



IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA DE MATERIAIS AVANÇADOS

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

**Henrique Siqueira Mariano (UBC – Universidade Braz Cubas, Bolsista
PIBIC/CNPq)
henrique.engcivil@outlook.com**

**Prof. Dr. Bruno Bacci Fernandes (LAP/INPE / Universidade Braz Cubas,
Orientador)
brunobacci@yahoo.com.br**

COLABORADORES

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

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

Junho de 2016

AGRADECIMENTOS

Agradeço 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.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Bruno Bacci Fernandes, por todo conhecimento passado e por toda a ajuda ao longo desse projeto.

Agradeço à todos que fazem do grupo do Laboratório Associado de Plasma (LAP) pela ajuda e por todos os conhecimentos adquiridos através deles.

Agradeço ao chefe de laboratório Dr. Mário Ueda, ao Dr. Rogério de Moraes Oliveira pela implantação iônica por imersão em plasma e por toda a ajuda e a todos que me ajudaram diretamente ou indiretamente ao longo desse projeto.

Agradeço ao CNPQ, número de processo 104329/2016-5.

Agradeço a minha família e amigos pelo o apoio e compreensão.

Agradeço a Deus, pois tudo que sou e tenho devo a Ele.



SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	7
2. MATERIAIS E MÉTODOS	9
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	11
4 - CONCLUSÃO	22
5- AGRADECIMENTOS	22
6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	22

Lista de figuras

- Figura 1.** Perfis SIMS das ligas : (a) Ti- 6Al - 4V e (b) Ti - Si - B11
- Figura 2.** As imagens de MEV de trilhas após teste tribológico das ligas (a) não tratada Ti - 6Al - 4V , (b) tratada Ti - 6Al - 4V e (c) não tratada Ti- 16Si - 4B.....13
- Figura 3.** Trilhas de desgaste , utilizando 100 mN de carga na superfície da liga de Ti - 6Al - 4V : (a) não tratada e (b) tratada15
- Figura 4.** Os perfis de dureza de ligas de titânio : (a) Ti- 6Al - 4V , (b), Ti - Si - B16
- Figura 5.** 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)18
- Figura 6.** Indentações de nanofadiga da liga Ti- 16Si -4B : (a) não tratada - 300 ciclos e (b) tratada com 3.000 ciclos.....19
- Figura 7.** Análise de profundidades de nanofadiga (200 mN)21

RESUMO

Materiais leves, capazes de suportar altas temperaturas sofrendo atrito ou oxidação são uma exigência imposta por vários sistemas de transporte, como em aeronaves de alta velocidade. A fim de cumprir tais requisitos, a melhoria das propriedades superficiais destes materiais é essencial, assim como a compreensão das relações entre a suas composições, seus métodos de processamento, suas microestruturas e suas propriedades. As pobres propriedades tribológicas de ligas de titânio têm dificultado a sua utilização em aplicações tecnológicas. Nesse sentido, a implantação iônica por imersão em plasma (3IP) mostra-se muito eficaz em melhorar suas propriedades tribológicas. Ligas sinterizadas de Ti-Si-B obtidas a partir de pós que foram processados por moagem de alta energia também elevam algumas propriedades das ligas de titânio comerciais. No presente trabalho, essas ligas foram comparadas com a liga comercial Ti-6Al-4V após 3IP de nitrogênio. As experiências por *SIMS* identificaram uma camada rica em nitrogênio com uma espessura de cerca de 1 μm na liga comercial. O teor de nitrogênio absoluto após a implantação iônica foi estimado em cerca de 30 - 50 % em peso. Em contraste, muito mais baixo teor de nitrogênio retido foi observado nas ligas sinterizadas de Ti-Si-B sob condições de implantação idênticas. Uma difusão predominante ao longo dos limites de grãos e uma absorção fortemente reduzida de nitrogênio na massa interna são observados de acordo com um tamanho menor de grãos para condições de moagem mais intensa. Além disso, uma competição entre boro e nitrogênio para a ligação com os átomos de titânio pode explicar a absorção de nitrogênio menor para maior teor de boro. O processo de 3IP de nitrogênio em temperaturas elevadas gera uma camada superficial rica em nitrogênio que reduz o coeficiente de atrito e de taxa de desgaste da liga de Ti-6Al-4V. O mesmo tratamento em ligas sinterizadas de Ti-Si-B tem um efeito muito menor pela menor quantidade de nitrogênio. Já estas novas ligas apresentam alta resistência ao desgaste, mesmo MEV adição de nitrogênio na superfície. Trabalhos subsequentes devem incluir temperaturas mais altas de 3IP para as ligas de Ti-Si-B.



ABSTRACT

Lightweight materials that are able to withstand high temperatures in friction or oxidation situations are a requirement imposed by various transport systems such as high speed aircraft. In order to meet such requirement, the improvement of surface properties of these materials is essential, as well as the understanding of relationships between their compositions, processing methods, microstructures and properties. The poor tribological properties of titanium alloys have hampered their use in technological applications. In this sense, plasma immersion ion implantation (PIII) seems to be very effective in improving their tribological properties. Sintered Ti-Si-B alloys that have been processed by high energy ball milling also surpass some properties of commercial titanium alloys. In this study, these alloys were compared with the commercial Ti-6Al-4V alloy after PIII of nitrogen. Experiments by SIMS identified a nitrogen rich layer with a thickness of about 1 μm in the commercial alloy. The total nitrogen content after the ion implantation was estimated to be about 30 - 50% of weight. In contrast, much lower retained nitrogen content was observed in Ti-Si-B alloys that were treated under identical conditions. A predominant diffusion along grain boundaries and a strongly reduced absorption of nitrogen in the bulk is observed in accordance with a smaller grain size for more severe milling conditions. Furthermore, a competition between boron and nitrogen for binding to the titanium atoms may explain the lower nitrogen absorption for higher boron content. Nitrogen PIII at elevated temperatures produces a nitrogen rich surface layer that reduces the coefficient of friction and wear rate of the Ti-6Al-4V alloy. The same treatment for the sintered alloys has a much smaller effect by the smaller amount of nitrogen at the surface. These new alloys have high wear resistance even without the addition of nitrogen, however, subsequent works will adopt higher temperatures in the PIII treatments.

1. INTRODUÇÃO

Materiais leves, capazes de suportar altas temperaturas com atrito ou oxidação são uma exigência imposta por vários sistemas de transporte, como em aeronaves de alta velocidade. A fim de cumprir tais requisitos, a melhoria das propriedades da superfície destes materiais é essencial, assim como a compreensão das ligações entre as suas composições, do seus métodos de processamento, suas microestruturas e propriedades [1]. 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 [2].

Materiais como aço inoxidável, metais refratários e suas ligas, e as superligas são especialmente resistentes à deformação e são comumente empregados em aplicações de serviços de alta temperatura [3]. No entanto, modernas funcionalizações de superfície são muitas vezes aplicadas. A implantação de íons e suas variantes são ainda raramente usadas para ligas metálicas, sendo mais usada em aplicações de MEVcondutores. As pobres propriedades tribológicas de ligas de titânio têm dificultado a sua utilização para um aumento de suas aplicações tecnológicas [4-6], enquanto que o 3IP mostra-se muito eficaz em melhorar suas propriedades tribológicas [7-9].

Essa técnica de modificação de superfícies é especialmente promissora pela possibilidade de transferir os processos de laboratório para aplicações industriais, visto que possui características tridimensionais, ou seja, a totalidade da superfície da forma de complexas partes pode ser tratada [10, 11]. A possibilidade de um controle de temperatura independente, como aquecimento simultâneo do substrato é crucial para o tratamento de ligas de Ti para promover a difusão dos íons implantados [12]. Por exemplo, a liga de Ti-

6Al-4V tratada em 800-900°C apresentou uma profundidade de nitrogênio implantado acima de 1 μm [13, 14], 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 [15-17]. 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 [18-24].

Enquanto alta dureza e resistência ao desgaste são comumente desejadas, considerações mais complexas têm que ser tidos 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 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 subsequente 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 μm , [25-29].

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. 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)

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 usados pós elementares de alta pureza - Ti (99,9% em peso, esférica, <150 mesh.), Si (99,999% em peso, irregular, <325 mesh.) E B (99,5% em peso, angular, <325 mesh), para preparar quatro misturas de pós diferentes: Ti-5,5Si-20,5B, Ti-7,5Si-22,5B, Ti-16Si-4B e Ti-18Si-6B (% at.). O processo de moagem foi levado a cabo a temperatura ambiente num moinho de bolas planetário Fritsch, sob uma atmosfera de argônio utilizando velocidade de 240-300 RPM. Os pós mecanicamente ligados, foram prensados uniaxialmente durante 2 minutos a 110 MPa e, em seguida, isostaticamente durante 1 minuto a 300 MPa, sendo estas operações efetuadas à temperatura ambiente. Subsequentemente, compactados verdes foram prensados a quente com 30 MPa e 1100 °C durante os 20 minutos um grafite morrer sob uma atmosfera de argônio. Algumas amostras de referência adicionais foram produzidas MEV prensagem a frio.

Antes do tratamento 3IPAT, as amostras foram lixadas em papéis de SiC e polidas com suspensão de sílica coloidal. Discos de amostras adicionais de Ti-6Al-4V de 15 mm de diâmetro e espessura de 3 mm também foram lixados, polidos e limpos em ultrassom (álcool isopropílico). Para as presentes experiências, cada amostra de liga de titânio foi ligado a um fio de tungstênio, que por sua vez foi fixada numa haste de aço inoxidável que faz o papel de ânodo de descarga. Esta montagem foi polarizada positivamente a + 700

V_{CC} em relação à parede da câmara ligada ao terra e, simultaneamente, por impulsos negativos de alta tensão - 7 kV (comprimento de 30 μ s e taxa de repetição de 400 Hz). Este processo foi realizado no ambiente de vácuo, em atmosfera de nitrogênio a uma pressão de trabalho 10^{-3} Torr durante 60 minutos.

Os perfis de profundidade de nitrogênio implantados em ligas de Ti foram medidos utilizando espectrometria de massa de tempo-de-vôo de íons secundários (*TOF-SIMS*). Avaliações tribológicas das superfícies da amostra foram realizadas com um tribômetro CSM com medições do coeficiente de atrito a seco, realizada no modo oscilante. Foram utilizados os parâmetros: Carga de 1 N, com uma esfera de diâmetro de alumina de 4,76 mm como um material equivalente, a velocidade máxima de 10 cm/s e comprimento total de faixas de 2 mm. As superfícies atingidas após o teste de desgaste foram examinadas usando um microscópio eletrônico de varredura empregando o modo detector de elétrons secundários para encontrar mais informações sobre os mecanismos de desgaste. Perfis de rugosidade de superfície e após teste de desgaste foram medidas com um perfilômetro óptico.

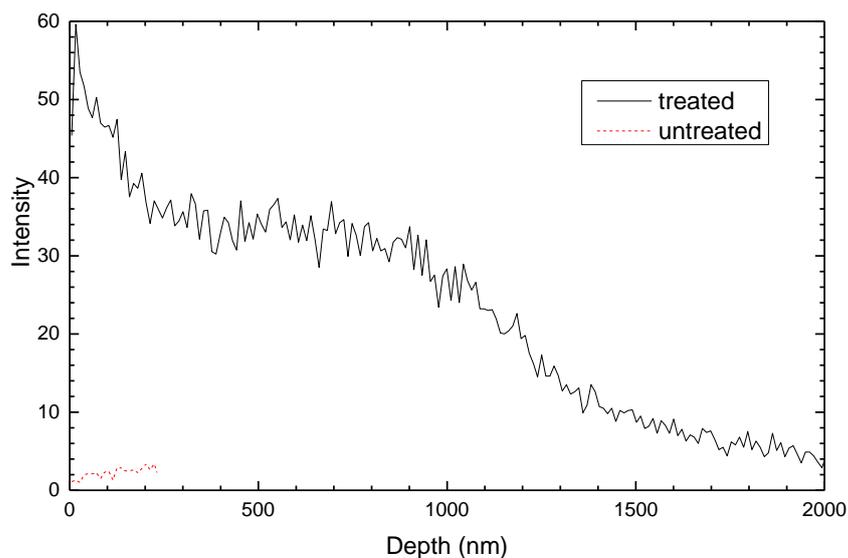
Além disso, a nanoindentação dinâmica foi utilizada para a caracterização da superfície uma medição de rigidez quase contínua (*QCSM*). Nesta configuração, o aumento da carga é parado por um período de tempo de 3 s, onde a tensão para o elemento piezoelétrico é sobreposto com uma oscilação sinusoidal. O penetrador utilizado foi um Berkovich de diamante. Uma média de 10 medições individuais foi utilizada para determinar a dureza média. Além disso, os testes foram conduzidos em nanofadiga com o mesmo equipamento de nanoindentação, no entanto com um penetrador de diamante esférico (raio de ponta de 10 μ m). As amostras foram submetidas a testes de contato cíclicos pelo recuo repetidamente a mesma área, em cargas de 100-750 mN com cargas

mínimas de 1,0-7,5 mN, respectivamente. Devido a limitações de software, apenas um máximo de 300 ciclos são permitidos MEV o penetrador deixar a superfície. No entanto, um maior número de ciclos foi realizado na mesma posição, repetindo essa experiência diversas vezes. Usando o mesmo sistema de indentação esférica, experiências de nanodesgaste foram realizadas com cargas de 10, 50 e 100 mN para fazer trilhas com 80 micrometros de comprimento.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a amostra de Ti-6Al-4V após 3IPAT as experiências *SIMS* identificaram uma camada rica em nitrogênio com uma espessura de cerca de 1 μm (Figura 1).

a)



b)

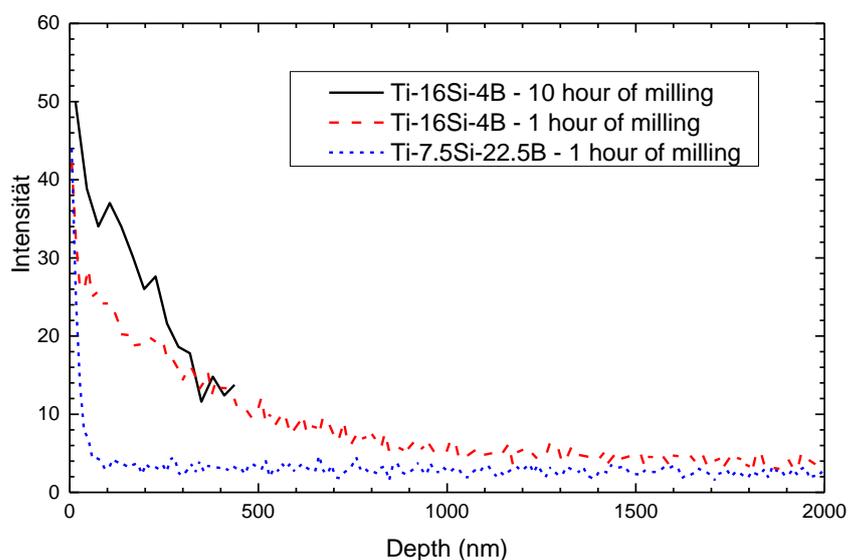


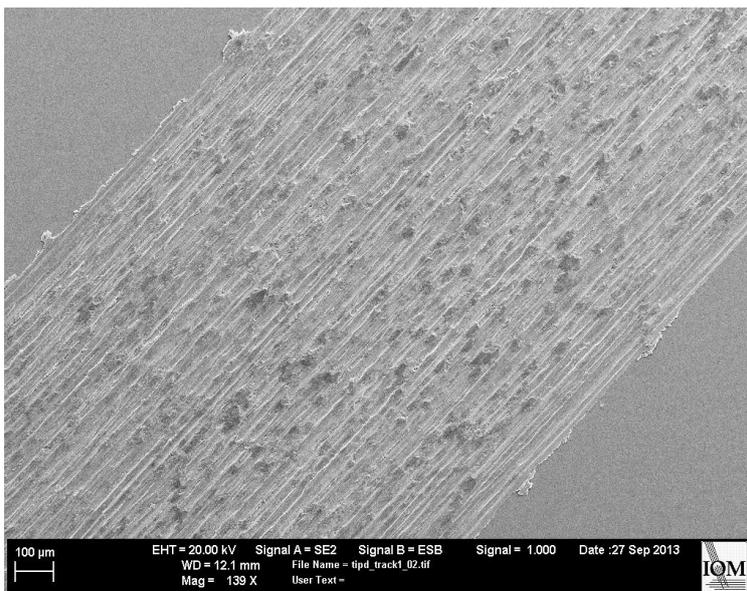
Figura 1. Perfis SIMS das ligas : (a) Ti- 6Al - 4V e (b) Ti - Si - B .

As amostras não tratadas mostraram um sinal de nitrogênio pouco visíveis abaixo da superfície de óxido, o que indica uma grande absorção e retenção de nitrogênio durante o processo de 3IPAT. O teor de nitrogênio absoluto, após a implantação iônica é estimado em cerca de 30 - 50 % utilizando os resultados das amostras comparáveis [30]. Além do nitreto, uma cauda de difusão profunda com nitrogênio em solução sólida pode ser observada. A taxa de difusão está de acordo com os dados publicados. Em uma camada muito mais baixa de nitrogênio retido, foi de se observar para as ligas sinterizadas Ti-Si-B sob condições de implantações idênticas. Foi observada uma influência significativa da composição e das condições de moagem de esferas em adição a aparência de uma região com um teor de nitrogênio constante. Assim, é observada uma difusão predominante ao longo dos limites de grãos e uma absorção fortemente reduzida de nitrogênio na massa de

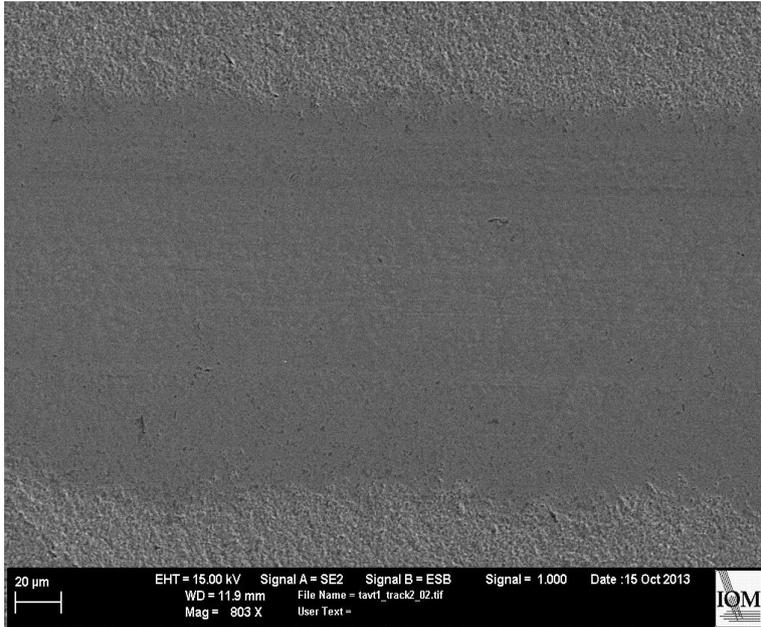
acordo com um tamanho menor de grãos para condições de moagem mais intensas. Além disso, uma competição entre boro e nitrogênio, para a ligação com os átomos de titânio pode explicar a absorção de nitrogênio menor para um maior teor de boro. No entanto, a microestrutura resultante deve ser diferente de nanocompósitos quaternários Ti-Si-B-N produzidas por técnicas de deposição por vapor químico, onde uma fase cristalina é incorporada em uma matriz amorfa [31]. No entanto, a microestrutura deve ser investigada em experiências adicionais.

Como um resultado da implantação de nitrogênio, alterações nas propriedades tribológicas devem ser esperadas. Melhorias para ambas as classes de materiais foram observadas, porém de forma mais significativa na liga Ti-6Al-4V do que para os as de Ti-Si-B . Os mecanismos de desgaste da liga comercial não tratada foram uma mistura entre abrasivo e adesivo, enquanto o 3IPAT gerou apenas desgaste por abrasão (Figuras 2a e 2b).

a)



b)



c)

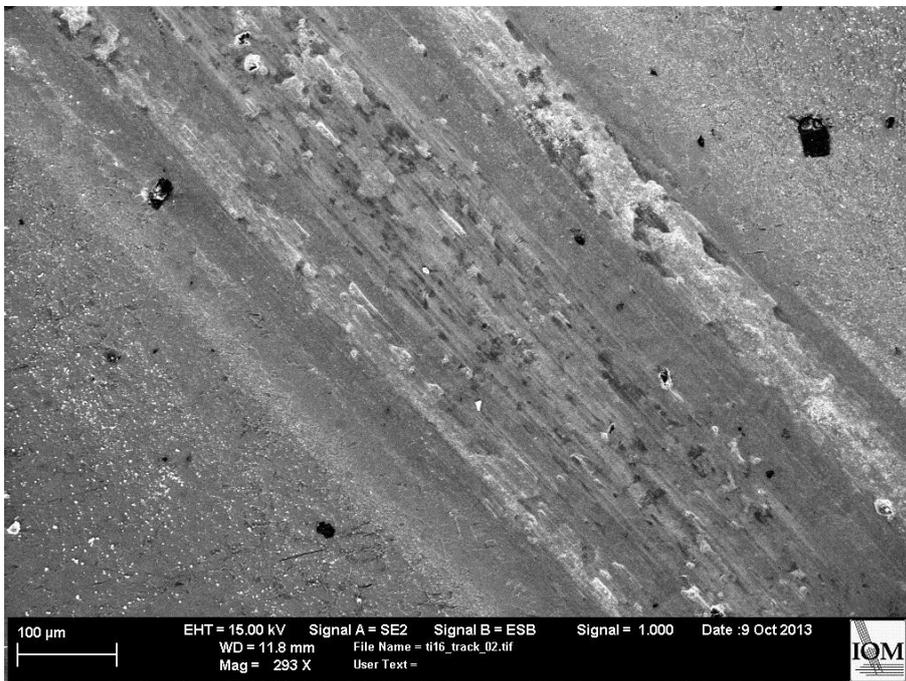
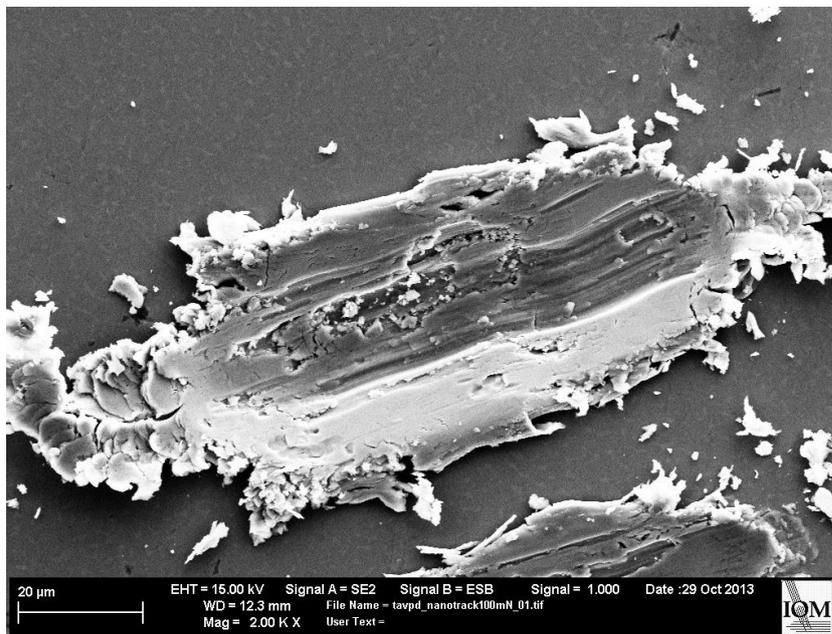


Figura 2. As imagens de MEV de trilhas após teste tribológico das ligas (a) não tratada Ti - 6Al - 4V , (b) tratada Ti - 6Al - 4V e (c) não tratada Ti- 16Si - 4B

Trabalho recentemente publicado indica que a transição para a fratura frágil induzida por deformação está ocorrendo, embora em um nível absoluto inferior como a dureza superficial é aumentada após a nitretação [32]. Para a liga Ti-16Si-4B, desgaste adesivo localizada e desgaste abrasivo podem ser vistos em imagens de MEV após a implantação de nitrogênio e desgaste teste (Figura 2c). A rugosidade (Ra) é aumentada após a implantação de nitrogênio para a liga comercial de 40 nm para 220 nm, como verificado por perfilometria óptica. As ligas sinterizadas Ti-16Si-4B apresentam maior rugosidade na condição de não tratada (em torno de 110 nm) e aumentam ainda para cerca de 160 nm.

As experiências de nanodesgaste também confirmam que o tratamento 3IPAT aumentou significativamente a resistência ao desgaste da superfície de Ti-6Al-4V (Figura 3).

a)



b)

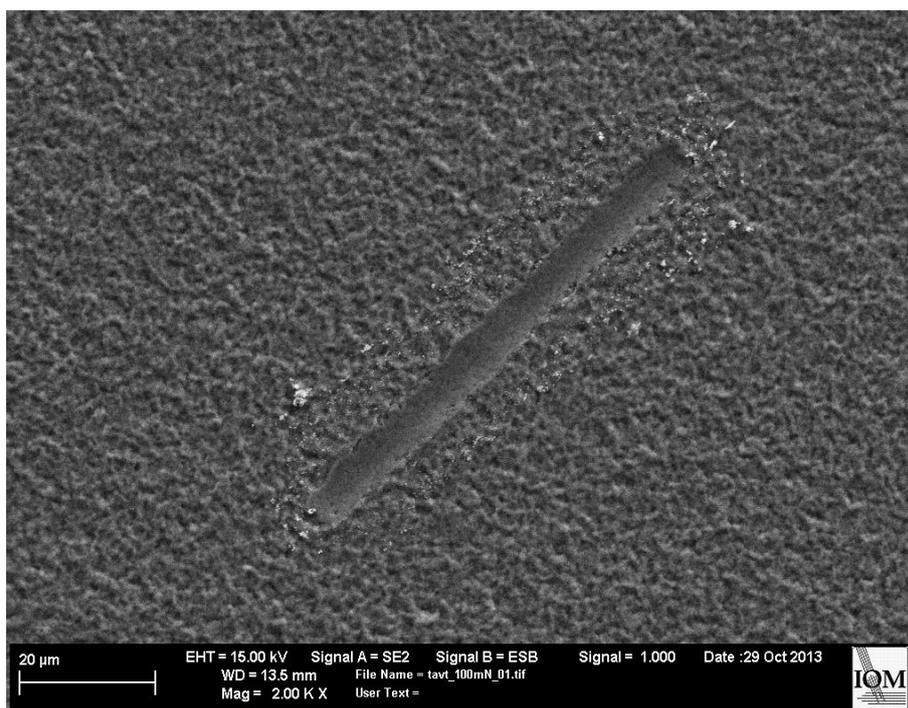


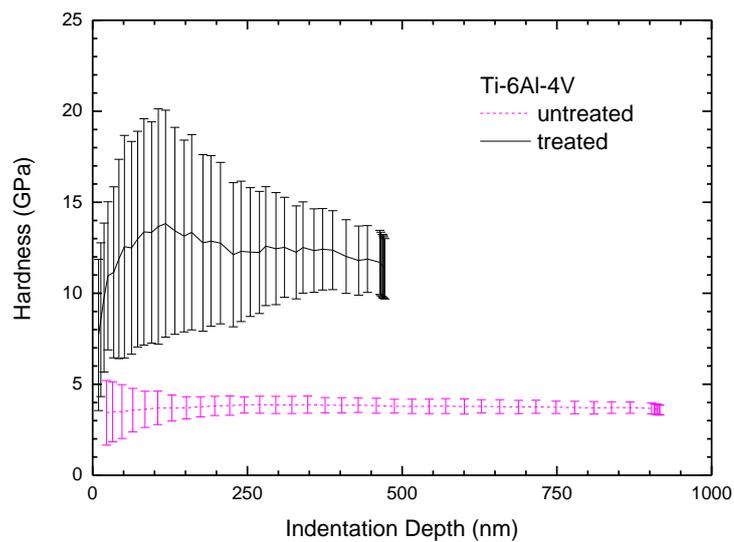
Figura 3. Trilhas de desgaste , utilizando 100 mN de carga na superfície da liga de Ti - 6Al - 4V : (a) não tratada e (b) tratada .

Para cargas mais baixas de 10 mN, a trilha de desgaste não pode ser identificada na superfície tratada como a remoção de material é muito pequena, como visualizado por MEV, enquanto que na amostra tratada, uma faixa clara é observada com esta baixa de carga, mesmo MEV a remoção clara de materiais similares, esta carga inferior não deixou qualquer impressão detectável por MEV na liga de Ti-16Si-B (seja tratada ou não tratada). Assim, uma combinação de resistência à deformação plástica (isto é, uma dureza mais elevada) e a resistência (aumento da resistência ao desgaste) podem ser inferida para ambos os tratamentos 3IPAT e ligas de Ti-Si-B. Descamação e fissuras típicas para teste de raspagem em superfícies revestidas, são observadas indicando uma forte ligação do

nitrogênio contendo camada sobre o material original, como esperado a partir da implantação de íons e para dentro processo de difusão.

A implantação de nitrogênio aumentou a dureza da liga Ti-6Al-4V três vezes (Figura 4), que é uma prova da presença de uma fase de nitreto de titânio na superfície desta região. No entanto, as ligas de Ti-Si-B tiveram quase nenhum aumento de tais propriedades.

a)



b)

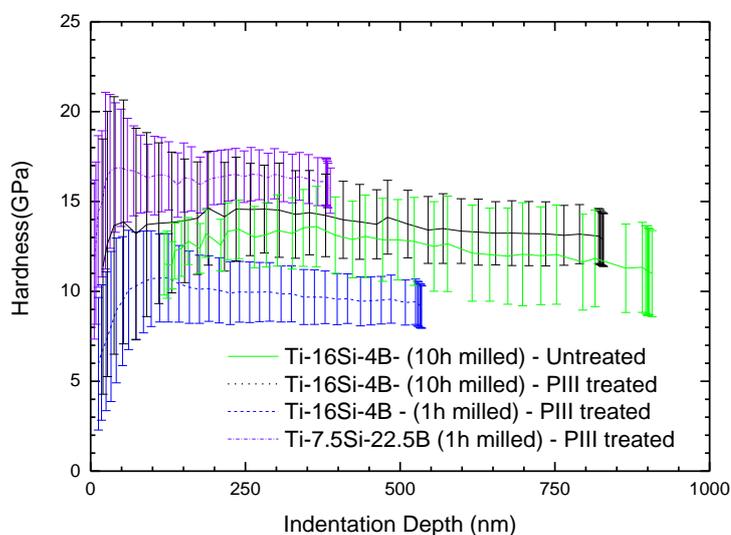
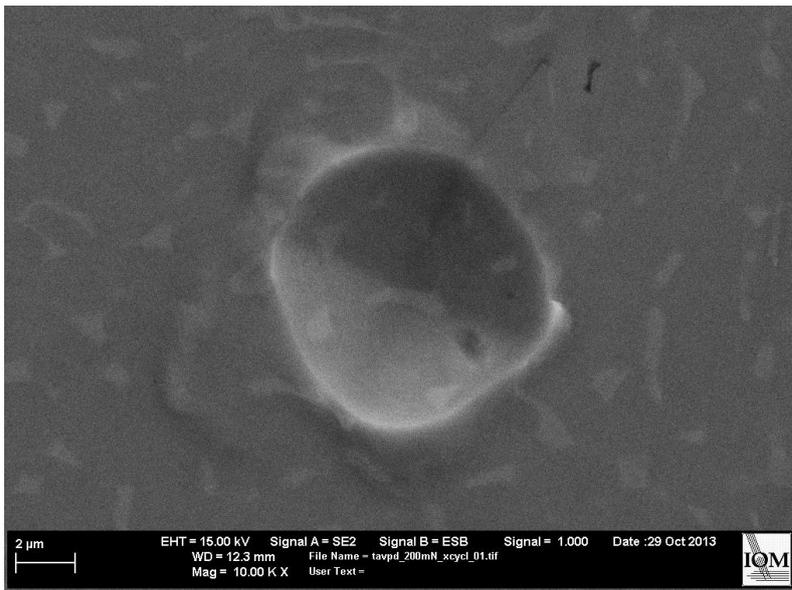


Figura 4. Os perfis de dureza de ligas de titânio : (a) Ti- 6Al - 4V , (b), Ti - Si - B .

Em relação experimentos de nanofadiga, com cargas acima de 100 mN, o primeiro ciclo de todos os indentações gera curvas de carga de profundidade aberto com uma contribuição significativa em plásticos, mas os segundo e subsequentes ciclos são fechados, indicando deformação elástica pura, e quase idênticos. Tal comportamento indica endurecimento por trabalho criado pelo primeiro carregamento, como relatado na literatura [33]. Uma contribuição de plástico maior foi observada nos primeiros ciclos aplicados nas amostras não tratadas. Trincas ou efeitos de deformação são observados em experimentos de fadiga com cargas mais baixas do que 200 mN e 15.000 ciclos na superfície Ti-6Al-4V tratada. Como mostrado na Figura 5a, mais ciclos são necessários para permitir a observação de fragmentação e desprendimento com tais baixos níveis de carga. No entanto, o nitrogênio contendo, superfície tratada apresenta fissuras já em cargas de 300

mN e 300 ciclos. A fragilização da região de superfície devido à transformação de fase induzida de nitrogênio pode ser a origem deste comportamento [32].

a)



b)

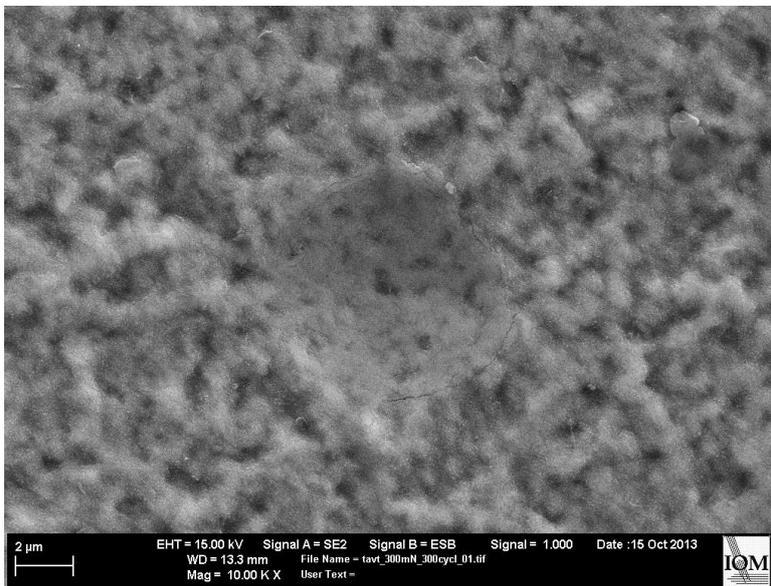
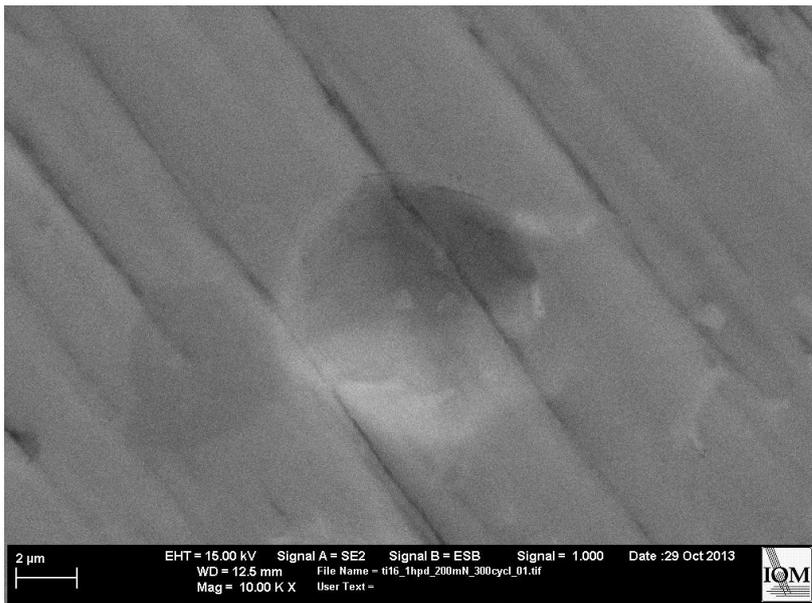


Figura 5. Indentações de nanofadiga das ligas de Ti - 6Al - 4V : (a) não tratada (88.000 ciclos de 200 mN) e (b) tratadas (300 ciclos de 300 mN) .

Para não tratada e tratada Ti-16Si-4B superfícies com fissuras radiais são observados em experiências de fadiga com cargas de 200 milhões e 3.000 ciclos (Figura 6).

a)



b)

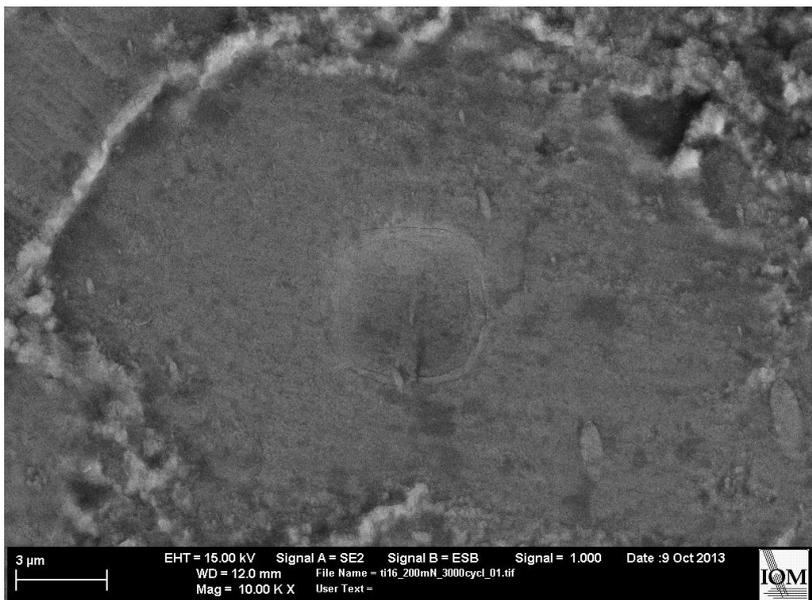
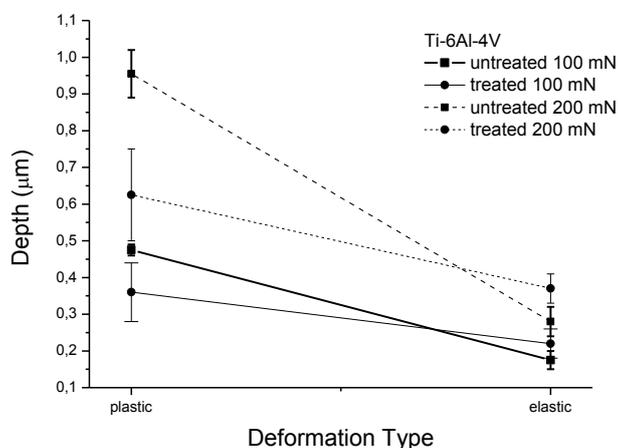


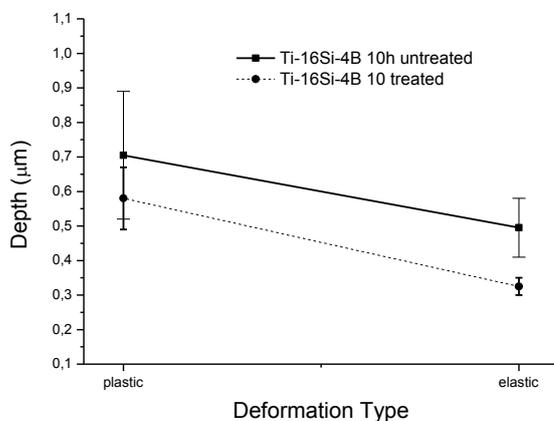
Figura 6. Indentações de nanofadiga da liga Ti- 16Si -4B : (a) não tratada - 300 ciclos e (b) tratada com 3.000 ciclos.

Trincas axiais também pode ser detectadas em regiões onde as cargas de 750 mN foram aplicadas nestas amostras. As diferenças de profundidade dos primeiros 300 ciclos (Figura 7) entre as ligas de Ti-Si-B tratados e não tratados são muito mais baixos (cerca de 5%) do que a diferença para a liga de titânio comercial (cerca de 50% após a inserção de nitrogênio). É claro que, este comportamento está diretamente correlacionado com as mudanças relativas em dureza após a inserção de nitrogênio. Enquanto um cálculo direto da distribuição de tensões é possível para penetradores esféricos [34], uma definição clara do aparecimento da fadiga em uma escala nanométrica é muito mais difícil, se não impossível, ao passo que a falha macroscópica em contraste, a granel convencional material é muito mais fácil de observar e analisar [35]. Aqui, a observação direta do aparecimento da fadiga exigiria a detecção de uma rachadura dentro de um volume ou da superfície de uma área próxima de zero ou tão pequena como a área de contato inicial, como a distribuição de tensões é altamente heterogênea. Assim, a resolução experimental em MEV mostra registro artificial do limite de fadiga neste tipo de experiências de nanofadiga.



a)

b)



c)

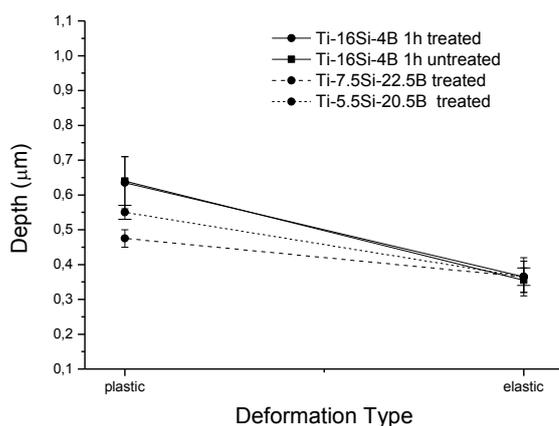


Figura 7. Análise de profundidades de nanofadiga (200 mN) .

O sucesso na implantação da liga de Ti-6Al-4V pode também ser observado nos dados de profundidade, quando este não tratados apresentam uma grande diferença entre a deformação plástica inicial e os ciclos elásticos posteriores (Figura 7). Esta 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 a taxa de endurecimento de baixo, como evidenciado pela reversão no gráfico da antiga liga. Para obter essas medições são necessários mais estudos para reduzir as dúvidas de erros de equipamentos e heterogeneidade estrutural destas ligas.

4. CONCLUSÕES

O processo de 3IPAT de nitrogênio gera uma camada superficial com coeficiente de atrito e de taxa de desgaste reduzidos na liga de Ti-6Al-4V. Este tratamento também aumenta a dureza, e ao mesmo tempo diminui a resistência à fadiga devido à fragilização superficial. O mesmo tratamento em ligas sinterizadas Ti-Si-B tem um efeito muito menor que pela menor quantidade de nitrogênio implantada. Já estas novas ligas apresentam alta dureza e resistência ao desgaste, mas elas também apresentam baixa resistência à fadiga, mesmo MEV adição de nitrogênio na superfície. No entanto, a melhora a resistência a fadiga para ligas sinterizadas Ti-Si-B, após 3IP parece possível quando o trabalho exploratório apresentado é expandido para incluir diferentes temperaturas e as densidades de energia mais baixas.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos o apoio financeiro do *CNPq*, *MCT* e *FAPESP* (subvenções # 2011 / 00872-2 e # 2012 / 21009-3, São Paulo Research Foundation).

6. REFERÊNCIAS

- [1] JC Williams, EA Starke Jr., *Acta Mater.* 51 (2003) 5775-5799.
- [2] F. Riffard, H. Buscail, E. Caudron, R. Cueff, C. Issartel, S. Perrier, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 3697-3706.
- [3] WD Callister Jr., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, 2007, p. 243.
- [4] MM Khaled, BS Yilbas, IY Al-Qaradawi, PG Coleman, D. Abdulmalik, ZS Seddigi, A. Abulkibash, BF Abu-Sharkh, MM Emad, *Surf. Brasão. Technol.* 201 (2006) 932-937.
- [5] C. Yu, S. Zhu, D. Wei, F. Wang, *Surf. Casaco. Technol.* 201 (2007) 7530-7537.
- [6] A. Cremasco, WR Osório, CMA Freire, A. Garcia, R. Caram, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 4867-4874.
- [7] R. Wei, T. Booker, C. Rincon, J. Arps, *Surf. Casaco. Technol.* 186 (2004) 305-313.
- [8] A. Chen, JT Scheuer, C. Ritter, RB Alexander, JR Conrad, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 6757-6760.
- [9] M. Ducherow, A. Fleischer, S. Mandl, *Plasma Proc. Polymers* 4 (2007) S602-S606.



- [10] JR Conrad, JL Radtke, RA Dodd, FJ Worzala, J. Appl. Phys. 62 (1987) 4591-4596.
- [11] J. Tendys, IJ Donnelly, MJ Kenny, JTA Pollock, Appl. Phys. Lett. 53 (1988) 2143-2145.
- [12] D. Manova, JW Gerlach, H. Neumann, W. Assmann, S. Mandl, Nucl. Instrum. Meth. B 242 (2006) 282-284
- [13] L. Marot, M. Drouet, F. Berneau, A. Straboni, Surf. Casaco. Technol. 156 (2002) 155-158.
- [14] CB Mello, M. Ueda, MM Silva, H. Reuther, L. Pichon, CM Lepienski. Desgaste 267 (2009) 867-873.
- [15] GS Savonov, M. Ueda, RM Oliveira, C. Otani. Surf. Casaco. Technol. 206 (7) (2011) 2017-2020.
- [16] M. Ueda, RM Oliveira, JO Rossi, CB Mello, RCC Rangel, MS Vieira. Surf. Casaco. Technol. 229 (2013) 97-104.
- [17] RM Oliveira, CB Mello, G. Silva, JAN Gonçalves, M. Ueda, L. Pichon. Surf. Casaco. Technol. 205 (2011) S111-S114.
- [18] ECT Ramos, G. Silva, AS Ramos, CA Nunes, CARP Baptista. Mater. Sci. Eng. A 363 (2003) 297-306.
- [19] GW Stachowiak, AW Batchelor. Engenharia Tribologia, 3^a ed., Elsevier Butterworth Heinemann, 2005, p.419.
- [20] DV Shtansky, AN Sheveiko, MI Petrzhik, FV Kiryukhantsev-Korneev, EA Levashov, A. Leyland, AL Yerokhin, A. Matthews. Surf. Casaco. Technol. 200 (2005) 208-212.



- [21] DV Shtansky, EA Levashov, AN Sheveiko, JJ Moore, J. Mater. Síntese Proc. 6 (1) (1998) 61-72.
- [22] M. Tamura, H. Kubo. Surf. Casaco. Technol. 54/55 (1) (1992) 255-260.
- [23] BB Fernandes, RM Oliveira, M. Ueda, SFM Mariano, AS Ramos, MS Vieira, FCL Melo, G. Oliveira. Surf. Casaco. Technol. 228 (2013) 195-200.
- [24] BB Fernandes. Ph.D. Tese. Instituto Tecnológico de Aeronáutica, *São José dos Campos*, Brasil, de 2010.
- [25] E. Tarrés, G. Ramírez, Y. Gaillard, E. Jiménez-Piqué, L. Llanes. Int. J. Refract. Conheceu. Mater duro. 27 (2009) 323-331.
- [26] NJM Carvalho, J. Th. M. De Hosson. Acta Mater. 54 (2006) 1857-1862.
- [27] EA Ossa, VS Deshpande, D. Cebon. Acta Mater. 53 (2005) 3103-3113.
- [28] BX Xu, ZF Yue, J. Wang. Mech. Mater. 39 (2007) 1066-1080.
- [29] JM Cairney, R. Tsukano, MJ Hoffman, M. Yang. Acta Mater. 52 (2004) 3229-3237.
- [30] S. Mandl. Surf. Casaco. Technol. 201 (2007) 6833-6838.
- [31] S. Veprek, AS Argon, RF Zhang, *Phil. Mag. Lett.* **87** (2007) 955-966.
- [32] H. Mohseni, P. Nandwana, A. Tsoi, R. Banerjee, TW Scharf, Acta Mater. 83 (2015) 61-74.
- [33] A. Muragaiah, MW Barsoum, SR Kalindini, T. Zhen. J. Mater. Res. 19 (7) (2004) 2194-2203.
- [34] N. Schwarzer, F. Richter, G. Hecht, Surf. Casaco. Technol. 114 (1999) 292 - 303.
- [35] T. Karsch, H. Bomas, H.-W. Zoch, S. Mandl, Int. J. Fadiga 60 (2014) 74-89.