

ESTUDO DA NITRETAÇÃO POR PLASMA NA FLUÊNCIA DA LIGA TI-6Al-4V

Gisele Fabiane Costa Almeida ¹
Antônio Augusto Couto ^{1,2}
Danieli Aparecida Pereira Reis ³
Marcos Massi ⁴
Argemiro Soares da Silva Sobrinho ⁴
Nelson Batista de Lima ¹

Resumo

O objetivo deste trabalho é tentar melhorar a resistência à fluência da liga Ti-6Al-4V utilizando um tratamento superficial de nitretação a plasma. A nitretação foi realizada variando parâmetros tais como tempo, temperatura e o teor de nitrogênio na atmosfera. Uma mistura de nitrogênio e argônio, com uma pequena quantidade de hidrogênio, foi utilizada a fim de determinar as melhores condições para a formação da camada de nitreto. As fases presentes detectadas por DRX nas amostras nitretadas foram as fases ϵ -Ti₂N e δ -TiN, além das fases α -Ti e β -Ti da matriz. A amostra nitretada com 50% de nitrogênio na atmosfera foi escolhida como a melhor condição. O aumento das intensidades relativas dos picos atribuídos as fases ϵ -Ti₂N e δ -TiN e a diminuição dos atribuídos à fase α indicam uma maior espessura da camada nesta condição. A espessura da camada desta amostra foi de cerca de 12 μ m. Subsequentemente, foi realizado um ensaio de fluência no material nas melhores condições. A resistência à fluência resultante do material nitretado mostra uma diminuição na taxa de deformação secundária e um aumento no tempo final de fluência, quando comparado com o material sem tratamento. **Palavras-chave:** Ti-6Al-4V; Nitretação por plasma; Fluência.

THE INFLUENCE OF PLASMA NITRIDING ON THE CREEP BEHAVIOR OF THE TI-6Al-4V ALLOY

Abstract

The aim of this work is to try to improve the creep resistance of Ti-6Al-4V alloy using a surface treatment by plasma nitriding. The nitriding was performed by varying parameters such as time, temperature and the nitrogen content in the gas atmosphere. A nitrogen-argon mixture, with a small part of hydrogen, was used in order to determine the best conditions for the formation of the nitride layer. The phases of all the nitrided samples detected by XRD were the ϵ -Ti₂N phase and δ -TiN, in addition to the α -Ti and β -Ti matrix phases. In the case of the treated sample with 50% nitrogen in the gas atmosphere was chosen as the best condition. The increase of the relative intensities of the peaks assigned to ϵ -Ti₂N and δ -TiN phases and the decrease of those assigned to the α -phase indicates a larger thickness. The layer thickness of this sample was about 12 μ m. Subsequently, creep tests were performed on the material in the best condition. The creep resistance resulting from the nitrided material shows a decrease in the secondary creep rate and an increase in the final creep time when compared to the material without treatment.

Keywords: Ti-6Al-4V; Plasma nitriding; Creep.

¹Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais – CCTM, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, São Paulo, SP, Brasil.
E-mail: gisele_fab@hotmail.com

²Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, SP, Brasil

³Universidade Federal de São Paulo – UNIFESP, São José dos Campos, SP, Brasil

⁴Laboratório de Plasma e Processos – LPP, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, Brasil



I INTRODUÇÃO

O titânio e suas ligas são excelentes para aplicações como em componentes estruturais submetidos a altas temperaturas devido a sua alta resistência, baixa massa específica, boa resistência à corrosão e estabilidade metalúrgica. A sua alta resistência à fluência é de grande importância para uso em motores [1,2]. Nos mais modernos motores de aviões, as peças de ligas de titânio perfazem 25 a 30%, principalmente no compressor e na turbina. O titânio é o material mais comumente escolhido para peças de motores que operam até 1.100 °F (593 °C) [3]. Apesar do seu alto ponto de fusão, a alta solubilidade sólida do oxigênio no titânio limita sua utilização em temperaturas elevadas.

A liga Ti-6Al-4V é uma das ligas de titânio mais utilizadas devido à menor densidade do que o titânio puro, mas com propriedades mecânicas e físicas mais favoráveis. Estas propriedades tornam a liga Ti-6Al-4V de interesse em aplicações aeronáuticas [4-8]. Este material tem uma microestrutura de duas fases: uma fase α hexagonal com alumínio em solução sólida e uma fase β com o vanádio estabilizando o reticulado cúbico de corpo centrado. Esta estrutura bifásica contribui para uma resistência mecânica mais elevada comparada com o titânio puro [9]. Em geral, as ligas próximas de alfa tem melhor resistência à fluência, seguidas pelas ligas $\alpha + \beta$, e por último as ligas da fase β .

Vários tratamentos superficiais têm sido investigados para melhorar a resistência ao desgaste e a corrosão das ligas de titânio e entre eles a nitretação a plasma tem se mostrado eficiente [10]. Entre as vantagens da nitretação a plasma pode-se citar, a facilidade de despassivação superficial por pulverização catódica, reduzindo a quantidade de impurezas [11,12]. A possibilidade de trabalhar de forma eficiente em temperaturas menores que as utilizadas em outros métodos convencionais evita modificações na microestrutura e nas propriedades mecânicas do substrato, além de permitir um melhor recobrimento superficial em formas complexas [6], a eficiência de custos e desempenho das peças também é benéficamente afetada pelo tempo de tratamento reduzido e pela maior dureza das camadas formadas [10,13].

O efeito da nitretação na composição perto da superfície do ($\alpha + \beta$) Ti-6Al-4V é uma função muito complexa dos parâmetros do processo. Os mais importantes são a temperatura, o tempo, a mistura de gases, a pressão e os parâmetros elétricos [10]. O nitrogênio puro, uma mistura de nitrogênio e hidrogênio, uma mistura de nitrogênio e argônio e uma mistura de todos os três gases em várias proporções têm sido utilizados como atmosfera para a nitretação a plasma [14-19]. O efeito da temperatura do processo é significativamente maior do que do tempo de

processo [14]. Entretanto a nitretação a plasma realizada em temperaturas elevadas (cerca de 850 °C) pode degradar as propriedades de resistência à fadiga do Ti-6Al-4V, devido ao crescimento de grão e a formação de uma camada de compostos com baixa resistência à fratura. Devido a isso, a nitretação em temperaturas mais baixas (abaixo de 600 °C) tem sido proposta para superar este problema [20].

Em relação à fluência da liga Ti-6Al-4V, a microestrutura de Widmanstätten foi escolhida por apresentar maior resistência, o que pode ser atribuído às interfaces α/β que agem como obstáculos ao escorregamento das discordâncias e ao maior tamanho de grão que reduz o escorregamento no contorno de grão, fontes de discordâncias e a taxa de difusão de oxigênio ao longo dos contornos de grão [21].

O objetivo deste trabalho é realizar o processo de nitretação a plasma na liga Ti-6Al-4V, analisar a camada formada e escolher as melhores condições para analisar o comportamento em fluência no modo de carga constante.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A liga de titânio Ti-6Al-4V como recebida utilizada neste trabalho está na condição forjada e recozida a 800 °C durante 2 horas e resfriada ao ar. A caracterização quanto à composição química dos principais elementos (percentual em peso), atende aos requisitos da norma ASTM B265 [22] conforme mostra a Tabela 1. Na Figura 1 é mostrado todo o processo para realização da nitretação e ensaio de fluência do material.

O reator utilizado para os experimentos de nitretação é constituído de uma câmara hermética de forma cilíndrica com quatro janelas para observação do processo como é mostrado na Figura 2. Para geração do plasma os eletrodos no interior da câmara foram ligados a uma fonte de alimentação CC da marca Supplier, modelo FCC 1000-100i, com tensão ajustável de 0 a 1000 V, potência de 10.00 kW e corrente ajustável de 0 a 10 A. Para o controle da temperatura dentro da câmara foi utilizado um termopar tipo K conectado ao porta-amostra e ligado a um termômetro digital. As temperaturas variaram entre 600 e 750°C. Os gases utilizados para formação da atmosfera nitretante foram o argônio, o nitrogênio e uma pequena parte de hidrogênio em teores variaram de 25% a 75% de nitrogênio, a composição dos gases é mostrada na Tabela 2. Todos os experimentos foram realizados com uma corrente máxima de 2,5 A e pressão de aproximadamente 400 Pa. As amostras foram resfriadas dentro do reator.

Os ensaios de fluência foram realizados segundo as exigências da norma ASTM E-139-11 [23]. Nos fornos foram adaptados sistemas elétricos e controladores. Foi utilizado software Antares para a coleta dos dados relativos ao

Tabela 1. Composição química da amostra Ti-6Al-4V (% em peso)

Elementos	Al	V	Fe	O	N	H	C	Outros	Ti
Teor (% em peso)	5,5 a 6,75	3,5 a 4,5	Max. 0,4	Max. 0,2	Max. 0,05	Max. 0,125	Max. 0,1	Max. 0,4	Balanco

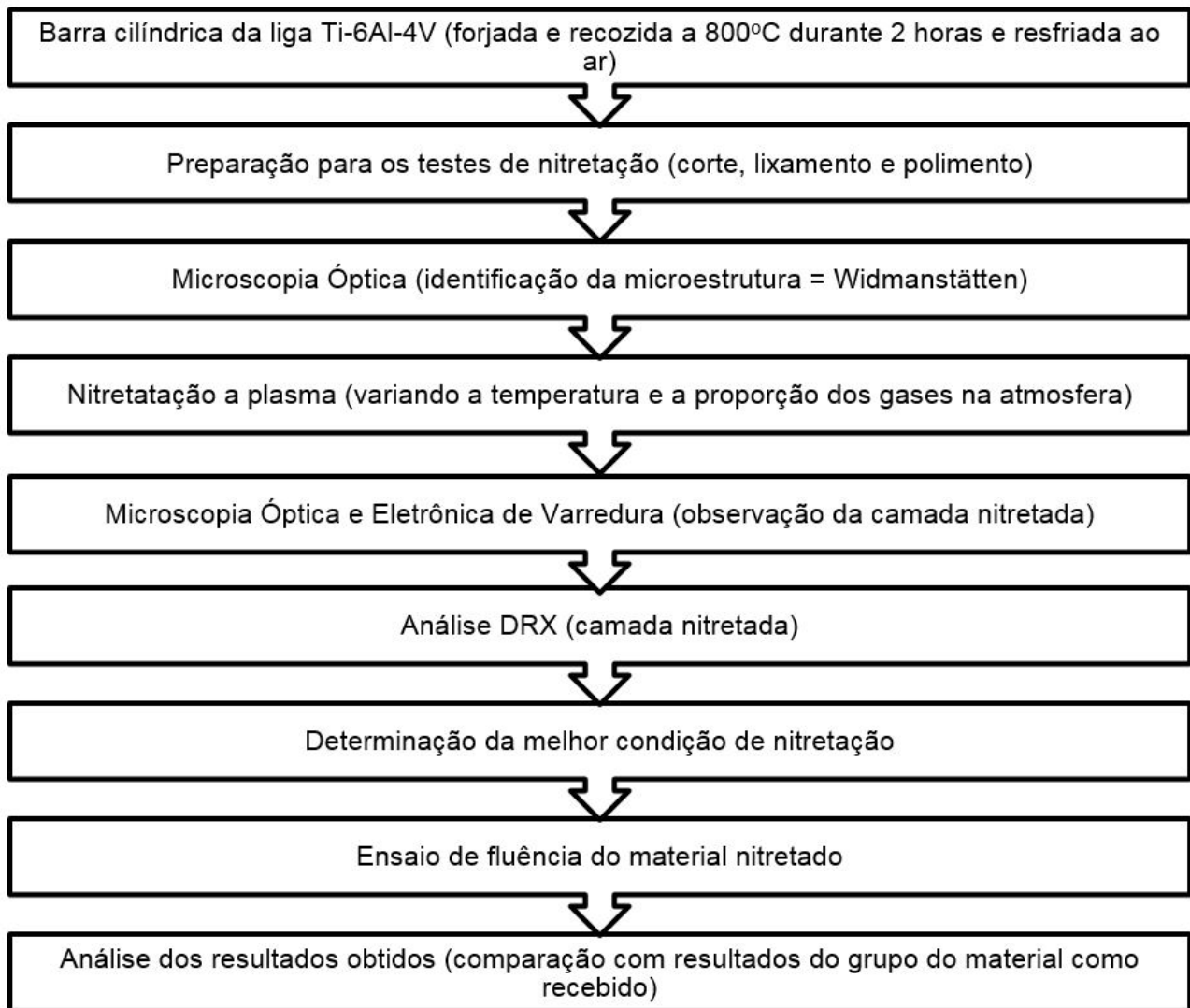


Figura 1. Fluxograma do processo para realização da nitretação e ensaio de fluência.



Figura 2. Reator utilizado para processamento de materiais por plasma.

Tabela 2. Composição dos gases para a nitretação das amostras

Ar (sccm)	H ₂ (sccm)	N ₂ (sccm)
50	3	50
25	3	75
75	3	25

alongamento do corpo de prova e das medidas de temperatura em períodos de tempo pré-determinados. Um transdutor diferencial variável linear (LVDT) Schlumberger D 6.50 foi utilizado para medir a deformação e dois termopares de Cromel-Alumel do tipo AWG24 foi utilizado para controle da temperatura. Os ensaios foram realizados a uma temperatura de 600 °C e tensão de 250 MPa a carga constante.

Análises metalográficas foram realizadas na seção transversal das amostras, preparadas seguindo os procedimentos usuais de lixamento e polimento e subsequentemente atacadas com um reagente contendo 5 ml de HNO₃, 3ml de HF e 100 ml de água destilada. Observações de microestrutura foram realizadas utilizando um microscópio óptico. Uma fina camada de ouro foi aplicada na superfície das amostras para evitar o carregamento de elétrons na superfície das amostras na câmera do microscópio eletrônico de varredura. A seção transversal das amostras foi examinada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) PHILIPS XL30 para a determinação da espessura da camada nitretada.

Um difratômetro Rigaku foi utilizado para as análises por difração de raios X (método convencional). Foi utilizado radiação $\text{CuK}\alpha$ (comprimento de onda de 0,1542 nm). A varredura das amostras foi realizada em uma faixa de ângulos 2θ entre 25 e 80° e passo de 0,02° e os picos resultantes da difração de raios X foram identificados utilizando o banco de dados das fichas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A microestrutura do material foi observada por microscopia óptica e identificada com uma microestrutura típica de Widmanstätten conforme é mostrado na Figura 3.

Observações no microscópio óptico das amostras nitretadas abaixo de 700 °C não revelaram a formação de nenhuma camada de nitreto, resultados semelhantes ao de outros autores [15,18]. Porém, as amostras nitretadas a 750°C com diferentes teores de 25, 50 e 75% de nitrogênio apresentaram diferentes cores de nitretos conforme é mostrado na Figura 4.

Segundo [24] é possível associar as cores deste tipo de nitreto e relacionando-as com a estequiometria da camada de TiN_x , o dourado indica um valor do padrão



Figura 3. Microscopia óptica do material com microestrutura Widmanstätten.

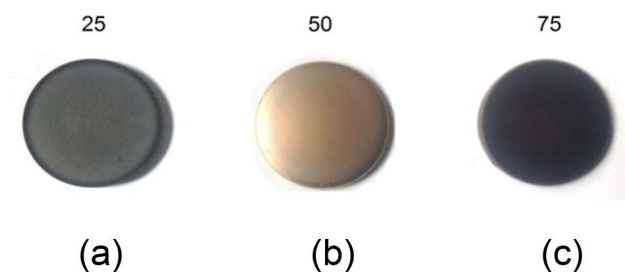


Figura 4. Fotografia das amostras nitretadas com diferentes teores de nitrogênio (a) com 25% (b) com 50% e (c) com 75% de nitrogênio na atmosfera nitretante.

estequiométrico, o cinza abaixo e o vermelho acima do valor estequiométrico.

A micrografia óptica da amostra nitretada por 4 horas a uma temperatura de 750 °C em uma atmosfera de 50% de N_2 é mostrado na Figura 5a e a micrografia do MEV na Figura 5b. A espessura da camada de nitretos obtida nesta amostra foi de aproximadamente 12 μm . A espessura das camadas produzidas com outros teores de nitrogênio foram estimadas em menos de 3 μm . Estes valores estão próximos dos encontrados na literatura [14, 15, 18].

A Figura 6 apresenta a análise por DRX realizada na amostra como recebida. Os padrões de difração coincidem com as fases α (JCPDS 44-1294) e β (JCPDS-44-1288), os mesmos identificados em [6, 15, 18, 25, 26].

Nota-se uma dificuldade em identificar, por difratometria de raios X, a presença da fase β nas ligas de titânio quando a fase α também está presente. O plano de reflexão mais intenso da fase β (110) tem posição coincidente a um plano de reflexão da fase α (002), mascarando o resultado. Como a quantidade de fase β na liga é relativamente pequena e as outras reflexões não coincidentes são de baixa intensidade, fica praticamente impossível garantir a presença da fase β somente pela análise por difração de raios X [27, 28].

A análise de DRX confirmou a presença da fase δ -TiN (JCPDS 38-1420) com estrutura cúbica de face centrada, a fase ϵ -Ti₂N (JCPDS 17-0386) com estrutura tetragonal [6, 15, 25, 29] e a fase VO (JCPDS 77-2173) com estrutura cúbica simples nas amostras nitretadas a 750 °C com teores de 25, 50 e 75% de N_2 . Devido a espessura da camada de nitretos na superfície ainda foi possível detectar as fases α e β da matriz. Rahman et al. [18] também observou os planos de difração (111) e (200) da fase δ -TiN, rica em nitrogênio, em temperaturas acima de 700 °C.

A presença do óxido de Vanádio pode ser explicada devido à presença de várias fontes de oxigênio, na composição da liga e também na camada de óxido formada na superfície à temperatura ambiente. Parte deste oxigênio pode ser removida fisicamente por pulverização catódica do plasma durante o processo, porém uma parte pode se difundir na superfície na temperatura de tratamento utilizada [24]. A presença dos óxidos de titânio e vanádio também foi relatada em [18, 26].

A Figura 7 a análise de DRX da amostra nitretada com 25% de nitrogênio. A reflexão (111) da fase Ti₂N é coincidente com a reflexão (110) da fase β . A reflexão (210) da fase Ti₂N é coincidente com a (002) da fase α . Os picos da fase TiN foram correspondentes aos planos de difração (111), (200), (220) e (311). A reflexão (222) da fase TiN é coincidente com o pico referente à reflexão (201) da fase α . Resultados similares foram encontrados nas amostras nitretadas em atmosfera contendo 50% e 75% de nitrogênio, como é mostrado nas Figuras 8, 9 respectivamente.

Uma redução de intensidade dos picos (100) e (101) da fase α na amostra nitretada com 50% de N_2 evidencia a formação da camada de nitretos com maior espessura comparada com as outras amostras nitretadas. Além disso,

uma maior concentração do nitreto estequiométrico TiN foi observada em comparação a intensidade relativa dos picos referentes às reflexões da fase Ti₂N.

Nas amostras nitretadas em atmosfera com 25 e 75% de N₂, o pico observado referente à reflexão (002) da fase Ti₂N é mais intenso do que na amostra com 50% de N₂. Uma

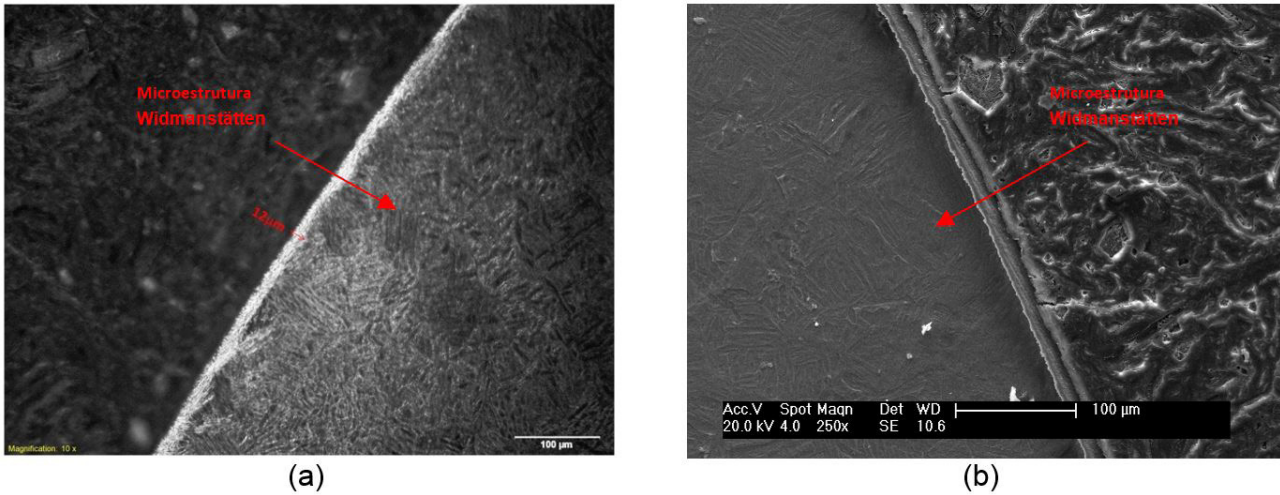


Figura 5. Micrografia da amostra de Ti-6Al-4V nitretada a plasma em uma atmosfera de 50% de N₂ (a) óptica em campo escuro (b) observada por microscopia eletrônica de varredura utilizando elétrons secundários.

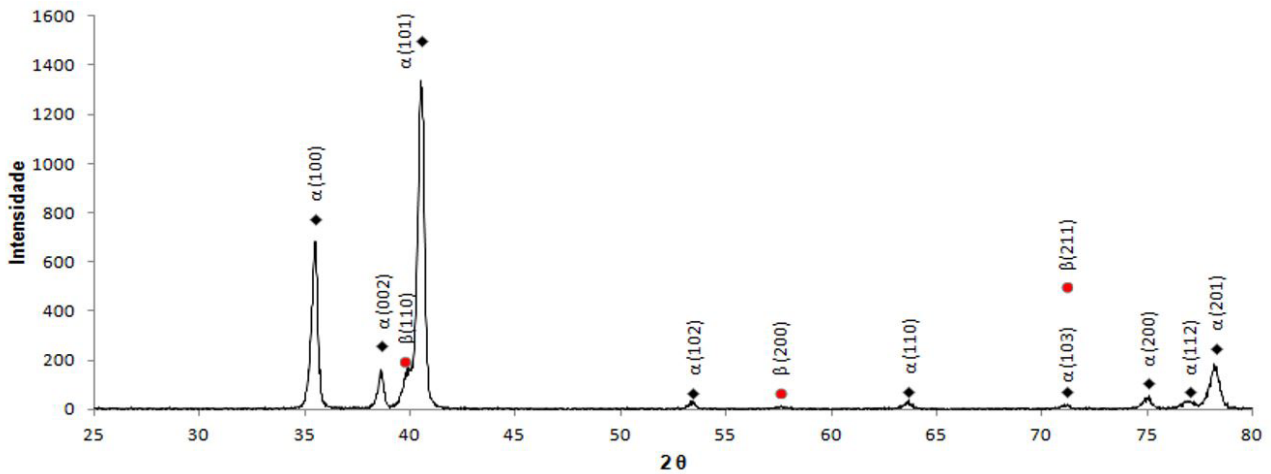


Figura 6. Difratograma de raios X da amostra como recebida.

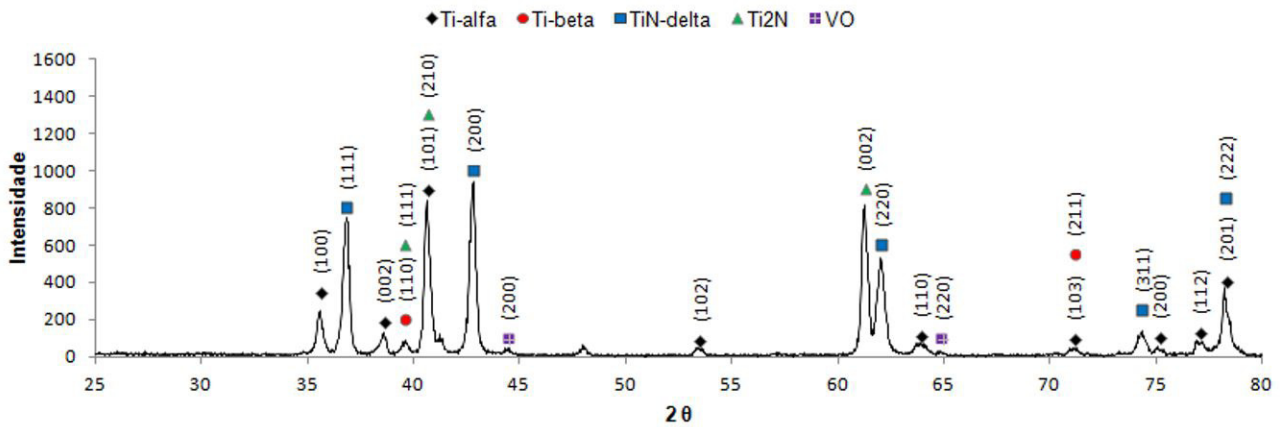


Figura 7. Difratograma de raios X da amostra tratada por nitretação a plasma em atmosfera com 25% de N₂.

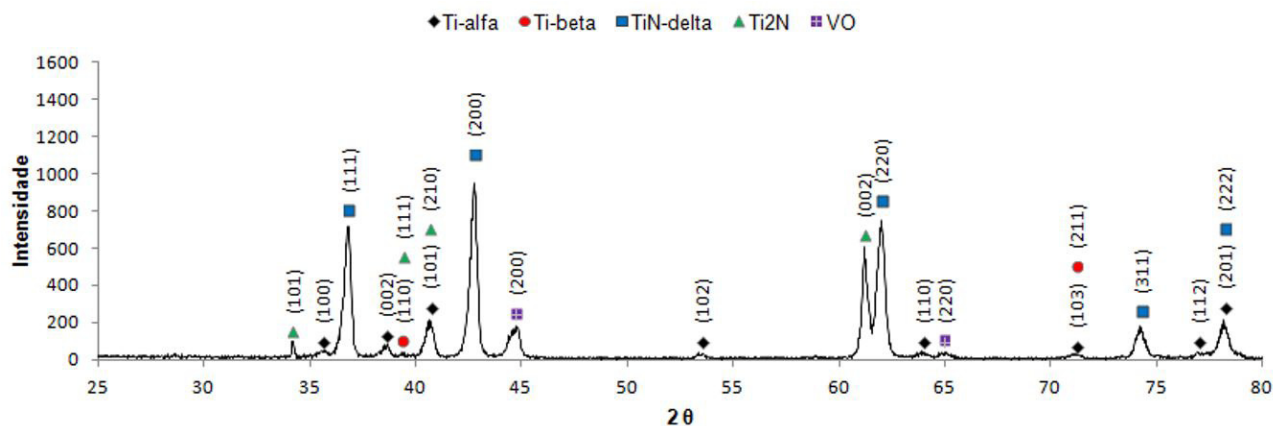


Figura 8. Difratoograma de raios X da amostra tratada por nitretação a plasma com atmosfera com 50% de N_2 .

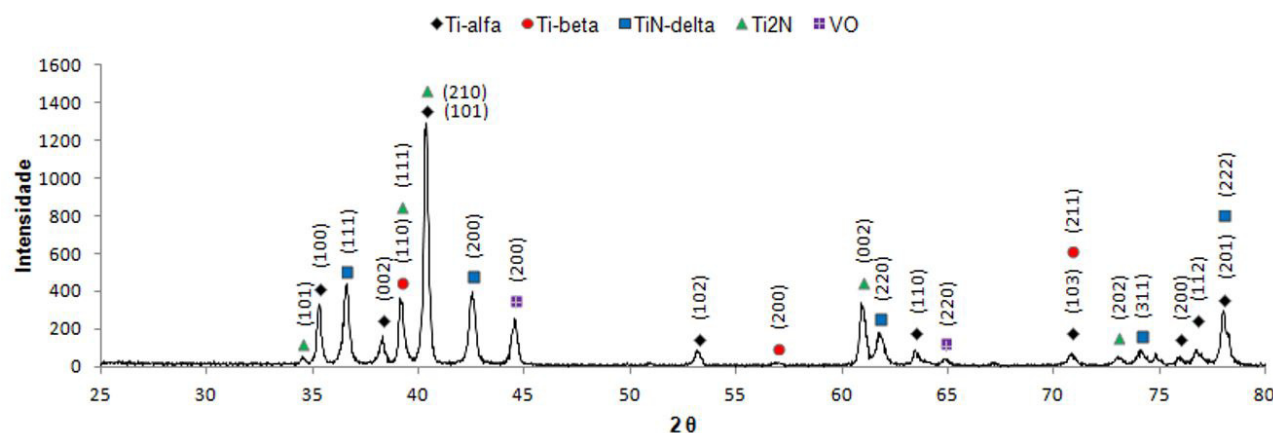


Figura 9. Difratoograma de raios X da amostra tratada por nitretação a plasma com atmosfera com 75% de N_2 .

maior intensidade do pico observado referente à reflexão (220) da fase TiN parece indicar uma quantidade maior deste composto na amostra, explicando a sua coloração dourada, típica deste nitreto. Somente na amostra nitretada com 75% de N_2 foi identificado o pico referente à reflexão (202) característico da fase Ti_2N .

Os padrões de difração mostram um enorme aumento na intensidade relativa do pico (002) do Ti_2N comparado com seus outros picos devido à alta temperatura de tratamento, o que indica que existe uma orientação cristalográfica preferencial para a camada de Ti_2N . Neste caso, os planos (002) da fase Ti_2N estão alinhados com a superfície [30,31].

A intensidade do pico referente à reflexão (002) da fase α permaneceu praticamente constante nas amostras nitretadas com diferentes teores de N_2 . Ao passo que a reflexão (100) da fase α diminui, sobretudo com o aumento do TiN. Isto é uma clara indicação da maior dificuldade para nitretação dos grãos da fase α dos planos basais paralelos à superfície. O coeficiente de difusão paralelo ao eixo a é conhecido maior do que para o eixo c [6]. O pico de maior intensidade relativa nas amostras nitretadas em

atmosfera com 25% e 50% de N_2 correspondem à reflexão (200) da fase δ -TiN, coerente com [5].

A amostra da liga Ti-6Al-4V com microestrutura de Widmanstätten e nitretada a plasma por 4 horas a uma temperatura de 750 °C em uma atmosfera de 50% de N_2 foi utilizada para o ensaio de fluência. A Figura 10 mostra a curva de fluência obtida a 600 °C e 250 MPa, correspondente à deformação verdadeira ϵ em função do tempo t.

Para se verificar o efeito da nitretação a plasma na resistência a fluência da liga Ti-6Al-4V foram realizadas comparações com os resultados de fluência obtidos da liga Ti-6Al-4V sem tratamento superficial nas mesmas condições de ensaio, a 600 °C e 250 MPa. A Figura 11 mostra as curvas experimentais comparativas entre os materiais com microestrutura Equiaxial e Widmanstätten sem nitretação [32] e com o material nitretado a plasma que possui microestrutura Widmanstätten.

Os resultados obtidos dos ensaios de fluência a 600 °C e 250 MPa são apresentados na Tabela 3. São mostrados os valores de tempo de fluência primária (t_p), taxa de fluência

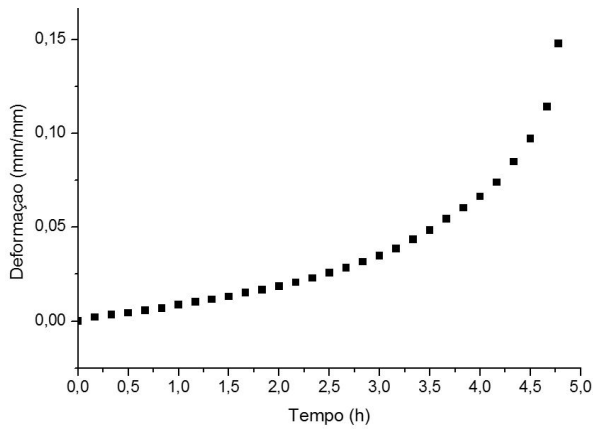


Figura 10. Curva de fluência da liga Ti-6Al-4V a 600 °C e 250 MPa com microestrutura Widmanstätten nitretada a plasma.

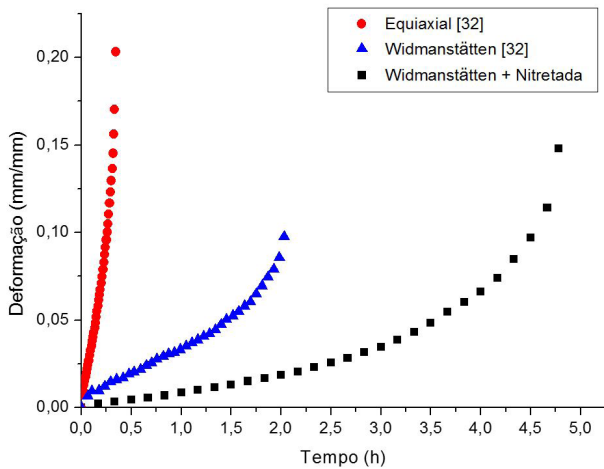


Figura 11. Curvas de fluência da liga Ti-6Al-4V a 600 °C e 250 MPa com microestrutura Equiaxial, Widmanstätten e Widmanstätten + nitretação a plasma.

secundária ($\dot{\epsilon}_s$), tempo final de fratura (t_f) e deformação de fratura (ϵ_f).

A redução da taxa de fluência secundária, indica uma menor velocidade de fluência, o aumento do tempo final do estágio primário indica um aumento na resistência à fluência da liga Ti-6Al-4V nitretada a plasma. Isto está relacionado ao endurecimento superficial da liga de Ti-6Al-4V pela nitretação a plasma. É um fato bem conhecido que o endurecimento superficial e soluções sólidas intersticiais aumentem a resistência à fluência em algumas ligas. O endurecimento superficial aumenta o tempo até a ruptura nos ensaios de fluência. Uma comparação entre os tempos finais de fluência

Tabela 3. Dados de fluência a 600 °C e 250 MPa da liga Ti-6Al-4V com microestrutura Equiaxial e Widmanstätten [32] e microestrutura Widmanstätten + nitretação a plasma

Condições	t_p (h)	$(\dot{\epsilon}_s)$ (1/h)	t_f (h)	(ϵ_f) (mm/mm)
Equiaxial	0,10	0,0797	1,23	0,1945
Widmanstätten	0,35	0,0304	2,03	0,0977
Widmanstätten + Nitretada	0,67	0,0113	4,78	0,1479

Tabela 4. Comparação do tempo final de fluência das condições investigadas

Condições	Relação
t_f Widmanstätten / t_f Equiaxial	1,65
t_f Widmanstätten + Nitretada / t_f Equiaxial	3,89
t_f Widmanstätten + Nitretada / t_f Widmanstätten	2,35

é mostrada na Tabela 4. A amostra nitretada tem maior resistência à fluência do que as amostras sem tratamento superficial, como pode ser observado.

4 CONCLUSÕES

Entre as condições da nitretação a plasma da liga Ti-6Al-4V estudada, a amostra nitretada durante 4 horas a 750 °C numa atmosfera contendo 50% de N_2 foi a que teve a maior espessura de camada de nitretos formada.

Em todas as condições de nitretação foram encontrados na análise de DRX a formação dos compostos ϵ -Ti₂N e δ -TiN. Além disso, há a presença de óxido de vanádio (VO) e também das fases α e β da amostra como recebida. A condição de nitretação em atmosfera de 50% de N_2 , apresentou maior formação do δ -TiN, composto de composição estequiométrica, confirmado pela coloração dourada da amostra.

O material nitretado nas condições escolhidas, uma atmosfera nitretante contendo 50% de N_2 na foi submetido ao ensaio de fluência em temperatura de 600 °C, na modalidade de carga constante a 250 MPa. O resultado foi um aumento na resistência à fluência quando comparado com a amostra não nitretada. Isto foi evidenciado tanto pela diminuição da taxa de fluência, como pelo aumento do tempo de ruptura do material. O aumento do tempo final do estágio primário, também indica um aumento na resistência à fluência do material com microestrutura Widmanstätten e nitretado a plasma.

REFERÊNCIAS

1 Boyer RR. An overview on the use of titanium in the aerospace industry. Materials Science and Engineering A. 1996;213(1-2):103-114. [http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093\(96\)10233-1](http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093(96)10233-1).

- 2 Dalton HR. Titanium demand and trends in the jet engine market. In: Conference Proceedings Titanium USA 2013; 2013 October 6-9; Las Vegas, USA. Northglenn: The International Titanium Association; 2013. p. 01-12.
- 3 International Titanium Association. Titanium: the infinite choice. Northglenn: International Titanium Association Education Committee; 2011 [acesso em 23 jul. 2014]. 24 p. Disponível em: <http://c.yimcdn.com/sites/www.titanium.org/resource/resmgr/Docs/TiUltimate.pdf>
- 4 Berberich F, Matz W, Kreissig U, Richter E, Schell N, Möller W. Structural characterisation of hardening of Ti–Al–V alloys after nitridation by plasma immersion ion implantation. *Applied Surface Science*. 2001;179(1-4):13-19. [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00256-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00256-2).
- 5 Gokul Lakshmi S, Arivuoli D, Ganguli B. Surface modification and characterisation of Ti–Al–V alloys. *Materials Chemistry and Physics*. 2002;76(2):187-190. [http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584\(01\)00517-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584(01)00517-X).
- 6 Fouquet V, Pichon L, Drouet M, Straboni A. Plasma assisted nitridation of Ti-6Al-4V. *Applied Surface Science*. 2004;221(1-4):248-258. [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00889-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00889-4).
- 7 Fouquet V, Pichon L, Straboni A, Drouet M. Nitridation of Ti6Al4V by PBI: study of the nitrogen diffusion and of the nitride growth mechanism. *Surface and Coatings Technology*. 2004;186(1-2):34-39. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.04.006>.
- 8 Ma S, Xu K, Jie W. Wear behavior of the surface of Ti–6Al–4V alloy modified by treating with a pulsed d.c. plasma-duplex process. *Surface and Coatings Technology*. 2004;185(2-3):205-209. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.11.028>.
- 9 Berberich F, Matz W, Richter E, Schell N, Kreißig U, Möller W. Structural mechanisms of the mechanical degradation of Ti–Al–V alloys: in situ study during annealing. *Surface and Coatings Technology*. 2000;128-129:450-454. [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00595-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00595-8).
- 10 Zhecheva A, Sha W, Malinov S, Long A. Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods. *Surface and Coatings Technology*. 2005;200(7):2192-2207. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.07.115>.
- 11 Roliński E. Surface properties of plasma-nitrided titanium alloys. *Materials Science and Engineering A*. 1989;108:37-44. [http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093\(89\)90404-8](http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093(89)90404-8).
- 12 Rolinski E, Sharp G, Cowgill DF, Peterman DJ. Ion nitriding of titanium alpha plus beta alloy for fusion reactor applications. *Journal of Nuclear Materials*. 1998;252(3):200-208. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3115\(97\)00325-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00325-5).
- 13 Farè S, Lecis N, Vedani M, Silipigni A, Favoino P. Properties of nitrided layers formed during plasma nitriding of commercially pure Ti and Ti–6Al–4V alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2012;206(8-9):2287-2292. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.10.006>.
- 14 Hosseini SR, Ahmadi A. Evaluation of the effects of plasma nitriding temperature and time on the characterisation of Ti 6Al 4V alloy. *Vacuum*. 2013;87:30-39. <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2012.06.008>.
- 15 Lima SC. Desenvolvimento de um sistema de nitretação a plasma e investigação da atmosfera na nitretação da liga Ti-6Al-4V [dissertação de mestrado]. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2010.
- 16 Raaif M, El-Hossary FM, Negm NZ, Khalil SM, Schaaf P. Surface treatment of Ti–6Al–4V alloy by rf plasma nitriding. *Journal of Physics Condensed Matter*. 2007;19(39):1-12. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/19/39/396003>.
- 17 Pohrel'yuk IM, Tkachuk O V., Proskurnyak R V. Corrosion behaviour of Ti-6Al-4V alloy with nitride coatings in simulated body fluids at 36 °C and 40 °C. *ISRN Corros*. 2013;2013:1-7. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/241830>.
- 18 Rahman M, Reid I, Duggan P, Dowling DP, Hughes G, Hashmi MSJ. Structural and tribological properties of the plasma nitrided Ti-alloy biomaterials: Influence of the treatment temperature. *Surface and Coatings Technology*. 2007;201(9-11):4865-4872. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.07.178>.
- 19 Tang J, Liu D, Tang C, Zhang X. Surface modification of Ti-6Al-4V alloy by cathode assiting discharge setup and conventional plasma nitriding methods. *Science China Technological Sciences*. 2013;56(8):1858-1864. <http://dx.doi.org/10.1007/s11431-013-5252-z>.
- 20 Mubarak Ali M, Ganesh Sundara Raman S, Pathak SD, Gnanamoorthy R. Influence of plasma nitriding on fretting wear behaviour of Ti–6Al–4V. *Tribology International*. 2010;43(1-2):152-160. <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2009.05.020>.
- 21 Sugahara T, Reis DAP, Moura C No, Barboza MJR, Perez EAC, Piorino F No, et al. The effect of widmanstätten and equiaxed microstructures of Ti-6Al-4V on the oxidation rate and creep behavior. *Materials Science Forum*. 2010;636-637:657-62. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.636-637.657>.

- 22 American Society For Testing Materials. ASTM B265-89: standard specification for titanium and titanium alloy strip, sheet, and plate. Philadelphia: ASTM; 1990. 6 p.
- 23 American Society For Testing Materials. ASTM E139-11: standard test methods for conducting creep, creep rupture, and stress rupture tests of metallic materials. Philadelphia: ASTM; 2011. 11 p.
- 24 Roquiny P, Bodart F, Terwagne G. Colour control of titanium nitride coatings produced by reactive magnetron sputtering at temperature less than 100 °C. *Surface and Coatings Technology*. 1999;116-119:278-283. [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00076-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00076-6).
- 25 Fernandes AC, Vaz F, Ariza E, Rocha LA, Ribeiro ARL, Vieira AC, et al. Tribocorrosion behaviour of plasma nitrided and plasma nitrided+oxidised Ti6Al4V alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2006;200(22-23):6218-6224. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.069>.
- 26 Silva SLR, Kerber LO, Amaral L, dos Santos CA. X-ray diffraction measurements of plasma-nitrided Ti-6Al-4V. *Surface and Coatings Technology*. 1999;116-119:342-346. [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00204-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00204-2).
- 27 Couto AA, Faldini SB, Almeida GFC, Sekeres TS, Kunioshi CT, Morcelli AE, et al. Caracterização microestrutural da liga Ti-6Al-4V comercial utilizada como biomaterial. In: *Anais do 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais*; 2006; Foz do Iguaçu, Brasil. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares; 2006. 17 p.
- 28 Almeida GFC. Caracterização microestrutural da Liga Ti-6Al-4V comercial utilizada como biomaterial [trabalho de conclusão de curso]. São Paulo: Universidade Presbiteriana Mackenzie; 2007.
- 29 Molarius JM. Ti-N phases formed by reactive ion plating. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 1985;3:2419-2425. <http://dx.doi.org/10.1116/1.572850>.
- 30 Brading HJ, Morton PH, Bell T, Earwaker LG. The structure and composition of plasma nitrided coatings on titanium. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 1992;66:230-236. [http://dx.doi.org/10.1016/0168-583X\(92\)96156-S](http://dx.doi.org/10.1016/0168-583X(92)96156-S).
- 31 Raveh A, Hansen PL, Avni R, Grill A. Microstructure and composition of plasma-nitrided Ti-6Al-4V layers. *Surface and Coatings Technology*. 1989;38:339-351. [http://dx.doi.org/10.1016/02578972\(89\)90095-9](http://dx.doi.org/10.1016/02578972(89)90095-9).
- 32 Brigunte LANS. Estudo de tratamento térmico e recobrimento como forma de barreira térmica sobre o comportamento em fluência da liga Ti-6Al-4V [dissertação de mestrado]. São José dos Campos: Instituto Tecnológico de Aeronáutica; 2011.

Recebido em: 7 Jan. 2016

Aceito em: 18 Maio 2016