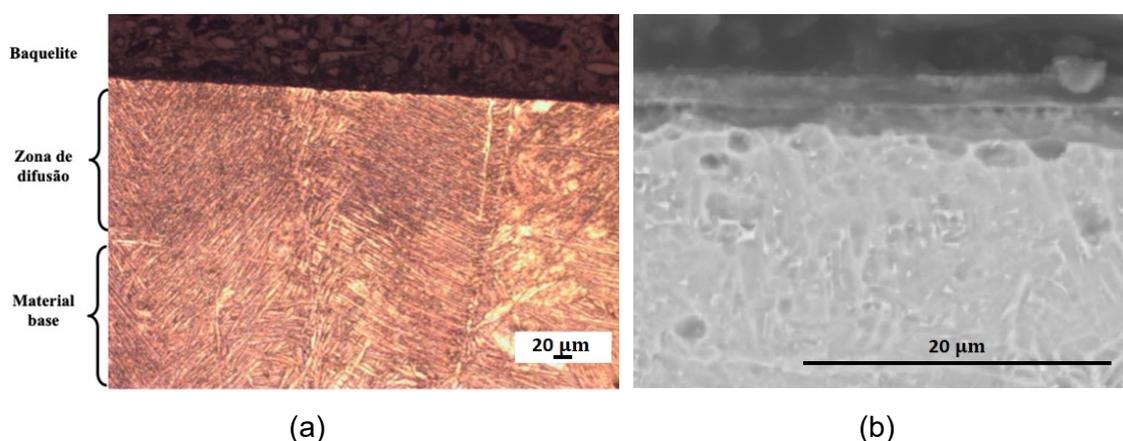
Fonte: Adaptado do fabricante do equipamento.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análise da camada de óxido

O tratamento de oxidação a plasma ocorreu através da difusão do oxigênio na superfície da liga Ti-6Al-4V. Conforme exposto por Biwas e Majumdar (2008) e Dewidar (2006), a estrutura da camada formada no tratamento de oxidação da liga estudada é formada por uma zona de composto, podendo ser formada pelas fases anatase, rutilo e alumina, e uma zona de difusão. A Figura 7 (a) ilustra a zona de difusão enquanto a Figura 7 (b) ilustra a zona de composto formada na amostra tratada a 1,65 Torr e 520°C, com ablação realizada com 20% de H₂ e 80% de Ar.

Figura 7: Micrografia da amostra tratada a pressão de 1,65 Torr e 520°C, ilustrando a (a) zona de difusão obtida via MO e (b) camada de composto obtida via MEV.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A camada de composto é formada na superfície mais externa da amostra tratada e, por ser muito fina, não é visualizada na micrografia apresentada na Figura 7(a). Abaixo da camada de composto observa-se a zona de difusão, de coloração mais escura em relação ao substrato (material base) observada na Figura 7(b). A camada de composto é frágil e pode apresentar menor adesão ao substrato, enquanto zona de difusão corresponde à região de óxido difundido na estrutura do metal tratado (SEVERINO, 2012).

Conforme observado pela técnica de EDS via MEV apresentada na Tabela 4, a composição da superfície sofreu alteração em relação ao material base sem tratamento, apresentando a presença de oxigênio em quantidade considerável na região tratada, confirmando que a estrutura formada é consequência da oxidação a plasma, mostrando sua efetividade na modificação da superfície da amostra estudada. Observa-se que a quantidade de oxigênio diminui na superfície para o substrato, enquanto que a quantidade dos elementos de liga do material aumenta neste sentido. Também é possível verificar uma maior quantidade de titânio na superfície formada, indicando que a camada de composto é preferencialmente formada por óxido de titânio.

Tabela 4 – Análise química, em wt%, obtida por EDS via MEV, da amostra tratada por oxidação a plasma.

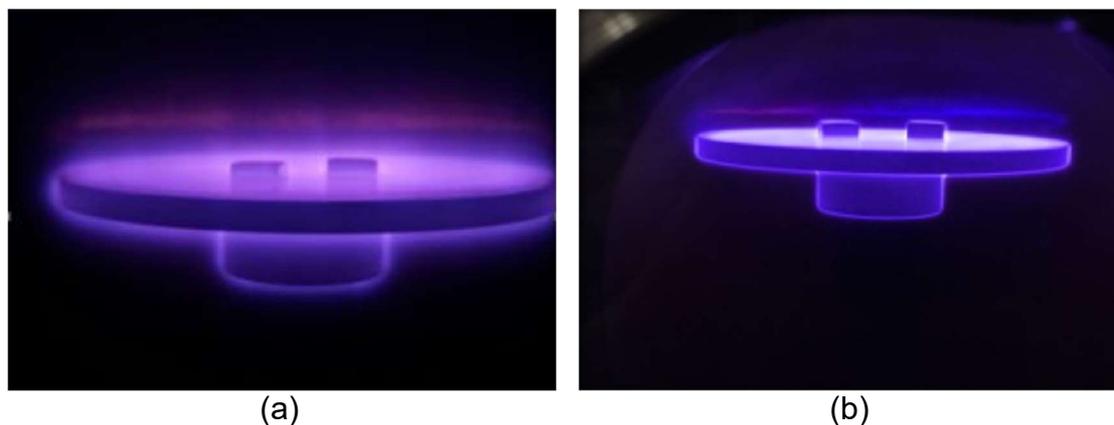
Região	Ti	O	Al	V
Zona de composto	31,2	46	2,1	1,4
Zona de difusão	65,8	11,9	4,5	1,9
Material base	82,9	0,07	4,9	2,3

4.1 Efeitos da Ablação sobre o tratamento

A Figura 8 ilustra a luminescência a plasma para o processo de ablação, em que foi mantida constante a pressão total (2 Torr) e temperatura (520°C) durante esta etapa do tratamento. Observa-se que a luminosidade do plasma envolvendo a amostra é influenciada pela proporção dos gases presente nesta etapa do tratamento. Conforme se pode observar na Figura 8 (a), correspondente à amostra tratada com proporção dos gases de 50% de Ar e 50% de H₂, a luminescência catódica está mais alta e dispersa em relação à amostra da Figura 8 (b), a qual foi utilizada a condição de 80% de Ar e 20% de

H₂. Nesta condição, a radiação luminosa foi mais intensa e concentrada na superfície da amostra.

Figura 8: Luminescência do plasma observada no processo de ablação em diferentes proporções de gases (a) 50% Ar e 50% H₂ e (b) 80% Ar e 20% H₂.



Fonte: Elaborado pelo autor.

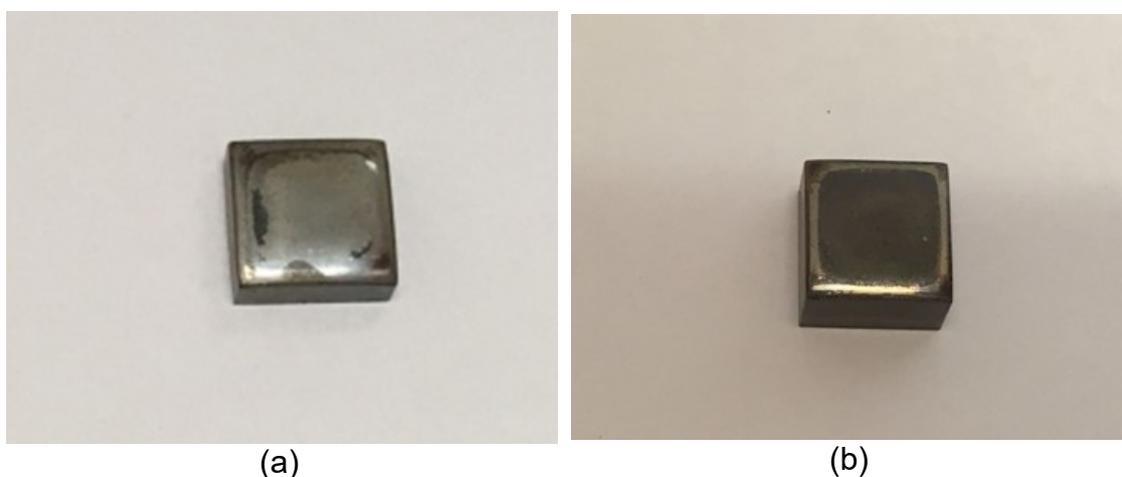
Cruz e colaboradores (2018) observaram que a luminosidade no plasma dentro do reator está relacionada a diferentes fatores como a alteração de pressão e potência. Visto que essas condições foram mantidas iguais, observa-se que a alteração na proporção de gases inseridos dentro do reator também pode ser um fator de influência para alterar a luminosidade do plasma durante o processo de ablação.

Ao realizar a análise visual das amostras após tratamento de oxidação a plasma com diferentes proporções de gases durante a ablação, é possível identificar alteração na coloração da superfície, evidenciando que o tratamento foi efetivo na formação e adesão dos óxidos na superfície das amostras tratadas.

Observa-se na Figura 9 (a) a amostra tratada por oxidação a plasma na qual foi submetida a ablação com a proporção de gases de 50% de Ar e 50% de H₂. Após o tratamento de oxidação da superfície a amostra apresentou alguns pontos mais escuros na borda, com coloração que tende a cor bege com desprendimento da camada formada na superfície. Já na Figura 9 (b) a amostra tratada foi submetida a ablação com uma diferente proporção de gases, sendo

esta de 80% de Ar e 20% de H₂. Nesta condição, a amostra demonstrou maior definição em sua borda, enquanto que seu centro a coloração apresentou coloração mais escurecida. Deve-se ressaltar que o tratamento de oxidação a plasma foi realizado com os mesmos parâmetros para os dois processos de ablação.

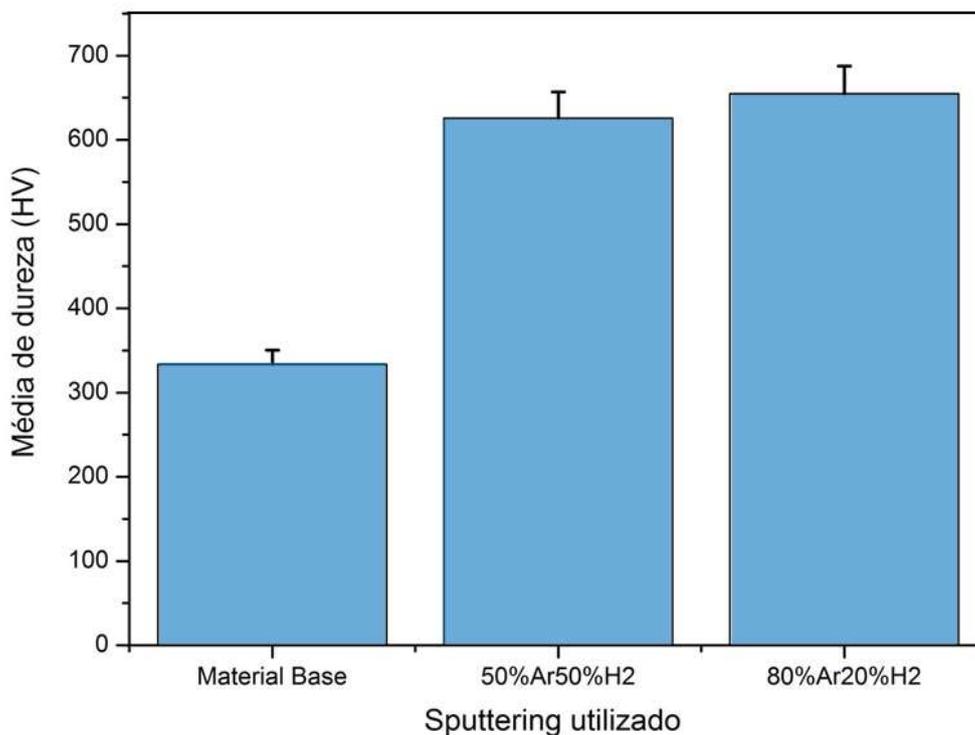
Figura 9: Análise visual das mostras tratadas por oxidação a plasma, submetidas ao processo de ablação com proporção de gases de (a) 50% Ar 20% H₂ e (b) 80% Ar 20% H₂



Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisou-se a influência que a ablação pode exercer na dureza da camada de composto formada. Nota-se, na Figura 10, que o tratamento de oxidação aumenta a dureza da superfície quando comparado ao material sem tratamento. Observa-se ainda que, para amostras submetidas às mesmas condições de tratamento que o comportamento das amostras em relação à dureza são semelhantes. No entanto, foi utilizada duas condições diferentes de proporções de gases durante a ablação. Assim, a variação da proporção dos gases durante a ablação não afetou de forma significativa a dureza da superfície após o tratamento de oxidação.

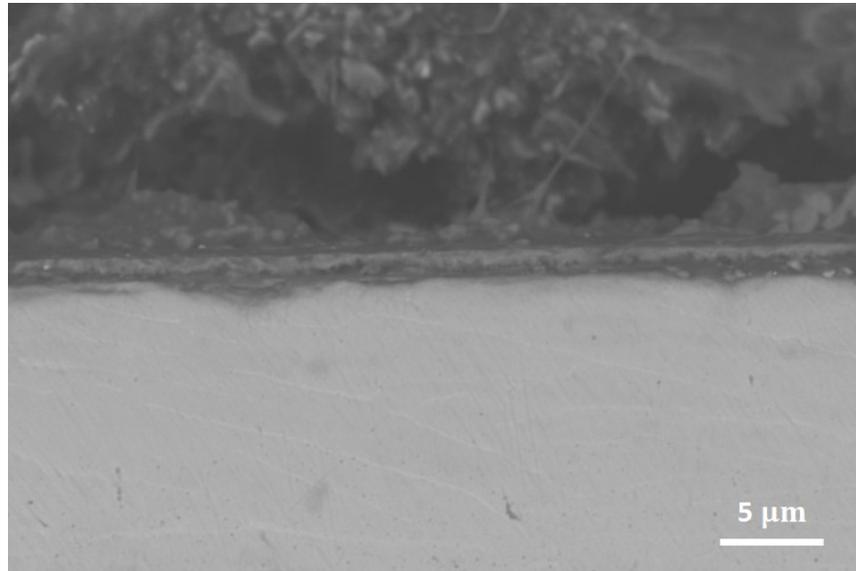
Figura 10: Influência das proporções dos gases do processo de ablação na dureza das amostras tratadas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se na Figura 11 a micrografia da camada formada no tratamento de oxidação da amostra submetida a ablação com proporção de gases de 50% de Ar e 50% de H₂. Houve crescimento de uma camada de composto com uma coloração mais escura na superfície, apresentando uma espessura média de aproximadamente 1,2 μm .

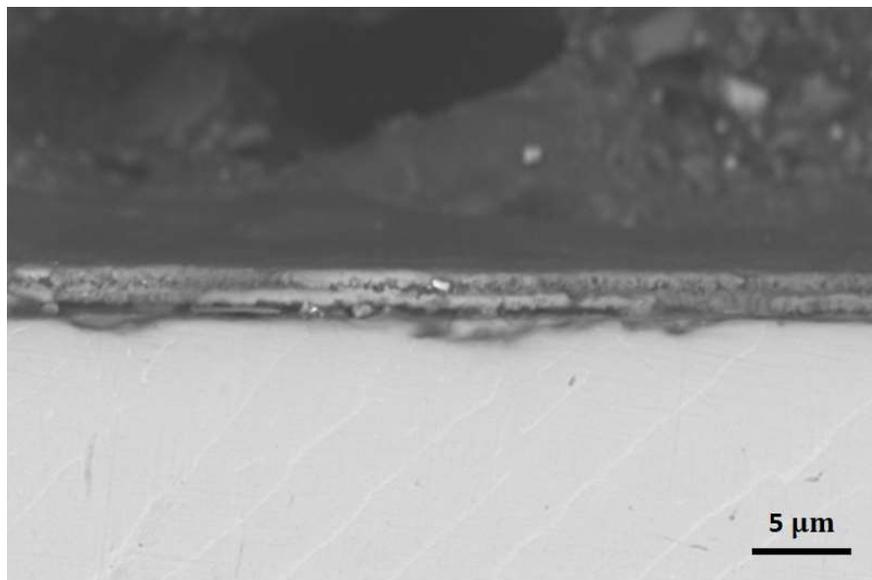
Figura 11: Micrografia da seção transversal da amostra tratada por oxidação a plasma submetida a ablação com 50% Ar e 50% H₂.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na micrografia da seção transversal de uma amostra oxidada a plasma em 520 °C e pressão de 1,65 Torr com ablação realizada com a proporção de gases de 80% de Ar e 20% de H₂, assim como na condição da amostra da Figura 11, ocorreu crescimento de uma camada de composto com uma coloração mais escura na superfície da amostra, sendo que nesta condição a camada formada apresenta maior homogeneidade, com crescimento em multicamadas e espessura média de aproximadamente 1,8 μm, conforme pode ser observado na micrografia da Figura 12.

Figura 12: Micrografia da seção transversal da amostra tratada por oxidação a plasma submetida a ablação realizada com 80% Ar e 20% H₂.

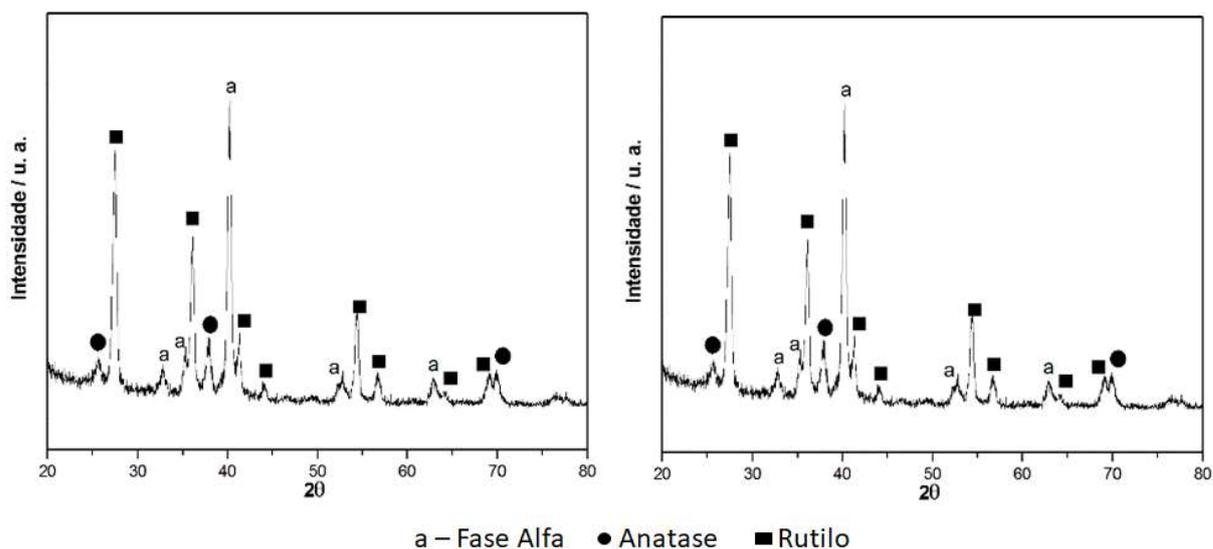


Fonte: Elaborado pelo autor.

Observou-se que a ablação pode influenciar diretamente na espessura da camada de composto formada. Ao se utilizar a ablação com a proporção de gases de 80% de Ar e 20% de H₂, houve um crescimento maior do composto formado na superfície das amostras tratadas em relação as amostras tratadas que foram submetidas ao processo de ablação com proporção de gases de 50% de Ar e 50% de H₂.

Os difratogramas de raios X apresentados na Figura 13 foram utilizados para identificar as características das fases formadas na superfície do material tratado pela oxidação a plasma. É possível observar que as amostras tratadas sob mesma condição de tratamento com diferente proporção de gases durante ablação obtiveram comportamento semelhante em relação às características de formação dos óxidos da superfície, o que indica que alterar a proporção dos gases durante ablação pode não influenciar nas fases formadas pelo tratamento de oxidação a plasma, mas sim na espessura do filme.

Figura 13: Difratograma de Raios X das amostras tratadas sob mesma condição de temperatura, pressão e tempo de tratamento, com processo de ablação realizada a (a) 50%Ar e 50%H₂ e (b) 80%Ar e 20%H₂.



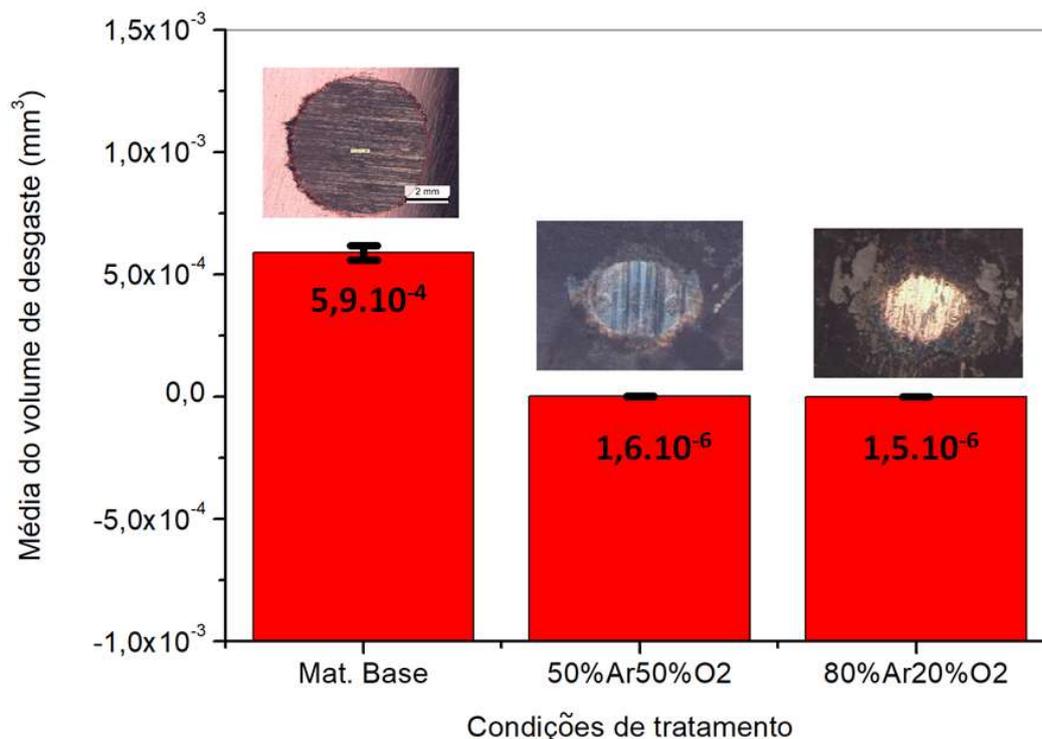
Fonte: Elaborado pelo autor.

Por meio do teste de microdesgaste abrasivo por esfera fixa foi possível determinar o efeito dos diferentes parâmetros de ablação a plasma estudados neste trabalho na resistência ao desgaste do material.

Utilizando a Equação 1, foi determinado o volume de desgaste do material sem tratamento e do material com tratamento de oxidação a plasma submetido sob condições semelhantes de tratamento exceto pelo processo de ablação. O volume de desgaste do material base sem tratamento foi superior ao do material oxidado, evidenciando a efetividade do tratamento no aumento da resistência ao desgaste do material tratado.

Em relação a ablação, este não demonstrou ter influência quanto ao volume de desgaste do material, uma vez que os materiais oxidados por plasma que utilizaram as proporções de gases na ablação de 80% de Ar e 20% de H₂ e ablação de 50% de Ar e 50% de H₂. Ambos obtiveram comportamento semelhante em relação a resistência ao desgaste do material tratado. Tais resultados podem ser observados na Figura 14.

Figura 14: Comparativo do volume de desgaste entre o material sem tratamento e amostras oxidadas nos diferentes parâmetros do processo de ablação



Fonte: Elaborado pelo autor.

Por meio da Equação 2 pode-se determinar o coeficiente de atrito do material, apresentado na Figura 15.

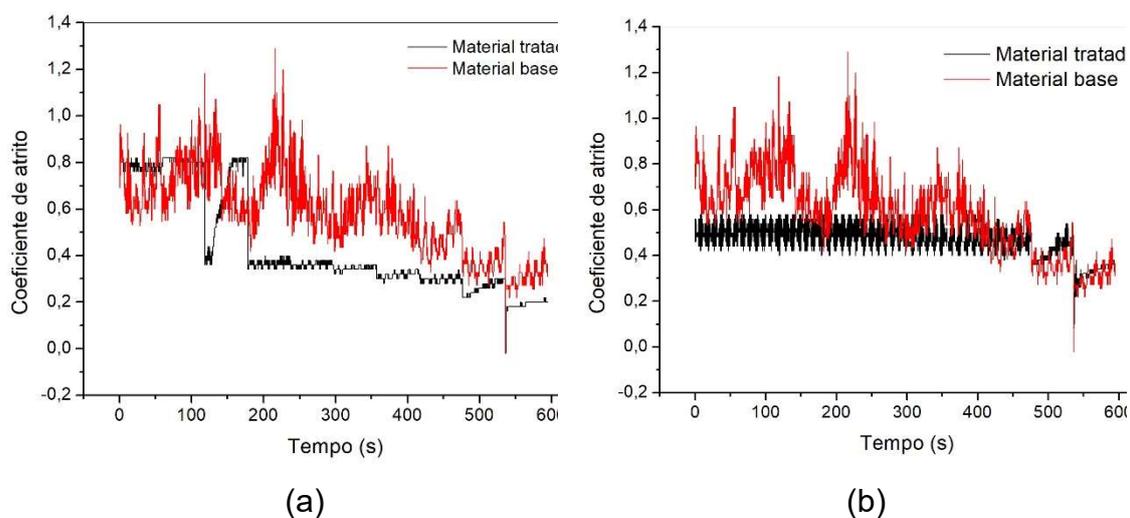
O coeficiente do material sem tratamento corresponde à linha vermelha e o resultado do material oxidado está indicado na linha preta, para a condição de ablação de 50% de Ar e 50% de H₂ (Figura 15(a)) e 80% de Ar e 20% de H₂ (Figura 15(b)).

Para o material submetido à ablação 50% de Ar e 50% de H₂ o coeficiente de atrito do material tratado demonstra ser inferior ao do material base, sem tratamento na superfície.

Observou-se um comportamento semelhante ao da Figura 15 (a) ao realizar o processo de ablação na condição de 80% de Ar e 20% de H₂, sendo que nessa condição o coeficiente de atrito foi menor do que o apresentado pelo

material base. Entretanto, observou-se menores variações na curva em relação à outra condição de ablação, o que pode indicar que o crescimento pode ter sido mais uniforme e homogêneo do que a outra condição comentada.

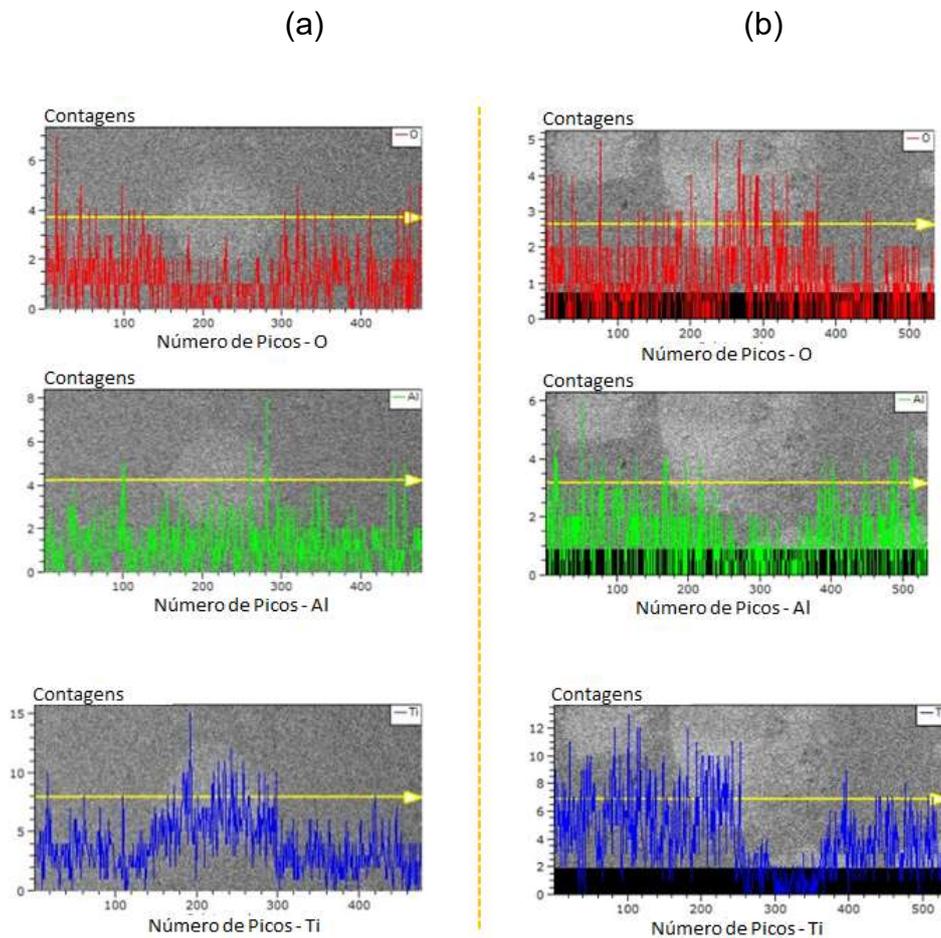
Figura 15: Coeficiente de atrito em relação ao tempo de ensaio para os materiais submetidos ao processo de ablação a (a) 50% Ar e 50% H₂ e (b) 80% Ar e 20% H₂.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise química por EDS via MEV das calotas de desgaste dos materiais tratados nas duas diferentes condições de ablação são apresentados na Figura 16. Conforme apresentado na Figura 16(a), que corresponde ao tratamento realizado com ablação com 50% Ar e 50% H₂, observou-se que o teste de desgaste abrasivo atingiu o substrato, sendo comprovado pela intensidade de picos de titânio no centro da calota formada. Na Figura 16 (b), cujo processo de ablação foi realizado com proporção de gases com 80% Ar e 20% H₂, também se notou que o desgaste arrancou a camada atingindo o substrato, sendo que o detrito formado pelo microdesgaste abrasivo possui oxigênio, alumínio e titânio.

Figura 16: Análise química em linha obtida por EDS via MEV das amostras tratadas por oxidação a plasma após ablação a (a) 50% Ar e 50% H₂ e (b) 80% Ar e 20% H₂.



Fonte: Elaborado pelo autor.

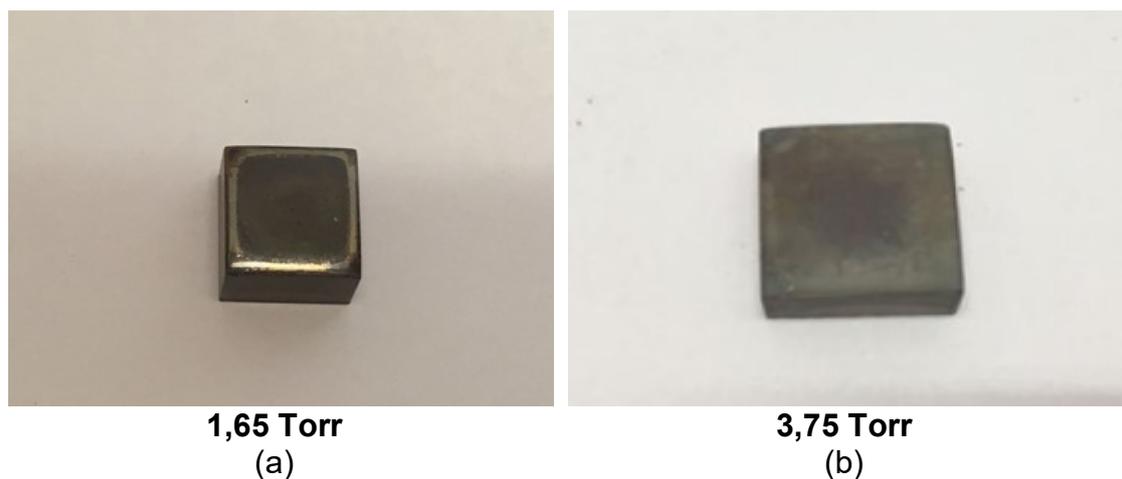
Após os resultados obtidos neste tópico, optou-se por realizar a sequência de tratamentos com processo de ablação com a proporção de gases de 80% de Ar e 20% de H₂, devido ao aumento da espessura da camada de composto formada e homogeneidade na formação do filme.

5.2 Efeitos da pressão de tratamento no filme

Hacisalioglu e colaboradores (2017) realizaram tratamento de oxidação a plasma em pressão de 3,75 Torr e obtiveram crescimento de filme na superfície com aumento do coeficiente de atrito, redução da taxa de desgaste e aumento da microdureza. Silva e colaboradores (2015), utilizando a pressão de 1,65 Torr, obtiveram aumento de rugosidade da superfície e melhora na osseointegração para a liga Ti-6Al-4V. Diante do exposto, foi verificado o efeito destas duas condições de pressão, 1,65 Torr e 3,75 Torr, sob a temperatura de tratamento de 520 °C, durante o período de 1 hora e ablação com a proporção de gases de 80% de Ar e 20% de H₂, nas propriedades da camada formada.

Segundo a análise visual observada na Figura 17, a amostra oxidada sobre a pressão de 1,65 Torr (Figura 17 (a)) apresentou brilho superior na superfície se comparada à amostra tratada a 3,75 Torr (Figura 17 (b)) a qual apresentou aspecto opaco e escuro, tendendo para coloração cinza escuro no centro da amostra.

Figura 17: Análise visual das amostras tratadas por oxidação a plasma a pressão de (a) 1,65 Torr (b) 3,75 Torr.



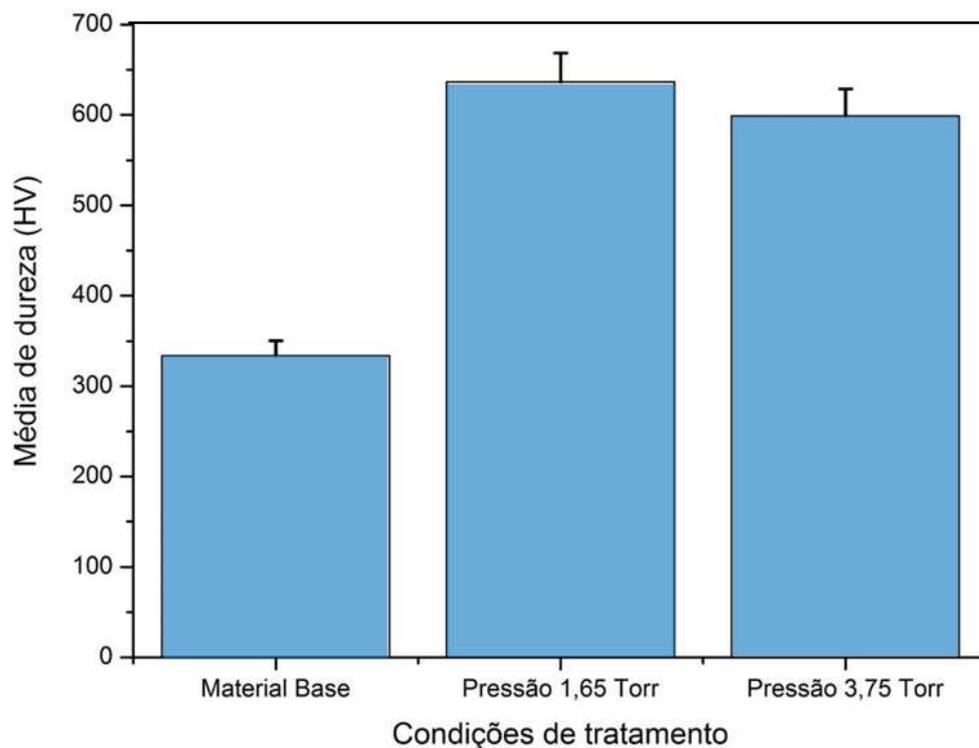
Fonte: Elaborado pelo autor.

Na amostra tratada sob a pressão de 3,75 Torr não foi observado o efeito de borda, como pode ser observado na amostra tratada a 1,65 Torr, e embora o

filme pareça estar mais uniforme, pode-se observar pontos de desprendimentos de filme na superfície da amostra tratada sob a pressão mais alta.

A dureza da superfície tratada é de interesse no trabalho. Na Figura 18 observou-se que os tratamentos de oxidação com diferentes pressões melhoraram a dureza da superfície em relação ao material base. Os resultados obtidos em relação à dureza para os materiais tratados sobre diferentes condições de pressões demonstraram um ligeiro aumento para o material tratado na pressão menor estudada. Talvez este resultado esteja relacionado com a melhor adesão da camada de composto formada nesta condição de tratamento, uma vez que a adesão da camada de composto decresce com o aumento da temperatura e com o aumento da espessura da camada formada, conforme relatado por Douglass (1971), a camada formado na pressão de 3,75 Torr apresentou um comportamento menos aderente ao substrato, se quebrando e desprende ao ser submetido ao ensaio de dureza, podendo induzir a um resultado subdimensionado.

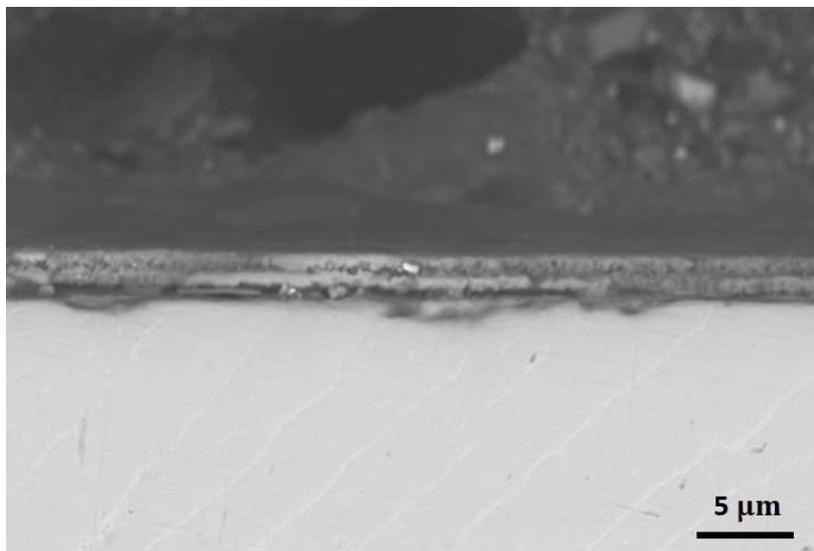
Figura 18: Influência da pressão de tratamento na dureza da camada produzida nas amostras submetidas a oxidação a plasma.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se na Figura 19 a micrografia da seção transversal da amostra oxidada a plasma sob uma pressão de 1,65 Torr. Nestas condições, ocorreu o crescimento de uma camada de composto na superfície da amostra, apresentando um crescimento homogêneo em multicamadas com espessura média de aproximadamente 1,8 μm .

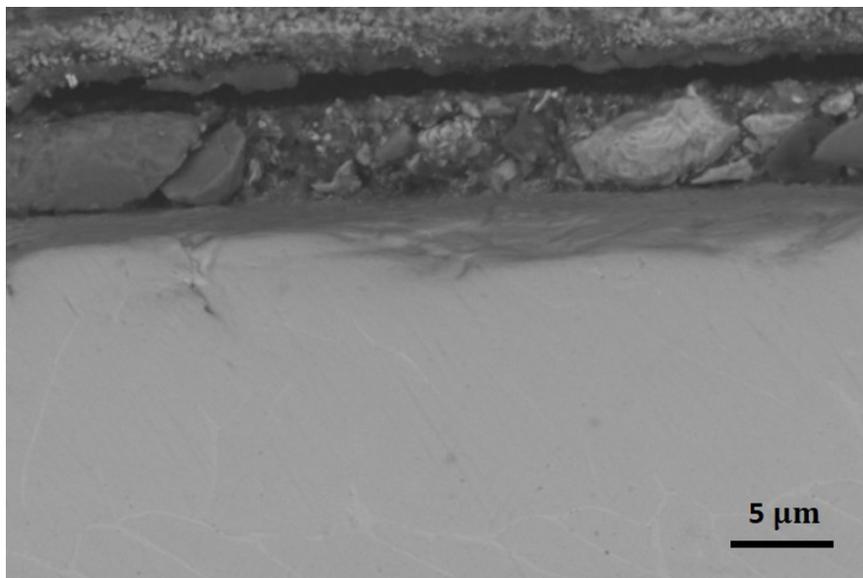
Figura 19: Micrografia da seção transversal da amostra tratada por oxidação a plasma a pressão de 1,65 Torr.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 20 observa-se a micrografia da seção transversal da amostra oxidada a plasma sob uma pressão de 3,75 Torr. Sob tal circunstância ocorreu o crescimento de uma camada de composto na superfície da amostra, tendo um crescimento em multicamadas, com espessura média de aproximadamente 2,3 μm .

Figura 20: Micrografia da seção transversal da amostra tratada por oxidação a plasma a pressão de 3,75 Torr.

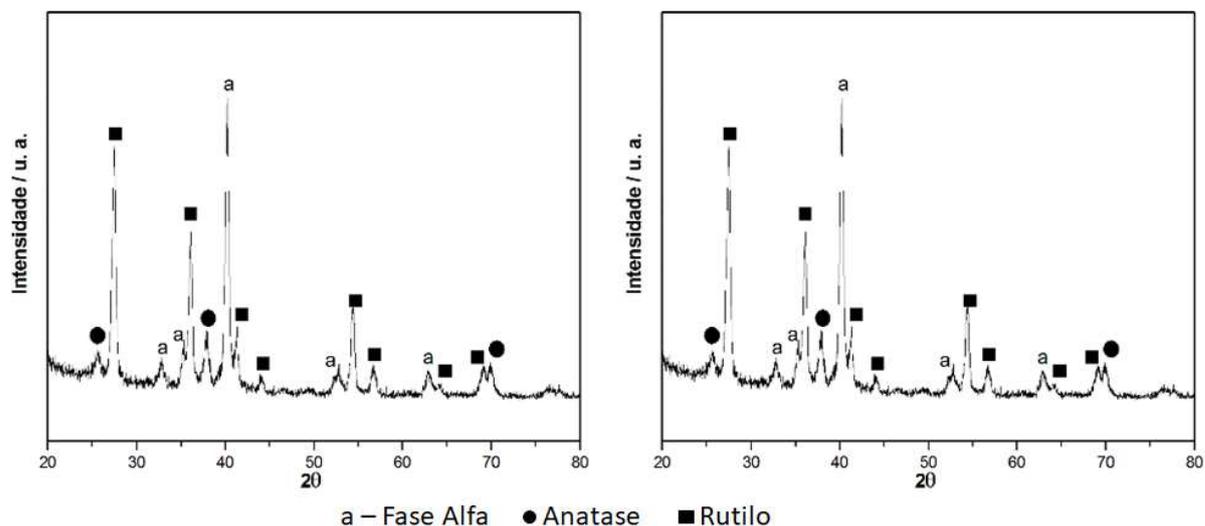


Fonte: Elaborado pelo autor.

Foi verificado que a pressão é um fator de influência no crescimento e formação da camada de composto, sendo que com o aumento da pressão ocorre em relação ao aumento da espessura da camada de composto formada. Apesar do crescimento ser maior com o aumento da pressão, tal crescimento demonstra ser mais instável quando comparado sob pressão mais baixa.

Através dos difratogramas de raios-x apresentados na Figura 21, é possível identificar as características dos óxidos formados na camada de composto. As amostras tratadas apresentaram a formação de multicamadas de anatase e rutilo, com maior predominância de rutilo na pressão de 3,75 Torr.

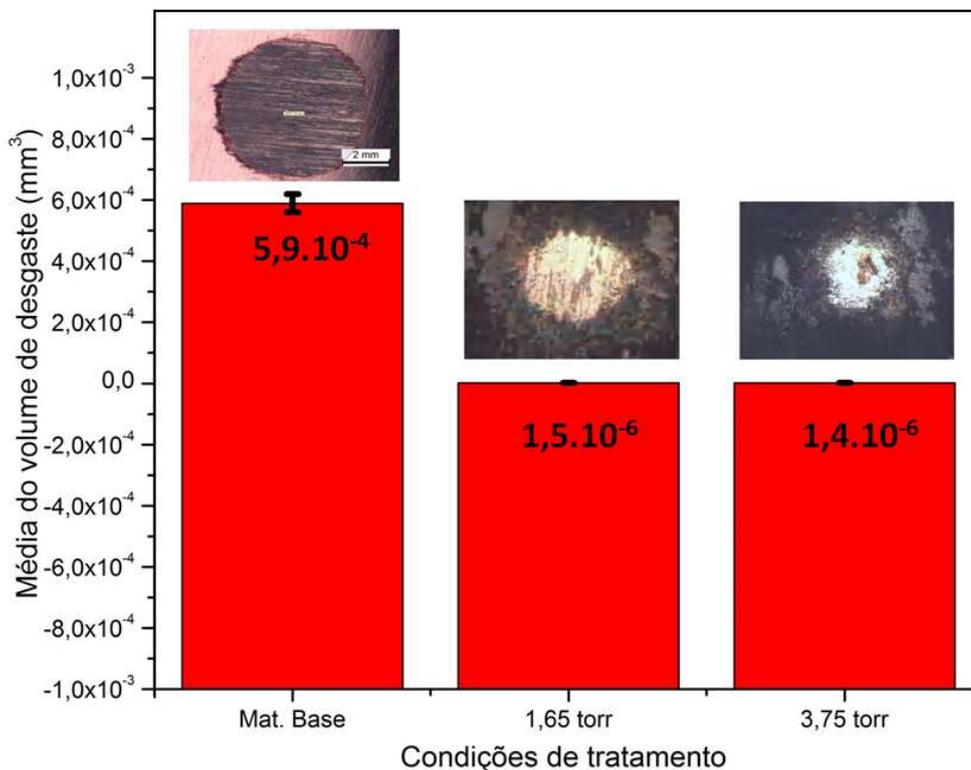
Figura 21: Difratoograma de Raios X das amostras tratadas a pressão de (a) 1,65 Torr e (b) 3,75 Torr.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Utilizando o teste de microdesgaste abrasivo por esfera fixa foi possível identificar a resistência ao desgaste da superfície formada. O tratamento de oxidação a plasma demonstrou ser efetivo no aumento da resistência ao microdesgaste abrasivo da superfície do material tratado. Conforme pode ser observado na Figura 22, os resultados mostram que o volume de desgaste do material base sem tratamento foi superior ao do material oxidado, evidenciando menor resistência ao desgaste do material base. Nas duas condições de pressões utilizadas, 1,65 Torr e 3,75 Torr durante o tratamento de oxidação a plasma, observou-se um comportamento semelhante da superfície em relação ao aumento da resistência ao microdesgaste abrasivo.

Figura 22: Comparativo do volume de desgaste entre o material sem tratamento e amostras tratadas por oxidação a plasma a pressão de 1,65 Torr e 3,75 Torr.

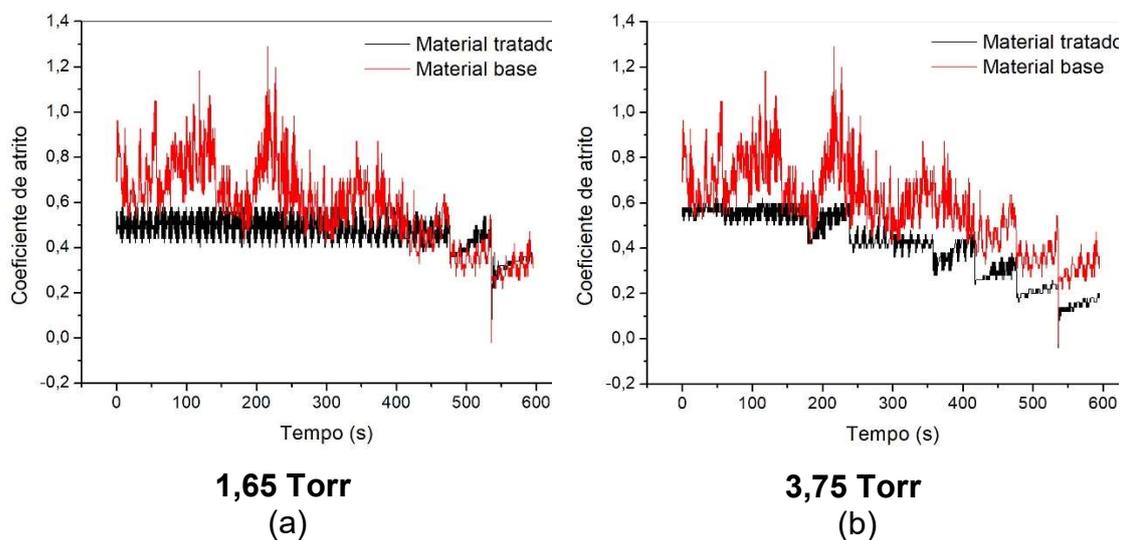


Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se observar na Figura 23 (a) a curva do coeficiente de atrito do material tratado pela oxidação a plasma (linha preta) a 1,65 Torr, enquanto que na Figura 23 (b) é apresentada a curva para o coeficiente de atrito do material tratado pela oxidação a plasma (linha preta) sob a pressão de 3,75 Torr.

Observa-se que as curva dos materiais tratados por oxidação a plasma sob as pressões de 1,65 e 3,75 Torr possuem um coeficiente menor comparado ao substrato, sendo que na condição de 1,65 Torr a curva demonstrou maior uniformidade durante o teste de desgaste.

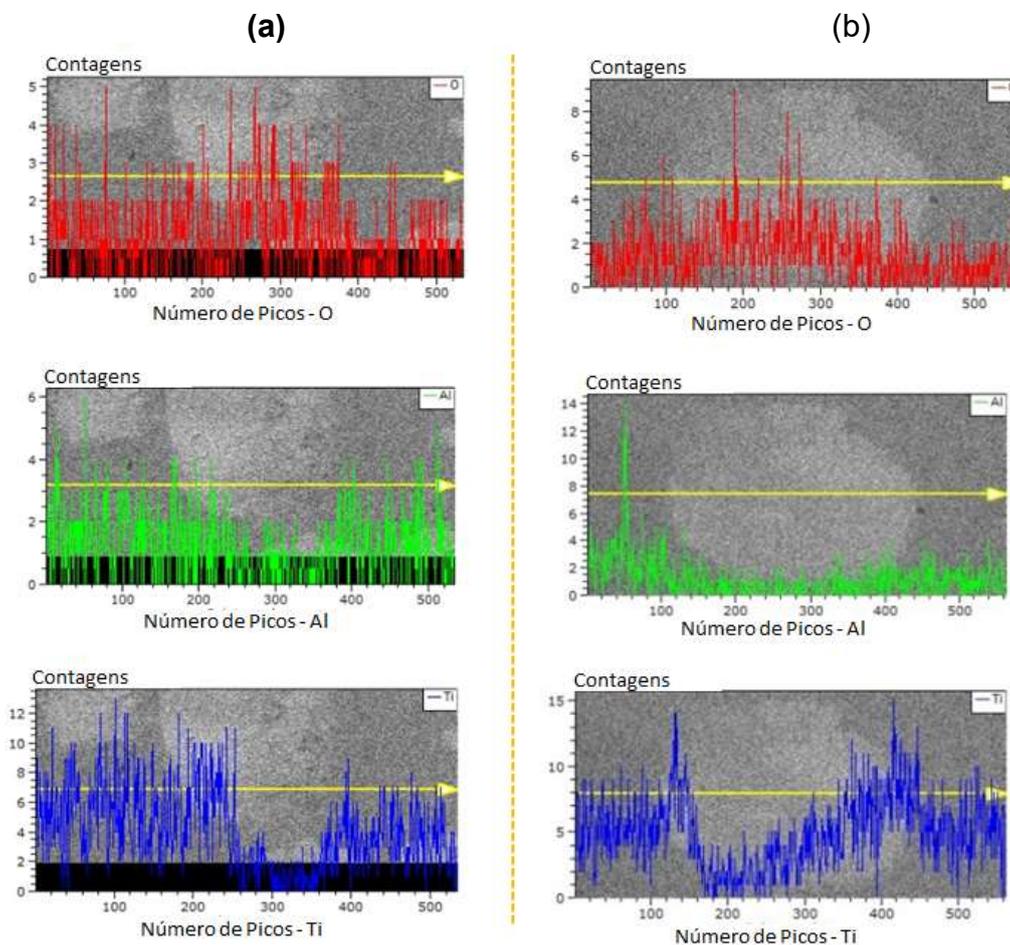
Figura 23: Coeficiente de atrito em relação ao tempo de ensaio das amostras tratadas a pressão de (a) 1,65 Torr e (b) 3,75 Torr.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 24 ilustra a composição química obtida por EDS via MEV das calotas de desgaste referente às amostras oxidadas na pressão de 1,65 Torr (Figura 24(a)) e 3,75 Torr (Figura 24(b)). A composição da superfície das amostras tratadas por oxidação evidencia a formação da camada de óxido pelo tratamento realizado. Observa-se maior composição de titânio na região desgastada, identificando assim a base do material, com evidência do arrancamento da camada nesta região.

Figura 24: Análise química em linha obtida por EDS via MEV das amostras tratadas por oxidação a plasma a pressão de (a) 1,65 Torr e (b) 3,75 Torr.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Embora tenha-se um aumento de espessura do filme a pressão de 3,75 Torr em relação à camada formada a pressão de 1,65 Torr, o tratamento produziu uma camada mais heterogênea.

Dada as dificuldades para acertar os parâmetros do equipamento de tratamento como a estabilização da pressão em 3,75 Torr sem que ocorra o aumento de temperatura, foi definido que a sequência deste estudo fosse utilizado pressão constante em 1,65 Torr durante os tratamentos seguintes, com o intuito de avaliar o efeito da temperatura na formação da camada produzida por oxidação a plasma. Os fatores que levaram a esta decisão devem-se a

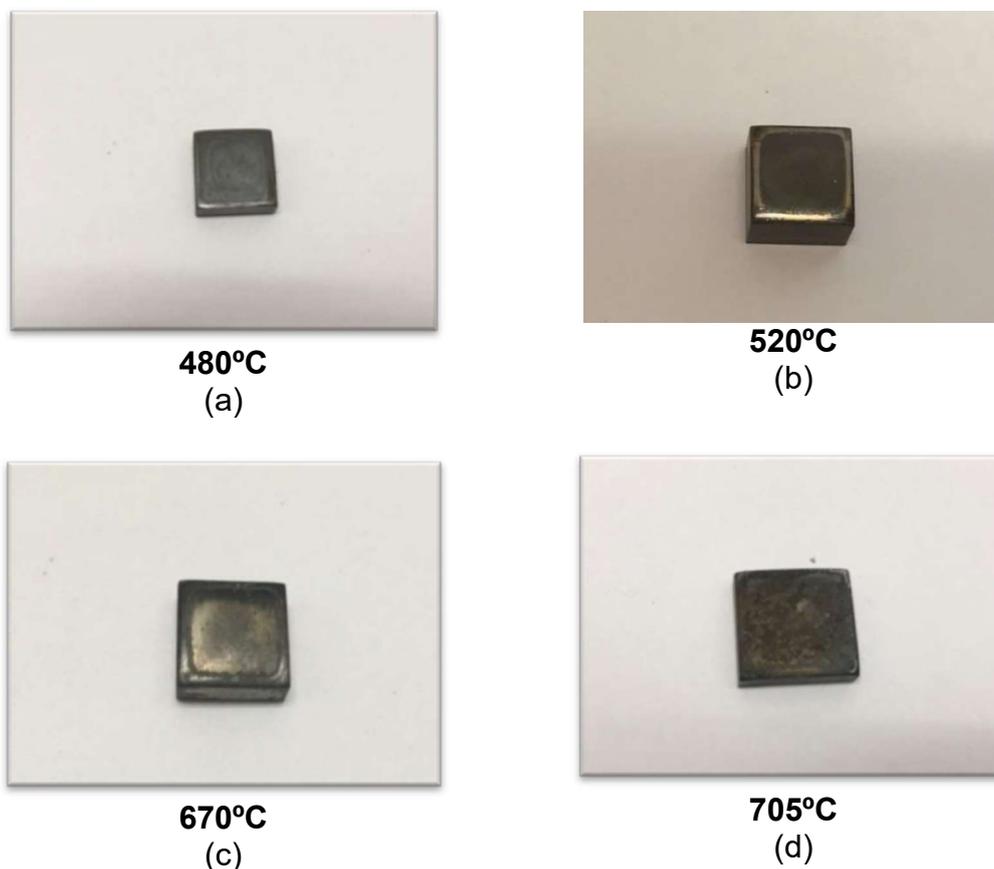
dureza do material tratado a 1,65 Torr ser ligeiramente superior á dureza do material tratado a 3,75 Torr e o fato das variações das pressões utilizadas sofrerem uma influência semelhante em relação ao coeficiente de atrito e volume de desgaste.

5.3 Efeitos da Temperatura de Tratamento no Filme Produzido

Para tratamentos de oxidação térmicos ou a plasma a temperatura demonstra ser fator de influência na adesão, crescimento do filme, dureza, rugosidade da superfície, coeficiente de atrito e na biocompatibilidade do material tratado (DU et al. 1994; GULERYUZ & CIMENOGLU 2004; BIWAS & MAJUMDAR 2008; ESPINDOLA 2012; GEMELLI & CAMARGO 2007; HACISALIOGLU et al. 2017; JÚNIOR 2014; SILVA 2015).

Na Figura 25 são apresentadas imagens das amostras tratadas por oxidação a plasma, sob mesma proporção de gases durante o tratamento e ablação, sendo mantido a pressão constante e o mesmo tempo de tratamento, sob temperaturas diferentes, estabelecidas as condições de 480°C, 520°C, 670°C e 705°C.

Figura 25: Análise visual das amostras tratadas por oxidação a plasma a (a) 480°C, (b) 520°C, (c) 670°C, (d) 705°C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na figura 25 (a) observa-se a amostra tratada por oxidação a plasma na temperatura de 480°C onde a superfície da amostra ficou escura e brilhosa. Embora o filme pareça mais uniforme, ocorre o desprendimento da camada mais externa do filme formado.

Pode-se observar na Figura 25 (b) a amostra tratada por oxidação a plasma a 520°C com formação de efeito de borda, coloração mais escura no centro da amostra e com mais brilho na borda. O filme tem aspecto uniforme na superfície da amostra, e o desprendimento do filme superficial é mais intenso do que no tratamento realizado com temperatura inferior.

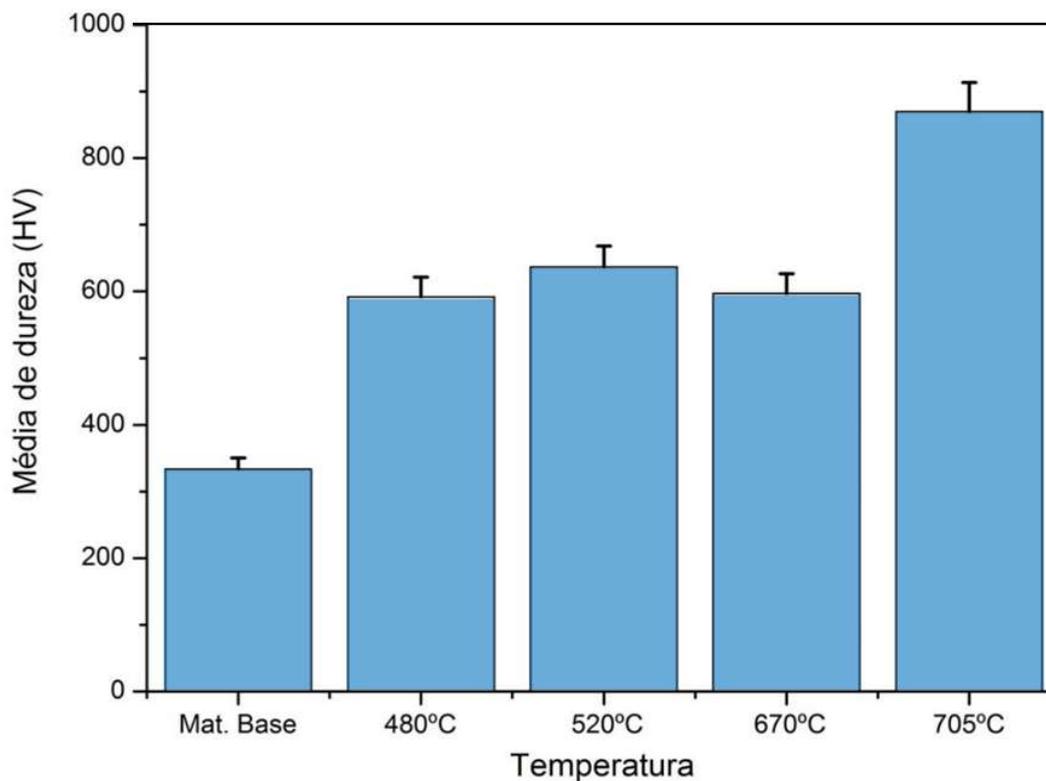
Na Figura 25 (c) é possível verificar o aspecto da amostra tratada por oxidação a plasma na temperatura de 670°C. Observa-se uma coloração mais

escura tendendo para a cor cinza com desprendimento de filme da camada de superfície.

Para a Figura 25 (d) observa-se que amostra tratada por oxidação a plasma na temperatura de 705°C ficou escura, com porosidade visual da superfície maior do que nos outros tratamentos. O filme parece estar mais aderente a amostra. Nesta condição, a amostra ficou visualmente muito diferente de todas as outras condições de tratamento realizadas.

Outro fator a ser considerado é a alteração na dureza da superfície tratada por oxidação a plasma em relação ao material sem tratamento, conforme se observa na Figura 26. O tratamento de oxidação a plasma aumentou a dureza da superfície em relação ao material sem tratamento em todas as diferentes temperaturas estudadas. Observa-se que a dureza da superfície das amostras tratadas sob a temperatura de 480°C, 520°C e 670°C são semelhantes e superiores ao material base, enquanto que o tratamento realizado a 705°C proporcionou a maior dureza da superfície dentre todas as condições até então estabelecidas.

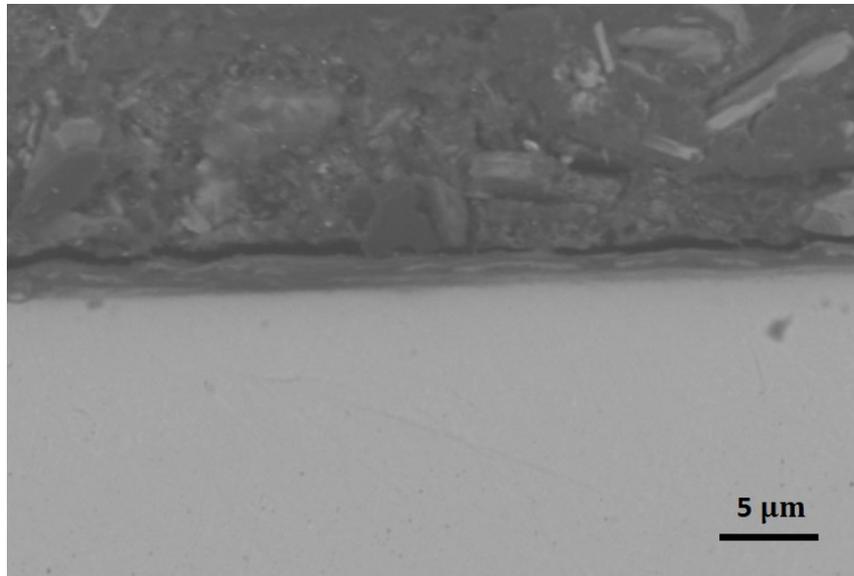
Figura 26: Dureza das amostras sem tratamento e amostras tratadas por oxidação a plasma nas temperaturas de 480°C, 520°C, 670°C e 705°C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 27, apresenta-se a micrografia de uma amostra tratada pela oxidação a plasma sob a temperatura de 480°C, sendo possível observar o crescimento de uma camada de composto na superfície da amostra, apresentando crescimento em multicamadas, com espessura média de aproximadamente 1,6 μm .

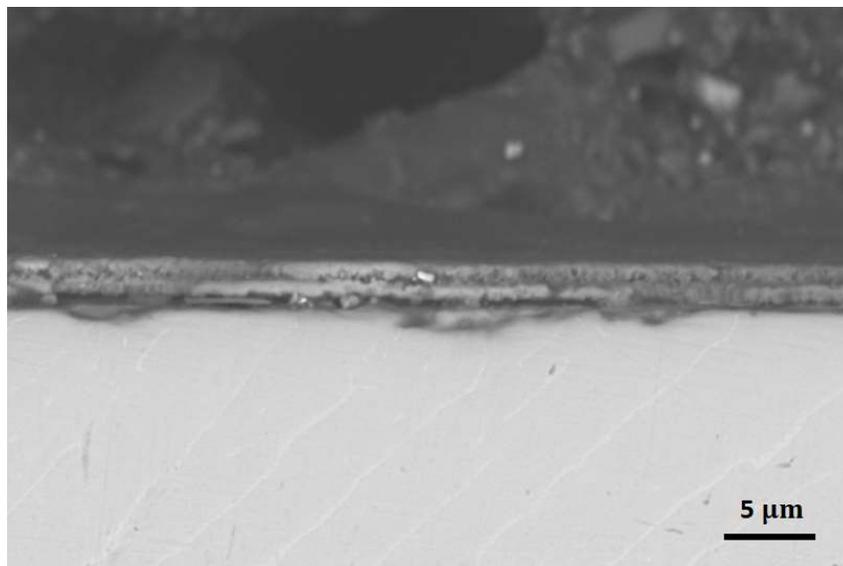
Figura 27: Micrografia da seção transversal da amostra tratada por oxidação a plasma a temperatura de 480°C.



Fonte: Elaborado pelo seu autor.

Na Figura 28 observa-se a micrografia de uma amostra tratada pela oxidação a plasma que foi submetida à temperatura de 520°C. Nesta condição, ocorreu o crescimento de uma camada de composto na superfície da amostra, tendo um crescimento em multicamadas mais definida, e a espessura média da camada de composto formada foi de aproximadamente 1,8 μm, sendo esta superior a condição anterior.

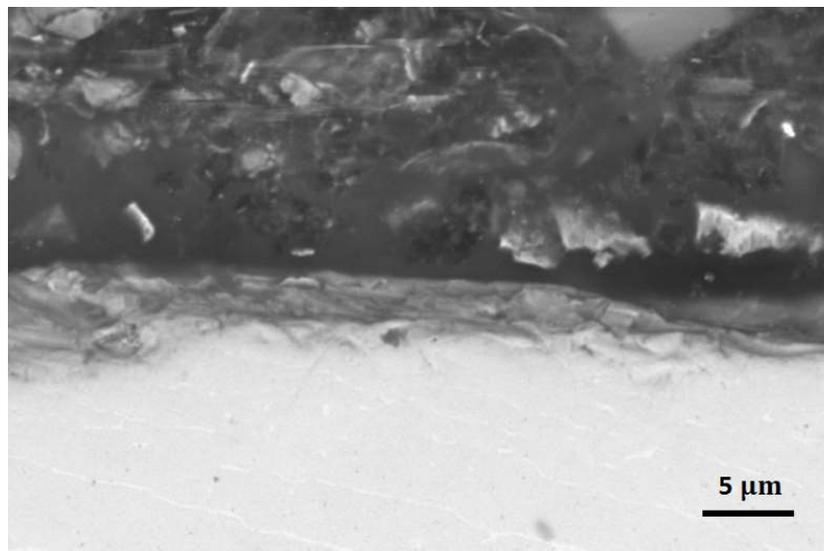
Figura 28: Micrografia da seção transversal da amostra tratada por oxidação a plasma a temperatura de 520°C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 29 apresenta a micrografia da amostra tratada pela oxidação a plasma, que recebeu a mesma proporção de gases no processo de ablação e tratamento, com pressões e tempo de tratamento semelhante às condições dos tratamentos anteriores, sendo utilizada a temperatura de 670°C. Para tal condição imposta ocorreu o crescimento de uma camada de composto na superfície da amostra, tendo um crescimento em multicamadas irregular e não homogênea onde a espessura média da camada de composto formada na superfície foi superior a condição anterior tendo um valor médio de aproximadamente 2,3 µm.

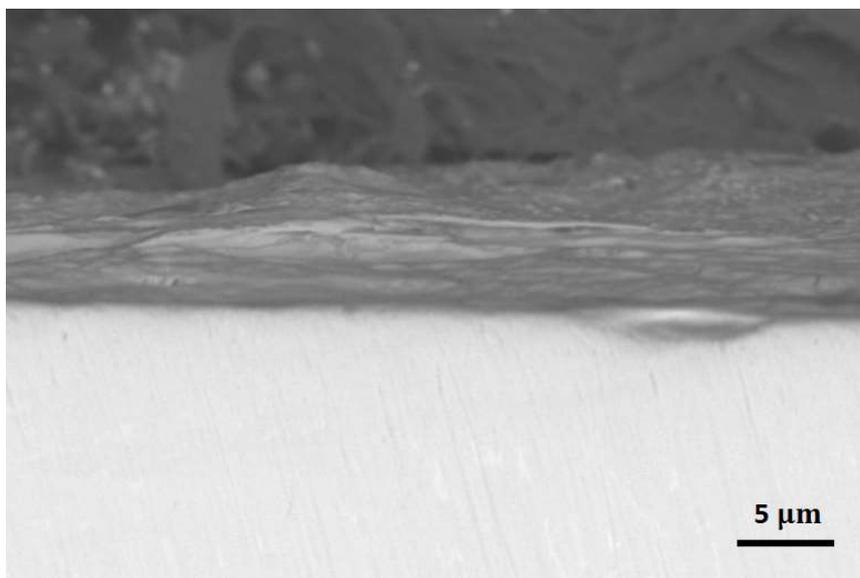
Figura 29: Micrografia da seção transversal da amostra tratada por oxidação a plasma a temperatura de 670°C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 30 apresenta a micrografia de uma amostra tratada pela oxidação a plasma na temperatura de 705°C. Observou-se o crescimento de uma camada de composto na superfície da amostra, apresentando crescimento em multicamadas de forma homogênea, sendo que a espessura média da camada de composto formada na superfície foi superior a todas outras condições de temperaturas que fora testada resultando no valor médio na espessura de aproximadamente 6,8 µm.

Figura 30: Micrografia da seção transversal da amostra tratada por oxidação a plasma a temperatura de 705°C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

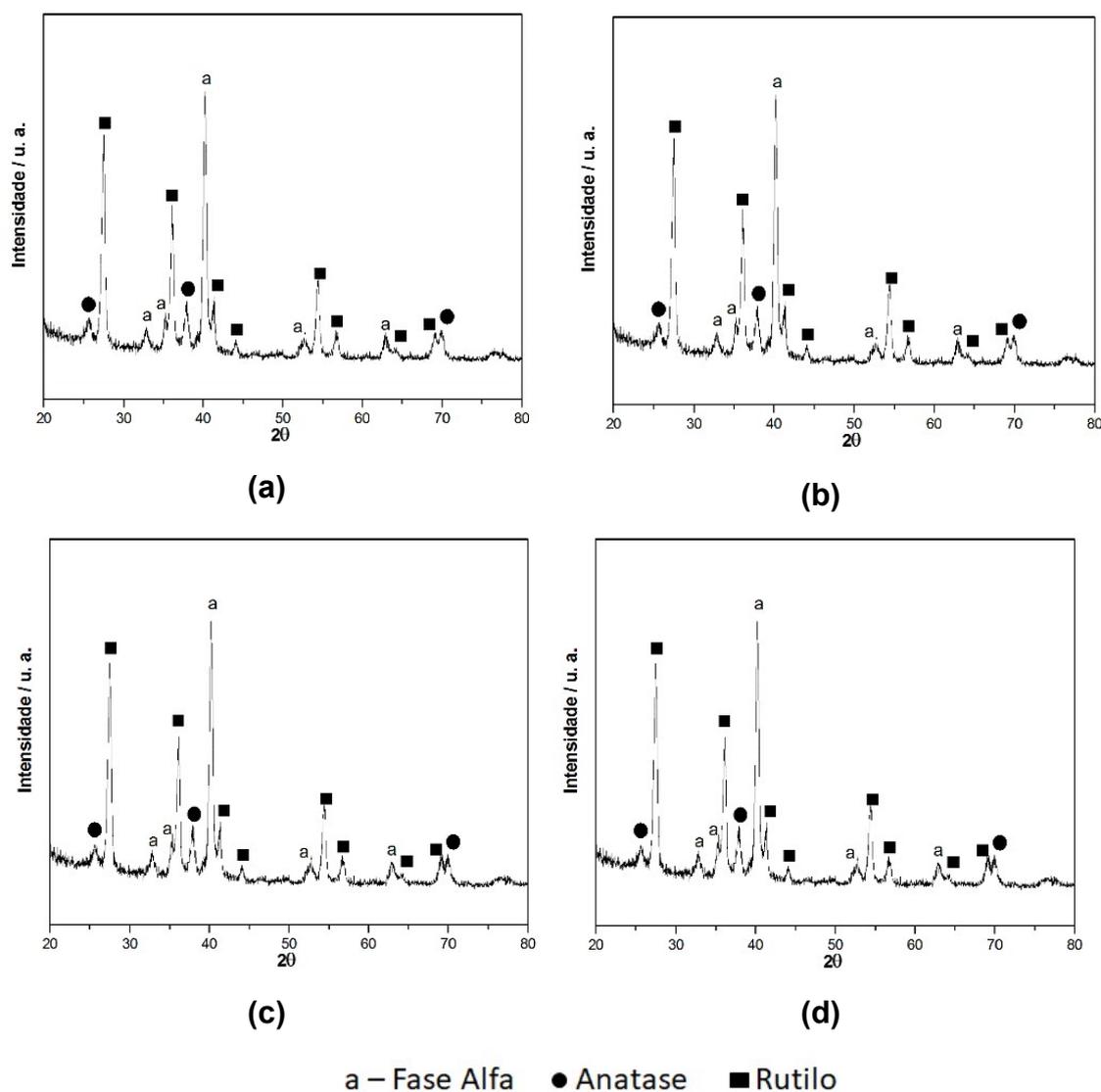
A partir das micrografias obtidas via MEV determina-se que a temperatura é um fator relevante no tratamento de oxidação a plasma do material tratado, o qual deve ser levado em consideração em relação à formação e crescimento do filme sobre a superfície das amostras.

A camada formada no tratamento de oxidação a plasma é governada pelo processo de difusão do oxigênio no metal tratado, produzindo então a estrutura apresentada na Figura 7, fazendo com que os tratamentos realizados a maiores temperaturas sejam mais efetivos (SEVERINO, 2012). Conforme discutido por Neto e colaboradores (2016), o aumento da espessura da camada formada em aço inox nitretado a plasma é explicado pelo aumento do coeficiente de difusão com o aumento da temperatura, resultado semelhante ao encontrado neste trabalho.

Os difratogramas de raios X da Figura 31 foram utilizados para identificar as características dos óxidos formados no tratamento de oxidação a plasma. Observou-se que nas temperaturas de 480°C e 520°C, ocorreu formação dos

óxidos anatase e rutilo, enquanto que para as temperaturas de 670°C e 705°C a formação de rutilo tornou-se predominante e ocorre a redução de formação da fase anatase.

Figura 31: Difratoograma de Raios X das amostras tratadas a (a) 480°C, (b) 520°C, (c) 670°C e (d) 705°C.



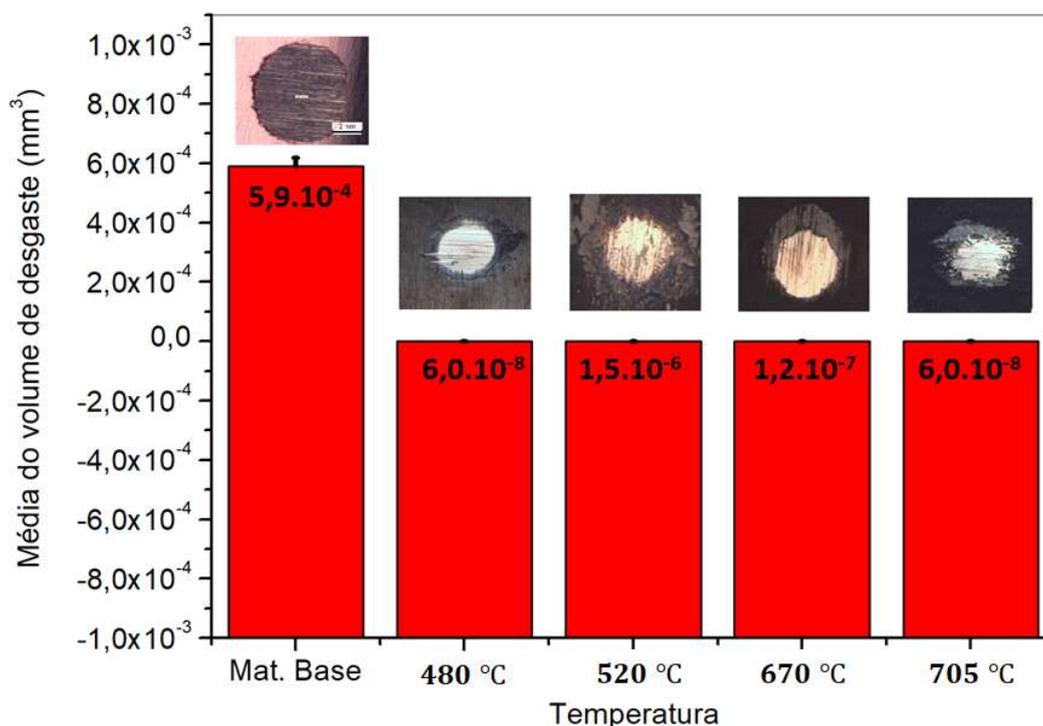
Fonte: Elaborado pelo autor.

Diante do exposto, a temperatura utilizada pode contribuir diretamente para a formação e os tipos de óxidos formados na superfície de amostras oxidadas por plasma.

Ao utilizar o teste de microdesgaste abrasivo por esfera fixa foi possível identificar a resistência da superfície quanto ao volume de desgaste dos materiais com e sem tratamento. O tratamento de oxidação a plasma demonstrou melhoria no aumento da resistência ao microdesgaste abrasivo do material quando comparado ao material base sem tratamento

Notou-se que a temperatura é um fator de influência considerável na resistência ao desgaste da superfície tratada. Pode-se observar na Figura 32 um comparativo entre o volume de desgaste do material sem tratamento com o desgaste dos materiais tratados aos quais foram utilizadas as temperaturas de 480°C, 520°C, 670°C e 705°C.

Figura 32: Volume de desgaste do material sem tratamento e amostras tratadas por oxidação a plasma a temperatura de 480°C, 520°C, 670°C e 705°C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O volume de desgaste do material tratado por oxidação a plasma foi inferior quando comparado ao material sem tratamento, mostrando uma maior

resistência ao desgaste do material tratado, independente da condição de tratamento.

A amostra tratada sob a condição de temperatura de 520°C demonstrou ter uma superfície menos resistente quando comparado as outras amostras tratadas em temperaturas diferentes.

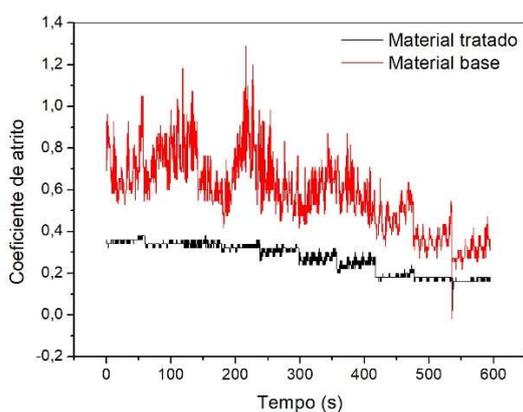
A amostra tratada na temperatura de 670°C apresentou um aumento de resistência ao microdesgaste abrasivo comparado a amostra tratada sob a temperatura de 520°C, tendo um desempenho muito próximo das outras condições testadas.

O volume de desgaste das amostras tratadas sob as temperaturas de 480°C e 705°C apresentaram comportamento de resistência ao desgaste semelhantes, sendo que nestas duas condições as amostras demonstraram maiores resistências nas superfícies contra o microdesgaste abrasivo quando comparado ao material sem tratamento e aos materiais tratados em diferentes temperaturas.

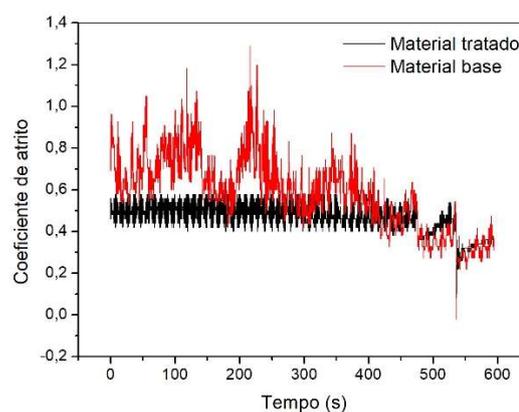
Diante do exposto, observa-se que a variação de temperatura nos tratamentos de oxidação a plasma é um fator de grande influência na formação e adesão do filme, rugosidade de superfície e resistência ao microdesgaste abrasivo do material estudado.

Pode se observar através da análise da Figura 33 que o coeficiente de atrito das amostras tratadas foi inferior ao material sem tratamento em todas as condições de temperatura até aqui estipuladas.

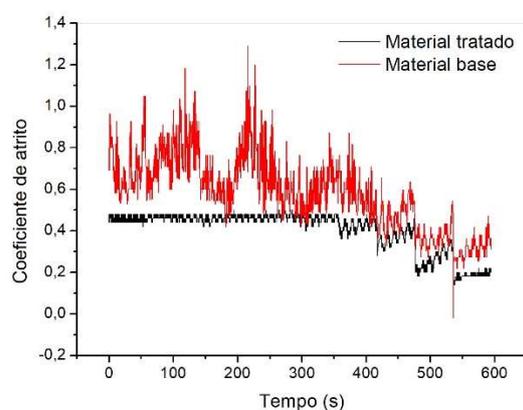
Figura 33: Coeficiente de atrito em relação ao tempo de ensaio do material oxidado a plasma a (a) 480°C (b) 520°C, (c) 670°C e (d) 705°C. A linha preta corresponde ao resultado referente ao material tratado e a linha vermelha corresponde ao resultado do material base.



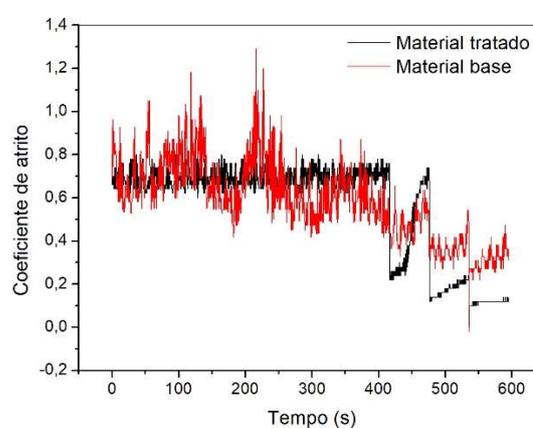
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 33 (a) observa-se a curva do coeficiente de atrito para a amostra tratada por oxidação a plasma sob à temperatura de 480°C (linha preta). Nesta condição, o coeficiente de atrito foi o menor entre todas as outras condições de temperaturas utilizadas. Provavelmente este resultado deve ter influência sobre a resistência ao desgaste do material estudado.

Na Figura 33 (b) observa-se a curva para o coeficiente de atrito do material sem tratamento (linha vermelha) e para a amostra tratada por oxidação a plasma sob a temperatura de 520 °C (linha preta). Neste caso, a curva esteve sempre constante e abaixo do material sem tratamento, porém com um valor levemente superior aos materiais tratados a 480°C e 670°C.

Para a Figura 33 (c) observa-se a curva para o coeficiente de atrito do material sem tratamento (linha vermelha) e para a amostra tratada por oxidação a plasma sob a temperatura de 670°C (linha preta). Nesta condição o teste demonstrou pouca variação, apresentando um coeficiente de atrito inferior ao material sem tratamento até o tempo de 350 segundos do teste realizado no equipamento de microdesgaste abrasivo, onde a curva demonstra uma variação maior e tendência de redução do coeficiente.

A Figura 33 (d) apresenta a curva do coeficiente de atrito do material sem tratamento (linha vermelha) para a amostra tratada por oxidação a plasma sob à temperatura de 705 °C (linha preta). O coeficiente de atrito foi superior quando comparado aos outros materiais tratados em outras condições de temperaturas testadas, mas quando comparado ao material sem tratamento este ainda foi inferior. Durante o teste, a curva demonstra pouca variação até o tempo de 400 segundos, no qual a curva demonstra uma variação maior, tendo uma tendência de decréscimo do coeficiente de atrito.

Apesar do maior coeficiente de atrito do material tratado a 705°C, este apresentou maior espessura e dureza de camada, o que propiciou ao material uma maior resistência ao desgaste.

Observou-se entre as variações que foram realizadas em diferentes tratamentos alterando-se o processo de ablação, pressão e temperatura, que a temperatura demonstrou ter maior impacto sobre a formação e espessura dos óxidos formados na superfície tratada, além da melhoria na dureza da superfície e aumento na resistência quanto ao microdesgaste abrasivo.

6. CONCLUSÃO

O tratamento de oxidação a plasma na liga Ti-6Al-4V produziu de um filme preto na superfície da peça em todas as condições de tratamento aos quais as amostras foram submetidas. Além da mudança visual que pode ser observada na superfície das amostras, pode-se verificar por meio do teste de microdureza Vickers que a dureza da superfície aumentou para o material tratado quando comparado ao material sem tratamento.

Utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi possível observar que o tratamento realizado foi eficaz, sendo responsável pelo crescimento de filme na superfície das amostras tratadas.

Com apenas 1 hora de tratamento obteve-se filmes com espessuras médias de aproximadamente 1,2 μm a 6,8 μm , dependendo da temperatura de tratamento. Considerando que em tratamentos de oxidação os quais são utilizados fornos térmicos, o crescimento do filme pode estar entre 3 μm a 12 μm , durante um período de 25 a 60 horas. Assim, o resultado do filme obtido no tratamento de oxidação a plasma pode ser considerado satisfatório. Além disso, trata-se de um método com menor consumo energético e limpo.

Quanto aos resultados da influência dos parâmetros da ablação na camada formada, observou-se que a condição de tratamento utilizando gases na proporção de 80% de Ar e 20% de H₂ formou filme com melhor uniformidade e adesão ao substrato e com uma espessura média maior se comparado com a condição de 50% de H₂ e 50% de Ar. A dureza da superfície neste estudo foi semelhante, assim como o volume de microdesgaste abrasivo e os difratogramas de raios-X. Este resultado está relacionado a melhor limpeza e retirada dos óxidos da superfície da amostra antes do tratamento, garantindo a formação de uma camada mais adequada. Assim, a condição de ablação utilizando 80% de Ar e 20% de H₂ foi utilizada como padrão para a realização dos tratamentos sequentes.

Ao estudar a variação do parâmetro pressão durante o tratamento de oxidação a plasma, utilizou-se pressões de 1,65 Torr e 3,75 Torr. A variação de

pressão propiciou um aumento na microdureza da superfície e aumento da resistência ao microdesgaste abrasivo, quando comparado ao material base sem tratamento, independente da condição de tratamento. Porém, devido ao filme ter demonstrado uma dureza ligeiramente superior, melhor crescimento e homogeneidade na pressão de 1,65 Torr do que nas amostras tratadas sobre a pressão de 3,75 Torr, observa-se que a menor pressão é mais adequada para o tratamento de oxidação a plasma da liga estudada.

Com relação à análise do efeito da temperatura no tratamento de oxidação a plasma nas propriedades da camada formada, a temperatura utilizada no tratamento de oxidação demonstrou ser o fator de maior influência na espessura da camada de composto formada, na dureza da superfície, na resistência ao microdesgaste abrasivo e no coeficiente de atrito do material estudado.

Sob a temperatura de 705°C obteve-se a maior espessura de filme atingindo um crescimento médio de aproximadamente 6,8 μm . Nesta condição, ocorreu aumento na dureza da superfície, superior ao material base sem tratamento e a todas as outras condições de tratamento que foram realizadas, aumento da resistência ao microdesgaste abrasivo, ocorrendo ainda um aumento do coeficiente de atrito sendo este muito próximo ao material sem tratamento e superior a todas as outras condições de tratamento.

Conclui-se que o tratamento por oxidação a plasma é uma técnica prática e viável para aumentar a dureza e resistência ao desgaste do material estudado, obtendo-se resultados semelhantes ao tratamento convencional realizado em fornos térmicos, com a vantagem em se realizar este tratamento em tempo e temperatura muito inferior.

Pelos parâmetros os quais foram variados neste trabalho, a temperatura foi o fator de maior influência na alteração da superfície dos materiais tratados, devido ao mecanismo de difusão ter governado a formação da camada de óxido.

REFERÊNCIAS

ABAL – Associação Brasileira do Alumínio. Características químicas e físicas. Disponível em: <<http://abal.org.br/aluminio/caracteristicas-quimicas-e-fisicas/http://abal.org.br/aluminio/caracteristicas-quimicas-e-fisicas/>>. Acesso em: 20 jun. 2018.

ABDOLLDHI Z, ZIAEE A, AFSHAR A. Investigation of titanium oxide layer in thermal-electrochemical anodizing of Ti6Al4V alloy. *International Journal of Materials and Metallurgical Engineering*, Tehran, v. 2, p.179-182, n.8, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 14724: Informação e documentação: trabalhos acadêmicos: apresentação. Rio de Janeiro, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6022: Informação e documentação: artigo em publicação periódica científica impressa. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6023: Referências – elaboração. Rio de Janeiro, 2002

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6027: Informação e documentação: sumário: apresentação. Rio de Janeiro, 2012.

BIWAS A, MAJUMDAR D J. Surface characterization and mechanical property evaluation of thermally oxidized Ti-6Al-4V. *Materials Characterization*, Kharagpur, v. 60, p. 513-518, Dez. 2008.

BORGIOLO F, GALVANETTO E, IOZZELLI F, PRADELLI G. Improvement of wear resistance of Ti-6Al-4V alloy by means of thermal oxidation. *Materials Letters*, Firenze, v. 59, p. 2159 – 2162, Mar. 2005.

CALLISTER W. D. Jr.; RETHWISCH, D. G. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. Oitava edição. Rio de Janeiro: LTC, 2016. 817p.

CESCHINI L., LANZONI E., MARTINI C., PRANDSTRALLER D, SAMBOGNA G. Comparison of dry sliding friction and wear of Ti6Al4V alloy treated by plasma electrolytic oxidation and PVD coating. *Wear*, Bologna, v.264, p.86-95, Mar. 2007.

CODDET C., CHAZE A. M., BERANGER, G. Measurement of the adhesion of thermal oxide films: application to the oxidation of titanium. *J Mater Sci*, Compiègne, v. 22, p. 2969–2974, Jan. 1987.

CRUZ D, SOUZA B, CAMPOS L A, ALMEIDA L S, MORETO J A, MANFRINATO M D, CRUZ N C, ROSSINO L S. Projeto Construção e

comissionamento de um reator para tratamento de nitretação iônica a plasma em aço P20. Rev. Bras. Apl. Vac., v. 37, n. 3, p. 102-113, 2018.

CRUZ D. Construção de Equipamento de Tratamento de Superfície a Plasma com Fonte DC Pulsada para Tratamento de Nitretação Iônica. 2017. 112f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos - Campus Sorocaba, Sorocaba 2017.

CURI E M, CASTRO R M, MIGUEL M B, QUAREZEMIN A C, GUEDES L B. Medição do coeficiente de atrito e de desgaste para o aço 1000 DP utilizando um tribômetro com princípio basculante através da técnica de extensometria. *Revista Ciência e Tecnologia*, Campinas, v. 20, p. 19-25, jan./jun. 2017.

DEWIDAR M. Improvement of hardness and wear resistance of Ti-6Al-4V alloy by thermal oxidation for biomedical application. *Journal of Engineering Sciences*, Assiut, v. 34, p. 1941-1951, Nov. 2006.

DONACHIE M. Jr. Titanium: A technical guide. Second edition. Ohio: Materials Park, 2000. 367p.

DOUGLASS, D. L.; Oxidation of metals and alloys; Columbus, OH, American Society for Metals, 1971, pp.142- 143.

DU H. L., DATTA P. K., LEWIS D. B., BURNELL-GRAY J. S. Air oxidation behavior of Ti-6Al-4V alloy between 650 and 850°C. *Corrosion Science*, Newcastle, v. 36, p. 631-642, 1994.

ESPINDOLA S. E. Influência da oxidação térmica sobre as propriedades da liga Ti6Al4V para aplicações em próteses – tratamento térmico de 5 horas em ar ambiente. *Tecnologias para competitividade industrial*, Florianópolis, n. esp. p. 92-104, 2012.

FILIP R., KUBIAK K., ZIAJA W. The effect of microstructure on the mechanical properties of two-phase titanium alloys. *Journal of Materials Processing Technology*, Rzeszów, v.133, p. 84–89, 2003.

GAUTAM G. Thermal oxidation of Ti6Al4V for bio-implementation. 2011. 41f. Dissertação (Bacharel em engenharia biomédica) – National Institute of Technology, Rourkela, 2011

GEMELLI E., CAMARGO N H A. Oxidation kinetics of commercially pure titanium. *Revista Matéria*, Joinville, v. 12, n. 3, p. 525 - 531, 2007.

GRILLA. Diamond-like carbon: state of the art. *Diamond and Related Materials*, New York, v. 8, n. 2-5, p. 428-434, 1998.

GULERYUZ H., CIMENOGLU H. Effect of thermal oxidation on corrosion and corrosion–wear behaviour of a Ti–6Al–4V alloy. *Biomaterials*, v. 25, p. 3325–3333, 2004.

HACISALIOGLU I., YILDIZ F., ALSARAN A., PURCEK G. Wear behavior of the plasma and thermal oxidized Ti-15Mo and Ti-6Al-4V alloys. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON TRIBOLOGY. 13th, 2017, Galati.

HANAOR A. H. D., SORRELL C C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *J Mater Sci*, Sydney, v.46, p. 855-874, 2010.

JÚNIOR A. C. Nitretação a plasma- Fundamentos e aplicações. EDUFRN, 2001.

JÚNIOR B. L. N. Investigação eletroquímica da superfície de titânio tratada por oxidação térmica. 2014. 101p. Tese (Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Odontologia) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências da Saúde, Florianópolis, 2014.

KHUN W. N., TAN Y. W. A., SUN W., LIU E. Wear and Corrosion Resistance of Thick Ti-6Al-4V Coating Deposited on Ti-6Al-4V Substrate via High-Pressure Cold Spray. *J Therm Spray Tech*, 2017.

KIM E. S., LIM H. J., LEE C. L. S., NAM C. S., KANG G. H., CHOI JIN SUB. Anodically nanostructured titanium oxides for implant applications. *Electrochimica Acta*, v.53, p. 4846-4851, 2008.

LEYENS C.; PETERS M. Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications. Weinheim: WILEY – VCH Verlag GmbH & CO, 2003.513p.

LIN N., LI D., ZOU J., XIE R., WANG Z., TANG B. Surface texture-based surface treatments on Ti6Al4V titanium alloys for tribological and biological applications: A mini review. *Materials*, v.11, p. 1-28, 2018.

LUO N. Y., CHEN W., TIAN M. Thermal oxidation of Ti6Al4V alloy and its biotribological properties under serum lubrication. *Tribology International*, Xuzhou, v. 89, p.67-71, 2015.

MARTINA F., MEHNEN J., WILLIAMS S. W., COLEGROVE P., WANG, F. Investigation of the benefits of plasma deposition for the additive layer manufacture of Ti-6Al-4V. *Journal of materials processing Technology*, v. 212, p.1377-1386, 2012.

MCKEE W. D., LUTHRA L. K. Plasma-sprayed coatings for titanium alloy oxidation protection. *Surface and Coatings Technology*, v.56, p.109-117, 1993.

NETO, J. P. P.; SILVA, R. O.; SILVA, E. H.; MORETO, J. A.; BANDEIRAE, R. M.; MANFRINATO, M. D.; ROSSINO, L. S. Wear and Corrosion Study of Plasma Nitriding F53 Super duplex Stainless Steel. *Materials Research*, v.19, n.6, p. 1241-1252, 2016.

OLIVEIRA J. A. B. Desenvolvimento de um sistema de nitretação por plasma em fonte pulsada e sua influência sobre a nitretação do titânio. 80 f. Tese (Mestrado Programa de pós-graduação em ciência e engenharia de materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

REIS F. R., NEIDERT R. Influência da limpeza prévia por *sputtering* na nitretação por plasma de aços inoxidáveis. *Revista Materia*, Curitiba, v.16, n.2, 2011

ROBERTSON J. Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Cambridge, v. 37, p.129-281, 2002.

RUTHERFORD K L, HUTCHINGS I M. A micro-abrasive wear test, with particular application to coated systems. *Surface and coatings technology*, Cambridge, v.79, p.231-239, 1996.

SANTOS D. E., LUQUETA G., RAJASEKARAN R., SANTOS B. T., DORIA C. O. C. A., RADI A. P., PESSOA S. R., VIEIRA L., MACIEL S. H. M. Macrophages adhesion rate on Ti-6Al-4V substrates: polishing and DLC coating effects. *Research on Biomedical Engineering*, Rio de Janeiro, v. 32. N.2, 2016.

SEVERINO, B. P.; COUTO, A. A.; REIS, D. A. P.; NETO, C. M. Estudo do comportamento em oxidação térmica da liga Ti-6Al-4V. *Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais*, p. 1-15, 2012.

SILVA M. A. M, GUERRA P. V. A., VALENTIM R. A. M., HÉKIS H. R., COUTINHO K. D., GUERRA N. C. L. B. Superfícies de Titânio Modificadas por oxidação à plasma em catodo oco. *Revista Brasileira de Inovação Tecnológica em Saúde, On-Line, desde 2010*, p.59-73, 2015.

SILVA M. A. M., COUTINHO K. D., WANDERLEY C. D. V., GUERRA P. V. A., PAIVA A. K. O., GUERRA N. C. L. B. Limpeza a plasma para melhorar a adesão superficial de filmes de óxidos de titânio. *Revista Brasileira de Inovação Tecnológica em Saúde, On-Line, desde 2010*, p. 38-46, 2012.

TASSINARI C. A. Química aplicada: Introdução teórica e prática. São Paulo: Do Autor, 2010. 257p.

TESTEMAT. Laboratório metalografia TESTMAT – Reagente microscopia e análise metalográfica. Disponível em: <<http://www.testmat.com.br/blog/2013/05/30/laboratorio-metalografia-testmat-reagente/>>. Acesso em 24 jun. 2018.

UTIMURA T. Y.;LINGUANOTO M. Química: livro único. São Paulo: FTD, 1998. 592p.

VILLARES METALS. Aço inoxidável austenístico V316L. Disponível em:<<http://www.villaresmetals.com.br/content/download/28476/288204/file/V316UF-pt.pdf>>.Acesso em: 20 jun. 2018.

YOSHIDA M, ICHIKI R, UTSUMI N. Surface Hardening of Titanium Using Gas Nitriding. *International Journal of precision engineering and manufacturing*, v.14, p. 971-976, 2013.