

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

CONTRIBUIÇÕES DO FENÔMENO DE ATRITO NO SISTEMA FERRO PURO NITRETADO E PÓS-OXIDADO

Caren Machado Menezes

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa

Caxias do Sul, 2017

Caren Machado Menezes

"Contribuições do fenômeno de atrito de ferro puro nitretado e pós-oxidado"

"Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção do grau de Doutora em Engenharia e Ciência dos Materiais."

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa

Caxias do Sul, Junho de 2017.

M543c Menezes, Caren Machado

Contribuições do fenômeno de atrito no sistema ferro puro nitretado e pós-oxidado / Caren Machado Menezes. – 2017. 100 f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2017. Orientação: Carlos Alejandro Figueroa.

1. Nitretação. 2. Oxidação. 3. Magnetita. 4. Nanotribologia. 5. Atrito fonônico. I. Figueroa, Carlos Alejandro, orient. II. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UCS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

"Contribuições do fenômeno de atrito de ferro puro nitretado e pós-oxidado"

Caren Machado Menezes

Tese de doutorado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutora em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Caxias do Sul, Junho de 2017.

Banca Examinadora:

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

Prof. Dr. Fernando Alvarez Instituto de Física GlebWataghin Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

Prof. Dr. Alexandre Luis Gasparin Instituto Federal do Rio Grande do Sul

Professor Dr. Cláudio Perottoni Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Prof. Dr. Márcio Soares. Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Agradecimentos

Á minha família:

Em especial aos meus pais por todo amor, carinho e apoio incondicionais! Amo muito vocês!

Ao meu irmão, pela amizade e compreensão.

Aos professores, em especial:

Ao Prof. Carlos A. Figueroa por me manter motivada e fazer acreditar que com dedicação e persistência é possível alcançar caminhos que parecem impérvios. Curiosidade, devoção, frustação, coragem, superação, desânimo, compreensão, conquista, satisfação - um universo de sensações e emoções – foi assim meus últimos 4 anos de trabalho com você dos quais vou sentir muita falta. Obrigado por tudo!

Aos meus colegas, em especial

A Márcia Freisleben, Felipe Cemin e Ângela Crespi pela assistência, debates e acima de tudo a amizade.

A Fernanda Costi e Patrícia Ferreira pela ajuda na preparação das amostras.

A Letícia Bim que não deixava eu passar fome quando estava preparando as amostras (sempre levava uma marmita para mim) Obrigada Leti! Amizade para sempre!

Ao Cesar Wanke e a Caroline Luvison que sempre ajudaram a pensar fora da caixa.

A Laricy Amaral pelas longas conversas, aprendi muitas coisas contigo!

Nério Bogoni Junior pelo apoio e compreensão. Quando alguma coisa ficava complicada estava disponível para me ajudar e juntos sempre conseguimos resolver. Obrigado pelo carinho, Te amo! I would like to thank Hisham Aboulfadl and Jenifer Barrirero by support in the Atom Probe Tomography experiments in Germany.

I also thank Katherine Calamba and Rafael Sanchez by support in the Transmission Electron Microscopy and Scanning Electron Microscopy experiments in Sweden (Beside that, I got two friends!).

Ao Programa

Por acreditar e me confiar à oportunidade.

À Capes/Fapergs,

Pelo apoio financeiro.

E a todos aqueles que colaboraram direta ou indiretamente para a elaboração deste trabalho, seja com uma palavra amiga, ou seja, com um gesto de incentivo.

Capítulo I – Revisão bibliográfica13				
Introdução				
1.1 Propriedades tribológicas				
1.1.1 Eficiência energética e tribologia15				
1.1.2 Atrito				
1.1.2	2.1 Observações fenomenológicas e teorias de atrito	17		
1.1.2	2.2 Teorias de atrito baseadas nas propriedades fundamentais	21		
1.1.2	2.2.1 Mecanismos de dissipação de energia	21		
1.1.2	2.2.2 Atrito fonônico	24		
1.2	Tratamentos termoquímicos de metais	33		
1.2.1	Nitretação a plasma	33		
1.2.2	2 Oxidação a plasma	36		
1.2.3	3 Nitretação e oxidação do ferro	37		
Capí	ítulo II - Métodos e técnicas de pesquisa	40		
2.1	Preparação das amostras para o processo de nitretação e pós-oxidação	40		
2.2	Técnicas de caracterização	44		
2.2.1	Espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente - GD-OES	44		
2.2.2	2 Difração de raio X - DRX	45		
2.2.3	3 Tomografia de ponta atômica - APT	45		
2.2.4	Microscopia eletrônica de varredura – MEV	45		
2.2.5	5 Microscopia eletrônica de varredura por transmissão - STEM	46		
2.2.6	5 Nanoindentação	48		
2.2.7	7 Deslizamento unidirecional	48		
Capí	ítulo III - Resultados e discussões	50		
3.1	Morfologia e microestrutura das camadas nitretadas e oxidadas	50		
3.2	Estrutura cristalina e perfil químico	52		
3.3	Comportamento do atrito	62		
3.4	Relação da estrutura química no comportamento do atrito	64		
3.5	Propriedades mecânicas da camada modificada	65		
3.6	Atrito fonônico – aplicação dos modelos teóricos	71		
Capítulo IV76				
4.1 Conclusões				
4.2 Perspectivas Futuras				
<u>Anexo 1</u> 79				

Lista de Tabelas

Tabela 1. Energia de ativação do oxigênio em diferentes materiais 38
Tabela 2. Parâmetros de nitretação e oxidação a plasma do ferro puro
Tabela 3. Nomenclatura das amostras de ferro nitretadas e oxidadas
Tabela 4. Identificação da estrutura cristalina a partir do raio do anel
Tabela 5. Resultados da constante de amortecimento " n " (s ⁻¹) para os modelos SAC = simples
adsorvato Cannara; SAP = simples adsorvato Persson; OCL = ordenado comensurado longitudinal;
OCT = ordenado comensurado transversal; e DC = desordenado comensurado72
Tabela 6. Distribuição dos elementos químicos na superfície obtida por espectroscopia dispersiva
de raio X (EDX)73
Tabela 7. Dados para cálculo do coeficiente de atrito74

Lista de Figuras

Figura 1. Representação do oscilador independente bidimensional de Prandtl e Tomlinson.
Adaptado de [43]22
Figura 2. Representação do oscilador unidimensional de Frenkel-Kontorova. Adaptado de [43].22
Figura 3. Representação do oscilador Frenkel-Kontorova-Tomlinson. Adaptado de [43]23
Figura 4. Segmentos usados para explicar a multiplicidade referente a comensurabilidade de
superfícies em contato
Figura 5. Representação atômica das superfícies em contato, a parte inferior (círculos cheio) e a
superior (círculos abertos) das superfícies. (A a C) As duas estruturas cristalinas têm o mesmo
parâmetro de rede, mas a estrutura superior foi rodada por 0º, 11.6º, e 90º, respectivamente. (D) As
estruturas estão alinhadas, mas o parâmetro de rede da superfície superior foi reduzido para 12/13.
Os átomos só podem alcançar a comensurabilidade no caso (A). Adaptado de [54]28
Figura 6. Sistema de simples adsorvato, amortecimento de vibração paralela do adsorvato através
de emissão de ondas elásticas (processo de um fônon). Adaptado de [50]29
Figura 7. Força de atrito média entre 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. Dois picos estreitos de alto
atrito foram observados em ângulos de 0° a 60 $^{\circ}$ Adantado de [17] 30
Figura 8. Dependência do parâmetro de atrito ξ com o tamanho do adsorvato. Adaptado de [50].
Figura 8. Dependência do parâmetro de atrito ξ com o tamanho do adsorvato. Adaptado de [50].
 Figura 8. Dependência do parâmetro de atrito ξ com o tamanho do adsorvato. Adaptado de [50].
 Figura 8. Dependência do parâmetro de atrito ξ com o tamanho do adsorvato. Adaptado de [50].
 Figura 8. Dependência do parâmetro de atrito ξ com o tamanho do adsorvato. Adaptado de [50].
 Figura 8. Dependência do parâmetro de atrito ξ com o tamanho do adsorvato. Adaptado de [50]. Figura 9. Movimento molecular devido a excitação elétrica onde a condição [A] corresponde ao movimento em pressão atmosférica onde não ocorre liberação de energia suficiente para manter a descarga ligada, [B] corresponde ao movimento em pressões muito baixas onde o impacto molecular acontece com pouca frequência e [C] corresponde ao movimento em pressões
 Figura 8. Dependência do parâmetro de atrito ξ com o tamanho do adsorvato. Adaptado de [50]. Figura 9. Movimento molecular devido a excitação elétrica onde a condição [A] corresponde ao movimento em pressão atmosférica onde não ocorre liberação de energia suficiente para manter a descarga ligada, [B] corresponde ao movimento em pressões muito baixas onde o impacto molecular acontece de forma ideal. 34
Figura 8. Dependência do parâmetro de atrito ξ com o tamanho do adsorvato. Adaptado de [50]
Figura 8. Dependência do parâmetro de atrito ξ com o tamanho do adsorvato. Adaptado de [50]. Figura 9. Movimento molecular devido a excitação elétrica onde a condição [A] corresponde ao movimento em pressão atmosférica onde não ocorre liberação de energia suficiente para manter a descarga ligada, [B] corresponde ao movimento em pressões muito baixas onde o impacto molecular acontece com pouca frequência e [C] corresponde ao movimento em pressões intermediárias onde o impacto molecular acontece de forma ideal. 34 Figura 10. Curva de Paschen mostra a relação entre tensão e a densidade da corrente, além de indentificar cada região. Adaptado de [79].
 Figura 8. Dependência do parâmetro de atrito ξ com o tamanho do adsorvato. Adaptado de [50]. Figura 9. Movimento molecular devido a excitação elétrica onde a condição [A] corresponde ao movimento em pressão atmosférica onde não ocorre liberação de energia suficiente para manter a descarga ligada, [B] corresponde ao movimento em pressões muito baixas onde o impacto molecular acontece com pouca frequência e [C] corresponde ao movimento em pressões intermediárias onde o impacto molecular acontece de forma ideal. Gurva de Paschen mostra a relação entre tensão e a densidade da corrente, além de indentificar cada região. Adaptado de [79]. Figura 11. (a) Estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) da fase γ'-Fe₄N e (b) estrutura
Figura 8. Dependência do parâmetro de atrito ξ com o tamanho do adsorvato. Adaptado de [50].
Figura 8. Dependência do parâmetro de atrito ξ com o tamanho do adsorvato. Adaptado de [50]. Figura 9. Movimento molecular devido a excitação elétrica onde a condição [A] corresponde ao movimento em pressão atmosférica onde não ocorre liberação de energia suficiente para manter a descarga ligada, [B] corresponde ao movimento em pressões muito baixas onde o impacto molecular acontece com pouca frequência e [C] corresponde ao movimento em pressões intermediárias onde o impacto molecular acontece de forma ideal
Figura 8. Dependência do parâmetro de atrito ξ com o tamanho do adsorvato. Adaptado de [50]. Figura 9. Movimento molecular devido a excitação elétrica onde a condição [A] corresponde ao movimento em pressão atmosférica onde não ocorre liberação de energia suficiente para manter a descarga ligada, [B] corresponde ao movimento em pressões muito baixas onde o impacto molecular acontece com pouca frequência e [C] corresponde ao movimento em pressões intermediárias onde o impacto molecular acontece de forma ideal. Figura 10. Curva de Paschen mostra a relação entre tensão e a densidade da corrente, além de indentificar cada região. Adaptado de [79]. Figura 11. (a) Estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) da fase γ '-Fe ₄ N e (b) estrutura hexagonal compacta (HC) da fase ε -Fe ₃ N. Adaptada de [87]. Figura 12. Imagem de MEV da seção transversal do aço AISI 1045 nitretado e pós-oxidado. Adaptado de [95]. 30
Figura 8. Dependência do parâmetro de atrito ξ com o tamanho do adsorvato. Adaptado de [50].
Figura 8. Dependência do parâmetro de atrito ξ com o tamanho do adsorvato. Adaptado de [50]. Figura 9. Movimento molecular devido a excitação elétrica onde a condição [A] corresponde ao movimento em pressão atmosférica onde não ocorre liberação de energia suficiente para manter a descarga ligada, [B] corresponde ao movimento em pressões muito baixas onde o impacto molecular acontece com pouca frequência e [C] corresponde ao movimento em pressões intermediárias onde o impacto molecular acontece de forma ideal. Figura 10. Curva de Paschen mostra a relação entre tensão e a densidade da corrente, além de indentificar cada região. Adaptado de [79]. Figura 11. (a) Estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) da fase γ '-Fe ₄ N e (b) estrutura hexagonal compacta (HC) da fase ε -Fe ₃ N. Adaptada de [87]. Figura 12. Imagem de MEV da seção transversal do aço AISI 1045 nitretado e pós-oxidado. Adaptado de [95]. 39 Figura 13. Equipamentos utilizados no sistema de nitretação e oxidação. (A) Reator; (B) Controlador de fluxo de gases; (C) Bomba de vácuo. 40
Figura 8. Dependência do parâmetro de atrito ξ com o tamanho do adsorvato. Adaptado de [50].
Figura 8. Dependência do parâmetro de atrito ξ com o tamanho do adsorvato. Adaptado de [50].

à-face. (c) Micrômetro utilizado para conferir a espessura da amostra nas etapas de polimento. (d)
Equipamento utilizado para o polimento iônico47
Figura 16. Representação gráfica do ensaio de deslizamento unidirecional49
Figura 17. Microscopia eletrônica de varredura da amostra somente nitretada. (a) Vista superior:
apresenta estrutura lamelar característica do processo de nitretação (linhas mais claras empilhadas).
(b) Seção transversal: a camada nitretada indicada pela seta azul
Figura 18. Microscopia eletrônica de varredura das amostras pós-oxidadas
Figura 19. Padrões de difração de raio X obtidos na análise das amostras nitretadas com diferentes
tempos de pós-oxidação
Figura 20. (a) e (b) apresentam os perfis químicos qualitativos de oxigênio e nitrogênio,
respectivamente, obtidas por GD-OES para todas as amostras tratadas
Figura 21. Análise de APT da amostra nitretada. (a) mostra a reconstrução em 3D com 5 at.% de O
de oxigênio em isoconcentratação superficial (azul). Os elementos são representadas com diferentes
tamanhos de átomos para efeitos de visualização. (b) mostra o volume localizado ao longo da região
oxidada (marcado em (a)) com 18 at. % de oxigênio em isoconcentração superficial disposta ao
longo de um lado da camada de oxidada. (c) Análise do perfil Proxigram de um óxido isolado
(oxigênio residual da atmosfera) sobre a camada de nitretada56
Figura 22. (a) mostra a análise de APT da amostra pós-oxidada durante 60 s. São destacados dois
cortes tomográficos em diferentes profundidades marcados como S1 e S2, respectivamente (os
átomos de N não são mostrados). (b) apresenta a análise do perfil Proxigram da amostra pós-
oxidada durante 60 s na interface de nitreto / óxido
Figura 23. Padrão de difração no espaço recíproco da amostra 60 s pós-oxidada e a identificação
de cada plano cristalino
Figura 24. STEM-EDX das amostras Am60 e Am30060
Figura 25. Mapeamento químico da vista superior de cada amostra obtidas utilizando
espectroscopia dispersiva de raio X (EDX)61
Figura 26. Coeficiente de atrito de deslizamento versus distância de deslizamento para 3 diferentes
amostras (Am0 = somente nitretada; Am60 = oxidada por 60 s; Am300 = oxidada por 300 s)
analisadas com uma carga normal de 10 mN. Os coeficientes de variação (CoV) também são
mostrados
Figura 27. Coeficiente de atrito versus a carga normal para diferentes amostras nitretadas e pós-
oxidadas64
Figura 28. Esquema da ponta de diamante deslizando em três diferentes fases. O CoF e CoV
também são mostrados65
Figura 29. Resultado das análises de nanoindentação das amostras somente nitretada e 180 s
oxidada. Para obter os resultados de dureza a profundidade de penetração foi controlada

Figura 30. Evolução da dureza em função ao tempo de oxidação. A carga normal aplicada foi
definida em 10 mN, com profundidade de penetração de 170 \pm 50 nm67
Figura 31. Evolução do módulo elástico em função ao tempo de oxidação. A carga normal aplicada
foi definida em 10 mN, com profundidade de penetração de 170 \pm 50 nm68
Figura 32. Razão da dureza e módulo elástico (H ³ /E ²) em função do tempo de oxidação. Com
profundidade de penetração de 170 \pm 50 nm69
Figura 33. Razão da dureza e módulo elástico (H/E) em função do tempo de oxidação. Com
profundidade de penetração de 170 \pm 50 nm70
Figura 34. Rugosidade (Rq) versus tempo de oxidação utilizando carga normal de 10 mN71
Figura 35. Coeficiente de atrito das amostras versus a proporção de fases identificadas dos
diferentes modelos de constantes de amortecimento usados para os cálculos de atrito. (SAC =
simples adsorvato Cannara/SAP = simples adsorvato Persson/OCL = ordenado comensurado
longitudinal/ OCT = ordenado comensurado transversal/DC = desordenado comensurado)75
Figura 36. (a) Esquema do experimento da microbalança de cristal de quartzo (QCM) utilizada para
estudar a dependência da supercondutividade no atrito do N_2 em Pb. (b) Superior: pontos referentes
ao <i>slip time</i> (tempo para a velocidade de deslocamento do N_2 adsorvido decair para 1 / e) do outro
lado da temperatura de transição supercondutora (7,2 K). Inferior: correspondente tensão de
cisalhamento. Adaptado de [51]81
Figura 37. (a) Diagrama esquemático do arranjo experimental utilizado para medir o atrito sem
contato. O movimento do cantilever é detectado com um interferômetro de fibra óptica enquanto o
espaçamento ponta-amostra é controlada por atuadores piezoeléctricos. Os gráficos correspondem
a uma experiência realizada utilizando um cantilever de cristal de silício revestido com ouro e
orientada perpendicularmente a uma amostra de Au (111). (b) polarização zero do atrito ponta-
amostra medida como uma função da distância, para T = $300 \text{ e } 77 \text{ K}$, utilizando o método do anel
para baixo. (c) O atrito medido como uma função da tensão de polarização de três combinações
diferentes de espaçamento e a temperatura da ponta-amostra. Adaptado de [68]84
Figura 38. Ilustração esquemática dos movimentos moleculares resultantes da absorção de
infravermelho dos modos (à esquerda) dipolo-permitido e dipolo-proibido (à direta). Adaptado de
[73]85
Figura 39. Dependente de rotação pela força média de atrito [15]
Figura 40. Microscopia de força lateral aplicada a amostra neutra e tribocarregadas. Topografia
(esquerda) e força lateral (direita) obtidas na qual (a) se refere a amostra neutra e (b),(c) a amostra

Lista de Símbolos

F	força de atrito
Ν	força normal
μ	coeficiente de atrito
θ	inclinação máxima da junção das asperezas
τ	tensão de cisalhamento
π	razão entre perímetro e diâmetro de uma circunferência
r	raio da curvatura da aspereza
Е	módulo de Young ou módulo de elasticidade ou módulo elástico
E'	módulo de Young reduzido
γ	energia de superfície ou trabalho de adesão (γ)
R	raio de uma esfera
m_{tip}	massa efetiva da ponta
η	constante de amortecimento
v	velocidade de deslizamento relativa entre a ponta e a amostra
т	massa do adsorvato
σ	densidade superficial do adsorvato
Α	área de contato
ω	frequência vibracional
ρ	densidade
C_T	velocidade do som transversal
C_L	velocidade do som longitudinal
n _a	número de adsorvatos por unidade de área
θ	razão do nº adsorvatos por unidade de área / nº de sítios ligantes
ξ_{pr}	valor dependente do tamanho do adsorvato
М	número de partículas do adsorvato M
Ν	número de partículas do adsorvato N
τ	slip time
P_0	potência dissipada em unidade de eletronvolts por ciclo
Р	dissipação de energia
d	distância
A_{exc}	amplitude da excitação
f	frequência ressonante do cantilever
Γ_0	atrito interno do cantilever
Н	dureza
R_q	rugosidade quadrada média
a	raio de contato
R'	raio de curvatura reduzido
A_m	amplitude

Resumo

O controle e a redução de atrito podem auxiliar na elaboração de estratégias de eficiência energética e na redução da emissão de dióxido de carbono (CO_2). Apesar de existirem leis fenomenológicas bem estabelecidas para o atrito, não há uma definição da relação das propriedades macroscópicas/microscópicas com as propriedades fundamentais e nanoscópicas. O entendimento dessas correlações e dos mecanismos de dissipação de energia envolvidos no fenômeno de atrito podem ajudar no maior controle do coeficiente de atrito. Neste trabalho, o coeficiente de atrito de sistemas de óxidos na camada mais externa de ferro puro (99,99%) previamente nitretado são investigados visando encontrar relações entre as leis fenomenológicas, propriedades mecânicas e modelos teóricos envolvendo a dissipação energética via fônons. Para isso as amostras foram caracterizadas utilizando espectroscopia de emissão óptica de descarga luminescente (GD-OES), difração de raios X (DRX), tomografia de ponta atômica (APT), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de varredura por transmissão (STEM), nanoindentação e deslizamento unidirecional. Na caracterização experimental foi observada uma redução gradativa do coeficiente de atrito, a qual foi acompanhada por um aumento do teor de óxido na superfície. Apesar disso, essa tendência não foi observada na evolução das propriedades mecânicas. Logo, os cálculos teóricos baseados em mecanismos de dissipação fonônica aplicados para calcular o coeficiente de atrito representaram bem os valores experimentais. De forma geral, a mudança do coeficiente de atrito pode ser explicada mediante contribuições fonônicas, porém as forças de atrito do presente sistema não são totalmente determinadas por mecanismos fonônicos.

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

Abstract

Control and reduction of friction can help in the elaboration of strategies of energy efficiency and in the reduction of carbon dioxide (CO2) emission. Although there are well established phenomenological laws for friction, there is no definition of the relationship of macroscopic / microscopic properties to fundamental and nanoscopic properties. The understanding of these correlations as well the mechanisms of energy dissipation involved in the friction phenomenon can help in a greater control of the coefficient of friction. In this work, the coefficient of friction of oxide systems in the outermost layer of pure iron (99.99%) previously nitrided is investigated aiming to find relationships between the phenomenological laws, mechanical properties and theoretical models involving energy dissipation via phonons. For this purpose, samples were characterized using glow discharge optical emission spectroscopy (GD-OES), X-ray diffraction (XRD), atomic probe tomography (APT), scanning electron microscopy (SEM), transmission scanning electron microscopy (STEM), nanoindentation and unidirectional sliding. In the experimental characterization, a gradual reduction of the coefficient of friction was observed, which was accompanied by an increase of the surface oxide content. Despite this, the same trend was not observed in the evolution of the mechanical properties. Therefore, the theoretical calculations based on the mechanisms of phononic dissipation applied to calculate the coefficient of friction well represent the experimental values. In general, the change in the coefficient of friction can be explained by phononic contributions, but the frictional forces of the present system are not totally determined by phononic mechanisms.

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

Capítulo I – Revisão bibliográfica

Introdução

A palavra tribologia é derivada do grego "tribos", que significa esfregar, e "logos", que significa estudo. Tribologia é definida como a ciência e a tecnologia da interação de superfícies em movimento relativo [1], desta forma, estudos tribológicos abordam tipicamente atrito, desgaste e lubrificação. Por sua vez, o atrito é uma das principais razões da baixa vida útil de peças de veículos e máquinas industriais, e também é a principal fonte de dissipação de energia em sistemas materiais [2]. De acordo com algumas estimativas, cerca de um terço do consumo de energia nos EUA é gasto para superar o atrito [3]. Portanto, a diminuição do consumo de energia está relacionada diretamente com o controle e a redução do atrito. O método tradicional de redução de atrito consiste em introduzir um lubrificante, tipicamente algum óleo mineral ou sintético, entre duas superfícies em contato, com isso o coeficiente de atrito reduz de 0,6 para 0,1 considerando duas superfícies de aço deslizando entre si [3]. Recentemente, desenvolvimentos científicos e inovações tecnológicas têm estimulado o surgimento de novas possibilidades para reduzir o atrito e novas técnicas de tratamento de superfícies têm reduzido o coeficiente de atrito em até 60 vezes quando comparado com superfícies sem tratamento [4]. Estudos recentes sobre o transporte rodoviário apontam que é possível reduzir entorno de 17,5 % da energia usada em um período de 5-9 anos com a implementação de novas soluções tribológicas [5]. Além das razões econômicas expostas, a redução de atrito pode também ajudar a alcançar, como consequência, os requisitos da redução da emissão de CO₂ previsto no Protocolo de Quioto [6].

Atualmente existe um bem estabelecido entendimento dos fenômenos macro e microscópicos de atrito desenvolvido sob uma visão de leis fenomenológicas, as quais são

baseadas sobretudo na teoria de contato mecânico [7–9]. Contudo, para entender o atrito, é importante conhecer os mecanismos e a dinâmica de interação entre dois corpos sólidos, em movimento e em escalas micro/nanométricas [10]. Para isso, modelos e interpretações da força de atrito vêm sendo propostos. Estes modelos são baseados em conceitos e propriedades fundamentais, a nível nanoscópico [11,12] e incluem anisotropia [13], tribocarregamento [14], efeito magnético [15,16], superlubricidade [17] e a dependência da velocidade de deslizamento [18] e da estrutura/composição química das superfícies envolvidas [12]. No entanto, há um consenso de que a origem do atrito ainda não foi explicada. Sendo assim, o teorema de flutuação/dissipação pode vir a trazer uma explicação dessa origem [19]. A necessidade de trabalho perdido através de mecanismos de dissipação de energia são mandatórios para gerar uma direção de movimento. Por conseguinte, os modelos que envolvem dissipação por fônons se enquadram com o teorema de flutuaçãodissipação . Tal teorema é utilizado para prognosticar o comportamento de um sistema em equilíbrio térmico no qual ocorrem flutuações e relaciona com a resposta de perturbações, mecânicas ou elétricas, aplicadas neste sistema.

É comprovado que alguns óxidos possuem a capacidade de modificar o coeficiente de atrito [21-23]. No trabalho de Alsaran e colaboradores [23] foi observado maior desgaste e atrito em nitretos de ferro quando comparado com os óxidos de ferro. Inclusivamente, foram encontradas evidências de uma correlação entre o potencial iônico e o atrito, ou seja, óxidos com maior razão - carga catiônica/raio - apresentam menor coeficiente de atrito [24]. A mudança do atrito também foi atribuída à distribuição de fases na superfície e os autores observaram um aumento no coeficiente de atrito quando há a combinação de dois óxidos diferentes [25]. Além disso, recentemente foi comprovado experimentalmente que o deslizamento de planos basais da estrutura cristalina podem ter contribuição na redução de atrito em amostras revestidas por magnetita (Fe₃O₄) e hematita (F₂O₃) [26]. Porém não

existem modelos a partir de propriedades fundamentais que expliquem as tendências observadas.

Nesse contexto, o objetivo de trabalho consiste em investigar o coeficiente de atrito de sistemas de óxidos na camada mais externa de ferro puro (99,99%) previamente nitretado visando a comparação dos coeficientes de atrito da camada oxidada com aquele da camada nitretada. Finalmente, os resultados experimentais são comparados e interpretados mediante modelos envolvendo dissipação energética via fônons.

1.1 Propriedades tribológicas

1.1.1 Eficiência energética e tribologia

O atrito, a lubrificação e o desgaste foram reconhecidos por terem uma grande influência sobre a eficiência e a durabilidade de máquinas na indústria e, portanto, sobre a economia do Reino Unido em meados do ano de 1960. Em uma comissão governamental presidida por H. Peter Jost foi solicitado a investigação da situação. O chamado "*Jost Report*" estimou que £ 515.000.000 poderiam ser economizados anualmente no Reino Unido através da implementação de soluções tribológicas avançadas [27]. O relatório cunhou a palavra "tribologia" para a ciência e tecnologia da interação de superfícies em movimento relativo e incluiu várias recomendações para ações corretivas.

O relatório Jost foi seguido por estudos semelhantes em outros países industrializados. Como nos Estados Unidos, onde foi planejada por Pinkus e Wilcock uma estratégia para a conservação de energia por intermédio da tribologia [28]. O relatório estima que 11% do consumo de energia poderia ser reduzido se a estratégia fosse aplicada nos setores industriais que representam cerca de 80% do consumo total de energia no país.

No Japão, em 1980-1983, o Ministério do Comércio e Indústria investigou formas de melhorar a funcionalidade e durabilidade das máquinas promovendo melhorias tribológicas

sistemáticas [29]. No Canadá, um relatório elaborado pelo Conselho Nacional de Pesquisa (NRC) concluiu que 22 % de energia poderiam ser economizados com a redução das perdas de desgaste nos principais setores industriais do país [30].

Jost [31] em 2005 afirmou que os estudos realizados em vários países industrializados indicam que 1,0-1,4% do produto nacional bruto pode ser economizado por meio da implementação de melhores práticas de tribologia, exigindo investimento em pesquisa e desenvolvimento. Dados levantados pelo *Center for Nanoscale Science and Technology* [32], centro de pesquisa vinculado ao NIST (*National Institute of Standards and Technology*), mostram que somente nos EUA os custos relacionados com os aspectos tribológicos foi de \$ 800 bilhões em 2010. Além disso foi estimado que o uso adequado de lubrificantes poderia ter reduzido esse custo em dezenas de bilhões de dólares.

Estudos mais recentes [5] concluíram que cerca de 20% da produção total de energia no mundo é usado para superar o atrito. O estudo foi baseado na análise dos setores que mais utilizam energia: indústria (29%) e transporte (27%). Foi estimado que na indústria cerca de 15 a 20% da energia é utilizada para superar o atrito, sendo que 11% do consumo poderia ser reduzido com a implementação de tecnologias tribológicas atualmente disponíveis. Na área de transportes seria possível economizar cerca de 17,5% da energia consumida, ou seja, o equivalente a aproximadamente 11,6 exajoules, 330 bilhões de litros de combustível, além da redução na emissão de CO₂ de aproximadamente 860 milhões de toneladas. Sobretudo, o desenvolvimento de novas tecnologias que permitam reduzir o atrito é de interesse mundial e possui amplo campo de investigação.

1.1.2 Atrito

O atrito é um dos fenômenos mais antigos conhecidos e utilizados pela humanidade. O aquecimento por atrito já foi usado por nossos ancestrais pré-históricos a mais de 400.000

anos atrás. Embora a força de atrito tenha sido reconhecida e estudada por Aristóteles, foi Leonardo da Vinci (1452-1519) que realizou os primeiros estudos quantitativos de superfícies interagindo em movimento relativo, assim, abrindo caminho para o campo da tribologia [33]. A partir destes estudos o atrito foi definido como forças não conservativas que se opõem ao deslizamento entre dois objetos, ou seja, uma força interna (de reação) que se opõe à força aplicada externamente [34]. Esse fenômeno entre objetos macroscópicos é bem compreendido, ao contrário das escalas micro e nanométricas devida à complexidade da caracterização experimental e à correlação com o modelo envolvido [35,36]. Os estudos desse fenômeno têm se dividido em dois grupos, os quais são constituídos de leis fenomenológicas, baseadas em observações e considerações de contato mecânico, e leis fundamentais, relacionadas a propriedades da matéria envolvendo a mecânica do contínuo e a mecânica quântica, as quais serão detalhadas nos itens a seguir.

1.1.2.1 Observações fenomenológicas e teorias de atrito

Apesar de Leonardo da Vinci ter registrado em suas observações a compreensão da natureza da força de atrito, ele não publicara os resultados e esses entendimentos só evoluíram a partir do trabalho de Guillaume Amontons (1663-1706), quando o mesmo em 1699 redescobriu e difundiu as duas primeiras leis de atrito [8].

1^ª Lei do Atrito: A força de atrito é proporcional à força normal; e 2^ª Lei do Atrito: A força de atrito é independente da área aparente de contato.

Portanto, em macroescala, a interação entre superfícies em contato é conduzida pela primeira lei de Amontons-da Vinci [8], afirmando que a força de atrito \mathbf{F} é defina pela equação 1:

$$F = \mu N \tag{1}$$

17

Onde μ é o coeficiente de atrito e N é a força normal de contato.

Nesta escala, é realizada uma aproximação da área de contato entre os dois corpos para a área real de contato na escala atômica. Portanto, a força de atrito em escala macro depende apenas da força normal e é independente da área da superfície de contato [9]. A terceira lei também é aplicada a esta escala, e foi atribuída ao físico francês Charles-Augustin de Coloumb (1736-1806) no século 18:

3^a Lei do Atrito: A força de atrito é independente da velocidade de deslizamento.

Entretanto, esta terceira lei depende fortemente do sistema envolvido. Por exemplo, no caso do atrito de uma aeronave com o ar, a força de atrito é proporcional ao quadrado da velocidade [37].

As tentativas para explicar a lei de Amontons-da Vinci (1^{*a*} *lei de atrito*) foram baseadas na análise de como as asperezas de uma superfície deslizam sobre as outras [38]. Como denotado na equação 2:

$$F = \sum F_i = \sum N_i tan \theta_i = \langle \tan \theta_i \rangle N = \mu N$$
⁽²⁾

Onde θ é a inclinação máxima da região de contato das asperezas. Quando a média de *i* asperezas é calculada $\langle \tan \theta_i \rangle = constante$. A figura 1 explica a equação 2, nela observamos que uma carga normal (N) é aplica sobre a superfície e a força de atrito se opõe ao movimento da superfície superior, na superfície inferior o ângulo θ representa o ângulo tangente ao contato.



Vários argumentos contra essa interpretação, experimentais e teóricos, foram surgindo com o passar dos anos. Em 1804, particularmente, Leslie [39] questionou que a energia despendida para chegar ao topo da aspereza é simplesmente recuperada quando ocorre a descida do outro lado. Assim, nenhuma energia se perde; as duas superfícies devem simplesmente continuar a se mover uma vez que elas são colocadas em movimento. Então, outros modelos baseados na mecânica de contato surgiram.

Em 1954, Bowden e Tabor (BT) propuseram que o atrito é originado a partir da deformação de asperezas esféricas considerando que o contato seco entre duas superfícies é relacionado com a rugosidade microscópica real através da interação de asperezas [40]. Como resultado, a força de atrito é proporcional à área de contato real, definido pelas junções de asperezas formadas por pressão de contato e adesão. Considerando a deformação elástica de uma única aspereza e usando a teoria de contato de Hertz, eles concluíram que a força de atrito não depende linearmente da força normal e respeita a seguinte equação 3:

$$F = \tau \pi (\frac{rN}{E'})^{2/3} \tag{3}$$

Onde τ é a tensão de cisalhamento das asperezas, o **r** representa o raio da curvatura das asperezas, e **E'** é o módulo de Young reduzido. Enquanto na macroescala de Amonton a força de atrito é proporcional a **N**, na microescala de Bowden e Tabor **F** é proporcional a **N**^{2/3} para uma interface metal-metal.

Na sistema proposto por BT, a deformação gera uma área de contato proporcional à carga e, desta maneira, é estabelecida uma proporcionalidade entre o atrito e, ambos, a carga e a área "real" de contato. Porém, enquanto a carga é facilmente mensurável, a área de contato é difícil de quantificar. Em função disso modelos mais sofisticados foram desenvolvidos para determinar a área "real" de contato considerando o trabalho adesivo envolvido, são eles: Johnson-Kendall-Roberts (JKR) [41] e Derjaguin-Muller-Toporov [42] (DMT).

O modelo JKR [41] considera forças de curto alcance dentro da região de contato que se manifestam na energia de superfície ou no trabalho de adesão (γ). A área de contato neste modelo é definida pela equação 4.

$$A = \pi \left\{ \frac{R}{E} \left[N + 3\pi R \gamma + (6\pi R \gamma N + (3\pi R \gamma)^2)^{\frac{1}{2}} \right] \right\}^{\frac{2}{3}}$$
(4)

Onde **R** é o raio da esfera que representa a aspereza em contato, **E** o módulo de elasticidade e **N** a carga normal. Enquanto que γ pode ser determinada pela força *pull-off* considerando que $\gamma = \frac{2N_{ad}}{3\pi R}$. Esse modelo é aplicado quando os materiais envolvidos no contato são altamente adesivos e compatíveis. Já o modelo DMT [42] considera apenas forças de adesão de longo alcance, ou seja, dentro e fora da região de contato. Assim, o trabalho de adesão, γ , passa a ser definido por: $N_{ad} = 2\pi R\gamma$, e a área de contato pela equação 5.

$$A = \pi \left\{ \frac{R}{E} (N + 2\pi R\gamma) \right\}^{\frac{2}{3}}$$
(5)

1.1.2.2 Teorias de atrito baseadas nas propriedades fundamentais

Enquanto as interpretações fenomenológicas sobre o comportamento do atrito são baseadas na teoria de contato mecânico, englobando a macro e a microescala, as observações fundamentais explicam o fenômeno em nanoescala, considerando as interações atômicas e moleculares, aspectos eletromagnéticos e vibrações coletivas da rede, com foco em mecanismos de dissipação de energia [35].

A compreensão do fenômeno de atrito em escalas menores é estimulada por dois fatores básicos. O primeiro se refere à relação das propriedades macroscópicas/microscópicas com as nanoscópicas e o segundo ao desenvolvimento de dispositivos nanotecnológicos, quando as leis empíricas da macro/microescala se tornam inadequadas.

1.1.2.2.1 Mecanismos de dissipação de energia

Alguns estudos têm criado modelos para representar a dinâmica molecular em uma superfície e consequentemente explicar os mecanismos de dissipação de energia. Os modelos relacionam a interação de adátomos que deslizam sobre uma superfície, como resultado de uma força externa, considerando a geração de vibrações coletivas da rede. O primeiro modelo foi apresentado por Prandtl e Tomlinson (P&T) em 1929. Nesse modelo todos os átomos da superfície inferior são imóveis, com o único propósito de apresentar um potencial periódico ao sólido superior. Apenas os átomos da superfície superior se movimentam, como representado na figura 1 com o objetivo de representar as ligações químicas os átomos são conectados por molas. A proposta do modelo é que os átomos sejam 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, e então ocorrendo a dissipação da energia [43].



Figura 1. Representação do oscilador independente bidimensional de Prandtl e Tomlinson. Adaptado de [43].

Já o modelo de Frenkel-Kontorova propõe uma interação unidimensional da superfície móvel entre os átomos e o substrato, com potencial sinusoidal ligados por molas harmônicas uns aos outros. A representação pode ser observada na figura 2. Uma força potencial periódica também é aplicada aos átomos.



Figura 2. Representação do oscilador unidimensional de Frenkel-Kontorova. Adaptado de [43].

A principal desvantagem do modelo FK é que os átomos não estão acoplados ao corpo deslizante. Porém este problema é resolvido no modelo de Frenkel-Kontorova-Tomlinson (FKT) [44] que prevê o acoplamento de cada átomo harmonicamente a um corpo rígido. Este é um modelo de estrutura unidimensional para monocamadas atômicas da superfície de um corpo "macio" que desliza sobre um corpo "duro". A monocamada é composta por átomos que interagem harmonicamente tanto com os átomos vizinhos quanto com o corpo deslizante, como mostrado na figura 3.



Figura 3. Representação do oscilador Frenkel-Kontorova-Tomlinson. Adaptado de [43]

Estudos recentes vêm empregando cálculos via dinâmica molecular para interpretar resultados experimentais e para explicar a contribuição eletrônica e fonônica no comportamento do atrito em nanoescala. Uma das primeiras observações realizadas sobre o atrito de natureza eletrônica foi feita por Persson em 1991 [45] quando estudou a variação da resistividade de um filme metálico com moléculas de outro material adsorvidas. Para isso, foi estudado a interação dos elétrons entre duas superfícies concluindo que o atrito é derivado do campo de Coulomb de momento dipolo permanente no adsorvato,

caracterizando uma contribuição eletrônica. Porém, em alguns casos o momento dipolo permanente é muito pequeno então é conveniente considerar a contribuição da atração/repulsão entre moléculas adsorvidas e a superfície metálica, além da geração de propagação de distorções na rede cristalina, relacionadas com a contribuição fonônica. A coexistência dos dois mecanismos também foi observada por Daly e Krim [46] que estudaram o sistema Xe sobre Ag (111). Segundo eles, no caso de duas camadas de material adsorvido, em teoria, a origem do atrito nanoscópico é de natureza eletrônica quando o atrito aumentaria apenas 5% em relação à monocamada. No caso da teoria fonônica, este aumento pode ser de até 100%. Mas o aumento calculado foi de 25% o que permitiu inferir que há uma coexistência entre estes dois mecanismos. Kisiel et al. [47], utilizando Microscopia de Força Atômica para estudar a transição de fases supercondutoras, concordaram com as predições do coeficiente de atrito em relação a variação de temperatura da teoria de Bardeen-Cooper-Schrieffer [48], inferindo que o atrito tem natureza eletrônica no estado metálico e fonônica no estado supercondutor. A interpretação dos dados experimentais foi baseada na formação de ondas acústicas longitudinais a superfície. Como a energia requerida para quebrar um par de Cooper em duas quasipartículas é muito maior que a energia típica do fônons acústicos, as ondas acústicas podem somente interagir com os elétrons normais próximos a superfície de Fermi. Quando ocorre a transição do estado normal para a temperatura crítica, as ondas acústicas são rapidamente atenuadas, refletindo em um aumento da população de elétrons normais que causam o atrito elétron-induzido. Portanto no estado supercondutor não há energia suficiente para quebrar os pares de Cooper e o atrito fonônico passa ser dominante.

1.1.2.2.2 Atrito fonônico

A contribuição fonônica está relacionada com a quantização das vibrações elásticas da rede cristalina, ou seja, com fônons. Em um sólido há vários osciladores harmônicos

relacionados com diferentes modos normais de oscilação, um fônon é um quantum de energia desses modos [49].

Vários grupos [11,50,51] têm focado na pesquisa da contribuição fonônica e usado o atrito por deslizamento para investigar essa contribuição. Nesse tipo de contribuição o atrito é atribuído ao amortecimento entre a interface ponta/amostra. Ou seja, o atrito no deslizamento é causado pela perda de momento linear da ponta devido a força dos átomos da superfície se oporem a força externa aplicada. Enquanto que os átomos excitados pela ponta podem transferir parte de sua energia de volta para a ponta e ajudá-los 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 uma oposição ao movimento da ponta [11].

Baseando-se no modelo de Lennard – Jones, Persson (1993) [52] utilizou um método padrão para o cálculo de coeficiente de atrito nas simulações por dinâmica molecular. Esse método consiste em aplicar uma força externa a cada átomo que compõe o sistema adsorvido (adsorvatos ou adátomos) e como resultado desta força os adsorvatos iniciam o movimento acelerado até que a força de atrito entra em equilíbrio com a força externa aplicada. Na maioria dos casos quando o substrato é metálico, se a velocidade atingida pelo conjunto de adsorvatos for menor que a velocidade do som e a velocidade de Fermi do substrato¹, então a força de atrito que atua sobre uma molécula é proporcional à velocidade e a relação pode ser expressada pela equação 6:

$$F = -m_{tip}\eta v \tag{6}$$

¹a velocidade de Fermi (v) é associada a energia de Fermi² (e) através da relação $v = \sqrt{\frac{2e}{m}}$ (onde m é a massa da partícula fermiônica).

² energia de Fermi em um metal é a diferença de energia entre o mais alto e mais baixo estado energético, em um sistema quântico que não ocorre interações de férmions, em zero absoluto.

Onde m_{tip} é a massa efetiva dinâmica da ponta e v é a velocidade de deslizamento relativa entre a ponta e a amostra, enquanto que η é a constante de amortecimento que pode ser deduzida a partir de medidas frequência vibracional dos adsorvatos [51]. Porém, segundo Cannara (2007) [11], quando a variação da constante de amortecimento η , causada por tensões não uniformes durante o contato, é negligenciada, a contribuição vibracional passa a ser descrita pela equação 7:

$$F = -m_{tip}\eta v\sigma A \tag{7}$$

Onde σ é a densidade superficial do adsorvato e *A* é a área de contato.

Antes de explicar as variações da constante de amortecimento η , o conceito de comensurabilidade e incomensurabilidade precisa ser definido. Para isso é apresentado na figura 4 três segmentos: \overline{AB} , \overline{CD} e \overline{EF} . Assim, os dois primeiros segmentos são usados para verificar a multiplicidade com o segmento \overline{EF} considerando dois números inteiros positivos, m e n. No sistema comensurado (figura 4a) se $\overline{AB} = m \overline{EF}$ e $\overline{CD} = n \overline{EF}$, então \overline{AB} e \overline{CD} são múltiplos de \overline{EF} . Neste caso, a razão entre os comprimentos de dois segmentos incomensuráveis é um número irracional (figura 4b), e o conceito de incomensurabilidade é correspondente ao número irracional [53].



Figura 4. Segmentos usados para explicar a multiplicidade referente a comensurabilidade de superfícies em contato.

Logo, o mesmo raciocínio pode ser aplicado para uma cadeia de átomos ligados por molas harmônicas, como apresentado na figura 5. Na figura 5, de A até C, duas superfícies idênticas são rotacionadas em diferentes ângulos relativos a cada uma e na figura 5D a superfície tem uma leve diferença no parâmetro de rede. Assim, se o potencial periódico da estrutura cristalina de um substrato for forte os átomos adsorvidos tendem a apresentar uma constante de rede que será um número inteiro de vezes a constante do substrato, portanto, representam redes comensuráveis (figura 5A). No entanto, se a interação do substrato com os átomos adsorvidos for pequena as redes tendem a não se sobrepor e neste caso são incomensuráveis (figura 5B-D) [53].



Figura 5. Representação atômica das superfícies em contato, a parte inferior (círculos cheio) e a superior (círculos abertos) das superfícies. (A a C) As duas estruturas cristalinas têm o mesmo parâmetro de rede, mas a estrutura superior foi rodada por 0°, 11.6°, e 90°, respectivamente. (D) As estruturas estão alinhadas, mas o parâmetro de rede da superfície superior foi reduzido para 12/13. Os átomos só podem alcançar a comensurabilidade no caso (A). Adaptado de [54].

Para aplicar a equação 6, a variação da constante η deve ser considerada. Essa constante pode assumir valores diferentes quando ocorre o ordenamento (distribuição periódica no sistema bidimensional) ou desordenamento (distribuição aleatória no sistema bidimensional) e a comensurabilidade ou incomensurabilidade das fases dos cristais envolvidos.

Porém, pode também ser considerada uma aproximação para um simples adsorvato, o sistema é apresentado na figura 6 e corresponde ao amortecimento devido às ondas irradiadas na estrutura cristalina de um sólido a partir do adsorvato oscilante, como foi proposto por Persson *et al.* [50], neste caso a constante é dada pela equação 8:

$$\eta = \frac{3m\,\omega_0^4}{8\pi\rho C_T^3} \tag{8}$$

Onde ω_0 é a frequência de ressonância, m é o massa do adsorvato, ρ é a densidade em massa da superfície em movimento e C_T que é a velocidade do som para uma propagação de onda elástica transversal.



Figura 6. Sistema de simples adsorvato, amortecimento de vibração paralela do adsorvato através de emissão de ondas elásticas (processo de um fônon). Adaptado de [50].

Para materiais cristalinos, a comensurabilidade dos planos cristalinos periódicos das superfícies deslizantes pode influenciar de forma crucial a força de atrito. Se a estrutura da superfície de dois corpos deslizantes é idêntica, pode ocorrer o bloqueio do contato entre eles, dando origem a um maior atrito. Se as superfícies são giradas de modo que os dois reticulados se desorientem por um ângulo ou se as superfícies têm diferentes periodicidades, o número de átomos em contato diminui substancialmente e esta ação influencia a força de atrito como pode ser visto na figura 7 [17].



Figura 7. Força de atrito média entre uma ponta de Si₃N₄ e uma amostra de grafite contra ângulo da amostra em torno de um eixo perpendicular à superfície de rotação. Dois picos estreitos de alto atrito foram observados em ângulos de 0 ° a 60 °. Adaptado de [17].

Persson et al. (1999) [50] propuseram diferentes formas de obter a constante de amortecimento, levando em conta o ordenamento bidimensional e a comensurabilidade das camadas envolvidas.

No caso de um adsorvato oscilando paralelamente em relação à superfície, as ondas elásticas emitidas se propagam na transversal por meio do espaço elástico e a relação proposta pode ser obtida a partir da equação 9:

$$\eta = \frac{m \,\omega_0^2 n_a}{\rho C_T} \tag{9}$$

Onde n_a é o número de adsorvatos por unidade de área.

No caso de um adsorvato oscilando perpendicularmente em relação à superfície, a constante de amortecimento longitudinal é obtida apenas substituindo a velocidade do som C_T para o valor de propagação de onda elástica longitudinal C_L , conforme a equação 10:

$$\eta = \frac{m \,\omega_0^2 n_a}{\rho C_L} \tag{10}$$

Neste modelo, as ondas elásticas emitidas se propagam também perpendicular à superfície em regime elástico.

Já para uma interação desordenada comensurada a relação proposta para a taxa de amortecimento é determinada pela equação 11:

$$\eta = (1 - \theta) \frac{m \,\omega_0^4 \xi_{pr}}{8\pi\rho C_T^3} + \frac{m \,\omega_0^2 n_a}{\rho C_T} \tag{11}$$

Onde θ pode ser obtida pela relação $n_a = \theta \vartheta$, enquanto ϑ é o número de sítio de ligação por unidade de superfície. E ξ_{pr} é dependente do tamanho do adsorvato, e pode ser determinada a partir do gráfico apresentado na figura 8.



Figura 8. Dependência do parâmetro de atrito ξ com o tamanho do adsorvato. Adaptado de [50].

Porém, sistemas incomensuráveis apresentam a interferência destrutiva das ondas elásticas emitidos para o substrato e, portanto, nesse regime há ausência de processos de amortecimento por fônons [50]. Tal característica do sistema pode ser determinada a partir da concentração das partículas sobre o substrato, ou seja, pela razão entre o número de partículas do adsorvato N e o número de partículas do substrato M, conforme a equação 12 [52].

$$\theta = \frac{N}{M} \tag{12}$$

1.2 Tratamentos termoquímicos de metais

Melhorar e diversificar as propriedades da superfície dos materiais é uma incessante preocupação em processos industriais, visando aumentar a vida útil de componentes e a eficiência energética de máquinas e equipamentos [12]. Para isso, as superfícies dos materiais são tratadas com a intenção de desenvolver uma ampla variedade de propriedades funcionais que são diferentes do substrato de base, incluindo características físicas, químicas, elétricas, eletrônicas, mecânicas, magnéticas ou tribológicas [27]. Logo, os tratamentos termoquímicos vêm sendo empregados como opção para a modificação dessas superfícies devido à boa relação custo/benefício [43,55,74–77].

1.2.1 Nitretação a plasma

Em suma, a difusão térmica é um tratamento termoquímico de superfície utilizado para incorporar átomos de metais ou não-metais em uma estrutura cristalina, os quais têm a função de modificar a composição química e microestrutural formando novas fases [78]. Um tratamento termoquímico comumente empregado é a nitretação, tipicamente usado para difundir o nitrogênio em uma matriz metálica [79]. Os processos convencionais produzem o nitrogênio atômico necessário para a formação da camada nitretada, mudando apenas o meio saturante que pode ser gasoso ou líquido.

A nitretação em ambientes gasosos, quando espécies ionizadas são usadas para modificação da superfície, pode ser empregada de dois diferentes modos. Um deles é a implantação iônica, a qual consiste de um pequeno fluxo iônico com uma alta energia média por íon; o segundo método é a nitretação assistida por plasma, a qual consiste em um grande fluxo iônico com energia média por íon, suficiente para causar a modificação da rede cristalina do material [80].

A nitretação assistida por plasma é baseada no fenômeno da corrente fluindo entre dois eletrodos localizados em um ambiente gasoso isolado [79]. Os átomos de nitrogênio podem ser facilmente dissolvidos nos interstícios das estruturas cristalinas dos metais devido ao seu reduzido tamanho em relação aos átomos do material de base, promovendo a difusão atômica e formando ligas intersticiais [78]. O processo é constituído basicamente por um sistema de vácuo, uma fonte de potência, um sistema de aquecimento auxiliar e um reator.

O sistema de vácuo tem a função de manter o reator com pressões de base entre 0,05 a 1,0 torr. Esse sistema é necessário pois à pressão atmosférica normal (Figura 9A) a liberação de energia ocorre com maiores tensões devido ao reduzido livre caminho médio. Porém se pressões muito baixas forem aplicadas (figura 9B) ocorre então o aumento do livre caminho médio tornando assim o impacto molecular esporádico e em função disso a energia resultante ainda não pode ser utilizada como um meio de aquecimento. Portanto é necessário usar valores de pressões intermediários (Figura 9C), que permitam que as moléculas de gás se movam livremente e impactem com elétrons com freqüência, ionizando-as [79].



Figura 9. Movimento molecular devido a excitação elétrica onde a condição [A] corresponde ao movimento em pressão atmosférica onde não ocorre liberação de energia suficiente para manter a descarga ligada, [B] corresponde ao movimento em pressões muito baixas onde o impacto molecular acontece com pouca frequência e [C] corresponde ao movimento em pressões intermediárias onde o impacto molecular acontece de forma ideal.

Como fonte de potência para gerar uma descarga luminescente geralmente é usada uma fonte pulsada. Em comparação com a contínua, a fonte pulsada mantém o plasma mais estável evitando arcos catódicos [81]. Os arcos catódicos são indesejáveis neste caso, pois aumentam a densidade de potência na superfície do material e, consequentemente a temperatura, podendo causar sobreaquecimento localizado resultando em problemas metalúrgicos (crescimento de grão, fusão localizada e corrosão) [79]. Para obter o plasma com condições que permitam a nitretação de uma superfície, além da pressão e a escolha da fonte, é necessário ajustar a densidade da corrente e a potência. Estes dois parâmetros são relacionados na Curva de Paschen (Figura 10), a qual apresenta a região ideal para cobrir a superfície do material de maneira uniforme. Esta região abrange uma tensão de aproximadamente 550 a 2300 Volts onde a densidade da corrente varia entre 1x10-3 e 3x10-3 Amperes por centímetro, como apresentado na figura 10 [79].



Figura 10. Curva de Paschen mostra a relação entre tensão e a densidade da corrente, além de identificar cada região. Adaptado de [79].
A peça é aquecida a partir da energia cinética liberada pelo bombardeamento iônico e este aquecimento pode ser controlado através da regulagem da tensão e a densidade da corrente. Porém, em alguns casos é necessário um sistema de aquecimento para auxiliar na distruibuição da temperatura. Alguns autores [82,83] investigaram a maneira mais adequada para inserir esse sistema na unidade de nitretação iônica. Estes autores fizeram algumas considerações importantes que auxiliam na aplicação desta técnica. Um exemplo é a comparação do equipamento de plasma pulsado com o plasma contínuo concluindo que as duas fontes cobrem uniformemente a superfície, desde que o aquecimento auxiliar usado seja de corrente alternada e a peça possua geometria normal [83]. Porém, em geometrias complexas, como furos e entalhes, o plasma pulsado apresentou maior profundidade de penetração na peça, além de manter a pressão mais estável.

Este processo oferece a possibilidade de variar amplamente as propriedades das camadas através do controle dos parâmetros do plasma (composição da atmosfera gasosa, pressão, tensão e corrente) [78]. Além disso, oferece vantagens superiores a técnicas convencionais usadas na modificação de superfícies, devido ser um processo versátil, reprodutível, não poluente e envolvendo menores temperaturas de processo [78,79].

1.2.2 Oxidação a plasma

Após a nitretação por plasma têm sido aplicadas técnicas que promovem a oxidação do material, com o objetivo de aumentar a resistência a corrosão e diminuir a fragilidade superficial promovida pela nitretação [84]. A oxidação vem sendo utilizada, pois, comparado com outras técnicas, é mais rápida e possibilita maior controle dos parâmetros [85]. Este processo consiste em alterar a mistura gasosa, utilizada na técnica de nitretação por plasma, com a inclusão do oxigênio (O₂), utilizando o mesmo ambiente da técnica antecedente. Comparando com outras técnicas, este processo apresenta propriedades de

interface mais favoráveis, e de maior compatibilidade da camada de óxido com a subcamada.

1.2.3 Nitretação e oxidação do ferro

Grande parte das ligas utilizadas na fabricação de ferramentas, máquinas e equipamentos tem como base o ferro. Por esse motivo o ferro e suas ligas são amplamente estudados pela engenharia de superfícies, buscando melhorar suas propriedades. Em termos gerais, com o objetivo de aumentar a resistência à fadiga e a resistência à corrossão além de reduzir o desgaste, a nitretação é empregada nesses materiais [80].

As estruturas cristalinas que o ferro costuma formar no processo de nitretação correspondem às estruturas cúbica de face centrada (CFC) e hexagonal compacta (HC) (Figura 11) [86].



Figura 11. (a) Estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) da fase γ'-Fe₄N e (b) estrutura hexagonal compacta (HC) da fase ε-Fe₃N. Adaptada de [87].

A difusão atômica depende dos parâmetros do processo e pode produzir duas camadas superficiais distintas geralmente chamadas de camada composta e camada de difusão. A primeira pode ser também chamada de camada branca, no caso do ferro (Fe), esta camada é constituída de nitretos de ferro na fase γ '-Fe₄N quando em concentrações excedentes a 5,5% N (em peso), este microconstituinte é considerado duro. Já a concentração superior a 7,35% N (em peso) favorece a formação da fase ϵ -Fe₃N, e tem um microconstituinte com

característica tenaz. Logo, a camada de difusão apresenta a microestrutura original do núcleo, com algumas soluções sólidas e precipitados de nitretos [88].

A pós-oxidação tem sido usada para, principalmente, aumentar à resistência a corrosão de superfícies [80,89]. Além disso, alguns estudos mostram mudanças em outras propriedades tribológicas como o coeficiente de atrito, o que pode variar de acordo com as fases de óxidos geradas [23]. Quando utilizadas ligas de ferro ou ferro puro, durante o processo de oxidação à plasma, ocorre a formação tanto da fase romboédrica hematita (Fe₂O₃) quanto da fase cúbica magnetita (Fe₃O₄). É possível definir qual das duas fases será formada variando as composições químicas de gás e as pressões parciais de hidrogênio ou oxigênio. Porém, em aplicações de resistência à corrosão e ao desgaste, a camada de óxido de magnetita é utilizada devido ao seu menor coeficiente de atrito e estabilidade química elevada [90]. A figura 12 apresenta uma típica estrutura de uma liga de ferro (AISI 1045) nitretada seguida de oxidação. Este é um sistema no qual os parâmetros para o controle de fases de óxidos é bem estabelecido, possibilitando gerar somente um tipo de óxido [91]. Além de utilizar baixa energia de ativação para promover a difusão comparado com ferro puro e outros metais (Tabela 1).

Material	Temperatura (°C)	Energia de ativação (kJ mol-1)	Referências
Titânio	450 - 700	200	[92]
α - Fe	910	98,6	[93]
$\gamma - Fe$	910	168,9	[93]
Níquel	350-1000	241	[94]
AISI 1045 _(nitretado)	550	68	[91]

Tabela 1. Energia de ativação do oxigênio em diferentes materiais



Figura 12. Imagem de MEV da seção transversal do aço AISI 1045 nitretado e pós-oxidado. Adaptado de [95].

Capítulo II - Métodos e técnicas de pesquisa

2.1 Preparação das amostras para o processo de nitretação e pós-oxidação

Como substrato foram utilizadas amostras de ferro com elevado grau de pureza. O material possui composição nominal de 99,99% do elemento, informada pelo fornecedor (Metallium, Inc., Toronto, Canadá), e foi obtido pelo processo de fundição. A preparação das amostras foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais para Mineração (LCMM) na Universidade de Caxias do Sul. Para o corte das amostras foi utilizada uma cortadeira de precisão (Buehler, Isomet 4000) com um disco da série CBN Isocut low ref. 11-4267, os parâmetros definidos, velocidade de rotação e avanço, foram de 4000 rpm e 3 mm/min, respectivamente. As amostras foram cortadas de uma barra de ferro, com 12 mm de diâmetro, em discos com 6 mm de espessura.

A preparação metalográfica da superfície foi realizada em uma politriz marca Struers modelo Tegramin – 20 utilizando o procedimento padrão desenvolvido pelo fabricante. O procedimento é constituído de três etapas de lixamento, com granulometria de 800, 1200 e 4000 sequencialmente, além de duas etapas de polimento com abrasivos de 3 μ m e 0,04 μ m. Entre cada etapa foi realizada limpeza por meio de ultrassom durante 20 min com as amostras imersas em acetona PA.

Após a última etapa de preparação foi realizada outra limpeza utilizando ultrassom durante 60 min. Em seguida, as amostras foram retiradas da acetona, secas com jato de ar e sua superfície recoberta por micro óleo anticorrosivo (Starret-M1).

As amostras foram nitretadas no equipamento localizado no Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos 2 (LESTT 2) da Universidade de Caxias do Sul. O aparato experimental é formado por um reator fabricado em aço inoxidável 304. Para isso, dentro do reator quatro amostras foram dispostas sobre um porta amostras. Ao reator (figura 13A), é conectada a uma fonte elétrica de alimentação, bomba de vácuo, controlador de fluxo de gases, uma resistência, além de sensores de pressão e temperatura.



Figura 13. Equipamentos utilizados no sistema de nitretação e oxidação. (A) Reator; (B) Controlador de fluxo de gases; (C) Bomba de vácuo.

Foi utilizada uma fonte de tensão contínua com tensão de saída ajustável e corrente entre 0 e 300 mA. Já o controlador de fluxo (MKS - modelo Type 247) (figura 13B) permite controlar a quantidade de cada gás que entra na câmara durante o processo. A ele foram conectados os cilindros de Hidrogênio, Nitrogênio e Oxigênio. O sensor de pressão utilizado foi do tipo Pirani. Para controlar a pressão interna do reator foi usada uma bomba de vácuo da marca Edwards e modelo E2M18 (figura 13C). O aquecimento foi realizado por meio de uma resistência de marca RESISTEC[®] com potência de 350 W. A fonte utilizada foi de modo pulsado de modelo CVD 041000-P (figura 14) a qual também pode ser usada em modo de corrente contínua. A mesma 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%.



Figura 14. Fonte utilizada no processo de nitretação e pós-oxidação (CVD 041000-P).

A primeira etapa realizada foi a nitretação e em seguida, sem interromper o processo, a oxidação. Antes de serem colocadas no porta amostras da câmara nitretadora as amostras foram imersas em acetona PA e limpas em ultrassom durante 30 min. Já na câmara as amostras foram aquecidas em presença de plasma de hidrogênio durante 60 min. Após esse tempo, o aquecimento auxiliar foi ligado para atingir a temperatura de 550°C. Ao estabilizar a pressão e a temperatura de nitretação, foi iniciado o processo. Imediatamente após o término da nitretação, a temperatura interna da câmara foi reduzida e a mistura gasosa ajustada, conforme parâmetros apresentados na Tabela 2.

Parâmetros	Unidade	Nitretação	Oxidação
Pressão de base	mBar	1,8 x 10 ⁻²	1,8 x 10 ⁻²
Pressão de trabalho	mBar	1	2.5
Frequência	kHz	10	10
Pulso	μs	40	40
Temperatura interna	٥C	550	480
Tempo de tratamento	S	18000 (5h)	30, 60, 180 e 300 s
Densidade de Corrente	mA/cm ²	1,2	2
Tensão	V	770	700
Fluxo de N ₂	sccm*	143	133
Fluxo de H ₂	sccm*	17	38
Fluxo de O ₂	sccm*	-	19

Tabela 2. Parâmetros de nitretação e oxidação a plasma do ferro puro.

* Unidade correspondente a cm³/min.

Ao término da oxidação foi realizado o resfriamento, em atmosfera inerte, mantendo a evacuação da câmara até a temperatura atingir um valor inferior a 100°C. Foram produzidas 5 amostras: uma somente nitretada enquanto as outras, além da nitretação, foram também oxidadas em 4 diferentes tempos (Tabela 3).

Amostra	Tempo de nitretação (h)	Tempo de oxidação (s)
Am0	5	0
Am30	5	30
Am60	5	60
Am180	5	180
Am300	5	300

Tabela 3. Nomenclatura das amostras de ferro nitretadas e oxidadas.

2.2 Técnicas de caracterização

As amostras foram caracterizadas utilizando as técnicas de espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GD-OES), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia dispersiva de raio X (EDX), microscopia eletrônica de transmissão (STEM), difração de raio X (DRX), tomografia de sonda atômica (APT), nanoindentação e deslizamento unidirecional.

2.2.1 Espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente - GD-OES

O perfil da composição química em profundidade das amostras modificadas foi obtido pela técnica de GD-OES, no equipamento marca Horiba, modelo GD Profiler 2. A partir dos dados coletados foram analisadas as intensidades de emissões dos elementos químicos presentes em cada amostra. Os parâmetros utilizados foram: pressão de 630 Pa, potência de 30 W, ânodo de 4 mm e tempo de aquisição 120 s.

2.2.2 Difração de raio X - DRX

Um difratômetro de marca Shimadzu modelo XRD-6000 com radiação Cu K α , disponível no Laboratório de Caracterização de Materiais – UCS, foi usado para identificar a estrutura cristalina da superfície tratada. A análise foi feita usando ângulo razante ($\theta = 2^{\circ}$), passo de 0,05° e tempo por passo de 5 s. As amostras foram mantidas em rotação constante no eixo vertical durante a análise a fim de reduzir os efeitos de orientação de grão e textura.

2.2.3 Tomografia de ponta atômica - APT

A análise de APT foi realizada usando um equipamento CAMECA[™] LEAP 3000X HR em modo de laser pulsante (comprimento de onda de 532 nm), com uma taxa de repetição de 100 kHz e com temperatura da amostra entorno de 60 K. A energia do pulso do laser foi de 0,3 nJ para amostra nitretada (Am0), e 1,0 nJ para as amostras oxidadas (Am30 e Am60). Para preservar a região de interesse foi depositado ao longo da superfície um filme de titânio com espessura de 50 nm usando a técnica de deposição física a vapor. Os locais específicos da análise foram preparados em um feixe duplo utilizando a técnica de feixe de íon focalizado/microscopia eletrônica de varredura (FIB/MEV) (Helios NanoLab 600[™], FEI Company, USA). Os dados foram reconstruídos e analisados com o software CAMECA[™] IVAS 3.6.8. As análises foram realizadas no laboratório do departamento de Ciências dos Materiais na universidade de Saarland, Saarbrücken Alemanha.

2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para verificar a morfologia e microestrutura das amostras preparadas. As imagens foram obtidas da vista superior e da sessão transversal. O acessório EDX (espectroscopia dispersiva de raio X) foi aplicado na vista superior para verificar a distribuição dos elementos químicos oxigênio, nitrogênio e ferro. Para realização das análises foi utilizado o microscópio de marca Leo 1550 Gemini e Carl Zeiss CrossBeam 1540 EsB localizado no IFM (Institutionen för fysik, kemi och biologi) na Universidade de Linköping – Suécia.

2.2.5 Microscopia eletrônica de varredura por transmissão - STEM

Para a análise da distribuição de oxigênio, nitrogênio e ferro nas camadas mais superficiais das amostras foi utilizado STEM com espectroscopia dispersiva de raios X (EDX) (FEI TecnaiG2 TF 20 UT 200 kV FEG microscope) também localizado no IFM (Institutionen för fysik, kemi och biologi) na Universidade de Linköping – Suécia.

O processo de preparação das amostras é essencial para o sucesso da análise. Para alcançar a área de interesse a sessão transversal das amostras foram preparadas. A primeira etapa é referente ao corte das amostras, as quais atingiram as dimensões de 0,5 x 1,8 x 0,5 mm³. O corte foi realizado em uma cortadeira de precisão de marca South Bay Techonology Inc.e modelo 650 conforme a figura 15a. A segunda etapa se refere ao polimento, quando as superfícies de dois pedaços cortados no processo antecedente foram posicionadas face-àface e introduzidas em uma grade de titânio com auxílio de um microscópio óptico e pinça. A figura 15b mostra a grade com duas partes da amostra já introduzidas.



Figura 15. Detalhes do processo de preparação das amostras para STEM. (a) Cortadeira de precisão utilizada na primeira etapa do processo. (b) Grade de titânio com as amostras já posicionadas face-à-face. (c) Micrômetro utilizado para conferir a espessura da amostra nas etapas de polimento. (d) Equipamento utilizado para o polimento iônico

As amostras foram então fixadas usando pó de Araldite e curadas a 175°C durante 2 horas sob uma placa de vidro. O lixamento e o polimento foram realizados sequencialmente com lixa 340 microns e papel de diamante de 30, 6 e 3 microns até atingir espessura de aproximadamente 50 µm. Para o controle da espessura foi utilizado um micrômetro (figura 15c). Posteriormente foram submetidas ao polimento fino utilizando polimento iônico (Gatan Precision Ion Polishing System) com potência 5 keV na primeira etapa e 2,5 keV no polimento final. O equipamento utilizado nesta etapa pode ser visto na figura 15d. As imagens da seção trasversal foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico por transmissão marca Fei Tecnai G2 TF 20 UT (*analytical transmission electron microscope*). As análises foram realizadas com detector de alto ângulo anular em uma câmara com 170 mm de comprimento, diâmetro de feixe de aproximadamente 5 Å e voltagem de aceleração de 200 kV.

2.2.6 Nanoindentação

Os ensaios de nanoindentação foram realizados utilizando o nanoindentador NanoTest-600 de marca MicroMaterials Ltda, disponível no Laboratório de Caracterização de Superfícies em Nanoescala - UCS. As medições foram realizadas com profundidade controlada, utilizando uma ponta do tipo Berkovich, seguindo o método proposto por Oliver e Phar [96]. Foram empregados os seguintes parâmetros: carga inicial de 0,03 mN, profundidade de 50 a 1000 nm, taxa de carregamento de 0,06 a 0,6 mNs⁻¹ e número de repetições de 10 a 20.

2.2.7 Deslizamento unidirecional

Para obtenção do coeficiente de atrito foi empregado o ensaio de deslizamento unidirecional utilizando o mesmo nanoindentador mencionado nos ensaios de nanoindentação. As medições foram realizadas utilizando uma ponta cônica de diamante com ângulo passante de 90° e raio de 25 µm. Nessa análise a superfície da amostra desliza pelo indentador formando uma trilha. A carga foi aplicada após 10 µm do início do ensaio, com uma taxa de carregamento definida entre 0,01 e 0,65 mN/s até atingir a carga normal programada para o experimento. A partir desse momento a carga aplicada permanece constante até o final do ensaio. As cargas normais aplicadas foram de 1, 2, 5, 10, 15 e 20 mN, utilizando uma velocidade de deslizamento de 1 µm.s⁻¹ e comprimento de trilha de 680 µm. Para obtenção do coeficiente de atrito foram considerados apenas os dados de carga constante. A figura 16 ilustra o perfil da carga aplicada durante a análise, ou seja, relaciona a carga normal aplicada com a distância percorrida pela ponta.



Figura 16. Representação gráfica do ensaio de deslizamento unidirecional.

Capítulo III - Resultados e discussões

3.1 Morfologia e microestrutura das camadas nitretadas e oxidadas

A morfologia das camadas foi obtida a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura - MEV. A vista superior da amostra somente nitretada é apresentada na figura 17a evidenciando uma estrutura aparentemente lamelar, tipicamente encontrada em superfícies submetidas a nitretação [97]. Enquanto que a sessão transversal da mesma amostra é apresentada na figura 17b, onde a região mais escura representa a camada nitretada.





Figura 17. Microscopia eletrônica de varredura da amostra somente nitretada. (a) Vista superior: apresenta estrutura lamelar característica do processo de nitretação (linhas mais claras empilhadas). (b) Seção transversal: a camada nitretada indicada pela seta azul.

Na figura 18 são apresentadas as imagens da vista superior e sessão transversal das amostras pós-oxidadas. Quando comparada à vista superior de todas as amostras, as mesmas apresentam uma microestrutura similar, aparentemente globular. Na seção transversal observamos na parte superior o filme de platina identificado pela faixa verde, depositado para preservar a região de interesse durante a preparação da seção. A faixa laranja corresponde a região oxidada e a faixa azul a região nitretada.



Figura 18. Microscopia eletrônica de varredura das amostras pós-oxidadas

3.2 Estrutura cristalina e perfil químico

Os padrões de difração de raios X em ângulo rasante obtidos das amostras nitretadas e pósoxidadas são apresentadas na figura 19. Considerando o ângulo rasante e o tipo de material, a informação do experimento de difração é de 800 nm de profundidade. De acordo com os padrões de difração, todas as amostras possuem uma mistura de fases de nitreto, principalmente γ '-Fe₄N (PDF database: 00-001-1219) e ε -Fe₂₋₃N (PDF database: 00-001-1236). Além disso, somente um tipo de óxido de ferro, ou seja, Fe₃O₄-magnetita (PDF database: 00-001-1111) foi formado durante o tratamento de pós-oxidação a plasma.



Figura 19. Padrões de difração de raio X obtidos na análise das amostras nitretadas com diferentes tempos de pós-oxidação.

A figura 20 mostra o perfil químico de oxigênio e nitrogênio para todas as amostras tratadas medidas pela técnica GD-OES. A amostra pós-oxidada durante 300 s exibe a camada de oxigênio mais espessa de todas as amostras medidas. Já as amostras com 30 e 60 s apresentam espessuras similares a da camada oxidada. Além disso, um leve sinal de oxigênio foi observado nas amostras somente nitretada e ferro sem tratamento devido ao contato das amostras com ar atmosférico. Logo, o nitrogênio na amostra somente nitretada possui maior intensidade mais próximo a superfície que as amostras pós-oxidadas. Enquanto que a amostra de ferro sem tratamento não apresentou sinal de nitrogênio.



Figura 20. (a) e (b) apresentam os perfis químicos qualitativos de oxigênio e nitrogênio, respectivamente, obtidas por GD-OES para todas as amostras tratadas.

A análise química quantitativa por tomografia de sonda atômica (APT) foi usada para medir a espessura, composição e distribuição de elementos da camada oxidada formada nas duas amostras pós-oxidadas durante 30 e 60 s, e também para compará-las com a amostra nitretada, a qual foi utilizada como referência. A amostra somente nitretada exibe óxidos em até cerca de 30 nm de profundidade (eixo z), os quais penetram na camada nitretada ao longo de regiões localizadas, como se mostra na figura 21a identificada pela cor azul. A isoconcentração superficial de oxigênio é utilizada para destacar a distribuição de óxido com alguns nanômetros de profundidade (ver figura 21b).

A figura 21c mostra um histograma de proximidade (proxigram) que define o perfil em toda a interface da camada oxi-nitretada para a amostra somente nitretada. Os perfis mostram que a região oxidada contém de cerca de 26 a.t % de oxigênio e 5 a.t. % de nitrogênio, o que indica uma contaminação por oxigênio atmosférico devido à fissisorção que ocorreu após o processo de nitretação a plasma. Essa contaminação foi também observada nos resultados de GD-OES na amostra somente nitretada e também na amostra sem tratamento. Além disso, a camada nitretada exibe cerca de 10 a.t % de nitrogênio.



Figura 21. Análise de APT da amostra nitretada. (a) mostra a reconstrução em 3D com 5 at.% de O de oxigênio em isoconcentratação superficial (azul). Os elementos são representadas com diferentes tamanhos de átomos para efeitos de visualização. (b) mostra o volume localizado ao longo da região oxidada (marcado em (a)) com 18 at. % de oxigênio em isoconcentração superficial disposta ao longo de um lado da camada de oxidada. (c) Análise do perfil Proxigram de um óxido isolado (oxigênio residual da atmosfera) sobre a camada de nitretada.

A reconstrução APT da amostra pós-oxidada durante 60 s mostra uma espessura de óxido que chega a 120 nm (ver figura 22a). Além disso, a camada de óxido parece ser heterogênea quando o eixo de profundidade é considerado. De fato óxido de ferro e nitreto de ferro coexistem na mesma profundidade. O mesmo comportamento foi observado para a amostra pós-oxidada durante 30 s, a qual apresentou uma camada de óxido heterogênea que atinge 100 nm de profundidade.

Além disso, o teor de oxigênio foi semelhante para ambas as amostras pós-oxidadas (30 e 60 s) e o valor de cerca de 44 at. % de oxigênio se enquadra aproximadamente à estequiometria da magnetita (Fe₃O₄). A figura 22b mostra um histograma de proximidade (*proxigram*) apresentando um perfil através da interface da camada de oxi-nitreto onde as concentrações de nitrogênio e oxigênio são detalhadas para a amostra pós-oxidada durante 60 s. Assim, é possível concluir que a camada mais externa de ambas as amostras pós-oxidadas durante 30 e 60 s tem uma mistura de fases (óxido e nitretos de ferro).



Figura 22. (a) mostra a análise de APT da amostra pós-oxidada durante 60 s. São destacados dois cortes tomográficos em diferentes profundidades marcados como S1 e S2, respectivamente (os átomos de N não são mostrados). (b) apresenta a análise do perfil Proxigram da amostra pós-oxidada durante 60 s na interface de nitreto / óxido.

Diante da necessidade de abranger uma área superficial maior que a área analisada na técnica de APT, para verificar os resultados obtidos foram realizadas análises utilizando a

técnica de STEM. A figura 23 mostra o resultado da análise de STEM a partir do padrão de difração no espaço recíproco. Considerando o raio dos *spots* obtidos na análise, os planos cristalinos foram identificados. Para o cálculo, as mesmas bases de dados utilizadas na técnica de difração de raio X foram usados (Tabela 4). Para isso, foi selecionada como referência a estrutura cristalina da magnetita e o plano cristalino mais intenso relacionado a essa fase. A distância planar do plano cristalino mais intenso foi multiplicado por cada raio dos *spots* medidos (figura 23) para encontrar o índice "k". Por fim, cada índice foi divido pelo raio dos *spots* para obter a distância planar, cada conjunto de distância foi comparada com a base de dados de difração de raio X, a partir da qual foi possível identificar o conjunto correspondente a estrutura cristalina e os índices de Miller obtidos na análise de STEM.

Raio do anel	Distância planar (Å)	Estrutura cristalina.	hkl
0,10	4,82	Fe ₃ O ₄	111
0,17	2,87	Fe ₃ O ₄	220
0,20	2,44	Fe ₃ O ₄	311
0,24	2,01	Fe ₃ N	111
0,30	1,62	Fe ₃ N	112
0,32	1,50	Fe_3O_4	440
0,38	1,28	Fe ₄ N	300
0,42	1,14	Fe ₄ N	311
0,45	1,08	Fe ₄ N	222

Tabela 4. Identificação da estrutura cristalina a partir do raio do anel.



Figura 23. Padrão de difração no espaço recíproco da amostra 60 s pós-oxidada e a identificação de cada plano cristalino.

A técnica de STEM com espectroscopia dispersiva de raio X (EDX) foi utilizada para investigar a uniformidade composicional da sessão transversal. A figura 24 apresenta a micrografia das amostras com 60s (Am60) e 300s (Am300) de pós-oxidação. A não uniformidade do contraste da imagem representa flutuações composicionais localizadas.



Figura 24. STEM-EDX das amostras Am60 e Am300.

A distribuição dos elementos químicos na superfície com vista superior foi obtida utilizando espectroscopia dispersiva de raio X (EDX) como acessório do MEV e pode ser observada na figura 25. Nesta figura podemos claramente observar que o conteúdo de oxigênio aumenta conforme o aumento do tempo de oxidação. Além disso, qualitativamente é evidente que a distribuição em todos sinais não é uniforme.



Figura 25. Mapeamento químico da vista superior de cada amostra obtidas utilizando espectroscopia dispersiva de raio X (EDX).

3.3 Comportamento do atrito

O coeficiente de atrito (CoF) versus a distância de deslizamento para a amostra nitretada e as amostras pós-oxidadas durante 60 e 300 s, usando uma carga normal de 10 mN, são apresentados na figura 26. A partir do valor médio é possível observar uma diminuição do CoF das amostras pós-oxidadas, em comparação com a amostra nitretada. No entanto, diferentes dispersões foram identificadas durante o processo de deslizamento como um todo. Desta forma, o coeficiente de variação (CoV) foi calculado e utilizado para comparação das amostras. Enquanto a amostra somente nitretada exibiu o menor CoV, a amostra pós-oxidada durante 60 s mostrou a maior dispersão. Porém, esta dispersão diminuiu em tempos de pós-oxidação mais longos, como observado na amostra pós-oxidada durante 300 s (ver figura 26).





Logo, a figura 27 mostra a média aritmética do CoF para cinco medições independentes em função da carga normal aplicada para todas as amostras. Como acima discutido, o CoF da amostra somente nitretada é maior do que as amostras pós-oxidadas. Em todos os casos, o CoF estabiliza quando cargas normais superiores a 10 mN são aplicadas. Além disso, o CoF depende do tempo de pós-oxidação, as análises apresentam um menor CoF com o aumento do tempo de pós-oxidação. Apesar dos modelos fonônicos preverem que o CoF depende fortemente da presença de estruturas químicas diferentes [11,95], o alto coeficiente de variação (CoV) do CoF observado em tempos de pós-oxidação intermediários (30 e 60 s) deve estar mais relacionado com características da estrutura da superfície do que com os aspectos químicos. Estas evidências são apoiadas aos resultados de APT. A avaliação estrutural indica uma transição de fase, quando a superfície é parcialmente coberta por magnetita em tempos de pós-oxidação intermediários. Na verdade, a cinética da formação de óxido controla a distribuição de fase conduzindo a uma mudança gradual da estrutura da superfície. De tal forma que ocorre a heterogeneidade das fases na superfície o que aumenta a dispersão do CoF em tempos de pós-oxidação intermediários.



Figura 27. Coeficiente de atrito versus a carga normal para diferentes amostras nitretadas e pós-oxidadas.

3.4 Relação da estrutura química no comportamento do atrito

Afim de explicar o sistema, a figura 28 mostra um esquema da ponta de diamante, que desliza sobre as superfícies modificadas com três diferentes composições. Os coeficientes de atrito e variação também são apresentados. Apesar da dispersão (CoV) ser maior nas amostras pós-oxidadas em tempos intermédiarios, o CoF é reduzido quando a superfície é coberta por óxido de ferro. A presença de uma mistura de fases na superfície está aumentando a dispersão do CoF e enquanto que a diminuição da CoF pode ser atribuído à propriedade lubrificante dos óxidos bem conhecidos em aplicações tribológicas e explicado por modelos fonônicos. Além disso, nossos resultados mostram a importância da relação entre a estrutura química de superfície para explicar tanto o CoF e a sua dispersão em um sistema tribológico. Tal relação das espécies químicas, morfologia da superfície e

distribuição de fases pode ser utilizada para compreender os mecanismos de dissipação de energia que envolvem forças não conservativas.



Figura 28. Esquema da ponta de diamante deslizando em três diferentes fases. O CoF e CoV também são mostrados.

3.5 Propriedades mecânicas da camada modificada

Os resultados da análise de nanoindentação das amostras somente nitretada e 180 s oxidada,

apresentados na figura 29, mostram a dureza em função da profundidade de penetração.

Ambas amostras atingem a maior dureza na faixa de 100 a 250 nanometros.



Figura 29. Resultado das análises de nanoindentação das amostras somente nitretada e 180s oxidada. Para obter os resultados de dureza a profundidade de penetração foi controlada.

As amostras também foram analisadas controlando a carga normal aplicada em 10 mN, a média de profundidade atingida foi de 170 ± 50 nm. Os valores de dureza variaram em uma faixa de 8,0 a 7,5 GPa. Porém, na figura 30, podemos observar que considerando a margem de dispersão experimental todas as amostras apresentam a mesma dureza a uma profundidade de penetração de aproximadamente 170 nm.



Figura 30. Evolução da dureza em função ao tempo de oxidação. A carga normal aplicada foi definida em 10 mN, com profundidade de penetração de 170 \pm 50 nm.

Simultaneamente, o módulo elástico foi também analisado controlando a carga normal aplicada em 10 mN. A figura 31 apresenta o módulo elástico em função do tempo de oxidação. Da mesma forma, considerando a dispersão experimental o módulo elástico apresentou resultados constante para todas amostras. Os resultados obtidos nesses ensaios nanomecânicos foram usados nos cálculos teóricos que serão discutidos no próximo capítulo.



Figura 31. Evolução do módulo elástico em função ao tempo de oxidação. A carga normal aplicada foi definida em 10 mN, com profundidade de penetração de 170 \pm 50 nm.

Um método para analisar os mecanismos de deformação plástica e elástica é a razão dos resultados de dureza pelo módulo elástico [98]. Enquanto que a razão H^3/E^2 (onde H = dureza e E = módulo elástico) é aplicada para analisar a resistência à deformação plástica, H/E é aplicada para determinar a tensão elástica na falha. Portanto, a maior resistência à deformação plástica é relacionada a uma menor energia de dissipação e a maior resistência à tensão elástica representa uma maior energia de dissipação. A razão H^3/E^2 para as amostras tratadas pode ser observada na figura 32 a qual apresenta a razão em função do tempo de oxidação. Os resultados obtidos são constantes considerando o erro experimental. Enquanto que os resultados de coeficiente de atrito comparando as amostras somente nitretada e a 300 s oxidada apresentou uma diminuição de 58% considerando a mesma carga normal aplica de 10 mN.



Figura 32. Razão da dureza e módulo elástico (H^3/E^2) em função do tempo de oxidação. Com profundidade de penetração de 170 $\pm 50~nm$

Já a razão H/E para as amostras tratadas pode ser observada na figura 33. Os valores obtidos também são constantes considerando o erro experimental. Porém, comparando a amostra somente nitretada e a 300 s oxidada observamos uma tênue tendência oposta ao apresentado no coeficiente de atrito. Ou seja, analisando a razão H/E a amostra 300 s oxidada possui a maior energia de dissipação, porém analisando o coeficiente de atrito a maior energia de dissipação é observada na amostra somente nitretada.



Figura 33. Razão da dureza e módulo elástico (H/E) em função do tempo de oxidação. Com profundidade de penetração de 170 \pm 50 nm

A rugosidade também pode influenciar o coeficiente de atrito. Na figura 34 podemos observar a rugosidade Rq em função do tempo de oxidação. Foi evidente que existe uma tendência anárquica da rugosidade em função do tempo de oxidação que não é compatível com a tendência de redução monótona do coeficiente de atrito com o tempo de oxidação. Ademais, comparando os resultados de rugosidade da amostra somente nitretada com as amostras 30 s e 180 s oxidadas, observamos valores constantes, considerando a dispersão experimental. Enquanto que o resultado do coeficiente de atrito das mesmas amostras oxidadas apresenta uma redução de 23% e 40%, respectivamente, quando comparadas a somente nitretada.



Figura 34. Rugosidade (Rq) versus tempo de oxidação utilizando carga normal de 10 mN.

3.6 Atrito fonônico – aplicação dos modelos teóricos

Como discutido na seção 1.2.2 o atrito pode vir a ser regido por energia vibracional. Desta forma a dissipação de energia é relacionada com a forma de acoplamento dos átomos. Em função disso, cálculos usando informações de propriedades fundamentais foram realizados com o objetivo de explicar os mecanismos de dissipação envolvidos e elucidar a relação entre os resultados experimentais e tais propriedades. Para isso foi utilizada a equação 7 $(F = m_{tip}\eta v\sigma A)$, a qual define o coeficiente de atrito devido a constante de amortecimento. Considerando as teorias propostas na mesma seção foram calculadas as constantes de amortecimento para cinco modelos. A primeira se refere a equação de simples adsorvato de Cannara (SAC), a qual corresponde a uma simplificação do modelo de simples
adsorvato de Persson (SAP). O terceiro e o quarto modelos consideram a comensurabilidade e a ordenação dos átomos na interface ponta/amostra e correspondem aos modelos ordenado comensurado longitudinal (OCL) e o ordenado comensurado transversal (OCT). Finalmente o quinto se refere ao modelo desordenado comensurado (DC). As equações e seus respectivos resultados podem ser observados na tabela 5.

	Equação	Nitret.	30 s	60 s	180 s	300 s
SAC	$\eta = \frac{m \omega_0^4}{2\pi\rho {C_T}^3}$	3,89x10 ¹¹	3,60x10 ¹¹	3,61x10 ¹¹	3,56x10 ¹¹	3,51x10 ¹¹
SAP	$\eta = \frac{3m \omega_0^4}{8\pi\rho {C_T}^3}$	1,18x10 ¹³	8,33x10 ¹²	8,40x10 ¹²	8,00x10 ¹²	7,56x10 ¹²
OCL	$\eta = \frac{m \omega_0^2 n_a}{\rho C_T}$	8,62x10 ¹³	6,28x10 ¹³	6,33x10 ¹³	6,00x10 ¹³	5,61x10 ¹³
ОСТ	$\eta = \frac{m \omega_0^2 n_a}{\rho C_L}$	1,72x10 ¹⁴	1,26x10 ¹⁴	1,27x10 ¹⁴	1,20x10 ¹⁴	1,12x10 ¹⁴
DC	$\eta = (1 - \theta) \frac{m \omega_0^4 \xi_{pr}}{8\pi\rho C_T^3} + \frac{m \omega_0^2 n_a}{\rho C_T}$	1,78x10 ¹⁴	1,30x10 ¹⁴	1,31x10 ¹⁴	1,24x10 ¹⁴	1,16x10 ¹⁴

Tabela 5. Resultados da constante de amortecimento "n" (s⁻¹) para os modelos SAC = simples adsorvato Cannara; SAP = simples adsorvato Persson; OCL = ordenado comensurado longitudinal; OCT = ordenado comensurado transversal; e DC = desordenado comensurado

Para os cálculos foram consideradas as velocidade do som C_T e C_L de 5,09 x 10⁵ e 10,18 x 10⁵ cm.s⁻¹ para nitretos, e 5,90 x 10⁵ e 11,80 x 10⁵ cm.s⁻¹ para magnetita, considerando $C_T \cong C_L/2$ para a C_T [99], respectivamente. As velocidades foram obtidas a partir dos dados de módulo de Young e densidade dos nitretos e da magnetita.

Para obter a massa do adsorvato, primeiramente, foi utilizada a massa proporcional de nitretos, conforme observado nos dados de DRX, considerando 50% de fase γ -Fe₄N, 25% E-Fe₃N, 25% E-Fe₂N. Logo, os dados obtidos por energia dispersiva de raio X foram

utilizadas para estimar o percentual de cada fase na camada mais externa, os dados encontrados podem ser vistos na tabela 6.

Tempo de oxidação (s)	O (%)	N (%)
0	9,19	90,81
30	68,27	31,73
60	66,93	33,07
180	75,48	24,52
300	85,49	14,50

Tabela 6. Distribuição dos elementos químicos na superfície obtida por espectroscopia dispersiva de raio X (EDX).

A densidade dos nitretos foi baseada em dados bibliográficos [100] considerando 50% de fase γ -Fe₄N, 25% Fe₃N, 25% Fe₂N sendo igual a 7,03 g.cm⁻³. A densidade da magnetita também foi baseada em dados bibliográficos [100] sendo igual a 5,15 g cm⁻³;

Também baseada em dados bibliográficos [101] a frequência vibracional de alongamento mais intensa dos nitretos é de aproximadamente 2.34×10^{13} s⁻¹. Enquanto que a frequência vibracional de alongamento mais intensa da magnetita [102] é de aproximadamente $2,00 \times 10^{13}$ s⁻¹.

Usando os valores obtidos para a constante de amortecimento foi aplicada a equação 7 para os coeficientes de atrito de todas as amostras, enquanto a massa dinâmica da ponta foi definida utilizando a teoria de Hertz para um contato esfera-plano pela equação 13.

$$\pi a^2 = \pi \left(\frac{3NR'}{E'}\right)^{\frac{2}{3}} \tag{13}$$

Sendo N a força normal, a o raio de contato, E' o módulo elástico reduzido e R' o raio de curvatura reduzido. Este último definido pela equação 14.

$$\frac{1}{R'} = \frac{1}{R_x} + \frac{1}{R_y}$$
(14)

Sendo $R_x \in R_y$ o raio de curvatura em x e em y respectivamente.

A partir dos resultados encontrados é possível calcular a massa dinâmica da ponta usando a equação 15.

$$m_{tip} = \left(densidade \ atômica \ do \ diamante \ x \ \frac{massa \ atômica \ do \ carbono}{número \ de \ avogrado} \right) x \ \pi a^2$$
(15)

Os dados utilizados para o cálculo do coeficiente de atrito podem ser vistos na tabela 7.

Amostra	Massa dinâmica	Velocidade de	Área de	Densidade atômica
	da ponta - m _{tip} (g)	deslizamento - v	contato - A	superficial do
		(cm^*s^{-1})	(cm^2)	diamante - δ (cm ⁻²)
Am0	1,03 x 10 ⁻¹⁵	0.0001	3,21 x 10 ⁻⁸	1,6 x 10 ¹⁵
Am30	1,09 x 10 ⁻¹⁵	0.0001	3,40 x 10 ⁻⁸	1,6 x 10 ¹⁵
Am60	1,10 x 10 ⁻¹⁵	0.0001	3,43 x 10 ⁻⁸	1,6 x 10 ¹⁵
Am180	1,10 x 10 ⁻¹⁵	0.0001	3,44 x 10 ⁻⁸	1,6 x 10 ¹⁵
Am300	1,14 x 10 ⁻¹⁵	0.0001	3,57 x 10 ⁻⁸	1,6 x 10 ¹⁵

Tabela 7. Dados para cálculo do coeficiente de atrito.

A figura 35 ilustra o coeficiente de atrito em função da proporção de fases para os cinco modelos teóricos calculados e os compara com os dados experimentais. Comparando, os modelos OCT e DC apresentaram a maior discrepância aos resultados experimentais. Enquanto que os modelos que mais se aproximaram foram os modelos de simples adsorvato (SAC e SAP). Os resultados apresentam uma clássica teoria analítica [103] que prevê taxas de amortecimento vibracional em acordo com medidas quantitativas para os sistemas estudados experimentalmente.



Figura 35. Coeficiente de atrito das amostras versus a proporção de fases identificadas dos diferentes modelos de constantes de amortecimento usados para os cálculos de atrito. (SAC = simples adsorvato Cannara/SAP = simples adsorvato Persson/OCL = ordenado comensurado longitudinal/ OCT = ordenado comensurado transversal/DC = desordenado comensurado).

No modelo de simples adsorvato, o amortecimento é relacionado à vibração isolada do adsorvato, negligenciando o acoplamento. De acordo com Persson et al. [50] esse relevante amortecimento pode ocorrer devido à defasagem de modos de alta frequência por modos de baixa frequência, como por exemplo a defasagem do modo vibracional de estiramento pelo modo vibracional de rotação. Levando em conta o mecanismo envolvido na análise de atrito por deslizamento unidirecional podemos inferir que há uma defasagem dos modos de vibração onde a força normal aplicada promove um modo vibracional de alta frequência, enquanto que a força lateral, um de baixa frequência. Ou seja, a baixa frequência da força lateral atenua a alta frequência da força normal, gerando uma resultante de baixa frequência. Segundo os autores quando modos de baixa frequência ocorrem o amortecimento relevante é idêntico ao simples adsorvato.

Capítulo IV

4.1 Conclusões

No presente trabalho, ferro puro foi investigado visando evitar possíveis influências de elementos de liga e facilitar a interpretação das análises experimentais e cálculos teóricos realizados. Devido às características de deformação plástica do ferro puro, a nitretação foi aplicada para diminuir a influência de outros mecanismos de dissipação de energia. Após a nitretação foi realizada a pós-oxidação utilizando tempos de exposição de 30, 60, 180 e 300s. De acordo com as análises microestruturais, neste processo somente uma fase de óxido foi gerada, a qual se refere a magnetita. Em acordo com estudos anteriores, houve uma redução do coeficiente de atrito quando a magnetita foi gerada. Porém, a cobertura da superfície pelo óxido não foi total e houve uma mistura de nitretos e óxidos, que resultou no aumento gradual da fase magnetita com o aumento do tempo de oxidação. Por sua vez, foi observado uma redução gradativa do coeficiente de atrito que acompanhou o aumento do óxido na superfície. Apesar disso, essa tendência não foi observada nas análises das propriedades mecânicas, módulo elástico e rugosidade, o que permite inferir que há uma contribuição que depende estritamente das fases presentes na superfície. Além disso, cálculos teóricos baseados em mecanismos de dissipação fonônica foram realizados visando calcular o coeficiente de atrito. Esses cálculos representam bem os valores experimentais tanto na tendência de redução do coeficiente de atrito quanto nos valores destes coeficientes. Logo, os modelos de simples adsorvato de Persson e Cannara se mostraram com os valores mais próximos dos valores experimentais. A aproximação a esses modelos possibilita admitir que há uma defasagem nos modos vibracionais e essa defasagem pode vir a ocorrer devido aos modos vibracionais diferentes, defeitos cristalinos ou mudanças de fases. De forma geral, os resultados suportam a existência da contribuição fonônica nos mecanismos que regem o coeficiente de atrito, porém as forças de atrito do

presente sistema não são totalmente determinadas por mecanismos fonônicos. Além disso, do ponto de vista tecnológico os cálculos empregados podem vir a ser aplicados em vários setores da indústria para prever o coeficiente de atrito de um sistema, auxiliando assim em projetos, planejamento, manutenção ou simulação. Identificar e entender esses mecanismos possibilitará o controle do coeficiente de atrito, o que se traduz no aumento da vida útil de componentes de máquinas, maior eficiência energética de processos, redução de consumo de energia e finalmente redução da emissão de CO₂.

4.2 Perspectivas Futuras

A compatibilidade da caracterização experimental com os cálculos teóricos abre uma gama de outros focos de pesquisa. Podemos destacar a importância de observar a mesma contribuição em outros sistemas materiais, variando o substrato. Ademais, outro importante foco é identificar outros mecanismos de dissipação de energia que possam estar envolvidos no sistema.

Anexo 1

Contribuição eletrônica

O aumento do interesse nas origens fundamentais de atrito provocou uma série de discussões e debates sobre a natureza dos mecanismos em escala atômica que dominam o processo de dissipação pelo qual a energia mecânica é transformada em calor. Enquanto que recentemente a atenção tem incidido sobre as contribuições dos fônons [55], mecanismos eletrônicos de atrito devido ao deslizamento induzido, excitações por elétrons de condução nas interfaces metálicas também foram apresentadas [45,56–58]. Tais mecanismos são distintos do atrito associado com o acúmulo de carga estática, um problema teórico do trabalho original de Coulomb sobre atrito [33], que até o presente momento permanece sem solução. Estudos experimentais relacionados com contribuições eletrônicas ao atrito poderiam ajudar no progresso teórico. Contudo até o momento um consenso sobre o tema não foi alcançado [45,56–58]. Embora a prova experimental indireta e/ou qualitativa de contribuições eletrônicas para atrito de deslizamento tem sido sugerido em vários estudos [50,55,59], ainda não foi encontrada uma medida experimental direta e quantitativa.

O mecanismo eletrônico pode contribuir de forma significativa para a dissipação de energia por atrito por deslizamento em superfícies condutoras ou metálicas. Ele envolve a excitação de pares de elétron-lacuna, como resultado do acoplamento elétron-fônons, e o curso tem sido usados para avaliar o amortecimento eletrônico através da medição do *slip time* ou o aumento da resistividade elétrica [60].

Quando uma partícula microscópica ou uma molécula desliza sobre um substrato, a força de atrito que atua na partícula pode ser caracterizada pelo *slip time*, onde τ corresponde ao tempo decorrido antes que a velocidade da partícula diminua para 1/e do seu valor original, podendo este comportamento ser observado na figura 36. Conforme a equação 16, o *slip time* é inversamente proporcional à quantidade de amortecimento por atrito. Se ambos os

79

amortecimentos, fonônico e eletrônicos forem considerados, o *slip time* pode ser escrito de uma forma aditiva, incluindo as contribuições distintas do *slip time* fonônico τ_{ph} e eletrônico τ_{el} .

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{ph}} + \frac{1}{\tau_{el}} \tag{16}$$

O slip time tem sido estudado para diferentes monocamadas e bicamadas adsorvidas em substratos de metal. Isso foi feito pela primeira vez por meio da técnica de microbalança de cristal de quartzo (Figura 36a). Na pesquisa realizada por Dayo et al. [51] quando o substrato é um metal que pode ser arrefecido abaixo da temperatura de supercondução, é possível avaliar a importância da contribuição eletrônica, devido a mudança encontrada entre a condição normal e a supercondutora. Neste estudo, a dissipação devido ao atrito diminui em temperaturas de supercondução para cerca da metade de seu valor de estado normal. A redução está claramente relacionada com a supercondutividade do substrato metálico, e é muito abrupta. Embora o fenômeno confirme previsões sobre a importância de atrito eletrônico, o número de elétrons supercondutores não aumenta tão abruptamente quanto a dissipação de atrito na transição de estados, o que sugere a presença de outros efeitos. Assim, alguns argumentos têm sido apresentados [61] considerando que o atrito de deslizamento de contribuição eletrônica deve diminuir continuamente com o arrefecimento do sistema em uma temperatura abaixo da supercondutividade de modo que seja possível correlacionar com a fração de elétrons no condensado, em nítido contraste com o que é observado experimentalmente.



Figura 36. (a) Esquema do experimento da microbalança de cristal de quartzo (QCM) utilizada para estudar a dependência da supercondutividade no atrito do N₂ em Pb. (b) Superior: pontos referentes ao *slip time* (tempo para a velocidade de deslocamento do N₂ adsorvido decair para 1 / e) do outro lado da temperatura de transição supercondutora (7,2 K). Inferior: correspondente tensão de cisalhamento. Adaptado de [51].

Recentemente, algumas tentativas foram apresentadas para resolver este paradoxo. Como por exemplo, o trabalho de Popov [62], onde é assumido que o fluido de elétrons pode ser tratado como um plasma hidrodinâmico. Assim, um deslizamento estável pela camada dá origem a um fluxo de arraste de superfície e um fluxo de massa de volta. As propriedades de dissipação do escoamento posterior mudam abruptamente na transição supercondutora. No entanto, se for utilizado uma descrição hidrodinâmica é possível assumir que o livre caminho médio devido à dispersão de elétrons-elétrons é curto em comparação com o livre caminho médio devido à dispersão de elétrons-impurezas, e também curto em comparação com a espessura do filme de metal. Popov também assumiu que a velocidade do fluxo de elétrons na superfície é igual à velocidade de deslizamento da camada do adsorvente, o que, em geral, não acontece.

Esta teoria está em contraste com a teoria de Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS), que é comumente aceito para descrever a supercondutividade em baixas temperaturas [63]. Levando em consideração este impasse, medidas em sistemas similares foram realizadas [64,65], e apesar de não confirmar as observações anteriores, concluem que as espécies adsorvidas aderiram à superfície e não mostram qualquer deslocamento. Investigações posteriores apontaram diferenças significativas na resposta de atrito de deslizamento com a presença de adsorvatos [66]. Por outro lado, medições muito recentes que empregam elementos mais leves, como neônio, não mostraram qualquer aumento de atrito eletrônico ao atravessar a transição supercondutora [67].

Notavelmente, o atrito tem sido observado não apenas quando dois objetos deslizam um sobre o outro em contato repulsivo, mas também quando há uma distância de poucos nanometros entre os objetos durante o deslizamento, ou seja, sem contato físico. Este atrito "sem contato" pode ser medido com precisão através de um braço com suporte oscilante muito suave e sensível como um pêndulo sobre uma superfície plana, como mostrado na

figura 37a. É importante observar que este fenômeno foi relatado em Au (111) sobre um cantilever revestido de ouro [68] e também em materiais dielétricos [69,70]. Isto indica que o pêndulo pode induzir ambas as excitações, fonônica e eletrônica, durante a oscilação em proximidade com um substrato.

O sistema do pêndulo em alto vácuo permitiu a Kiesel *et al.* [47] concluir que a contribuição eletrônica é o principal canal de dissipação no estado metálico, porém no estado supercondutor a contribuição fonônica passa a dominar. Para calcular a dissipação da potência os autores usaram a equação 17.

$$P = P_0 \left(\frac{A_{exc}(d)}{A_{exc,0}} - \frac{f(d)}{f_0}\right)$$
(17)

Onde $A_{exc}(d)$ e f(d) são, respectivamente, a distância dependente da amplitude da excitação e a frequência ressonante do cantilever. O sufixo "0" se refere ao cantilever livre. Finalmente, P_0 é a potência dissipada em unidade de eletronvolts por ciclo.

Para dissipação de energia *P* o coeficiente de atrito foi estimado conforme apresentado na equação 18

:

$$\Gamma = P * \frac{e}{2\pi^2 A_m^2 f} - \Gamma_0 \tag{18}$$

Onde Γ_0 é o atrito interno do cantilever, que foi previamente medido. E A_m é a amplitute.



Figura 37. (a) Diagrama esquemático do arranjo experimental utilizado para medir o atrito sem contato. O movimento do cantilever é detectado com um interferômetro de fibra óptica enquanto o espaçamento ponta-amostra é controlada por atuadores piezoeléctricos. Os gráficos correspondem a uma experiência realizada utilizando um cantilever de cristal de silício revestido com ouro e orientada perpendicularmente a uma amostra de Au (111). (b) polarização zero do atrito ponta-amostra medida como uma função da distância, para T = 300 e 77 K, utilizando o método do anel para baixo. (c) O atrito medido como uma função da tensão de polarização de três combinações diferentes de espaçamento e a temperatura da ponta-amostra. Adaptado de [68].

A contribuição para a dissipação de atrito eletrônico também se manifesta no sinal de absorção de infravermelho de modos de polarização horizontal proibido-dipolo³ de moléculas adsorvidas em superfícies metálicas [61,71]. No pico de ressonância, os elétrons do substrato são movidos pelo campo eletrônico gerado pelo fóton com a mesma frequência que a oscilação molecular, o que elimina a força de arrasto devido à criação de pares elétron-lacuna. Este, por sua vez, dá origem a um aumento da refletividade da radiação

³transições espectroscópicas em átomos e moléculas que não são permitidas com a aproximação do dipolo eletrônico mas ocorre devido a termos de ordem superior na interação entre matéria e radiação.

infravermelha e aparece como um pico de anti-absorção, o que ocorre devido à ausência de movimento relativo do adsorvato excitado quando a energia não é absorvida [72]. Como é apresentado na figura 38, a ressonância de um modo horizontal molecular proibido com o movimento eletrônico induzido pelo campo de IR aumenta a refletividade (pico pronunciado acima da linha média) como os elétrons no movimento do substrato sincronicamente com a molécula. Em contraste, os modos normais produzem grande absorção (pico pronunciado abaixo da linha média) [73].



Figura 38. Ilustração esquemática dos movimentos moleculares resultantes da absorção de infravermelho dos modos (à esquerda) dipolo-permitido e dipolo-proibido (à direta). Adaptado de [73].

Outros mecanismos - Contribuição magnética

Os mecanismos de dissipação de energia estudados até o momento envolvem a acumulação e liberação de energia de deformação, a vibração na interface atômica, e a decomposição da energia de vibração em calor. Porém, recentemente outras contribuições vêm sendo estudadas. Em 2012, Wolter *et al.*[15] investigaram a contribuição magnética, combinando um estudo teórico com o experimental para observar o fenômeno em um único átomo magnético que se move sobre uma superfície magnética para verificar a importância do grau de liberdade da rotação no fenômeno de atrito. Segundo os autores, seus resultados experimentais combinados com as simulações de Monte Carlo indicaram que, além das contribuições eletrônicas e fonônicas, o grau de liberdade de rotação deve ser considerado no caso de átomos magnéticos em movimento relativo. Além disso, o estudo de rotação do atrito realizado na escala atômica indicou a importância do grau de liberdade da rotação dos fenômenos de superfície relacionados, como pode ser observado na figura 39, tais como a difusão de adátomos magnéticos em substratos magnéticos.



Figura 39. Dependente de rotação pela força média de atrito [15].

Outro mecanismo investigado é a contribuição eletrostática, publicado em 2013 por Burgo *et al.*[14]. O grupo verificou esse tipo de contribuição em materiais dielétricos, observando um aumento do atrito nas camadas superficiais carregadas que atribuíram às forças

eletrostáticas de Coulomb atuando na força normal. A figura 40 mostra a influência do tribocarregamento na morfologia da superfície da amostra, para isso os autores calcularam a dimensão fractal média e perceceberam que valor não é alterado. Assim, a conexão entre macro e nanoescala no fenômeno de atrito não depende do coeficiente do perfil fractal mas é dependente da carga estabelecida pela natureza fractal dos padrões de distribuição de carga.



Figura 40. Microscopia de força lateral aplicada a amostra neutra e tribocarregadas. Topografia (esquerda) e força lateral (direita) obtidas na qual (a) se refere a amostra neutra e (b),(c) a amostra tribocarregada. Enquanto (d) apresenta o perfil do sinal de atrito [14].

Segundo os autores, o mecanismo recebe contribuições de ambos, tanto do aumento da adesão entre as superfícies quanto da maior área de contato entre as superfícies. Além disso,

observaram o efeito da repulsão quando as duas áreas em contato se apresentam com carga positiva e é medida uma redução na força de atrito. Finalmente, concluem que as cargas elétricas produzidas por atrito têm um grande efeito sobre os coeficientes de atrito de dielétricos.

Referências

- Tribology for Scientists and Engineers: From Basics to Advanced Concepts, Springer Science & Business Media, pag. 3, 2013.
- [2] Green Tribology: Biomimetics, Energy Conservation and Sustainability, Springer Science & Business Media, pag. 80, 2012.
- [3] K. Holmberg, A. Matthews, Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering, Elsevier, pag. 4, 2009.
- [4] R. J. Cannara, Nanoscale friction: measurement and analysis, Taylor & Francis, 2011.
 https://www.nist.gov/publications/nanoscale-friction-measurement-and-analysis
- K. Holmberg, K.H. Research, A. Erdemir, Global Impact of Friction on Energy Consumption, Economy and Environment, FME Trans. 43 (2015) 181–185. doi:10.5937/fmet1503181H.
- [6] Energy Technology Perspectives, International Energy Agency, pag. 539-550, 2010.
- P.L. Menezes, M. Nosonovsky, S.P. Ingole, S. V. Kailas, M.R. Lovell, eds., Tribology for Scientists and Engineers, Springer New York, New York, NY, 2013. doi:10.1007/978-1-4614-1945-7.
- [8] G. Amontons, De la résistance causé e dans les machines, Mémoires del'Académie R. A.
 pag. 257–282, 1699.
- [9] E. Broitman, The nature of the frictional force at the macro-, micro-, and nano-scales, Friction. pag. 40–46, 2014. doi:10.1007/s40544-014-0037-3.
- [10] B. Bhushan, Nanotribology and Nanomechanics II: Nanotribology, Biomimetics, and Industrial Applications, Springer Science & Business Media, pag. 3, 2011.
- [11] R.J. Cannara, M.J. Brukman, K. Cimatu, A. V Sumant, S. Baldelli, R.W. Carpick, Nanoscale friction varied by isotopic shifting of surface vibrational frequencies., Science,

2007.

- [12] A. Kumar, T. Staedler, X. Jiang, Effect of normal load and roughness on the nanoscale friction coefficient in the elastic and plastic contact regime., Beilstein J. Nanotechnol. cap. 4, pag. 66–71, 2013. doi:10.3762/bjnano.4.7.
- [13] M. Hirano, K. Shinjo, R. Kaneko, Y. Murata, Anisotropy of frictional forces in muscovite mica., Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 2642–2645.
- [14] T.A.L. Burgo, C.A. Silva, L.B.S. Balestrin, F. Galembeck, Friction coefficient dependence on electrostatic tribocharging., Sci. Rep. 3 (2013) 2384.
- [15] B. Wolter, Y. Yoshida, A. Kubetzka, S.-W. Hla, K. von Bergmann, R. Wiesendanger, Spin Friction Observed on the Atomic Scale, Phys. Rev. Lett. 109 (2012) 116102.
- R.L.O. Basso, C.A. Figueroa, L.F. Zagonel, H.O. Pastore, D. Wisnivesky, F. Alvarez, Effect of Carbon on the Compound Layer Properties of AISI H13 Tool Steel in Pulsed Plasma Nitrocarburizing, Plasma Process. Polym. 4 (2007) S728–S731. doi:10.1002/ppap.200731806.
- [17] M. Dienwiebel, G. Verhoeven, N. Pradeep, J. Frenken, J. Heimberg, H. Zandbergen, Superlubricity of Graphite, Phys. Rev. Lett. 92 (2004) 126101.
 doi:10.1103/PhysRevLett.92.126101.
- [18] J. Chen, I. Ratera, J.Y. Park, M. Salmeron, Velocity dependence of friction and hydrogen bonding effects., Phys. Rev. Lett. 96 (2006) 236102.
- [19] U. Weiss, QUANTUM DISSIPATIVE SYSTEMS, 2 (n.d.) 132–135.www.worldscientific.com (accessed December 26, 2016).
- [20] C.R.A. Catlow, W.C. Mackrodt, Computer Simulation of Solids, Lecture Notes in Physics, vol 166, pag. 170, 1982.
- [21] C. Luvison, V. Sonda, a. C. Rovani, F. Cemin, F.G. Echeverrigaray, C. Aguzzoli, et al.,

Friction in near-surface regions of plasma-nitrided and post-oxidized plain steel at various hydrogen contents, Vacuum. 86 (2012) 1268–1272. doi:10.1016/j.vacuum.2011.11.012.

- [22] a. Glaser, S. Surnev, F.P. Netzer, N. Fateh, G. a. Fontalvo, C. Mitterer, Oxidation of vanadium nitride and titanium nitride coatings, Surf. Sci. 601 (2007) 1153–1159.
 doi:10.1016/j.susc.2006.12.010.
- [23] A. Alsaran, H. Altun, M. Karakan, A. Çelik, Effect of post-oxidizing on tribological and corrosion behaviour of plasma nitrided AISI 5140 steel, Surf. Coatings Technol. 176 (2004) 344–348. doi:10.1016/S0257-8972(03)00770-9.
- [24] A. Erdemir, S. Li, Y. Jin, Relation of Certain Quantum Chemical Parameters to Lubrication Behavior of Solid Oxides, Int. J. Mol. Sci. 6 (2005) 203–218.
- [25] D.B. Wei, J.X. Huang, A.W. Zhang, Z.Y. Jiang, A.K. Tieu, X. Shi, et al., The effect of oxide scale of stainless steels on friction and surface roughness in hot rolling, Wear. 271 (2011) 2417–2425. doi:10.1016/j.wear.2010.11.029.
- [26] X. Yu, Z. Jiang, J. Zhao, D. Wei, C. Zhou, Q. Huang, Effects of grain boundaries in oxide scale on tribological properties of nanoparticles lubrication, Wear. 332 (2015) 1286–1292. doi:10.1016/j.wear.2015.01.034.
- [27] H.P. Jost, Lubrication: Tribology; Education and Research; Report on the Present Position and Industry's Needs (submitted to the Department of Education and Science by the Lubrication Engineering and Research) Working Group, 1966..
- [28] O. Pinkus, D.F. Wilcock, A.S. of M.E.R.C. on Lubrication, M.T.I.T. Dept, Strategy for energy conservation through tribology, 1977.
- [29] M. Kubota, Report by the Committee on Tribology Standardization (in japanischer Sprache), 1982.
- [30] J. Molgaard, Economic losses due to friction and wear—research and development

strategies, in: A Workshop Report, National Research Council Canada, Associate Committee on Tribology, 1984.

- [31] H.P. Jost, Tribology Micro & Macro Economics :, (2005) 18–22.
- [32] N. US Department of Commerce, Nanotribology for Nanomanufacturing, (n.d.). http://www.nist.gov/cnst/nrg/nanotrib_nanoman.cfm (accessed April 10, 2015).
- [33] D. Dowson, History of Tribology, Wiley, 2 ed., 1998.
- [34] G. Stachowiak, A.W. Batchelor, Engineering Tribology, Butterworth-Heinemann, 2013.
- [35] J. Krim, Surface science and the atomic-scale origins of friction: what once was old is new again, Surf. Sci. 500 (2002) 741–758. doi:10.1016/S0039-6028(01)01529-1.
- [36] I.G. Neide, Efeitos rotacionais no atrito não linear de um dímero deslizando sobre um substrato periódico unidimensional, (2011).
 http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/32659 (accessed January 3, 2015).
- [37] R.P. Feynman, R.B. Leighton, M.L. Sands, The Feynman Lectures on Physics: Mainly Mechanism, Radiation and Heat, California Institute of Technology, 1963.
- [38] J. Gao, W.D. Luedtke, D. Gourdon, M. Ruths, J.N. Israelachvili, U. Landman, Frictional Forces and Amontons' Law: From the Molecular to the Macroscopic Scale, J. Phys. Chem. B. 108 (2004) 3410–3425. doi:10.1021/jp0363621.
- [39] J. Leslie, An Experimental Inquiry into the Nature and Propagation of Heat, 1804. http://www.cambridge.org/us/academic/subjects/physics/history-philosophy-and-foundations-physics/experimental-inquiry-nature-and-propagation-heat?format=PB.
- [40] F.P. Bowden, D. Tabor, The friction and lubrication of solids, Parte 2, 1958.
- [41] K.L. Johnson, K. Kendall, A.D. Roberts, Surface Energy and the Contact of Elastic Solids, Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 324 (1971) 301–313. doi:10.1098/rspa.1971.0141.

- [42] B. V Derjaguin, V.M. Muller, Y.U.P. Toporov, Effect of contact deformation on the adhesion of particles., J. Colloid Interface Sci. 52 (1975) 105–108. doi:10.1016/0021-9797(75)90018-1.
- [43] J. Krim, Friction and energy dissipation mechanisms in adsorbed molecules and molecularly thin films, Adv. Phys. 61 (2012) 155–323.
- [44] M. Weiss, F.-J. Elmer, Dry friction in the Frenkel-Kontorova-Tomlinson model: Static properties, Phys. Rev. B. 53 (1996) 7539–7549. doi:10.1103/PhysRevB.53.7539.
- [45] B. Persson, Surface resistivity and vibrational damping in adsorbed layers, Phys. Rev. B.
 44 (1991) 3277–3296. doi:10.1103/PhysRevB.44.3277.
- [46] C. Daly, J. Krim, Sliding Friction of Solid Xenon Monolayers and Bilayers on Ag(111), Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 803–806. doi:10.1103/PhysRevLett.76.803.
- [47] M. Kisiel, E. Gnecco, U. Gysin, L. Marot, S. Rast, E. Meyer, Suppression of electronic friction on Nb films in the superconducting state., Nat. Mater. 10 (2011) 119–22. doi:10.1038/nmat2936.
- [48] J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer, Theory of Superconductivity, Phys. Rev. 108 (1957) 1175–1204. doi:10.1103/PhysRev.108.1175.
- [49] I.S. OLIVEIRA, V.L.B. DE JESUS, Introdução a Física do Estado Sólido, Editora Livraria da Fisica, 2005.
- [50] B. Persson, E. Tosatti, D. Fuhrmann, G. Witte, C. Wöll, Low-frequency adsorbate vibrational relaxation and sliding friction, Phys. Rev. B. 59 (1999) 11777–11791. doi:10.1103/PhysRevB.59.11777.
- [51] a. Dayo, W. Alnasrallah, J. Krim, Superconductivity-Dependent Sliding Friction, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 1690–1693. doi:10.1103/PhysRevLett.80.1690.
- [52] B. Persson, Theory of friction and boundary lubrication, Phys. Rev. B. 48 (1993) 18140–

18158. doi:10.1103/PhysRevB.48.18140.

- [53] P. Bak, Commensurate phases, incommensurate phases and the devil's staircase, Reports Prog. Phys. 45 (1982) 587–629. doi:10.1088/0034-4885/45/6/001.
- [54] G. He, M.H. Muser, M.O. Robbins, G.A. Tomlinson, K. Shinjo, M. Hirano, et al., Adsorbed layers and the origin of static friction, Science. 284 (1999) 1650–2.
 doi:10.1126/science.284.5420.1650.
- [55] E. Smith, M. Robbins, M. Cieplak, Friction on adsorbed monolayers, Phys. Rev. B. 54 (1996) 8252–8260. doi:10.1103/PhysRevB.54.8252.
- [56] L.S. Levitov, Van Der Waals' Friction, Europhys. Lett. 8 (1989) 499–504.
 doi:10.1209/0295-5075/8/6/002.
- [57] J. Sokoloff, Theory of the contribution to sliding friction from electronic excitations in the microbalance experiment, Phys. Rev. B. 52 (1995) 5318–5322.
 doi:10.1103/PhysRevB.52.5318.
- [58] M. Tomassone, J. Sokoloff, a. Widom, J. Krim, Dominance of Phonon Friction for a Xenon Film on a Silver (111) Surface, Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 4798–4801.
 doi:10.1103/PhysRevLett.79.4798.
- [59] K. Lin, R. Tobin, P. Dumas, C. Hirschmugl, G. Williams, Adsorbate-induced changes in the infrared reflectance and resistivity of metals, Phys. Rev. B. 48 (1993) 2791–2794. doi:10.1103/PhysRevB.48.2791.
- [60] Y. Hu, T. Ma, H. Wang, Energy dissipation in atomic-scale friction, Friction. 1 (2013) 24–40. doi:10.1007/s40544-013-0002-6.
- [61] Y. Chabal, Electronic Damping of Hydrogen Vibration on the W(100) Surface, Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 845–848. doi:10.1103/PhysRevLett.55.845.
- [62] V.L. Popov, Electronic contribution to sliding friction in normal and superconducting

states, J. Exp. Theor. Phys. Lett. 69 (1999) 558-561. doi:10.1134/1.568067.

- [63] B.N.J. Persson, Sliding Friction: Physical Principles and Applications, Springer Science & Business Media, 2000.
- [64] R.L. Renner, J.E. Rutledge, P. Taborek, Quartz Microbalance Studies of Superconductivity-Dependent Sliding Friction, (1999).
 http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:30051442 (accessed January 3, 2015).
- [65] L. Bruschi, G. Fois, A. Pontarollo, G. Mistura, B. Torre, F. Buatier de Mongeot, et al., Structural Depinning of Ne Monolayers on Pb at T6.5 K, Phys. Rev. Lett. 96 (2006)
 216101. doi:10.1103/PhysRevLett.96.216101.
- [66] M. Highland, J. Krim, Superconductivity Dependent Friction of Water, Nitrogen, and Superheated He Films Adsorbed on Pb(111), Phys. Rev. Lett. 96 (2006) 226107.
 doi:10.1103/PhysRevLett.96.226107.
- [67] M. Pierno, L. Bruschi, G. Fois, G. Mistura, C. Boragno, F.B. de Mongeot, et al., Nanofriction of Neon Films on Superconducting Lead, Phys. Rev. Lett. 105 (2010) 016102. doi:10.1103/PhysRevLett.105.016102.
- [68] B. Stipe, H. Mamin, T. Stowe, T. Kenny, D. Rugar, Noncontact Friction and Force Fluctuations between Closely Spaced Bodies, Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 096801. doi:10.1103/PhysRevLett.87.096801.
- [69] S. Kuehn, J.A. Marohn, R.F. Loring, Noncontact dielectric friction., J. Phys. Chem. B. 110 (2006) 14525–8. doi:10.1021/jp061865n.
- [70] S. Kuehn, R. Loring, J. Marohn, Dielectric Fluctuations and the Origins of Noncontact Friction, Phys. Rev. Lett. 96 (2006) 156103. doi:10.1103/PhysRevLett.96.156103.
- [71] J. Reutt, Y. Chabal, S. Christman, Coupling of H vibration to substrate electronic states in $Mo(100)-p(1\times1)H$ and $W(100)-p(1\times1)H$: Example of strong breakdown of adiabaticity,

Phys. Rev. B. 38 (1988) 3112–3132. doi:10.1103/PhysRevB.38.3112.

- B.N.J. Persson, A.I. Volokitin, Infrared reflection-absorption spectroscopy of dipoleforbidden adsorbate vibrations, Surf. Sci. 310 (1994) 314–336. doi:10.1016/0039-6028(94)91396-X.
- [73] C.J. Hirschmugl, G.P. Williams, B.N.J. Persson, A.I. Volokitin, Adsorbate vibrational dynamics in the anomalous skin effect frequency region, Surf. Sci. 317 (1994) L1141–
 L1146. doi:10.1016/0039-6028(94)90281-X.
- [74] V.L. Popov, J.A.T. Gray, Prandtl-Tomlinson model: History and applications in friction, plasticity, and nanotechnologies, ZAMM J. Appl. Math. Mech. / Zeitschrift Für Angew. Math. Und Mech. 92 (2012) 683–708. doi:10.1002/zamm.201200097.
- [75] J. Frenkel, T. Kontorova, On the theory of plastic deformation and twinning, Izv. Akad.
 Nauk. Ser. Fiz. 1 (1939) 137–149. http://cds.cern.ch/record/431595 (accessed January 3, 2015).
- [76] U. Dehlinger, Zur Theorie der Rekristallisation reiner Metalle, Ann. Phys. 394 (1929)749–793. doi:10.1002/andp.19293940702.
- [77] T. Strunz, F.-J. Elmer, Driven Frenkel-Kontorova model. I. Uniform sliding states and dynamical domains of different particle densities, Phys. Rev. E. 58 (1998) 1601–1611. doi:10.1103/PhysRevE.58.1601.
- [78] F. Czerwinski, Thermochemical Treatment of Metals, INTECH, cap 5, (2012). http://dx.doi.org/10.5772/51566
- [79] D. Pye, Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing, ASM International, 2003. ISBN: 0-87170-791-8
- [80] E. Mittemeijer, M. Somers, Thermochemical surface engineering of steels, 2014. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.

- [81] R. Gruen, Pulse Plasma Treatment: The Innovation for Ion Nitriding, in: Ion Nitriding Proc., ASM International, 1987: pp. 143–147.
- [82] W.L. KOVACS, Conventional SCR fired plasma power suplies vs. pulsed high frequency power suplies, in: Int. Conf. ION NITRIDING/CARBURIZING, ASM International, 1989: pp. 211–218.
- [83] J. REMBGES, W.; LÜHR, Plasma (ion) nitriding and plasma (ion) nitrocarburizing Units,in: Int. Conf. ION NITRIDING/CARBURIZING, ASM International, 1989: pp. 147–156.
- [84] N. Yasavol, F. Mahboubi, The effect of duplex plasma nitriding-oxidizing treatment on the corrosion resistance of AISI 4130 steel, Mater. Des. 38 (2012) 59–63. doi:10.1016/j.matdes.2012.01.047.
- [85] F. Mahboubi, M. Fattah, Duplex treatment of plasma nitriding and plasma oxidation of plain carbon steel, Vacuum. 79 (2005) 1–6. doi:10.1016/j.vacuum.2005.01.002.
- [86] S.T. Oyama, Preparation and catalytic properties of transition metal carbides and nitrides, Catal. Today. 15 (1992) 179–200. doi:10.1016/0920-5861(92)80175-M.
- [87] D. Girardi, Nitretação de grãos de ferro capeados com camadas nanométricas de niquel,
 (2006). https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/88869 (accessed February 2,
 2015).
- [88] A. Suhadi, C.X. Li, T. Bell, Austenitic plasma nitrocarburising of carbon steel in N2–H2 atmosphere with organic vapour additions, Surf. Coatings Technol. 200 (2006) 4397–4405. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.02.206.
- [89] S. Friedrich, V. Schlett, AES Characterization of passive layers on gasoxinitrided steel surfaces after a corrosive attack in a NaCl solution, (n.d.) 141–143.
- [90] E.A. Ochoa, D. Wisnivesky, T. Minea, M. Ganciu, C. Tauziede, P. Chapon, et al.,Microstructure and properties of the compound layer obtained by pulsed plasma nitriding

in steel gears, Surf. Coatings Technol. 203 (2009) 1457–1461. doi:10.1016/j.surfcoat.2008.11.025.

- [91] A.C. Rovani, A.E. Crespi, V. Sonda, F. Cemin, F.G. Echeverrigaray, C.L.G. Amorim, et al., Plasma post-oxidation mechanisms of nitrided ferrous alloys, Surf. Coatings Technol. 205 (2011) 3422–3428.
- [92] D. David, G. Beranger, E.A. Garcia, A study of the diffusion of oxygen in α-titanium oxidized in the temperature range 460°–700°C, J. Electrochem. Soc. 130 (1983) 1423. doi:10.1149/1.2119966.
- [93] J. Kučera, K. Stránský, Diffusion in iron, iron solid solutions and steels, Mater. Sci. Eng.
 52 (1982) 1–38. doi:10.1016/0025-5416(82)90067-2.
- [94] J.W. Park, C.J. Altstetter, The diffusion and solubility of oxygen in solid nickel, Metall. Trans. A. 18 (1987) 43–50. doi:10.1007/BF02646220.
- [95] M. Freislebem, C.M. Menezes, F. Cemin, F.B. Costi, P.A. Ferreira, C. Aguzzoli, et al., Influence of the chemical surface structure on the nanoscale friction in plasma nitrided and post-oxidized ferrous alloy, Appl. Phys. Lett. 105 (2014) 111603.
- [96] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, J. Mater. Res. 7 (1992) 1564–1583. doi:10.1557/JMR.1992.1564.
- [97] S.S. Akhtar, A.F.M. Arif, B.S. Yilbas, Influence of multiple nitriding on the case hardening of H13 tool steel: experimental and numerical investigation, Int. J. Adv. Manuf. Technol. 58 (2012) 57–70. doi:10.1007/s00170-011-3387-2.
- [98] A. Leyland, A. Matthews, On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour, Wear. 246 (2000) 1–11. doi:10.1016/S0043-1648(00)00488-9.

- [99] M.A.H. TOTTEN, G.E., HOWES, Steel Heat Treatment Handbook, 1997.
- [100] E.A. Ochoa, D. Wisnivesky, T. Minea, M. Ganciu, C. Tauziede, P. Chapon, et al.,
 Microstructure and properties of the compound layer obtained by pulsed plasma nitriding in steel gears, Surf. Coatings Technol. 203 (2009) 1457–1461.
 doi:10.1016/j.surfcoat.2008.11.025.
- [101] G. V. Chertihin, L. Andrews, M. Neurock, 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. 100 (1996) 14609–14617. doi:10.1021/jp961423j.
- [102] O.N. Shebanova, P. Lazor, Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe2O4): a new assignment for the vibrational spectrum, J. Solid State Chem. 174 (2003) 424–430.
 doi:10.1016/S0022-4596(03)00294-9.
- [103] B.N.J. Persson, R. Ryberg, Brownian motion and vibrational phase relaxation at surfaces: CO on Ni(111), Phys. Rev. B. 32 (1985) 3586–3596. doi:10.1103/PhysRevB.32.3586.