

## ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS EN RECUBRIMIENTOS DE CrAl/Cr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N DEPOSITADOS SOBRE ACERO AISI-D3 MEDIANTE EL MÉTODO DE CO-SPUTTERING

L. Ipaz<sup>(1)(2)</sup>, G. Zambrano<sup>(1)</sup>, F. J. Espinoza-Beltrán<sup>(3)</sup>

(1) Grupo de Películas Delgadas, Departamento de Física, Universidad del Valle, COLOMBIA.

(2) Escuela de Ingeniería de Materiales, Facultad de Ingeniería, Universidad del Valle, COLOMBIA.

(3) Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro, MEXICO.

E-mail (autor de contacto): [leoipazc@calima.univalle.edu.co](mailto:leoipazc@calima.univalle.edu.co)

### RESUMEN

*Se depositaron recubrimientos de CrAl/CrAlN sobre sustratos de silicio [100] y acero AISI-D3 mediante la técnica de magnetron co-sputtering d.c. reactiva, usando un blanco de 5.0 cm de diámetro compuesto de partes de Cr y Al con 25% y 75% en área respectivamente. Con el fin de estudiar el efecto del contenido de nitrógeno en la mezcla de gases Ar/N<sub>2</sub> sobre las propiedades tribológicas y mecánicas del acero recubierto con el sistema CrAl/CrAlN, se varió la concentración de nitrógeno en la mezcla de gases Ar/N<sub>2</sub> entre 10% y 100%, aplicando una potencia d.c de 150 W al blanco durante el proceso de depósito de los recubrimientos. Mediante difracción de rayos-X, XRD, se identificaron picos de difracción correspondientes a la fase cúbica fcc del Cr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N y otros picos de menor intensidad que corresponden a la fase hexagonal del AlN [1, 2]. La composición química de los recubrimientos se determinó por la técnica de EDX (Energy Dispersive X-ray), observando un aumento de la concentración de Al desde 0.54 hasta 0.77 en función del aumento de nitrógeno en la mezcla de gases así como una disminución de la rugosidad de 12 a 2 nm estudiada por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). El ensayo de pin on disc permitió establecer una disminución del coeficiente de fricción desde 0.84 hasta 0.27 en función del aumento del contenido de N<sub>2</sub> en la mezcla de gases (Fig. 1). El estudio de adherencia por prueba de rayado (scratch test) evidenció una relación directa entre el incremento de los valores de carga crítica desde 15 N hasta 49 N y el contenido de aluminio en los recubrimientos; manifestándose igual comportamiento en las propiedades mecánicas con aumento de la dureza entre 9 y 21 GPa (Fig. 2). Lo anterior está asociado a la evolución de las fases presentes debido a la variación del contenido de aluminio en los recubrimientos y el contenido de nitrógeno en la mezcla de gases durante la deposición.*

### Tópico 4: Materiales Cerámicos

**Palabras clave:** (Recubrimientos duros, co-sputtering, propiedades tribológicas, propiedades mecánicas).

### 1. INTRODUCCIÓN

Durante muchos años los nitruros binarios basados en metales de transición han sido ampliamente usados como recubrimientos protectores en herramientas de corte debido a que les brindan a la superficie mejoras en sus propiedades, tales como: alta dureza, resistencia a la oxidación, estabilidad térmica, resistencia al desgaste [1-3]. Sin embargo, en algunos casos los nitruros binarios no han presentado un comportamiento adecuado, tal es el caso de su desempeño a altas temperaturas (cercas a 700°C) [4], donde las propiedades mecánicas se degradan rápidamente debido a la formación de óxidos porosos en su superficie. Como alternativa de solución se han realizado investigaciones en diferentes nitruros ternarios, tales como Ti-Zr-N [5], Cr-Al-N [6], Zr-Al-N [7] y Cr-Si-N [8]. El sistema Cr-Al-N es un material muy prometedor, puesto que combina una relativa alta dureza entre 20 y 25 GPa con resistencia al desgaste y estabilidad a altas temperaturas, todo esto dependiendo de la variación de la concentración de Al [6, 9, 10]. Mediante diferentes técnicas de deposición se ha sintetizado el sistema Cr-Al-N estimando las concentraciones óptimas de Al con el fin de obtener alta dureza acompañada de resistencia a la corrosión y las mejores propiedades tribológicas. Esto ha motivado el presente trabajo, con el fin de relacionar la variación del contenido de N<sub>2</sub> en la mezcla de gases Ar/N<sub>2</sub> durante el proceso de crecimiento, con la

concentración de Al que se incorpora a las películas obtenidas y a su vez con las propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos de CrAl/CrAlN obtenidos mediante la técnica de magnetron co-sputtering d.c. reactiva.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Recubrimientos de CrAl/Cr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N fueron depositados sobre sustratos de silicio y acero ASIS D3 mediante un sistema de pulverización catódica d.c asistida por campo magnético con una mezcla de Ar/N<sub>2</sub> como gas de trabajo. Se utilizó una fuente DC pulsada Advanced Energy trabajando a una frecuencia fija de 20 kHz. Se utilizó un blanco compuesto de partes de Cr y Al con 25% y 75% en área respectivamente con una pureza de 99.95% y un diámetro de 2 pulgadas. Se utilizaron diferentes relaciones de Ar/N<sub>2</sub> en la mezcla de gases (100/0, 90/10, 80/20, 60/40, 30/70, 0/100) con el fin de evaluar el efecto de la variación del N<sub>2</sub> sobre las propiedades mecánicas y tribológicas de las películas obtenidas.

Para el proceso de depósito de las películas se utilizó una bomba turbomolecular para alcanzar una presión base de  $8.0 \times 10^{-6}$  mbar y posteriormente llevar el sistema a una presión de trabajo de  $1.5 \times 10^{-3}$  mbar y aplicar una potencia d.c. usada de 150W sobre el blanco manteniendo el sustrato a temperatura ambiente. Inicialmente se utilizó un flujo de 70 cm<sup>3</sup>/min de Ar para depositar la capa intermedia de enlace de CrAl durante 1 minuto y posteriormente se usó el mismo flujo total de gases para las diferentes relaciones de Ar/N<sub>2</sub> durante 20 minutos con el fin de depositar la capa de Cr-Al-N. El estudio de la estructura cristalina de los recubrimientos se realizó mediante difracción de rayos-X (XRD) usando un difractómetro RIGAKU-Dmax2100 con una fuente de radiación de Co K $\alpha$  ( $\lambda=1.78899\text{\AA}$ , 30KV y 16mA) y bajo ángulo rasante de incidencia de 2 grados. La composición química fue estudiada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS) utilizando un Philips XL30 ESEM con una microsonda EDAX de análisis químico (12KV), equipado con una ventana para detección de elementos livianos. La morfología y el tamaño de grano de los recubrimientos se evaluaron mediante microscopía de fuerza atómica en un AFM MFP-3D de la firma Asylum Research. El estudio de las propiedades mecánicas se realizó usando un nanoindentador Ubi1-Hysitron equipado con una punta Berkovich de diamante. Los resultados fueron evaluados usando el método de Oliver y Pharr [11]. La caracterización tribológica se realizó utilizando un tribómetro *Microtest, MT4001 – 98*, usando como patrón deslizante una bola de acero 100Cr6 de 6 mm de diámetro, la carga aplicada fue de 1 N con longitud total de recorrido de 1000 m y con una velocidad de circunferencia de 200 rpm, en un radio promedio de la huella de 5 mm. La morfología de las huellas de desgaste fue observada mediante microscopía electrónica de barrido SEM y los perfiles de las huellas de desgaste mediante perfilometría. Finalmente la adherencia de los recubrimientos se evaluó mediante la prueba de rayado (Scratch Test) usando un sistema Scratch Test Microtest MTR2 con carga variable de 0 a 90N, con una velocidad de aplicación de carga de 1 N/s.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el fin de estudiar el efecto de la concentración de nitrógeno en la mezcla de gases Ar/N<sub>2</sub> sobre las propiedades de los recubrimientos de CrAl/CrAlN, se fijaron valores para la proporción de N<sub>2</sub> entre 0% y 100% dejando constantes todos los demás parámetros de deposición.

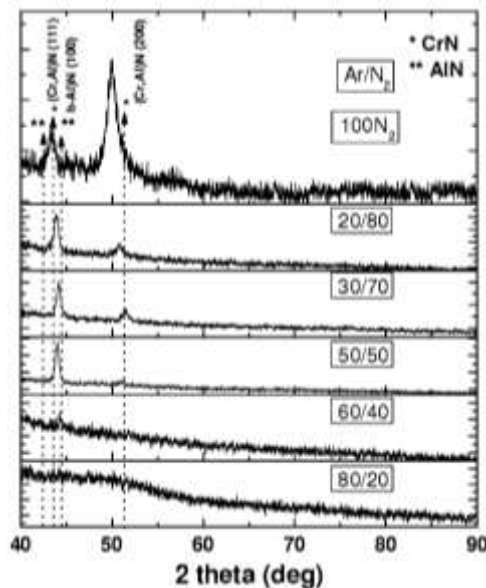
### 3.1 Análisis de composición química y estructura cristalina

En la tabla 1, se muestra la composición química de los recubrimientos determinada mediante EDS en función de la proporción de argón/nitrógeno en la mezcla de gases. Las impurezas tales como oxígeno y carbono no excedieron el 6%. De otro lado se puede ver que el contenido de Al definido como  $X = Al / (Al + Cr)$  se incrementó desde 0.51 hasta 0.58, con el aumento del contenido de nitrógeno en la mezcla de gases durante el proceso de depósito. Igual comportamiento presentó la relación nitrógeno-metal,  $N / (Al + Cr)$ , que se incrementó desde 0.06 hasta 0.73. Ahora bien, este comportamiento del contenido de Al ( $X = Al / (Al + Cr)$ ), no obstante que la eficiencia de pulverización del Cr es 2 o 3 veces mayor que la del Al [12], es debido a que la relación de áreas de Cr/Al en el blanco es 0.33,

**Tabla 1.** Composición química y relaciones relativas en porcentaje atómico de  $X=Al/(Al+Cr)$ ,  $N/(Al+Cr)$ .

Relación Ar/N <sub>2</sub>	Composición Química (% at.)	X= Al/(Al+Cr)	N/(Al+Cr)
90/10	43Cr-45Al-5N	0,50	0,06
80/20	41Cr-43Al-9N	0,51	0,11
60/40	31Cr-34Al-28N	0,52	0,42
50/50	28Cr-33Al-32N	0,54	0,53
30/70	24Cr-32Al-37N	0,57	0,66
0/100	22Cr-31Al-39N	0,58	0,73

En la figura 1 se muestran los patrones de difracción para los recubrimientos de Cr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N depositados sobre silicio (100) usando distintas relaciones Ar/N<sub>2</sub> en la mezcla de gases durante la deposición. Para los recubrimientos depositados con concentraciones de nitrógeno en la mezcla entre el 40% y 70%, se observa un pico alrededor de  $2\theta=44.5$  asociado a la fase wurtzita del h-AIN con una orientación preferencial (100). y adicionalmente se observa un pico de menor intensidad asociado a la fase FCC del CrN orientado en la dirección (200), indicando la coexistencia de ambas fases. De otro lado los recubrimientos depositados con altas concentraciones de nitrógeno, 80% y 100%, presentan un pico alrededor de  $2\theta=50.6$  asociado a la fase  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N (111) y otro de menor intensidad asociado a la reflexión de los planos (111) del CrN.



**Figura 1.** Patrones de XRD para recubrimientos de Cr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N depositados sobre Si (100) con distintas relaciones Ar/N<sub>2</sub>.

### 3.2 Análisis morfológico y de propiedades mecánicas

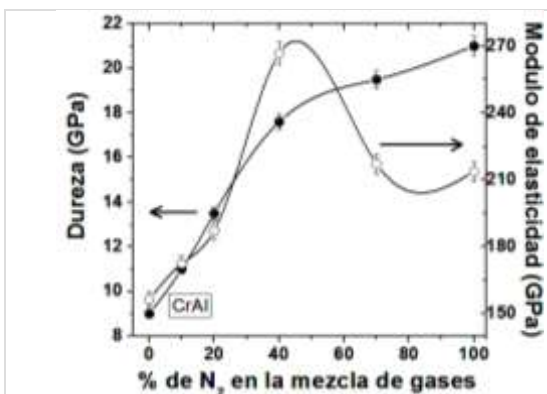
Mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) en modo semi-contacto se evaluó la morfología y el tamaño de grano de los recubrimientos. La nanodureza y el modulo de elasticidad reducido fueron obtenidos mediante nanoindentación usando el método de Oliver y Pharr [11]. Las profundidades de penetración no excedieron el 10% del espesor de los recubrimientos, esto con el fin de no tener influencia de la dureza del sustrato sobre las medidas realizadas. La Tabla 2 presenta las propiedades morfológicas y mecánicas de los recubrimientos para las distintas concentraciones de nitrógeno utilizadas durante la deposición. En la Figura 2 se muestran la dureza y el modulo de elasticidad reducido en función de la concentración de nitrógeno en la mezcla de gases, observándose un incremento gradual desde 9.0 GPa para la capa de CrAl hasta 21 GPa para el recubrimiento depositado con 100% de nitrógeno. Este comportamiento puede deberse al incremento en los esfuerzos residuales comprensivos causados por la inserción de átomos de nitrógeno dentro de las estructuras del AIN y CrN [13] para los

recubrimientos depositados con bajas y altas concentraciones de nitrógeno, respectivamente, generando en el ultimo caso la fase  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N, para la cual se reportan valores de dureza entre 10 GPa y 27 GPa [13; 14; 15]. El modulo de elasticidad reducido presenta un comportamiento similar a excepción de los recubrimientos depositados con altas concentraciones de nitrógeno 80% y 100%, lo cual se asocia al exceso de inserción de átomos de N<sub>2</sub> en la estructura [16]. En la Figura 3 se puede observar la disminución en los valores de rugosidad y tamaño de grano conforme aumenta la concentración de N<sub>2</sub> durante la deposición. Lo anterior está relacionado con el hecho de que al sustituir Ar por N<sub>2</sub> en la mezcla de gases, por un lado disminuye la tasa de pulverización del blanco debido a que se tiene menor cantidad de iones de Ar<sup>+</sup> en el plasma que bombardeen el blanco y extraigan de este Cr y Al, y por otro lado se esta incorporando a las películas mayor cantidad de nitrógeno que tiene un radio menor radio atómico que el Cr y el Al.

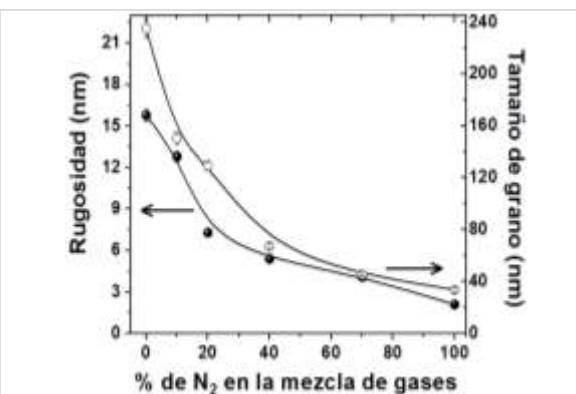
**Tabla 2.** Rugosidad, tamaño de grano, dureza y modulo de elasticidad para recubrimientos de CrAlN, depositados sobre acero AISI D3 con diferentes relaciones Ar/N<sub>2</sub>.

Relación Ar/N <sub>2</sub>	Rugosidad (±0,1 nm)	Tamaño de grano (±0,1 nm)	Dureza (±0,1 GPa)	Modulo de elasticidad Reducido (± 0,1 GPa)
100/0	15,8	235,2	9,0	156,4
90/10	12,8	150,4	11,0	172,4
80/20	7,3	129,3	13,5	187,3
60/40	5,4	67,2	17,6	266,8
30/70	4,1	45,4	19,5	217,1
0/100	2,1	33,7	21,0	213,4

Así mismo, de acuerdo a la relación de Hall-Petch, [17] el comportamiento de la dureza con relación al comportamiento del tamaño de grano, es coherente, pues se espera un incremento en la dureza del recubrimiento si el tamaño de grano disminuye. De otro lado, el porcentaje atómico de Al en las películas es mayor que el de Cr para los recubrimientos depositados con altas concentraciones de N<sub>2</sub>, lo que aumenta el carácter covalente de los enlaces presentes en los recubrimientos contribuyendo así también al aumento de la dureza [18].



**Figura 2.** Dureza y modulo de elasticidad en función del contenido de N<sub>2</sub> en la mezcla de gases.



**Figura 3.** Rugosidad y tamaño de grano en función del contenido de N<sub>2</sub> en la mezcla de gases.

### 3.3 Análisis Tribológico y de adherencia

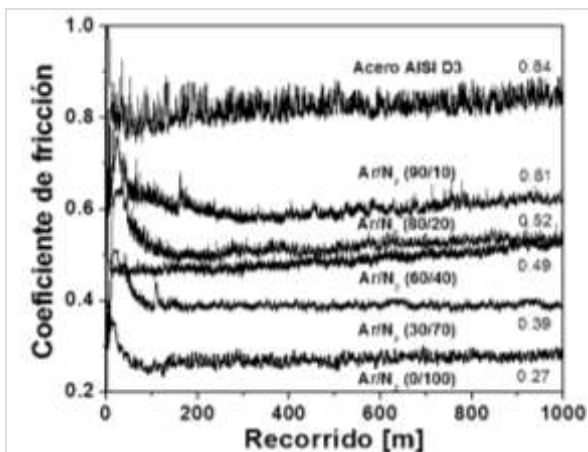
El comportamiento tribológico de los recubrimientos fue evaluado mediante el ensayo de pin-on-disc. En la figura 4 se presenta el coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento para los recubrimientos depositados sobre acero AISI D3 con distintas concentraciones de nitrógeno en la mezcla de gases. En todos los casos podemos observar el comportamiento típico en la etapa inicial del recorrido o etapa de asentamiento, en la cual el coeficiente de fricción depende de las irregularidades superficiales del recubrimiento.

El valor inicial del coeficiente de fricción en la etapa inicial del ensayo fue más alto para todos los recubrimientos, después de algunos metros las irregularidades superficiales en ambos materiales se desgastan,

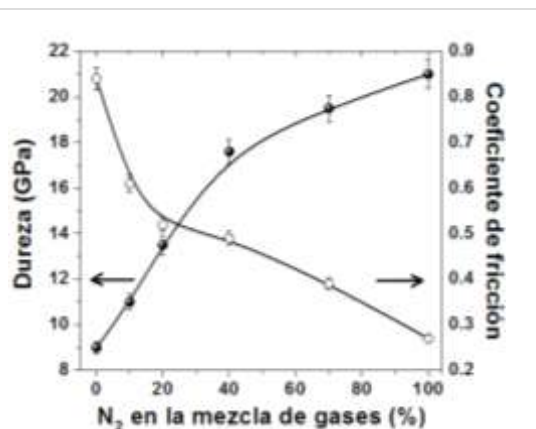
generando transferencia de material entre la bola y el recubrimiento. Seguidamente el área de contacto se hace menos rugosa, formándose una huella, así la presión de contacto disminuye lo cual hace que el coeficiente de fricción tienda a decrecer hacia un régimen estable en todos los recubrimientos. Este régimen está fuertemente influenciado por la presencia de material de transferencia de partículas generadas por el desgaste, las cuales pueden generar mecanismo adhesivo y abrasivo, que por último causan el deterioro total del recubrimiento. [19]

En la Figura 5 se presenta el comportamiento del coeficiente de fricción y la dureza en función del contenido de nitrógeno en la mezcla de gases. Con respecto al coeficiente de fricción se observa una disminución gradual conforme el contenido de nitrógeno en la mezcla de gases es mayor, alcanzándose una disminución en el coeficiente de fricción de hasta el 68 % para el recubrimiento depositado con 100% de N<sub>2</sub>, comparado con el acero sin recubrir. De otro lado en la literatura se encuentran reportes donde se relaciona el comportamiento mecánico con el contenido de nitrógeno en los recubrimientos y a su vez con los flujos utilizados en la mezcla de gases durante la deposición [14] [16] [20]. En nuestro caso asociamos el incremento de la dureza a la aparición de fases duras, tales como β-Cr<sub>2</sub>N y a la coexistencia de fases del CrN y AlN en el compuesto Cr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N. Por lo anterior podemos afirmar que la variación del coeficiente de fricción en función del contenido de nitrógeno está asociada a las propiedades mecánicas y morfológicas de los recubrimientos.

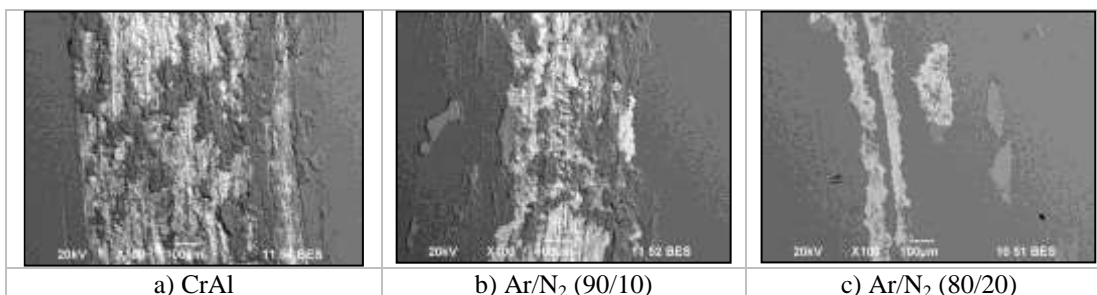
En el caso de los recubrimientos depositados con concentraciones de nitrógeno (entre 0% y 20% en la mezcla de gases), debido a su menor dureza en comparación con los otros depósitos, presentan mayor deformación plástica, lo cual genera una elevada fricción con un proceso de desgaste severo acompañado de transferencia de material en el par tribológico, tal como se puede observar en las imágenes SEM de las huellas (figuras 6b y 6c), generando finalmente afinidad fisicoquímica entre las superficies en contacto. Los recubrimientos depositados con altos contenidos de nitrógeno (entre 40% y 100% en la mezcla de gases), presentaron un buen desempeño tribológico, pues existe menor deformación plástica en los procesos de contacto, obteniéndose una disminución en la transferencia de material, en el coeficiente de fricción y un menor deterioro superficial, como se observa en las figuras 6d-6f.



**Figura 4.** Coeficiente de fricción vs. la distancia de recorrido para varios valores de la proporción Ar/N<sub>2</sub>.



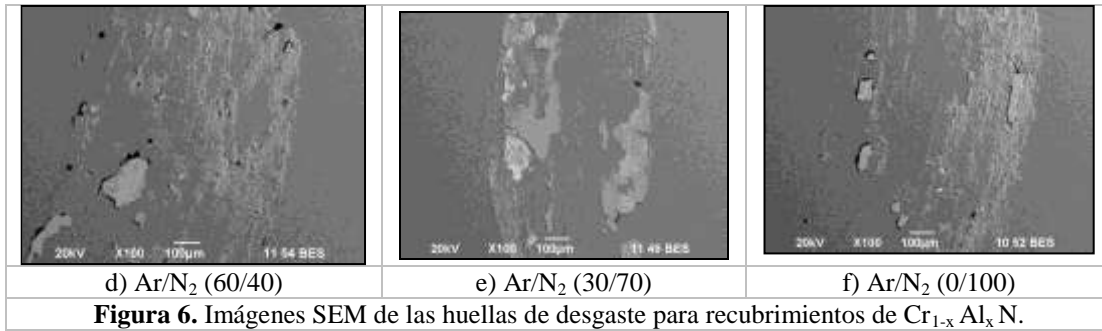
**Figura 5.** Coeficiente de fricción y dureza en función del contenido de N<sub>2</sub> en la mezcla de gases Ar/N<sub>2</sub>.



a) CrAl

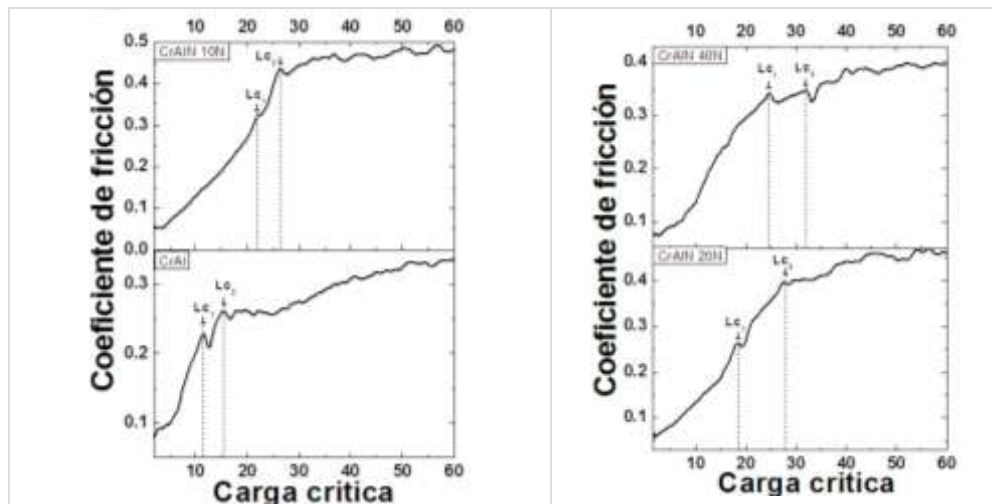
b) Ar/N<sub>2</sub> (90/10)

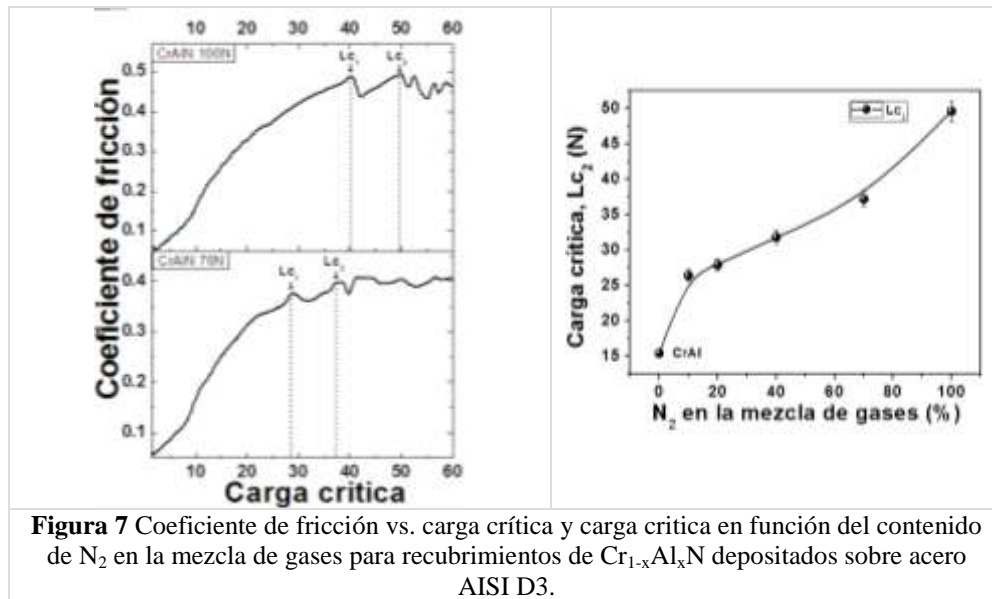
c) Ar/N<sub>2</sub> (80/20)



En la figura 6 se pueden observar los daños superficiales generados en el ensayo de pin-on-disc, evidenciándose mecanismos de desgaste adhesivo y abrasivo en el peor de los casos. Dichos mecanismos fueron más severos en los recubrimientos depositados con bajas concentraciones de nitrógeno en la mezcla de gases, para los cuales se vio seriamente afectado el sustrato. Finalmente, los resultados de perfilometría de las huellas de desgaste mostraron profundidades de desgaste entre 0.6 µm y 3.5 µm.

La adherencia de los recubrimientos al sustrato se estudió por la técnica de rayado (scratch test). La figura 7 muestra las curvas de coeficiente de fricción en función de la carga aplicada para recubrimientos depositados con distintas concentraciones de nitrógeno en la mezcla de gases, observándose un aumento gradual en la carga crítica, desde 15N hasta 49N, a medida que el contenido de nitrógeno se incrementó. Además, se lograron identificar las primeras variaciones del coeficiente de fricción asociadas a deformaciones de tipo elásticas en el material. Para cargas bajas el coeficiente de fricción es bajo hasta el inicio de la deformación plástica asociada a la carga crítica correspondiente a la zona de fallo cohesivo (L<sub>c1</sub>), en donde se comienzan a formar fracturas lo que genera un incremento significativo en el coeficiente de fricción. También se puede apreciar el alto coeficiente de fricción antes de llegar a la segunda carga crítica asociada a la zona de falla adhesiva (L<sub>c2</sub>) donde se observa delaminación de gran parte del recubrimiento [21].





**Figura 7** Coeficiente de fricción vs. carga crítica y carga crítica en función del contenido de N<sub>2</sub> en la mezcla de gases para recubrimientos de Cr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N depositados sobre acero AISI D3.

En la figura 7 se puede observar el comportamiento de la carga crítica (Lc2), como medida indirecta de la adherencia, en función del contenido de nitrógeno en la mezcla de gases, lo que nos permite determinar cualitativamente la tendencia en la adherencia de los recubrimientos de Cr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N. Para recubrimientos depositados con altos contenidos de nitrógeno se evidencian cargas críticas relativamente altas en la zona de falla adhesiva, lo cual indica que estos recubrimientos presentan mayor resistencia a fenómenos de falla por delaminación. Estos resultados se deben al efecto del contenido de nitrógeno y aluminio en los recubrimientos, que como ya se discutió, promueven la formación de fases duras, adicionalmente generan recubrimientos con una morfología más homogénea en comparación con los depositados con bajos contenidos de nitrógeno, lo cual promueve la disminución en la formación de oquedades y bajos niveles de esfuerzos internos, generando una mayor capacidad de absorción y distribución de la energía asociada a la carga aplicada [22].

#### 4. CONCLUSIONES

Se depositaron recubrimientos de Cr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N sobre acero AISI D3 y silicio (100) mediante la técnica de magnetron co-sputtering d.c. reactivo pulsado, usando un blanco compuesto de partes de Cr y Al. Mediante el análisis estructural y composicional se pudo determinar la presencia en los recubrimientos obtenidos de las fases cristalinas β-Cr<sub>2</sub>N, h-AlN y la fase cúbica del CrN, así como la fuerte influencia que tiene la relación Ar/N<sub>2</sub> sobre las propiedades mecánicas, morfología superficial y sobre las propiedades tribológicas, lográndose establecer un aumento de la dureza con el aumento del nitrógeno en las películas y una disminución del coeficiente de fricción de hasta el 68% para los recubrimientos más duros. Todo lo anterior está asociado a la evolución de las fases presentes debido a la variación del contenido de aluminio en los recubrimientos. Adicionalmente, las micrografías SEM de las huellas de desgaste permitieron identificar los mecanismos de desgaste presentes en las películas.

Finalmente, se pudo determinar mediante las curvas de coeficiente de fricción versus carga aplicada, que para recubrimientos depositados con altas concentraciones de nitrógeno en la mezcla de gases, la carga crítica fue mayor en la zonas de falla cohesiva (Lc1) y adhesiva (Lc2), como un indicativo de la adherencia del recubrimiento al sustrato.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo contó con el apoyo del Centro de Excelencia en Nuevos Materiales, CENM, bajo el contrato RC-043-2005 suscrito con COLCIENCIAS. L. Ipaz agradece a COLCIENCIAS por su beca doctoral, también a M.A.Hernandez Landaverde del Cinvestav-Queretaro, México, por su colaboración en los análisis de XRD.

## REFERENCIAS

1. J.C. Hua et al. / *Thin Solid Films*, Vol. 332 (1998), p. 423-427. (*paper*)
2. D.F. Aris et al. / *Applied Surface Science*, Vol. 252 (2005), p. 1175-1181. (*paper*)
3. J.H. Huang et al. / *Surface and Coatings Technology*, Vol. 195 (2005), p. 204-213. (*paper*)
4. X.T. Zeng et al. / *Thin Solid Films*, Vol. 424 (2003), p. 99-XX. (*paper*)
5. J.V. Ramana et al. / *Mater. Lett.* Vol. 58 (2004), p. 25-53. (*paper*)
6. J.E. Sánchez et al. / *Applied Surface Science*, Vol. 256 (2010), p. 2380-2387. (*paper*)
7. R. Lamni et al. / *Thin Solid Films*, vol. 478 (2005), p. 170-XX. (*paper*)
8. S.Y. Lee et al. / *Mater Science Fórum*, Vol. 444 (2005). P. 486-478. (*paper*)
9. G.S. Kim et al. / *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201 (2006), p. 4361-4366. (*paper*)
10. Y. Chunyan et al. / *Applied Surface Science*, Vol. 255 (2009), p. 4033-4038. (*paper*)
11. W.C. Oliver et al. / *Journal of Materials Research*, Vol. 7 (6) (1992), p. 1564. (*paper*)
12. K. Wasa, S. Huyakawa, *Handbook of Sputter Deposition Technology*, Noyes Publications, New Jersey, USA, 1992.
13. A. Barata et al. / *Thin Solid Films*, Vol. 398-399 (2001), p. 501-506. (*paper*)
14. Z. Han et al. / *Surface and Coatings Technology* Vol. 162 (2003), p. 189-193. (*paper*)
15. J. Romero et al. / *Surface and Coatings Technology* Vol. 180-181 (2004), p. 335-340. (*paper*)
16. G. Wei et al. / *Thin Solid Films* Vol. 398-399 (2001), p. 460-464. (*paper*)
17. E.O. Hall, *Proc. Phys. Soc. Ser. B* Vol. 64 (1951), p. 747. (*paper*)
18. M. Zhou et al. / *Thin Solid Films* Vol. 339 (1999), p. 203. (*paper*)
19. G.W. Stachowiak, *Engineering Tribology*, second edition, Vol. 2, USA, Butterworth-Heinemann editors, 2001, Cap. 12. (*paper*)
20. L. Ipaz et al. / *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, Vol. 30-1 (2010), p. 82-88. (*paper*)
21. Giles Aldrich-Smith et al. / *Surf. Coat. Technol.* Vol. 197 (2005), p. 336-344. (*paper*)
22. T. Hurkmans, et al. / *Surf. Coat. Technol.* Vol. 86-87 (1996), p. 192-199. (*paper*)