

IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA DE MATERIAIS AVANÇADOS

**RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
(PIBIC/CNPq/INPE)**

Maria Luiza Rinaldi de Souza (UBC – Universidade Braz Cubas, Bolsista PIBIC/CNPq)

mlrinaldis@hotmail.com

Prof. Dr. Bruno Bacci Fernandes (LAP/INPE; Universidade Braz Cubas, Orientador)

baccicss@gmail.com

COLABORADORES

Dr. Rogério Moraes Oliveira (LAP/INPE, Colaborador, rogerio@plasma.inpe.br)

Dr. Mario Ueda (LAP/INPE, Colaborador, ueda@plasma.inpe.br)

Prof. Dr. Alfeu Saraiva Ramos (UNIFAL, Colaborador, alfeu_amos@hotmail.com)

Dr. Stephan Mändl (IOM)

Julho de 2017

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me capacitado e proporcionado saúde e força para superar as dificuldades.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais pela oportunidade de estudos através do programa institucional de bolsa de iniciação científica do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq/PIBIC e também pela utilização de suas instalações e equipamentos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Bruno Bacci Fernandes, pelo suporte no pouco tempo que lhe coube, pelas suas correções e incentivos.

A Universidade Braz Cubas, seu corpo docente, direção e administração que oportunizaram a janela para novas experiências e conhecimentos.

A minha família e amigos por todo apoio e compreensão.

SUMÁRIO

RESUMO	1
ABSTRACT	2
1. INTRODUÇÃO	3
2. MATERIAIS E MÉTODOS	6
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	7
Figura 3.1. Perfis <i>SIMS</i> das ligas Ti-6Al-4V.	7
Figura 3.2. Perfis <i>SIMS</i> das ligas : Ti-Si-B	8
Figura 3.3. Teste de desgaste, (a) Ti-6Al-4V não tratada, (b) liga de Ti-6Al-4V tratada por HTPIII e (c) liga de Ti-16Si-4B não tratada.	9
Figura 3.4. Trilhas de desgaste, utilizando 100 mN de carga na superfície da liga de Ti-6Al-4V: (a) não tratada e (b) tratada.	11
Figura 3.5. Os perfis de dureza de ligas de titânio: (a) Ti-6Al-4V, (b), Ti-Si-B.	12
Figura 3.6. Indentações de nanofadiga das ligas de Ti-6Al-4V: (a) não tratada (88.000 ciclos de 200 mN) e (b) tratadas (300 ciclos de 300 mN).	13
Figura 3.7. Indentações de nanofadiga da liga Ti- 16Si -4B : (a) não tratada - 300 ciclos e (b) tratada com 3.000 ciclos.	14
Figura 3.8. (a), (b), (c) Análise de profundidades de nanofadiga (200 mN).	16
4.CONCLUSÕES	18
5. AGRADECIMENTOS	18
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	18

RESUMO

O presente relatório tem como objetivo geral desenvolver e estudar materiais avançados, especificamente as ligas de titânio, que, por serem leves e capazes de suportar altas temperaturas com atrito ou oxidação, são muito utilizadas nos meios industriais, espaciais e aeronáuticos. Através de tratamentos é possível alcançar melhorias em suas propriedades, apresentando novas estruturas com características superiores. Este trabalho relata a nanocaracterização de ligas de Ti-6Al-4V comerciais e ligas de Ti-Si-B sinterizadas após o tratamento de superfície por implantação iônica por imersão em plasma de altas temperaturas (3IPAT) através da inserção de nitrogênio, com a finalidade de investigar a fadiga, além da dureza e propriedades de desgaste. Os resultados mostram que a 3IPAT é um método eficaz para a melhoria das propriedades mecânicas e tribológicas nas ligas de Ti-6Al-4V comercial, no entanto, temperaturas mais elevadas são necessárias para produzir o mesmo ganho em ligas de Ti-Si-B sinterizadas. Para a amostra de Ti-6Al-4V após 3IPAT, as experiências de SIMS identificam uma camada rica em nitrogênio com uma espessura de cerca de 1 μm . As amostras não tratadas mostram um sinal de nitrogênio pouco visível abaixo do óxido da superfície, indicando uma grande captação e retenção de nitrogênio durante o processo de 3IPAT. Ambas as ligas tratadas com 3IPAT apresentaram maior dureza e resistência ao desgaste, mas, surpreendentemente, menor resistência à fadiga.

Palavras-Chave: *Implantação iônica por imersão em plasma, titânio, propriedades tribológicas.*

ABSTRACT

The purpose of this report is to develop and study advanced materials, specifically titanium alloys, which are light and able to withstand high temperatures with friction or oxidation and are widely used in industrial, space and aeronautical environments. Through treatments it is possible to achieve improvements in its properties, presenting new structures with superior characteristics. This work reports the nanocaracterization of commercial Ti-6Al-4V alloys and sintered Ti-Si-B alloys after the surface treatment by ion implantation by immersion in high temperature plasma (3IPAT) through the insertion of nitrogen, for the purpose To investigate fatigue, in addition to hardness and wear properties. The results show that 3IPAT is an effective method for improving mechanical and tribological properties in commercial Ti-6Al-4V alloys, however, higher temperatures are required to produce the same gain in sintered Ti-Si-B alloys . For the Ti-6Al-4V sample after 3IPAT, the SIMS experiments identify a nitrogen-rich layer having a thickness of about 1 μm . The untreated samples show a slightly visible nitrogen signal below the surface oxide, indicating a large uptake and retention of nitrogen during the 3IPAT process. Both alloys treated with 3IPAT presented higher hardness and wear resistance, but, surprisingly, less resistance to fatigue.

Keywords: *Plasma immersion ion implantation, titanium, tribological properties.*

1- INTRODUÇÃO

Por serem leves, capazes de suportar altas temperaturas com atrito ou oxidação, os materiais avançados são muito utilizados no meio industrial, espacial e aeronáutico. Através de tratamentos é possível alcançar melhorias em suas propriedades, apresentando novas estruturas com características superiores. Pesquisadores vêm estudando os materiais avançados com muita intensidade, tais como o aço inoxidável, metais refratários e suas ligas, e superligas, visando a melhoria de qualidade desses elementos, já que são aplicados nas indústrias aeroespaciais, na elaboração de motores, mísseis e foguetes [1]. A opção por uma tecnologia de modificação de superfície mais adequada depende de alguns fatores, tais como: o tipo de aplicação ao qual o material se destina; tempo e temperatura de processamento; pressão do gás de trabalho; custos, dentre outros [2]. Além disso, ligas resistentes a altas temperaturas devem combinar dois requisitos principais quando ciclos térmicos são aplicados: uma baixa taxa de crescimento do óxido e uma adesão adequada do óxido [3].

As ligas de titânio são classificadas de acordo com a concentração de elementos de liga adicionados para modificar sua microestrutura e propriedades mecânicas. O titânio existe em duas formas cristalográficas. Em temperatura ambiente, o titânio não ligado (comercialmente puro) tem estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) e estrutura cristalina denominada fase alfa (α). A 883 °C ocorre a transição de hexagonal compacta para estrutura cúbica de corpo centrado (C), conhecida como fase beta (β). A microestrutura do titânio não ligado recozido é alfa acicular, a presença desta microestrutura indica que o material foi aquecido a temperatura acima de beta [4]. O Ti-6Al-4V comercial é mais conhecido por ter uma estrutura cristalina hexagonal compacta (fase alfa) e um corpo cúbico cúbico (beta) presente na sua microestrutura à temperatura ambiente, combinando resistência e resistência à corrosão e formabilidade com usinabilidade [5].

O titânio é muito vantajoso por possuir boa resistência mecânica a tração (900 à 1200 MPa), boa resistência a corrosão, boa resistência a fadiga, baixa condutividade térmica, baixa densidade e alta razão E/m (módulo de elasticidade/massa). Tais ligas permitem o projeto de estruturas leves e resistentes, que tenham capacidade de trabalho numa faixa de temperaturas - 150 a 600°C. Porém, essas ligas também têm algumas desvantagens, como suas pobres propriedades tribológicas, por apresentarem altos coeficientes de atrito, elevadas taxas de desgaste e baixa lubrificação durante seus movimentos e contatos com superfícies sólidas [6].

Para reverter essas desvantagens, com o intuito de melhorar as características superficiais do titânio sem alterar suas propriedades em massa, existe uma técnica muito eficaz, a implantação iônica por imersão em plasma (3IP), que permite a transferência de processos laboratoriais para aplicações industriais. Essa técnica de modificação de superfícies é muito promissora, especialmente por possuir características tridimensionais, ou seja, permite o tratamento da totalidade de superfícies, e, por mais complexo que seja, é possível tratar toda a exterioridade da peça [7, 8]. O procedimento modifica as propriedades do material através da geração e bombardeamento de íons em uma câmara de vácuo [6], o processo é realizado através da formação de plasma, que deve ser em baixa pressão, gerado pela ionização do gás de nitrogênio por uma descarga luminescente. Logo após sofre a aplicação de pulsos elétricos de alta tensão com voltagens geralmente negativas (2 – 300 kV), resultando na implantação de íons positivos na superfície do material. As melhorias mais significativas foram obtidas por uma técnica alternativa, a implantação iônica por imersão em plasma em alta temperatura (3IPAT), que facilita ainda mais a alteração das propriedades do material [9]. Através desse tratamento pode-se obter camadas superficiais com diferentes espessuras e composições químicas, aumentando a resistência a corrosão, diminuindo o desgaste e o coeficiente de atrito, e, conseqüentemente elevando a vida útil do material [10]. O controle de temperatura independente é uma vantagem, uma vez que o aquecimento simultâneo do substrato é crucial para o tratamento de ligas de Ti para promover a difusão dos íons implantados [11]. Por exemplo, a liga de Ti-6Al-4V tratada a 800-900°C apresentou uma profundidade de nitrogênio implantado acima de 1 µm [12, 13], enquanto que apenas algumas centenas de nanômetros é obtida usando 3IP convencional. As melhorias mais importantes na superfície da liga Ti-6Al-4V obtido por 3IPAT leva a uma camada implantada modificada com espessuras atingindo até 20 µm, em que o substrato foi aquecido até 800°C com a ajuda de bombardeamento de elétrons [14-16]. No que diz respeito as ligas de Ti-Si-B, meios de produção têm sido estudados de forma a aumentar as temperaturas de trabalho finais para ligas de titânio [17-23].

Enquanto alta dureza e resistência ao desgaste são comumente desejadas, considerações mais complexas têm que ser levadas em conta para ambientes complicados: superfícies demasiadas frágeis são supostamente para ser evitado para prevenir falhas catastróficas, posteriormente aumentando o desgaste abrasivo do terceiro corpo, enquanto superfícies muito dúcteis são propensas ao desgaste excessivo, prolongado. Um problema ainda mais complexo é o comportamento o de fadiga de longo prazo sob condições de carregamento sustentados abaixo do limite de elasticidade sob condições individuais de carregamentos instantâneos. Como teste experimental convencional e uma subseqüente análise

concebida para experiências de fadiga de grandes quantidades de materiais não são aplicáveis como (i) a carga máxima deve situar-se dentro da camada superficial modificada e (ii) a escala de comprimento típico é inferior a 100 mm, [24-28].

Assim, novas abordagens e desenvolvimentos de técnicas alternativas têm sido utilizados. Investigação do comportamento de fadiga, por exemplo, é crucial para construir uma relação entre os testes em escala nano e testes de fadiga convencional [29]. Neste trabalho, os testes de nanoindentação foram empregados para estudar as propriedades de fadiga mecânicas de ligas de titânio sinterizadas (Ti-Si-B) e comercial (Ti-6Al-4V) com superfície modificada por 3IPAT. Os resultados obtidos após o tratamento com plasma estão correlacionados com ensaios de desgaste de pistão e perfis de profundidade elementares obtidos por espectroscopia de massa de íons secundários (SIMS).

2- MATERIAIS E MÉTODOS.

Foram utilizados pós elementares de alta pureza - Ti (99,9% em peso, esférico), Si (99,999% em peso, irregular), e B (99,5% em peso, angular) - para preparar quatro misturas iniciais de pós: Ti-5,5Si-20,5B, Ti-7,5Si-22,5B, Ti-16Si-4B e Ti-18Si-6B (at.%). Os mesmos foram levados a cabo para o processo de moagem, realizado em temperatura ambiente através de um moinho de bolas planetário Fritsch com atmosfera de argônio, reduzindo assim a contaminação atmosférica e/ou uma ignição espontânea, com velocidade de 240-300 RPM, uma proporção em peso bola-pó de 10:1, de frascos de aço inoxidável (225 ml) e esferas. Os pós foram prensados uniaxialmente durante 2 minutos a 110 MPa e isostaticamente durante 1 minuto a 300 MPa em temperatura ambiente. Em seguida, os compactados verdes foram prensados a quente com 30 MPa a 1100°C por 20 minutos em atmosfera de argônio.

Antes do tratamento de 3IPAT, as amostras foram lixadas em papéis de SiC e polidas com sílica coloidal. Discos de amostras de Ti-6Al-4V de 15 mm de diâmetro e 3 mm de espessura foram lixados, polidos e limpos em ultrassom com álcool isopropílico. Cada amostra da liga de titânio foi ligada a um fio de tungstênio, que foi fixado a uma haste de aço inoxidável que faz o papel de ânodo de descarga. Essa montagem foi polarizada positivamente a +700 Vcc em relação à parede da câmara ligada a terra e, ao mesmo tempo, por pulsos negativos de alta tensão -7 kV (largura de 30 μ s e taxa de repetição de 400 Hz). Esse processo foi realizado no ambiente de vácuo, em atmosfera de nitrogênio a uma pressão de trabalho de 10^{-3} Torr durante 60 minutos. Um cátodo de óxido termiônico gera elétrons primários para inflamar a descarga luminescente e aquecer o substrato até 800°C. A implantação de íons de nitrogênio ocorre quando os altos pulsos de tensão negativa são aplicados.

A profundidade de nitrogênio implantado nas ligas de Ti foi medida utilizando espectrometria de massa de tempo-de-vôo de íons secundários. A espessura das regiões contendo nitrogênio foi estimada a partir do tempo de pulverização medindo a profundidade das crateras e assumindo uma taxa de pulverização linear dentro das mesmas. As avaliações tribológicas das superfícies da amostra foram realizadas com um tribômetro CSM com medições do coeficiente de atrito a seco, realizada no modo oscilante. Essa técnica foi realizada com parâmetros de carga de 1N, com uma esfera de alumina com diâmetro de 4,76 mm, velocidade máxima de 10 cm/s e comprimento de 2 mm no total das trilhas.

Após o teste de desgaste foram examinadas as superfícies através do MEV no modo detector de elétrons secundários. Em seguida mediu-se a rugosidade da superfície com um perfilômetro óptico e utilizou-se a nanoindentação dinâmica para a caracterização da superfície. Nesta configuração, o aumento da carga é parado por um período de tempo de 3 segundos, onde a tensão para o elemento piezoelétrico é sobreposto com uma oscilação sinusoidal. O instrumento empregado para medir a dureza do material foi um penetrador piramidal Berkovich de três lados, por meio de 10 medições individuais, para assim obter a média.

Realizou-se testes de nanofadiga com o mesmo equipamento de nanoindentação, no entanto, com um penetrador de diamante esférico com raio de ponta de 10 micrometros. As amostras foram submetidas a testes de contatos cíclicos, com cargas máximas de 100-750 mN e cargas mínimas de 1,0-7,5 mN, respectivamente. Devido às limitações de software, somente um máximo de 300 ciclos são permitidos sem o indenter deixar a superfície, por isso um maior número de ciclos foram realizados na mesma posição, repetindo esta experiência de 300 ciclos várias vezes. Por fim, procedeu as experiências de nanodesgaste com a ponta de indentação esférica com cargas de 10, 50 e 100 mN, que fez trilhas de 80 micrometros de comprimento.

3- RESULTADOS E DISCUSSÕES

A técnica de espectrometria de massa de tempo-de-vôo de íons secundários (SIMS) identificou uma camada rica de nitrogênio com espessura de cerca de 1 μm na amostra do Ti-6Al-4V após a 3IPAT (Figura 3.1).

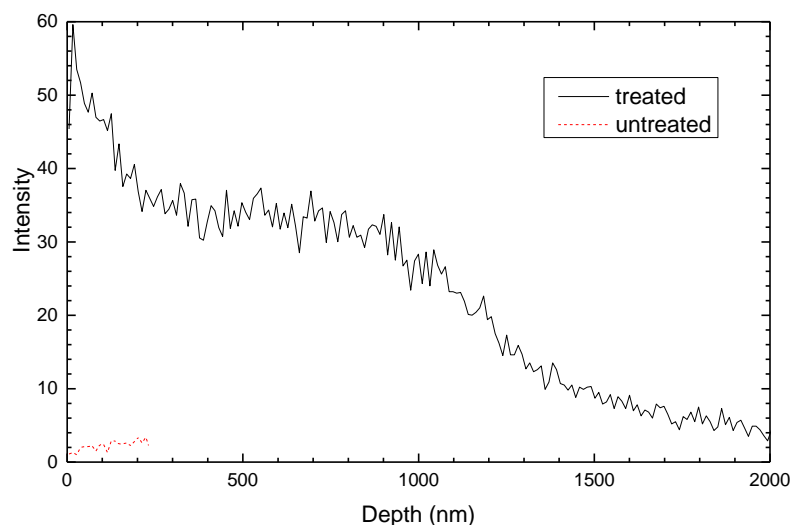


Figura 3.1. Perfis SIMS das ligas Ti-6Al-4V.

As amostras não tratadas (Ti-Si-B) apresentaram pouco nitrogênio abaixo da superfície de óxido, o que indica a absorção e retenção de nitrogênio durante o processo de 3IPAT. Depois da implantação iônica o material ficou com cerca de 30 – 50% de nitrogênio em sua superfície [30]. Além do nitreto, pôde ser observada uma “cauda de difusão” com nitrogênio (Figura 3.2). Na região mais superficial, existe bastante nitrogênio implantado que acaba formando novas fases.

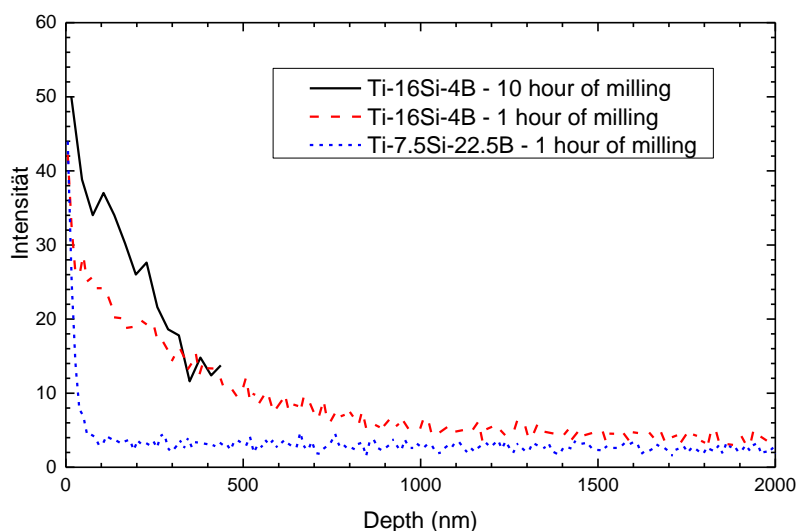
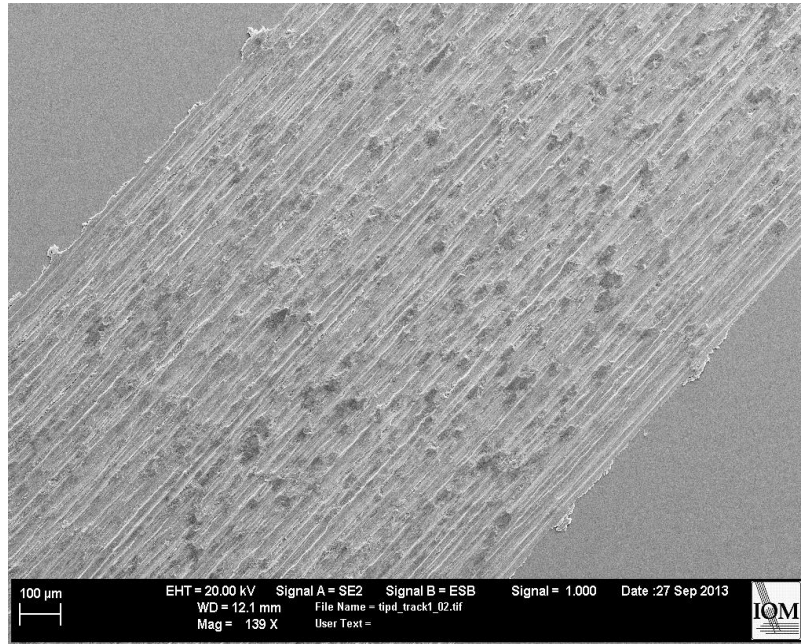


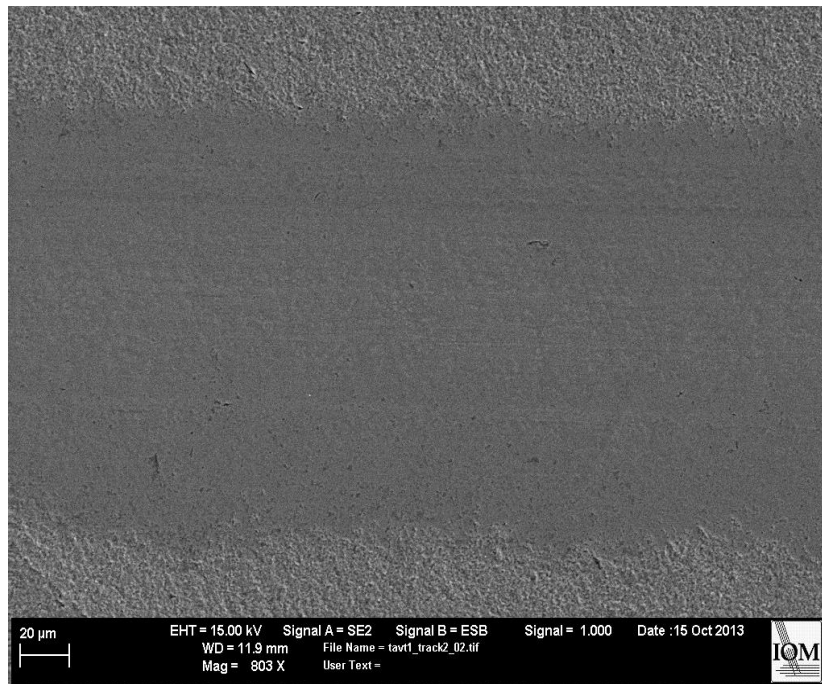
Figura 3.2. Perfis SIMS das ligas Ti-Si-B.

Com a implantação de nitrogênio, as propriedades tribológicas do material foram alteradas. Tanto nas ligas comerciais de Ti-6Al-4V, quanto nas ligas sinterizadas de Ti-Si-B, observou-se melhorias, porém, no Ti-6Al-4V resultou em melhorias mais significativas.

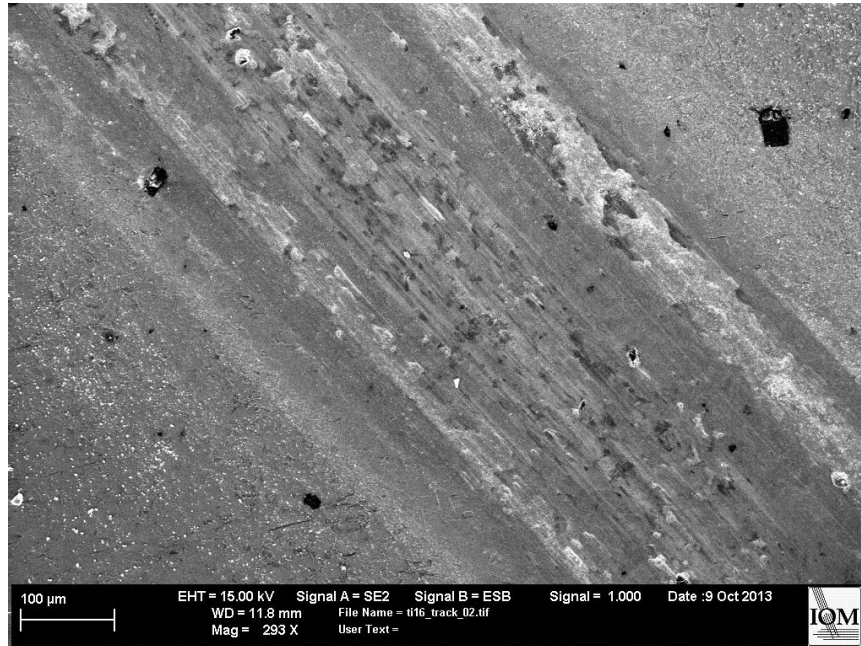
Trabalho recentemente publicado indica que ocorre a transição para uma fratura frágil induzida por deformação, embora em um nível absoluto inferior, já que a dureza superficial é aumentada após a nitretação [31]. Identificou-se na liga comercial não tratada uma mistura de mecanismos de desgaste abrasivo e adesivo, enquanto na liga tratada, apenas desgaste por abrasão (figura 3.3). Após a nitretação, a dureza superficial desse material foi aumentada. Com o teste de desgaste e implantação de nitrogênio, o MEV permitiu a visualização dos desgastes, abrasivo e adesivo na liga Ti-16Si-4B.



(a)



(b)

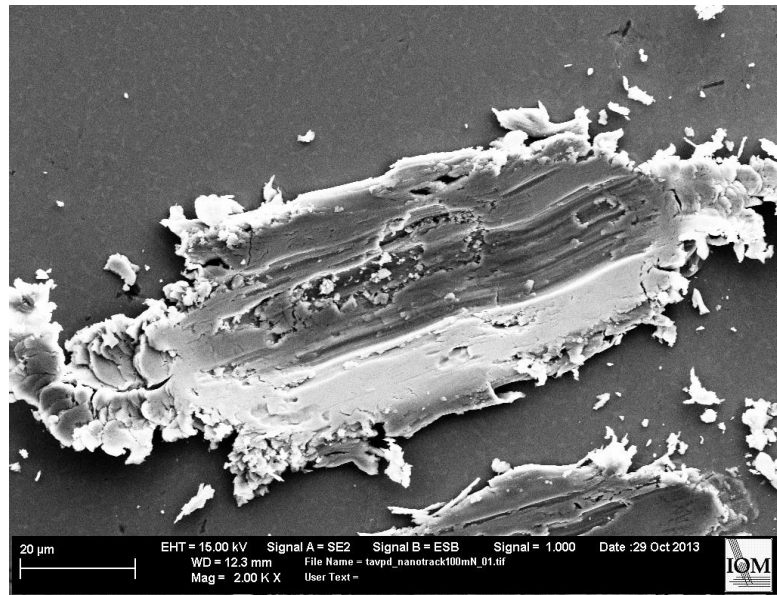


(c)

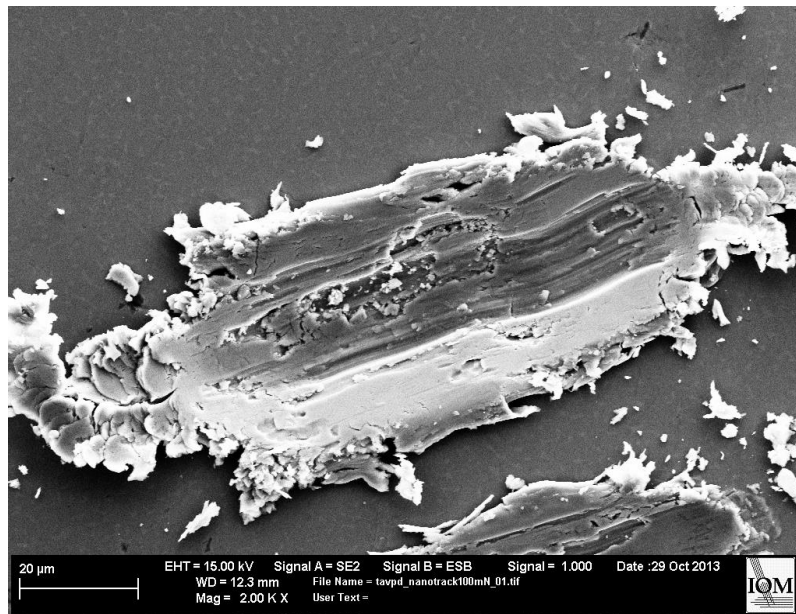
Figura 3.3. Teste de desgaste, (a) Ti-6Al-4V não tratada, (b) liga de Ti-6Al-4V tratada por HTPIII e (c) liga de Ti-16Si-4B não tratada.

Através da perfilometria óptica foi possível observar que a rugosidade para a liga de Ti-6Al-4V, após a implantação de nitrogênio, aumentou de 40 nm para 220 nm. Já para as ligas de Ti-Si-B, que apresentam maior rugosidade na condição de não tratada, de 110 nm aumentou para cerca de 160 nm.

As experiências de nanodesgaste realizadas com uma ponta de diamante, confirmaram que o tratamento de 3IPAT aumentou a resistência ao desgaste na superfície do Ti-6Al-4V (Figura 3.4).



(a)

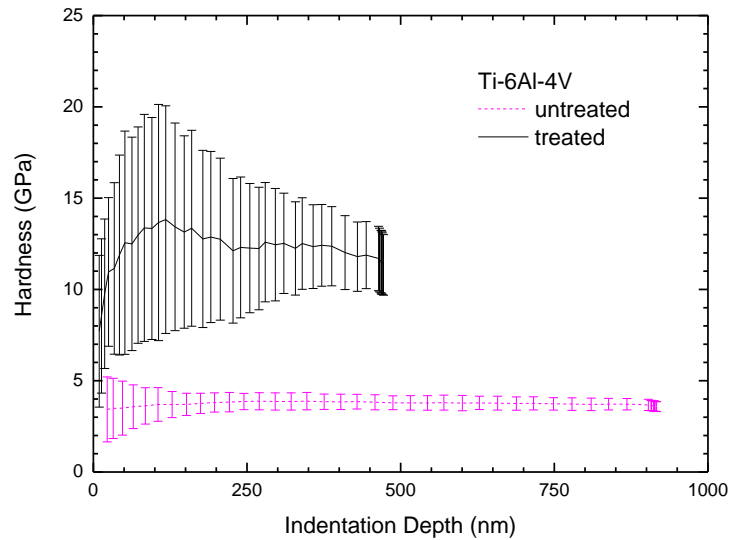


(b)

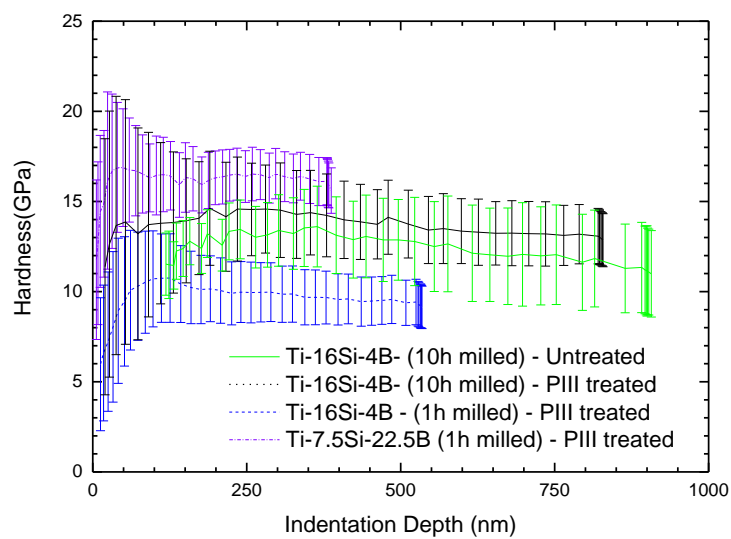
Figura 3.4. Trilhas de desgaste, utilizando 100 mN de carga na superfície da liga de Ti-6Al-4V: (a) não tratada e (b) tratada.

Nas cargas de 10 mN a trilha de desgaste não pôde ser identificada na superfície tratada através da realização do MEV, visto que a remoção do material é muito pequena. Enquanto que na amostra tratada com carga de 100 mN uma faixa clara é observada. Tanto o 3IPAT como a adoção de ligas Ti-Si-B melhoram as resistências à deformação plástica e ao

desgaste nessa baixa carga de teste. A implantação de nitrogênio na liga comercial aumentou três vezes a sua dureza (Figura 3.5), isso prova a presença de uma fase de nitreto na superfície do material. Já as ligas sinterizadas não obtiveram nenhum aumento significativo.



(a)

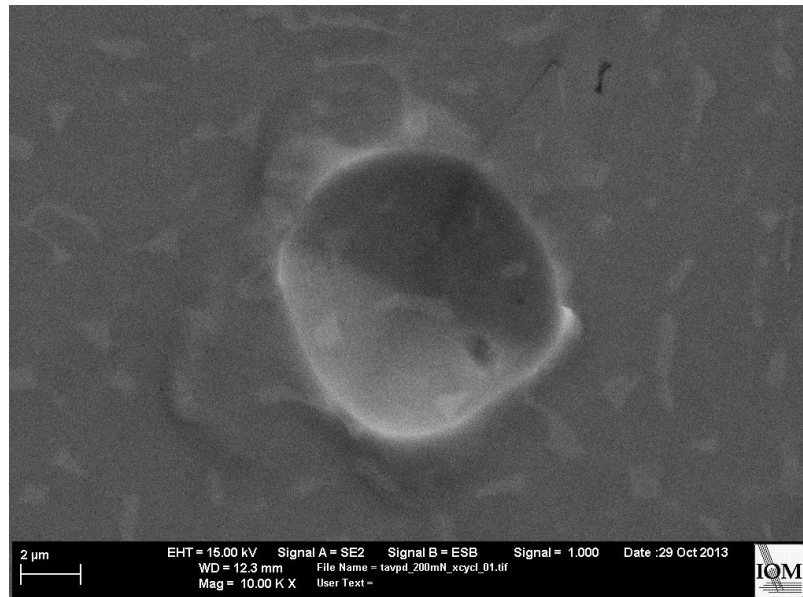


(b)

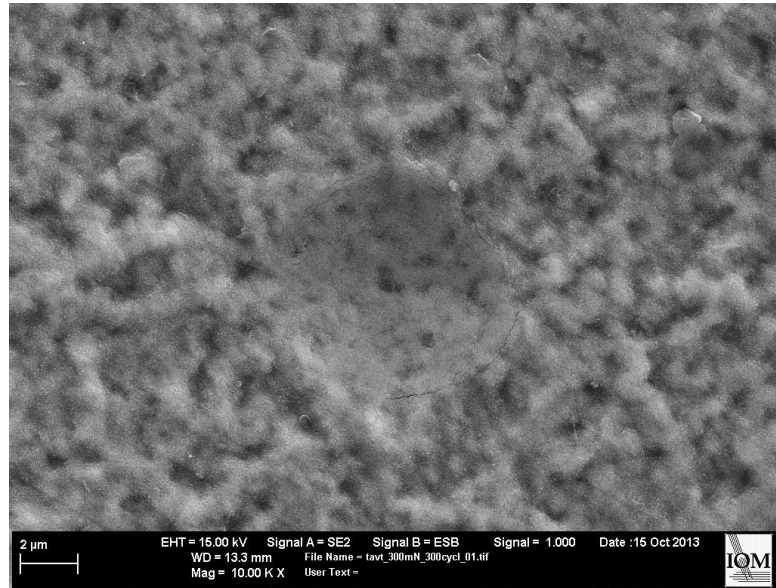
Figura 3.5. Os perfis de dureza de ligas de titânio: (a) Ti-6Al-4V, (b), Ti-Si-B.

A nanoindentação foi desenvolvida para possibilitar medições mecânicas de filmes finos até mesmo em superfícies complexas. Esta técnica examina as cargas e os deslocamentos de uma ponta pressionada contra a superfície dos materiais de interesse. Ao correlacionar os

resultados experimentais e computacionais, a nanoindentação torna-se um procedimento rápido e não-destrutivo desde que determinada a resposta de tensão-deformação de um dado filme fino. Em nanoindentação de materiais sólidos, a formação de trincas circulares é favorecida por tensões radiais positivas que são reduzidas pelo descarregamento. As tensões radiais tornam-se mais compressivas no descarregamento, porém, elas são inicialmente mais elevadas do que as tensões circunferenciais produzindo condições para a nucleação e crescimento inicial de trincas circulares [32]. Nos experimentos de fadiga nos materiais com cargas mais baixas que 200 mN não foram observadas trincas ou efeitos de deformação (15.000 ciclos na superfície Ti-6Al-4V). Mais ciclos são necessários para permitir a observação de fragmentação e desprendimento com tais baixos níveis de carga. Já na superfície tratada apresentou-se trincas em cargas de 300 mN com 300 ciclos (Figura 3.6). A fragilização da região de superfície devido à transformação de fase induzida de nitrogênio pode ser a origem deste comportamento [10].



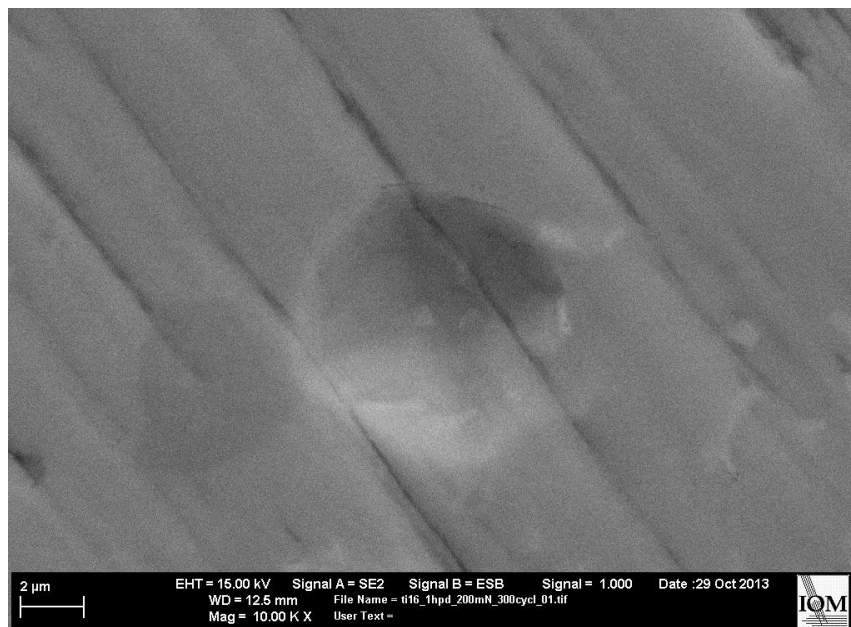
(a)



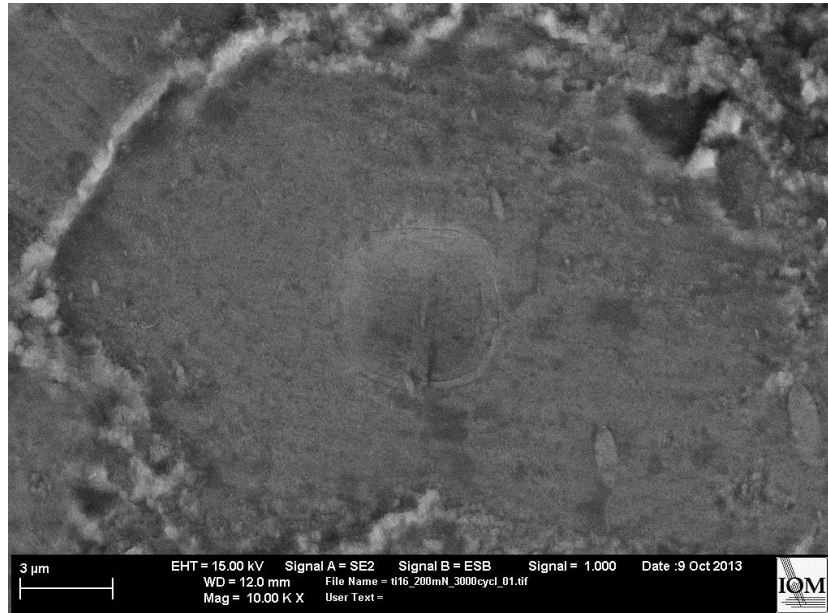
(b)

Figura 3.6. Indentações de nanofadiga das ligas de Ti-6Al-4V: (a) não tratada (88.000 ciclos de 200 mN) e (b) tratadas (300 ciclos de 300 mN).

Para o Ti-16Si-4B não tratado e tratado, trincas radiais são observadas em experiências de nanofadiga com cargas de 200 mN e 3.000 ciclos (Figura 3.7).



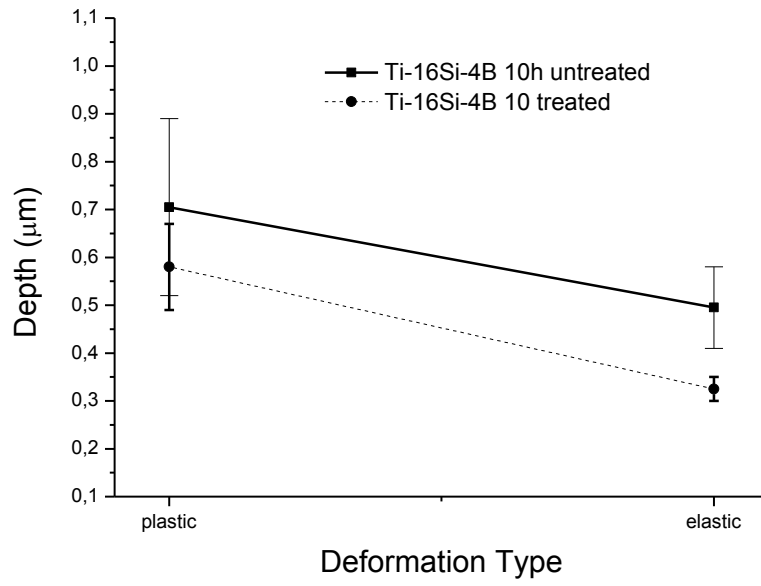
(a)



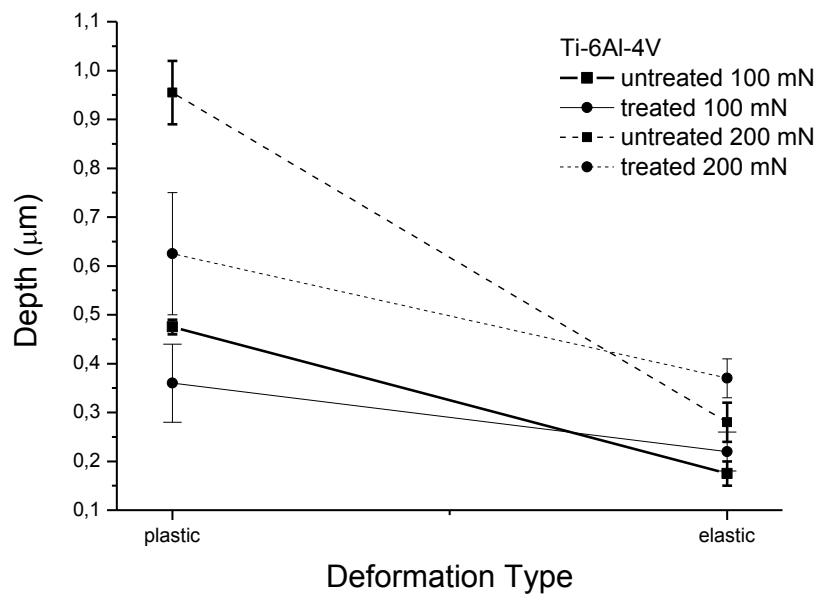
(b)

Figura 3.7. Indentações de nanofadiga da liga Ti- 16Si -4B : (a) não tratada - 300 ciclos e (b) tratada com 3.000 ciclos.

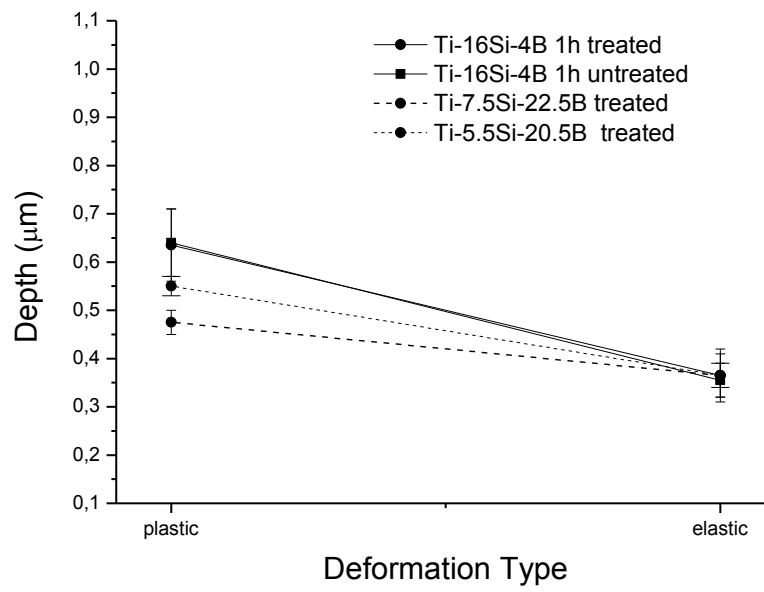
Trincas axiais também podem ser detectadas quando cargas de 750 mN foram aplicadas nestas amostras. As diferenças de profundidade dos primeiros 300 ciclos (Figura 3.8) entre as ligas de Ti-Si-B tratados e não tratados são muito mais baixas (cerca de 5%) comparado com a liga de titânio comercial (cerca de 50% após a inserção de nitrogênio). Esse comportamento está diretamente relacionado com as mudanças relativas em dureza após a inserção de nitrogênio [33, 34]. Os dados de profundidade garante que houve sucesso na implantação de nitrogênio no titânio comercial. Apresenta uma grande diferença em sua deformação plástica após o tratamento. Essa característica está completamente ausente nas amostras tratadas que tem uma pequena diferença entre estes tipos de deformação, uma vez mais indicativa de maior dureza, respectiva resistência à deformação plástica. Outra diferença clara entre as ligas comerciais e as ligas de Ti-Si-B é a presença de uma superfície tratada com baixa taxa de endurecimento.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.8. (a), (b), (c) Análise de profundidades de nanofadiga (200 mN).

4- CONCLUSÃO

O processo de implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio em altas temperaturas melhora significativamente as ligas de Ti-6Al-4V, gerando uma camada superficial que diminui o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste do material, além de aumentar a dureza e ao mesmo tempo diminuir a resistência a fadiga devido a fragilização da superfície. Esse mesmo tratamento nas ligas sinterizadas não tem o mesmo efeito, pois existem fases de alta dureza e alta resistência à oxidação, dificultando a entrada de nitrogênio no material em temperaturas similares. O implante de nitrogênio aumentou a dureza da liga Ti-6Al-4V três vezes, evidenciando a presença de uma fase de nitreto de titânio nesta região superficial. No entanto, as ligas de Ti-Si-B não apresentaram quase nenhum aumento dessa propriedade, uma vez que a dureza original já é similar à dureza da liga Ti-6Al-4V nitrada. No entanto, há uma melhora a resistência a fadiga nas ligas Ti-Si-B e parece possível novos aperfeiçoamentos ao incluir diferentes temperaturas no tratamento do material.

5- AGRADECIMENTOS

Agradecemos o apoio financeiro do *CNPq*, *MCT* e *FAPESP* (processos n. 2011 / 00872-2 e 2012 / 21009-3.)

6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] WILLIAMS, J. C., STARKE JR., E. A. *Acta Mater.* 51 (2003) 5775-5799.
- [2] ARAÚJO, L. F. M. Implantação iônica por Imersão em Plasma de Nitrogênio no Interior do Tubo.
- [3] F. Riffard, H. Buscail, E. Caudron, R. Cueff, C. Issartel, S. Perrier, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 3697-3706.

- [4] Vieira, P. R. S. M. R., Titânio e Suas Ligas.
- [5] A. Andrade; A. Morcelli; R. Lobo., Deformation and Fracture of an Alpha/Beta Titanium Alloy.
- [6] GURRAPPÀ, I. Characterization of titanium alloy Ti-6Al-4V for chemical, marine and industrial applications. *Mater. Charact.*, v. 51, p. 131– 139, 2003.
- [7] J.R. Conrad, J.L. Radtke, R.A. Dodd, F.J. Worzala, *J. Appl. Phys.* 62 (1987) 4591-4596.
- [8] J. Tendys, I.J. Donnelly, M.J. Kenny, J.T.A. Pollock, *Appl. Phys. Lett.* 53 (1988) 2143-2145.
- [9] JUNIOR, S. R. A. Tratamento de materiais metálicos via implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio em ambiente com baixa concentração de oxigênio. Sid.inpe.br/mtc-m19/2010/09.02.14.27-TDI.
- [10] FERNANDES, B.B.; OLIVEIRA, R.M.; UEDA,M.; MARIANO, S.F.M.; et al. Effects of high temperature plasma immersion ion implantation on wear resistance of Ti-Si-B sintered alloys. *Surf. Coat. Tech.*, vol. 228, p. 195-200, 2013.
- [11] D. Manova, JW Gerlach, H. Neumann, W. Assmann, S. Mandl, *Nucl. Instrum. Meth. B* 242 (2006) 282-284
- [12] L. Marot, M. Drouet, F. Berneau, A. Straboni, *Surf. Casaco. Technol.* 156 (2002) 155-158.
- [13] CB Mello, M. Ueda, MM Silva, H. Reuther, L. Pichon, CM Lepienski. *Desgaste* 267 (2009) 867-873.
- [14] GS Savonov, M. Ueda, RM Oliveira, C. Otani. *Surf. Casaco. Technol.* 206 (7) (2011) 2017-2020.
- [15] M. Ueda, RM Oliveira, JO Rossi, CB Mello, RCC Rangel, MS Vieira. *Surf. Casaco. Technol.* 229 (2013) 97-104.

- [16] RM Oliveira, CB Mello, G. Silva, JAN Gonçalves, M. Ueda, L. Pichon. Surf. Casaco. Technol. 205 (2011) S111-S114.
- [17] ECT Ramos, G. Silva, AS Ramos, CA Nunes, CARP Baptista. Mater. Sci. Eng. A 363 (2003) 297-306.
- [18] GW Stachowiak, AW Batchelor. Engenharia Tribologia, 3ª ed., Elsevier Butterworth Heinemann, 2005, p.419.
- [19] DV Shtansky, AN Sheveiko, MI Petrzhik, FV Kiryukhantsev-Korneev, EA Levashov, A. Leyland, AL Yerokhin, A. Matthews. Surf. Casaco. Technol. 200 (2005) 208-212.
- [20] DV Shtansky, EA Levashov, AN Sheveiko, JJ Moore, J. Mater. Síntese Proc. 6 (1) (1998) 61-72.
- [21] M. Tamura, H. Kubo. Surf. Casaco. Technol. 54/55 (1) (1992) 255-260.
- [22] BB Fernandes, RM Oliveira, M. Ueda, SFM Mariano, AS Ramos, MS Vieira, FCL Melo, G. Oliveira. Surf. Casaco. Technol. 228 (2013) 195-200.
- [23] BB Fernandes. Ph.D. Tese. Instituto Tecnológico de Aeronáutica, *São José dos Campos*, Brasil, de 2010.
- [24] E. Tarrés, G. Ramírez, Y. Gaillard, E. Jiménez-Piqué, L. Llanes. Int. J. Refract. Conheceu. Mater duro. 27 (2009) 323-331.
- [25] NJM Carvalho, J. Th. M. De Hosson. Acta Mater. 54 (2006) 1857-1862.
- [26] EA Ossa, VS Deshpande, D. Cebon. Acta Mater. 53 (2005) 3103-3113.
- [27] BX Xu, ZF Yue, J. Wang. Mech. Mater. 39 (2007) 1066-1080.
- [28] JM Cairney, R. Tsukano, MJ Hoffman, M. Yang. Acta Mater. 52 (2004) 3229-3237.

- [29] Mariano, S. H., Implantação Iônica por Imersão em Plasma em Materiais Avançados. (2016)
- [30] MÄNDL, S. Surf. Coat. Technol. 201 (2007) 6833-6838.
- [31] MOHSENI, H., NANDWANA, P., TSOI, A., BANERJEE, R., SCHARF, T. W., Acta Mater. 83 (2015) 61-74.
- [32] RODRIGUES, S. H. Análise de Dados de Nanoindentação de Liga de Alumínio 7075 Tratado por 3IP.
- [33] SCHWARZER, N., RICHTER, F., HECHT, G., Surf. Coat. Technol. 114 (1999) 292 -303.
- [34] KARSCH, T., BOMAS, H., ZOCH, H.-W., MÄNDL, S., Int. J. Fatigue 60 (2014) 74-89.