



UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL

**PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS GRADUAÇÃO
COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS**

**COMPORTAMENTO DO ATRITO POR INDENTAÇÃO EM NANOESCALA DO AÇO-CARBONO
AISI 1045 NITRETADO E PÓS-OXIDADO COM DIFERENTES NANOCAMADAS DE
MAGNETITA**

Nério Bogoni Júnior

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa

Caxias do Sul

2016

NÉRIO BOGONI JUNIOR

Comportamento do atrito por indentação em nanoescala do aço-carbono AISI 1045 nitretado e pós-oxidado com diferentes nanocamadas de magnetita

“Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.”

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa

Caxias do Sul, 25 de Fevereiro de 2016.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

B675c Bogoni Junior, Nério, 1984-
Comportamento do atrito por indentação em nanoescala do aço-carbono AISI 1045 nitretado e pós-oxidado com diferentes nanocamadas de magnetita / Nério Bogoni Junior. – 2016.
65 f. : il. ; 30 cm

Apresenta bibliografia.
Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016.
Orientador: Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa.

1. Química de superfícies. 2. Atrito. 3. Nitretação. 4. Oxidação. 5. Aço. 6. Materiais – Testes. 7. Engenharia de materiais. I. Título.

CDU 2. ed.: 544.72

Índice para o catálogo sistemático:

1. Química de superfícies	544.72
2. Atrito	539.62
3. Nitretação	66.095.81
4. Oxidação	66.094.3
5. Aço	669.14
6. Materiais – Testes	620.1
7. Engenharia de materiais	620.1

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária
Ana Guimarães Pereira – CRB 10/1460

"Comportamento do atrito por indentação em nanoescala de liga ferrosa nitretada e pós-oxidada com diferentes nanocamadas de magnetita."

Nério Bogoni Junior

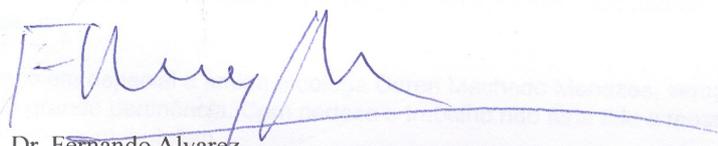
Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento, Caracterização e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 25 de fevereiro de 2016.

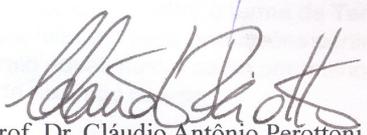
Banca Examinadora:



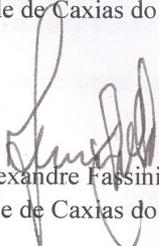
Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa (orientador)
Universidade de Caxias do Sul



Prof. Dr. Fernando Alvarez
Universidade Estadual de Campinas



Prof. Dr. Cláudio Antônio Perottoni
Universidade de Caxias do Sul



Prof. Dr. Alexandre Fassini Michels
Universidade de Caxias do Sul

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço ao dom da vida. Seja fornecida por Ele, energia criadora ou ser supremo, seja por mera obra do acaso, mas agradeço por ter recebido o dom da vida. Não de qualquer forma, mas sim como um ser pensante. Independente de visão científica, religiosa ou filosófica que explique o porque de tudo.

Tal realização não teria sido possível sem o amparo familiar. Agradeço aos meus pais Nerio Bogoni e Sonia Ignacio Gomes pela educação e laços familiares proporcionados.

Minha companheira de todas as lutas, Alexandra Cemin, por amparar nos momentos bons, não tão bons e incontáveis dias de: Vamos dormir? Sim... já vou... (2 horas depois).

Aos meus também pais Osir Domingues e Neide Pereira por todo incentivo, disponibilidade e conselhos em momentos de decisões. Ao Luquinhas, meu irmão também.

Ana Claudia Ferreira Borges (Aninha)!! A culpa é tua de eu ter entrado para o Mestrado! Sou muito grato pela tua insistência e empenho para que eu fosse aprovado para o programa.

Professor Rodrigo Bertoni, Maria Amélia Bertoni e Amanda Bertoni pela hospitalidade e momentos de amizade durante a etapa de preparação para o mestrado.

Meu orientador, Carlos Alejandro Figueroa, por toda a paciência e dedicação para orientar um mestrando sem iniciação científica. Brigas foram muitas, mas sempre terminavam de uma forma produtiva e com crescimento pessoal e científico. Com certeza é um exemplo de determinação que levarei para o resto da vida.

Todos os colegas que passaram comigo por esta etapa, sejam doutorandos, mestrandos ou ics. Todos deixaram suas marcas e contribuições. Mesmo sem citar nomes, afinal são muitos, lembro de cada um.

Agradeço em especial a amiga e colega Caren Machado Menezes, sempre com algum ponto de vista de grande pertinência. Com certeza o trabalho não teria tido a mesma qualidade sem tuas importantes contribuições.

Professor Claudio Perotoni. Muito obrigado pelas fascinantes aulas de Termodinâmica. Ainda estou esperando abrir a turma de Termodinâmica avançada. Obrigado por todo tempo disponibilizado para discussões pertinentes a atrito e outros assuntos. Ainda não ganhamos um prêmio nobel, nem o oscar por melhor filme de 2015 (deslizamento de folhas de grafeno), mas ainda estamos na luta.

A querida Margarida Henz Borges, secretária do programa, por todo o carinho e paciência entregue junto a cada informação.

Aos amigos, que de longe ou de perto, acompanharam esta etapa, meus sinceros agradecimentos.

“Não se pode polir a gema sem atrito, nem aperfeiçoar o homem sem provações.”

Provérbio Chinês

“Nem provações.”

Figueroa

Sumário

CAPÍTULO I.....	13
1. INTRODUÇÃO.....	13
1.2. GENERALIDADES SOBRE O ATRITO	14
1.2.1. ESCALAS TRIBOLÓGICAS E DE ATRITO.....	14
1.2.2. COEFICIENTE DE ATRITO EM ÓXIDOS METÁLICOS.....	18
1.3. CONTATO ENTRE MATERIAIS E DEFORMAÇÃO.....	20
1.3.1. MECÂNICA DE CONTATO	20
1.3.2. TIPOS DE DEFORMAÇÃO	23
1.4. MECANISMO DE DISSIPAÇÃO DE ENERGIA POR ATRITO	24
1.5. ATRITO FONÔNICO.....	26
CAPÍTULO II.....	33
2. MÉTODOS E TÉCNICAS.....	33
2.1. MÉTODOS DE PROCESSAMENTO.....	33
2.1.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	33
2.1.2. NITRETAÇÃO E PÓS-OXIDAÇÃO A PLASMA	33
2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	36
2.2.1. NANOINDENTAÇÃO.....	36
2.2.2. DESLIZAMENTO UNIDIRECIONAL	38
2.2.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	40
2.2.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	40
2.2.5. ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA DE DESCARGA LUMINESCENTE (GD-OES)	41
2.3. CARACTERIZAÇÃO DA CAMADA MODIFICADA	42
2.3.1. NANOINDENTAÇÃO.....	42
2.3.2. DESLIZAMENTO UNIDIRECIONAL	43
2.3.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	44
2.3.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	45
2.3.5. ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA DE DESCARGA LUMINESCENTE (GD-OES)	45
CAPÍTULO III.....	46
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
3.1. MORFOLOGIA E MICROESTRUTURA DAS CAMADAS MODIFICADAS E DO SUBSTRATO	46
3.2. ESPESSURA DA CAMADA OXIDADA.....	47
3.3. FASES CRISTALINAS E ESTRUTURA QUÍMICA.....	48
3.4. PROPRIEDADES MECÂNICAS DA CAMADA MODIFICADA.....	49
3.5. ÍNDICE DE PLASTICIDADE	51
3.6. COMPORTAMENTO DO COEFICIENTE DE ATRITO	52
CAPÍTULO IV.....	60
4. CONCLUSÕES	60
CAPÍTULO V	61
5. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	61
CAPÍTULO VI.....	62
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

Lista de Figuras

Figura 1 - Escalas da tribologia em função do tempo (1).....	14
Figura 2 - Representação de um sistema tribológico (21).	15
Figura 3 - Efeitos da carga no coeficiente de atrito (19).	19
Figura 4 – Esquema ilustrativo do modelo cristalino químico baseado no potencial iônico (37). ...	19
Figura 5 – Correlação entre o potencial iônico e o coeficiente de atrito de vários óxidos (37).	20
Figura 6 - Parâmetros de asperezas normalmente utilizados (19).	22
Figura 7 – Contato entre uma ponta de carbono amorfo e uma amostra de diamante (41).	22
Figura 8 - Esquemática dos modelos (a) Prandtl e Tomlinson; (b) Frenkel-Kontorova (51).	25
Figura 9 - Esquemática do modelo de Frenkel-Kontorova-Tomlinson (51).	25
Figura 10 - (a) Ilustração de duas superfícies paralelas que deslizam entre si em contato comensurado e incomensurado. (b) Força de atrito média entre uma ponta de Si_3N_4 e uma amostra de grafite (56).	27
Figura 11 - Sistema de simples adsorvato, amortecimento de vibração paralela do adsorvato através de emissão de ondas elásticas (processo de um fônon) (34).	28
Figura 12 –adsorvato Ondas elásticas emitidas por uma distribuição de tensões superficiais uniforme (no espaço) e oscilante (no tempo), atuando perpendicular à superfície (34).	29
Figura 13 - Ondas elásticas emitidas por uma distribuição de tensões superficiais uniforme (no espaço) e oscilante (no tempo), atuando paralelamente à superfície (34).	29
Figura 14 - Esquema da interface de atrito. Taxas diferentes para o H e para o D (53).	30
Figura 15 - (a) Razão $\text{FN-Fe}/\text{FO-Fe}$ em função da carga aplicada para medições realizadas com 2 sensores comparado aos modelos teóricos. (b) e (c) Esquema do deslizamento de uma ponta de diamante cônica nas camadas externas de nitreto e óxido de ferro, respectivamente.	32
Figura 16 - (a) Câmara Nitretadora; (b) Fonte CVD 041000P; (c) Controlador de Fluxo de gases; (d) Bomba de Vácuo.	34
Figura 17 - Curvas de conformidade para um experimento de nanoindentação (51).	36
Figura 18 – Tipos de indentadores (a) esférico, (b) conico, (c) Vickers, e (d) Berkovich (sem escala) (51).	37
Figura 19 – Representação esquemática da indentação de uma superfície (64).	37
Figura 20 – Representação esquemática do equipamento utilizado para o teste de deslizamento unidirecional (63).	39
Figura 21 - Esquema do ensaio de deslizamento unidirecional na superfície do material (1).	39
Figura 22 – Imagem de MEV gerada por elétrons secundários (SE) para amostra de aço AISI 1045 nitretado por 5 horas.	40
Figura 23 – Esquema ilustrativo da difração de raios X (42).	41
Figura 24 – Esquema ilustrativo da fonte do GD-OES e fenômenos que ocorrem durante o ensaio (69).	42
Figura 25 - Representação gráfica do ensaio de deslizamento unidirecional.	43
Figura 26 – Imagem de MEV com medições ao longo da camada oxidada para a amostra oxidada 4 minutos.	44
Figura 27 – Perfis qualitativos de oxigênio em função da profundidade obtidos por GD-OES.	45
Figura 28 - Imagem de MEV da estrutura da amostra oxidada 4 minuto.	46
Figura 29 - Média de espessura da camada oxidada ao longo da superfície das amostras versus tempo de oxidação.	47
Figura 30 - Dados de DRX com a indicação de fases formadas por tipo de tratamento superficial.	48
Figura 31 - Dureza x Profundidade para amostras oxidadas 0 e 4 minutos.	49
Figura 32 - Dureza média a 100 nm de profundidade da superfície em função do tempo de oxidação.	50
Figura 33 - Módulo de elasticidade em função do tempo de oxidação(a 100 nm de profundidade).	50
Figura 34 - Índice de plasticidade em função do tempo de oxidação.	51
Figura 35 - Coeficiente de atrito em função da carga normal para todas as amostras.	52

Figura 36 - Profundidade de indentação em função da carga aplicada.....	53
Figura 37 – Rugosidade em função do tempo de oxidação.....	53
Figura 38 - Coeficiente de atrito em função da rugosidade (Rq).	54
Figura 39 - Variação do coeficiente de atrito em função do tempo de oxidação (min.).	54
Figura 40 - Variação do coeficiente de atrito em função da espessura das camadas oxidadas. ...	55
Figura 41 – Picos de DRX para a magnetita observados no software Match!.....	56
Figura 42 – Estrutura da magnetita cortada pelos planos: (a) 311, (b) 202 e (c) 400.....	56
Figura 43 - Razão F_{FeN} / F_{FeO} para todos os modelos teóricos e resultados experimentais.....	57
Figura 44 – Esquema do deslizamento da ponta de diamante pelas camadas mais externas das amostras preparadas.	59

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Comparação dos resultados teóricos e experimentais.	32
Tabela 2 - Composição química do aço carbono AISI 1045	33
Tabela 3 - Parâmetros da Etapa de Nitretação	34
Tabela 4 - Parâmetros da Etapa de Oxidação	35
Tabela 5 - Amostras Nitretadas e Oxidadas	35
Tabela 6 - Parâmetros dos Ensaios de Nanoindentação	43
Tabela 7- Parâmetros de Deslizamento Unidirecional	44
Tabela 8 - Espessura da camada oxidada nas diferentes amostras.	47
Tabela 9 - Propriedades utilizadas no cálculo do índice de plasticidade.	51
Tabela 10 – Comparação dos modelos teóricos e resultados experimentais	57

Lista de Símbolos

F_A	força de atrito
F_N	força normal
μ	coeficiente de atrito
τ	tensão de cisalhamento
π	razão entre perímetro e diâmetro de uma circunferência
r	raio da curvatura de uma circunferência
r_{ef}	raio efetivo
E	módulo de Young ou módulo de elasticidade
E'	módulo de Young reduzido
A	área de contato
A_c	área de contato real
A_{asp}	área de contato de uma aspereza
F_0	termo de compensação de DeJarguin
R_a	rugosidade média aritmética
R_q	rugosidade quadrada média
R_z	altura de dez pontos
H	dureza
m_{tip}	massa efetiva da ponta
m	massa
η	constante de amortecimento
v	velocidade
σ	densidade
ω	frequência vibracional
ρ	densidade
C_T	velocidade do som transversa
C_L	velocidade do som longitudinal
n_a	número de adsorvatos por unidade de área
n	número de sítios ligantes
ν	coeficiente de Poisson
λ	comprimento de onda
d_{hkl}	espaçamento entre os planos cristalinos
θ	ângulo de incidência
Ψ	índice de plasticidade

Resumo

O fenômeno de atrito ainda não possui um entendimento em termos fundamentais. Tal compreensão poderia contribuir no esclarecimento da dissipação de energia por atrito durante a interação entre os átomos de duas ou mais superfícies ao longo de um contato. Essa interpretação para pequenas escalas pode levar ao desenvolvimento de novos materiais, ou mesmo a avanços em materiais já existentes e ainda na engenharia de superfícies, visando uma melhor eficiência energética de componentes para diversas finalidades. Com foco nas leis fundamentais do atrito, neste trabalho investigou-se quantitativamente o comportamento do atrito nas camadas mais externas do aço AISI 1045. Para isso, as superfícies do mesmo foram nitretadas e pós oxidadas à plasma, gerando diferentes nanocamadas de óxido, as quais variaram de 0 a 408 nm. Para a caracterização morfológica foram empregadas técnicas de microscopia de varredura (MEV) e espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GD-OES). A determinação das estruturas cristalinas presentes nas camadas superficiais das amostras foi obtida por difração de raios X (DRX) em ângulo rasante. Como resultado, foi observado que a camada nitretada é composta de nitretos γ -Fe₄N e ϵ -Fe₂₋₃N, enquanto que as camadas superficiais das amostras oxidadas são compostas apenas por Magnetita (Fe₃O₄) com espessuras nanométricas. O coeficiente de atrito, ou do inglês, coefficient of friction (CoF), além dos dados de rugosidade e módulo elástico reduzido foram obtidos por ensaios de nanoindentação. Foi evidenciado que propriedades como dureza e rugosidade das amostras analisadas não mudam fortemente, dentro da incerteza experimental. No entanto, quando comparadas as amostras oxidadas com a somente nitretada foi observado que o coeficiente de atrito diminui quando a superfície contém a fase magnetita. Porém, comparando apenas as amostras oxidadas o CoF não variou com a espessura das nanocamadas do óxido. Com isso, pode se inferir que o comportamento do atrito é influenciado pela mudança físico-química da superfície (nitrogênio versus oxigênio, nitretos versus magnetita). Os resultados experimentais podem ser explicados com base em modelos de dissipação de energia por fônons. Os referidos modelos relacionam os modos de frequência vibracionais dos átomos presentes na superfície com o coeficiente de atrito e permitem inferir que em ensaios com indentações de até 200 nm o mecanismo dissipativo (atrito) é iniciado por vibrações locais e não coletivas.

Palavras-chave: nitretação, oxidação, magnetita, nanotribologia, atrito fonônico.

Abstract

The friction phenomenon still does not have an understanding in fundamental terms. Such understanding would help clarifying the frictional energy dissipation during the interaction between atoms of two or more surfaces along a contact. This interpretation for small scales could lead to the development of new materials and also to advances on existing ones, as well as to advances in surface engineering in order to improve the energy efficiency of components for various purposes. Focusing on the fundamental laws of friction, this work investigated quantitatively the friction behavior on the outermost layers of AISI 1045 steel. For this, the material's surfaces were nitrided and post-oxidized by plasma treatment, generating different thicknesses of oxide which varied from 0 to 408 nm. For morphological characterization were employed scanning electron microscopy (SEM) and glow discharge optical emission spectrometry (GD-OES). The determination of crystal structures on the outermost layers were obtained by X-ray diffraction (XRD) at grazing angle. From this, it was observed that the nitrided layer is composed of nitride phases' such as γ' -Fe₄N and ϵ -Fe₂-₃N, while the surface of the oxidized samples reveal only a phase constituted of pure magnetite (Fe₃O₄) with nanometric thickness. Friction coefficient (CoF), roughness and reduced elastic modulus data were obtained by nanoindentation tests. Properties such as hardness, Young's modulus, surface roughness and plasticity index of all samples did not change greatly within the margin of experimental scatter. Comparing the oxidized samples with the just nitrided exhibits a decrease on the friction coefficient when the surface layer contains magnetite. Further, a comparison within the oxidized samples show CoF does not vary with the thickness of oxide. Thus, it can be inferred that the friction behavior is influenced by physical and chemical change of surface (nitrogen vs. oxygen, nitrides versus magnetite). As a consequence, the experimental results can be explained based on energy dissipation models by phonons. The referred models relate the vibrational frequency modes of the atoms present on the surface with the coefficient of friction, allowing to be inferred that in indentation tests with up to 200 nm, the dissipative mechanism (friction) is initiated by local and not collective vibrations.

Key words: nitriding, post-oxidizing, magnetite, nanotribology, phononic friction.

CAPÍTULO I

1. Introdução

A superfície dos materiais serve como o primeiro contato de um componente de engenharia, sendo onde geralmente ocorre a maior parte das falhas, as quais podem ter origem por desgaste, corrosão ou fadiga (1). Desta forma, a superfície influencia diretamente o desempenho de um componente, impactando em sua vida útil (1). Atrito e eficiência energética são assuntos geralmente relacionados. Como exemplo de aplicações onde diferentes níveis dos mesmos são desejados, podemos mencionar o sistema de freio de um veículo, onde um nível alto de atrito se faz necessário para tornar possível a frenagem. Do mesmo modo, também existem aplicações onde o contrário é crucial. No motor desse mesmo veículo, um maior nível de atrito seria inadequado para os componentes internos, aumentando assim o consumo de energia e diminuindo a vida útil desses componentes (2).

Comumente, a minimalização de falhas é alcançada pela modificação do projeto, pelo emprego de diferentes materiais ou, então, por meio de técnicas de lubrificação. Entretanto, uma outra abordagem para a modificação do comportamento do atrito e desgaste vem ganhando espaço, a qual consiste do uso de tratamentos de superfícies e revestimentos, os quais atribuem novas características e propriedades tribomecânicas à superfície (1,3,4).

Deste modo, as superfícies de diversas peças mecânicas podem ser modificadas utilizando por exemplo um tratamento duplex, como a nitretação seguida pela oxidação, ambos a plasma. A nitretação a plasma causa a formação de uma camada em ligas ferrosas, as quais aumentam a dureza em relação ao substrato, melhorando propriedades como a resistência ao desgaste e a corrosão (3,5). Por sua vez, durante a oxidação ocorre a formação de uma camada de óxidos fina e compacta, a qual pode aumentar a resistência à corrosão e também modificar o coeficiente de atrito (5–7).

Contudo, o fenômeno de atrito ainda não possui um entendimento que abranja todas as escalas de medida, o que limita o desenvolvimento de propriedades gerais da superfície. Estudos recentes dividem esses fenômenos em dois grupos, os quais são constituídos de [1] leis fenomenológicas (8–11), baseadas em observações e considerações de contato mecânico, porém sem um entendimento teórico das constantes e [2] leis fundamentais, (12–17) relacionadas a propriedades da matéria envolvendo a mecânica do contínuo e a mecânica quântica. O desenvolvimento de uma conexão entre ambos os grupos poderia ajudar a esclarecer como ocorre a dissipação de energia e a dinâmica de interação de dois corpos em um determinado ambiente.

Desta forma, o presente trabalho se propõe a compreender como varia o coeficiente de atrito em função da espessura de nanocamadas de óxido, aplicando diversos modelos na interpretação dos resultados. Por conseguinte, foi avaliado o efeito da química de superfície no comportamento do atrito das camadas mais externas (até 200 nm) do aço AISI 1045 nitretado e pós oxidado a plasma. Para essa finalidade, foram empregados ensaios de nanoindentação, deslizamento unidirecional, espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GD-OES), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX). Para a discussão dos resultados obtidos foram utilizados diversos modelos de atrito fonônico.

1.2. Generalidades Sobre o Atrito

1.2.1. Escalas Tribológicas e de Atrito

O termo tribologia foi enunciado em 1966, em um relatório do Departamento de Educação e Ciência do Reino Unido (18,19). A palavra deriva do termo grego “tribos”, o qual significa atrito, de modo que a tradução literal é “a ciência do atrito”(20). Ela engloba a ciência interdisciplinar e a tecnologia de superfícies que interagem em movimento relativo, podendo ser dividida em diferentes escalas, conforme ilustra a Figura 1.

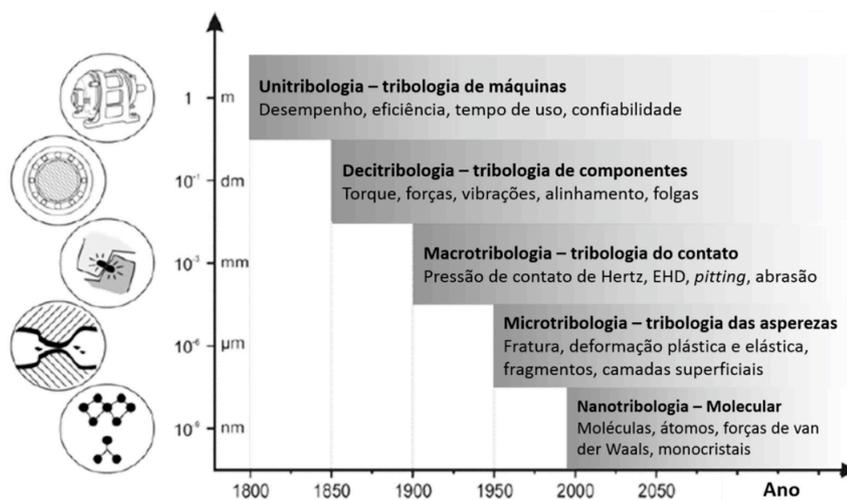


Figura 1 - Escalas da tribologia em função do tempo (1)

A estrutura do sistema tribológico é determinada pelos elementos que o constituem, suas propriedades e a interação entre elas. Usualmente, um sistema tribológico é constituído por quatro elementos, sendo eles corpo sólido, contracorpo, meio ambiente, podendo ainda haver um elemento interfacial. Um exemplo de tribosistema é apresentado na Figura 2.

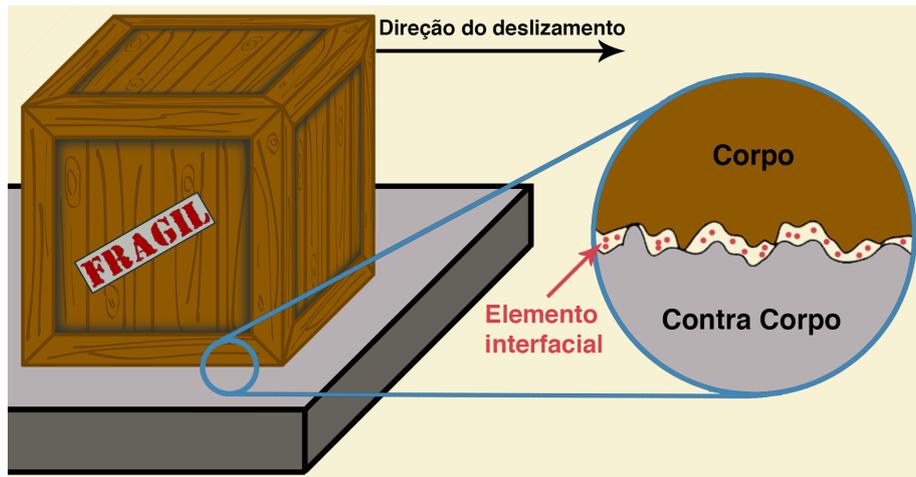


Figura 2 - Representação de um sistema tribológico (21).

Embora o nome tribologia seja relativamente novo, os elementos constitutivos da tribologia - englobando o atrito e desgaste - são tão antigos quanto a história (22). O atrito é a resistência ao movimento relativo entre as superfícies sólidas de dois corpos em contato com perda de energia e ocorrência de desgaste (8). O mesmo não é uma propriedade do material, e sim uma propriedade de um sistema tribológico, o qual consiste de ao menos dois corpos em contato, ao longo de uma vizinhança e sua interface (8). A perda progressiva de material de uma superfície, devido a uma ação mecânica, é chamada desgaste, podendo ser classificado por fadiga superficial, adesivo, abrasivo, triboquímico e reacional (21). Bem como o termo geral tribologia, a compreensão do atrito também pode ser dividida em escalas. Assim, o entendimento do atrito em macroescala nos remete a Leonardo da Vinci (1500), Guillaume Amontons (1699), Charles-Augustin de Coulomb (1781) entre outros, os quais já tentavam entender o fenômeno (8). Ao físico francês Amontons é creditada a primeira publicação das leis básicas do atrito para macroescala, quando o mesmo, em 1699 descreveu suas observações do contato entre superfícies sólidas (9,10), relatando:

- 1 - A força de atrito que resiste a um deslizamento é proporcional à força que pressiona as duas superfícies juntas (força normal);
- 2 - O coeficiente de atrito é independente da área aparente de contato, sendo o mesmo a razão entre a força de atrito e a carga aplicada;

Em meados de 1785, outro físico francês, Charles-Augustin de Coulomb, comprovou e complementou as leis de Amontons, criando a terceira lei de atrito:

3 - A força de atrito é quase sempre independente da velocidade para deslizamentos de velocidades iguais.

Embora simples, esse conjunto de leis fenomenológicas é surpreendentemente obedecido para uma série de objetos, como madeira, cerâmica, metais, entre outros. Portanto, para macroescala, a força de atrito (F_A) da interação entre duas superfícies em contato pode ser conduzida pelas leis de Amontons-Coulomb (23), sendo definida pela Equação 1,

$$F_A = \mu F_N \quad \text{Equação 1}$$

onde F_N é a força normal e μ é o coeficiente de atrito (CoF), o qual para esta escala pode variar de aproximadamente 0,001 para um contato por rolamento sob influência de uma pequena carga ou em superfícies que experimentam super baixo atrito, até 10 para o deslizamento limpo de metal contra metal no vácuo. Para a maioria dos materiais, deslizando em presença de ar, o coeficiente de atrito se encontra normalmente na faixa de 0,1 a 1 (24).

Posteriormente, para a microtribologia, o contato seco entre duas superfícies passou a levar em consideração a rugosidade microscópica real através da interação de asperezas. Em 1954, Bowden e Tabor (B&T) propuseram que o atrito era originado da deformação plástica (sulcamento de asperezas) e da adesão (intertravamento) das asperezas individuais em contato (25). Deste modo, a força de atrito passou a ser proporcional à área de contato real, definida pelas junções das asperezas formadas pela pressão do contato e adesão. Considerando a deformação de uma aspereza individual, de acordo com a teoria de contato de Hertz, B&T concluíram que a força de atrito na verdade poderia ser definida conforme a Equação 2,

$$F_A = \tau \pi \left(\frac{r F_N}{E'} \right)^{2/3} \quad \text{Equação 2}$$

onde τ é a tensão de cisalhamento da junção das asperezas, π é a razão entre perímetro e diâmetro de uma circunferência, r o raio da curvatura das asperezas, E' o módulo de Young reduzido das duas asperezas em interação. Enquanto na macrotribologia de Amontons a força de atrito é proporcional a F_N , na microtribologia de B&T a mesma é proporcional a $(F_N)^{2/3}$ reduzindo a dependência da força de atrito à força normal (11).

Ainda, segundo alguns autores (26–28) medições em micro e nanoescala apresentam valores de CoF menores do que os de macroescala, o que pode ser atribuído aos possíveis fatores:

- Para micro e nanoescalas, a pressão de contato geralmente não excede a dureza do material (27);
- A pequena área de contato aparente reduz o número de partículas aprisionadas na interface, minimizando a contribuição das deformações plásticas na força de atrito (28);
- A dependência do raio da ponta utilizada no deslizamento, pois com um aumento no mesmo observa-se aumentar o coeficiente de atrito (28).

Segundo a abordagem proposta por Eder et al.(29), a força de atrito pode ser expressa como uma superposição das dependências de [1] carga da lei de Amontons-Coulomb, [2] área de contato de B&T e [3] um termo de compensação de Dejarguin, independente da carga. A combinação das três contribuições resulta em uma equação de três termos, a qual pode descrever o atrito cinético para sistemas nanotribológico sem um limite de lubrificação e também para um estado de transição entre regimes de lubrificação por meio dos 3 parâmetros independentes, exibidos pela Equação 3,

$$F_A(L) = \mu L + \tau A_c(L) + F_0 \quad \text{Equação 3}$$

onde $F_A(L)$ é a força de atrito em função da carga aplicada L , μL o termo de Amontons-Coulomb, $\tau A_c(L)$ o termo de Bowden-Tabor sendo τ a resistência ao cisalhamento efetiva, A_c a área de contato real (29). Já o termo F_0 é o termo de compensação de Dejarguin, o qual expressa o perfil de forças que atuam entre dois corpos de tamanho finito em termos do perfil de força entre duas fronteiras semi-infinitas (29,30). A aproximação de Dejarguin expressa a força F_0 entre dois corpos em função da separação das superfícies conforme a Equação 4,

$$F_0 = 2\pi(r_{ef})W_0 \quad \text{Equação 4}$$

onde r_{ef} o raio efetivo e W_0 é a energia de interação por unidade de área entre as duas superfícies planas (31). Quando os dois corpos são duas esferas de raios r_1 e r_2 , respectivamente, o raio efetivo é dado pela Equação 5.

$$r_{ef}^{-1} = r_1^{-1} + r_2^{-1} \quad \text{Equação 5}$$

Enquanto para a macro e microtribologia o contato entre duas superfícies parte de considerações fenomenológicas, baseadas no contato mecânico, para a nanotribologia as propriedades fundamentais da matéria regem esse contato, considerando interações atômicas e moleculares, espectros vibracionais e de excitação, além de mecanismos de dissipação de energia (23).

Segundo David Tabor, a ocorrência de atrito em ausência de desgaste pode ser devido às tensões que naturalmente se acumulariam no contato deslizante estarem sendo liberadas ao longo da estrutura sob a forma de vibrações atômicas (32). Fônons, como são chamadas essas vibrações, podem também ser produzidos a partir da energia mecânica fornecida por essa ação de deslizamento na superfície oposta (23). Essa energia pode ser convertida em energia sonora, subsequentemente podendo ser convertida em calor. Deste modo, para manter o movimento de deslizamento, mais energia cinética deve ser adicionada devido a essa dissipação energética (23).

Para tentar aprofundar os conhecimentos em nanotribologia, modelos em níveis fundamentais surgiram, considerando que o atrito pode ter contribuições de forma fonônica (16,33,34), eletrônica (17) e eletrostática (15).

1.2.2. Coeficiente de Atrito em Óxidos Metálicos

O comportamento do coeficiente de atrito em relação à carga aplicada também apresenta uma tendência característica para materiais metálicos (24,35,36). Filmes de óxido se formam em alguns metais e ligas quando expostos ao ar. Devido à presença dos mesmos, em cargas muito baixas é geralmente apresentado baixo atrito devido à ínfima atração de material, com deformação essencialmente elástica. Em cargas mais elevadas ocorre o rompimento do filme de óxido, causando subsequente sulcamento (deformação plástica), elevando o coeficiente de atrito. Sob cargas ainda mais elevadas o atrito tende a diminuir, possivelmente devido a um aumento na rugosidade superficial, devido à plasticidade, e conseqüente geração de detritos (debris) de desgaste (19). A Figura 3 expressa o comportamento relatado do coeficiente de atrito em função da variação da carga aplicada.

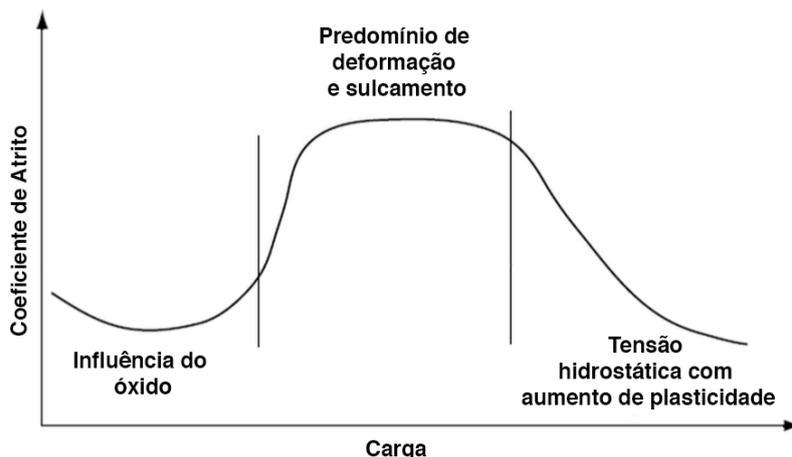


Figura 3 - Efeitos da carga no coeficiente de atrito (19).

Em corpos metálicos não lubrificadas, o comportamento do atrito pode ser afetado por inúmeras variáveis do sistema tribológico, como a carga, limpeza da superfície, velocidade de deslizamento, temperatura, umidade relativa, entre outros (19).

A abordagem proposta por Erdemir estabelece a interpretação do atrito através de um conceito químico de potencial iônico ou razão carga/raio (37). Em seu modelo cristalino químico, o autor é capaz de correlacionar o potencial iônico (razão carga/raio do cátion) e o coeficiente de atrito de vários óxidos. Em geral, quanto maior for o potencial iônico, maior será o grau seletivo de um cátion em um óxido por ânions circundantes, conforme ilustrado na Figura 4 (37).

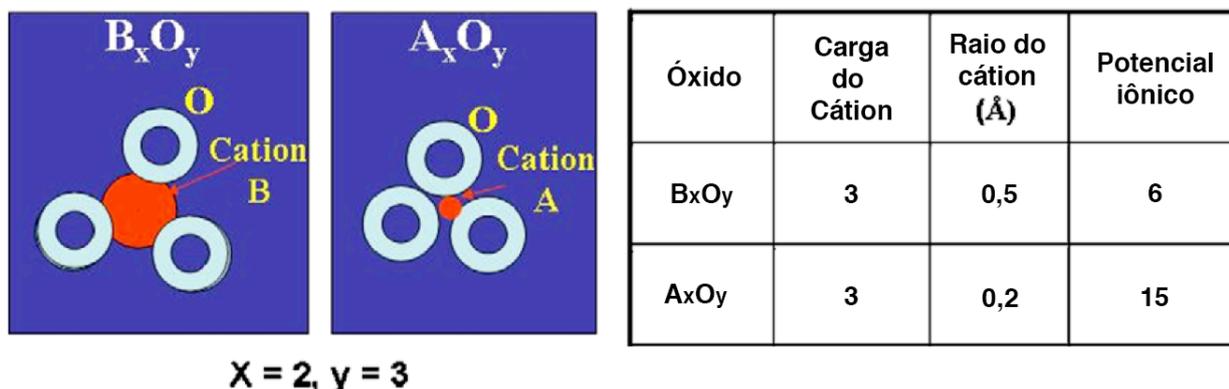


Figura 4 – Esquema ilustrativo do modelo cristalino químico baseado no potencial iônico (37).

Do mesmo modo, a força de campo de um cátion pode ser usada para determinar o grau de seletividade do mesmo. Assim, óxidos com cátions altamente seletivos (como V_2O_5 , WO_3 e Re_2O_7) são geralmente macios e, conseqüentemente, cisalham mais facilmente, levando a um coeficiente de atrito mais baixo em temperaturas elevadas (37). O autor também correlaciona linearmente o potencial iônico e o coeficiente de atrito de vários óxidos, conforme exhibe a Figura 5.

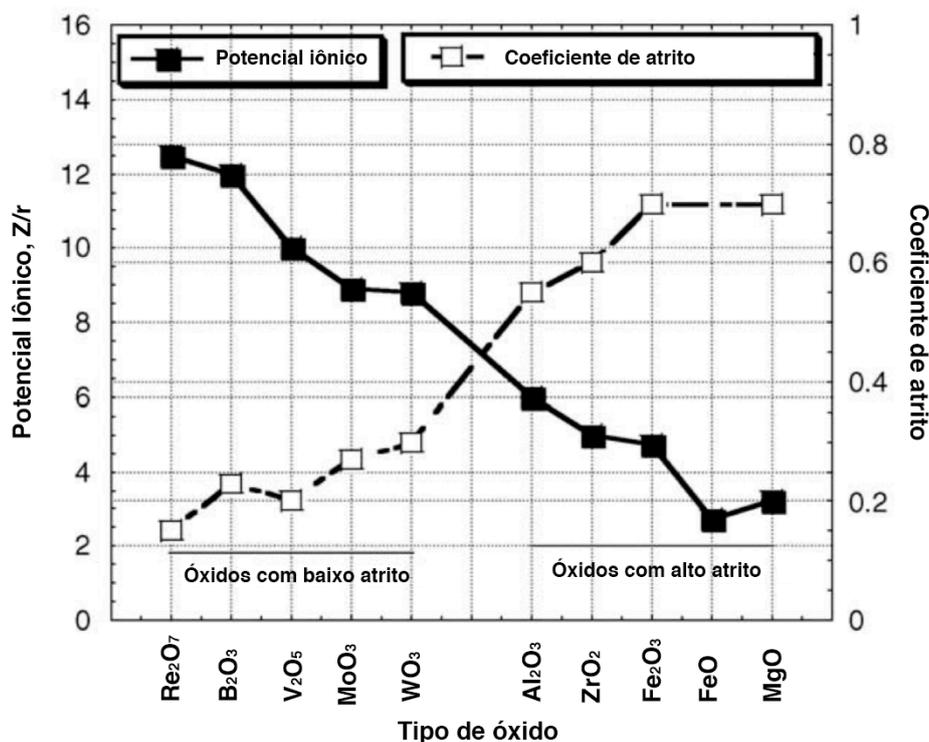


Figura 5 – Correlação entre o potencial iônico e o coeficiente de atrito de vários óxidos (37).

Outro trabalho, como o de Marcia Freislebem et al. (4), abre caminhos para uma nova interpretação de como o atrito se comporta para um determinado sistema em presença de óxidos. O grupo leva em consideração o amortecimento vibracional das espécies químicas presentes nas camadas superficiais de suas amostras. Em seus resultados, é evidenciada a queda do coeficiente de atrito de amostras de aço AISI-1045 nitretadas a plasma quando o mesmo recebe um tratamento oxidativo posterior. Esta queda é possivelmente atribuída ao fato dos átomos de nitrogênio serem substituídos por átomos de oxigênio nas camadas terminais, devido aos modos de vibração elementares distintos dos dois elementos durante o acoplamento no contato de uma ponta de diamante sobre suas amostras durante o deslizamento (4). Segundo modelos fonônicos, a ligação Fe-O apresenta uma frequência de vibração inferior à frequência da vibração Fe-N e, por conseguinte, uma dissipação energética inferior que reflete em uma constante de amortecimento mais baixa (CoF mais baixo) do sistema ponta de diamante / Fe-O (4).

1.3. Contato entre Materiais e Deformação

1.3.1. Mecânica de Contato

O assunto mecânica de contato pode ter sido iniciado em 1882, com a publicação por Heinrich Hertz de seu clássico trabalho “On the contact of elastic solids” (38). Sua teoria, no entanto, era restrita a superfícies livre atrito e a sólidos perfeitamente elásticos. Estimuladas pela

necessidade de aprimoramentos em áreas como ferroviária, marítima e de fabricação de rolamentos, evoluções dessa teoria apareceram ao longo do século XX, com a remoção dessas restrições. Conjuntamente, o desenvolvimento de teorias de plasticidade e viscoelasticidade linear possibilitaram que tensões e deformações no contato entre corpos inelásticos pudessem ser examinados (38).

Corpos cuja superfícies são regulares, um em relação ao outro, são suscetíveis de fazer contato ao longo de uma área cujo tamanho é comparável às dimensões dos dois corpos. Neste caso, a tensão de contato se torna parte da distribuição geral das tensões, não sendo possível separá-las (38). Por outro lado, corpos cuja superfícies são irregulares em um primeiro contato, mesmo sob ação de uma carga, as dimensões da área de contato são geralmente pequenas em comparação com as dimensões dos corpos propriamente ditos. Neste caso, as tensões de contato compreendem tensões localizadas em pontos específicos, as quais podem ser consideradas independentes das tensões apresentadas na maior parte dos dois corpos. Este fato foi claramente notado por Hertz, quem escreveu: “É possível limitar a atenção para a parte de cada corpo, a qual é muito próxima do ponto de contato, uma vez que nesse ponto, as tensões são extremamente superiores em relação às que ocorrem em outros lugares do mesmo, e, conseqüentemente, dependem apenas da menor extensão das forças aplicadas à outras partes desse corpo” (38).

As superfícies dos metais, mesmo altamente polidos, apresentam essas irregularidades, as quais são características de sua topografia. Utilizando de perfilometria ótica ou de contato, microscopia de força atômica (AFM), entre outros, é possível determinar a rugosidade superficial da amostra, que pode ser definida como a distribuição de picos e vales (39).

Uma vez que a rugosidade pode variar de acordo com a região medida na amostra, além de depender da resolução do equipamento utilizado, a mesma passa a ser definida por parâmetros estatísticos. Nesses parâmetros, geralmente a altura dos picos é levada em conta, podendo citar como exemplo a rugosidade média aritmética (R_a), a rugosidade quadrada média (R_q), e a altura de dez pontos (R_z), dentre outras técnicas (40). A Figura 6 exhibe alguns dos parâmetros de asperezas normalmente utilizados.

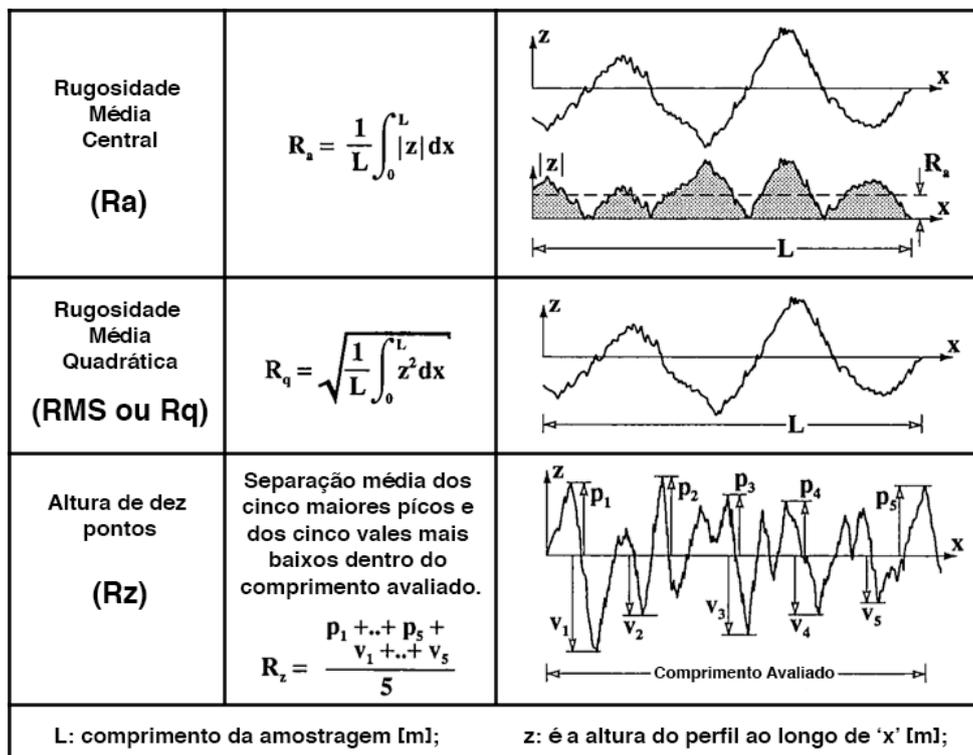


Figura 6 - Parâmetros de asperezas normalmente utilizados (19).

Os picos mais elevados das superfícies rugosas, evidenciados nos perfis de rugosidade, são chamados de asperezas. Quando ocorre o contato entre dois corpos sólidos, o resultado da deformação dessas asperezas em contato é o que constitui a área real. Na Figura 7a é possível observar a geometria de contato por uma vista distante, onde os átomos dourados e vermelhos correspondem ao C e H, respectivamente. Na Figura 7b é possível visualizar uma aproximação da Figura 7a, onde as hastes em vermelho sólido e dourado representam as ligações covalentes, enquanto as hastes em rosa translúcidas representam as interações repulsivas.

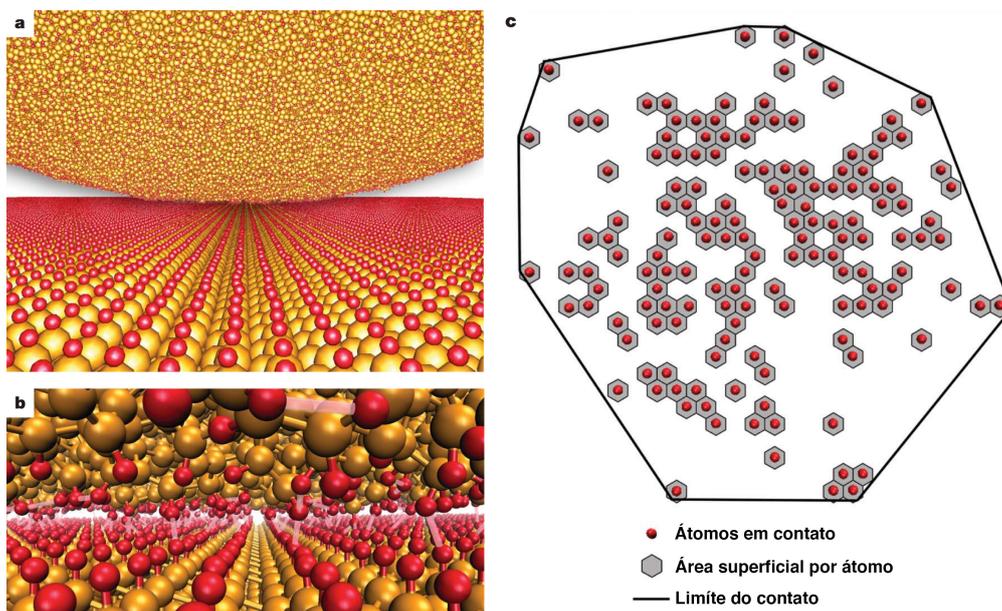


Figura 7 – Contato entre uma ponta de carbono amorfo e uma amostra de diamante (41).

Já a definição de área de contato aparece na Figura 7c, onde os círculos vermelhos representam os átomos da amostra dentro da faixa de interação química com os átomos da ponta. A área de contato por átomo A_{at} é representada pelos hexágonos cinza, enquanto a área de contato real A_{real} é a soma da área dos hexágonos. A área de contato de uma aspereza A_{asp} é delimitada pela borda (linha sólida) da zona de contato (41).

1.3.2. Tipos de Deformação

A deformação de um corpo ou de uma estrutura é qualquer mudança de configuração geométrica do mesmo, a qual ocasione uma variação de sua forma ou de suas dimensões após a aplicação de uma ação externa, a qual pode ser uma tensão. As deformações por tensão podem ser classificadas em deformações plástica e elástica. Na deformação elástica, o corpo retorna ao seu estado original após cessar o efeito da tensão. Isso acontece quando o corpo é submetido a uma tensão proporcional a sua deformação, não superando a tensão de elasticidade do mesmo, conforme a lei de Hooke*. Na deformação plástica, ou permanente, o corpo não retorna ao seu estado original, permanecendo deformado após cessar o efeito da tensão. Isso acontece quando o corpo é submetido a uma tensão maior do que a necessária para produzir uma deformação elástica, onde a partir deste ponto a tensão não é mais proporcional à deformação, deixando de ser válida a lei de Hooke. A partir de uma perspectiva atômica, a deformação plástica corresponde à quebra de ligações com átomos vizinhos originais, seguida pela formação de novas ligações com novos átomos vizinhos (42).

Podendo ser definida pelo índice de plasticidade (Ψ), o tipo de deformação que ocorre durante o contato deslizante depende da topografia da superfície e das propriedades do material. Em princípio, o índice de plasticidade determina a carga crítica onde a deformação muda de elástica para plástica. Para cálculo do índice de plasticidade, modelos como o de Greenwood e Williamson (43), Bower e Johnson (38,44,45), Whitehouse e Archard (46,47) foram propostos.

O modelo estatístico de Greenwood e Williamson (GW) é utilizado para uma combinação de contatos plásticos e elásticos entre superfícies rugosas. Os autores definem que o modo de deformação das maiores asperezas de uma superfície é quase independente da carga. Assim, asperezas agudas deformam plasticamente mesmo sob as cargas mais leves, enquanto asperezas mais contundentes deformam elasticamente mesmo sob cargas elevadas. Portanto, o modelo considera asperezas com raio de curvatura uniforme e a distribuição das alturas dos picos seguindo

* equação usada para cálculo de deformação de um corpo e expressada por $\sigma = E\varepsilon$, sendo σ a tensão, E o módulo de Young e ε a deformação específica.

uma gaussiana sobre o plano médio (39,48). Uma superfície com distribuição gaussiana de alturas pode ser caracterizada por dois parâmetros: o desvio padrão das rugosidades (R_q) e pelo raio das asperezas (r). O índice de plasticidade pode ser determinado pela Equação 6,

$$\psi = \left(\frac{E}{H}\right) \left(\frac{R_q}{r}\right)^{0,5} \quad \text{Equação 6}$$

onde (E) é o módulo de Young (ou módulo de elasticidade), (H) a dureza da superfície deformante, (R_q) o desvio padrão de distribuição de altura de picos (asperezas) da superfície, e (r) a média do raio das asperezas (48).

De acordo com o modelo de Greenwood e Williamson, quando o $\psi < 0,6$ o regime é dominado por deformações elásticas. Quando o mesmo $\psi > 1$, uma grande porção do contato envolve deformações plásticas, as quais fazem a topografia da superfície sustentar mudanças permanentes consideráveis, como por exemplo o achatamento de asperezas (48). Para valores de ψ entre 0,6 e 1, o regime de deformação é indeterminado, podendo haver uma mistura tanto de deformações plásticas e elásticas.

1.4. Mecanismo de Dissipação de Energia por Atrito

Modelos relacionados à osciladores harmônicos surgiram por volta de 1929, por Prandtl e Tomlinson (49), e alguns anos mais tarde, por volta de 1939, por Frenkel e Kontorova (50). Esses modelos surgiram para propor uma explicação de como ocorre a dissipação de energia devido a interação entre duas superfícies, levando em conta as vibrações coletivas de suas estruturas.

No modelo de oscilador independente bidimensional de Prandtl e Tomlinson (P&T), representado na Figura 8a, dois sólidos são mantidos a uma distância fixa, com a parte do sólido superior sendo movimentada em relação à parte inferior. Todos os átomos do sólido inferior são imóveis, com o único propósito de apresentar um potencial periódico ao sólido superior. Apenas os átomos da superfície do sólido superior se movimentam, estando estes átomos ligados ao restante do sólido superior através de molas, as quais representam as ligações químicas do interior do material. No modelo, os átomos são colocados em movimento oscilatório pelo deslizamento sobre o potencial periódico da superfície inferior, assim, permitindo que as molas percam energia para o resto do sólido superior, ocorrendo assim a dissipação da energia (51).

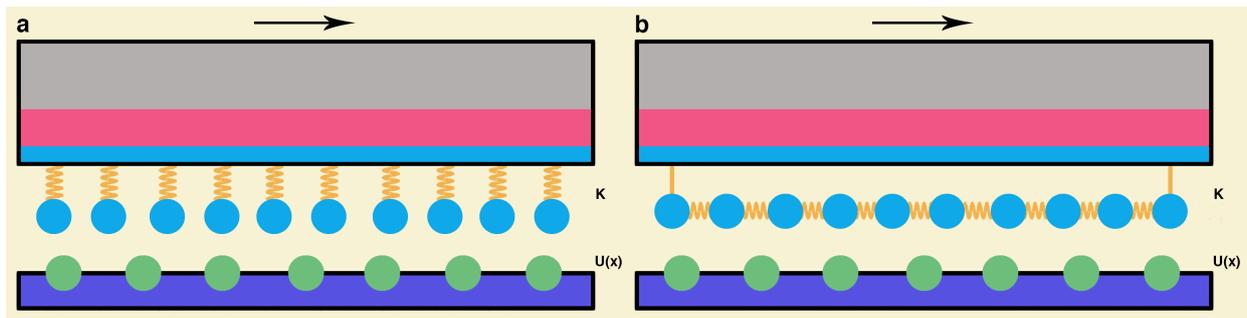


Figura 8 - Esquemática dos modelos (a) Prandtl e Tomlinson; (b) Frenkel-Kontorova (51).

O modelo de Frenkel-Kontorova (F&K), representado na Figura 8b, propõe uma interação unidimensional entre os átomos do substrato, com potencial sinusoidal e uma cadeia de átomos superficiais, ligados por molas harmônicas uns aos outros. Uma força potencial periódica também é aplicada aos átomos. O modelo de Frenkel-Kontorova, como o de Prandtl e Tomlinson, foi discutido e estendido por outros autores, até atingir a forma como é conhecido atualmente, como modelo de FKT (Frenkel-Kontorova-Tomlinson).

No modelo FKT, os átomos da superfície estão ligados ao restante do sólido superior através de molas como no modelo de P&T além de ligados uns aos outros como no modelo de F&K. A Figura 9 exhibe o esquema do modelo de FKT.

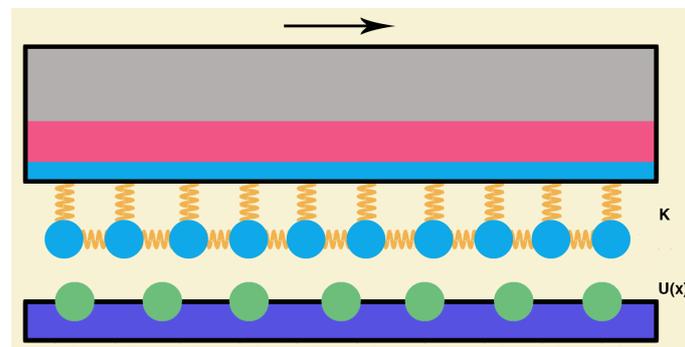


Figura 9 - Esquemática do modelo de Frenkel-Kontorova-Tomlinson (51).

Assim, o modelo de FKT prevê a possibilidade de uma interação por atrito livre de desgaste, além de permitir averiguar os efeitos da comensurabilidade (posteriormente ilustrado na Figura 10) sobre o comportamento do atrito (52).

Os modelos acima descritos são de grande importância para facilitar a compreensão da dissipação de energia por meio do atrito. Com base nos mesmos, vários grupos tem focado suas pesquisas na contribuição fonônica do atrito via deslizamento (34,53,54). Neste caso, o atrito é atribuído ao amortecimento entre a interface superfície1-superfície2, ou seja, durante o deslizamento, atrito é causado pela perda de momento de uma ponta para os átomos da superfície. Ao mesmo tempo, os átomos que foram excitados pela ponta podem transferir parte de sua energia de volta à mesma, ajudando-a a escorregar para a próxima posição (53).

1.5. Atrito Fonônico

Em mecânica quântica, o termo fônon é usado para descrever um movimento vibracional onde átomos de uma estrutura são colocados em movimento oscilatório de uma maneira uniforme em uma única frequência, por meio de uma ação externa (55). O modelo de atrito fonônico proposto por Persson considera que ao se aplicar essa força externa a cada átomo que compõe um sistema de adsorvatos fisi ou quimissorvidos, é iniciado um movimento acelerado até que a força de atrito entre em equilíbrio com a força externa aplicada (34). Como resultado dessa força os adsorvatos podem realizar um movimento oscilatório de baixa frequência, onde as espécies adsorvidas podem vibrar paralelo ou perpendicular à superfície. Estes chamados modos translacionais frustrados são de fundamental importância para vários processos dinâmicos, como a difusão, dessorção, reação e o atrito por deslizamento (34).

A força de atrito que age sobre um adsorvato pode ser expressa pela Equação 7 somente se as frequências típicas associadas ao movimento dos adsorvatos forem muito menores do que a frequência de fônons mais elevada do substrato. Na maioria dos casos isso é equivalente à afirmação de que a velocidade mais elevada do adsorvato v é muito menor do que a velocidade do som, sendo então a força de atrito que age sobre os átomos/moléculas nesse sistema proporcional a velocidade (33), conforme a Equação 7,

$$F_A = -m_{tip}\eta v \quad \text{Equação 7}$$

onde m_{tip} é a massa efetiva da ponta, η a constante de amortecimento (podendo ser obtida por infravermelho) e v a velocidade relativa de deslizamento entre a ponta e a amostra, enquanto o sinal negativo indica que a força de atrito se opõe à direção do movimento. Ainda, para superfícies isolantes, como a maioria dos óxidos de metais, η pode ser devido à emissão de fônons, mas em superfícies metálicas, tanto contribuições fonônicas quanto eletrônicas podem ocorrer, sendo $\eta = \eta_{el} + \eta_{ph}$ (33).

Entretanto, quando forem negligenciadas quaisquer variações da constante de amortecimento η , causada por tensões de contato não uniformes, a contribuição vibracional deve levar em conta a densidade superficial do adsorvato σ , e a área de contato A , conforme apresentado na Equação 8 (53).

$$F_{f,vib}^{atom} = -m_{tip}\eta v \sigma A \quad \text{Equação 8}$$

Antes de abordar as possíveis variações da constante de amortecimento, é interessante apresentar o conceito de comensurabilidade e incomensurabilidade (56), ilustrado na Figura 10a. Se a estrutura da superfície de dois corpos deslizantes é idêntica, pode ocorrer o bloqueio do deslizamento durante o contato entre eles, dando origem a um maior atrito. No contato incomensurado, a incompatibilidade de estrutura pode impedir o movimento coletivo stick-slip, dando origem a uma menor força de atrito cinético.

Se as superfícies forem rotacionadas de modo que os dois reticulados se desorientem por um ângulo, ou ainda se as superfícies apresentarem diferentes periodicidades, o número de átomos em contato diminui substancialmente. A influência dessa rotação no atrito pode ser vista na Figura 10b.

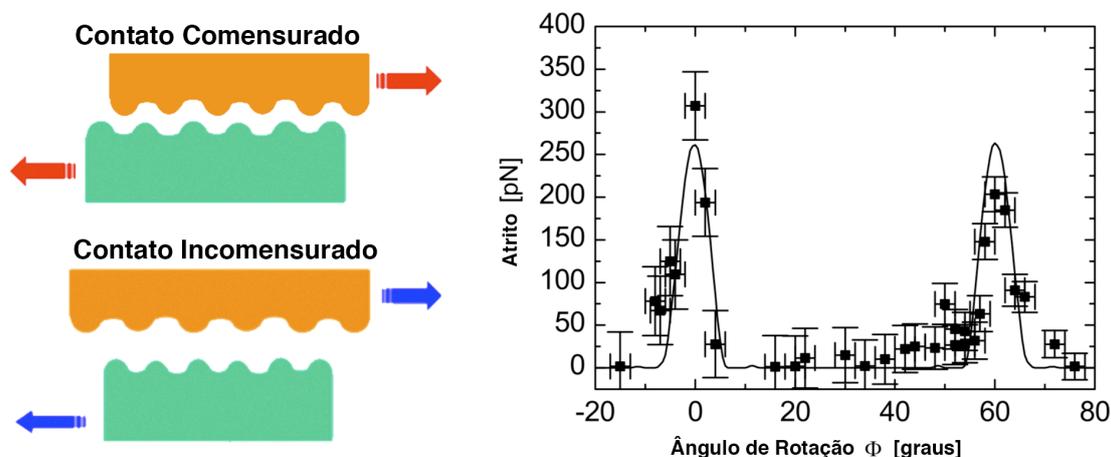


Figura 10 - (a) Ilustração de duas superfícies paralelas que deslizam entre si em contato comensurado e incomensurado. (b) Força de atrito média entre uma ponta de Si_3N_4 e uma amostra de grafite (56).

A Figura 10b ilustra como se comporta a força de atrito para o sistema constituído por uma ponta de Si_3N_4 e uma amostra de grafite contra ângulo da amostra em torno de um eixo perpendicular à superfície de rotação (56). Dois picos estreitos de alto atrito são observadas em 0° e 60° , evidenciando que em um contato comensurado a periodicidade das estruturas pode levar ao travamento do movimento, ocasionando significativo aumento do atrito (56).

De volta às possíveis variações da constante de amortecimento, para aplicar a Equação 8, a variação da constante η deve ser considerada, sendo que a mesma pode variar de acordo com o ordenamento (distribuição periódica no sistema bidimensional) ou desordenamento (distribuição aleatória no sistema bidimensional), além da comensurabilidade ou incomensurabilidade das fases dos cristais envolvidos (51).

Ainda, segundo a teoria de Persson (34) a aproximação para um simples adsorvato pode ser utilizada, levando em consideração o amortecimento devido às ondas dissipadas na estrutura cristalina de um sólido a partir do adsorvato oscilante, conforme apresenta a Figura 11.

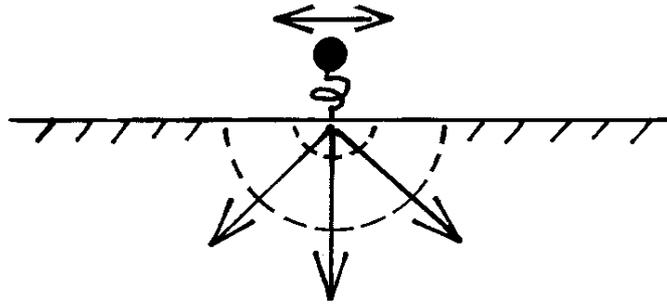


Figura 11 - Sistema de simples adsorvato, amortecimento de vibração paralela do adsorvato através de emissão de ondas elásticas (processo de um fônon) (34).

A constante de amortecimento para simples adsorvato é representada pela Equação 9,

$$\eta_{\perp} = \frac{3m\omega^4}{8\pi\rho C_T^3} \quad \text{Equação 9}$$

onde m é a massa do adsorvato, ω a frequência vibracional, ρ a densidade e C_T a velocidade do som transversal (34,53). Uma simplificação para simples adsorvato, proposta por Cannara (53) pode ser vista na Equação 10.

$$\eta_{\perp} = \frac{m\omega^4}{2\pi\rho C_T^3} \quad \text{Equação 10}$$

Ainda, a contribuição dos modos de frequência vibracionais de Persson foi investigada por Marcia Freislebem et al. (4), de onde o grupo de trabalho relata que para materiais cristalinos, a comensurabilidade dos planos cristalinos periódicos das superfícies deslizantes pode influenciar a força de atrito.

Para camadas de adsorvato comensurado ordenado longitudinal, η aparece representado pela Equação 11.

$$\eta_{\perp} = \frac{m\omega^2 n_a}{\rho C_L} \quad \text{Equação 11}$$

onde m é a massa do adsorvato, ω a frequência vibracional, ρ a densidade, n_a o número de adsorvatos por unidade de área e C_L a velocidade do som longitudinal do material (4,34). Neste modelo, com a vibração do adsorvato ocorrendo perpendicular em relação à superfície, as ondas elásticas emitidas se propagam também perpendicular à superfície no meio espaço elástico, conforme ilustra a Figura 12.

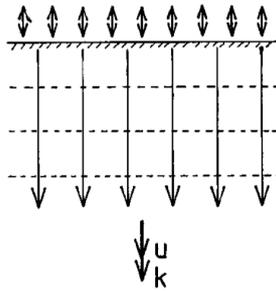


Figura 12 –adsorvato Ondas elásticas emitidas por uma distribuição de tensões superficiais uniforme (no espaço) e oscilante (no tempo), atuando perpendicular à superfície (34).

Para camadas de adsorvato comensurado ordenado transverso, η aparece representado pela Equação 12, observando que neste caso, apenas a velocidade de propagação de onda elástica, C_L é substituída por C_T , onde o mesmo representa a velocidade do som transversa da superfície em movimento.

$$\eta_{\parallel} = \frac{m\omega^2 n_a}{\rho C_T} \quad \text{Equação 12}$$

Neste outro modelo, com o adsorvato oscilando paralelamente em relação à superfície, as ondas elásticas emitidas se propagam na transversal por meio do espaço elástico, conforme ilustra a Figura 13.

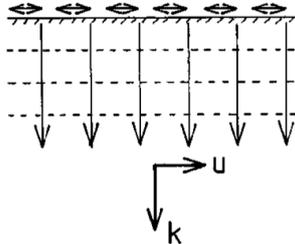


Figura 13 - Ondas elásticas emitidas por uma distribuição de tensões superficiais uniforme (no espaço) e oscilante (no tempo), atuando paralelamente à superfície (34).

Assumindo que os adsorvatos estejam randomicamente distribuídos em uma rede bidimensional (2D), pode-se considerar que os mesmos sejam tratados por adsorvato comensurado desordenado, onde a constante de amortecimento é dada pela Equação 13,

$$\eta_{\parallel} \approx (1 - \vartheta) \frac{3m\omega^4}{8\pi\rho C_T^3} + \frac{m\omega^2 n_a}{\rho C_T} \quad \text{Equação 13}$$

sendo $\vartheta = n_a/n$, e n o número de sítios ligantes por unidade de superfície.

Baseado no modelo de dissipação fonônica de Persson (34,57), o modelo proposto por Cannara et al (53) evidencia que a monocamada superficial atua como um meio de transferência de energia, absorvendo energia cinética da ponta à taxas que dependem das frequências

vibracionais natural dos adsorvatos. Cannara demonstra experimentalmente que o atrito depende da frequência de vibração dos átomos envolvidos e em particular da massa, devido ao efeito isotópico. Os experimentos foram realizados com base em recobrimentos de substratos com hidrogênio (H) e deutério (D). Assim, átomos mais leves vibram a uma frequência mais elevada, ocasionando uma maior dissipação de energia. Portanto, o atrito esperado deve ser maior em átomos mais leves, comparado aos mais pesados, quando possuírem a mesma ligação química (efeito isotópico).

Em outras palavras, a cinética ou velocidade de dissipação de energia depende da frequência de vibração dos átomos na rede cristalina. A Figura 14 mostra os adsorvatos (H e D) vibrando e colidindo, sendo que a energia cinética dissipativa da ponta em movimento a uma determinada velocidade depende da frequência vibracional do adsorvato e portanto, da sua massa (53).

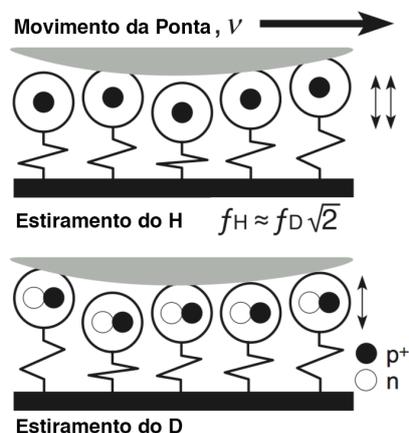


Figura 14 - Esquema da interface de atrito. Taxas diferentes para o H e para o D (53).

Durante o deslizamento, a ponta perde energia para a amostra a uma taxa que depende da frequência e massa do adsorvato, evidenciando que devido ao fato do hidrogênio ser mais leve que o deutério (e possuir energias de ligação similares), sua frequência vibracional é maior.

Deste modo, esse amortecimento gera atrito na interface ponta-amostra, sendo que o mesmo, durante o deslizamento é causado pela perda de momento da ponta para os átomos da superfície. Ao mesmo tempo, os átomos excitados pela ponta podem transferir parte de sua energia de volta para a mesma, ajudando-a a escorregar para a próxima posição. Quando o potencial da superfície é simétrico, esses átomos com superfícies excitadas jogam a ponta para frente e para trás, igualmente promovendo ou gerando uma oposição ao movimento da ponta (51).

De acordo com o trabalho de Marcia et al.(4), o qual foi baseado nos trabalhos de Persson e Cannara, é possível calcular a razão entre a força de amortecimento das espécies terminais, em seu caso nitretos e magnetita, por intermédio da Equação 14,

$$F_{f,vib}^{Fe_xNy} = \frac{(-m_{tip}\eta v A)_{Fe_xNy}}{(-m_{tip}\eta v A)_{Fe_3O_4}} \quad \text{Equação 14}$$

ainda sabendo que m_{tip} , v e A são constantes, chega-se à Equação 15,

$$F_{f,vib}^{Fe_xNy} = \frac{\eta_{Fe_xNy}}{\eta_{Fe_3O_4}} \quad \text{Equação 15}$$

a qual permite calcular a razão entre a força de amortecimento para simples adsorvato, adsorvatos comensurado ordenado longitudinal e transverso e comensurado desordenado, inserindo as Equações 9-13, na Equação 15.

No trabalho de Marcia et al., os autores assumiram que as velocidades do som transversal e longitudinal para nitretos são respectivamente 3232 e 6081 m/s (58) e para a magnetita 3555 e 7110 m/s (59), e é levado em conta que $C_T \cong C_L/2$ para C_T (34). Os dados de DRX indicaram que os nitretos das amostras são constituídos de 50% γ -Fe₄N e 50% ϵ -Fe₂₋₃N. Deste modo, as superfícies apresentam o mesmo n_a . As densidades dos nitretos e da magnetita são respectivamente 6,35 (59) e 5,15 g/cm³ (60), assim como as massas de adsorvatos são 14 e 16 g/mol para o nitrogênio e oxigênio, respectivamente. Os modos de frequência vibracionais de infravermelho mais intensos 779 cm⁻¹ para nitretos (61) e 668 cm⁻¹ para a magnetita (62) são considerados responsáveis pela interação de ligação entre as superfícies deslizantes.

Muito embora não haja informações experimentais para determinar a força de atrito absoluta, segundo a autora a razão F_{N-Fe} / F_{O-Fe} pode indicar a relativa influência da espécie terminal no processo (4). Os resultados exibidos na Figura 15a, apresentam os valores da razão para cada carga utilizada, em dois sensores diferentes. Foram consideradas as razões obtidas para cargas de 10, 15 e 20 mN, sendo determinada a média aritmética entre esses valores experimentais para a obtenção de F_{N-Fe} / F_{O-Fe} . As Figuras 15b-c representam o deslizamento de uma ponta de diamante cônica nas camadas externas de nitreto e oxido de ferro, respectivamente.

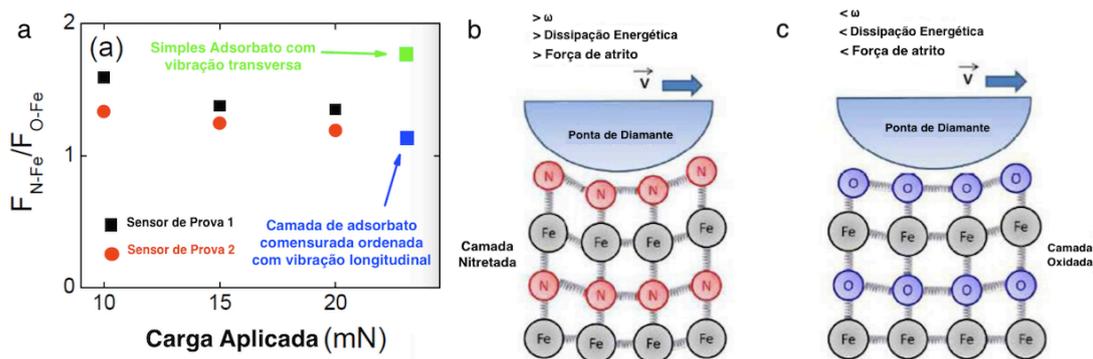


Figura 15 - (a) Razão F_{N-Fe}/F_{O-Fe} em função da carga aplicada para medições realizadas com 2 sensores comparado aos modelos teóricos. (b) e (c) Esquema do deslizamento de uma ponta de diamante cônica nas camadas externas de nitreto e óxido de ferro, respectivamente.

Com base nos resultados exibidos pela Figura 15a os autores apresentaram a razão F_{N-Fe} / F_{O-Fe} , já que o CoF é diretamente proporcional à força de atrito e a carga empregada foi constante. O valor teórico obtido foi comparado aos dados experimentais, com os resultados exibidos na Tabela 1, discriminados por modelo.

Tabela 1 - Comparação dos resultados teóricos e experimentais.

Modelos	F_{N-Fe} / F_{O-Fe}	Diferença do valor experimental
Modelo I: simples adsorbato (vibração transversa)	1,75	37%
Modelo II: adsorbato de camada ordenada comensurada (vibração longitudinal)	1,13	14%
Valor experimental (média de dois sensores)	1,29	

Fonte: (4)

Ainda de acordo com a autora, as cargas de 10, 15 e 20 mN foram utilizadas pois as medições de CoF se tornam similares devido ao aumento da área real de contato entre a ponta e a superfície da amostra (4). Ainda, cargas inferiores a 10 mN apresentam maior dispersão experimental pois há uma aproximação do limite de sensibilidade dos sensores utilizados.

Ainda assim, aplicando cargas iguais ou inferiores a 20 mN a profundidade é da ordem de 200 nm, correspondendo às camadas mais externas do material, trabalhando em uma profundidade em nanoescala.

CAPÍTULO II

2. Métodos e Técnicas

2.1. Métodos de Processamento

2.1.1. Preparação das Amostras

As amostras utilizadas para a realização deste estudo foram preparadas a partir de uma barra de aço carbono AISI 1045, sem tratamento prévio. Os dados de composição química do material foram indicados pelo fornecedor, além de confirmados por espectrometria de emissão óptica para materiais metálicos no LAMET da UCS. Os dados composicionais aparecem expressos na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição química do aço carbono AISI 1045

Elemento	C	Mn	P	S	Si	Cr	Cu	Ni	Mo	V
% (wt)	0,48	0,67	0,00	0,00	0,26	0,01	0,06	0,02	0,00	0,00

As amostras foram cortadas em formato de discos, com aproximadamente 12,8 mm de diâmetro e 6 mm de espessura. O corte foi realizado em uma cortadeira de marca Buehler e modelo IsoMet 4000, seguindo o procedimento indicado pelo fabricante. Após o corte, foram lixadas e polidas em diversas granulometrias, segundo métodos metalográficos convencionais.

Para garantir que os tratamentos de nitretação e oxidação à plasma não fossem prejudicados por resíduos existentes na superfície, as amostras foram previamente limpas antes de serem colocadas na nitretadora. O procedimento de limpeza foi realizado por imersão em acetona PA, em ultrassom por 30 minutos. Em seguida, foram secadas e colocadas no porta amostras da nitretadora.

2.1.2. Nitretação e pós-oxidação a Plasma

A nitretadora usada para este trabalho encontra-se no LESTT II da UCS. O equipamento é composto de uma câmara de aço inox 304 com janelas de vidro em suas laterais (Figura 16a), à qual estão conectados uma fonte elétrica de alimentação, bomba de vácuo, controlador de fluxo de gases, uma resistência além de sensores de pressão e temperatura. Os itens conectados à câmara estão detalhados abaixo:

A fonte utilizada, de modelo CVD 041000-P (Figura 16b), pode ser usada em modo de corrente alternada ou contínua, tendo para o presente trabalho sido utilizado o modo alternado.

Possui parâmetros ajustáveis de tensão de saída entre 0 e 1000 V, corrente de intensidade contínua de 0 a 4 A, frequência de operação entre 1 e 22 kHz e duração de pulso entre 5 e 90%.

O controlador de fluxo (Figura 16c) regula a entrada dos gases na câmara durante a nitretação. A ele estão conectados os cilindros de Hidrogênio, Nitrogênio e Oxigênio. O mesmo equipamento é de marca MKS e modelo Type 247.

O sensor de pressão é do tipo Pirani. A pressão é controlada por uma bomba de vácuo da marca Edwards e modelo E2M18 (Figura 16d). O aquecimento é realizado por meio de uma resistência de marca RESISTEC® com potência de 350 W.



Figura 16 - (a) Câmara Nitretadora; (b) Fonte CVD 041000P; (c) Controlador de Fluxo de gases; (d) Bomba de Vácuo.

Os parâmetros utilizados durante o procedimento estão listados na Tabela 3:

Tabela 3 - Parâmetros da Etapa de Nitretação

Fluxos de gases	N ₂ 144 sccm* e H ₂ 16 sccm (90 e 10%)
Corrente aplicada	200 mA
Frequência	10 kHz
Duração do Pulso	40 μ s
Pressão	1 mbar
Temperatura	550 °C
Tempo de Nitretação	5 horas

* Unidade correspondente a cm³/min.

Após as 5 horas de nitretação, foram cortados a corrente da fonte e o fluxo de gases. A resistência de aquecimento foi reduzida para diminuir a temperatura, possibilitando a realização da próxima etapa de tratamento, a oxidação.

O equipamento utilizado na etapa de oxidação das amostras previamente nitretadas é o mesmo exibido na Figura 16 (a-d). Para realização do procedimento de oxidação, após o término da nitretação a temperatura foi reduzida e a nova mistura gasosa configurada no controlador de fluxo. Os parâmetros utilizados durante o procedimento estão expressos na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros da Etapa de Oxidação

Fluxos de gases	N ₂ 133 sccm*, H ₂ 38 sccm e O ₂ 19 sccm
Corrente aplicada	500 mA
Frequência	10 kHz
Duração do Pulso	40 μ s
Pressão	2.5 mbar
Temperatura	480 °C
Tempo de Oxidação	0; 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0 minutos

* Unidade correspondente a cm³/min.

Após o termino da oxidação, o resfriamento foi realizado em atmosfera inerte, mantendo a evacuação da câmara até a temperatura atingir um valor inferior a 100°C.

As amostras preparadas foram identificadas segundo seu tempo de oxidação. A Tabela 5 discrimina os tempos de preparação para cada amostra.

Tabela 5 - Amostras Nitretadas e Oxidadas

Amostra	Tempo de Nitretação (adsorvato)	Tempo de Oxidação (min)
Am-0	5	0
Am-0,5	5	0,5
Am-1	5	1
Am-2	5	2
Am-4	5	4

2.2. Técnicas de Caracterização

Para análise das propriedades das amostras foram utilizados nanoindentador (dureza e deslizamento unidirecional), DRX, MEV e GD-OES. Essas técnicas em seguida serão detalhadas.

2.2.1. Nanoindentação

A nanoindentação é uma técnica pela qual pode-se obter dados como o módulo de elasticidade (E) e a dureza (H) de um dado material. Em testes de dureza especificamente, é medida a deformação plástica causada na amostra em função à uma determinada carga de indentação. Deste modo, conhecendo a geometria do indentador a ser utilizado é possível saber a medida da área de contato ponta-amostra para uma carga específica. Uma ponta de diamante é pressionada contra a amostra, sendo que desse contato resultarão tanto deformações plásticas como elásticas.

Paralelamente à indentação, dados como profundidade e carga são coletados pelos sensores do equipamento (51). Desses dados, são geradas curvas de carregamento e descarregamento como as da Figura 17, a qual relaciona a carga (P) em relação ao deslocamento (h), para um dado material, plotando os dados de pré e pós-indentação.

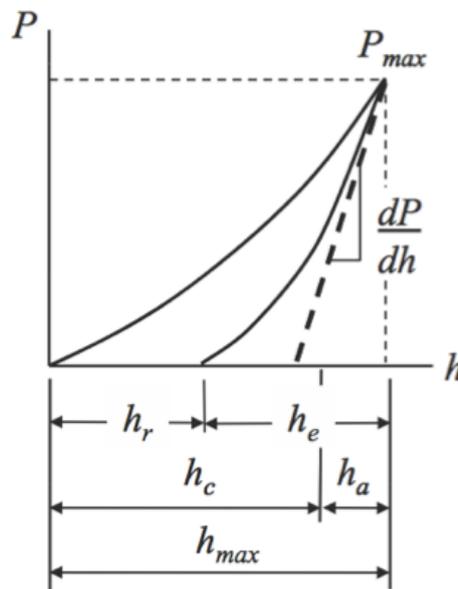


Figura 17 - Curvas de conformidade para um experimento de nanoindentação (51).

A Figura 17, exibe a curva de um experimento de nanoindentação com carga máxima P_{max} e profundidade de indentação abaixo da superfície livre h_{max} . A profundidade do círculo de contato h_c e a taxa de variação da carga em relação a profundidade (dP/dh) permitem chegar ao cálculo do módulo elástico e dureza para a amostra. Ainda, h_r é a profundidade da impressão residual e h_e o deslocamento associado à recuperação elástica durante a descarga.

Existem diferentes tipos de indentadores para mensurar a dureza por nanoindentação, podendo ser esféricos, piramidais tipo Vickers, Berkovich, Knoop, e indentador de canto cúbico, conforme a Figura 18. O indentador de Berkovich é amplamente utilizado para este tipo de ensaio por apresentar uma ponta com ângulo de face de 65.27°, o que garante um controle preciso do processo de indentação (63).

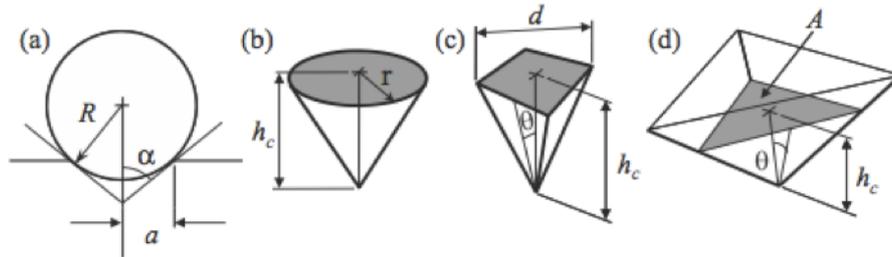


Figura 18 – Tipos de indentadores (a) esférico, (b) conico, (c) Vickers, e (d) Berkovich (sem escala) (51).

A representação de indentação de uma superfície elasto-plástica pode ser visualizada na Figura 19, sendo h o deslocamento total, a o raio do contato circular, h_s a profundidade da depressão em torno do perímetro de contato ($h_s = h - h_c$).

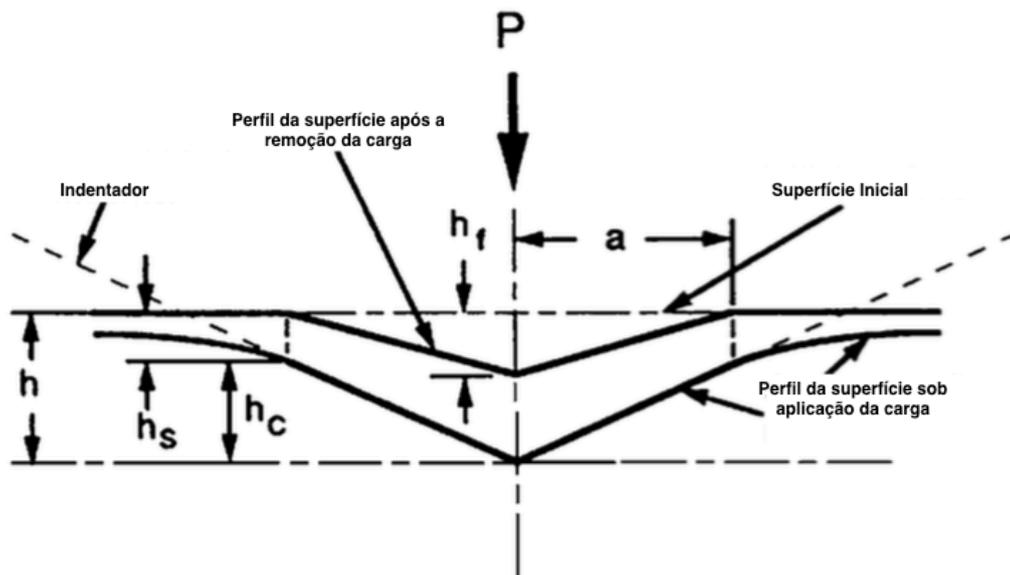


Figura 19 – Representação esquemática da indentação de uma superfície (64).

A dureza é a pressão média que um material pode suportar sob carga, podendo ser expressa como a razão da carga de indentação (P_{max}) pela área projetada de contato (A), exibidos na Equação 16.

$$H = \frac{P_{max}}{A}$$

Equação 16

A área de contato para uma ponta Berkovich perfeita pode ser obtida pela Equação 17.

$$A = 24,5h_c^2$$

Equação 17

Devido a imperfeição da ponta de diamante, é necessário aplicar uma função de correção apropriada para a Equação 17, levando em conta o indentador que está sendo utilizado.

Do mesmo ensaio de nanoindentação é possível ainda obter o módulo de Young reduzido (E'), o qual combina os módulos do indentador e amostra por meio da Equação 18,

$$\frac{1}{E'} = \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} + \frac{(1 - \nu_{Am}^2)}{E_{Am}}$$

Equação 18

sendo E' o módulo de Young reduzido, E_i e ν_i o módulo de Young e coeficiente de Poisson para a amostra, enquanto E_{Am} e ν_{Am} , são os mesmos para o indentador. Estima-se que para o indentador de diamante $E_i = 1000 \text{ GPa}$ e $\nu_i = 0,07$ (24,64). Para as amostras, $\nu_{\gamma\text{-Fe}_4\text{N}} = 0,29$, enquanto $\nu_{\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}} = 0,45$ (65).

2.2.2. Deslizamento Unidirecional

Através do coeficiente de atrito (CoF), o atrito é monitorado, sendo para isso utilizada a técnica de deslizamento unidirecional. No experimento, uma ponta de diamante interage com a amostra, sendo uma carga aplicada por intermédio de uma bobina e um ímã, localizados no topo de um pêndulo, o qual é suportado por uma mola de flexão sem atrito.

A amostra é posicionada perpendicularmente aos eixos de movimento do indentador. O suporte da mola é extremamente rígido na direção do deslizamento, minimizando erros oriundos da inclinação devida ao aumento da carga (63). O deslocamento resultante é monitorado com um transdutor capacitivo sensível e exibido graficamente e em tempo real em função da carga (63). A Figura 20 exibe a representação esquemática do equipamento utilizado.

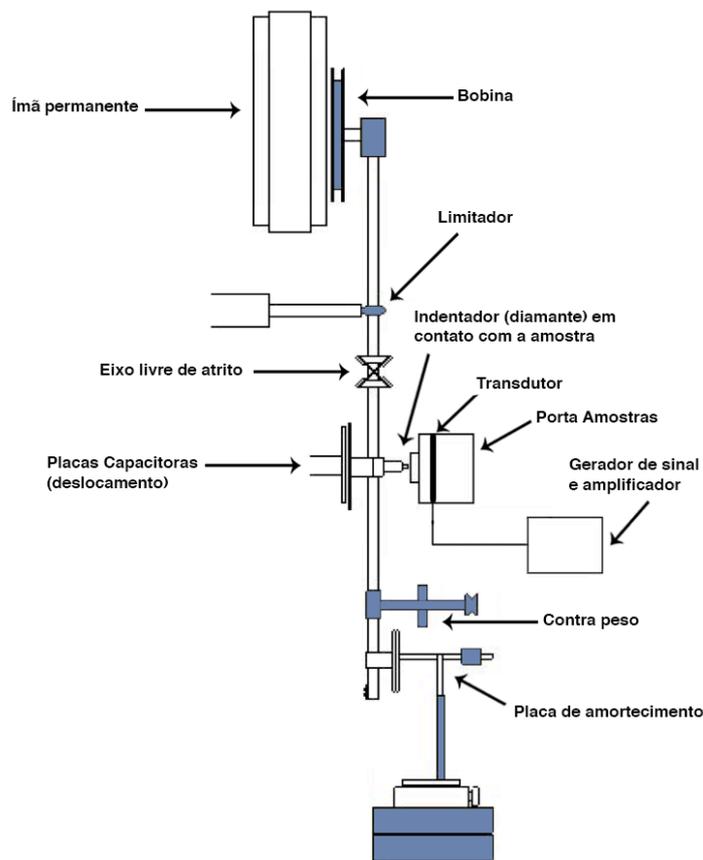


Figura 20 – Representação esquemática do equipamento utilizado para o teste de deslizamento unidirecional (63).

Durante o ensaio de deslizamento unidirecional, a ponta desliza pela superfície da amostra logo após uma indentação com uma carga inicial, seguida pela aplicação gradual de carga, segundo uma taxa de carregamento pré-definida, até atingir a carga especificada, a qual é mantida constante até que o comprimento de trilha determinado seja cumprido. O esquema do experimento é exibido na Figura 21.

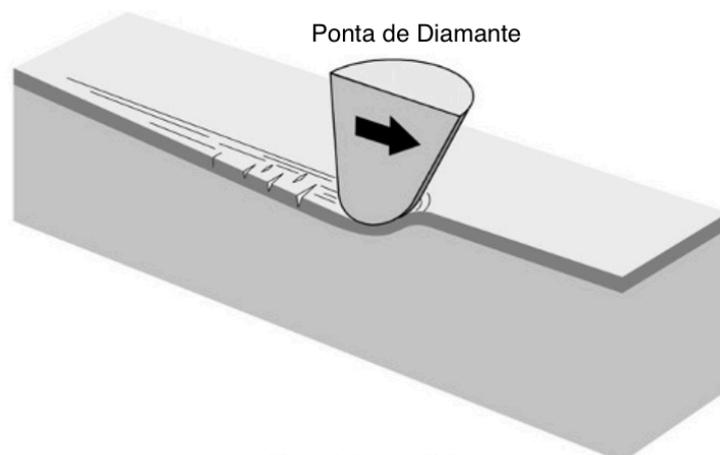


Figura 21 - Esquema do ensaio de deslizamento unidirecional na superfície do material (1).

2.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) apresenta uma alta resolução de imagem, tornando possível a visualização topográfica das amostras preparadas em escalas micro e nanométricas, sendo possível obter imagens topográficas magnificadas em até 300.000 vezes, sendo a faixa comumente utilizada de 10 a 30.000 vezes (66).

Um feixe de alta energia que pode ser estático ou não, irradia a área a ser examinada para formar a imagem. Os tipos de sinais emitidos da interação entre o feixe de elétrons e a amostra incluem os elétrons secundários (ES), elétrons retroespalhados (ERE), raios X característicos (EDS), além de outros fônons com energias variadas, o que permite além da análise topográfica obter dados superficiais, cristalográficos, e composicionais (66). A emissão de elétrons secundários, confinados em um pequeno volume, próximo a região atingida pelo feixe de elétrons, permite a obtenção de imagens com resolução próxima ao tamanho do feixe. A aparência tridimensional das imagens é devido à profundidade de campo do MEV, e ao efeito de alívio do contraste, tanto para elétrons secundários quanto para os retroespalhados (66). A Figura 22 apresenta uma imagem do aço AISI 1045 nitretado, obtida por elétrons secundários no MEV.

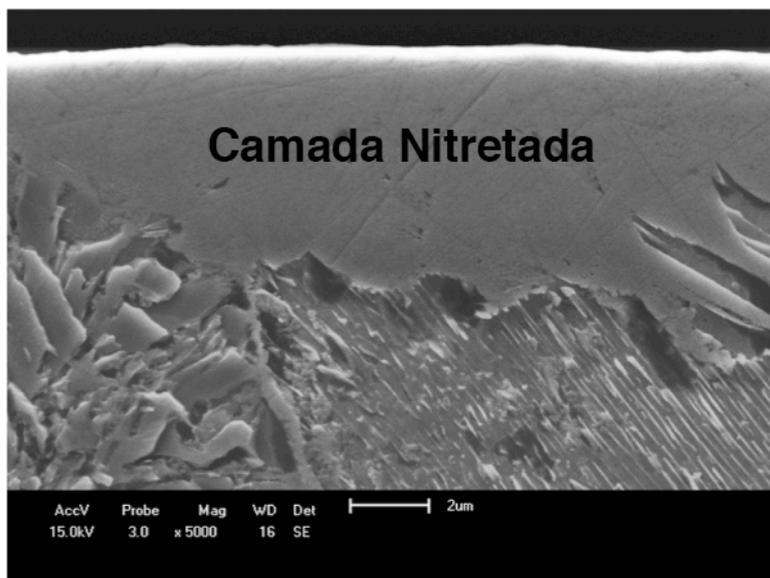


Figura 22 – Imagem de MEV gerada por elétrons secundários (SE) para amostra de aço AISI 1045 nitretado por 5 horas.

2.2.4. Difração de raios X (DRX)

Do uso da técnica conhecida como difração de raios X (DRX) é possível obter da amostra dados como tipo de estrutura cristalina, fases presentes, tamanho médio de grãos, entre outros (67,68).

Os raios X são uma forma de radiação eletromagnética, que possuem altas energias e comprimentos de onda curtos, da ordem de 1 Å. Quando um feixe de raios X é incidido sobre uma amostra, sendo disperso pelos átomos, ele gera uma interferência que pode ser destrutiva ou construtiva. Quando a interação é construtiva, ocorre a difração, porém para que a interação construtiva ocorra, a chamada lei de Bragg, apresentada na Equação 19, deve ser satisfeita (42,68).

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad \text{Equação 19}$$

Neste caso, n representa a ordem de reflexão, λ o comprimento de onda, d_{hkl} o espaçamento entre os planos cristalinos e θ o ângulo de incidência. O fenômeno de difração entre os planos dos átomos Q e P é apresentado na Figura 23.

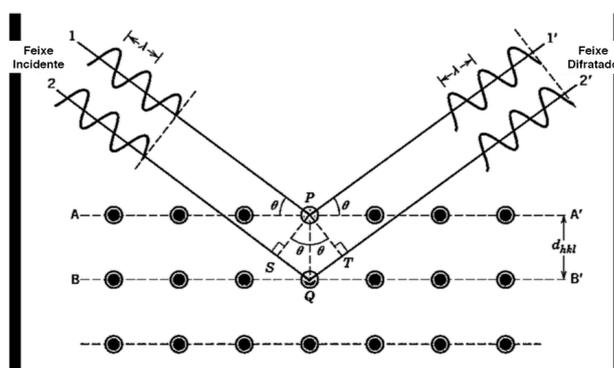


Figura 23 – Esquema ilustrativo da difração de raios X (42).

A identificação de fases e a análise qualitativa são feitas através da comparação das posições e intensidades das reflexões de Bragg observadas com aquelas provenientes em bancos de dados, como o Power Diffraction File (PDF) (67).

Para a análise das camadas mais superficiais, com menor ou nenhuma interferência do substrato, é empregada a técnica de difração de raios X em ângulo rasante (GAXRD). Essa medição é possível devido à baixa penetração do feixe de raios X no material devido à geometria do arranjo experimental (69).

2.2.5. Espectroscopia de emissão óptica de descarga luminescente (GD-OES)

A espectroscopia de emissão óptica de descarga luminescente permite a identificação da composição elementar de um material em função da profundidade, que pode variar das primeiras camadas atômicas até 150 µm.

Nessa técnica, a amostra a ser analisada funciona como o cátodo de uma descarga elétrica. Através da erosão catódica, a matéria provinda da amostra é transferida para a parte luminosa da

descarga, onde ela será excitada e ionizada. A detecção da emissão de fótons característicos, pela espectroscopia de emissão ótica (OES) permite a determinação da composição elementar da amostra.

A Figura 24 ilustra, de forma esquemática, a fonte e os fenômenos que ocorrem durante a análise de um material (70).

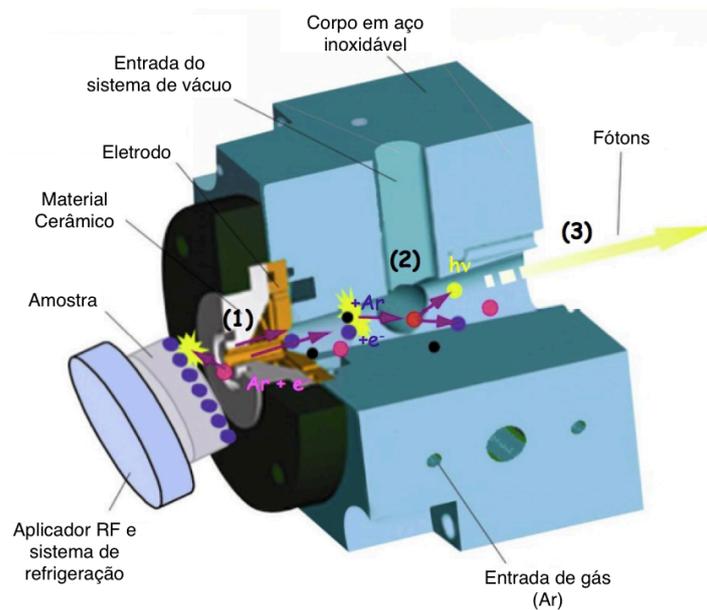


Figura 24 – Esquema ilustrativo da fonte do GD-OES e fenômenos que ocorrem durante o ensaio (70).

Na Figura 24, observa-se que primeiramente ocorre a pulverização do cátodo por bombardeamento iônico, representado pela região 1, onde matéria é removida da amostra, formando uma cratera na mesma. Em seguida, no plasma, ocorre a excitação da matéria removida, apresentada na região 2, e por fim, ocorre a emissão de luz, ou seja, os fótons característicos do elemento é que são enviados ao espectrômetro ótico, na região 3 (70).

2.3. Caracterização da Camada Modificada

2.3.1. Nanoindentação

O equipamento utilizado é da marca MicroMaterials (Wrexham-UK) e modelo NanoTest-600, estando o mesmo instalado no Laboratório de Caracterização de Superfícies em Nanoescala (LACASUNE) da UCS. Os ensaios executados em todas as amostras foram realizados com profundidade controlada, tendo carga inicial de 0,03 mN, além de tempo de permanência em profundidade máxima (dwell time) de 5 segundos. Todos os parâmetros utilizados permaneceram constantes, com exceção da profundidade, taxa de carregamento e número de repetições, os quais

são expressos na Tabela 6. Dos ensaios realizados foram medidas propriedades tais como módulo de elasticidade e dureza.

Tabela 6 - Parâmetros dos Ensaios de Nanoindentação

Profundidade (nm)	50	100	250	450	650	1000
Taxa de Carregamento (mN/s)	0,06	0,15	0,25	0,45	0,60	0,80
Número de Repetições	20	20	20	15	15	10

2.3.2. Deslizamento Unidirecional

Por deslizamento unidirecional foram medidos coeficiente de atrito e propriedades como a rugosidade superficial. Foi utilizado o mesmo equipamento do ensaio de nanoindentação, com a diferença de que no lugar do indentador de Berkovich foi instalada uma célula de carga, com uma constante de 42 mN/V , utilizada para medir a força lateral durante o deslizamento do indentador cônico de 90° com $25 \mu\text{m}$ de raio, o qual foi acoplado à célula de carga.

Para este ensaio, o indentador desliza pela superfície das amostras em velocidade de deslizamento constante de $1 \mu\text{m/s}$. As trilhas percorridas pelo indentador tem comprimento de $680 \mu\text{m}$. Para todas as amostras, uma série de cargas são aplicadas, onde cada carga é aplicada após $10 \mu\text{m}$, segundo uma taxa de carregamento, até atingir a carga normal especificada, a qual permanece constante até o final da trilha. Para chegar ao coeficiente de atrito, foi realizada uma média dos valores de coeficiente de atrito fornecidos pelo ensaio de deslizamento para cada análise. Para isso, apenas os dados de carga constante foram coletados. O perfil do processo aplicado no experimento, o qual relaciona a carga normal aplicada com a distância percorrida pela ponta é exibido na Figura 25.

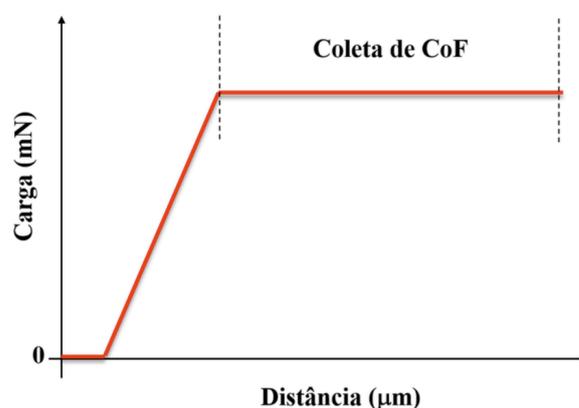


Figura 25 - Representação gráfica do ensaio de deslizamento unidirecional.

Nota-se ainda na Figura 25 uma região de carga constante (primeiros $10 \mu\text{m}$ de análise) antes da aplicação da carga, seguida por uma zona de carregamento, onde a carga é aumentada

gradualmente até atingir o valor estabelecido, passando a ser novamente uma zona de carga constante, onde ocorre a coleta do coeficiente de atrito.

Para cada uma das cargas, são realizadas cinco repetições (trilhas). Para cada amostra foram empregadas 6 cargas diferentes. Os parâmetros utilizados estão exibidos na Tabela 7.

Tabela 7- Parâmetros de Deslizamento Unidirecional

Carga (<i>mN</i>)	Taxa de Carregamento (<i>mN/s</i>)
1	0,01
2	0,02
5	0,05
10	0,07
15	0,15
20	0,20

2.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) apresenta uma alta resolução de imagem, tornando possível a visualização topográfica das amostras preparadas. Para as análises foi utilizado o MEV de marca Shimadzu e modelo SSX-550, o qual está instalado no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCMAT) da UCS.

Foram obtidas imagens da área de seção transversal de todas as amostras, as quais forneceram dados como os da espessura das camadas de nitretos e óxidos formados nas etapas do tratamento superficial. A espessura da camada oxidada de cada amostra foi calculada pela média aritmética das espessuras medidas ao longo de toda superfície de cada amostra, conforme exibido na Figura 26.

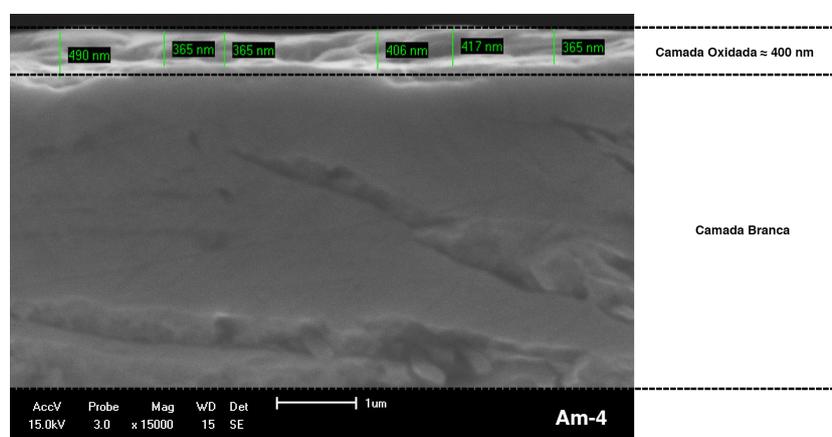


Figura 26 – Imagem de MEV com medições ao longo da camada oxidada para a amostra oxidada 4 minutos.

2.3.4. Difração de raios X (DRX)

Para as análises de difração de raios X, foi utilizado o equipamento de marca e modelo Shimadzu XRD-6000, com radiação de cobre, do LCMAT da UCS. A análise foi de geometria rasante, com ângulo de incidência de $\Theta = 2^\circ$, sendo a varredura de 20° a 80° , com passo de $0,05^\circ$ e tempo de passo de 5 s.

A partir dos dados fornecidos pela análise foi possível verificar a estrutura cristalina presente nas amostras. Essa informação foi utilizada para cálculo de módulo de elasticidade e estimativa de número de átomos presentes na área de contato durante os ensaios de deslizamento unidirecional.

2.3.5. Espectroscopia de emissão óptica de descarga luminescente (GD-OES)

Utilizando a técnica de espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente é possível obter o perfil qualitativo da composição química das amostras analisadas. A Figura 27 ilustra o perfil qualitativo obtido para as amostras tratadas, relacionando a intensidade de oxigênio em função da espessura da camada. O equipamento utilizado, de modelo GD Profiler 2 e marca Horiba, está localizado no Laboratório de Caracterização de Superfícies em Nanoescala (LACASUNE) da UCS.

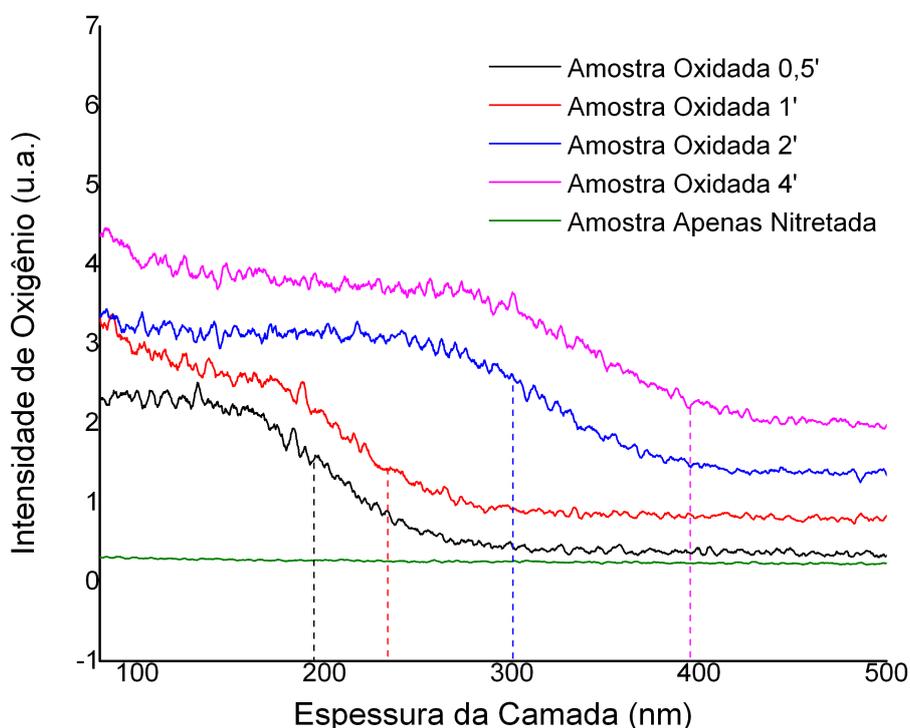


Figura 27 – Perfis qualitativos de oxigênio em função da profundidade obtidos por GD-OES.

Para as análises, os parâmetros utilizados foram: pressão de 630 Pa, potência de 30 W, ânodo de 4 mm de diâmetro e tempo de aquisição de 120 s.

CAPÍTULO III

3. Resultados e Discussão

Os resultados obtidos pelas análises das amostras preparadas para este trabalho são apresentados nesta seção. Inicialmente foi realizada a identificação química e morfológica, seguida pela caracterização de propriedades mecânicas como dureza e módulo de elasticidade reduzido. Foi também medido o coeficiente de atrito para todas as amostras preparadas. A discussão vem apresentada a cada item junto aos resultados expostos nesta seção.

3.1. Morfologia e microestrutura das camadas modificadas e do substrato

Dados de microscopia eletrônica de varredura (MEV), obtidos da área de seção transversal das amostras, foram usados para fornecer a espessura das camadas de nitretos e óxidos formados nas etapas do tratamento superficial. Com isso, a Figura 28 evidencia que a amostra oxidada por 4 minutos apresenta três regiões, sendo a mais externa a camada de óxidos ($\approx 400 \text{ nm}$), seguida pela camada branca ($\approx 4 \mu\text{m}$) e por último a camada de difusão perlita-ferrita saturada com nitrogênio.

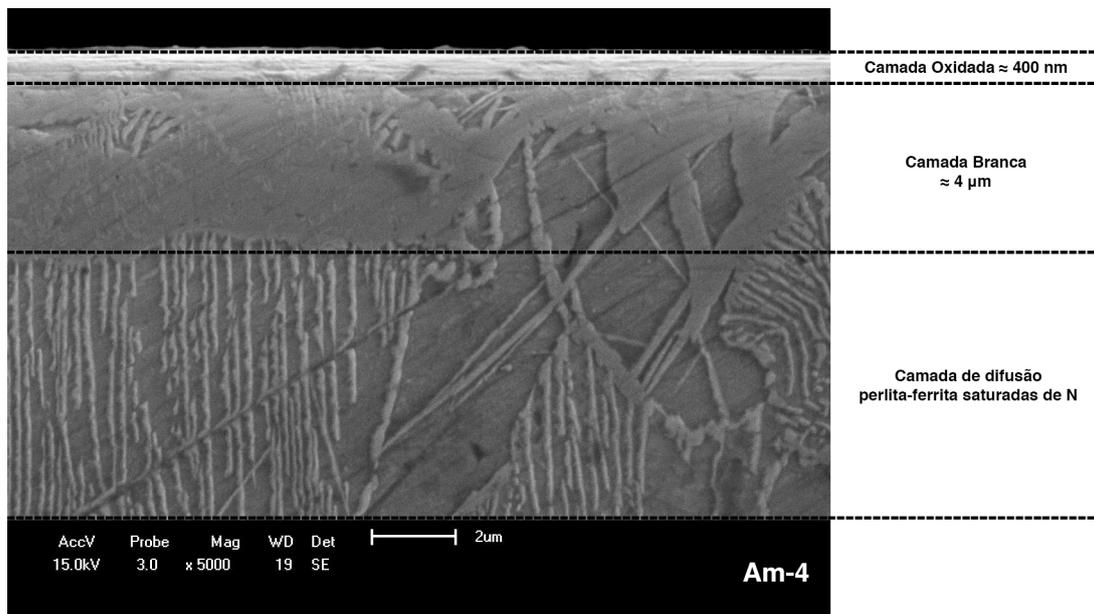


Figura 28 - Imagem de MEV da estrutura da amostra oxidada 4 minuto

Foram geradas imagens semelhantes para as demais amostras (0; 0,5; 1 e 2 minutos). Nas imagens se observou uma fina camada do óxido na superfície, cuja espessura variou conforme o tempo de oxidação.

3.2. Espessura da Camada Oxidada

Nota-se que o tempo de oxidação influenciou diretamente a espessura da camada de óxido. Com o aumento do tempo de tratamento, um aumento na espessura foi notado, conforme exibido na Tabela 8. Já a média de espessura da camada branca para todas as amostras preparadas é aproximadamente $4 \mu\text{m}$, tendo sido a mesma determinada por microscopia eletrônica de varredura, seguindo os mesmos critérios adotados para determinação da espessura da camada oxidada.

Tabela 8 - Espessura da camada oxidada nas diferentes amostras.

Tempo de Oxidação (min)	Espessura aproximada da camada oxidada (nm)
0	0
0,5	170
1	237
2	297
4	408

A partir dos dados da Tabela 8 foi gerado o gráfico exibido na Figura 29, o qual ilustra a evolução da espessura da camada oxidada em função do tempo de oxidação. Os resultados foram ajustados por uma função do tipo potência ($y = ax^b$), enquanto a incerteza experimental foi obtida pela média aritmética das medições pontuais.

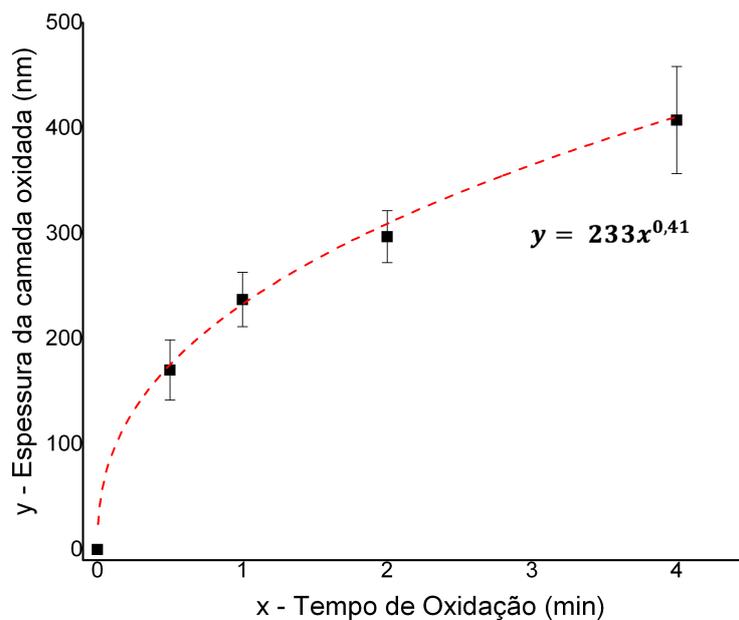


Figura 29 - Média de espessura da camada oxidada ao longo da superfície das amostras versus tempo de oxidação.

O processo de incorporação de oxigênio em ligas de ferro não é controlado apenas pelo processo de difusão, mas também por um processo de reação química, conhecido por mecanismo de reação-difusão (71). Por esse motivo, o crescimento da camada oxidada deve ser ajustado por uma função potência, com expoente diferente de 0,5 (o qual seria o caso de um processo integralmente dominado pela difusão).

3.3. Fases Cristalinas e Estrutura Química

Pelos dados analisados de DRX, foram observadas as fases formadas durante o tratamento duplex. Os difratogramas obtidos em ângulo rasante foram investigados para o reconhecimento das fases cristalinas evidenciadas. As identificações para cada pico de Bragg correspondente para as diferentes amostras foi realizada pela consulta a padrões de difração. Os padrões utilizados foram: ficha 00-001-1111 para Fe_3O_4 , 00-001-1053 para $\alpha - Fe_2O_3$, 00-001-1219 para $\gamma - Fe_4N$ e 00-001-1236 para $\varepsilon - Fe_{2-3}N$.

A Figura 30 exibe os dados obtidos por DRX, onde se observa a presença de duas fases de nitretos, em fase gama ($\gamma - Fe_4N$) e épsilon ($\varepsilon - Fe_{2-3}N$). O principal pico esperado para a fase $\varepsilon - Fe_{2-3}N$ pode ser observado em $37,8^\circ$, enquanto para a fase $\gamma - Fe_4N$, o mesmo pode ser visto em $48,4^\circ$.

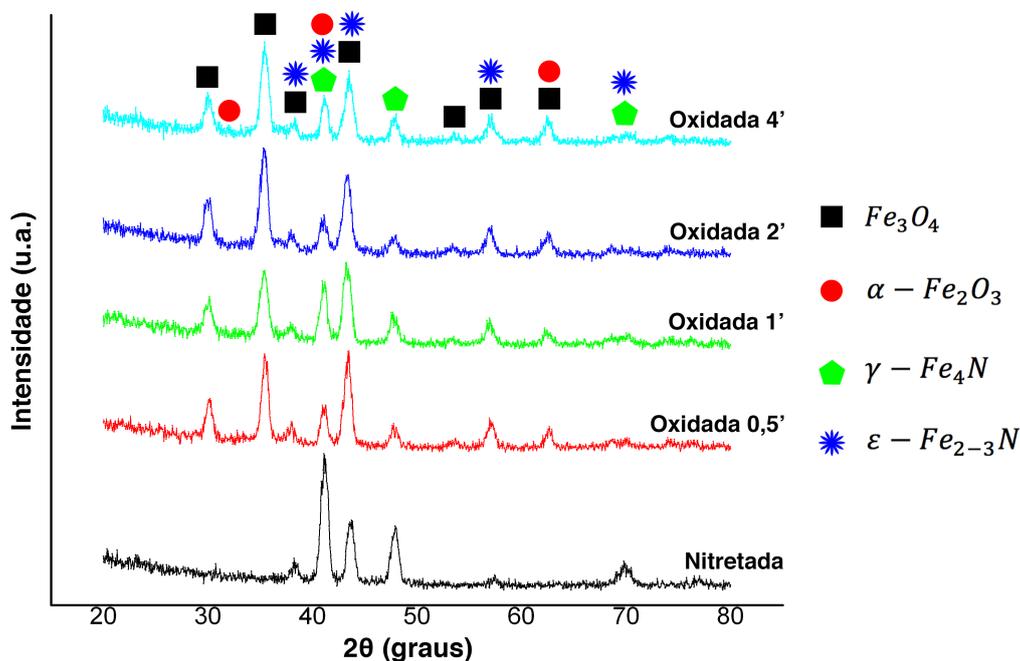


Figura 30 - Dados de DRX com a indicação de fases formadas por tipo de tratamento superficial.

Para as amostras pós oxidadas, nota-se a existência da fase magnetita (Fe_3O_4), cujos picos mais intensos são observados em 30 e $35,4^\circ$. O principal pico para a fase hematita seria esperado em $33,2^\circ$, não estando o mesmo evidente no difratograma da Figura 30, reforçando que a camada

de óxido é constituída apenas por magnetita (Fe_3O_4). É possível ainda observar um aumento da fase magnetita com o aumento no tempo de oxidação pelo aumento da intensidade dos picos da mesma. Por conseguinte, a camada mais externa é constituída por nanocamadas de magnetita pura.

3.4. Propriedades Mecânicas da Camada Modificada

A Figura 31 exibe os dados de dureza, obtidos por nanoindentação em diferentes profundidades, para as amostras apenas nitretada (Am 0) e oxidada 4 minutos (Am 4). Nota-se que existe um perfil com um máximo entre 200 e 600 nm.

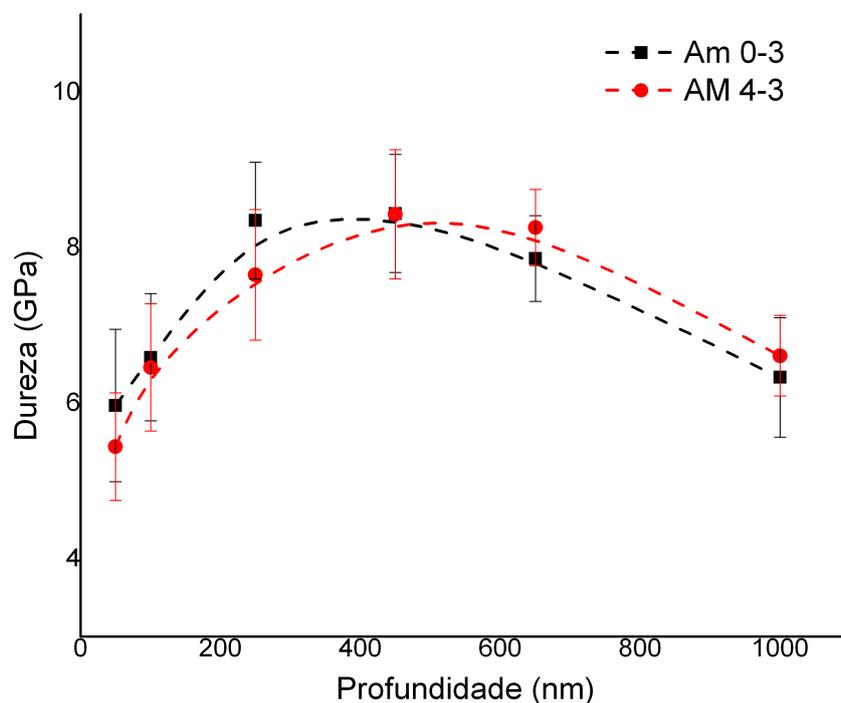


Figura 31 - Dureza x Profundidade para amostras oxidadas 0 e 4 minutos.

Das profundidades de indentação utilizadas, foi escolhida a profundidade de 100 nm para avaliar o efeito do tempo de oxidação na dureza do material. Essa profundidade foi selecionada por se tratar do valor mais superficial possível, garantindo resultados com o mínimo erro experimental, devido a profundidades muito reduzidas, a área de contato real ser reduzida, o que eleva a incerteza experimental.

A Figura 32 exibe a variação da dureza em função do tempo de oxidação a aproximadamente 100 nm de profundidade para todas as amostras. Para o aço AISI 1045 sem tratamento prévio a dureza apresentada foi de aproximadamente $4 \pm 0,5$ GPa, enquanto as amostras tratadas variaram de $6,5 \pm 1,5$ GPa a $9,2 \pm 1,5$ GPa. Deste modo, foi observado um aumento da dureza com o tratamento das amostras.

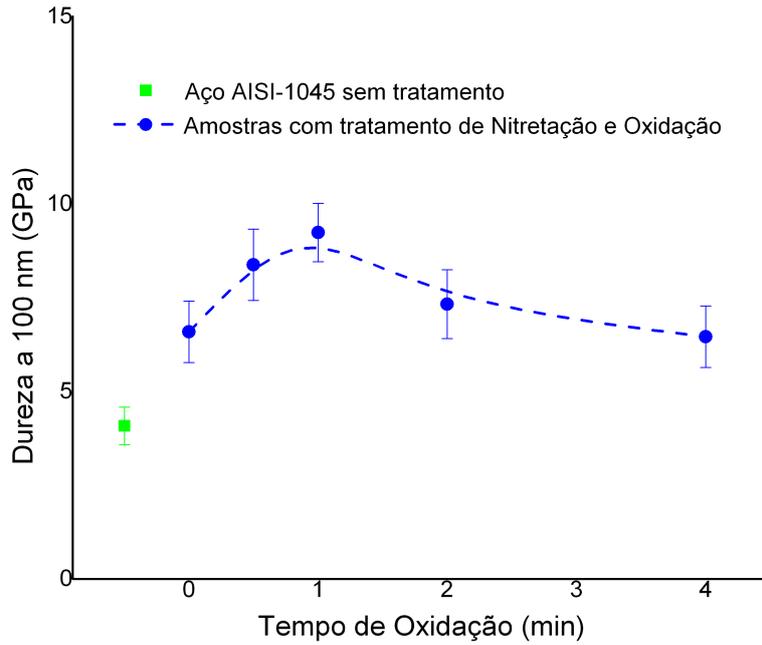


Figura 32 - Dureza média a 100 nm de profundidade da superfície em função do tempo de oxidação.

Ainda na Figura 32, é possível observar que existe um leve aumento da dureza para a amostra pós oxidada durante 1 minuto. Entretanto, as outras amostras apresentam um mesmo patamar de dureza, dentro da margem de dispersão experimental, para os diferentes tempos de oxidação.

Paralelamente, o módulo de elasticidade (E) também foi avaliado aos mesmos 100 nm de profundidade, podendo ser visualizado no gráfico do módulo de elasticidade em função do tempo de oxidação, Figura 33.

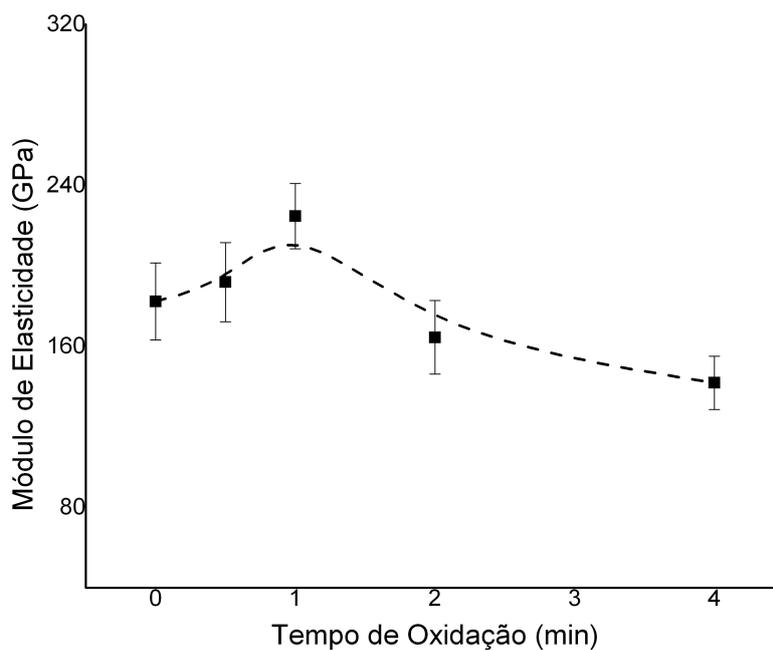


Figura 33 - Módulo de elasticidade em função do tempo de oxidação(a 100 nm de profundidade).

No ensaio, a tendência apresenta um máximo para a amostra oxidada por 1 minuto, com posterior queda constante até a amostra oxidada por 4 minutos.

3.5. Índice de Plasticidade

O índice de plasticidade foi calculado para todas as amostras usando a Equação 6. Para isso, os dados expressos na Tabela 9 foram utilizados para o cálculo, segundo o modelo de GW. Os resultados são apresentados na Figura 34.

Tabela 9 - Propriedades utilizadas no cálculo do índice de plasticidade.

Amostra	E (GPa)	H (GPa)	Rq (nm)	r (nm)
Am 0	182 ± 19	$6,6 \pm 0,8$	191 ± 20	1140 ± 168
Am 0,5	191 ± 19	$8,4 \pm 0,9$	208 ± 36	1020 ± 168
Am 1	225 ± 16	$9,2 \pm 0,8$	186 ± 8	1000 ± 50
Am 2	164 ± 18	$7,3 \pm 0,9$	175 ± 11	980 ± 42
Am 4	142 ± 13	$6,5 \pm 0,8$	172 ± 9	1100 ± 61

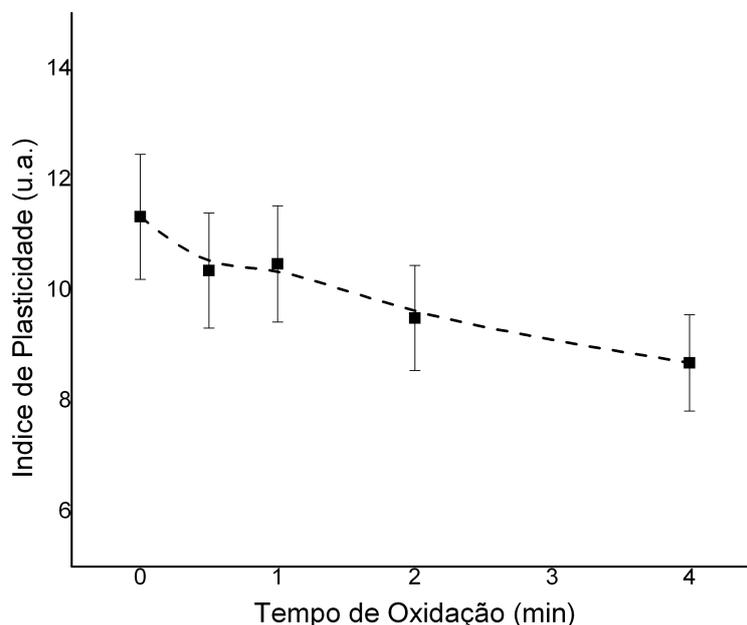


Figura 34 - Índice de plasticidade em função do tempo de oxidação.

Pelo modelo proposto por Greenwood e Willianson (43), índices já superiores a 1 correspondem a uma deformação plástica, onde quanto maior o valor, mais acentuada é a deformação (21). Considerada a incerteza experimental, nota-se que o índice de plasticidade para

todas as amostras apresenta queda monótona dentro da incerteza experimental, além de apresentar um regime de deformação plástica.

3.6. Comportamento do Coeficiente de Atrito

O coeficiente de atrito foi obtido para todas as amostras pelo emprego de diversas cargas (1, 2, 5, 10, 15 e 20 mN), conforme ilustra o gráfico da Figura 35.

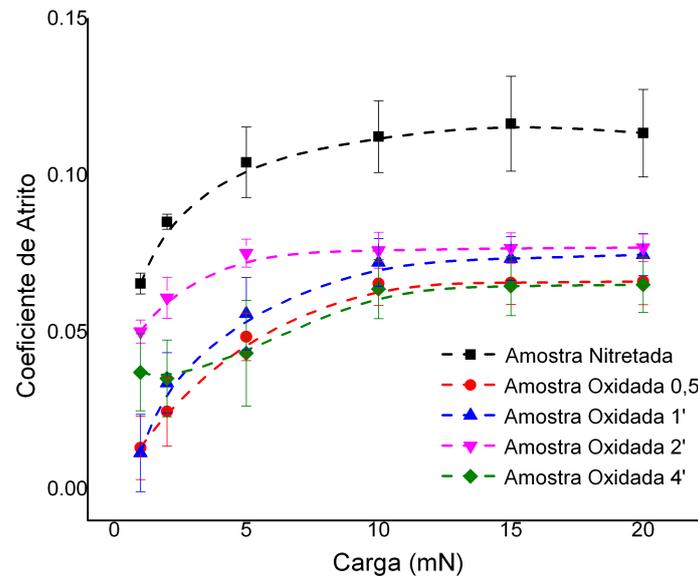


Figura 35 - Coeficiente de atrito em função da carga normal para todas as amostras.

Observa-se um aumento do coeficiente de atrito, variando de $0,01 \pm 0,01$ a $0,10 \pm 0,01$ para todas as amostras em cargas de 1 a 5 mN. Para cargas de 10 a 20 mN, os valores obtidos foram independentes da carga normal para todas as amostras, na faixa de $0,06 \pm 0,01$ a $0,11 \pm 0,01$. O coeficiente de atrito da amostra só nitretada é sempre o maior em todas as cargas avaliadas.

Outro fato que deve ser observado é a profundidade máxima atingida (200 nm) com o emprego da maior carga aplicada (20 mN). Portanto, em comparação com as análises morfológicas as análises realizadas abrangem a camada oxidada. A Figura 36 exibe os dados de profundidade e carga, obtidos por indentação com o sensor de atrito.

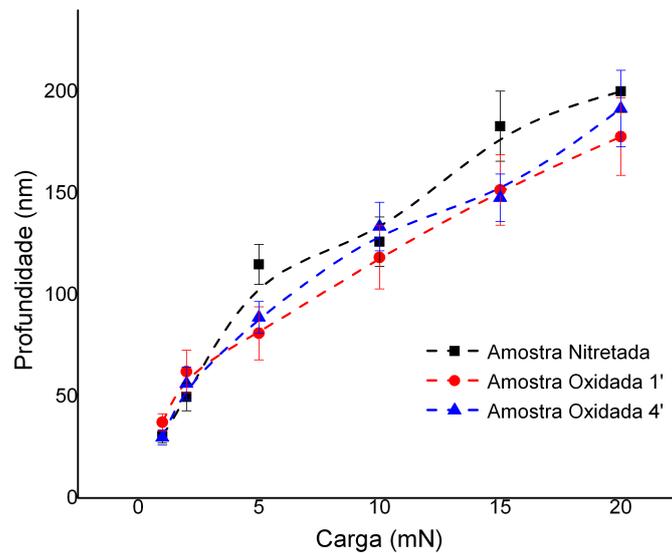


Figura 36 - Profundidade de indentação em função da carga aplicada.

A rugosidade é outro importante parâmetro que pode influenciar o CoF. Ela pode variar com o tratamento aplicado a amostra, tanto devido ao processo de sputtering como também pela formação dos óxidos e nitretos na superfície (72). Para o aço AISI 1045 sem tratamento prévio e apenas polido foi evidenciada uma rugosidade $R_q \cong 11 \text{ nm}$, enquanto que para as amostras deste trabalho foi constatada uma significativa elevação desse parâmetro, variando de 171 ± 18 a $208 \pm 72 \text{ nm}$.

Pela análise da Figura 37, fica visível que o tratamento superficial aplicado eleva a rugosidade das amostras, quando comparadas ao aço AISI-1045 sem tratamento. Entretanto, a rugosidade apresenta-se independente do tempo de oxidação.

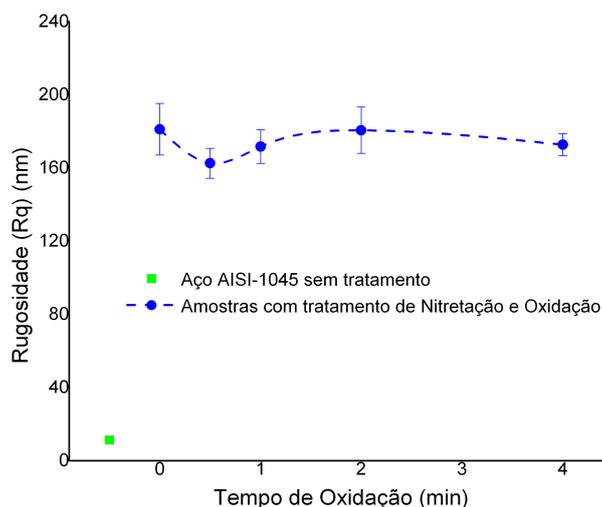


Figura 37 – Rugosidade em função do tempo de oxidação.

Entretanto, mesmo com a rugosidade constante para todas as amostras, é verificada queda no coeficiente de atrito das amostras oxidadas conforme exhibe a Figura 38. Segundo alguns estudos, este comportamento pode estar relacionado a formação de magnetita durante a pós oxidação, devido a mesma se tratar de um óxido bastante homogêneo e compacto (73).

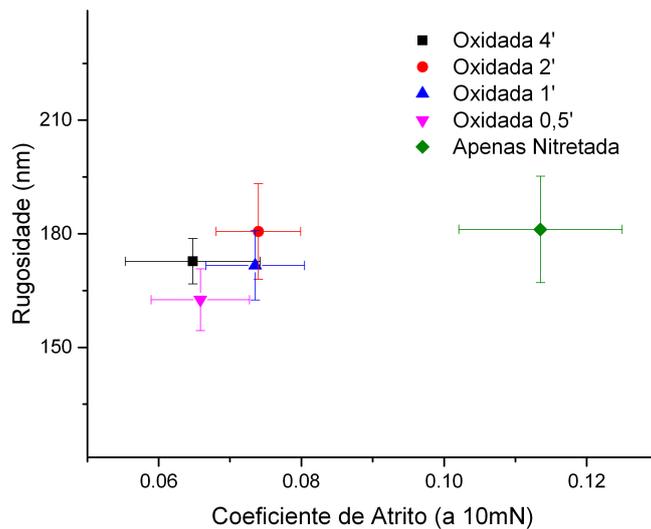


Figura 38 - Coeficiente de atrito em função da rugosidade (Rq).

Neste caso, é possível inferir que a rugosidade não impacta o coeficiente de atrito de uma forma significativa, visto que a amostra apenas nitretada apresenta CoF bastante superior às demais, porém, possui aproximadamente a mesma rugosidade.

Nas condições deste experimento, conforme descrito acima, o coeficiente de atrito não depende da rugosidade e consideraremos que não depende fortemente da dureza e do módulo elástico. Entretanto, o mesmo aparentemente depende da composição química superficial da amostra. A Figura 39 exibe a variação do coeficiente de atrito em função do tempo de oxidação.

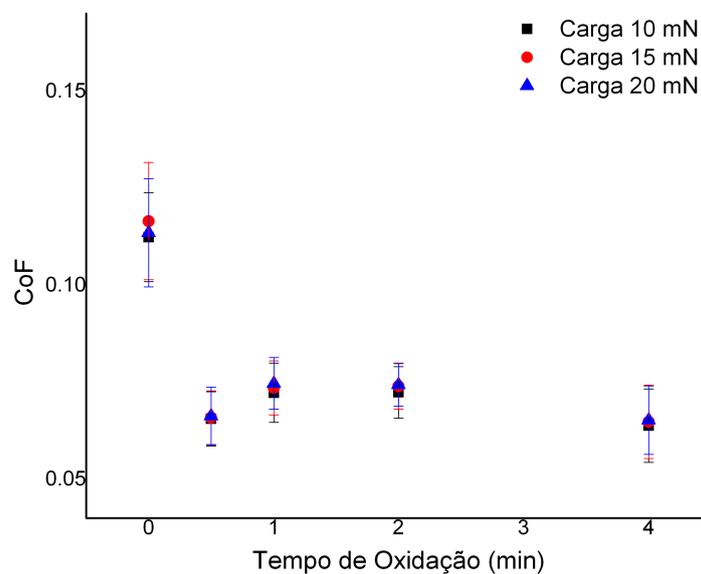


Figura 39 - Variação do coeficiente de atrito em função do tempo de oxidação (min.).

Ao mesmo tempo, a Figura 40 exibe o CoF em função da espessura das camadas oxidadas, levando em conta que quanto maior o tempo de oxidação, maior a espessura da camada de oxido.

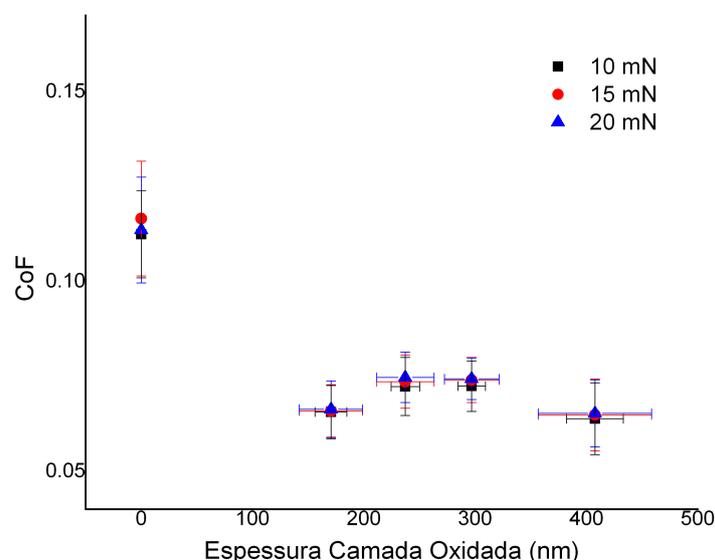


Figura 40 - Variação do coeficiente de atrito em função da espessura das camadas oxidadas.

Tanto a Figura 39 quanto a Figura 40 ilustram a queda do coeficiente de atrito da amostra nitretada para as oxidadas. Ainda, pode-se evidenciar que o coeficiente de atrito é constante para todos os tempos de oxidação aqui empregados, sugerindo que para este experimento, a espessura da camada de óxido não tem influência sobre o coeficiente de atrito. Apenas a presença de magnetita, ou seja, uma diferente estrutura química quando comparada aos nitretos é responsável por reduzir o coeficiente de atrito.

Como anteriormente citado, por não haver informações experimentais para desenhar a força de atrito absoluta, a razão F_{N-Fe} / F_{O-Fe} pode dar uma ideia sobre a relativa influência da espécie química terminal no processo (4). Para isso, a razão de nitretos e óxido foi calculada considerando todos os modelos apresentados no seção 1.5.

Para chegar a massa do adsorvato, foi utilizada a massa proporcional de nitretos, conforme observado nos dados de DRX, considerou-se 50% de fase $\gamma - Fe_4N$, 25% Fe_3N , 25% Fe_2N além de 100% Fe_3O_4 para as amostras oxidadas. As densidades dos nitretos também foram calculadas proporcionalmente, considerando 7.24 g/cm^3 para a fase $\gamma - Fe_4N$, 7.3 g/cm^3 para Fe_3N , $6,35 \text{ g/cm}^3$ para Fe_2N (59) e para magnetita $5,15 \text{ g/cm}^3$ (60). Foram considerados os modos de frequência vibracionais mais intensos, os quais são 779 cm^{-1} para nitretos (61) e 668 cm^{-1} para a magnetita (62). Para ajuste de unidades, as frequências foram convertidas para Hz (74). As velocidades do som transversa e longitudinal para nitretos são respectivamente 3232 e 6081 m/s (58) e para a magnetita 3555 e 7110 m/s (59), e é levado em conta que $C_T \cong C_L/2$ para C_T (34). Para os modelos ordenado comensurado tanto longitudinal quanto transverso é levado em conta ainda o número adsorvatos por unidade de área (n_a). Para chegar ao valor de n_a , foi utilizado o software de difração de raio X Match! (75), no qual foram observados os píncos característico mais

intensos a cada uma das fases e seus planos correspondentes, conforme ilustra a Figura 41, usando como exemplo a magnetita.

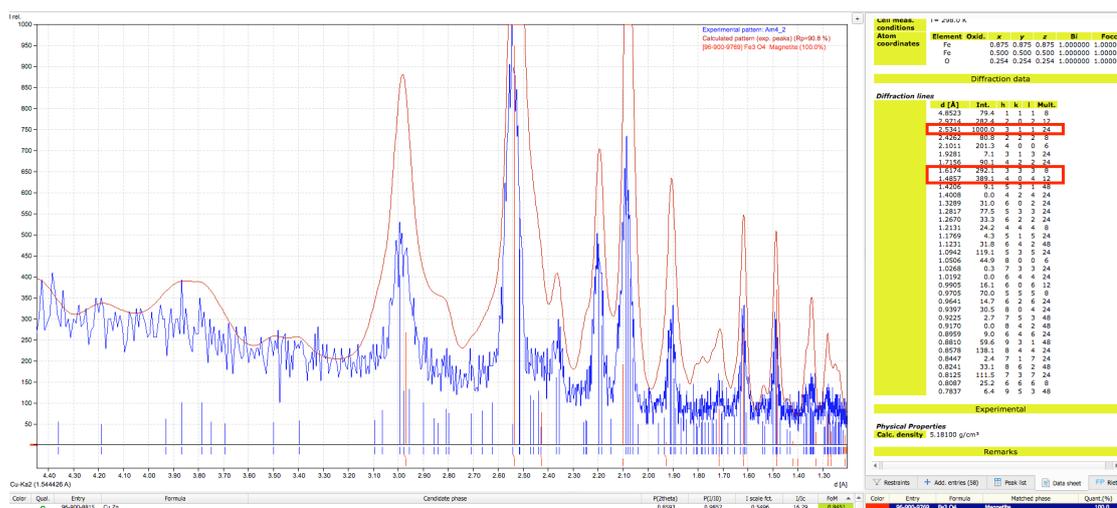


Figura 41 – Picos de DRX para a magnetita representados no software Match!

Os três picos característicos mais intensos exibidos no difratograma foram usados como base para cálculo. Pelo arquivo CIF da magnetita (9009768) em um software de visualização de estruturas em modo expandido (VESTA), foi possível identificar os planos que cruzam os pontos indicados e chegar ao valor de área da célula unitária ($70,64 \text{ \AA}^2$). Com esses dados foi possível chegar ao número aproximado de átomos cortado pelo plano, conforme ilustra a Figura 42.

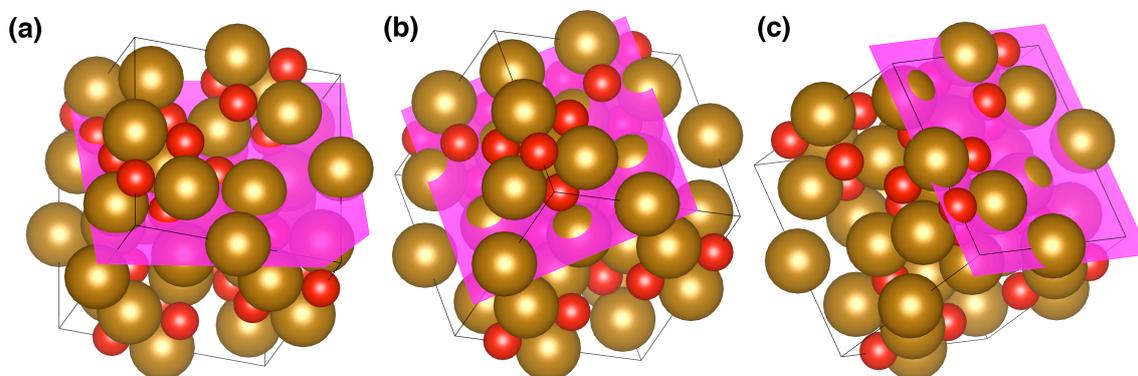


Figura 42 – Estrutura da magnetita e planos: (a) (311), (b) (202) e (c) (400)

Observa-se na Figura 42 que o plano 311 corta aproximadamente 14 átomos, enquanto o 202 e 400 cortam 16 e 12 átomos respectivamente. Considerando os três principais planos e seu número de átomos, a média de átomos cortados pelos três planos apresentados é de aproximadamente 14 átomos. Pela razão do número de átomos e área da célula unitária aproximada da magnetita chega-se ao número aproximado de átomos na superfície de contato para as amostras oxidadas, estimando assim o número de átomos com quem a ponta interage durante o deslizamento pelas camadas mais externas das amostras.

Os cálculos de n_a para as demais fases levam em conta os arquivos CIF correspondentes a cada uma das estruturas, sendo os mesmos (90042250) para fase $\gamma - Fe_4N$, (1011217) Fe_3N e (1011216) Fe_2N .

Os resultados dos cálculos teóricos para todos os modelos descritos no ítem 1.5 aparecem expressos na Tabela 10.

Tabela 10 – Comparação dos modelos teóricos e resultados experimentais

	F_{N-Fe} / F_{O-Fe}	Diferença para o valor experimental
Simple Adsorvato Persson	1.52	3,7%
Simple Adsorvato Cannara	1.52	3,7%
Comensurado Ordenado Transverso	1.80	14%
Comensurado Ordenado Longitudinal	1.69	7.2%
Comensurado Desordenado	1.68	6.3%
Valor Experimental	1.58	0

A Figura 43 ilustra a razão do coeficiente de atrito de nitreto e óxido para os modelos teóricos e também os compara aos dos dados experimentais, medidos para todas as amostras.

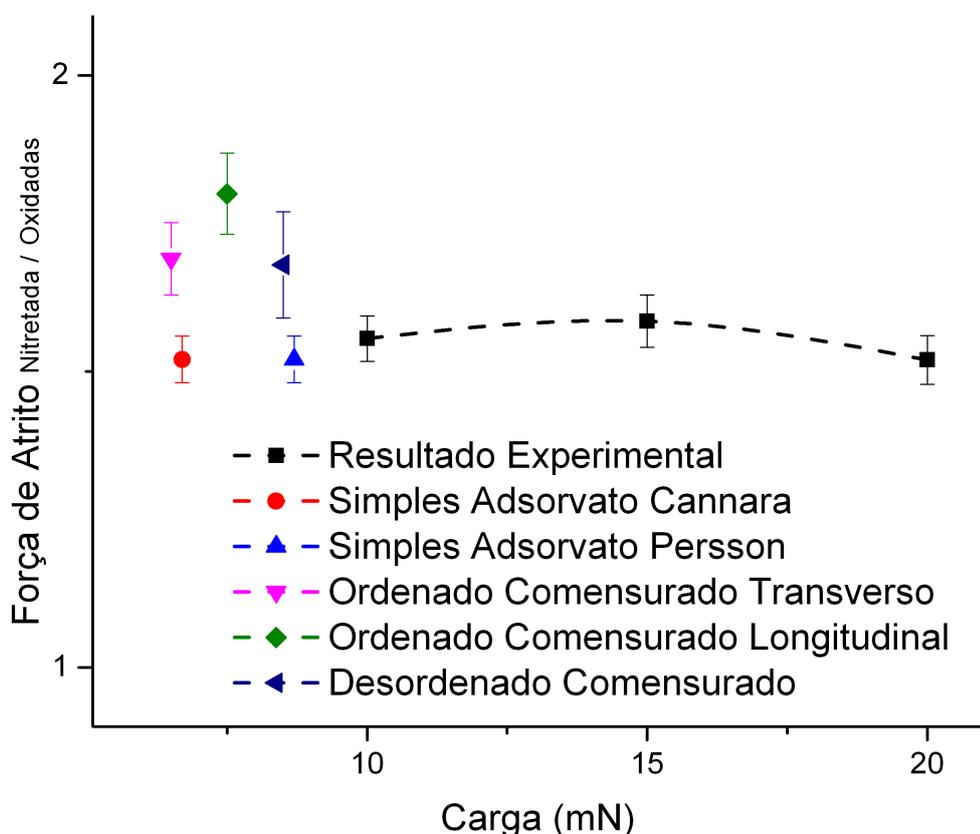


Figura 43 - Razão F_{FeN} / F_{FeO} para todos os modelos teóricos e resultados experimentais.

Deste modo, é possível concluir que o modelo de simples adsorvato, tanto de Persson quanto o simplificado de Cannara, estimam um valor de aproximadamente 4%, enquanto os modelos comensurado ordenados e desordenado estimam um valor de aproximadamente 6-14%

quando comparados a média dos resultados experimentais. Pode entretanto ser notado pelos cálculos de propagação de erro que os outros modelos também podem se aproximar aos resultados experimentais dentro da incerteza experimental.

Para ajudar no entendimento do sistema de interação, a Figura 44 ilustra o esquema de deslizamento da ponta pelas camadas mais externas das amostras nitretada e oxidadas. As indentações durante os ensaios de deslizamento podem penetrar até 200 nm e nestas condições a dissipação de energia via mecanismos fonônicos se iniciam por interações locais e não coletivas.

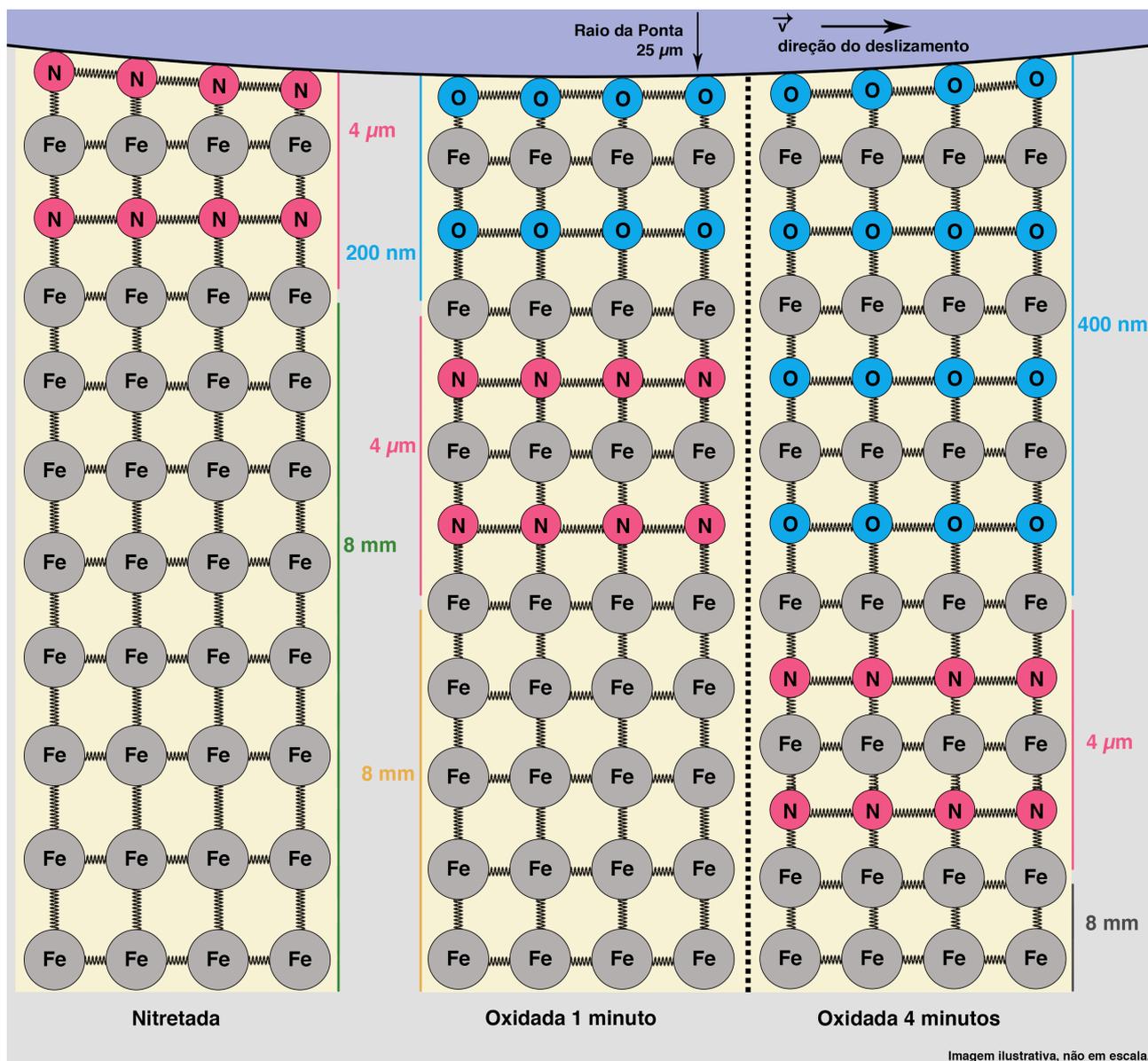


Figura 44 – Esquema do deslizamento da ponta de diamante pelas camadas mais externas das amostras preparadas.

Na Figura 44 observa-se que os átomos estão ligados uns aos outros por ligações químicas, também representadas por molas. Durante o contato da ponta com a superfície das amostras, os átomos vibram, transferindo parte dessa energia aos átomos vizinhos por intermédio de vibrações locais e não coletivas. Neste caso, a dissipação de energia originada pelo fenômeno de atrito é iniciada por vibrações locais e não coletivas da rede cristalina do material.

CAPÍTULO IV

4. Conclusões

As amostras do presente trabalho foram adequadas realizando um processo de nitretação seguido pela oxidação a plasma de exemplares do aço AISI 1045. Assim, foram geradas amostras com diferentes tempos de oxidação (0; 0,5; 1; 2 e 4 minutos). As amostras tiveram suas propriedades caracterizadas de forma física, química, mecânica e estrutural, para compreensão do atrito.

As camadas formadas durante o tratamento são divididas em nanocamadas de óxido na parte externa, para as amostras que passaram pela oxidação, seguido por uma camada interna de nitretos, para todas elas. Enquanto a camada de oxido é constituída apenas por magnetita, (Fe_3O_4), a camada de nitretos é constituída pelas fases ($\gamma - Fe_4N$ e $\epsilon - Fe_{2-3}N$).

Muito embora todas as amostras tenham apresentado propriedades muito semelhantes, como dureza e rugosidade, o coeficiente de atrito apresenta uma tendência bastante definida, caindo da amostra nitretada para as oxidadas em função da presença de magnetita na superfície, em princípio, não importando a espessura da nanocamada de óxido. Sabe-se que a magnetita é um óxido de topografia bastante homogênea e compacta, o que pode estar impactando de forma significativa o coeficiente de atrito.

O modelo de atrito fonônico permite entender que devido a frequência vibracional do óxido ser menor do que a dos nitretos, a taxa de dissipação de energia é menor, o que causa uma queda no atrito para esse material modificado.

Ainda, utilizando a razão F_{N-Fe} / F_{O-Fe} é possível concluir que o modelo de simples adsorvato, tanto o de Persson quanto o simplificado de Cannara, estimam um valor de $\sim 4\%$, quando comparados a média dos resultados experimentais. Em sistemas onde a nanoindentação pode penetrar até 200 nm, a dissipação de energia originada pelo fenômeno de atrito é iniciada por vibrações locais e não coletivas.

Finalmente, esta interpretação química do atrito pode vir a ser utilizada para estabelecer ou desenvolver tratamentos superficiais, os quais confirmam as características desejadas a materiais para aplicações em situações onde um maior ou menor nível de atrito sejam desejados.

CAPÍTULO V

5. Perspectivas Futuras

Avaliar o CoF em diferentes velocidades de deslizamento e em diferentes atmosferas gasosas.

A interpretação química do atrito apresentada neste trabalho pode ser utilizada com o intuito de criar ou estabelecer novos tratamentos de superfície, os quais possam modificar o coeficiente de atrito para um sistema de materiais, enquanto mantendo constantes outras propriedades que tenham influência direta no coeficiente de atrito.

CAPÍTULO VI

6. Referências Bibliográficas

1. Kenneth H, Allan M. Coatings Tribology. 2009. 225-226 p.
2. Holmberg K, Andersson P, Nylund NO, Mäkelä K, Erdemir A. Global energy consumption due to friction in trucks and buses. Tribol Int [Internet]. Elsevier; 2014;78:94–114. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2014.05.004>
3. Yasavol N, Mahboubi F. The effect of duplex plasma nitriding-oxidizing treatment on the corrosion resistance of AISI 4130 steel. Mater Des [Internet]. Elsevier Ltd; 2012;38:59–63. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2012.01.047>
4. Freislebem M, Menezes CM, Cemin F, Costi FB, Ferreira P a., Aguzzoli C, et al. Influence of the chemical surface structure on the nanoscale friction in plasma nitrided and post-oxidized ferrous alloy. Appl Phys Lett [Internet]. 2014 Sep 15;105(11):111603. Available from: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/105/11/10.1063/1.4894803>
5. Mahboubi F, Fattah M. Duplex treatment of plasma nitriding and plasma oxidation of plain carbon steel. Vacuum. 2005;79(1-2):1–6.
6. Hong JM, Cho YR, Kim DJ, Baek JM, Lee KH. Plasma post-oxidation process for nitrocarburized layer. Surf Coatings Technol. 2000;131(1-3):547–51.
7. Rovani a. C, Crespi a. E, Sonda V, Cemin F, Echeverrigaray FG, Amorim CLG, et al. Plasma post-oxidation mechanisms of nitrided ferrous alloys. Surf Coatings Technol [Internet]. 2011 Feb [cited 2014 Sep 15];205(11):3422–8. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S025789721001248X>
8. Menezes PL, Ingole SP. Tribology for Scientists and Engineers [Internet]. Menezes PL, Nosonovsky M, Ingole SP, Kailas S V., Lovell MR, editors. New York, NY: Springer New York; 2013. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4614-1945-7>
9. Amontons M. De la resistance cause'e dans les machines. Mem l'Academie R des Fr. 1699;A:206–27.
10. SINATORA A, TANAKA DK. As leis do atrito: da Vinci, Amontons ou Coulomb? Revista Brasileira de Ciências Mecânicas. Rio de Janeiro; 2007 Oct;12:33–6.
11. Broitman E. The nature of the frictional force at the macro-, micro-, and nano-scales. Friction [Internet]. 2014;2(1):40–6. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/s40544-014-0037-3>
12. Persson B, Tosatti E, Fuhrmann D, Witte G, Wöll C. Low-frequency adsorbate vibrational relaxation and sliding friction. Phys Rev B [Internet]. 1999 May;59(18):11777–91. Available from: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.11777>
13. Persson BNJ. Sliding Friction: Physical Principles and Applications [Internet]. 2000. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-04283-0>
14. Bruschi L, Fois G, Pontarollo A, Mistura G, Torre B, Buatier de Mongeot F, et al. Structural Depinning of Ne Monolayers on Pb at $T < T_c$ and $K < 6.5$. Phys Rev Lett [Internet]. 2006;96(21):216101. Available from: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.96.216101>
15. Burgo TAL, Silva CA, Balestrin LBS, Galembeck F. Friction coefficient dependence on electrostatic tribocharging. Sci Rep [Internet]. 2013;3:2384. Available from: <http://www.nature.com/srep/2013/130812/srep02384/full/srep02384.html>
16. Park JY, Salmeron M. Fundamental aspects of energy dissipation in friction. Chem Rev. 2014;114(1):677–711.
17. Novotný T, Velický B. Electronic Sliding Friction of Atoms Physisorbed at Superconductor Surface. Phys Rev Lett [Internet]. 1999;83(20):4112–5. Available from: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.83.4112>
18. P JH. Lubrication (tribology), education and research: a report on the present position and industry's needs. Great Britain. Dept. of Education and Science; 1966. p. 79.

19. Bhushan B. Introduction to tribology. John Wiley & Sons. 2013. 711 p.
20. Jost H. P. Economic Impact of Tribology. London, England: National Bureau of Standards Special Publication 423; 1976. p. 117–26.
21. Gahr Z, Karl-Heinz. Microstructure and Wear of Materials. Elsevier; 1987. 560 p.
22. Dowson D. History of Tribology. Longmans, editor. London, England; 1979. 617-660 p.
23. Krim J. Surface science and the atomic-scale origins of friction: What once was old is new again. *Surf Sci.* 2002;500(1-3):741–58.
24. Hutchings IM. Tribology: friction and wear of engineering materials. Edward Arnold; 1992. 273 p.
25. Bowden FP, Tabor D. The Friction and Lubrication of Solids [Internet]. Clarendon Press; 2001. 374 p. Available from: <https://books.google.com.br/books?id=OQ7FCKNixK0C>
26. Bhushan B. Modern Tribology Handbook.  The Mechanics and Materials Science Series. CRC Press; 2001. 1690 p.
27. Bhushan B, Israelachvili JN, Landman U. Nanotribology: friction, wear and lubrication at the atomic scale. *Nature* [Internet]. 1995 Apr 13;374(6523):607–16. Available from: <http://www.nature.com/doi/10.1038/374607a0>
28. Bhushan B. Nanotribology and Nanomechanics II [Internet]. Bhushan B, editor. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2011. 1017 p. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-15263-4>
29. Eder SJ, Feldbauer G, Bianchi D, Cihak-Bayr U, Betz G, Vernes a. Applicability of Macroscopic Wear and Friction Laws on the Atomic Length Scale. *Phys Rev Lett* [Internet]. 2015;115(2):025502. Available from: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.115.025502>
30. Derjaguin B. Untersuchungen über die Reibung und Adhäsion, IV. *Kolloid-Zeitschrift* [Internet]. 1934 Nov;69(2):155–64. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/BF01433225>
31. Russel WB, Saville DA, Schowalter WR. Colloidal Dispersions [Internet]. Cambridge: Cambridge University Press; 1989. 527 p. Available from: <http://ebooks.cambridge.org/ref/id/CBO9780511608810>
32. Tabor D. Fundamentals of Friction: Macroscopic and Microscopic Processes [Internet]. Singer IL, Pollock HM, editors. Tribology International. Dordrecht: Springer Netherlands; 1992. 621 p. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/978-94-011-2811-7>
33. Persson BNJ. Sliding Friction [Internet]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2000. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-04283-0>
34. Persson BNJ, Tosatti E, Fuhrmann D, Witte G, Wöll C. Low-frequency adsorbate vibrational relaxation and sliding friction. *Phys Rev B* [Internet]. 1999 May 1;59(18):11777–91. Available from: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.11777>
35. Whitehead JR. Surface Deformation and Friction of Metals at Light Loads. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.* 1950. p. 109–24.
36. Blau PJ. Friction science and technology: from concepts to applications. Second Edi. CRC Press; 2009. 420 p.
37. Erdemir A. A crystal chemical approach to the formulation of self-lubricating nanocomposite coatings. *Surf Coatings Technol.* 2005;200(5-6):1792–6.
38. Johnson KL. Contact mechanics and the wear of metals. *Wear.* 1995;190(2):162–70.
39. Thomas TR. Rough surfaces. 1982. 288 p.
40. Gadelmawla ES, Koura MM, Maksoud TM a, Elewa IM, Soliman HH. Roughness parameters. *J Mater Process Technol.* 2002;123(1):133–45.
41. Mo Y, Turner KT, Szlufarska I. Friction laws at the nanoscale. *Nature* [Internet]. Nature Publishing Group; 2009 Feb 26 [cited 2014 Jul 16];457(7233):1116–9. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19242472>
42. Callister WD. Materials Science and Engineering. *Materials Science and Engineering A.* 2009. 499-504 p.
43. Greenwood J a., Williamson JBP. Contact of Nominally Flat Surfaces. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.* 1966. p. 300–19.

44. Bower a. F, Johnson KL. The influence of strain hardening on cumulative plastic deformation in rolling and sliding line contact. *J Mech Phys Solids*. 1989;37(4):471–93.
45. Kapoor a., Johnson KL, Williams J a. A model for the mild ratchetting wear of metals. *Wear*. 1996;200(1-2):38–44.
46. Whitehouse DJ, Archard JF. The Properties of Random Surfaces of Significance in their Contact. *Proc R Soc A Math Phys Eng Sci*. 1970;316(1524):97–121.
47. Onions R a, Archard JF. The contact of surfaces having a random structure. *J Phys D Appl Phys*. 2002;6(3):289–304.
48. Stachowiak GW, Batchelor AW. *Engineering Tribology*. Elsevier Butterworth-Heinemann; 2005. 774 p.
49. Popov VL, Gray JAT. Prandtl-Tomlinson model: History and applications in friction, plasticity, and nanotechnologies. *ZAMM Zeitschrift fur Angew Math und Mech [Internet]*. 2012 Sep 18 [cited 2014 Sep 15];92(9):683–708. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/zamm.201200097>
50. Braun OM, Kivshar YS. The Frenkel-Kontorova Model [Internet]. Springer; 2004. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-10331-9>
51. Krim J. Friction and energy dissipation mechanisms in adsorbed molecules and molecularly thin films. *Advances in Physics*. 2012. p. 155–323.
52. Braun OM, Kivshar YS. Nonlinear dynamics of the Frenkel — Kontorova model. *Phys Rep*. 1998;306:1–108.
53. Cannara RJ, Brukman MJ, Cimatu K, Sumant A V, Baldelli S, Carpick RW. Nanoscale friction varied by isotopic shifting of surface vibrational frequencies. *Science*. 2007;318(5851):780–3.
54. Dayo a., Alnasrallah W, Krim J. Superconductivity-Dependent Sliding Friction. *Phys Rev Lett*. 1998;80(8):1690–3.
55. Simon S. *The Oxford Solid State Basics*. Oxford University Press, USA; 2013. 312 p.
56. Dienwiebel M, Verhoeven GS, Pradeep N, Frenken JWM, Heimberg J a., Zandbergen HW. Superlubricity of graphite. *Phys Rev Lett*. 2004;92(12):126101–1.
57. Persson BNJ. *Sliding Friction [Internet]*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2000. 515 p. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-04283-0>
58. Shi Y-J, Du Y-L, Chen G. First-principles study on the elastic and electronic properties of hexagonal ϵ -Fe₃N. *Comput Mater Sci [Internet]*. Elsevier B.V.; 2013 Feb [cited 2014 Nov 13];67:341–5. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927025612005514>
59. Ochoa E a., Wisnivesky D, Minea T, Ganciu M, Tauziède C, Chapon P, et al. Microstructure and properties of the compound layer obtained by pulsed plasma nitriding in steel gears. *Surf Coatings Technol [Internet]*. Elsevier B.V.; 2009 Feb [cited 2015 Feb 2];203(10-11):1457–61. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897208010633>
60. Isida S, Suzuki M, Todo S, Môri N, Siratori K. Pressure effect on the elastic constants of magnetite. *Physica B: Condensed Matter*. Elsevier; 1996. p. 638–40.
61. Chertihin G V, Andrews L, Neurock M. Reactions of Laser-Ablated Iron Atoms with Nitrogen Atoms and Molecules. Matrix Infrared Spectra and Density Functional Calculations of Novel Iron Nitride Molecules. *J Phys Chem*. 1996;100(35):14609–17.
62. Shebanova ON, Lazor P. Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe₂O₄): A new assignment for the vibrational spectrum. *J Solid State Chem [Internet]*. 2003 Sep [cited 2014 Nov 4];174(2):424–30. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022459603002949>
63. Fischer-Cripps AC. *Nanoindentation [Internet]*. 3rd ed. New York, NY: Springer New York; 2011. 279 p. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24815723>
64. Li X, Bhushan B. A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications. *Mater Charact*. 2002;48(1):11–36.
65. Chicot D, Mendoza J, Zaoui A, Louis G, Lepingle V, Roudet F, et al. Mechanical properties of magnetite (Fe₃ O₄), hematite (α -Fe₂ O₃) and goethite (α -FeO · OH) by instrumented indentation and molecular dynamics analysis. *Mater Chem Phys [Internet]*. Elsevier B.V.; 2011;129(3):862–70. Available from:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.05.056>

66. Goldstein J, Newbury D, Joy D, Lyman C, Echlin P, Lifshin E, et al. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. Scanning Electron Microscopy. 2003. 689 p.
67. Pecharsky VK, Zavalij PY. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials [Internet]. Powder Diffraction. 2009. 741 p. Available from: <http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-0-387-09579-0>
68. Cullity B, Stock S. Elements of X-ray Diffraction [Internet]. 2001. Available from: <http://cds.cern.ch/record/821266>
69. Aguzzoli C. Tese de Doutorado Porto Alegre, agosto de 2011. 2011;
70. Barisone E. La décharge luminescente comme outil analytique. Influence du taux d'émission d'électrons secondaires sur ses caractéristiques. Université de Toulouse; 2011.
71. Dimitrov VI, D'Haan J, Knuyt G, Quasyhaegens C, Stals LM. A diffusion model of metal surface modification during plasma nitriding. Appl Phys A Mater Sci Process. 1996;63(5):475–80.
72. Clodomiro Alves Júnior. Nitretação a Plasma - Fundamentos e Aplicações. 1-108 p.
73. Cornell RM, Schwertmann U. The iron Oxides. 2000. 705 p.
74. National Institute of Standards and Technology (NIST) [Internet]. 2016. Available from: <http://physics.nist.gov/cuu/Constants/energy.html>
75. Crystal Impact. Match! Phase Identification from Powder Diffraction [Internet]. 2015. Available from: <http://www.crystalimpact.com/match/>