

CARACTERIZAÇÃO DE FILMES CERÂMICOS DE SiC DEPOSITADOS NA LIGA Ti-6Al-4V PELA TÉCNICA *HIGH POWER IMPULSE MAGNETRON SPUTTERING (HIPIMS)*

Nicolas Triguero Teixeira (IC) Antônio Augusto Couto (Orientador)

Apoio: PIBIC CNPq

RESUMO

Apesar dos notáveis avanços no desenvolvimento da liga Ti-6Al-4V, ocorrem limitações quanto ao uso dessas ligas em temperaturas superiores a 600°C. Neste contexto, muitas pesquisas vêm sendo realizadas com o objetivo de se aumentar o tempo de vida dessas ligas, incluindo tratamentos termoquímicos. Dentre estes tratamentos, a nitretação a plasma é realizada tradicionalmente pelo método de deposição química em fase vapor assistida por plasma (PECVD - Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition). Um novo método de deposição por PECVD utilizando uma fonte pulsada de alta potência (HiPP-PECVD - High Power Pulsed PECVD) foi utilizado para gerar um plasma com uma densidade significativamente maior do que o PECVD tradicional. Neste projeto foi estudado o efeito da nitretação por plasma realizada por este novo método de HiPP-PECVD nas propriedades mecânicas em temperaturas elevadas da liga Ti-6Al-4V. Após a realização da nitretação da liga Ti-6Al-4V pelo método de HiPP-PECVD, a camada superficial formada foi analisada com relação à microestrutura por microscopia (óptica e eletrônica de varredura) e por difratometria de raios X. O comportamento mecânico em tração em temperaturas elevadas e diferentes taxas de deformação e em fluência na modalidade de carga constante na liga Ti-6Al-4V com e sem nitretação será investigado. O material ensaiado teve sua microestrutura caracterizada por microscopia eletrônica de transmissão e de varredura (superfície de fratura). Uma análise por meio do software JMatPro foi feita visando a determinação das fases presentes, das propriedades mecânicas em temperaturas elevadas e das curvas de fluência da liga Ti-6Al-4V com e sem nitretação.

Palavras-chave: Nitretação. Caracterização. Plasma

ABSTRACT

CHARACTERIZATION OF CERAMIC SiC FILMS DEPOSITED ON Ti-6Al-4V ALLOY BY HIGH POWER IMPULSE MAGNETRON SPUTTERING (HIPIMS) TECHNIQUE

Despite notable advances in the development of the Ti-6Al-4V alloy, there are limitations regarding the use of these alloys at temperatures above 600°C. In this context, many researches have been carried out with the objective of increasing the lifetime of these alloys, including thermochemical treatments. Among these treatments, plasma nitriding is traditionally

performed by the plasma enhanced chemical vapor deposition method (PECVD - Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition). A new PECVD deposition method using a high power pulsed source (HiPP-PECVD) has been used to generate a plasma with a density significantly higher than traditional PECVD. In this project, the effect of plasma nitriding performed by this new HiPP-PECVD method on the mechanical properties of Ti-6Al-4V alloy at high temperatures has been studied. After nitriding the Ti-6Al-4V alloy by the HiPP-PECVD method, the surface layer formed has been analyzed with respect to microstructure by microscopy (optical and scanning electrons) and by X-ray diffraction at high temperatures and different strain rates and creep in constant load mode in Ti-6Al-4V alloy with and without nitriding has been be investigated. The tested material had its microstructure characterized by transmission and scanning electron microscopy (fracture surface). An analysis using the JMatPro software has been made to determine the phases present, the mechanical properties at high temperatures and the creep curves of the Ti-6Al-4V alloy with and without nitriding.

Keywords: Nitriding. Characterization. Plasma

1. INTRODUÇÃO

O titânio é um metal utilizado para diversas aplicações devido às suas excelentes propriedades mecânicas, sua baixa densidade e elevada resistência à corrosão. A maior aplicação deste material é na indústria aeronáutica, onde são consumidos 50% da produção mundial de titânio (OLIVEIRA, 2010). A liga Ti-6Al-4V é a mais importante das ligas de titânio utilizadas em engenharia, combinando propriedades atrativas com boa trabalhabilidade. O avanço no desenvolvimento e nas aplicações das ligas de titânio, como a Ti-6Al-4V, fizeram com que algumas propriedades tivessem que ser otimizadas, como por exemplo, as propriedades de fadiga (CASTRO, 2018) e de desgaste. O comportamento em fadiga dessa liga é uma das mais importantes propriedades em suas aplicações, que acarreta diversos estudos e pesquisas nesta área.

As falhas por fadiga ocorrem pela aplicação de tensões cíclicas, onde as tensões responsáveis pela falha são menores do que limite de resistência em tração. A fadiga é responsável por pelo menos 90% das falhas por causas mecânicas em materiais metálicos e os estudos de fadiga podem contribuir na prevenção dessa falha (ZIMMER, 2011). As trincas por fadiga ocorrem em três estágios: nucleação, propagação e fratura do material. Para que se aumente a vida útil dessas ligas é necessário retardar o estágio de nucleação da trinca, a qual ocorre na superfície do material (ROSA, 2012).

Tratamentos superficiais para a obtenção de revestimentos vêm sendo realizados por diversas técnicas de deposição com a finalidade de servir como dificultadores da nucleação de trincas. A melhoria da resistência à fadiga ocorre devido à elevada tensão residual compressiva dos revestimentos, de maneira que as tensões trativas necessárias para formarem as trincas deverão ser superiores, retardando a nucleação (YONEKURA et al., 2015). Entre as técnicas deposição, as mais utilizadas são: Chemical Vapor Deposition (CVD) Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD), Direct Current Magnetron Sputtering (DCMS), Radio Frequency Magnetron Sputtering (RFMS) e High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS) (LEAL et al., 2014, WANG et al., 2001, YOUNG et al., 1991, LIANG et al., 2004). Técnicas como CVD e PECVD geram recobrimentos com grande contaminação de oxigênio e bastante hidrogenados, pois são obtidos por meio dos gases (SiH_4 e CH_4) que também contém oxigênio (AZADI et al., 2013). Tanto RFMS quanto o DCMS são capazes de produzir filmes homogêneos, densos e com boa aderência. Porém, a técnica de HiPIMS vem sendo estudada ultimamente e tem se mostrado bastante promissora para a deposição de filmes cerâmicos (MERIJ et al., 2015).

O recobrimento cerâmico de carbetto de silício (SiC), por exemplo, vem sendo altamente empregado para tal aplicação pois possui propriedades como estabilidades

química, térmica e elétrica que permitem seu uso em ambientes agressivos. Porém, alguns problemas encontrados nos revestimentos estão principalmente relacionados com a aderência do filme cerâmico ao substrato metálico (LEAL et al., 2014). De acordo com BAKOGLIDIS et al. (2016) essa aderência pode ser melhorada fazendo um pré-tratamento com a deposição de intercamadas metálicas.

Neste plano de iniciação científica foram caracterizados os filmes cerâmicos de SiC depositado pela técnica de HiPIMS diretamente no substrato (liga Ti-6Al-4V) e com a utilização de intercamadas de Cr e W para facilitar a deposição. O recobrimento via HiPIMS da liga Ti-6Al-4V foi acompanhado, com variação do tempo de deposição e a distância entre o alvo e o substrato, além de variar também o metal da intercamada (Cr e W). O filme foi caracterizado dimensional e microestruturalmente. Os filmes formados foram também caracterizados quanto a microdureza e adesão. Nesta iniciação científica também foi acompanhada a análise do comportamento mecânico em fadiga da liga Ti-6Al-4V com e sem recobrimento.

2. DESENVOLVIMENTO DO ARGUMENTO

O titânio é amplamente distribuído no Universo. É abundante na Terra e tem sido detectado em meteoritos, na Lua, no Sol e em outras estrelas. A sua concentração de cerca de 0,6% dentro da crosta terrestre o torna o quarto metal mais abundante depois do ferro, alumínio e magnésio. Sua quantidade é 20 vezes maior do que a do cromo, 30 vezes maior do que o níquel, 60 vezes maior do que o cobre, 100 vezes maior do que o tungstênio e 600 vezes maior do que o molibdênio. Por causa das propriedades tribológicas pobres do titânio e suas ligas, tratamentos termoquímicos superficiais, tais como diferentes tipos de nitretação são recomendados para aumentar a gama de aplicações médicas e industriais.

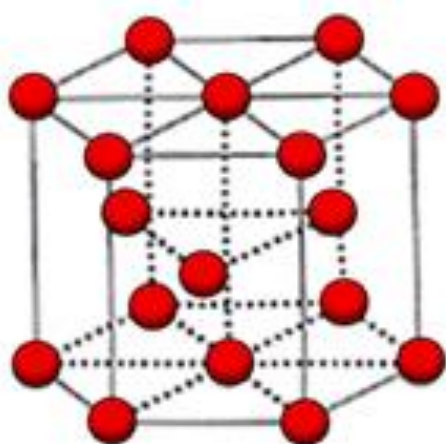
O titânio e as suas ligas são excelentes para aplicações como em componentes estruturais submetidos a altas temperaturas devido a sua alta resistência, baixa massa específica, boa resistência à corrosão e estabilidade metalúrgica. A sua alta resistência à fluência é de grande importância para uso em motores, nos mais modernos motores de aviões, as peças de ligas de titânio perfazem 20 a 30%, principalmente no compressor e na turbina.

O uso do titânio só é limitado pelo seu custo mais elevado em relação às ligas de alumínio e principalmente aos aços, ficando restrito a aplicações especiais. Além disso, a afinidade com o oxigênio é um dos principais fatores que limitam sua aplicação como um material estrutural em altas temperaturas. A alta solubilidade sólida do oxigênio no titânio resulta na perda de material e na formação de uma camada frágil e de alta dureza durante a exposição ao ar em temperaturas elevadas. Têm sido

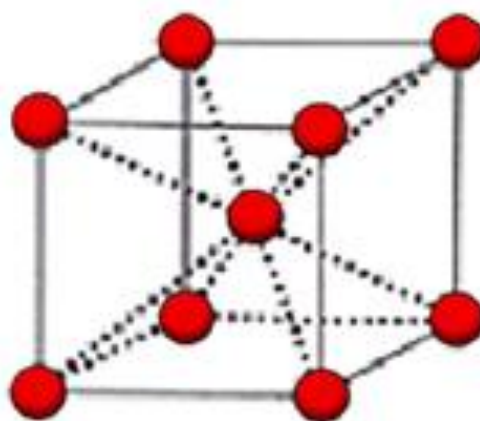
observados avanços no desenvolvimento de ligas de titânio com o objetivo de aumentar as propriedades de fluência, embora a oxidação superficial limite o seu emprego em temperaturas superiores a 600°C.

A indústria aeroespacial absorve 75% da produção mundial de titânio, sendo a liga Ti-6Al-4V uma das ligas mais versáteis. Uma das características que mais tem contribuído para o crescimento do seu uso para fins estruturais refere-se ao seu alto ponto de fusão. Sua utilização concentra-se em componentes aeroespaciais, onde as resistências à fluência, à fadiga e à degradação são consideradas essenciais. Deste modo, em aplicações e condições em que as ligas à base de alumínio e à base de magnésio não consigam se adaptar, as ligas de titânio normalmente são empregadas, apresentando um desempenho superior. Em virtude dessas características e da equivalência em um conjunto de propriedades, somente as ligas de titânio, e potencialmente os materiais compostos, poderão, no futuro, ocupar o mercado atual dos aços inoxidáveis, dependendo das condições de evolução dos custos associados ao domínio tecnológico envolvido nos processos de obtenção dessas novas ligas.

O titânio é um elemento que sofre transformação alotrópica de acordo com a temperatura e pressão. A temperatura ambiente ele assume a forma hexagonal compacta (fase α) e quando aquecido acima de 883°C assume a estrutura cúbica de corpo centrado (fase β). Em ligas $\alpha+\beta$ existem elementos como o Sn, Al e Zr que estabilizam a fase α e elementos como V, Cr, Mo que estabilizam a fase β , tornando possível a coexistência dessas fases em temperatura ambiente (NORRIS, 1994).



Titânio α



Titânio β

Representação das fases α (alfa) e β (beta) do titânio.

Comparada aos aços e ligas de alumínio, as ligas de titânio podem ser consideradas como materiais estruturais recentes, pois começaram a ser desenvolvidas por volta de 1940 nos Estados Unidos da América. Entre as ligas $\alpha+\beta$ a que mais se destaca no setor aeroespacial é a Ti-6Al-4V pois apresenta propriedades adequadas como baixa massa específica, boa dureza e elevada resistência a corrosão (BARBIERI, 2001; ALMEIDA, 2018), podendo ser utilizada na composição da fuselagem de uma aeronave (7% em peso) e até em paletas de turbinas (cerca de 36% em peso) (NORRIS, 1994).

O carbeto de silício (SiC) é um material cerâmico com propriedades adequadas para a utilização em meios que necessitam de resistência a corrosão, estabilidade térmica e aplicações que exigem alta dureza (SUGAHARA et al., 2017). O SiC pode apresentar tanto na forma amorfa, quanto na forma cristalina. Trabalhando em temperaturas mais baixas, em torno de 400°C, já é possível obter o SiC amorfo, que torna o processo atrativo, pois além de não haver o gasto excessivo de energia, evita também superaquecer o substrato (MEHREGANY et al., 1998). Segundo Sugahara (2017), há diversos relatos recentes na literatura de recobrimento de SiC em ligas Ti-6Al-4V cujos estudos baseiam-se no aumento da resistência a corrosão da liga, melhorando suas propriedades de fadiga e resistência a fluência. No entanto, alguns problemas relacionados à aderência dos filmes cerâmicos aos substratos metálicos vêm sendo investigados (MERJI, 2014).

De acordo com Bakoglides (2016), a aderência de filmes a base de carbono em aços pode ser melhorada utilizando intercamadas metálicas, pois estas podem solubilizar-se na liga e aumentar a rugosidade da superfície. Dessa maneira, acredita-se que este tipo de pré-tratamento também possa apresentar eficácia para aumentar a aderência de filmes de SiC em substratos metálicos, principalmente em ligas a base de titânio, como é o caso da liga Ti-6Al-4V. Merji (2014) promoveu o recobrimento da liga Ti-6Al-4V com SiC pelo método HiPIMS e utilizou o cromo e o silício como intercamadas para verificar a influência destes na aderência do filme cerâmico. Foi possível observar a delaminação dos filmes de SiC depositados diretamente sobre a liga, assim como nos casos em que a intercamada foi de silício. Para os filmes depositados sobre a intercamada de cromo foi possível observar boa aderência, filmes bem compactos e homogêneos. Escolher materiais de intercamada que tenham propriedades semelhantes ao filme e à liga Ti-6Al-4V é de grande importância para que se obtenham recobrimentos livres de trincas. Sendo assim, metais com altos pontos de fusão são adequados a tais aplicações, podendo ser utilizado o cromo, bastante citado com respeito a intercamadas metálicas e também metais como tungstênio e molibdênio (MERJI, 2014).

Várias formas de nitretação têm sido investigadas para melhorar as propriedades superficiais das ligas à base de titânio, tais como nitretação a gás, nitretação a laser e várias formas de nitretação assistidas por plasma. A nitretação por plasma das ligas de titânio mostraram várias vantagens sobre outros métodos, principalmente devido à facilidade de despassivação superficial por pulverização catódica e melhor recobrimento superficial em formas complexas. A eficiência de custos e desempenho das peças também é benéficamente afetada pelo tempo de tratamento reduzido e pela maior dureza das camadas formadas.

A nitretação a plasma é um processo de tratamento superficial, que é amplamente utilizado para melhorar a resistência ao desgaste, à fadiga e à corrosão das peças industriais. A nitretação implica em tensão residual compressiva que provoca um efeito endurecedor, o que deve promover uma melhoria na resistência ao desgaste e um aumento na vida em fadiga dos materiais. A presença desta camada fina e dura pode prevenir a deformação plástica e aumentar a resistência à iniciação de trincas.

Medidas de difração de raios X mostram que o efeito da nitretação na composição perto da superfície do $(\alpha+\beta)$ Ti-6Al-4V é uma função muito complexa dos parâmetros do processo. Entre eles, parece que a temperatura da amostra desempenha o papel mais significativo. Segundo Fernandes, nas amostras nitretadas, a principal fase cristalina desenvolvida é a ϵ -Ti₂N tetragonal, que na verdade se correlaciona bem com a análise da composição. Traços de nitreto de titânio δ -TiN cúbicos nanocristais podem também estar presentes, mas apenas na temperatura mais alta de nitretação. Uma ligeira mudança no ϵ -Ti₂N, de cerca de 0,10°, parece ocorrer a 700 °C, o que pode ocorrer devido à tensão gerada pelo grande espessura de nitreto.

Os efeitos da temperatura, tempo e atmosfera do gás sobre a nitretação a plasma da liga Ti-6Al-4V são complexos. 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. A nitretação por plasma realizada a temperaturas elevadas (cerca de 850°C) pode degradar as propriedades de resistência a fadiga do Ti-6Al-4V. Isto tem sido atribuído ao crescimento de grão durante a nitretação e a formação de uma camada de compostos com baixa resistência à fratura. Nitretação a temperatura mais baixa (abaixo de 600°C) tem sido proposto para superar este problema.

Um dos métodos mais utilizados hoje para a nitretação a plasma é o método PECVD. Quando um processo químico de deposição de vapor (CVD) é projetado para

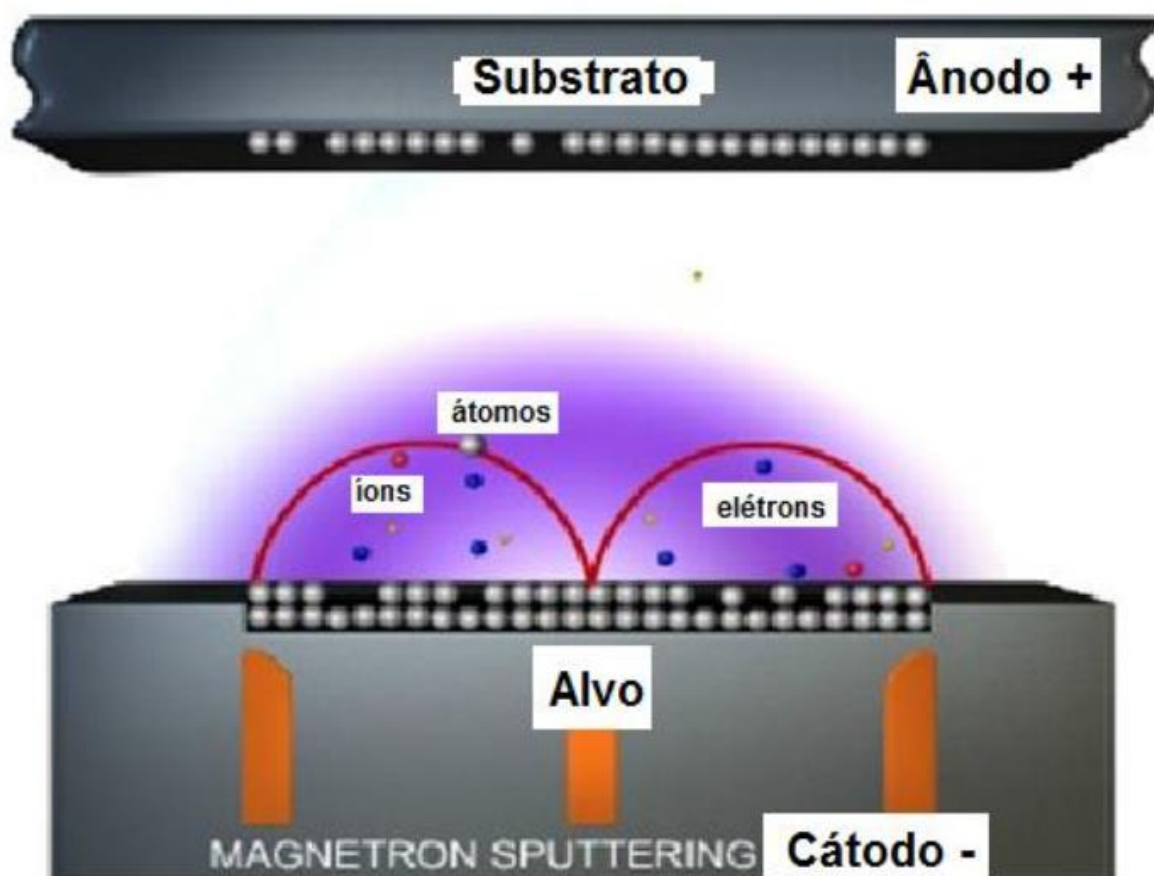
usar a energia a partir de uma descarga de plasma, em vez de energia térmica fornecida pela alta temperatura do processo, para ativar a química da fase gasosa, este processo é chamado de Plasma Enhanced CVD (PECVD). Em um processo PECVD, a química da fase gasosa, ou seja, a fissuração dos gases precursores e as subsequentes reações da fase gasosa são mediadas por espécies energéticas no plasma, predominantemente através de colisões de elétrons (66), a uma baixa temperatura global do processo. Isso significa que os precursores com baixa reatividade podem ser usados em conjunto com baixas temperaturas do substrato durante a deposição, possibilitando a deposição em substratos sensíveis à temperatura. Porém, os plasmas típicos utilizados no PECVD utilizam baixas densidades de elétrons na ordem de 10^{14} - 10^{18} m⁻³ (66), e, portanto, as reações de colisão entre as moléculas precursoras e espécies energéticas do plasma têm uma probabilidade bastante baixa de ocorrer.

O processo de deposição pela fonte HiPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering) foi descrito pela primeira vez em 1999, por Kouznetsov, que o patenteou em conjunto com a empresa Chemfilt R&D (agora chamada Chemfiltlons Sputtering AB) (67). Este tipo de fonte produz pulsos de alta tensão com estreita largura, possibilitando a diminuição do livre caminho médio de ionização das partículas atomizadas (68). A motivação para o uso de um esquema de energia caracterizada por densidades de potência de pico muito altas ($\approx$ kW cm⁻²) entregues em pulsos curtos (dezenas de microssegundos) é a maior densidade do plasma obtida levando a um aumento significativo no grau de ionização das espécies presentes. Tais descargas de plasma pulsado podem atingir facilmente as densidades de plasma de 2-3 ordens de grandeza mais altas em comparação com, por exemplo, as descargas conduzidas por corrente contínua (DC) (67). O plasma em um processo HiPIMS típico tem uma densidade de elétrons na faixa de 10^{18} - 10^{19} m⁻³. Isso leva a um forte aumento de colisões dissociativas entre os elétrons energéticos no plasma e as moléculas do gás precursor neutro resultando em espécies altamente reativas conhecidas como radicais.

A técnica de sputtering pode ser definida como um processo que ocorre quando uma partícula, com elevada energia cinética, atinge uma superfície provocando a ejeção de átomos ou moléculas (WOLF and TAUBER, 2000). O processo consiste em introduzir átomos neutros em uma câmara até que atinja pressão da ordem de grandeza de mTorr, para que então seja aplicada uma diferença de potencial entre o catodo (alvo) e o anodo (substrato), ionizando os átomos neutros de gás, criando um plasma. Com a ionização, os íons positivos são acelerados em direção ao alvo (carga negativa). Com a colisão, átomos provenientes do alvo são ejetados e vão em direção

ao substrato, sendo que na colisão há a transferência de energia mecânica gerando novas ionizações (ROTH, 1995; PETRACONE, 2000). O Argônio é o gás mais utilizado no processo de sputtering, pois apresenta inércia química e elevada massa molecular.

Posicionando ímãs permanentes atrás do alvo, como mostrado na representação esquemática da Figura 1, produzirá um campo magnético próximo e este pode aumentar o número de partículas ejetadas. A interação entre este campo e o campo elétrico de geração de descarga aprisiona os elétrons e aumenta a probabilidade da ocorrência de novas ionizações, aumentando assim a densidade do plasma e o número de colisões. A diferença de potencial (ddp) gerada para a obtenção do plasma pode ser obtida por diversas fontes de alimentação do tipo: corrente contínua, radiofrequência e fonte pulsada do tipo HiPIMS. O processo de deposição utilizando a fonte HiPIMS tem a capacidade de gerar plasmas altamente densos e ionizações superiores aos gerados por fontes de corrente contínua e vem despertando grande interesse na utilização para deposição de filmes (WANG, 2001; YOUNG, 1992; LIANG, 2004; BAGCIVAN, 2012; BANERJI, 2014).



Representação esquemática do processo de pulverização catódica. (figura 1)

Em seus estudos, Sugahara (2016) fez a comparação do comportamento em fluência de peças de Ti-6Al-4V recoberta com Cr+SiC utilizando a técnica do HiPIMS e peças sem recobrimento. Foi possível constatar que as peças recobertas apresentavam maior vida útil, além de menor taxa de fluência no estado estacionário se comparada a peças que não foram recobertas. Pelas análises realizadas pelos testes de risco foi possível observar que o recobrimento de SiC estava bem aderido à liga.

3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Devido à pandemia no Brasil e à quarentena implementada no país a pesquisa foi pouco desenvolvida no ambiente laboratorial, porém como alternativa foram realizadas reuniões semanais com diversos assuntos discutidos nas mesmas para complementar o conteúdo e a falta de atividades em laboratório.

4. REFERÊNCIAS

- Aghajani H, Behrangi S. Plasma Nitriding of Steels. Cham: Springer International Publishing; 2017. (Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering).
- Almeida GFC, Couto AA, Reis DAP, Massi M, da Silva Sobrinho A, de Lima NB. Effect of Plasma Nitriding on the Creep and Tensile Properties of the Ti-6Al-4V Alloy. *Metals* (Basel). 2018;8(8):618.
- Almeida GFC, Couto AA, Reis DAP, Massi M, Silva AS, Lima NB. Estudo da Nitretação por Plasma na Fluência da Liga Ti-6Al-4V. *Tecnol em Metal Mater e Mineração*. 2016;13(4):331–9.
- Almeida GFC. Estudo do comportamento mecânico em temperaturas elevadas da liga Ti-6Al-4V após tratamento superficial de nitretação por plasma. (Tese de Doutorado) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - USP; 2017.
- ALMEIDA, G.F.C. Estudo do comportamento mecânico em temperaturas elevadas da liga Ti-6Al-4V após tratamento superficial de nitretação por plasma. Dissertação (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- ANDERS, A. (2010). High power impulse magnetron sputtering and related discharges: scalable plasma sources for plasma-based ion implantation and deposition. *Surface and Coating Technology*, pp. 2864-2868.
- Antunes RA, Salvador CAF, Oliveira MCL de, Antunes RA, Salvador CAF, Oliveira MCL de. Materials Selection of Optimized Titanium Alloys for Aircraft Applications. *Mater Res*. 2018;21(2).

AZADI, M.; ROUHAGHDAM, A.S.; AHANGARANI, S. Properties of TiC Coating by Pulsed DC PACVD. **Journal Of Coatings**, [s.l.], v. 2013, p.1-6, 2013.

BAGCIVAN, N.; BOBZIN, K.; THEIß, S. Comparison of Cr_{0.75}Al_{0.25}N Coatings Deposited by Conventional and High Power Pulsed Magnetron Sputtering. **Contributions To Plasma Physics**, [s.l.], v. 52, n. 7, p.601-606, ago. 2012.

BAKOGLIDIS, K.D. et al. Improved adhesion of carbon nitride coatings on steel substrates using metal HiPIMS pretreatments. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 302, p.454-462, set. 2016.

Balla VK, Bhat A, Bose S, Bandyopadhyay A. Laser processed TiN reinforced Ti6Al4V composite coatings. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2012;6:9–20.

Banerjee D, Williams JC. Perspectives on titanium science and technology. *Acta Mater*. 2013;61(3):844–79.

BANERJI, A.; BHOWMICK, S.; ALPAS, A.T. High temperature tribological behavior of W containing diamond-like carbon (DLC) coating against titanium alloys. *Surface And Coatings Technology*, [s.l.], v. 241, p.93-104, fev. 2014.

BARBIERI, F.C.; Modificação de propriedades superficiais de ligas de Ti6Al4V por processo de nitretação a plasma. Dissertação (Mestrado). São José dos Campos: Instituto Tecnológico da Aeronáutica, 2001.

Barboza MJR, Moura Neto C, Silva CRM. Creep mechanisms and physical modeling for Ti–6Al–4V. *Mater Sci Eng A*. 2004 Mar;369(1–2):201–9.

Barboza MJR. Estudo e Modelagem sob Condições de Fluência da Liga Ti-6Al-4V. Tese (Doutorado) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica; 2001.

Barsoum M. *Fundamentals of Ceramics*. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, IOP; 2003.

BELL T, DONG H. Proceedings of the. In: 12th IFHT and SE Congress. 2000. p. 1.

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. *Surf Coatings Technol*. 2000;128–129:450–4.

BOYER R, COLLINGS EW, WELSCH G. *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*. ASM International; 1993.

Boyer RR. An overview on the use of titanium in the aerospace industry. *Mater Sci Eng A*. 1996 Aug;213(1–2):103–14.

Brigunte FP, da Silva Brigunte LAN, Reis DAP, da Silva MM. Comparative Study of Creep Resistance of a Ti-6Al-4V Alloy with Metallic and Ceramic Coatings. *Mater Sci Forum*. 2014 Dec;802:472–6.

CASTRO, M.C.B. Efeito da nitretação por plasma no comportamento em fadiga da liga Ti-6Al-4V. 2018. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia Nuclear - Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2018.

CHE-HARON, C. H.; JAWAID, A. The effect of machining on surface integrity of titanium alloy Ti-6% Al-4% V. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 166, n. 2, p. 188-192, 2005.

Chowdhury M, Chowdhury S, Yamamoto K, Beake B, Bose B, Elfizy A, et al. Wear behaviour of coated carbide tools during machining of Ti6Al4V aerospace alloy associated with strong built up edge formation. *Surf Coat Technol.* 2017;313:319–27.

Chu P. Plasma-surface modification of biomaterials. *Mater Sci Eng R Reports*. 2002 Mar 29;36(5–6):143–206.

Czerwiec T, Michel H, Bergmann E. Low-pressure, high-density plasma nitriding: mechanisms, technology and results. *Surf Coatings Technol.* 1998 Oct;108–109:182–90.

DIEBOLD, U. (2003). The Surface Science of Titanium Dioxide. *Surface Science Reports*, 48-(2003) 53-229.

Duraiselvam M, Valarmathi A, Shariff SM, Padmanabham G. Laser surface nitrided Ti-6Al-4V for light weight automobile disk brake rotor application. *Wear.* 2014;309(1–2):269–74.

El-Hossary FM, Negm NZ, Khalil SM, Raaif M. Effect of continuous and cyclic Rf plasma processing time on titanium surface. *Appl Surf Sci.* 2005 Jan;239(2):142–53.

Evans RW, Wilshire B. Introduction to creep. London, England: The Institute of Materials; 1993.

Fouquet V, Pichon L, Drouet M, Straboni A. Plasma assisted nitridation of Ti-6Al-4V. *Appl Surf Sci.* 2004 Jan;221(1–4):248–58.

FROES, F.H. – Titanium: physical metallurgy, processing, and applications-ASM International (2015)

Galliano F, Galvanetto E, Mischler S, Landolt D. Tribocorrosion behavior of plasma nitrided Ti-6Al-4V alloy in neutral NaCl solution. *Surf Coatings Technol.* 2001 Aug;145(1–3):121–31.

GUDMUNDSSON, J. (2010). The high power impulse magnetron sputtering discharge as an ionized physical vapor deposition tool. *Vacuum*, pp. 84(2010)1360–1364.

HASÇALIK, A.; ÇAYDAŞ, U. Electrical discharge machining of titanium alloy (Ti-6Al-4V). *Applied Surface Science*, v. 253, n. 22, p. 9007-9016, 2007.

LEAL et al., 2014, WANG et al., 2001, YOUNG et al., 1991, LIANG et al., 2004. High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS).

LEAL, G. et al. Characterization of SiC thin films deposited by HiPIMS. **Materials Research**, [s.l.], v. 17, n. 2, p.472-476, abr. 2014.

Lee DB, Abro WA, Lee KS, Abro MA, Pohrelyuk I, Yaskiv O. Gas Nitriding and Oxidation of Ti-6Al-4V Alloy. Defect Diffus Forum. 2018 Jan;382:155–9.

LIANG, E.J. et al. Raman analysis of Si–C–N films grown by reactive magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, [s.l.], v. 469-470, p.410-415, dez. 2004.

Lundin D, Pedersen H. High power pulsed plasma enhanced chemical vapor deposition: A brief overview of general concepts and early results. In: Physics Procedia. 2013.

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. Surf Coatings Technol. 2004 Jul;185(2–3):205–9.

MEHREGANY, M; ZORMAN, C. A.; RAJAN, N. AND WU, C.H. "Silicon carbide MEMS for harsh environments," in *Proceedings of the IEEE*, vol. 86, no. 8, pp. 1594-1609, Aug. 1998.

MERIJ NETO, A. et al. Use of Cr Interlayer to Promote the Adhesion of SiC Films Deposited on Ti-6Al-4V by HiPIMS. **Materials Research**, [s.l.], v. 18, n. 5, p.904-907, out. 2015.

MERJI NETO, Abrão. **Estudo do processo de deposição a plasma do carbeto de silício sobre a liga ti-6al-4v**. 2014. 78 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciências de Materiais, Universidade Federal de São Paulo, São José dos Campos, 2014.

Michel H, Czerwiec T, Gantois M. Progress in the analysis of the mechanisms of ion nitriding. Surf Coatings Technol. 1995;72:103–11.

Mishra S., Nayak B., Mohanty B., Mills B. Surface nitriding of titanium in arc plasma. J Mater Process Technol. 2003 Jan;132(1–3):143–8.

Niinomi M, Boehlert CJ. Titanium Alloys for Biomedical Applications. In 2015. p. 179–213.

NORRIS G. Feeling the heat. Met Bull Mon. 1994;v. 386:36–9.

NORRIS, G. Feeling the heat. **Metal Bulletin Monthly**, 386, 1994. 36-39.

Ohring M. Materials Science of Thin Films: Deposition & Structure. Academic Press; 2002. 794 p.

Oliveira AC, Oliveira RM, Reis DAP, Carreri FC. Effect of nitrogen high temperature plasma based ion implantation on the creep behavior of Ti-6Al-4V alloy. Appl Surf Sci. 2014 Aug;311:239–44.

OLIVEIRA, V.M.C.A. de. Estudo do fenômeno da fluência na liga Ti-6Al-4V submetida a tratamentos de nitretação e carbonetação por plasma. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2010.

Pedersen H, Larsson P, Aijaz A, Jensen J, Lundin D. A novel high-power pulse PECVD method. *Surf Coatings Technol.* 2012;206(22):4562–6.

Perez EAC. Influência da microestrutura no comportamento em fluência da liga Ti-6Al-4V. Dissertação (Mestrado) Faculdade de Engenharia Química de Lorena; 2004.

Pérez P. Influence of nitriding on the oxidation behaviour of titanium alloys at 700 °C. *Surf Coatings Technol.* 2005 Feb;191(2–3):293–302.

PETRACONE GF. Descargas elétricas e plasma. [Apostila] Curso de laboratório de descargas Elétricas. São José dos Campos: IEEF/ITA, 2000.

Reis AG, Reis DAP, Moura Neto C, Barboza MJR, Oñoro J. Creep behavior and surface characterization of a laser surface nitrided Ti-6Al-4V alloy. *Mater Sci Eng A.* 2013;577:48–53.

Reis AG, REIS DAP, Moura Neto C, Barboza MJR, Piorino Neto F, Oñoro J. Creep behavior study at 500°C of laser nitrided Ti-6Al-4V alloy. *J Mater Res Technol.* 2013;2(1):48–51.

Reis AG, Reis DAP, Moura Neto C, Barboza MJR, Silva CRM, Piorino Neto F, et al. Influence of Laser Treatment on the Creep of the Ti-6Al-4V Alloy. *Metall Mater Trans A.* 2011;42A:3031–4.

Reis DAP, Moura Neto C, Barboza MJR, Silva HR, Silva CRM, Couto AA. Creep Behavior of the Titanium Alloy with Zirconia Plasma Sprayed Coating. *Mater Sci Forum.* 2010;660–661:221–4.

Reis DAP, Silva CRM, Nono MCA, Barboza MJR, Piorino F, Vieira RA. Study of Coating and Atmosphere on the Creep Behavior of the Ti-6Al-4V. *Brazilian J Morphol Sci.* 2005;367–8.

Reis DAP, Silva CRM, Nono MCA, Barboza MJR, Piorino Neto F, Perez EAC. Plasma-sprayed coatings for oxidation protection on creep of the Ti-6Al-4V alloy. *Mater High Temp.* 2005 Jan 2;22(3–4):449–52.

Reis DAP, Silva CRM, Nono MCA, Barboza MJR, Piorino Neto F, Perez EAC. Effect of environment on the creep behavior of the Ti-6Al-4V alloy. *Mater Sci Eng A.* 2005 Jun;399(1–2):276–80.

Reis DAP, Silva CRM. The Influence of High Temperature Exposure in Creep of the Ti-6Al-4V Alloy. In: CONEM, editor. III Congresso Nacional de Engenharia Mecânica. Belém, Pará: CD-ROM; 2004.

Reis DAP. Efeito do Recobrimento Cerâmico e da Atmosfera de Ensaio na Fluência de Liga Metálica Refratária de Titânio. (Doctoral dissertation) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais; 2005.

RIBEIRO, M. V.; MOREIRA, M. R. V.; FERREIRA, J. R. Optimization of titanium alloy (6Al-4V) machining. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 143, p. 458-463, 2003.

ROSA, Edison da. **ANÁLISE DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DE PEÇAS E COMPONENTES ESTRUTURAIS: (MECÂNICA DA FRATURA E FADIGA)**. Santa Catarina: Grante - Ufsc, 2002. 407 p.

ROTH RJ. *Industrial Plasma Engineering Vol 1: Principles*. Departmente of Electrical and Computer Enginnering. University of Tennessee, Knoxville 1995.

SAMUELSSON, M., LUNDIN, D., JENSEN, J., RAADU, M., GUDMUNDSSON, J., & HELMERSSON, U. (2010). On the film density using high power impulse magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology* (591-596).

SARAKINOS, K., ALAMI, J., & KONSTANTINIDIS, S. (2010). High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art. *Surface & Coatings Technology*, 204 (2010) 1661-1684.

Severino BP, Couto AA, Reis DAP, Aguiar CL, Castagnet M, Moura Neto C. Study of high temperature mechanical behavior of the thermally oxidized Ti-6Al-4V alloy. *Materwiss Werksttech*. 2014;45(4):269–80.

Sha W, Haji Mat Don MA, Mohamed A, Wu X, Siliang B, Zhecheva A. X-ray diffraction, optical microscopy, and microhardness studies of gas nitrided titanium alloys and titanium aluminide. *Mater Charact*. 2008 Mar;59(3):229–40.

She D, Yue W, Fu Z, Wang C, Yang X, Liu J. Effects of nitriding temperature on microstructures and vacuum tribological properties of plasma-nitrided titanium. *Surf Coatings Technol*. 2015;264:32–40.

Siegel M. Tendências em ligas para temperaturas elevadas. *Metal Mater ABM*. 1996;52:208–11.

SOUZA, S.A. de Ensaio mecânicos de materiais metálicos fundamentos teóricos e práticos. São Paulo: Bluncher, 2011. P. 35-45.

SPROUL, W., CHRISTIE, D., & CARTER, D. (2005). Control of reactive sputtering processes. *Thin Solid Films*, pp. 491, p 1-17, 2005.

Sugahara T, Martins GV, Montoro FE, Merij Neto A, Massi M, Silva Sobrinho AS, et al. Creep behavior evaluation and characterization of SiC film with Cr interlayer deposited by HiPIMS in Ti-6Al-4V alloy. *Surf Coatings Technol*. 2017;309:410–6.

Sugahara T, Moura Neto C, Reis DAP, Piorino Neto F. Caracterização Mecânica e Microestrutural da Liga Ti-6Al-4V Tratada Termicamente. *Rev Bras Apl Vácuo*. 2008;27(n.4):195–9.

Sugahara T, Reis DAP, Moura Neto C, Barboza MJR, Perez EAC, Piorino Neto F, et al. The Effect of Widmanstätten and Equiaxed Microstructures of Ti-6Al-4V on the

- Oxidation Rate and Creep Behavior. Mater Sci Forum. 2010 Jan 10;636–637:657–62.
- SUGAHARA, T. et al. Creep behavior evaluation and characterization of SiC film with Cr interlayer deposited by HiPIMS in Ti-6Al-4V alloy. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 309, p.410-416, jan. 2017.
- Wang X, Bai S, Li F, Li D, Zhang J, Tian M, et al. Effect of plasma nitriding and titanium nitride coating on the corrosion resistance of titanium. J Prosthet Dent. 2016;116(3):450–6.
- WANG, M et al. Bias effects on structure of sputtered SiC films. **Materials Science And Engineering: B**, [s.l.], v. 85, n. 1, p.25-27, ago. 2001.
- WANG, Y.-y.; KUSUMOTO, K.; LI, C.-j.. XPS Analysis of SiC Films Prepared by Radio Frequency Plasma Sputtering. **Physics Procedia**, [s.l.], v. 32, p.95-102, 2012.
- WOLF, S. and TAUBER, R.N.; Silicon Processing for the VLSI, V.1, California, Lattice Press, 2000.
- YAMADA, Makoto. An overview on the development of titanium alloys for non-aerospace application in Japan. Materials Science and Engineering: A, v. 213, n. 1, p. 8-15, 1996.
- Yilbas BS, Shuja SZ, Hashmi MSJ. A numerical solution for laser heating of titanium and nitrogen diffusion in solid. J Mater Process Technol. 2003 May;136(1–3):12–23.
- YONEKURA, D.; FUJITA, J.; MIKI, K. Fatigue and wear properties of Ti–6Al–4V alloy with Cr/CrN multilayer coating. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 275, p.232-238, ago. 2015.
- YOUNG, R.M.; PARTLOW, W.D. Amorphous silicon, amorphous carbon and amorphous silicon carbide deposited by remote plasma chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, [s.l.], v. 213, n. 2, p.170-175, jun. 1992.
- Zhecheva A, Malinov S, Sha W. Titanium alloys after surface gas nitriding. Surf Coatings Technol. 2006 Dec;201(6):2467–74.
- Zhecheva A, Sha W, Malinov S, Long A. Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods. Surf Coatings Technol. 2005 Dec;200(7):2192–207.
- ZIMMER, C.G. Influência da oxidação térmica sobre as propriedades de fadiga da liga Ti-6Al-4V. 2011. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2018.

- Contatos: nicolas.triguero.teixeira@gmail.com e antonioaugusto.couto@mackenzie.br