

Dureza e resistência ao desgaste da camada de ZrN formada por nitretação a plasma sobre zircônia parcialmente estabilizada com ítria

(Hardness and wear resistance of the ZrN layer made by plasma nitriding of yttria partially-stabilized zirconia)

R. Milani¹, R. F. de L. Lorenzi¹, G. V. Soares¹, C. A. Figueroa¹, R. P. Cardoso²,
T. Belmonte², I. J. R. Baumvol^{1,3}, C. A. Perottoni¹, J. E. Zorzi¹

¹Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, Brasil 95070-560

²Institut Jean Lamour, Nancy-Université, CNRS, Parc de Saurupt, CS 14234, Nancy Cedex, France 54042

³Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Física, Porto Alegre, RS, Brasil 91501-970
jezorzi@ucs.br

Resumo

Corpos-de-prova de zircônia parcialmente estabilizada com ítria foram moldados por prensagem uniaxial, sinterizados e nitretados em plasma de micro-ondas à pressão atmosférica. A camada de ZrN sobre zircônia formou-se a uma taxa de $4 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$, podendo atingir uma espessura de 500 μm . As amostras foram caracterizadas por meio de medidas de dureza e resistência ao desgaste. A superfície nitretada apresentou dureza superior e resistência ao desgaste similar ao substrato de zircônia.

Palavras-chave: zircônia, nitreto de zircônio, resistência ao desgaste, dureza.

Abstract

Samples of yttria partially-stabilized zirconia were molded by uniaxial pressing, sintered and nitrided in an atmospheric pressure microwave plasma. This procedure leads to the formation of a ZrN layer whose growth rate and thickness reached $4 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ and 500 μm , respectively. The samples were characterized by means of hardness and wear resistance tests. The nitrided surface exhibits superior hardness and wear resistance similar to that of the zirconia substrate.

Keywords: zirconia, zirconium nitride, wear resistance, hardness.

INTRODUÇÃO

Tratamentos de superfície têm assumido um papel de crescente importância entre as técnicas de processamento de materiais pela possibilidade de alterar as propriedades físico-químicas, morfológicas, estruturais, magnéticas, térmicas, elétricas e mecânicas dos materiais, para as mais diversas aplicações, sem a necessidade de reprocessamento de todo o material. Em determinadas aplicações, quando o ambiente de trabalho é agressivo, é necessário que o material tenha boa resistência ao desgaste, à propagação de trincas e ao impacto. Nestes casos, uma excelente alternativa consiste em nitretar a superfície de um material duro e com boa tenacidade. Isto evita problemas de adesão do revestimento e proporciona boas propriedades mecânicas, típica de um material *bulk*. Um exemplo de material promissor para este tipo de tratamento na superfície é a zircônia (ZrO_2).

A zircônia é um material cerâmico excepcional, devido principalmente as suas excelentes propriedades elétricas e estruturais, que permitem seu uso em aplicações que vão de ferramentas de corte a sensores de oxigênio [1]. A zircônia exibe três estruturas cristalinas: monoclinica, tetragonal e cúbica. A zircônia pura é monoclinica até aproximadamente

1200 °C, quando sofre uma transição para a fase tetragonal. Em 2370 °C sofre nova transição para a fase cúbica e funde em 2680 °C. A sinterização de peças cerâmicas envolve temperaturas da ordem de 70% da temperatura de fusão. Para a zircônia, estas altas temperaturas ultrapassam a temperatura de transformação monoclinica-tetragonal. Devido à diferença de densidade entre estas fases, esta transformação é acompanhada por uma mudança brusca de volume (da ordem de 4%). Esta transformação não causa danos ao corpo cerâmico durante a sinterização, pois este ainda não está totalmente densificado. Entretanto, no resfriamento, a mudança de volume na transformação reversa é suficiente para exceder o limite de elasticidade e pode provocar a fratura do material. Com a adição de óxidos (MgO , CaO , Y_2O_3 ou outros óxidos de terras raras) as fases cúbica e tetragonal da zircônia podem ser total ou parcialmente estabilizadas, dependendo da quantidade de aditivo, permitindo assim a obtenção de peças cerâmicas de zircônia sinterizada [1-5]. A zircônia parcialmente estabilizada com ítria (Y-PSZ) possui elevada dureza ($\sim 13 \text{ GPa}$) e a sua tenacidade à fratura varia de 6 a 12 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, quase duas vezes mais elevada que a de outras cerâmicas avançadas [2, 6].

A retenção das fases metaestáveis a partir da incorporação

de outros óxidos gera um desequilíbrio na rede de oxigênio e, por isso, quando estabilizada a zircônia é um condutor iônico de oxigênio [7]. Os íons metálicos desses óxidos na solução sólida com a zircônia ocupam sítios do Zr^{4+} de forma substitucional, estabilizando a fase cúbica (ou tetragonal, dependendo da concentração) à temperatura ambiente. Devido às diferenças nas valências destes íons (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Y^{3+} , Zr^{4+}), vacâncias de oxigênio são geradas na matriz de zircônia, necessárias para o balanço de cargas que assegura a neutralidade elétrica [8].

A condutividade iônica é maior quando a estrutura cúbica é totalmente estabilizada. Na zircônia cúbica totalmente estabilizada com Y_2O_3 , a sinterização é conduzida em altas temperaturas (1600-1900 °C) e, após o resfriamento, a fase cúbica é mantida [4, 9]. Já na zircônia parcialmente estabilizada, a quantidade de óxido adicionada não permite a total estabilização da fase cúbica havendo, portanto, a coexistência das fases cúbica e tetragonal. É possível obter alta tenacidade, oriunda da grande quantidade de partículas tetragonais passíveis de se transformarem martensiticamente sob tensão [1, 2, 4].

Filmes finos de nitreto de zircônio (ZrN) tem atraído o interesse industrial em aplicações como revestimentos protetores e decorativos [10-22]. O nitreto de zircônio é um material refratário, com estrutura cristalina cúbica a temperatura ambiente, com estabilidade térmica muito maior do que a do TiN e com dureza Vickers típica de 15 GPa [23, 24], embora durezas bem superiores, de até 27 GPa, já tenham sido reportadas [25]. Além disso, ZrN é um bom condutor de calor e eletricidade [26-28], resistente ao desgaste, corrosão e abrasão [25, 28, 29]. Finalmente, devido a sua grande afinidade por oxigênio [8, 30], o ZrN adere muito bem à maioria dos substratos, devido à formação de oxinitreto de zircônio (ZrN_xO_y) na interface. O composto formado pela deposição de filmes finos de ZrN, ou pela formação de ZrN na superfície da zircônia por nitretação tem muitas aplicações [25, 26], como revestimento protetor de ferramentas de corte e em moldes, como barreira a difusão, como contatos elétricos e, não menos importante, como revestimento decorativo [31, 32]. ZrN tem cor dourada [15, 33, 34], mas é a possibilidade de controlar a cor do revestimento, mediante a deposição controlada de oxinitreto de zircônio que tem especial interesse para revestimentos decorativos, pois a razão O/N no filme determina a sua cor [26, 33]. Revestimentos protetores e decorativos baseados em filmes finos de ZrN tem sido depositados sobre diferentes substratos, inclusive cerâmicos, por diferentes métodos de deposição. Entre esses métodos, mencionamos aqui a deposição por pulverização catódica *magnetron* reativa dc e rf (*reactive magnetron sputtering*), a partir de alvo de Zr, e não-reativa, a partir de alvo de ZrN [13, 21, 34, 35] e a deposição por evaporação térmica com feixe de elétrons em plasma reativo (*ion plating*) [33, 34].

A nitretação a plasma é uma técnica atraente para modificar as propriedades da superfície de materiais, por promover o aumento da dureza superficial, a melhora da resistência ao desgaste e por possibilitar a redução

do coeficiente de atrito. Este processo é basicamente um tratamento superficial realizado em um ambiente altamente energético e em uma atmosfera reativa/dissociativa de nitrogênio [20, 21]. O mecanismo envolvido no processo de nitretação da zircônia consiste na formação de vacâncias na estrutura cristalina induzida termicamente e pela presença de nitrogênio. Este elemento estabiliza a fase cúbica da zircônia pela substituição parcial dos íons de oxigênio (O^{2-}) por íons de nitrogênio (N^{3-}) provocando formação de vacâncias. Este mecanismo é idêntico ao dos cátions Mg^{2+} e Y^{3+} usados na estabilização das fases cúbica e tetragonal da zircônia [20]. O nitrogênio, que normalmente é inerte e muito estável, reage com a superfície da zircônia levando à formação de ZrN [20]. A camada superficial de nitreto de zircônio apresenta propriedades mecânicas similares ou mesmo superiores às da zircônia, bem como elevada condutividade térmica e elétrica e cor controlável. Além disso, como a camada de ZrN cresce à partir da própria matriz de zircônia, as tensões na interface ZrN/ ZrO_2 são minimizadas, assegurando alta aderência entre o revestimento e o substrato, especialmente em altas temperaturas. O processo de nitretação a plasma de zircônia é muito mais eficiente que os processos térmicos, o que levou à escolha desta técnica neste trabalho. Um aspecto adicional, de importância decisiva para o presente trabalho, foi a utilização de um plasma com frequência na região das micro-ondas, capaz de gerar as elevadas temperaturas necessárias para nitretar peças de zircônia com taxas de crescimento da camada nitretada muito superiores às de outros métodos relatados, o que assegura um processo eficaz e economicamente viável [36].

Neste trabalho, peças de zircônia parcialmente estabilizada com 3% em mol de ítria (3Y-PSZ) com uma camada de ZrN foram obtidas pelo processo de nitretação em plasma de micro-ondas à pressão atmosférica. As propriedades mecânicas e tribológicas foram avaliadas por medidas de microdureza Vickers e resistência ao desgaste. No que segue será descrito o procedimento experimental empregado na preparação das amostras e na realização dos ensaios mecânicos e, a seguir, os principais resultados obtidos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os substratos de cerâmica utilizados no presente trabalho foram produzidos a partir de um pó de zircônia comercial parcialmente estabilizada com 3% em mol de ítria (Tosoh TZ-3YB), com tamanho médio de partícula 0,6 μm . A conformação das peças de zircônia parcialmente estabilizada com 3% em mol de ítria (3Y-PSZ) foi realizada por compactação do pó no interior de uma matriz metálica cilíndrica, por prensagem uniaxial (1 kbar). Desta maneira, foram produzidos cilindros de 8 mm de diâmetro e 10 mm de espessura. Após, as amostras foram sinterizadas em um forno Lindberg, sobre um leito de pó de alumina (Al_2O_3), durante 2 h a 1500 °C, em pressão e atmosfera ambiente. A rampa programada para o aquecimento do forno foi de 1 °C/min. Uma redução de volume de aproximadamente 21% foi observada nas amostras de 3Y-PSZ após a sinterização. Após o processo de sinterização, as

amostras de 3Y-PSZ foram nitretadas em plasma de micro-ondas à pressão atmosférica no LSGS (*Laboratoire de Science et Génie des Surfaces, École des Mines de Nancy, França*). O plasma de micro-ondas à pressão atmosférica foi gerado em uma cavidade ressonante de 2,45 GHz no interior de um tubo de sílica vítrea. Uma mistura gasosa de argônio, hidrogênio e nitrogênio foi utilizada para sustentar o plasma. A temperatura das amostras foi determinada por espectroscopia óptica. Foi observada uma dependência da temperatura das amostras com a potência de micro-ondas, com a posição da amostra no reator e também com o tempo de processamento. Os parâmetros do processo são descritos na Tabela I.

Um esquema do equipamento de nitretação utilizado neste trabalho é apresentado na Fig. 1, onde se pode observar

Tabela I - Condições empregadas na nitretação em plasma de micro-ondas à pressão atmosférica das amostras de 3Y-PSZ. [Table I - Conditions employed in the atmospheric plasma nitriding of the 3Y-PSZ samples.]

Parâmetros do processo	Valor
Potência incidente (W)	400
Potência refletida (W)	100
Distância da amostra ao fundo da cavidade (mm)	10
Mistura gasosa Ar/ N ₂ / H ₂ (slm)*	5/1/0,1
Tempo de nitretação (min)	120

* standard liters per minute.

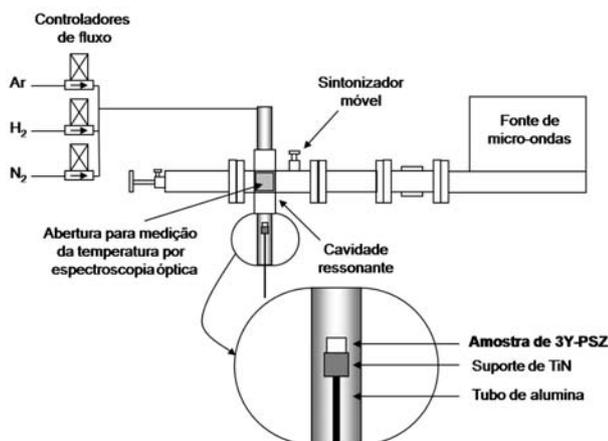


Figura 1: Esquema do equipamento de nitretação em plasma de micro-ondas à pressão atmosférica utilizado neste trabalho. Na ampliação pode-se observar a posição da amostra de zircônia parcialmente estabilizada com 3% em mol de ítria (3Y-PSZ) cuja distância em relação ao plasma pode ser controlada pelo suporte de TiN e pelo tubo de alumina.

[Figure 1: Schematic view of the atmospheric pressure microwave plasma nitriding apparatus used in this work. The inset shows the 3Y-PSZ sample pellet whose position in the plasma can be controlled by the TiN holder and the alumina rod.]

a posição da cavidade ressonante e da amostra de 3Y-PSZ, bem como a existência de uma fenda que possibilita a análise de espectroscopia óptica, utilizada para medir a temperatura das amostras durante o processo de nitretação. O reator de micro-ondas utilizado no presente trabalho está descrito com maiores detalhes nas referências [37, 38].

A superfície das amostras foi caracterizada por microdureza Vickers e por testes de resistência ao desgaste. O microdurômetro utilizado foi Shimadzu HVM-2, equipado com uma ponteira de diamante e as amostras foram ensaiadas com carga de 100 g e 500 g por 15 s. O coeficiente de desgaste das amostras foi estimado usando um equipamento Calotest-CSM adaptado com uma célula de carga de 500 g [39]. Neste método, uma esfera de aço endurecido (ϕ 25,4 mm) gira sobre a superfície da amostra. Na interface entre a esfera de aço e a superfície da amostra é aplicada uma suspensão abrasiva que provocará o desgaste da amostra. O resultado será a formação de uma cratera, cujo diâmetro é medido por microscopia óptica. A partir deste diâmetro, obtém-se o coeficiente de desgaste, K , definido como [40-46]

$$K = \frac{\pi b^4}{64 L R F_N} \quad (A)$$

na qual L é a distância percorrida pela esfera sobre a amostra, F_N é a força normal sobre a esfera, b é o diâmetro da cratera formada e R é o raio da esfera [40-44]. Todas as medidas foram executadas usando um abrasivo de diamante com tamanho de partícula de aproximadamente 1 μ m, rotação de 200 rpm e tempos crescentes (30, 40, 50, 60, 70 e 80 s). A força normal se manteve entre valores de 0,20 e 0,25 N.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras obtidas após a nitretação a plasma se tornaram condutoras elétricas e apresentaram coloração dourada. A cor dourada indica a presença de ZrN e, possivelmente, ZrN_xO_y. Isso foi evidenciado por meio de difração de raios X por incidência rasante e espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS) [36, 47]. A taxa de crescimento do recobrimento de ZrN foi de 4 μ m.min⁻¹. A espessura final do recobrimento atingiu 500 μ m [36, 47]. Esta elevada taxa de crescimento é superior a qualquer outra já reportada para formação de uma camada de ZrN sobre zircônia [36, 47]. Cortes transversais nas amostras mostraram que a coloração, inicialmente branca, ficou escura em toda a extensão da amostra. Isto já foi verificado em trabalhos anteriores e constitui um indicativo da formação de vacâncias de oxigênio no substrato de 3Y-PSZ [7].

Os resultados das medidas de dureza se encontram resumidos na Tabela II. Foram realizadas 10 medições para cada amostra. Não foi observada a formação de trincas nos vértices das impressões Vickers. A dureza da camada de nitreto de zircônio é cerca de 21% superior à do substrato de 3Y-PSZ.

Tabela II - Dureza Vickers e coeficiente de desgaste da superfície das amostras de 3Y-PSZ antes e após a nitretação a plasma. O valor entre parênteses corresponde à incerteza no último algarismo decimal.

[Table II - Surface Vicker hardness and wear coefficient for the samples of 3Y-PSZ before and after plasma nitriding. The value in parenthesis corresponds to the uncertainty in the last decimal digit.]

Amostras	Dureza Vickers 100 g (GPa)	Dureza Vickers 500 g (GPa)	Coefficiente de desgaste ($\times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$)
3Y-PSZ	13,2 (5)	13,3 (1)	1,35 (5)
3Y-PSZ nitretada	17,0 (9)	16,8 (9)	1,32 (5)

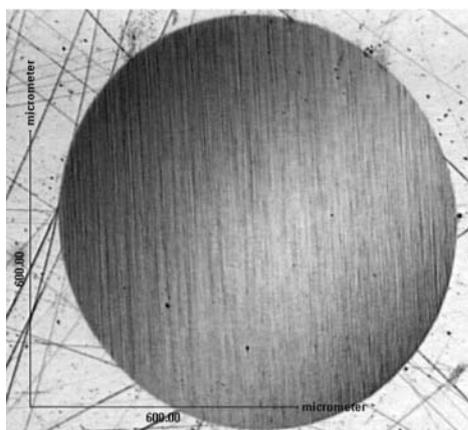


Figura 2: Micrografia óptica da cratera produzida em um ensaio de desgaste com uma amostra do substrato de 3Y-PSZ.

[Figure 2: Optical micrograph of a crater produced in a wear test with a sample of the 3Y-PSZ substrate.]

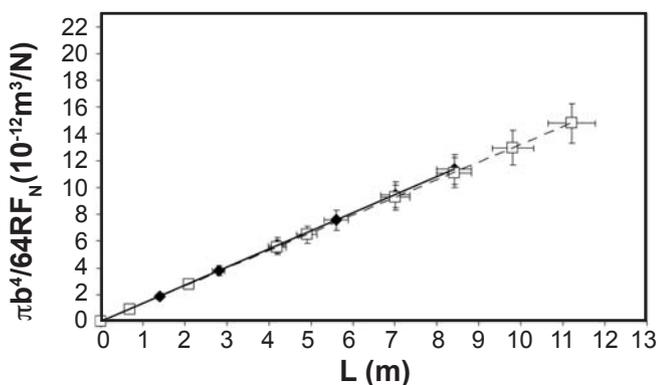


Figura 3: Resultado de um conjunto de ensaios de resistência ao desgaste de amostras de 3Y-PSZ antes (◆) e depois (□) da nitretação em plasma de micro-ondas. A inclinação da reta ajustada aos dados experimentais fornece o valor do coeficiente de desgaste de cada amostra.

[Figure 3: Results from a set of wear tests conducted with samples of 3Y-PSZ before (◆) and after (□) microwave plasma nitriding. The slope of the straight line fitted to the experimental data gives the wear coefficient for each sample.]

A Fig. 2 exibe a imagem de uma cratera de desgaste produzida em um dos ensaios na amostra de 3Y-PSZ. Os resultados das medidas do coeficiente de desgaste da camada de ZrN e do substrato de 3Y-PSZ se encontram na Fig. 3 e, resumidamente, na Tabela II. Não há uma diferença significativa entre o coeficiente de desgaste do substrato de 3Y-PSZ e da superfície da amostra nitretada. Em trabalhos anteriores já havíamos observado a ausência de uma relação direta entre a dureza e a resistência ao desgaste em materiais cerâmicos, uma vez que as amostras com maior dureza não são necessariamente mais resistentes ao desgaste [45, 46].

CONCLUSÕES

Amostras de zircônia parcialmente estabilizada com ítria foram nitretadas em um plasma de micro-ondas à pressão atmosférica. A taxa de crescimento da camada nitretada, ao redor de $4 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$, é substancialmente maior que as obtidas por qualquer outro método já descrito. A espessura da camada nitretada atingiu $500 \mu\text{m}$ e sua dureza Vickers, de aproximadamente 17 GPa , é substancialmente maior que a dureza das amostras de zircônia parcialmente estabilizada com ítria ($\sim 13 \text{ GPa}$). Os resultados obtidos sugerem que a resistência ao desgaste na superfície da zircônia parcialmente estabilizada com ítria não é significativamente alterada pela nitretação.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi parcialmente financiado por FAPERGS, CAPES, CNPq e FINEP. Um agradecimento especial a Gustavo R. Ramos pelo auxílio prestado.

REFERÊNCIAS

- [1] R. Stevens, Zirconia and zirconia ceramics, Magnesium Elektron, 2nd Ed., **113** (1986).
- [2] R. H. J. Hannink, P. M. Kelly, B. Muddle, J. Am. Ceram. Soc. **83**, 3 (2000) 461-487.
- [3] D. Z. de Florio, R. Muccillo, Solid State Ionics **123** (1999) 301-305.
- [4] J. C. Bressiani, A. H. A. Bressiani, Inf. INT **20**, 41 (1988) 24-27.
- [5] Y. M. Chiang, D. Birnie III, W. D. Kingery, Physical ceramics - Principles for ceramic science and engineering, John Wiley & Sons-MIT, EUA (1997).
- [6] T. Delachaux, C. Hollenstein, F. Levy, C. Verdon, Thin Solid Films **425**, 1-2 (2003) 113-116.
- [7] M. M. Lucchese, C. L. Fritzen, A. S. Pereira, J. A. H. da Jornada, N. M. Balzaretto, Diam. Rel. Mater. **14** (2005) 1605-1610.
- [8] Y. -B. Cheng, D. P. Thompson, J. Am. Ceram. Soc. **76** (1993) 683-688.
- [9] A. K. Nikumbh, H. Schmidt, K. Martin. F. Porz, J. Mater. Sci. **26**, 13 (1991) 3649-3656.
- [10] D. Pilloud, A. S. Dehlinger, J. F. Pierson, A. Roman, L. Pichon, Surf. Coat. Tech. **174-175** (2003) 338-344.

- [11] K. P. Purushotham, L. P. Ward, N. Brack, P. J. Pigram, *Wear* **254** (2003) 589-596.
- [12] C. J. Tavares, L. Rebouta, B. Almeida, J. Bessa, J. Sousa, *Thin Solid Films* **317** (1998) 124-128.
- [13] G. López, M. H. Staia, *Surf. Coat. Tech.* **200** (2005) 2092-2099.
- [14] C. Brugnoni, F. Lanza, G. Machhi, R. Müller, E. Parnisari, M. F. Stroosnijder, *Surf. Coat. Tech.* **100-101** (1998) 23-26.
- [15] H. J. Ramos, N. B. Valmorira, *Vacuum* **73** (2004) 549-554.
- [16] Y. Iwai, T. Miyajima, T. Honda, T. Matsubara, K. Kanda, *Wear* **261** (2006) 112-118.
- [17] E. Atar, E. Sabrikayali, H. Cimenoglu, *Tribol. Int.* **39** (2006) 297-302.
- [18] E. Bukle, J. Krempel-Hesse, H. Maidhof, H. Schussler, *Surf. Coat. Tech.* **112** (1999) 108-113.
- [19] E. Gariboldi, *J. Mater. Process. Tech.* **134** (2003) 287-295.
- [20] M. Lerch, *J. Am. Ceram. Soc.* **79** (1996) 2641-2644.
- [21] Y. C. Chieh, W. Z. Lo, F. H. Lu, *Surface & Coating Tech.* **200** (2006) 3336-3340.
- [22] A. Feder, J. Alcalá, L. Llanes, M. Anglada, *J. Eur. Ceram. Soc.* **23** (2003) 2955-2962.
- [23] Y. P. Kathuria, *Surf. Coat. Tech.* **201** (2007) 5865-5869.
- [24] Y. P. Kathuria, *Appl. Surf. Sci.*, **245** (2007) 937-941.
- [25] D. Jianxin, L. Jianhua, Z. Jinlong, S. Wenlong, N. Ming, *Wear* **264** (2008) 298-307.
- [26] S. Niyomsoam, W. Grant, D. L. Olson, B. Mishra, *Thin Solid Films* **415** (2002) 187-194.
- [27] G. L. N. Reddy, J. V. Ramana, S. Kumar, S. V. Kumar, V. S. Raju, *Appl. Surf. Sci.* **253** (2007) 7230-7237.
- [28] M. A. Auger, J. J. Araiza, C. Falcony, O. Sánchez, J. M. Albella, *Vacuum* **81** (2007) 1462-1465.
- [29] E. Ariza, L. A. Rocha, F. Vaz, L. Cunha, S. C. Ferreira, P. Carvalho, L. Rebouta, E. Alves, P. H. Goudeau, J. P. Rivière, *Thin Solid Films* **469-470** (2004) 274-281.
- [30] R. Caruso, B. J. Gómez O. de Sanctis, J. Feugeas, A. Díaz-Parralejo, F. Sánchez-Bajo, *Thin Solid Films* **468** (2004) 142-148.
- [31] S. H. Mohamed, A. M. A. El-Rahman, M. R. Armed, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** (2007) 7057-7062.
- [32] F. Vaz, P. Carvalho, L. Cunha, L. Rebouta, C. Moura, E. Alves, A. R. Ramos, A. Cavaleiro, P. H. Goudeau, J. P. Rivière, *Thin Solid Films* **469-470** (2004) 11-17.
- [33] J. -H. Huang, K. -H. Chang, G. -P. Yu, *Surf. Coat. Technol.* **201** (2007) 6404-6413.
- [34] C. Moura, P. Carvalho, F. Vaz, L. Cunha, E. Alves, *Thin Solid Films* **515** (2006) 1132-1137.
- [35] J. V. Ramana, S. Kumar, C. David, A. K. Ray, V. S. Raju, *Mater. Lett.* **43** (2000) 73-76.
- [36] R. Milani, R. P. Cardoso, T. Belmonte, C. A. Figueroa, C. A. Perottoni, J. E. Zorzi, G.V. Soares, I. J. R. Baumvol, *J. Mater. Res.* **24**, 6 (2009) 2021-2028.
- [37] R. P. Cardoso, T. Belmonte, G. Henrion, N. Sadeghi, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** (2006) 4178-4185.
- [38] R. P. Cardoso, T. Belmonte, P. Kevarec, F. Kosior, G. Henrion, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** (2007) 1394-1400.
- [39] R. F. de L. Lorenzi, C. A. Perottoni, J. E. Zorzi, *Cerâmica* **56**, 339(2010).
- [40] K. L. Rutherford, I. M. Hutchings, *Surf. Coat. Technol.* **79** (1996) 231-239.
- [41] M. G. Gee, A. Gant, I. Hutchings, R. Bethke, K. Schiffman, K. Van Acker, S. Poulat, Y. Gachon, J. von Stebut, *Wear* **255** (2003) 1-13.
- [42] Y. Kusano, K. Van Acker, I. M. Hutchings, *Surf. Coat. Technol.* **183** (2004) 312-327.
- [43] M. G. Gee, *Wear* **259** (2005) 1448-1452.
- [44] M. G. Gee, C. S. Matharu, E. A. Almond, T. S. Eyre, *Wear* **138**, 1-2 (1990) 169-187.
- [45] J. E. Zorzi, C. A. Perottoni, J. A. H. da Jornada, *Mater. Lett.* **59**, 23 (2005) 2932-2935.
- [46] J. Catafesta, R. Andreola, C. A. Perottoni, J. E. Zorzi, *Cerâmica* **53**, 325 (2007) 29-34.
- [47] R. Milani, Nitretação a plasma de zircônia parcialmente estabilizada, Diss. Mestrado, PGMAT- UCS, RS (2009). (Rec. 20/07/2009, Ac. 24/09/2009)