



UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL

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

**QUÍMICA DE SUPERFÍCIE E ATRITO EM NANOESCALA DO
AÇO-CARBONO AISI 1045 NITRETADO E PÓS-OXIDADO A
PLASMA**

Márcia Freislebem

Caxias do Sul
2014

MÁRCIA FREISLEBEM

**QUÍMICA DE SUPERFÍCIE E ATRITO EM NANOESCALA DO AÇO-
CARBONO AISI 1045 NITRETADO E PÓS-OXIDADO A PLASMA**

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

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa

Caxias do Sul, 7 de Março de 2014.

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

F886q Freislebem, Márcia, 1984-
Química de superfície e atrito em nanoescala do aço-carbono AISI
1045 nitretado e pós-oxidado a plasma / Márcia Freislebem - 2014.
71 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2014.

Apresenta bibliografia.

“Orientação: Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa.”

1. Química de Superfícies. 2. Nitruração. 3. Materiais – Testes. I. Título.

CDU 2.ed.: 544.72

Índice para o catálogo sistemático:

1. Química de Superfícies	544.72
2. Nitruração	66.095.81
3. Materiais – Testes	620.1

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária
Carolina Meirelles Meroni – CRB 10/ 2187

“Química de superfície e atrito em nanoescala do aço-carbono AISI 1045 nitretado e pós-oxidado a plasma”

Márcia Freislebem

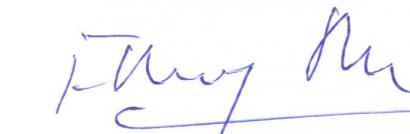
Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento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

Caxias do Sul, 07 de março de 2014.

Banca Examinadora:



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



Prof. Dr. Dr. Fernando Alvarez
Universidade Estadual de Campinas



Profa. Dra. Maria Cristina Moré Farias
Universidade de Caxias do Sul



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



Prof. Dr. Alexandre Viecelli
Universidade de Caxias do Sul

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”

(Arthur Schopenhauer)

Agradecimentos

À Deus, por iluminar meu caminho.

Aos meus pais, Ary e Janete, e minha irmã Édina, pelo apoio e compreensão durante esse período.

Ao Hugo pelo amor, carinho, motivação e incentivo na conclusão desse trabalho. Por estar sempre presente, apesar da distância.

Ao meu orientador Prof. Carlos Figueroa pela oportunidade de desenvolver esse trabalho, pelos ensinamentos e pelo apoio.

Ao Prof. Alexandre Viecelli pelo incentivo e apoio de sempre, especialmente durante o período de estudos na França.

Aos professores e coordenação do PGMat apoio e pelo conhecimento transmitido durante as disciplinas, em especial a Profa. Maria Cristina Moré Farias pelas valiosas discussões sobre tribologia.

A Caren Menezes pelo apoio, pelos momentos de estudo, por estar sempre presente e disposta. Sua contribuição foi de suma importância para a conclusão desse trabalho.

Ao Felipe Cemin, Fernanda Costi, Patrícia Ferreira, Letícia Bim, Catusa de Marco, Luciane Toaldo, Michael Cano, Talita Lopes, Diana Favero, Suelen Fagundes e Matias Scherer pela contribuição para esse trabalho, além dos momentos de estudo, descontração e amizade.

Aos amigos Gustavo Lain e Marcelo Antunes pelo companheirismo, conversas, apoio e momentos de descontração.

A secretária do PGMat Margarida Henz Borges pela atenção e amizade de todos os dias.

Aos colegas de mestrado e do PGMat pelo companheiro de todos os dias.

Enfim, a todos que estiveram presentes e de alguma forma contribuíram para a conclusão desse trabalho, muito obrigada!

Sumário

CAPÍTULO I.....	14
Introdução	14
1.1 GENERALIDADES.....	14
1.2 TRIBOLOGIA: CONCEITOS FUNDAMENTAIS	17
1.2.1 Força e coeficiente de atrito.....	18
1.2.2 Mecânica de contato	21
1.2.3 Deformação plástica	23
1.2.4 Tribologia de revestimentos	24
1.2.5 Aspectos físicos e químicos do atrito em nanoescala.....	25
1.3 FUNCIONALIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES: TRATAMENTOS A PLASMA.....	29
1.3.1 Nitretação a plasma.....	31
1.3.2 Oxidação a plasma	32
CAPÍTULO II.....	35
Métodos e técnicas	35
2.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	35
2.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	35
2.1.2 Difração de raios X (DRX).....	36
2.1.3 Espectroscopia de emissão óptica de descarga luminescente (GD-OES)	37
2.1.4 Nanoindentação	38
2.1.5 Deslizamento Unidirecional com o Nanotest-600	40
2.2 MÉTODOS	42
2.2.1 Preparação de amostras.....	42
2.2.2 Primeira etapa de tratamento: nitretação a plasma	43
2.2.3 Segunda etapa de tratamento: oxidação a plasma.....	44
2.2.4 Caracterização da camada modificada.....	45
CAPÍTULO III	47

Resultados e Discussões	47
3.1 Morfologia e microestrutura das camadas modificadas e do substrato	47
3.2 Perfil qualitativo de composição química das camadas modificadas	49
3.3 Estrutura cristalina das camadas modificadas	50
3.4 Propriedades e características das camadas modificadas	52
3.4.1 Espessura da camada oxidada	52
3.4.2 Propriedades mecânicas das camadas: dureza e módulo de elasticidade	53
3.4.3 Índice de plasticidade	55
3.4.4 Comportamento do coeficiente de atrito (CoF)	57
3.4.5 Análise do atrito nas amostras TO0' e TO1'	60
CAPÍTULO IV	66
Conclusões	66
CAPÍTULO V	67
Referências Bibliográficas	67

Lista de Figuras

Figura 1 – Escalas da tribologia em função da evolução no tempo (12).	16
Figura 2 – Representação de um tribosistema (20).	17
Figura 3 – Representação esquemática dos modelos de Frenkel-Kontorova à esquerda e de Prandtl e Tomlinson à direita (17).	19
Figura 4 – Representação esquemática dos efeitos da pressão de contato no coeficiente de atrito (29).	21
Figura 5 – Exemplo de perfis superficiais obtidos por diferentes métodos de medição, sendo P-V a distribuição pico-vale e β^* a correlação de comprimento (31).	22
Figura 6 – Área de asperezas em contato entre duas superfícies rugosas (29).	23
Figura 7 – Propriedades dos materiais que influenciam o coeficiente de atrito em peças revestidas (12).	24
Figura 8 – Representação esquemática do atrito fonônico (42).	26
Figura 9 – Representação esquemática da interface de atrito para átomos de hidrogênio e deutério (11).	27
Figura 10 – Esquema ilustrativo do modelo cristalino químico baseado no potencial iônico (44).	29
Figura 11 – Correlação entre o potencial iônico e o coeficiente de atrito de vários óxidos (44).	29
Figura 12 – Esquema das regiões característica do plasma (46).	30
Figura 13 – Representação esquemática do processo de implantação e difusão de nitrogênio durante a nitretação a plasma (52).	32
Figura 14 – Modelo estrutural e estrutura cristalina da magnetita (56).	33
Figura 15 – Modelo estrutural e estrutura cristalina da hematita (56).	34
Figura 16 – Imagem de MEV (modo SE) para amostra de aço AISI 1045 nitretado durante 5 horas (58).	36
Figura 17 – Esquema ilustrativo da difração de raios X (60).	37
Figura 18 – Esquema ilustrativo da fonte do GD-OES e fenômenos que ocorrem durante o ensaio (64).	38
Figura 19 – Curvas típicas de carregamento e descarregamento para o ensaio de nanodureza (66). Onde: P_{max} é a carga máxima de indentação, h_c é a profundidade do contato com a amostra sob a aplicação de carga, h_{max} é o deslocamento do indentador na carga máxima,	

h_f é a profundidade final da impressão de contato após descarregamento e S é a rigidez inicial de contato no descarregamento (66).	39
Figura 20 – Representação esquemática da indentação de uma superfície (65).	39
Figura 21 – Representação esquemática do equipamento utilizado para o teste de deslizamento unidirecional (22).	41
Figura 22 – Representação esquemática do ensaio de deslizamento unidirecional na superfície do material (12).	42
Figura 23 – Equipamento de nitretação e oxidação a plasma do LESST.	43
Figura 24 – Representação gráfica do ensaio de deslizamento unidirecional.	46
Figura 25 – Imagens de MEV em seção transversal para (a) Amostra TO1' e (b) Amostra TO30'	48
Figura 26 – Perfis qualitativos de (a) N e (b) O em função da profundidade obtidos por GD-OES.	49
Figura 27 – Combinação entre os perfis de N e O para as amostras TO0' e TO1'.	50
Figura 28 – Difrátograma em ângulo rasante para as amostras nitretadas e oxidadas com diferentes tempos.	51
Figura 29 – Espessura da camada oxidada em função dos diferentes tempos de oxidação. Ajuste através de $y = 0,19 \times 0,39$	52
Figura 30 – Dureza em função da profundidade para as amostras TO0' e TO30'.	53
Figura 31 – Dureza medida a 100 nm de profundidade da superfície em função do tempo de oxidação.	54
Figura 32 – Módulo de elasticidade reduzido (E'), medido a 100 nm de profundidade da superfície, em função do tempo de oxidação.	55
Figura 33 – Índice de plasticidade em função do tempo de oxidação calculado segundo o modelo GW.	56
Figura 34 – Imagem obtida por MEV da superfície da amostra TO20', mostrando as cinco trilhas de 680 μm formadas pelo teste de deslizamento unidirecional com carga de 80 mN.	57
Figura 35 – Coeficiente de atrito (CoF) em função das cargas aplicadas para as amostras somente nitretada e pós-oxidadas por 1 min e por 20 min.	58
Figura 36 – Profundidade de indentação em função da carga.	58
Figura 37 – CoF em função de R_q	59
Figura 38 – CoF em função da carga aplicada para as amostras TO0' e TO1'. Dados medidos com o sensor 1.	60

Figura 39 – CoF em função da carga aplicada para as amostras TO0' e TO1'. Dados medidos com o sensor 2.....	61
Figura 40 – Atrito da amostra TO0' e da TO1' (FFexNy/FFe304) em função da carga aplicada para as medições realizadas com os sensores 1 e 2.	63
Figura 41 – Representação esquemática do modelo proposto para (a) a camada nitretada e (b) a camada oxidada.	65

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Composição química do aço carbono AISI 1045.....	42
Tabela 2 – Parâmetros para a etapa de nitretação a plasma.	43
Tabela 3 – Parâmetros para a etapa de oxidação a plasma.	44
Tabela 4 – Duração da etapa de oxidação.....	44
Tabela 5 – Espessura da camada oxidada nas diferentes amostras.....	48
Tabela 6 – Propriedades aplicadas para o cálculo do índice de plasticidade.....	56

Resumo

Este trabalho apresenta uma interpretação química quantitativa do atrito nas camadas mais externas do aço AISI 1045 nitretado e pós-oxidado com diferentes tempos de oxidação (0, 1, 5, 10, 20 e 30 min). A caracterização da morfologia, microestrutura, espessura e composição química qualitativa das camadas nitretadas e pós-oxidadas foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GD-OES). A estrutura cristalina presente nas camadas mais superficiais das amostras foi identificada por difração de raios X (DRX), empregando ângulo rasante. Na camada nitretada, as amostras apresentam as fases de nitretos γ' -Fe₄N e ϵ -Fe₂₋₃N, enquanto que na camada oxidada há uma combinação das fases α -Fe₂O₃ e Fe₃O₄ ou somente a fase Fe₃O₄ (amostra pós-oxidada por 1 min). A nanodureza foi obtida através de indentações de baixa penetração (até 200 nm). O módulo de elasticidade reduzido, a rugosidade superficial e o coeficiente de atrito (CoF) foram obtidos por ensaios de deslizamento unidirecional, utilizando o equipamento nanoindentador Nanotest-600 da MicroMaterials. O regime de deformação provocado por esses ensaios foi identificado através do cálculo do índice de plasticidade (Ψ). As amostras apenas nitretada e a pós-oxidada durante 1 min apresentaram resultados constantes, dentro do erro experimental e da faixa de profundidade analisada (entre 100 e 200 nm), das propriedades tais como dureza, módulo elástico reduzido, rugosidade e índice de plasticidade, porém com coeficientes de atrito (CoF) diferentes. Desta forma, a evolução do CoF em função da química da superfície pode ser avaliada sem a influência de mudanças nas propriedades mecânicas mais importantes, que determinam o CoF. Esses resultados experimentais podem ser explicados usando um modelo baseado na origem fonônica do atrito, que depende da frequência vibracional característica das camadas mais externas do material. O modelo apresenta boa concordância com os resultados experimentais, com uma diferença de 3% entre teoria e prática.

Palavras-chave: nitretação, oxidação, nanotribologia, atrito fonônico, química da superfície

Abstract

This work presents a quantitative chemical interpretation of friction for the most external layers of AISI 1045 steel previously nitrided and post-oxidized during 0, 1, 5, 10, 20 and 30 min. The characterization of morphology, microstructure, thickness and qualitative chemical composition of nitrided and post-oxidized layers was performed by scanning electronic microscopy (SEM) and glow discharge optical emission spectroscopy (GD-OES) analysis. The superficial crystalline structure was identified by grazing incident X-ray diffraction. The nitrided layer presented γ' -Fe₄N and ϵ -Fe₂₋₃N phases, while the post-oxidized layer presented α -Fe₂O₃ and Fe₃O₄ phases or just Fe₃O₄ phase (1 min post-oxidized sample). The nanohardness was determined by low depth indentations (until 200 nm). The reduced elastic modulus, the surface roughness and the coefficient of friction (CoF) were determined by unidirectional sliding tests, using a MicroMaterials Nanotest-600 nanoindenter. The deformation regime was identified through the plasticity index (Ψ). Nitrided only and 1 min post-oxidized samples showed constant results, considering the experimental error and the analyzed depth range (from 100 to 200 nm), for hardness, reduced elastic modulus, surface roughness and plasticity index, but different CoF. Therefore, the evolution of CoF as a function of the surface chemistry can be assessed without any influence from the change of the most important mechanical properties that determine the CoF. These experimental results can be explained using a phononic model relying on the characteristic vibrational frequency of the most external layers of the material. The model shows a reasonable agreement with the experimental results, with a difference of 3% between theoretical and practical results.

Key words: nitriding, post-oxidizing, nanotribology, phononic friction, surface chemistry

Introdução

1.1 Generalidades

A eficiência energética é um tema de crescente interesse econômico e ambiental, sendo o foco de numerosas pesquisas (1–4). Geralmente, os dispositivos mecânicos apresentam perdas energéticas e materiais, devidas ao desgaste e atrito associados ao seu uso (5). Segundo estimativas, os custos relacionados a aspectos tribológicos nos Estados Unidos, por exemplo, equivalem à 4-6% do Produto Interno Bruto desse país (6,7). Economicamente, essas perdas poderiam representar o valor de \$ 200 bilhões em 1974 e aproximadamente \$ 800 bilhões em 2010 (8,9).

Por outro lado, as superfícies de diversas peças mecânicas podem ser funcionalizadas, utilizando, por exemplo, tratamentos a plasma. Essas técnicas promovem modificações físico-químicas que melhoram as propriedades da superfície, tais como resistência mecânica e estabilidade química (10), podendo também reduzir o atrito, e portanto, contribuir para uma maior eficiência energética e durabilidade do material (11).

Além disso, há uma crescente necessidade das sociedades industrializadas em reduzir e controlar o atrito e o desgaste por diversos motivos, como, estender a vida útil de equipamentos e sistemas mecânicos, fazer com que motores e dispositivos se tornem mais eficientes, desenvolver produtos novos, conservar e economizar recursos materiais já escassos (12). Historicamente, esses objetivos eram atingidos mudando o projeto, selecionando diferentes materiais ou utilizando técnicas de lubrificação, porém recentemente, têm-se usado outra abordagem para o controle do atrito e do desgaste: o uso de tratamento de superfícies e de revestimentos, que geram novas características e propriedades nas superfícies. Tal fato mostra também que a superfície é uma parte de extrema importância na engenharia de componentes, pois é ali que a maioria das falhas se origina, podendo ser oriundas de desgaste, fadiga ou corrosão. Portanto, a superfície tem uma influência dominante no custo da vida útil e do desempenho de componentes sendo de suma importância compreender os eventos relacionados a ela (12).

Os tratamentos duplex, como a nitretação e oxidação a plasma são utilizados em

substituição a outros processos (por exemplo a eletrodeposição de cromo duro) devido a eficiência da técnica e principalmente por não gerarem resíduos tóxicos no tratamentos de ligas metálicas (10). A nitretação a plasma propicia a formação de uma camada, geralmente constituída pelas fases γ -Fe₄N e ϵ -Fe₂₋₃N em ligas ferrosas, que aumentam a dureza em relação ao substrato, melhoram propriedades como a resistência ao desgaste e a corrosão de várias ligas metálicas (13,14). Adicionalmente, a esse tratamento pode ser aplicada a oxidação, que diversifica e melhora as propriedades da superfície nitretada. Nesse processo, uma camada de óxidos fina e compacta é formada em ligas ferrosas, podendo ser constituída por FeO, Fe₂O₃, e Fe₃O₄ individualmente ou por uma combinação desses óxidos. Esse processo pode melhorar a resistência à corrosão e reduzir o coeficiente de atrito (13,15,16).

A tribologia estuda o atrito, desgaste e lubrificação de superfícies interagindo em movimento relativo (5) e pode ser dividida em diferente escalas, conforme mostrado na Figura 1. O atrito em macroescala foi foco de pesquisas no começo do século passado, quando foram investigados aspectos relacionados ao contato entre engrenagens e rolamentos. Subsequentemente, em microescala, o atrito foi investigado no contato das asperezas, sendo introduzido por Bowden e Tabor (1950), que estudaram o atrito, desgaste e adesão que ocorrem nos picos da topografia das superfícies. Constituem fenômenos importantes na escala micrométrica: a fratura, as deformações plástica e elástica, a formação de partículas de desgaste e os efeitos de topografia. Finalmente, a nanotribologia passou a ser investigada a partir dos anos 90 e estuda a interação entre moléculas e átomos, através dos efeitos da força de van der Waals, da composição química, da estrutura cristalina dos materiais e ainda de propriedades de transporte tais como a condutividade térmica e elétrica (12). E ainda há os estudos que mencionam o atrito gerado por fônons e elétrons, constituindo assim os chamados atrito fonônico e o atrito eletrônico. O primeiro ocorre quando átomos próximos a uma superfície são colocados em movimento pela ação de deslizamento dos átomos da superfície em oposta, produzindo ondas de vibração sonora que são conhecidas como fônons. Já o atrito dito eletrônico constitui outro tipo de mecanismo de dissipação que surge em materiais eletricamente condutivos. Em ambos os casos, a energia cinética associada com o deslizamento na interface é transformada em calor (17).

O atrito constitui uma importante propriedade tribológica e pode ser definido classicamente como a resistência ao movimento que é observada quando, a partir de dois

corpos em contato, um deles se move tangencialmente sobre outro (12,18). Para o entendimento desse fenômeno, é fundamental conhecer os mecanismos e a dinâmica de interação entre esses contatos e, ainda, a influência da atmosfera circundante.

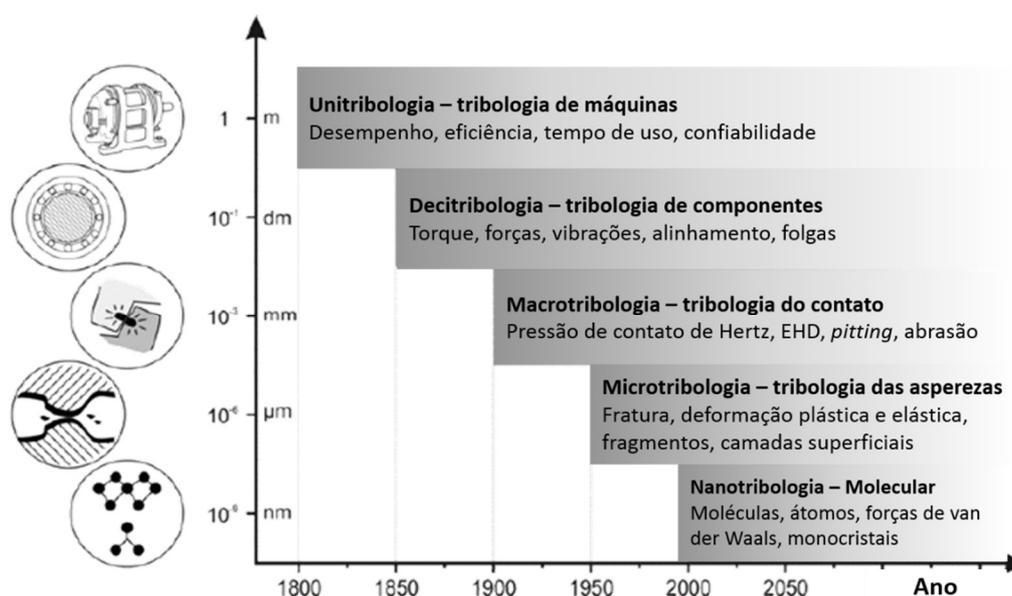


Figura 1 – Escalas da tribologia em função da evolução no tempo (12).

Embora haja conhecimento teórico e prático sobre muitos aspectos macro e microscópicos do atrito, os nanoscópicos ainda não estão completamente entendidos. Tampouco foi identificado um estudo envolvendo a interpretação química em profundidade, constituindo assim, parte da fronteira do conhecimento atual. O estudo dos aspectos nanoscópicos pode fornecer correlações entre o atrito e a composição química do material (19). Desta forma, o entendimento dessas características nanotribológicas podem gerar novos parâmetros de avaliação na escolha de materiais e/ou processos de tratamento superficiais visando uma maior eficiência energética, devida ao menor atrito.

Este trabalho tem por objetivo avaliar o efeito da química de superfície no comportamento do atrito nas camadas mais externas (até 200 nm) do aço AISI 1045 nitretado e oxidado a plasma. Empregando análises em micro e nanoescala, propõe-se a aplicação de um modelo baseado no atrito fonônico para avaliação dos resultados obtidos. Para tanto, foram produzidas amostras tratadas por nitretação seguida de oxidação a plasma, variando o tempo do último processo. A composição química, a estrutura cristalina, a morfologia, as propriedades mecânicas e o coeficiente de atrito foram avaliados por

ensaios de nanoindentação e de deslizamento unidirecional, espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GD-OES), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX).

1.2 Tribologia: conceitos fundamentais

A tribologia pode ser definida como a ciência e tecnologia de superfícies interagindo entre si em movimento relativo (20), logo abrange o estudo do atrito, do desgaste e da lubrificação (21).

Atrito e desgaste não são propriedades intrínsecas dos materiais, mas sim características de um sistema tribológico ou tribosistema. O atrito pode ser considerado a resposta do sistema através de uma força de reação (12), e pode ser definido como a resistência ao movimento que aumenta devido a interações dos sólidos na área real de contato, constituindo uma causa de dissipação de energia e de material. O desgaste pode ser definido como a perda progressiva de material de uma superfície por um corpo sólido, devido a ação mecânica. De forma geral, o desgaste pode ser classificado em quatro grupos: adesivo, abrasivo, triboquímico reacional e fadiga superficial (20).

A estrutura do tribosistema é determinada pelos elementos que o constituem, suas propriedades e a interação entre elas. Geralmente o tribosistema é constituído por quatro elementos: o corpo sólido, o contracorpo, o elemento interfacial e o meio ambiente. A Figura 2 apresenta uma forma simplificada de um tribosistema geral.

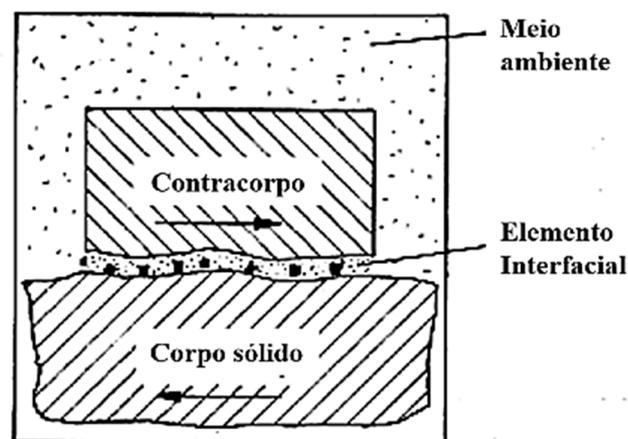


Figura 2 – Representação de um tribosistema (20).

1.2.1 Força e coeficiente de atrito

A força conhecida como atrito pode ser definida como a resistência encontrada por um corpo para mover outro corpo (21) ou ainda como a dissipação de energia entre dois corpos deslizando entre si (5). Os corpos mencionados podem se tratar de dois sólidos (atrito sólido), um gás e um sólido (atrito aerodinâmico), ou um líquido e um sólido (atrito líquido). O atrito ainda pode ser devido ao processo de dissipação interna em um corpo (atrito interno) (18).

Leonardo da Vinci foi o primeiro a descrever as leis de atrito. Duzentos anos mais tarde, em 1699, Amontons reformulou essas leis que são denominadas as leis de atrito ou simplesmente leis de Amontons, que são válidas até hoje. Essas leis definem:

1) a força de atrito (F) entre dois corpos é linearmente proporcional a carga normal aplicada (N), conforme a expressão $F = \mu N$;

2) a força de atrito é independente da área de contato aparente;

Às definições anteriores é adicionada uma terceira lei, atribuída à Coulomb (1785):

3) a força de atrito é independente da velocidade de deslizamento (5, 21–23).

Dentre as teorias clássicas também destaca-se o trabalho de Bowden e Tabor. Esse modelo envolve atrito no deslizamento e assume que a força de atrito apresenta duas contribuições: uma força de adesão desenvolvida na área real de contato entre as superfícies (junções das asperezas) e uma força de deformação necessária para provocar o sulcamento das asperezas (21).

Além do modelo citado acima, outros autores estudaram o atrito a níveis moleculares ou em nanoescala, nos quais é considerada a contribuição dos fenômenos de transporte de calor e dos fônons. O atrito fonônico ocorre quando os átomos da superfície são deslocados através da ação de deslizamento dos átomos da superfície oposta, produzindo vibrações coletivas – os fônons. A energia vibracional dos fônons é geralmente dissipada em forma de calor e, o processo microscópico se manifesta através do atrito (17).

Os primeiros modelos aplicados ao atrito fonônico foram propostos nos anos 20 por Prandtl e Tomlinson (24), e alguns anos mais tarde por Frenkel e Kontorova (17). Ambos estão representados na Figura 3.

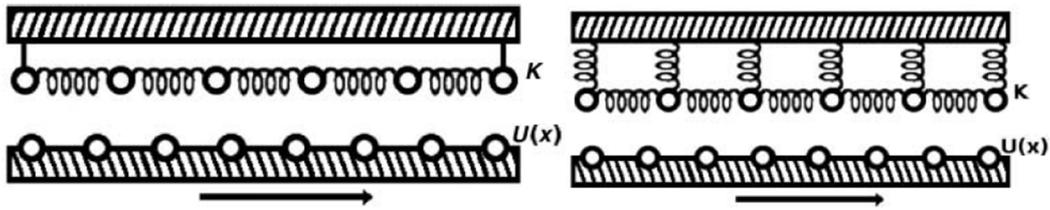


Figura 3 – Representação esquemática dos modelos de Frenkel-Kontorova à esquerda e de Prandtl e Tomlinson à direita (17).

O modelo em duas dimensões do oscilador independente de Prandtl e Tomlinson, consiste de dois sólidos que são mantidos a uma distância fixa, com o sólido superior sendo movido em relação ao sólido inferior. Apenas os átomos da superfície superior se movem. Esses átomos são conectados com os restantes no sólido superior por molas que são representação de ligações químicas no material. Eles são colocados em movimento pelo deslizamento do potencial periódico na superfície inferior e a dissipação de energia ocorre permitindo que as molas percam energia para o sólido superior (17).

O modelo Frenkel-Kontorova, como o modelo do oscilador independente, permite o movimento dos átomos da superfície em um dos sólidos deslizando, com o sólido oposto representado por uma potencial periódico fixo. Como no modelo do oscilador independente, o grau de comensurabilidade entre as suas superfícies tem um grande impacto no atrito observado. Os átomos no sólido superior são conectados com molas com seus vizinhos, logo não se trata de um modelo independente, porém as molas não conectam eles verticalmente com o sólido superior, como no modelo precedente. As barras verticais conectando os átomos representam a habilidade de uma força externa ser aplicada para uma camada de átomos e permitir o deslizamento (17).

Atualmente, outros autores estudam o atrito de origem fonônica, como Cannara *et al* (11), que baseando-se no atrito atômico, propuseram um modelo que leva em conta a frequência vibracional dos átomos e sua massa. Persson *et al* (25) estudaram diversos aspectos do atrito fonônico e mais recentemente Krim (17) descreveu diversos mecanismos de dissipação de energia envolvidos no atrito tanto em termos fonônicos, quanto em termos eletrônicos.

A magnitude do atrito é geralmente expressa através do coeficiente de atrito (μ ou CoF), que é força tangencial (F) dividida pela carga normal no contato (N) (26).

$$\mu = \frac{F}{N}$$

O coeficiente de atrito pode variar de aproximadamente 0,001 para um contato por rolamento com uma carga leve e até 10 para metais limpos deslizando contra eles mesmos no vácuo. No entanto, para a maioria dos materiais deslizando no ar, o valor de μ está normalmente entre 0,1 e 1 (21).

Contudo, as medições em micro/nanoescala apresentam valores mais baixos de μ que para medições em macroescala (26). Tal fato pode ser atribuído a diferentes fatores, entre eles destacam-se:

- Em micro/nanoescala a pressão de contato geralmente não excede a dureza do material;
- O uso de áreas de contato pequenas e cargas baixas faz com que a dureza e o módulo de elasticidade sejam mais elevados do que em macroescala (27);
- A pequena área de contato aparente reduz o número de partículas aprisionadas na interface, minimizando a contribuição do sulcamento para a força de atrito;
- A dependência do raio da ponta utilizada no deslizamento. Com o aumento do raio, observa-se o aumento do μ (19,26).

O comportamento do coeficiente de atrito em relação a carga aplicada também apresenta uma tendência característica para materiais metálicos. Quando são aplicadas cargas baixas, o coeficiente de atrito pode ser governado pelos óxidos da superfície e, conseqüentemente, apresentar valores relativamente baixos (21,28). Com pressões de contato mais altas, ocorre a ruptura do filme de óxido e sulcamento, o que aumenta o coeficiente de atrito. No entanto, sob pressões de contato muito elevadas, o atrito tende a diminuir devido à tensão hidrostática, que aumenta a plasticidade (29). Esse comportamento está representado na Figura 4.

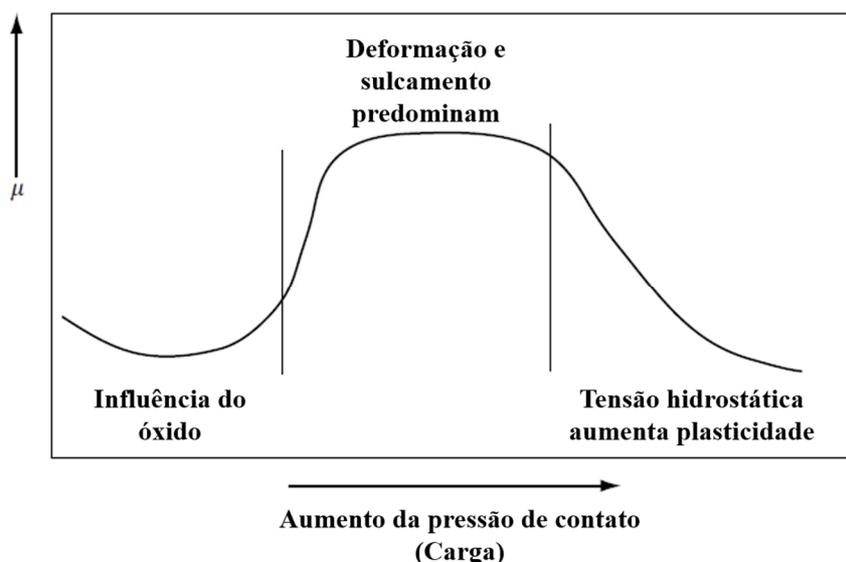


Figura 4 – Representação esquemática dos efeitos da pressão de contato no coeficiente de atrito (29).

Apesar de haver evidências experimentais sobre a redução do coeficiente de atrito pelos óxidos presentes na superfície do material, não foi identificado um modelo que interprete o comportamento específico do óxido, que por sua vez, não constitui apenas uma barreira física, mas também suas propriedades podem influenciar o atrito.

Por fim, o atrito em corpos metálicos não lubrificados é afetado por diversas variáveis do tribosistema, sendo impossível estabelecer um valor fixo para o coeficiente de atrito no deslizamento (29).

1.2.2 Mecânica de contato

As superfícies dos metais, mesmo sendo altamente polidas, apresentam irregularidades que caracterizam sua topografia. Utilizando métodos como a perfilometria ótica ou de contato, a microscopia de força atômica (AFM), entre outros, é possível determinar a rugosidade superficial da amostra, que pode ser definida como a distribuição de picos e vales que estão dispostos em uma superfície (30).

Na Figura 5 é possível observar os perfis superficiais referentes à mesma amostra, porém medidos por técnicas diferentes. Assim é possível verificar que a rugosidade também depende da resolução do equipamento empregado.

A rugosidade pode ser então mensurada por parâmetros estatísticos, sendo que os de altura são comumente empregados, como é o caso da rugosidade média aritmética (R_a), a rugosidade quadrada média (R_q), altura máxima (R_p) dos picos, entre outros.

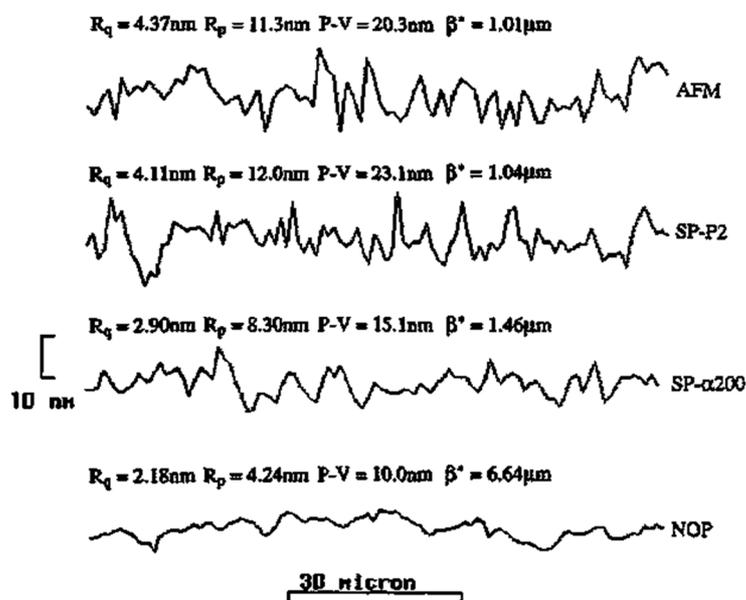


Figura 5 – Exemplo de perfis superficiais obtidos por diferentes métodos de medição, sendo P-V a distribuição pico-vale e β^* a correlação de comprimento (31).

Os picos mais elevados das superfícies rugosas são chamados asperezas. Quando dois corpos sólidos são pressionados entre si, o resultado da deformação das asperezas em contato constitui a área real. A Figura 6 mostra as diferentes áreas de asperezas em contato, sendo que a área de contato real estática é representada por formas esféricas e durante o deslizamento por formas alongadas. A relação entre a área real de contato e a carga é importante, já que influencia o atrito e o desgaste (5,12).

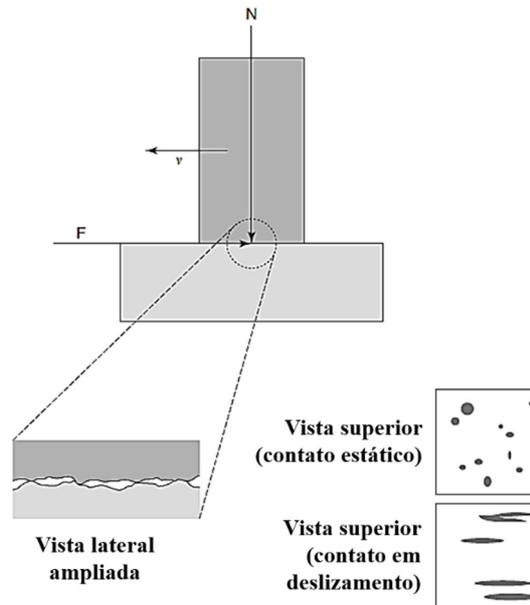


Figura 6 – Área de asperezas em contato entre duas superfícies rugosas (29).

1.2.3 Deformação plástica

Para a modelagem do fenômeno de atrito é necessário conhecer os mecanismos de dissipação de energia envolvidos nesse processo. Para metais, esse mecanismo é, geralmente, a deformação plástica (21).

A deformação plástica que ocorre durante o contato por deslizamento, depende da topografia da superfície e das propriedades do material e é, então, definida pelo índice de plasticidade (Ψ). Alguns autores como Greenwood e Williamson (GW) (32), Whitehouse e Archard (33,34) e Bower e Johnson (35–37), entre outros, propuseram modelos para o cálculo desse índice.

O modelo estatístico de GW é utilizado para uma combinação de contatos plásticos e elásticos entre superfícies rugosas. Esse modelo considera as asperezas com raio de curvatura uniforme e a distribuição das alturas dos picos seguindo uma gaussiana sobre o plano médio (31). Uma superfície com distribuição gaussiana de alturas pode ser caracterizada por dois parâmetros: o desvio padrão das alturas da superfície (σ ou R_q ou rms) e pela relação de comprimento (β^*). Assim, o Ψ pode ser determinado através da equação (1):

$$\Psi = \left(\frac{E'}{H}\right) \left(\frac{\sigma^*}{r}\right)^{0,5} \quad (1)$$

sendo E' o módulo de Young reduzido (ou módulo de elasticidade reduzido), H a dureza da superfície, σ^* o desvio padrão da distribuição das alturas das asperezas (picos) da superfície e r o raio das asperezas, que é considerado constante (5,32). De acordo com Greenwood e Williamson, índices de plasticidade inferiores a 0,6 correspondem a deformação elástica, índices maiores que 1 correspondem a deformação plástica e para valores entre 0,6 e 1, há incertezas sobre o regime de deformação (32).

1.2.4 Tribologia de revestimentos

O atrito de superfícies revestidas ou funcionalizadas é influenciado pelas propriedades de cada material (12). A Figura 7 mostra essas propriedades e sua localização (superfície, interface e substrato), sendo que, apesar de se tratarem de propriedades macroscópicas, é possível interpretá-las sob o ponto de vista nanoscópico.

Enquanto a resistência ao cisalhamento está vinculada às forças de atração e repulsão existentes no sistema corpo-contracorpo-atmosfera, a tenacidade à fratura está relacionada à quebra de ligações interatômicas e/ou químicas e por tanto, a um mecanismo de deformação plástica. Além disso, a dureza está associada à resistência localizada a deformação plástica por penetração (esforço normal compressivo) e, por conseguinte, os mecanismos de dissipação estão vinculados a contribuições plásticas e elásticas. Por fim, o módulo elástico está ligado à deformação elástica do material, que depende da rigidez das ligações químicas intervenientes.

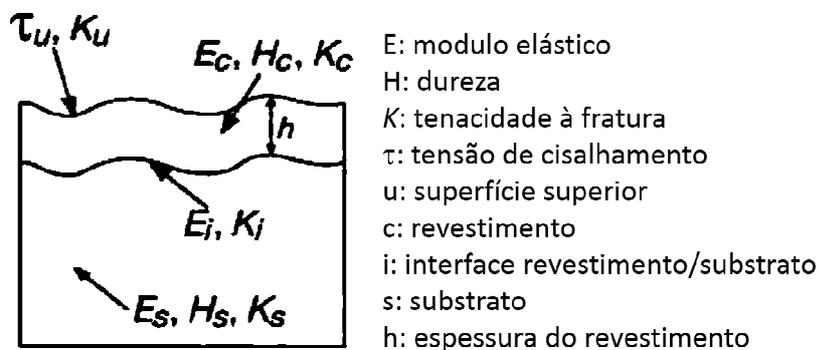


Figura 7 – Propriedades dos materiais que influenciam o coeficiente de atrito em peças revestidas (12).

Segundo Holmberg *et al* (12), o atrito e o desgaste são governados pelo cisalhamento que ocorre na superfície e na camada superficial deformada, pelo comportamento elástico, plástico e a fratura. Adicionalmente, a degradação da superfície pode surgir devido a processos triboquímicos e de fadiga. Portanto, os parâmetros mais relevantes do material são o módulo elástico, a dureza, a tensão de cisalhamento e a tenacidade a fratura na superfície, no revestimento, na interface revestimento/substrato e no substrato abaixo do revestimento, conforme mostrado na Figura 7.

Considerando as condições em que uma esfera desliza sobre uma superfície revestida, idealmente lisa, contendo materiais homogêneos e sem contaminação ou partículas/fragmentos de desgaste envolvidos, tem-se:

- Atrito adesivo: é dominado pelo cisalhamento entre as superfícies interagindo. Portanto $\mu_a = f(\tau_u)$;
- Atrito de sulcamento: é dominado pelo comportamento elástico e plástico do revestimento e do substrato. Portanto $\mu_p = f(E_c, H_c, E_s, H_s, h)$;
- Atrito de histerese: é principalmente dominado pelas propriedades elásticas do substrato e também pelas do revestimento. Portanto $\mu_h = f(E_s, E_c, h)$.

O atrito após tratamentos superficiais a plasma foi estudado por alguns autores. Luvison *et al* (38) investigaram o atrito em nanoescala para o aço AISI 1045, nitretado e pós-oxidado, variando a quantidade de hidrogênio no último processo. Foram observados coeficientes de atrito menores para as condições que geraram a fase magnetita. Filla *et al* (39) analisaram o atrito em nanoescala para filmes finos de Si_3N_4 , parcialmente oxidados, demonstrando que a presença da camada oxidada formada pelo último processo reduziu o μ na superfície do material. Alsarani *et al* (40) estudaram o atrito no aço AISI 5140, nitretado e pós-oxidado, para diferentes tempos de oxidação, demonstrando a redução do atrito com o aumento do tempo de oxidação.

1.2.5 Aspectos físicos e químicos do atrito em nanoescala

O estudo e o entendimento sobre as origens do atrito em escala atômica resultam da análise da relação entre as leis de atrito comumente utilizadas em macro/microescala com os aspectos físicos e químicos que regem a matéria em nanoescala. Alguns estudos (11,17,25,41) apontam que o atrito surge dos fônons, modos de vibração quantizados, quando os átomos de uma superfície são colocados em movimento pela ação de

deslizamento dos átomos na superfície oposta (41). Assim, as vibrações da rede cristalina são produzidas quando a energia mecânica necessária para deslizar uma superfície sobre a outra é convertida em energia sonora, a qual é eventualmente transformada em calor (12).

A Figura 8 mostra uma representação esquemática do atrito atômico. Observa-se que uma camada sólida que apresenta a espessura de um átomo (vide Figura 8(a)) desliza mais facilmente sobre uma superfície sólida que uma camada equivalente líquida. Isso ocorre porque em sólidos os átomos estão mais fortemente ligados que em líquidos. Além disso, a níveis atômicos (vide Figura 8(b)), uma camada dupla de átomos é mais rígida para o deslizamento sobre uma superfície sólida que uma monocamada, pois duas camadas de átomos empurram uma a outra, produzindo calor. Ao passo que há mais calor, também é gerado mais atrito e isso significa que há também mais esforço para deslizar uma camada dupla de átomos (12,42).

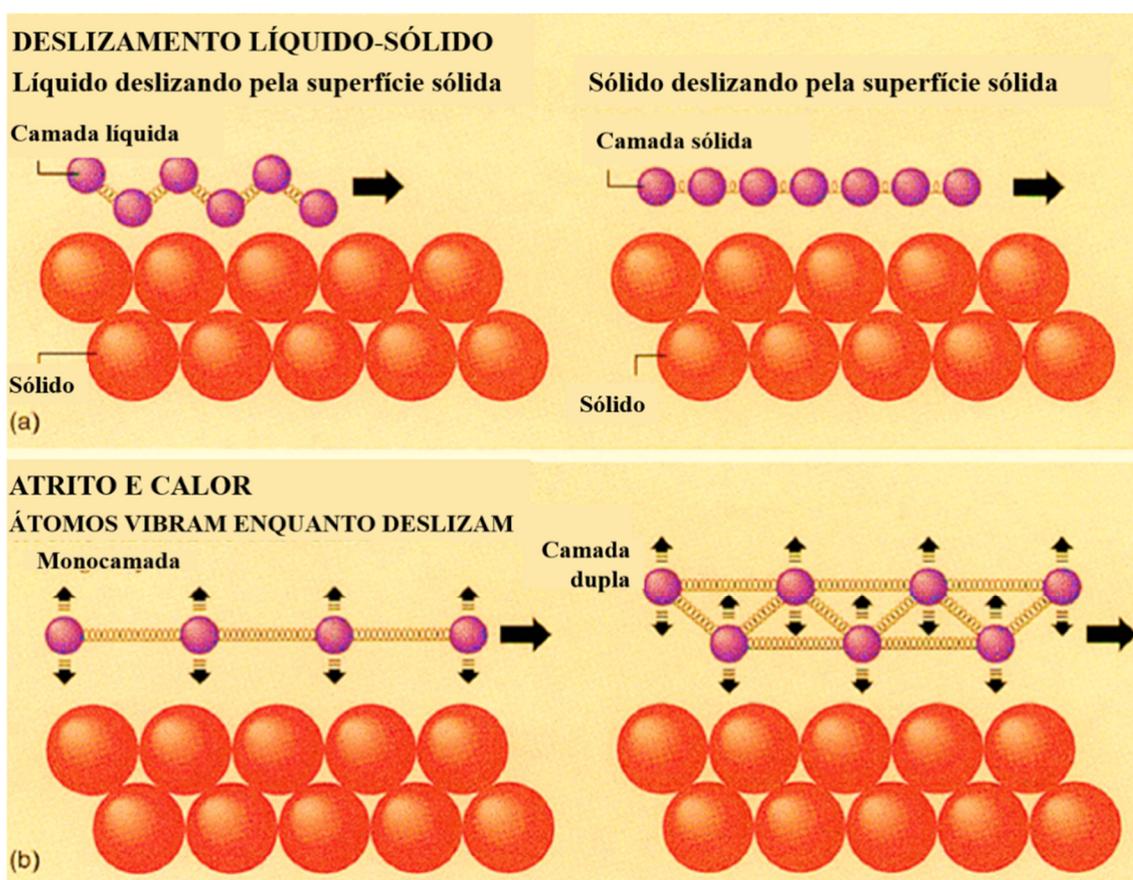


Figura 8 – Representação esquemática do atrito fonônico (42).

Segundo o modelo proposto por Cannara *et al* (11), o atrito converte a energia cinética translacional em energia vibracional. Dessa forma o deslizamento entre dois

corpos gera calor, sendo que esse fenômeno ocorre mesmo em ausência de desgaste. Baseado em teorias de dissipação atômica, sabe-se que parte da energia translacional da ponta que desliza na superfície pode ser convertida em vibrações da rede cristalina ou em transportadores de elétrons. Portanto, com base no modelo de dissipação fonônica de Pearson⁸, que considerada apenas a contribuição dos fônons, os autores demonstraram experimentalmente que o atrito depende da massa do adsorbato e da frequência de vibração dos átomos envolvidos. Os experimentos foram realizados com base em recobrimentos de substratos com hidrogênio (H) e deutério (D).

Assim, átomos mais leves vibram em uma frequência maior, logo a dissipação de energia deveria ser mais rápida e portanto o atrito deveria ser maior em átomos leves do que em átomos pesados. Em outras palavras, a cinética ou velocidade de dissipação de energia depende da frequência de vibração dos átomos na rede cristalina. A Figura 9 mostra os adsorbatos (H e D) vibrando e colidindo, sendo que a energia cinética dissipativa da ponta em movimento a uma determinada velocidade depende da frequência vibracional do adsorbato e portanto, da sua massa.

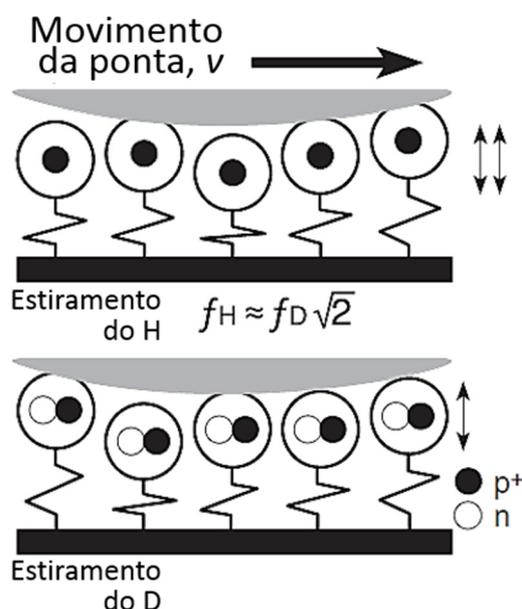


Figura 9 – Representação esquemática da interface de atrito para átomos de hidrogênio e deutério (11).

Segundo o modelo de Cannara *et al* (11), a força de amortecimento vibracional de um adsorbato ($F_{f,vib}^{atom}$) é expressa através da equação (2):

$$F_{f,vib}^{atom} = -m_{tip}\eta v A \quad (2)$$

sendo m_{tip} a massa efetiva dinâmica da ponta, η a constante de amortecimento da interação, v a velocidade de deslizamento relativa entre a ponta e a amostra e A a área de contato.

Então, o amortecimento gera atrito na interface ponta/amostra. O atrito no deslizamento é causado pela perda de momento da ponta para os átomos da superfície. 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).

Entretanto, a interpretação química do coeficiente de atrito em nanoescala é qualitativa e não envolve modelos físicos quantitativos. Entre as contribuições publicadas até o presente, destaca-se uma que estabelece a interpretação do atrito através de conceito químico de potencial iônico (ϕ) (43), baseando-se essencialmente no potencial iônico de um óxido, que é definido como $\phi = Z/r$ (sendo Z a carga catiônica e r o raio do cátion). O modelo cristalino químico é capaz de correlacionar o potencial iônico do cátion e o coeficiente de atrito de vários óxidos (44).

A Figura 10 apresenta um esquema ilustrativo do conceito de potencial iônico. Em geral, quanto maior o potencial iônico, maior a extensão do ocultamento de um cátion em um óxido pelos ânions em torno dele.

A Figura 11 apresenta uma relação do potencial iônico e o coeficiente de atrito médio de vários óxidos. Essa correlação é evidente entre os potenciais iônicos e o desempenho em termos de atrito desses óxidos. Em geral, óxidos com elevado potencial iônico apresentam baixo coeficiente de atrito em temperaturas elevadas. Isso ocorre pois conforme a diferença de potencial aumenta, a habilidade desses óxidos formarem um composto de baixo ponto de fusão aumenta, e conseqüentemente há uma aumento na lubrificidade. Além disso, a habilidade de espécies iônicas formarem compostos altamente estáveis melhora quando a diferença de potencial iônico aumenta. Ou seja, menor atração entre superfícies deslizando significa uma menor força adesiva entre as superfícies em contato, portanto, menor atrito (44).

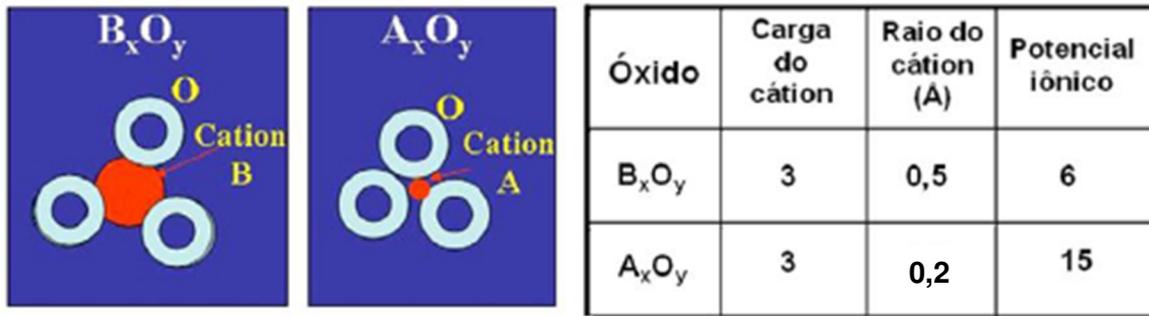


Figura 10 – Esquema ilustrativo do modelo cristalino químico baseado no potencial iônico (44).

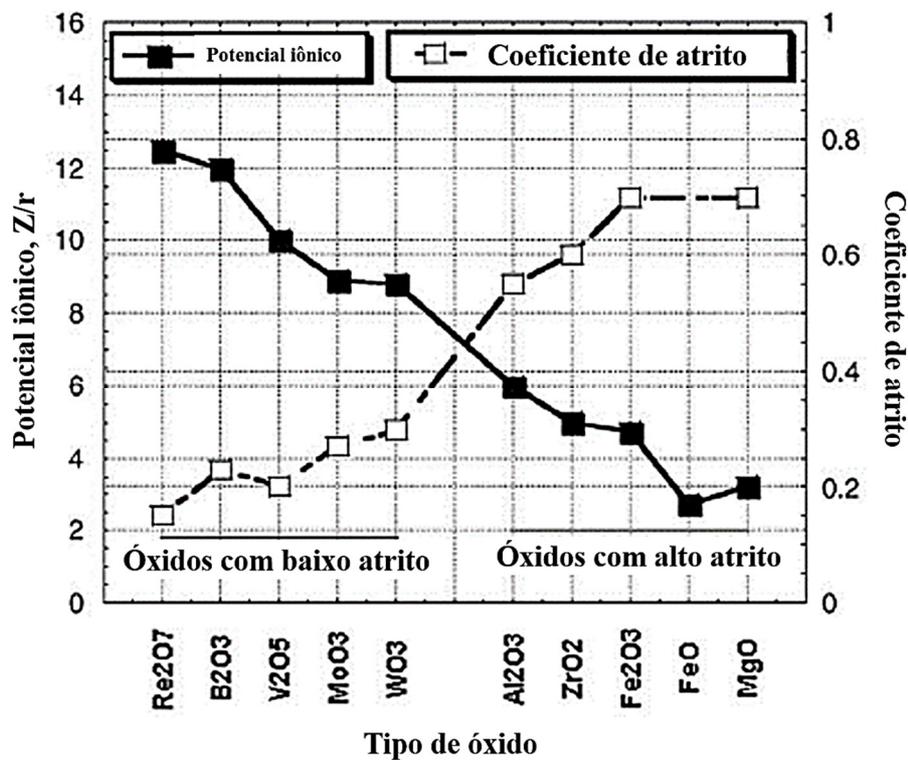


Figura 11 – Correlação entre o potencial iônico e o coeficiente de atrito de vários óxidos (44).

1.3 Funcionalização de superfícies: tratamentos a plasma

Os tratamentos a plasma vem sendo empregados por alguns anos para a funcionalização das superfícies. Essas tecnologias ganharam espaço por serem menos poluentes, praticamente sem a geração de resíduos (15,45).

O plasma, também denominado descarga elétrica, descarga gasosa ou descarga luminescente (46) constitui o quarto estado da matéria e é definido como um gás contendo espécies neutras e também eletricamente carregadas.

A nitretação a plasma, também denominada nitretação iônica ou nitretação em descarga luminescente, é uma técnica termoquímica comum que vem sendo aplicada por vários anos na modificação das superfícies do Fe, Ti, Al e suas ligas. Foi patenteada pela primeira vez em 1931 nos Estados Unidos e em 1932 na Alemanha, porém somente nos anos 60 passou a ser empregada comercialmente (46).

Existem diferentes tipos de plasmas, porém na nitretação iônica é empregado o plasma-frio, que apresenta baixo grau de ionização. Na Figura 12 é possível verificar as diferentes regiões do plasma, começando no cátodo (porta-amostra e peça a ser tratada) até o ânodo. Entre a região do cátodo e a luminescência negativa ocorrem as reações de ionização e excitação, produção de elétrons secundários e a transferência de carga.

Na presença da mistura gasosa N_2 e H_2 , a luminescência negativa é a região em que ocorre a maioria das reações devidas as colisões elétrons-moléculas. Essas reações podem ser classificadas em ionização, excitação, relaxação ou emissão, dissociação e recombinação.

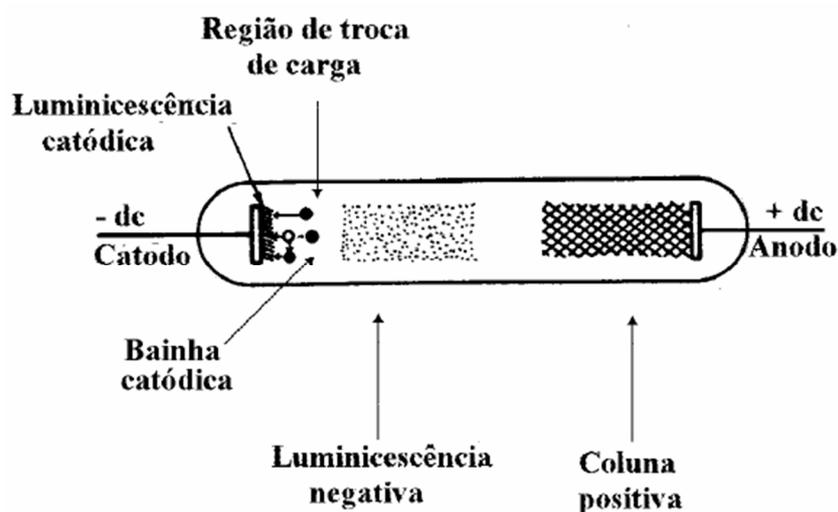


Figura 12 – Esquema das regiões característica do plasma (46).

O cátodo é um elemento fundamental nesse processo. Nele irão ocorrer as reações e eventos mais importantes do processo e que resultarão nas características da camada nitretada (46).

1.3.1 Nitretação a plasma

A nitretação a plasma é baseada na difusão reativa e promove o aumento da dureza superficial e a melhoria de propriedades como fadiga, resistência ao desgaste e corrosão, sendo que as propriedades obtidas dependem dos parâmetros aplicados (10,45)

O processo de nitretação a plasma pode ser subdividido em quatro etapas:

- Evacuação da câmara: através de um sistema de vácuo a câmara é evacuada a pressões entre 0,05 a 0,1 torr para que todo o ar e contaminantes sejam eliminados;
- Aquecimento: geralmente são utilizados os aquecedores com resistências para atingir temperaturas entre 375 e 650°C;
- Descarga luminescente: a pressão na câmara é regulada entre 1 e 10 torr através do sistema de vácuo e uma mistura gasosa constituída geralmente de nitrogênio e hidrogênio é fornecida ao sistema. Uma voltagem suficientemente elevada é aplicada (entre 500 e 1000V) à câmara e assim a descarga luminescente é estabelecida. Sob a influência dessa voltagem, o nitrogênio é dissociado, ionizado e acelerado para a peça que será tratada (cátodo). Em seguida a superfície a ser tratada recebe a descarga ionizada e os íons de nitrogênio bombardeiam a superfície do componente. Nesse processo, a transferência do nitrogênio para o sólido está relacionada à adsorção e ao *sputtering* desse elemento na superfície da peça (47). Durante esse processo os diferentes átomos da peça se combinam com o nitrogênio, que por sua vez é implantado e difunde para dentro do material. A Figura 13 mostra graficamente o processo de implantação e difusão do nitrogênio em seção transversal (48–50);
- Resfriamento: a voltagem e o fluxo de gases são reduzidos até zero. A peça é resfriada em atmosfera inerte (50).

No caso de ligas ferrosas esse tratamento promove a formação da camada branca com espessura entre 2 e 15µm (13) e que apresenta as fases $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ (cúbica de face centrada) e/ou $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ (hexagonal) e zonas de difusão profundas baseadas em ligas de Fe (10,45,48,49). A nucleação desses nitretos depende da concentração de nitrogênio na superfície da amostra, da mistura gasosa e da temperatura. A concentração de nitrogênio por sua vez está relacionada com a distribuição espacial de espécies ativas no plasma. Assim a implantação de N_2 produzirá a nucleação e crescimento de nitretos de ferro, sendo que o crescimento e coalescência desses nitretos produzirá a camada branca, que é compacta e recobre a superfície do sólido (47,51).

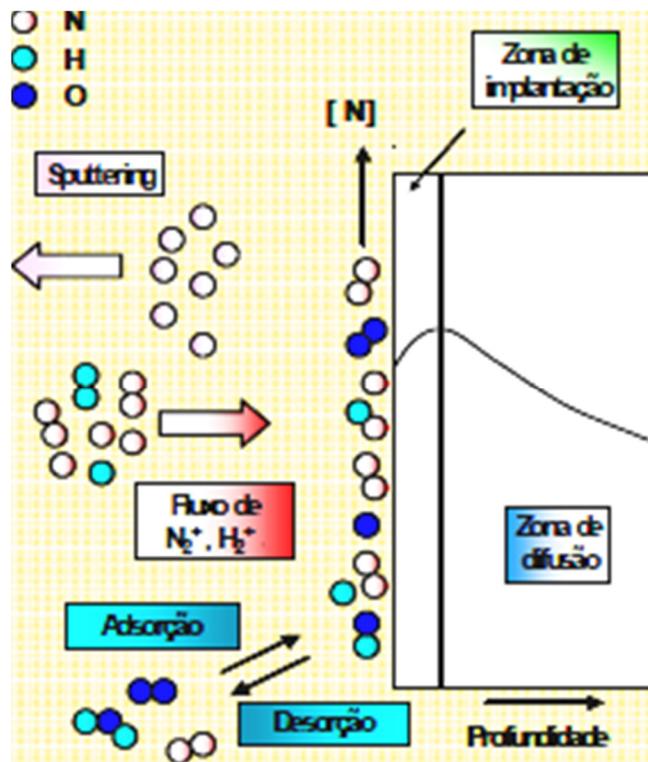


Figura 13 – Representação esquemática do processo de implantação e difusão de nitrogênio durante a nitretação a plasma (52).

Os efeitos do uso de hidrogênio na nitretação a plasma podem ser: remoção do oxigênio da superfície do sólido (limpeza), efeito catalítico na formação de Fe_2N e o aumento da ionização do nitrogênio (46,53,54).

Algumas vantagens desse processo com relação a outros convencionais são: baixa temperatura empregada, controle da espessura e composição da camada branca através de parâmetros do processo, tempo de tratamento reduzido e menor consumo de energia (46).

1.3.2 Oxidação a plasma

O tratamento de oxidação a plasma da camada nitretada é efetuado com a mudança da mistura gasosa, com a inclusão do oxigênio. Assim, íons de alta energia bombardeiam a superfície ao mesmo tempo que uma densa camada de óxidos se forma e

crece. Se comparado com outras técnicas, essa apresenta propriedades de interface mais favoráveis, com uma maior compatibilidade com a camada de óxido (14).

No processo de oxidação, o ferro livre e nitretos de ferro são convertidos em um óxido de ferro estável, gerando uma camada protetora de 1 a 2 μm de espessura. Através do controle de parâmetros do processo, podem ser formadas as fases hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e/ou magnetita (Fe_3O_4), sendo a última preferível devido suas propriedades de baixo coeficiente de atrito (em relação a primeira), resistência ao desgaste e resistência à corrosão^{19,23}.

A estrutura da magnetita (Fe_3O_4) foi estabelecida em 1915, sendo um espinélio inverso com uma célula unitária cúbica de face centrada baseada em 32 íons O^{2-} , que são regularmente empilhados ao longo do plano [111]. Esse óxido difere da maioria dos outros óxidos por conter os íons de ferro divalente e trivalente concomitantemente. Além disso, a magnetita é uma fase de óxido não porosa (56). A Figura 14 mostra a estrutura cristalina da magnetita.

A estrutura cristalina da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) apresenta uma célula unitária hexagonal com $a = 0,5034 \text{ nm}$ e $c = 1,375 \text{ nm}$ e pode ser definida como um conjunto de matrizes que são regularmente empilhadas ao longo do plano [001], conforme apresentado na Figura 15. Na estrutura da hematita é possível observar mesoporos vazios, demonstrando a porosidade dessa fase (56).

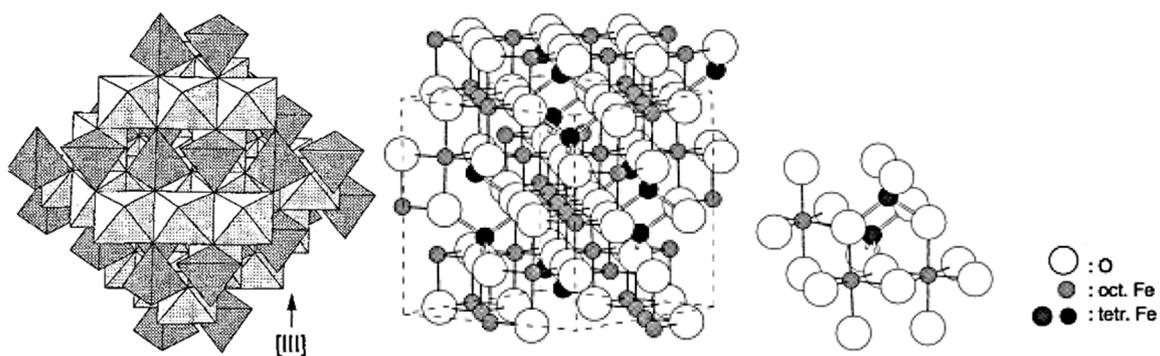


Figura 14 – Modelo estrutural e estrutura cristalina da magnetita (56).

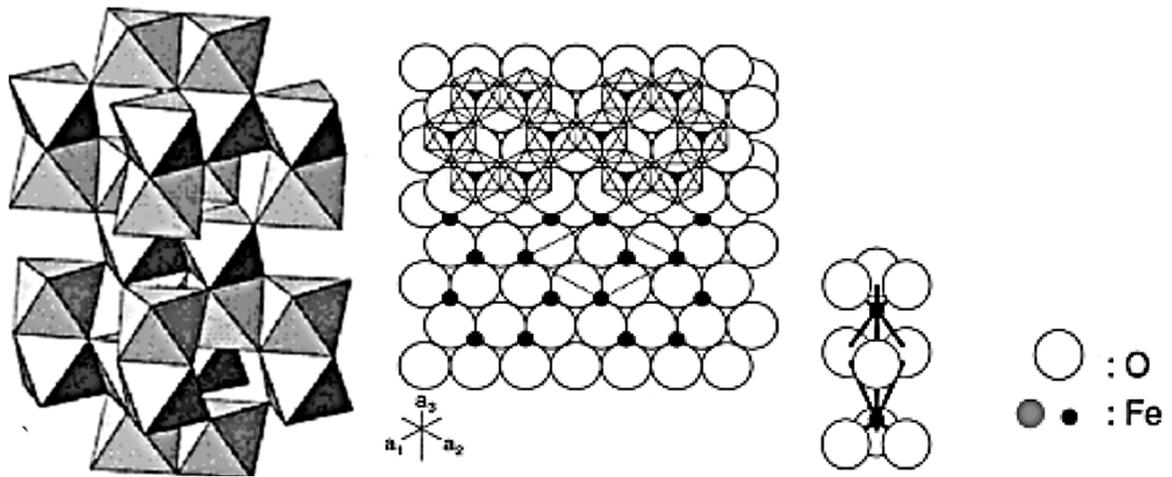


Figura 15 – Modelo estrutural e estrutura cristalina da hematita (56).

Métodos e técnicas

2.1 Técnicas de caracterização

2.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura permite a observação e caracterização de materiais heterogêneos, orgânicos ou inorgânicos em escalas nano e micrométricas, sendo possível obter imagens topográficas magnificadas em até 300 000 vezes, sendo que a faixa comumente utilizada vai de 10 a 30.000 vezes (57).

A área a ser examinada é irradiada com um feixe fino de elétrons, que pode ser estático ou varrer a superfície para formar imagens. Os tipos de sinais produzidos da interação entre o feixe de elétrons e a amostra incluem elétrons secundários (ES), elétrons retroespalhados (ERE), raios X característicos, e outros fônons com energias variadas, permitindo, além da análise topográfica, a superficial, de cristalografia, composição, etc (57). A emissão de elétrons secundários, confinados em um volume pequeno, próximo a região atingida pelo feixe de elétrons, permite obter imagens com resolução próxima ao tamanho do feixe. A aparência das imagens, em três dimensões, é devida a profundidade de campo de MEV e ao efeito de alívio do contraste, tanto para elétrons secundários quanto para os retroespalhados (57).

A Figura 16 apresenta uma imagem do aço AISI 1045 nitretado obtida através de MEV no modo SE.

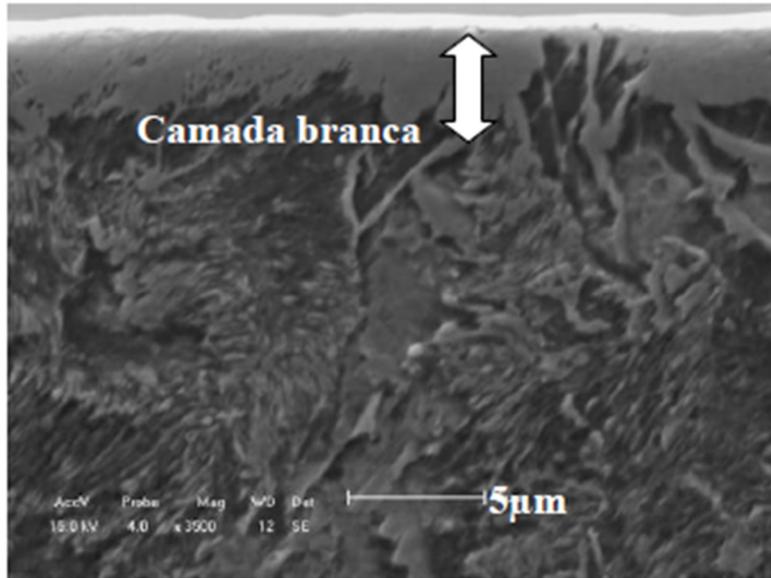


Figura 16 – Imagem de MEV (modo SE) para amostra de aço AISI 1045 nitretado durante 5 horas (58).

2.1.2 Difração de raios X (DRX)

Essa técnica é empregada no estudo da estrutura cristalina e distâncias interplanares, sendo possível obter informações sobre a estrutura, fases, tamanho médio de grãos, defeitos do cristal, entre outras (59,60).

Os raios X são uma forma de radiação eletromagnética, que possuem altas energias e comprimentos de onda curtos, da ordem de 1 Å. Quando um feixe de raios X é incidido sobre uma amostra, sendo disperso pelos átomos, ele gera uma interferência que pode ser destrutiva ou construtiva. Quando a interação é construtiva, ocorre a difração, porém para que a interação construtiva ocorra, a chamada lei de Bragg, apresentada na equação (3), deve ser deve ser satisfeita (60,61).

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (3)$$

sendo que n representa a ordem de reflexão, λ o comprimento de onda, d_{hkl} o espaçamento entre os planos cristalinos e θ o ângulo de incidência. O fenômeno de difração entre os planos dos átomos Q e P está apresentado na Figura 17.

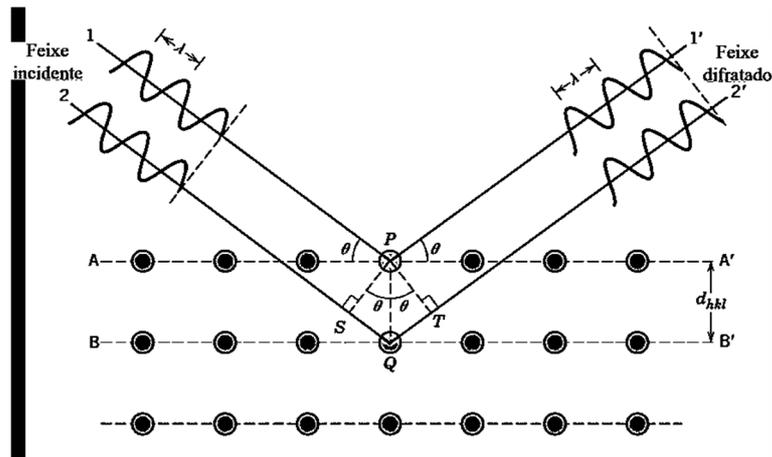


Figura 17 – Esquema ilustrativo da difração de raios X (60).

A identificação de fases e a análise qualitativa são feitas através da comparação das posições e intensidades das reflexões de Bragg observadas com aquelas provenientes em bancos de dados, como o *Power Diffraction File* (PDF) (62).

Para a análise das camadas mais superficiais, com menor ou nenhuma interferência do substrato, é empregada a técnica de difração de raios X de baixo ângulo (GAXRD). Essa medição é possível devido à baixa penetração do feixe de raios X no material (63).

2.1.3 Espectroscopia de emissão óptica de descarga luminescente (GD-OES)

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

Nessa técnica, a amostra a ser analisada funciona como o cátodo de uma descarga elétrica. Através da erosão catódica, a matéria provinda da amostra é transferida para a parte luminosa da descarga, onde ela será excitada e ionizada. A detecção da emissão de fótons característicos, pela espectroscopia de emissão óptica (OES) permite a determinação da composição elementar da amostra.

A Figura 18 ilustra, de forma esquemática, a fonte e os fenômenos que ocorrem durante a análise de um material (64).

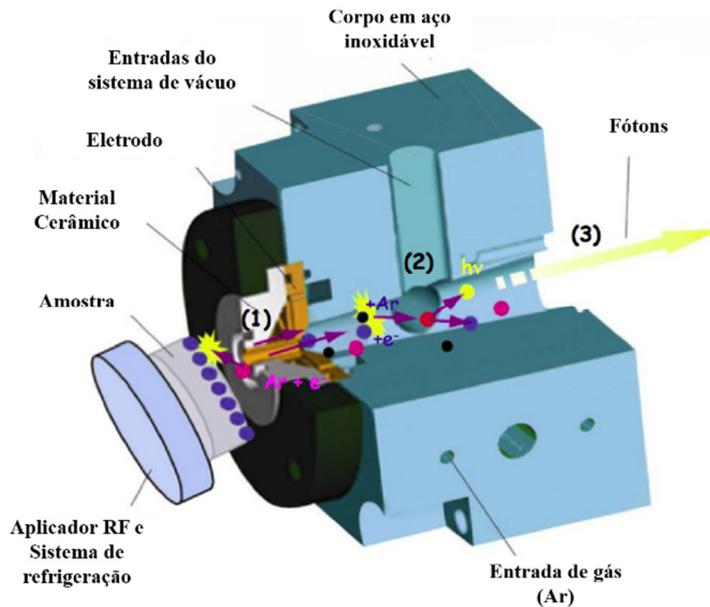


Figura 18 – Esquema ilustrativo da fonte do GD-OES e fenômenos que ocorrem durante o ensaio (64).

Na Figura 18, observa-se que primeiramente ocorre a pulverização do cátodo por bombardeamento iônico (1), que remove matéria da amostra e cria uma cratera na amostra. Em seguida, no plasma, ocorre a excitação da matéria removida (2) e por fim, ocorre a emissão de luz, ou seja, os fótons característicos do elemento, que é enviado ao espectrômetro ótico (3) (64).

2.1.4 Nanoindentação

Os ensaios de nanoindentação são comumente empregados para obter dados referentes as propriedades como o módulo de elasticidade e a dureza do material. Nesse ensaio, um indentador de diamante é pressionado contra a amostra, sendo que deformações elásticas e plásticas ocorrem, e dados de carga e profundidade são coletados (22). Quando o indentador é removido, apenas a porção elástica é recuperada.

A dureza é obtida a partir de curvas de carregamento e descarregamento, como as mostradas na Figura 19, na qual é possível observar uma curva típica de carga (P) em função do deslocamento (h) para um material elasto-plástico, antes e após a indentação.

Esses ensaios são geralmente realizados com indentadores esféricos ou piramidais. O indentador Berkovich (pirâmide triangular) é utilizado por medir em escalas pequenas (22,65). O ângulo de face do Berkovich é normalmente de $65,27^\circ$, que fornece a mesma área projetada que um indentador Vickers (pirâmide de quatro lados) (22).

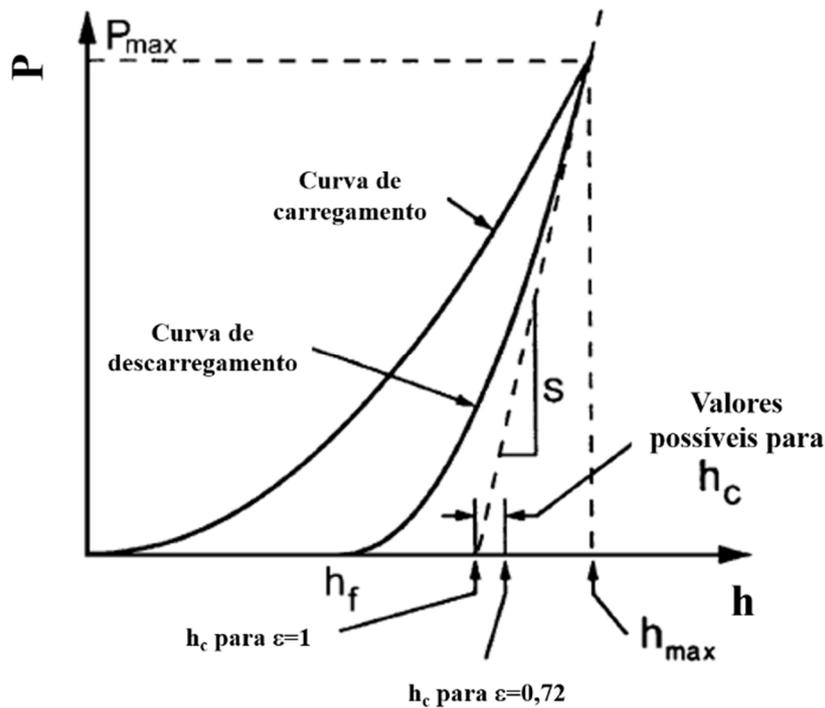


Figura 19 – Curvas típicas de carregamento e descarregamento para o ensaio de nanodureza (66). Onde: P_{max} é a carga máxima de indentação, h_c é a profundidade do contato com a amostra sob a aplicação de carga, h_{max} é o deslocamento do indentador na carga máxima, h_f é a profundidade final da impressão de contato após descarregamento e S é a rigidez inicial de contato no descarregamento (66).

A Figura 20 representa a indentação numa superfície elasto-plástica, de forma esquemática, sendo que h é o deslocamento total, a é o raio do contato circular, h_s é a profundidade da depressão em torno do perímetro de contato ($h_s = h - h_c$).

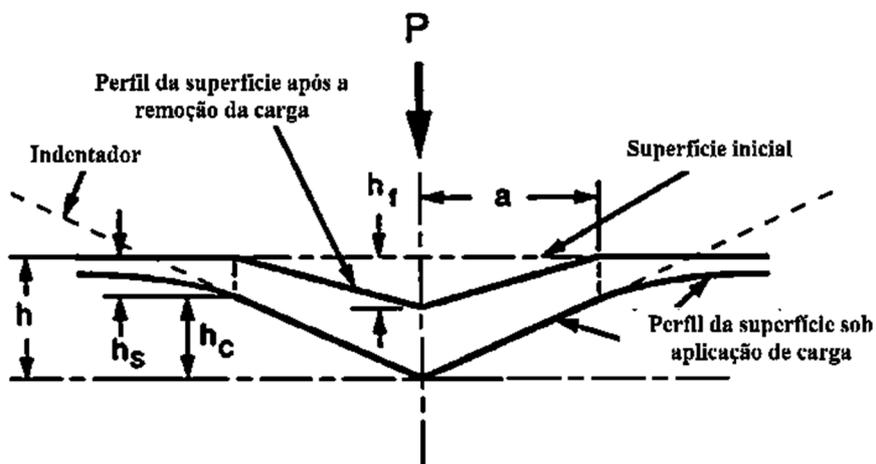


Figura 20 – Representação esquemática da indentação de uma superfície (65).

A dureza é definida como a carga de indentação (P_{max}) dividida pela área projetada de contato (A), logo pode ser obtida através da equação (4).

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (4)$$

sendo que a área de contato para uma ponta Berkovich perfeita pode ser obtida através da equação (5).

$$A = 24,5h_c^2 \quad (5)$$

Devido a imperfeição da ponta de diamante, é necessário aplicar uma função de correção apropriada para a Equação (5), levando em conta o indentador que está sendo utilizado.

Além disso, através desse ensaio é possível obter o módulo de elasticidade reduzido (E'), que combina o módulo do indentador e da amostra por meio da equação (6).

$$\frac{1}{E'} = \frac{(1-\nu_1^2)}{E_1} + \frac{(1-\nu_2^2)}{E_2} \quad (6)$$

sendo que E' é o módulo de elasticidade reduzido, E_1 e ν_1 são o módulo de Young e coeficiente de Poisson para a amostra e E_2 e ν_2 , para o indentador (22). Estima-se que para o diamante tem-se $E_2=1.000$ GPa e $\nu_2=0,07$ (22).

2.1.5 Deslizamento Unidirecional com o Nanotest-600

O deslizamento unidirecional é utilizado para mensurar o atrito, obtendo como resultado o do coeficiente de atrito. Para tanto, inicialmente uma sonda ou sensor contendo uma ponta de diamante é colocada em contato com a superfície da amostra e uma carga é aplicada através de uma bobina e um ímã localizados no topo do pêndulo do equipamento, que é suportado por uma mola de flexão sem atrito.

Em seguida, a amostra é posicionada perpendicularmente aos eixos de movimento do indentador. O suporte da mola é extremamente rígido na direção do

deslizamento, minimizando erros oriundos da inclinação devida ao aumento da carga (22). O deslocamento resultante é monitorado com um transdutor capacitivo sensível e exibido graficamente e em tempo real em função da carga (22). A Figura 21 mostra a representação esquemática do equipamento utilizado.

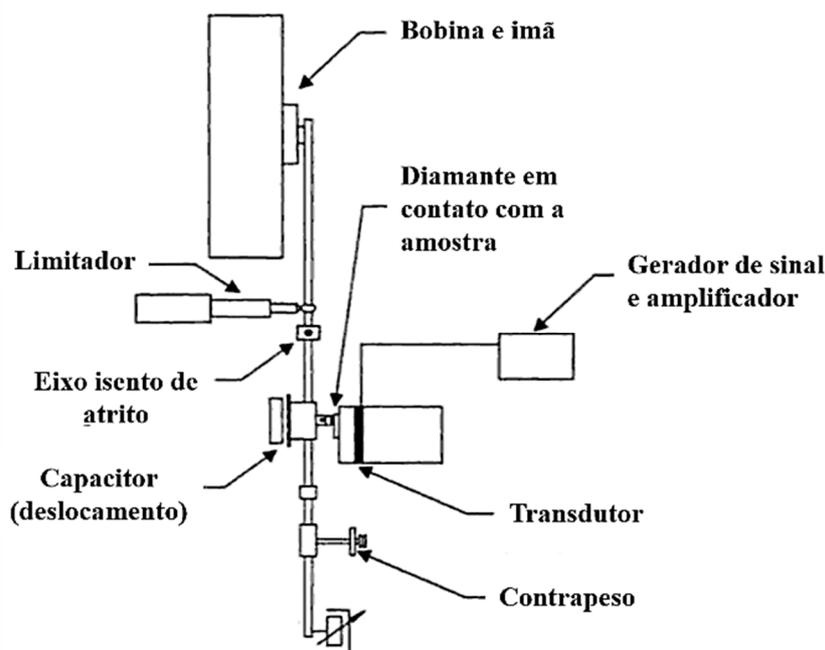


Figura 21 – Representação esquemática do equipamento utilizado para o teste de deslizamento unidirecional (22).

A Figura 22 mostra a representação esquemática do experimento, em que a ponta desliza pela superfície da amostra, a partir da indentação com uma carga inicial, seguida pela aplicação gradual de carga, a uma taxa de carregamento definida. Ao atingir a carga especificada, essa é mantida constante até que o comprimento determinado seja atingido. A detecção da força de atrito é realizada através de sensores, onde é acoplada a ponta de diamante. O sensor de atrito é um componente piezoelétrico supersensível responsável pela detecção da força de atrito gerada durante a análise (68).

O deslizamento unidirecional visa a medição do coeficiente de atrito, preferencialmente sem provocar danos ao revestimento. Outro teste semelhante é o de riscamento, em que uma ponta produz progressivamente danos mecânicos no revestimento e no substrato pela combinação complexa de tensões de indentação elástica e plástica e tensão residual interna no sistema revestimento/substrato (67). Apenas o primeiro ensaio será aplicado nesse trabalho.

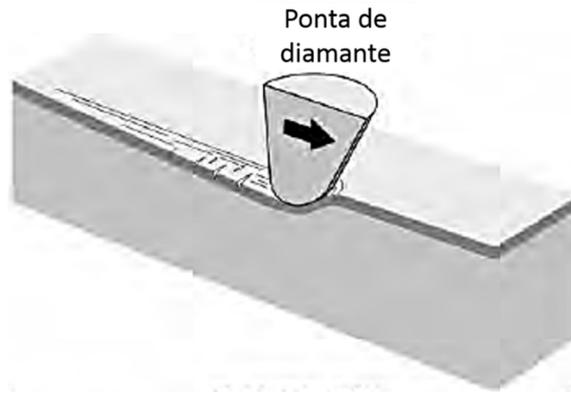


Figura 22 – Representação esquemática do ensaio de deslizamento unidirecional na superfície do material (12).

2.2 Métodos

2.2.1 Preparação de amostras

As amostras foram produzidas a partir de uma barra laminada do aço carbono AISI 1045. A composição química foi informada pelo fornecedor e verificada através de análise de composição química de materiais metálicos por espectrometria de emissão óptica (LAMET, UCS), sendo mostrada na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química do aço carbono AISI 1045.

Elemento	C	Mn	P	S	Si	Cr	Cu	Ni	Mo	V
% peso	0,48	0,67	0,00	0,00	0,26	0,01	0,06	0,02	0,00	0,00
	6	8	2	9	2	0	9	6	5	5

As amostras de aço AISI 1045 foram preparadas em formato de discos com 12,7 mm de diâmetro e 6 mm de espessura, sendo lixadas e polidas em diversas granulometrias, conforme métodos metalográficos convencionais. Antes de serem colocadas na câmara de nitretação, foram imersas em acetona PA e limpas por meio de ultrassom durante 30 min, sendo secas em seguida e colocadas na câmara, onde foram aquecidas em presença de plasma contendo hidrogênio durante 30 minutos. A seguir, em atmosfera inerte, a câmara continuou sendo aquecida até atingir a temperatura de 550 °C, quando teve início o processo de nitretação a plasma.

2.2.2 Primeira etapa de tratamento: nitretação a plasma

As amostras foram nitretadas no equipamento localizado no Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos (LESST) da Universidade de Caxias do Sul. O aparato experimental é formado por uma câmara em aço inoxidável 304, operado com uma fonte de tensão contínua com tensão de saída ajustável e corrente entre 0 e 300mA. O aquecimento é efetuado por resistências com potência de 350W. A evacuação da câmara e controle da pressão é realizado através de uma bomba de vácuo primário. A pressão é medida por sensor do tipo Pirani. Na Figura 23 está mostrada uma imagem do equipamento ligado. Os parâmetros utilizados para a nitretação a plasma estão listados na Tabela 2.



Figura 23 – Equipamento de nitretação e oxidação a plasma do LESST.

Tabela 2 – Parâmetros para a etapa de nitretação a plasma.

Parâmetro (unidade)	Valor	Erro experimental (\pm)
Pressão de base (Pa)	2	0,04
Pressão de trabalho (Pa)	100	1
Temperatura interna ($^{\circ}$ C)	550	5
Tempo de tratamento (min)	300	5
Corrente (mA)	200	2
Tensão (V)	800	20
Proporção N ₂ :H ₂	9:1	1%

2.2.3 Segunda etapa de tratamento: oxidação a plasma

O tratamento de oxidação foi realizado no equipamento mostrado na Figura 23, imediatamente após o término da nitretação, quando a temperatura interna da câmara foi reduzida e a mistura gasosa ajustada, conforme parâmetros apresentados na Tabela 3.

Para o estudo da variação da concentração de oxigênio, foram produzidas amostras com diferentes tempos de oxidação, conforme está definido na Tabela 4. Foram produzidas quatro amostras para cada condição.

Tabela 3 – Parâmetros para a etapa de oxidação a plasma.

Parâmetro (unidade)	Valor	Erro experimental (\pm)
Pressão de base (Pa)	2	0,04
Pressão de trabalho (Pa)	174	4
Temperatura interna ($^{\circ}$ C)	480	6
Tempo de tratamento (min)	0 - 30	1%
Corrente (mA)	500	3
Tensão (V)	800	20
Fluxo de N ₂ (sccm)	133	1
Fluxo de H ₂ (sccm)	38	1
Fluxo de O ₂ (sccm)	19	1
Proporção N ₂ :O ₂	7:1	2%
Proporção H ₂	25% da mistura	2%

Tabela 4 – Duração da etapa de oxidação.

Amostra	Tempo de Oxidação (min) Segunda etapa
TO0'	0
TO1'	1
TO5'	5
TO10'	10
TO20'	20
TO30'	30

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

Em seguida, as amostras foram caracterizadas por GD-OES, MEV, DRX, nanoindentação e deslizamento unidirecional.

2.2.4 Caracterização da camada modificada

A análise do perfil da composição química em profundidade foi realizado pelo equipamento GD-OES, marca Horiba, modelo GD Profiler 2. Os parâmetros utilizados foram: pressão de 630 Pa, potência de 30 W, ânodo de 4 mm e tempo de aquisição 120s.

A análise das fases cristalinas foi realizada mediante difração de raios X com ângulo rasante em difratômetro de raios X, marca Shimadzu, modelo D-6000 com radiação Cu K α , aplicando ângulo rasante de 2°, passo de 0,05° e tempo por passo de 5 s.

Para o estudo da morfologia e microestrutura das amostras foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura, marca Shimadzu, modelo SSX-550. As amostras foram analisadas na seção transversal, sendo que para a revelação das fases presentes, a superfície foi atacada quimicamente com uma solução de Nital 5%.

Os ensaios de nanoindentação foram realizados utilizando o nanoindentador, marca Micro Materials Ltd., modelo NanoTest-600. As medições foram realizadas utilizando uma ponta do tipo Berkovich, com profundidade controlada, seguindo o método proposto por Oliver e Pharr (66). 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.

Para obtenção do coeficiente de atrito foi empregado o ensaio de deslizamento unidirecional utilizando o nanoindentador, marca Micro Materials Ltd., modelo NanoTest-600. As medições foram realizadas utilizando uma ponta cônica de diamante com ângulo interno de 90° e raio de 25 μ m. Nessa análise, o indentador desliza pela superfície da amostra formando uma trilha de 680 μ m de comprimento. A carga foi aplicada após 10 μ m do início do ensaio, com uma taxa de carregamento definida (0,01 a 0,65 mN/s) até atingir a carga normal especificada, a partir da qual, essa permanece constante até o final do ensaio. Para obtenção do coeficiente de atrito foram considerados apenas os dados à carga constante. A Figura 24 ilustra o processo aplicado no gráfico, que relaciona a carga normal aplicada com a distância percorrida pela ponta.

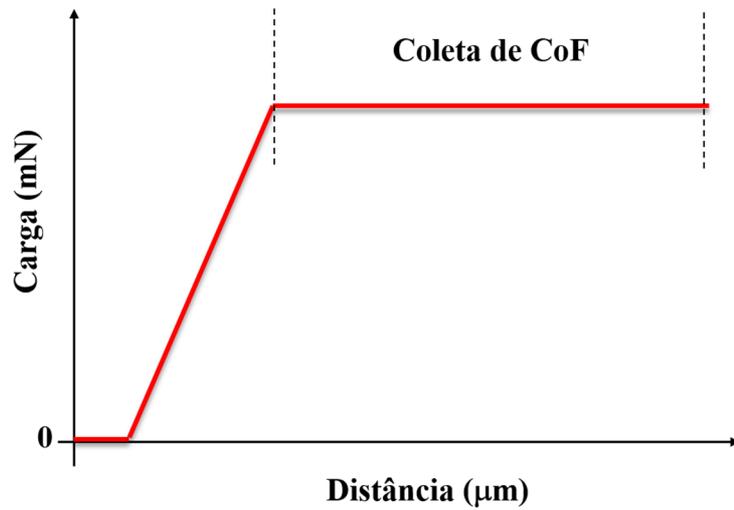


Figura 24 – Representação gráfica do ensaio de deslizamento unidirecional.

A velocidade de deslizamento foi de $1 \mu\text{m s}^{-1}$, sendo realizadas cinco repetições para cada ensaio. Foram empregadas cargas entre 1 e 80mN, com suas respectivas taxas de carregamento variando de 0,01 a $0,65\text{mNs}^{-1}$. Nesse ensaio também foram obtidos os valores de rugosidade. O deslizamento unidirecional foi realizado em duplicata para cada amostras, utilizando a mesma ponta de diamante, porém com dois sensores de atrito (sondas) diferentes, a fim de analisar a reprodutibilidade dos resultados.

Resultados e Discussões

Nesta seção estão apresentados os resultados obtidos para as análises das amostras nitretadas e pós-oxidadas com tempos diferentes. Inicialmente foi realizada a identificação química e morfológica, em seguida foi determinada a dureza e o módulo de elasticidade reduzido. Posteriormente, as medições do coeficiente de atrito são apresentadas, seguidas das discussões a fim de avaliar o efeito do tempo de oxidação no coeficiente de atrito desse revestimento.

3.1 Morfologia e microestrutura das camadas modificadas e do substrato

A Figura 25(a) e (b) mostram imagens de MEV da seção transversal para as amostras nitretadas e pós-oxidadas, para diferentes tempos de oxidação.

Na Figura 25(a) e (b) é possível verificar que as amostras apresentaram três regiões, sendo que a mais externa é a camada de óxidos, em seguida a camada de compostos e por último a estrutura ferrítica-perlítica, característica do aço carbono AISI 1045. O tempo de oxidação influenciou diretamente a espessura da camada de óxidos, sendo que com o aumento do tempo, também observou-se o aumento da espessura dessa camada (Tabela 5). A espessura média da camada de compostos foi de aproximadamente 4 μm para todas as amostras dessa série.

A espessura da camada oxidada foi obtida por GD-OES, utilizando a taxa de *sputtering*, que consiste na taxa de remoção de material através de descarga luminescente. A partir da espessura da camada oxidada da amostra TO30' (oxidada durante 30 min), mensurada através da análise de MEV (vide Figura 25 (b)), em seção transversal, e através do perfil químico qualitativo de oxigênio (vide Figura 26(b)) para a mesma amostra, foi possível obter uma taxa de 1,58 $\mu\text{m min}^{-1}$.

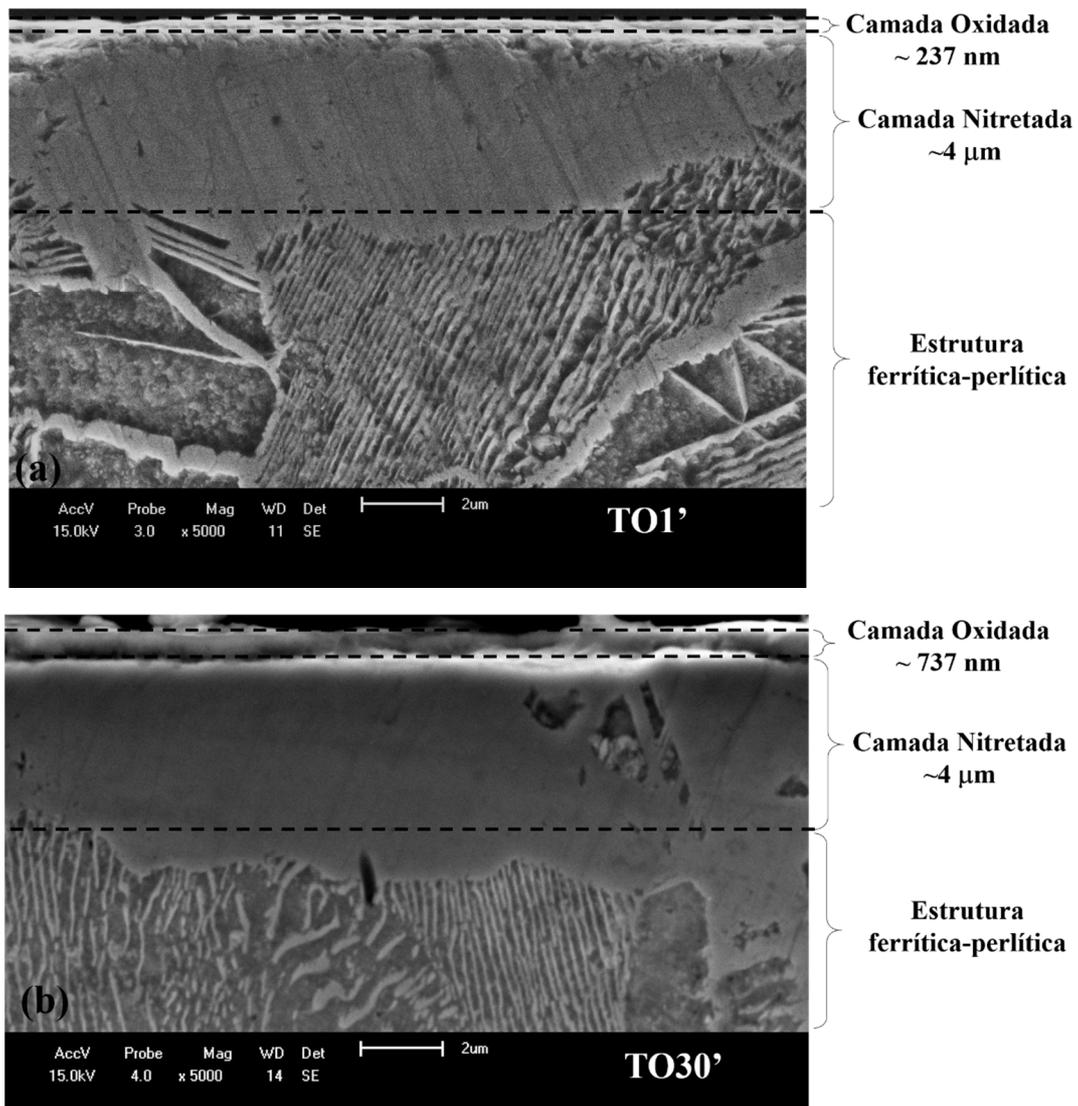


Figura 25 – Imagens de MEV em seção transversal para (a) Amostra TO1' e (b) Amostra TO30'.

Tabela 5 – Espessura da camada oxidada nas diferentes amostras.

Amostra	Espessura aproximada da camada oxidada (nm)
TO0'	0
TO1'	237
TO5'	316
TO10'	474
TO20'	632
TO30'	737

3.2 Perfil qualitativo de composição química das camadas modificadas

Foi realizada a análise da composição química em função do tempo para os elementos Fe, C, H, N e O. Em seguida, conhecendo a taxa de *sputtering*, que nesse caso, foi considerada a mesma para a camada oxidada e também para a nitretada, foi possível converter os dados de tempo em profundidade. A Figura 26 (a) e (b) mostra os perfis qualitativos de N e O, respectivamente, para cada amostra e em função da profundidade.

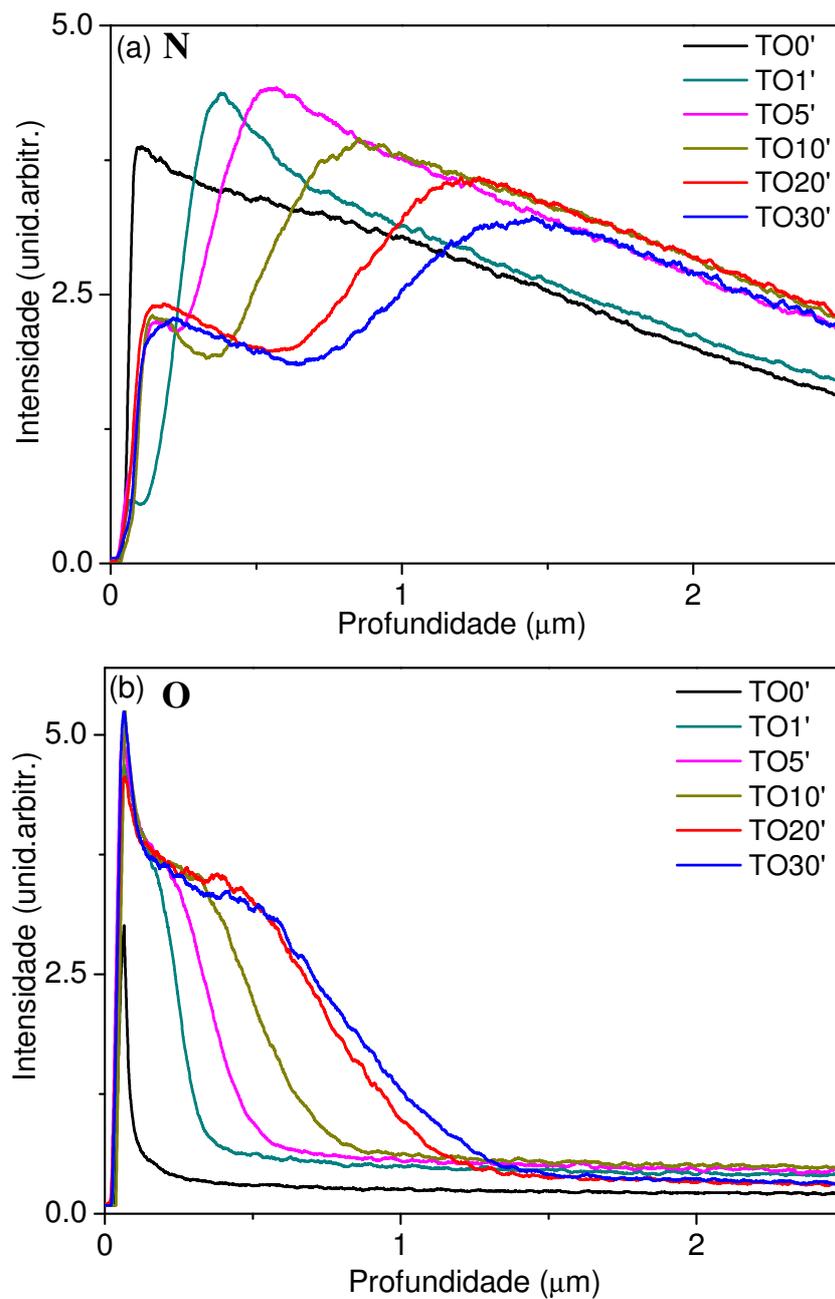


Figura 26 – Perfis qualitativos de (a) N e (b) O em função da profundidade obtidos por GD-OES.

A Figura 27 mostra a sobreposição dos perfis qualitativos de N e O para as amostras TO0' e TO1' (Figura 26). A amostra TO0' apresenta a maior intensidade para o N na profundidade próxima a zero, demonstrando a presença de nitretos desde a superfície, que diminui gradativamente conforme aumenta a profundidade na amostra. Por outro lado a amostra TO1' apresenta a intensidade máxima de N deslocada (aproximadamente 300 nm), ou seja, a camada de nitretos inicia aproximadamente nesse ponto, enquanto que na camada mais superficial (abaixo de 300 nm) prevalece o oxigênio, ou seja, a camada de óxidos (a magnetita).

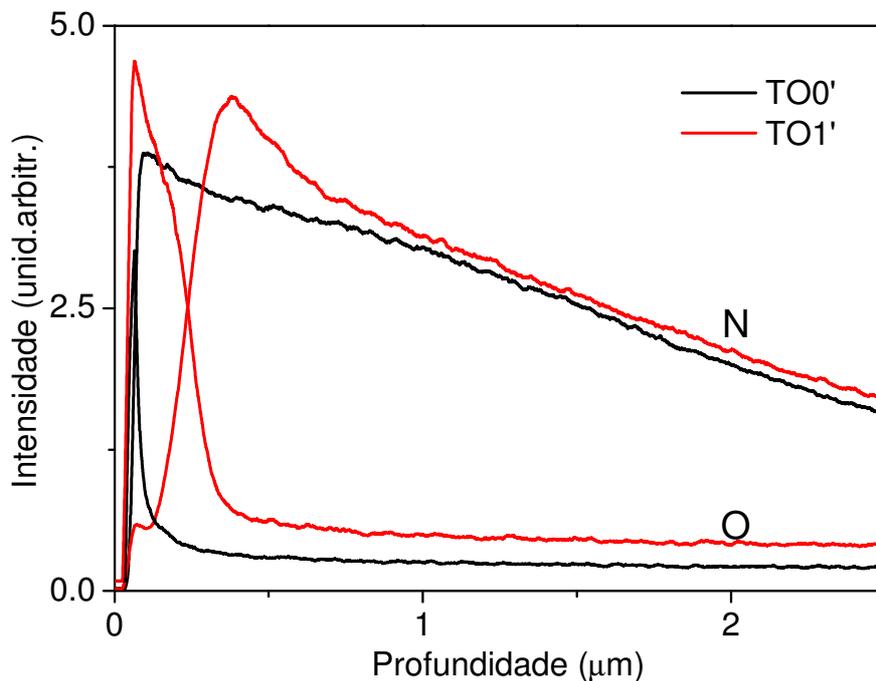


Figura 27 – Combinação entre os perfis de N e O para as amostras TO0' e TO1'.

3.3 Estrutura cristalina das camadas modificadas

A Figura 28 apresenta os difratogramas obtidos em ângulo rasante, que foram analisados para o reconhecimento das fases cristalinas presentes, identificadas para cada pico de Bragg correspondente e para as diferentes amostras. A análise dos difratogramas foi realizada pela consulta a padrões de difração (PDF). Os padrões utilizados foram: ficha 00-001-1053 para α -Fe₂O₃, ficha 00-001-1111 para Fe₃O₄, ficha 00-001-1219 para γ' -Fe₄N e ficha 00-001-1236 para ϵ -Fe₂₋₃N.

No difratograma da Figura 28 foram identificadas quatro fases, são elas: dois tipos de nitretos de ferro (γ -Fe₄N e ϵ -Fe₂₋₃N) e dois tipos de óxidos de ferro (magnetita e hematita). É possível observar o aumento das fases de óxidos a medida que há o aumento do tempo de oxidação. Os picos correspondentes a fase γ -Fe₄N são observados especialmente em 48,4°, enquanto que os da ϵ -Fe₂₋₃N podem ser identificados em 37,8°.

Os picos mais intensos correspondentes a fase magnetita são observados especialmente em 30,0° e 35,4°, enquanto que os da hematita podem ser identificados em 33,2°.

A amostra TO1' foi a única que apresentou apenas a formação de magnetita, sendo que as demais apresentaram uma combinação dos óxidos magnetita e hematita.

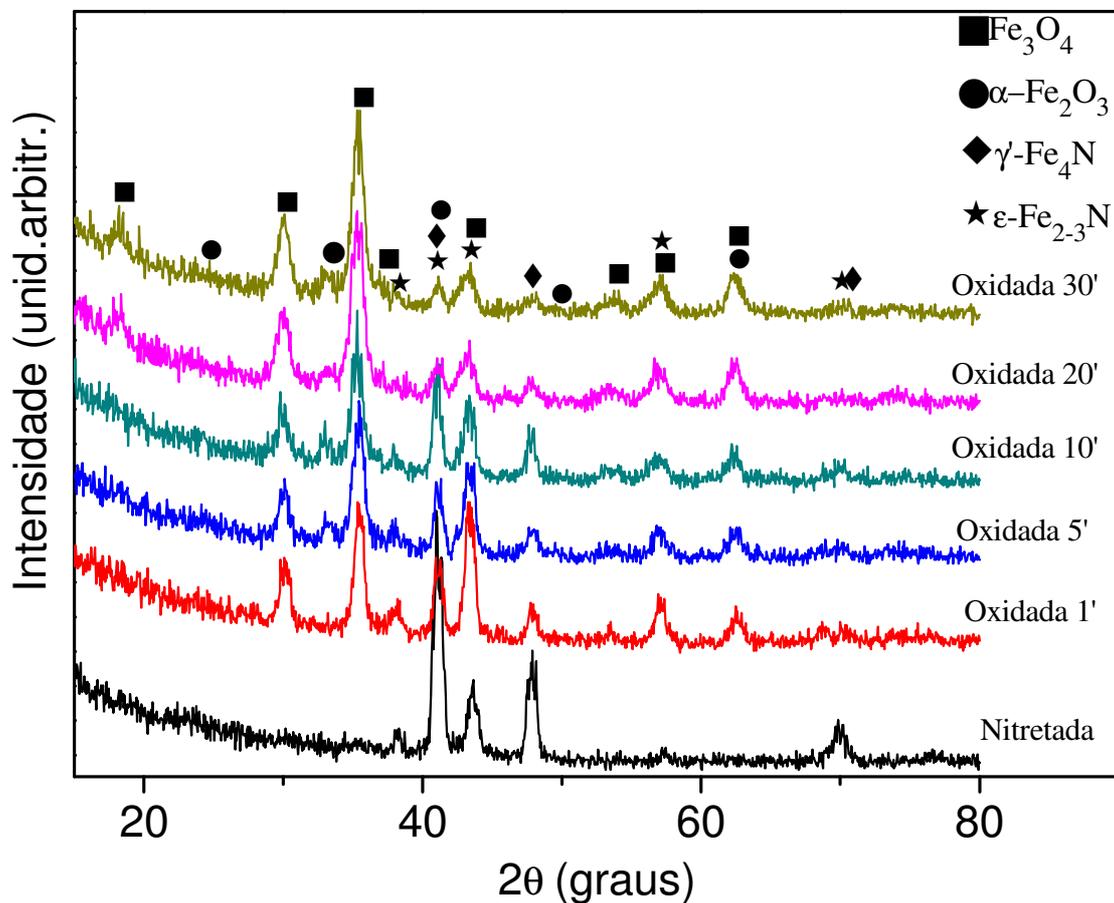


Figura 28 – Difratograma em ângulo rasante para as amostras nitretadas e oxidadas com diferentes tempos.

3.4 Propriedades e características das camadas modificadas

3.4.1 Espessura da camada oxidada

A Figura 29 mostra a evolução da espessura da camada oxidada em função do tempo de oxidação. A espessura da camada oxidada foi determinada com a taxa de *sputtering* e dos perfis obtidos da análise de GD-OES (vide Figura 26). Conforme já foi verificado anteriormente, a espessura da camada de óxidos aumenta como uma função do tempo de oxidação. Os resultados foram ajustados por uma função do tipo potência ($y = ax^b$).

O processo de incorporação do nitrogênio em ligas de ferro não é controlado apenas pelo processo de difusão, mas também por um processo de reação-difusão (69). Por esse motivo, o crescimento das camadas oxidada e nitretada pode ser ajustado à uma função potência, com expoente diferente de 0,5 (caso do processo integralmente dominado pela difusão).

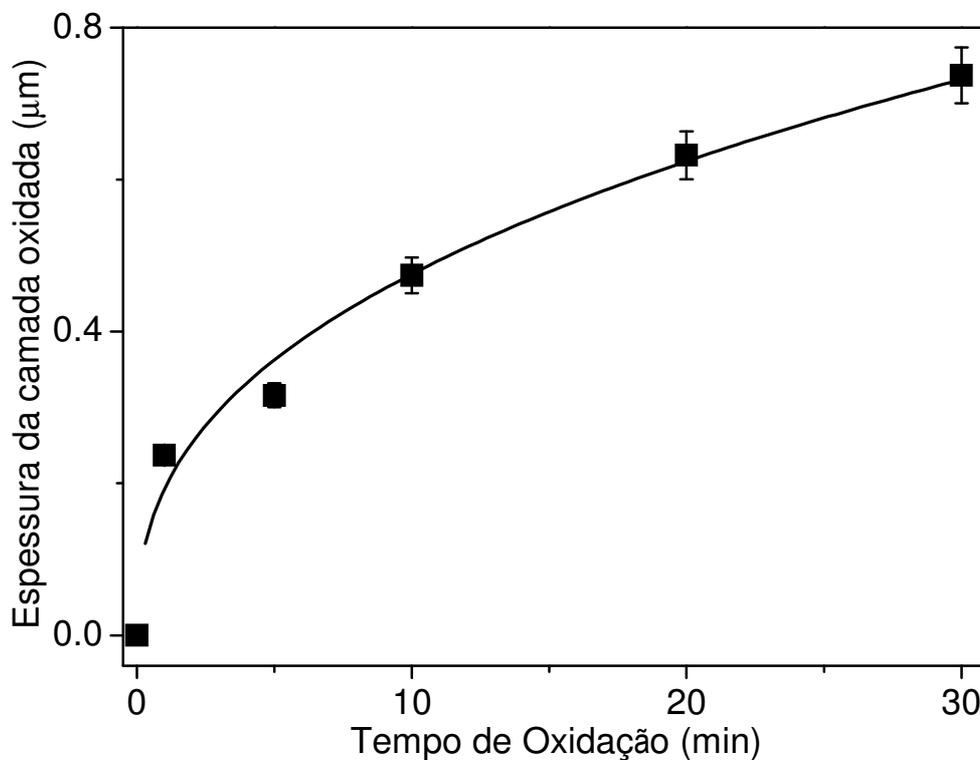


Figura 29 – Espessura da camada oxidada em função dos diferentes tempos de oxidação. Ajuste através de $y = 0,19 x^{0,39}$

3.4.2 Propriedades mecânicas das camadas: dureza e módulo de elasticidade

A Figura 30 mostra os valores de dureza para as diferentes profundidades de endentação para as amostras apenas nitretada (TO0') e a oxidada durante 30 min (TO30'). Observa-se que o processo de oxidação reduziu a dureza.

O aço AISI 1045 sem tratamento apresentou $4,08 \pm 0,5$ GPa de dureza a 100 nm de profundidade.

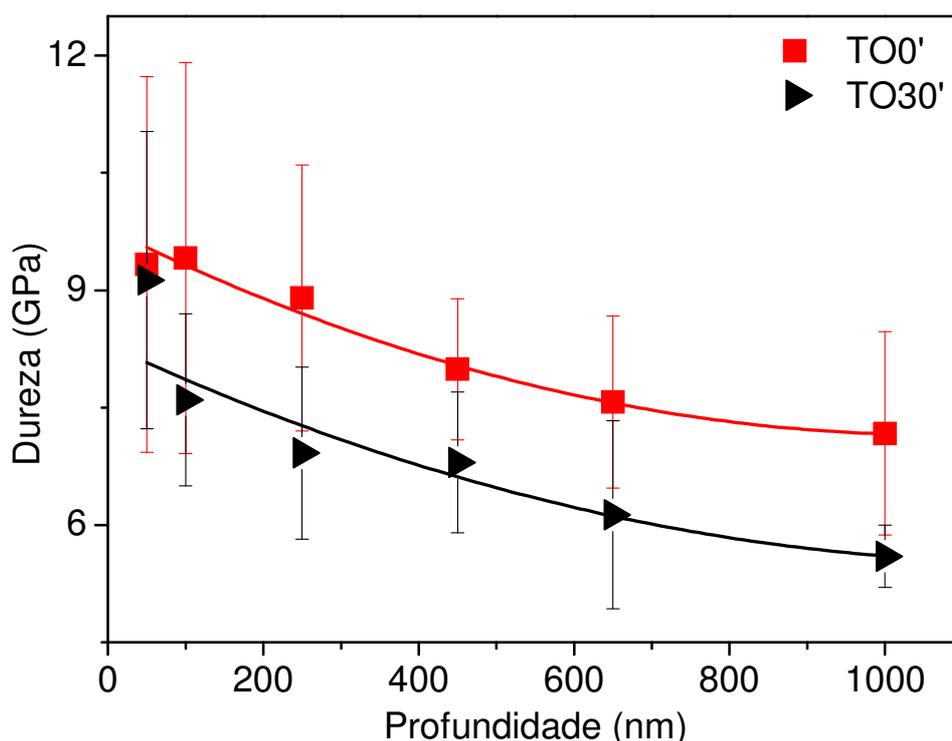


Figura 30 – Dureza em função da profundidade para as amostras TO0' e TO30'.

A Figura 31 mostra a dureza medida por indentações a aproximadamente 100 nm de profundidade de endentação em função do tempo de oxidação. A profundidade de 100 nm foi selecionada por se tratar do valor mais superficial possível, apresentando resultados com menor erro. Isso ocorre pois em profundidades muito baixas a área real de contato é reduzida, aumentando a incerteza das medições. É possível observar que as amostras TO0' e TO1' apresentaram resultados similares, considerando a incerteza experimental.

Durante o processo de nitretação é formada uma camada composta pelas fases $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ e/ou $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$. A fase $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ apresenta uma estrutura cristalina de tipo cfc (cúbica

de face centrada) e uma faixa de solubilidade limitada e a fase ϵ -Fe₂₋₃N apresenta uma estrutura cristalina de tipo hcp (hexagonal compacta). A formação de uma, ou outra fase, está relacionada ao teor de nitrogênio (46). Com teores menores, da ordem de 20% at. N, forma-se a fase γ -Fe₄N e com teores superiores, de 25 a 33% at. N, forma-se a fase ϵ -Fe₂₋₃N (46). Adicionalmente, a dureza de cada fase também está relacionada com a concentração de nitrogênio e no caso do aço AISI 4140 nitretado, existe uma dependência da dureza em relação ao conteúdo de nitrogênio (10,46,70).

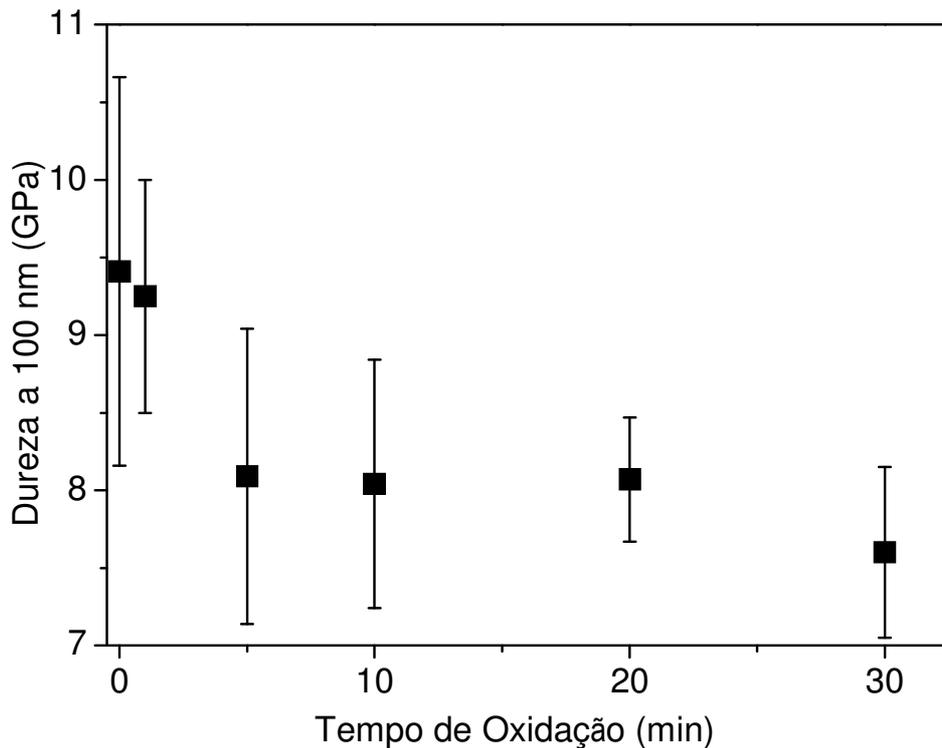


Figura 31 – Dureza medida a 100 nm de profundidade da superfície em função do tempo de oxidação.

A Figura 32 mostra o módulo de elasticidade reduzido (E'), medido na profundidade de aproximadamente 100 nm, em função do tempo de oxidação. Pode ser observada uma tendência similar àquela apresentada pela dureza, ou seja, o E' diminui com o aumento da camada oxidada, sendo que para as amostras oxidadas por 5 min ou mais, apresentou valores constantes. Já as amostras TO0' e TO1' apresentaram resultados semelhantes, considerando a incerteza experimental.

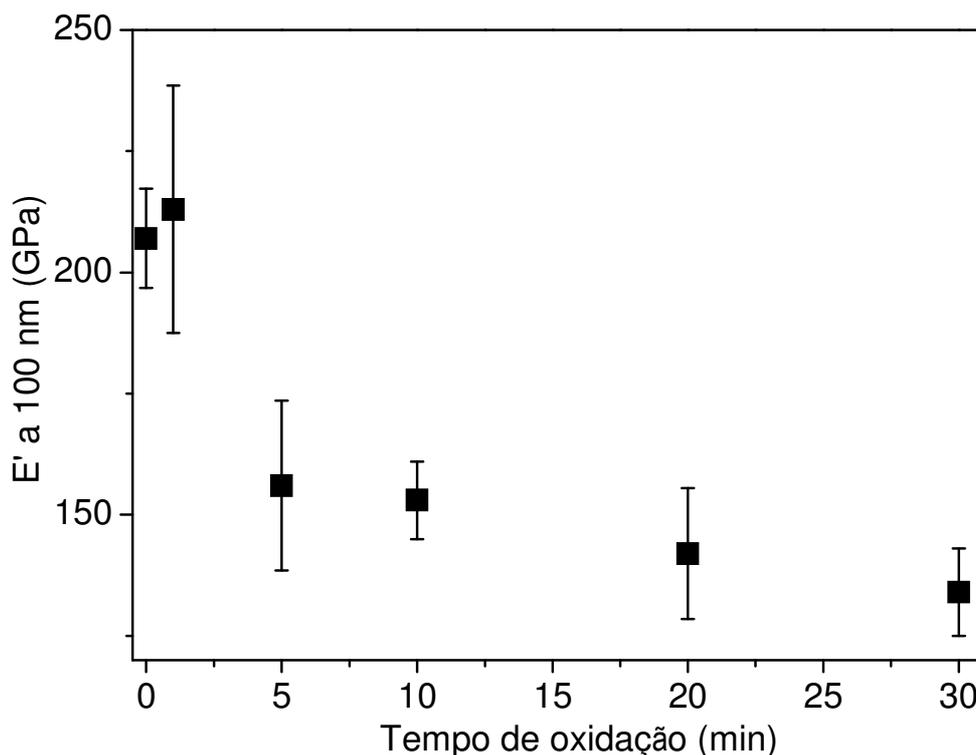


Figura 32 – Módulo de elasticidade reduzido (E'), medido a 100 nm de profundidade da superfície, em função do tempo de oxidação.

3.4.3 Índice de plasticidade

A Figura 33 mostra o índice de plasticidade calculado para cada amostra a partir do modelo proposto por Greenwood e Willianson (32).

Segundo o modelo, índices superiores a 1 correspondem a deformação plástica, sendo que quanto maior o valor, mais acentuada é a deformação (21). As amostras TO0', TO1' e TO20' apresentaram índices de plasticidade similares, considerando a incerteza experimental.

A Figura 34 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelando as trilhas formadas durante o ensaio de deslizamento unidirecional, evidenciando a deformação plástica provocada pela ponta de diamante na superfície da amostra quando empregada uma carga de 80 mN. Não foi possível a identificação visual mediante MEV das trilhas formadas em cargas normais inferiores a 80 mN.

Para o cálculo do índice de plasticidade foram utilizados os valores de propriedades obtidos a 100 nm de profundidade de penetração, conforme a Tabela 1.

Tabela 6 – Propriedades aplicadas para o cálculo do índice de plasticidade.

Amostra	E' (GPa)	H (GPa)	σ^* (nm)	R (nm)
TO0'	207 ± 41	9,4 ± 2,5	195 ± 17	2240 ± 90
TO1'	213 ± 51	9,3 ± 1,5	183 ± 15	2430 ± 97
TO5'	156 ± 35	8,1 ± 1,9	356 ± 145	2500 ± 100
TO10'	153 ± 16	8,0 ± 1,6	836 ± 403	2500 ± 100
TO20'	142 ± 27	8,1 ± 0,8	338 ± 129	2500 ± 100
TO30'	134 ± 18	7,6 ± 1,1	514 ± 656	2500 ± 100

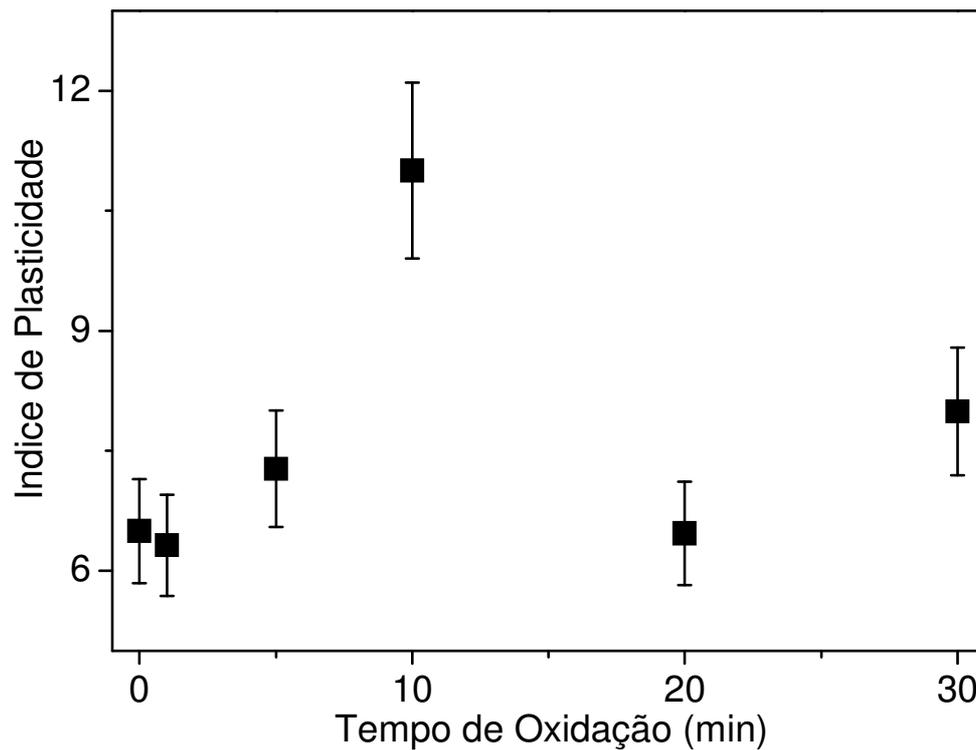


Figura 33 – Índice de plasticidade em função do tempo de oxidação calculado segundo o modelo GW.

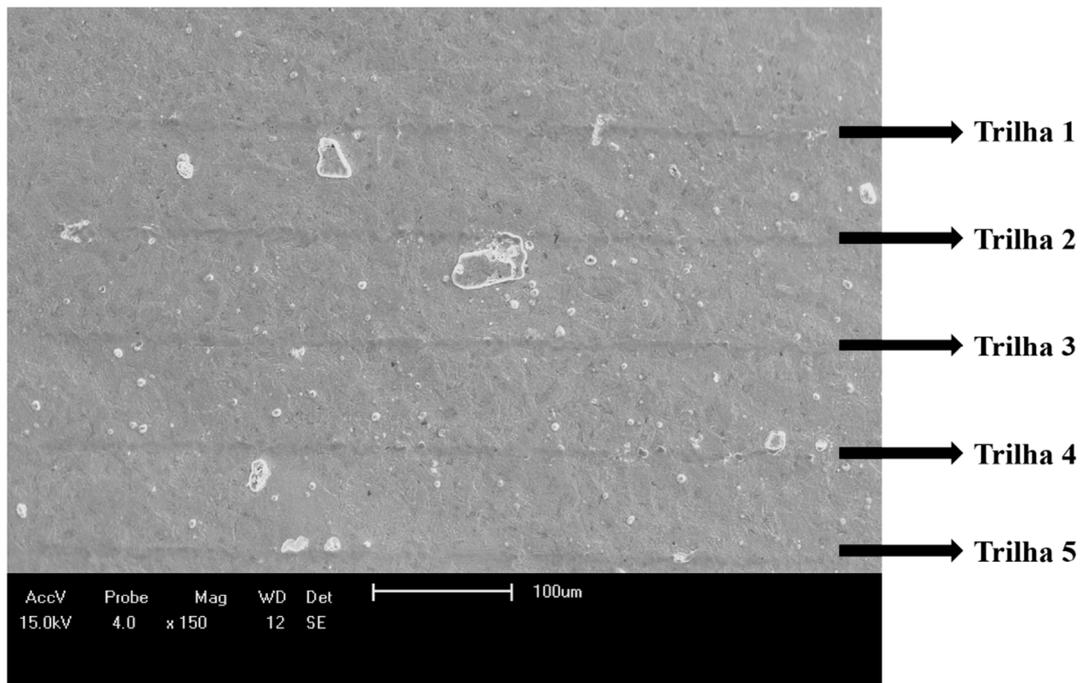


Figura 34 – Imagem obtida por MEV da superfície da amostra TO20', mostrando as cinco trilhas de 680 µm formadas pelo teste de deslizamento unidirecional com carga de 80 mN.

3.4.4 Comportamento do coeficiente de atrito (CoF)

A Figura 35 mostra o coeficiente de atrito obtido com a aplicação de diferentes cargas para as amostras TO0', TO1' e TO20'. As amostras selecionadas foram as que apresentaram propriedades similares. Com aplicação de cargas de até 20 mN, a profundidade atingida foi inferior a 200 nm, abrangendo portanto, as camadas mais externas da superfície. As profundidades de indentação no ensaio de deslizamento unidirecional para as diferentes cargas aplicadas estão apresentadas na Figura 36.

O CoF foi então comparado com a rugosidade, conforme mostra a Figura 37. As amostras TO0' e TO1' apresentaram rugosidades semelhantes, enquanto as restantes apresentaram rugosidades mais elevadas e com incerteza experimental maior.

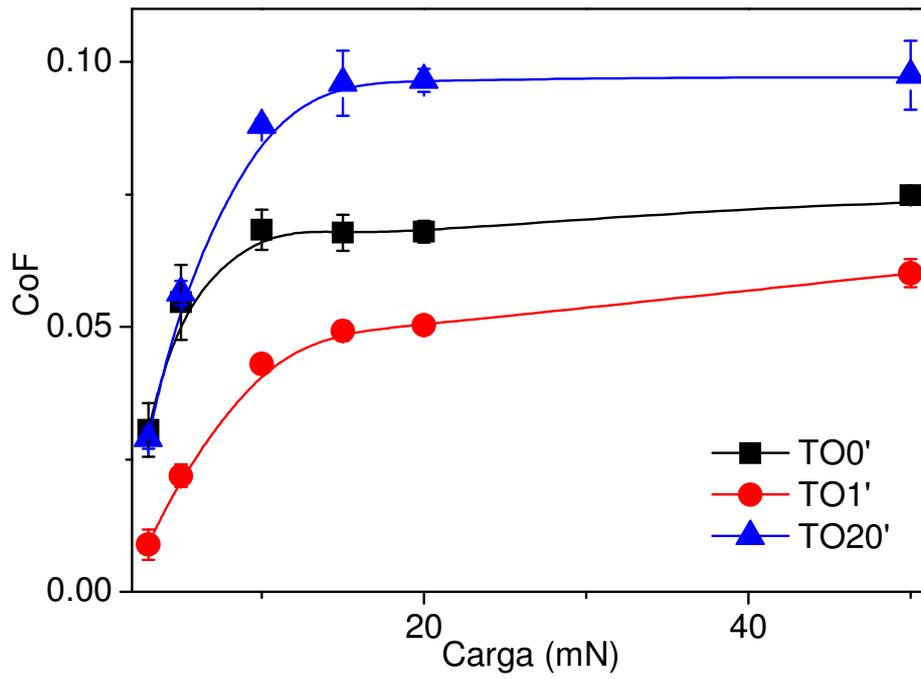


Figura 35 – Coeficiente de atrito (CoF) em função das cargas aplicadas para as amostras somente nitretada e pós-oxidadas por 1 min e por 20 min.

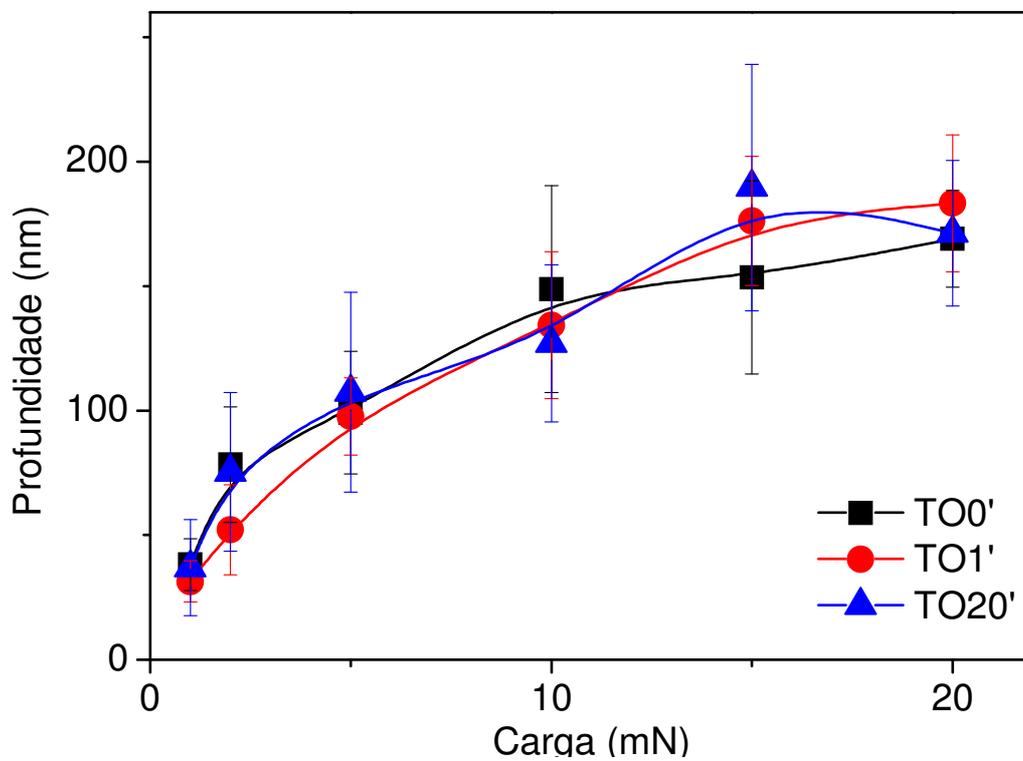


Figura 36 – Profundidade de indentação em função da carga.

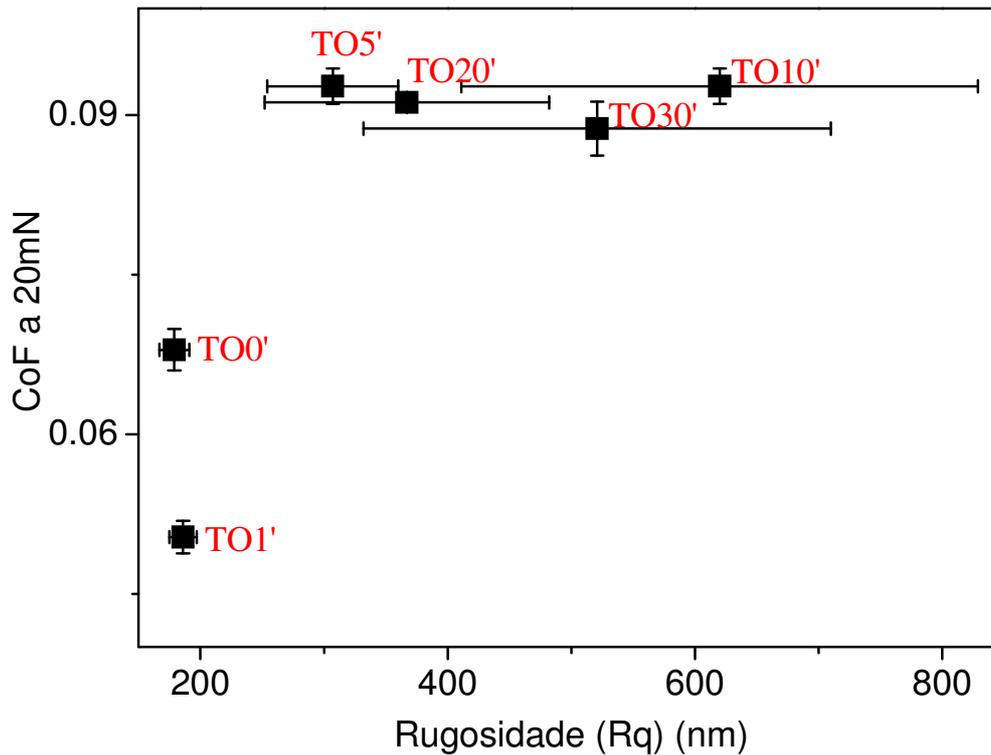


Figura 37 – CoF em função de R_q

A rugosidade do aço AISI 1045 polido foi de aproximadamente $R_q = 20$ nm, conforme resultados preliminares, porém os tratamentos a plasma podem provocar o aumento dessa característica da superfície devido ao processo de *sputtering*.

A rugosidade também depende dos compostos formados. No caso dos óxidos, a amostra em que houve a formação da magnetita unicamente (TO1'), apresentou rugosidade baixa em relação as que formaram hematita. Isso ocorre pois a magnetita é um óxido compacto, enquanto a hematita é porosa (56).

Portanto, as diferenças do CoF também podem estar relacionadas à topografia das superfícies. As amostras que apresentaram baixos valores de R_q , também foram as que apresentaram menor CoF. Além disso, a porosidade maior também reduz a área de contato real, aumentando o atrito (12).

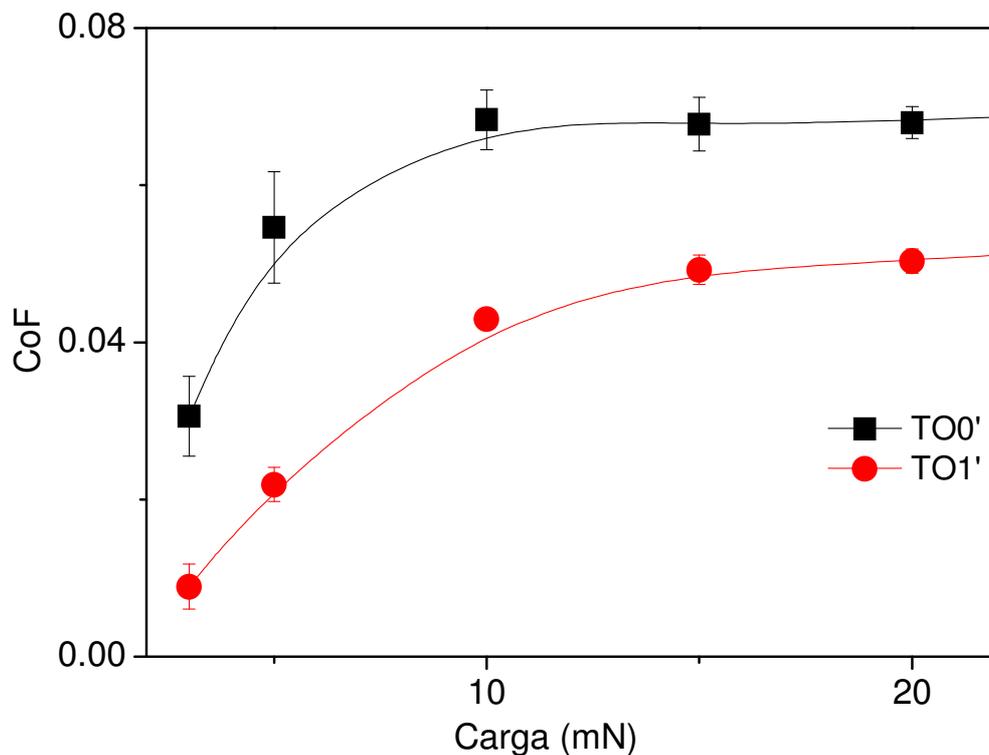
Como discutido anteriormente, nas condições desse experimento, o atrito depende da rugosidade e de propriedades como o módulo elástico e a dureza, bem como da composição química dos materiais em contato. O objetivo desse trabalho é a investigação do atrito em função da química de superfície nas primeiras nanocamadas, utilizando modelos físicos, portanto, foram consideradas apenas as amostras que apresentaram essas propriedades e características (E' , H , R_q e Ψ) similares e um só tipo

de óxido. Por isso, a análise e discussão do comportamento do atrito foi feita para as amostras TO0' e TO1'.

3.4.5 Análise do atrito nas amostras TO0' e TO1'

A Figura 38 e a Figura 39 mostram o CoF obtido para as amostras TO0' e TO1', em função da carga aplicada. Esses dados foram obtidos pela medição com os sensores de atrito 1 e 2.

Nesses gráficos, o coeficiente de atrito corresponde à média aritmética dos valores registrados em um determinado deslocamento, conforme procedimento detalhado na seção 2.1.5. Foi possível observar que a partir da carga de 10 mN os valores de CoF tendem a valores constantes.



**Figura 38 – CoF em função da carga aplicada para as amostras TO0' e TO1'.
Dados medidos com o sensor 1.**

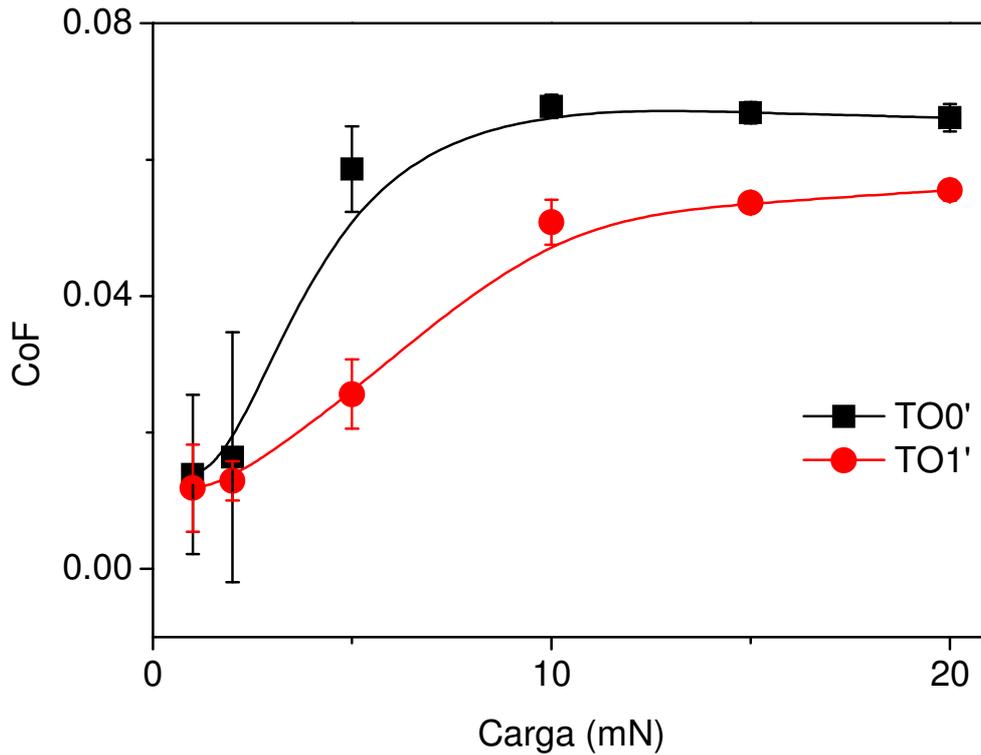


Figura 39 – CoF em função da carga aplicada para as amostras TO0' e TO1'.

Dados medidos com o sensor 2.

Utilizando a equação da força de amortecimento, que influencia o atrito em termos fonônicos, conforme o modelo proposto por Cannara *et al* (11). É possível calcular a razão entre a força de amortecimento dos nitretos e da magnetita, através da equação (7):

$$\frac{F_{f,vib}^{Fe_xNy}}{F_{f,vib}^{Fe_3O_4}} = \frac{(-m_{tip}\eta v A)_{Fe_xNy}}{(-m_{tip}\eta v A)_{Fe_3O_4}} \quad (7)$$

sendo que a m_{tip} , v e A são constantes, temos:

$$\frac{F_{f,vib}^{Fe_xNy}}{F_{f,vib}^{Fe_3O_4}} = \frac{\eta_{Fe_xNy}}{\eta_{Fe_3O_4}} \quad (8)$$

A partir da definição da constante de amortecimento η que é igual a:

$$\eta = \frac{mw^4}{2\pi\rho c_T^3} \quad (9)$$

Sendo m a massa e w a frequência vibracional do adsorbato, ρ a densidade e c_T a velocidade do som transversa da superfície em movimento. Aplicando a equação (9) na equação (8), temos:

$$\frac{F_{f,vib}^{Fe_xNy}}{F_{f,vib}^{Fe_3O_4}} = \frac{\left(\frac{mw^4}{2\pi\rho c_T^3}\right)_{Fe_xNy}}{\left(\frac{mw^4}{2\pi\rho c_T^3}\right)_{Fe_3O_4}} \quad (10)$$

Considerando:

- A velocidade do som transversa (c_T) constante em ambos materiais;
- A massa dos nitretos foi considerada na proporção de 50/50 para as fases γ - Fe_4N e ϵ - $Fe_{2-3}N$, sendo igual a $195,5 \text{ g mol}^{-1}$;
- A massa da magnetita é $231,55 \text{ g mol}^{-1}$;
- A densidade dos nitretos é baseada em dados bibliográficos (71) sendo igual a $6,35 \text{ g cm}^{-3}$;
- A densidade da magnetita é baseada em dados bibliográficos (72) sendo igual a $5,15 \text{ g cm}^{-3}$;
- A frequência vibracional de alongamento mais intensa dos nitretos é baseada em dados bibliográficos (73) sendo igual a 779 cm^{-1} ;
- A frequência vibracional de alongamento mais intensa da magnetita é baseada em dados bibliográficos (74) sendo igual a 668 cm^{-1} ;

Aplicando esses dados numéricos na equação (10), temos:

$$\frac{F_{f,vib}^{Fe_xNy}}{F_{f,vib}^{Fe_3O_4}} = \frac{\left(\frac{195,5 (779)^4}{6,35}\right)_{Fe_xNy}}{\left(\frac{231,55 (668)^4}{5,15}\right)_{Fe_3O_4}} = 1,27$$

O valor teórico obtido pode ser comparado com os dados experimentais. Com base na Figura 38 e Figura 39, é possível obter a razão $F^{Fe_xNy}/F^{Fe_3O_4}$, já que o CoF é diretamente proporcional a força de atrito e a carga empregada foi constante.

A Figura 40 mostra os valores da razão para cada carga com dois sensores diferentes. Foram consideradas as razões obtidas para cargas de 10, 15 e 20 mN, sendo determinada a média aritmética entre esses valores experimentais para a obtenção de $F^{Fe_xNy}/F^{Fe_3O_4}$.

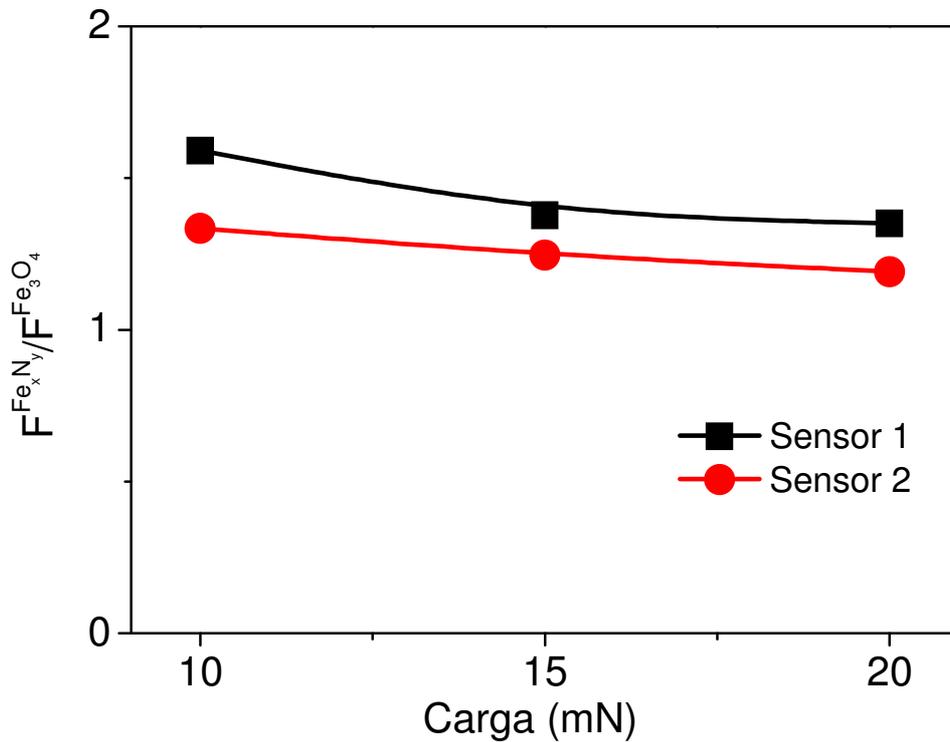


Figura 40 – Atrito da amostra TO0' e da TO1' ($F^{Fe_xNy}/F^{Fe_3O_4}$) em função da carga aplicada para as medições realizadas com os sensores 1 e 2.

Assim, a média aritmética das razões $F^{Fe_xNy}/F^{Fe_3O_4}$ obtidas para as cargas 10, 15 e 20 mN, para as medições realizadas com o sensor 1 foi :

$$\frac{F^{Fe_xNy}}{F^{Fe_3O_4}} = 1,32$$

E, utilizando o sensor 2 a média aritmética obtida foi :

$$\frac{F^{Fe_xNy}}{F^{Fe_3O_4}} = 1,26$$

As cargas de 10, 15 e 20 mN foram selecionadas pois as medições de CoF se tornam similares, apresentando menor erro, devido ao aumento da área real de contato entre a ponta e a superfície da amostra. Ainda, cargas inferiores a 10 mN podem apresentar maior erro pois há uma aproximação do limite de sensibilidade dos sensores utilizados. Finalmente, para cargas muito baixas, também é possível que haja a interferência da anisotropia do material. Tal efeito desaparece com a aplicação de cargas mais elevadas, conforme estudos aplicados ao grafeno (75–77). Contudo, aplicando cargas inferiores a 20 mN a profundidade é menor que 200 nm, correspondendo assim as camadas mais externas do material.

Portanto, o valor teórico obtido para a razão $F^{Fe_xNy}/F^{Fe_3O_4}$, foi de 1,27 e os valores obtidos a partir de dados experimentais foram de 1,26 e 1,32 (média aritmética de 1,30), sendo valores similares, confirmando o fenômeno observado por Cannara *et al.* A diferença entre os dados experimentais pode ser atribuída ao erro sistemático introduzido pela mudança de sensor.

Já a diferença de 3% entre a razão dos coeficientes de atrito medidos e calculados pelo modelo de atrito fonônico, pode ser devida a incerteza experimental e/ou a ajustes necessários ao modelo. Considerando que as propriedades que modificam o CoF tais como dureza, módulo elástico reduzido, rugosidade e índice de plasticidade são semelhantes na região de medição (até 200 nm de profundidade) em ambas as amostras, o atrito só pode depender das espécies químicas presentes nas camadas mais externas da superfície modificada. Por conseguinte, o modelo de atrito fonônico permite explicar que o menor CoF na amostra pós-oxidada é devido à substituição de átomos de nitrogênio pelos átomos de oxigênio. Conforme representado na

Figura 41, em relação ao nitrogênio (camada nitretada), os átomos de oxigênio formam um óxido de ferro (camada oxidada) que possui uma frequência vibracional

menor, que diminui a taxa de dissipação de energia para o interior do material e, consequentemente, diminui o CoF do sistema.

Esta interpretação química do CoF permite a aplicação de modelos físicos quantitativos e viabiliza o desenho de novos materiais e novas estratégias de modificação de superfícies visando a diminuição do CoF mediante a consideração da frequência vibracional das ligações químicas presentes na superfície e mantendo constantes as outras propriedades que podem vir a modificar o CoF do material.

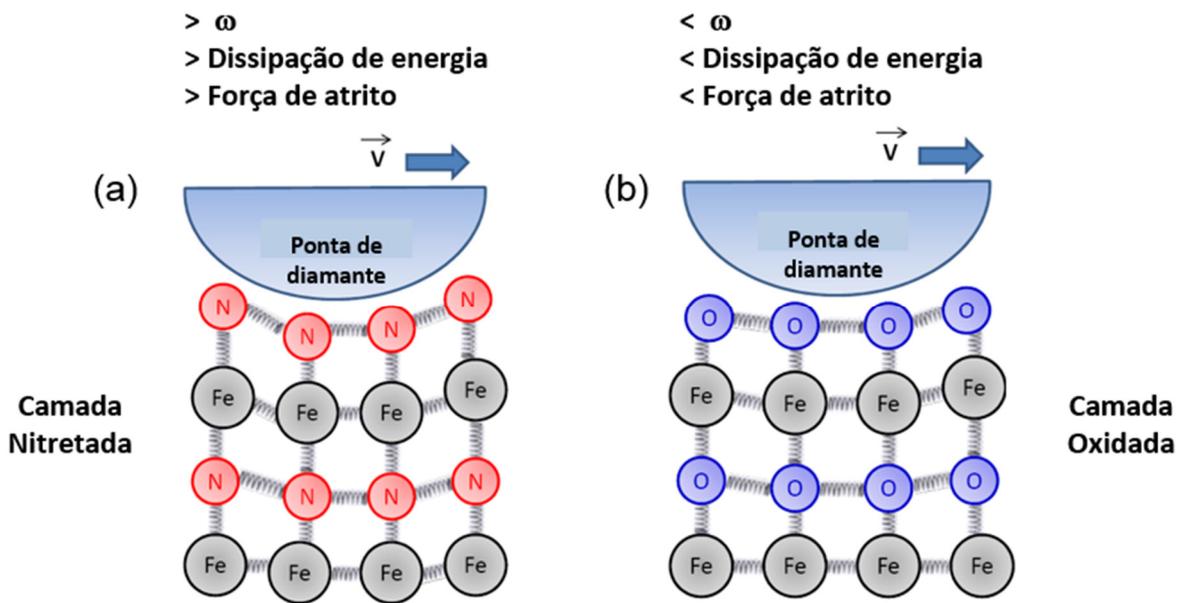


Figura 41 – Representação esquemática do modelo proposto para (a) a camada nitretada e (b) a camada oxidada.

Conclusões

Neste trabalho o aço AISI 1045 foi tratado através do processo de nitretação seguido por oxidação a plasma, com a geração de amostras com diferentes tempos de oxidação (0, 1, 5, 10, 20 e 30 min), sendo realizada a caracterização física, química, estrutural, mecânica e de atrito das mesmas.

As camadas modificadas são constituídas por uma camada de nitretos interna e uma camada de óxidos externa ou apenas uma camada de nitretos. A camada de nitretos é constituída pelas fases γ -Fe₄N e ϵ -Fe₂₋₃N e a camada de óxidos pelas fases hematita (α -Fe₂O₃) e magnetita (Fe₃O₄). No caso da amostra oxidada durante 1 min, a camada de óxidos é constituída apenas por magnetita.

O CoF das amostras não apresenta uma tendência definida quando analisado em função do tempo de oxidação. Essa impossibilidade de estabelecer uma relação com todos os tempos de oxidação é devida às mudanças nas propriedades mecânicas que determinam o CoF.

As amostras nitretada e pós-oxidada durante 1 min apresentaram propriedades mecânicas similares, considerando a incerteza experimental, porém com CoF diferentes. Assim é possível atribuir a diferença de CoF à alteração química da superfície, ou seja, a substituição do nitrogênio pelo oxigênio. Utilizando a razão $F^{Fe_xNy} / F^{Fe_3O_4}$ e um modelo de atrito fonônico, foi obtida uma diferença de aproximadamente 3% entre os resultados teóricos e experimentais, confirmando que, nesse caso, a redução do atrito é devida a alteração química da superfície analisada.

O modelo de atrito fonônico permite verificar que, devido à frequência vibracional dos nitretos ser maior, a taxa de dissipação de energia é maior e, conseqüentemente, o atrito também é maior. Desta forma, este modelo permite interpretar o CoF a partir da química da superfície e em termos quantitativos.

Finalmente, esta interpretação química do atrito pode vir a ser utilizada para estabelecer ou desenhar tratamentos de superfície que visem a diminuição do CoF de um material, mantendo constantes as outras propriedades do sistema que modificam o CoF do material.

Referências Bibliográficas

1. Holmberg K, Andersson P, Erdemir A. Global energy consumption due to friction in passenger cars. *Tribol Int.* 2012 Mar;47:221–34.
2. Sabeur M, Ibrahim D, Mohamed EM, Hassan Z. Energy efficiency optimization of engine by frictional reduction of functional surfaces of cylinder ring–pack system. *Tribol Int.* 2013 Mar;59:240–7.
3. Spikes H. Some challenges to tribology posed by energy efficient technology. In: D. Dowson CMT, editor. *Tribology Series* [Internet]. Elsevier; 1998 [cited 2013 Jul 26]. p. 35–47. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167892298800606>
4. Holmberg K, Siilasto R, Laitinen T, Andersson P, Jäsberg A. Global energy consumption due to friction in paper machines. *Tribol Int.* 2013 Jun;62:58–77.
5. Stachowiak G, Batchelor AW. *Engineering Tribology*. Butterworth-Heinemann; 2001. 832 p.
6. Bhushan B. *Introduction to Tribology*. John Wiley & Sons; 2013. 740 p.
7. Persson BNJ. *Sliding Friction: Physical Principles and Applications*. Springer; 2000. 538 p.
8. Jost HP. Economic impact of tribology in : Mechanical failure, definition of the problem. *Proc. Mechanical Failures Prevention Group*; 1976. 256 p.
9. Cannara RJ. Nanoscale friction: measurement and analysis in : *Micro- and Nanoscale Phenomena in Tribology*. CRC Press; 2011. 222 p.
10. Figueroa CA, Alvarez F. New pathways in plasma nitriding of metal alloys. *Surf Coat Technol.* 2005 Oct 1;200(1–4):498–501.
11. Cannara RJ, Brukman MJ, Cimatu K, Sumant AV, Baldelli S, Carpick RW. Nanoscale Friction Varied by Isotopic Shifting of Surface Vibrational Frequencies. *Science.* 2007 Nov 2;318(5851):780–3.
12. Holmberg K, Matthews A. *Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering*. Elsevier; 2009. 578 p.
13. Mahboubi F, Fattah M. Duplex treatment of plasma nitriding and plasma oxidation of plain carbon steel. *Vacuum.* 2005 Jul 8;79(1–2):1–6.
14. Yasavol N, Mahboubi F. The effect of duplex plasma nitriding-oxidizing treatment on the corrosion resistance of AISI 4130 steel. *Mater Des.* 2012 Jun;38:59–63.
15. Hong JM, Cho YR, Kim DJ, Baek JM, Lee KH. Plasma post-oxidation process for nitrocarburized layer. *Surf Coat Technol.* 2000 Sep 1;131(1–3):547–51.

16. Rovani AC, Crespi AE, Sonda V, Cemin F, Echeverrigaray FG, Amorim CLG, et al. Plasma post-oxidation mechanisms of nitrated ferrous alloys. *Surf Coat Technol.* 2011 Feb 25;205(11):3422–8.
17. Krim J. Friction and energy dissipation mechanisms in adsorbed molecules and molecularly thin films. *Adv Phys.* 2012;61(3):155–323.
18. ASM International, Handbook committee. *ASM Handbook. Friction, Lubrication, and Wear Technology.* Volume 18. [S.l.]: ASM International; 1992.
19. Bhushan B. *Nanotribology and Nanomechanics II: Nanotribology, Biomimetics, and Industrial Applications.* Springer; 2011. 1025 p.
20. Gahr K-HZ. *Microstructure and Wear of Materials.* Elsevier; 1987. 572 p.
21. Hutchings IM. *Tribology: friction and wear of engineering materials.* Edward Arnold; 1992. 296 p.
22. Fischer-Cripps AC. *Nanoindentation.* Springer; 2004. 290 p.
23. Mo Y, Turner KT, Szlufarska I. Friction laws at the nanoscale. *Nature.* 2009 Feb 26;457(7233):1116–9.
24. Popov V I., Gray J a. t. Prandtl-Tomlinson model: History and applications in friction, plasticity, and nanotechnologies. *ZAMM - J Appl Math Mech Z Für Angew Math Mech.* 2012;92(9):683–708.
25. Persson BNJ, Tosatti E, Fuhrmann D, Witte G, Wöll C. Low-frequency adsorbate vibrational relaxation and sliding friction. *Phys Rev B.* 1999 May 1;59(18):11777–91.
26. Bhushan B. *Modern Tribology Handbook, Two Volume Set.* Taylor & Francis; 2010. 1728 p.
27. Bhushan B, Israelachvili JN, Landman U. Nanotribology: friction, wear and lubrication at the atomic scale. *Nature.* 1995 Abril;374(6523):607–16.
28. Whitehead JR. Surface Deformation and Friction of Metals at Light Loads. *Proc R Soc Math Phys Eng Sci.* 1950 Mar 7;201(1064):109–24.
29. Blau PJ. *Friction science and technology: from concepts to applications.* Second Edition. Boca Raton: CRC Press; 2009.
30. Thomas TR. *Rough Surfaces.* Longman Group (Far East), Limited; 1982. 288 p.
31. Bhushan B. Contact mechanics of rough surfaces in tribology: multiple asperity contact. *Tribol Lett.* 1998 Jan 1;4(1):1–35.
32. Greenwood JA, Williamson JBP. Contact of Nominally Flat Surfaces. *Proc R Soc Lond Ser Math Phys Sci.* 1966 Dec 6;295(1442):300–19.
33. Whitehouse DJ, Archard JF. The Properties of Random Surfaces of Significance in their Contact. *Proc R Soc Lond Math Phys Sci.* 1970 Mar 31;316(1524):97–121.
34. Onions RA, Archard JF. The contact of surfaces having a random structure. *J Phys Appl Phys.* 1973 Feb 8;6(3):289.

35. Bower AF, Johnson KL. The influence of strain hardening on cumulative plastic deformation in rolling and sliding line contact. *J Mech Phys Solids*. 1989;37(4):471–93.
36. Johnson KL. Contact mechanics and the wear of metals. *Wear*. 1995 Dec;190(2):162–70.
37. Kappor A, Johnson KL, Williams JA. A model for the mild ratchetting wear of metals. *Wear*. 1996 Dec 1;200(1–2):38–44.
38. Luvison C, Sonda V, Rovani AC, Cemin F, Echeverrigaray FG, Aguzzoli C, et al. Friction in near-surface regions of plasma-nitrided and post-oxidized plain steel at various hydrogen contents. *Vacuum*. 2012 Mar 14;86(9):1268–72.
39. Filla J, Aguzzoli C, Sonda V, Farias MCM, Soares GV, Baumvol IJR, et al. Nanoscale friction of partially oxidized silicon nitride thin films. *Surf Coat Technol*. 2011 Jun 25;205(19):4528–31.
40. Alsaran A, Altun H, Karakan M, Çelik A. Effect of post-oxidizing on tribological and corrosion behaviour of plasma nitrided AISI 5140 steel. *Surf Coat Technol*. 2004 Jan 15;176(3):344–8.
41. De Celis B. Theoretical analysis of dry friction in brittle and ductile materials. *Wear*. 1987 May 15;116(3):287–98.
42. Krim J. Surface science and the atomic-scale origins of friction: what once was old is new again. *Surf Sci*. 2002 Mar;500(1-3):741–58.
43. Erdemir A, Li S, Jin Y. Relation of Certain Quantum Chemical Parameters to Lubrication Behavior of Solid Oxides. *Int J Mol Sci*. 2005 Aug 24;6(6):203–18.
44. Erdemir A. A crystal chemical approach to the formulation of self-lubricating nanocomposite coatings. *Surf Coat Technol*. 2005 Nov 21;200(5–6):1792–6.
45. Hirsch T, Clarke TGR, da Silva Rocha A. An in-situ study of plasma nitriding. *Surf Coat Technol*. 2007 Abril;201(14):6380–6.
46. Júnior CA. Nitretação a plasma. EDUFERN; 2001. 124 p.
47. Bernal JL, Salas O, Figueroa U, Oseguera J. Early stages of $\gamma'-Fe₄N_{1-x} nucleation and growth in a post-discharge nitriding reactor. *Surf Coat Technol*. 2004 Jan 30;177–178:665–70.$
48. Rajan TV, Sharma CP, Sharma AK. Heat Treatment: Principles and Techniques. PHI Learning Pvt. Ltd.; 2004. 498 p.
49. John PI. Plasma Sciences And The Creation Of Weal. Tata McGraw-Hill Education; 2005. 496 p.
50. ASM International, Handbook committee. ASM Handbook. Volume 4. [Materials Park (Ohio)]: American Society for Metals; 1991.
51. Karakan M, Alsaran A, Çelik A. Effects of various gas mixtures on plasma nitriding behavior of AISI 5140 steel. *Mater Charact*. 2002 Oct;49(3):241–6.
52. Figueroa CA. Propriedades microscópicas e macroscópicas de superfície em ligas ferrosas implantadas com nitrogênio. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP); 2004.

53. Rovani AC, Fischer RR, Cemin F, Echeverrigaray FG, Basso RLO, Amorim CLG, et al. Effect of hydrogen on plasma post-oxidation of ferrous alloys. *Scr Mater.* 2010 Jun;62(11):863–6.
54. Michel H, Czerwiec T, Gantois M, Ablitzer D, Ricard A. Progress in the analysis of the mechanisms of ion nitriding. *Surf Coat Technol.* 1995 May;72(1–2):103–11.
55. Zlatanović M, Popović N, Bogdanov Ž, Zlatanović S. Plasma post oxidation of nitrocarburized hot work steel samples. *Surf Coat Technol.* 2004 Jan 30;177–178:277–83.
56. Cornell RM, Schwertmann U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses.* John Wiley & Sons; 2006. 707 p.
57. Goldstein JI, Newbury DE, Echlin P, Joy DC, Lyman CE, Lifshin E, et al. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. Third.* Kluwer Academic/Plenum Publishers; 2003. 726 p.
58. Rovani AC. Efeito do hidrogênio e mecanismos na pós-oxidação por plasma pulsado de ligas ferrosas nitretadas [Dissertação de Mestrado]. [Caxias do Sul]: Universidade de Caxias do Sul; 2010.
59. ASM International, Handbook committee. *ASM Handbook. Materials Characterization. Volume 10.* Materials Park: ASM International; 1992.
60. Callister WD. *Materials Science and Engineering: An Introduction, 7th Edition.* John Wiley & Sons Canada, Limited; 2007. 836 p.
61. Cullity BD, Stock SR. *Elements of x-ray diffraction.* Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall; 2001.
62. Pecharsky VK, Zavalij PY. *Fundamentals Of Powder Diffraction And Structural Characterization Of Materials.* Springer; 2004. 732 p.
63. Aguzzoli C. Avaliação das propriedades físico-químicas, mecânicas e tribológicas de filmes finos de VC, Si₃N₄ e TiN/Ti [Internet]. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Física. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.; 2011 [cited 2013 Oct 8]. Available from: <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/35927>
64. Barisone E. La décharge luminescente comme outil analytique. Influence du taux d'émission d'électrons secondaires sur ses caractéristiques. [Internet]. Université Paul Sabatier - Toulouse III; 2011 [cited 2013 Oct 8]. Available from: <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00630511>
65. Li X, Bhushan B. A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications. *Mater Charact.* 2002 Feb;48(1):11–36.
66. Oliver WC, Pharr GM. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J Mater Res.* 1992;7(06):1564–83.
67. C28 Committee. *Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing [Internet].* ASTM International; 2010. Available from: <http://www.astm.org/Standards/C1624.htm>
68. MicroMaterials Ltd. *The NanoTest help file and manual v.3.* 2004.

69. Dimitrov VI, D'Haan J, Knuyt G, Quasyhaegens C, Stals LM. A diffusion model of metal surface modification during plasma nitriding. *Appl Phys A*. 1996 Nov 1;63(5):475–80.
70. Ochoa EA, Figueroa CA, Alvarez F. The influence of the ion current density on plasma nitriding process. *Surf Coat Technol*. 2005 Dec 21;200(7):2165–9.
71. Ochoa EA, Wisnivesky D, Minea T, Ganciu M, Tauziede C, Chapon P, et al. Microstructure and properties of the compound layer obtained by pulsed plasma nitriding in steel gears. *Surf Coat Technol*. 2009 Feb 25;203(10–11):1457–61.
72. Roberts WL. *Encyclopedia of Minerals*. Chapman & Hall; 1990. 979 p.
73. Chertihin GV, Andrews L, Neurock M. Reactions of Laser-Ablated Iron Atoms with Nitrogen Atoms and Molecules. Matrix Infrared Spectra and Density Functional Calculations of Novel Iron Nitride Molecules. *J Phys Chem*. 1996 Jan 1;100(35):14609–17.
74. Shebanova ON, Lazor P. Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe₂O₄): a new assignment for the vibrational spectrum. *J Solid State Chem*. 2003 Sep;174(2):424–30.
75. Choi JS, Kim J-S, Byun I-S, Lee DH, Lee MJ, Park BH, et al. Friction Anisotropy–Driven Domain Imaging on Exfoliated Monolayer Graphene. *Science*. 2011 Jul 29;333(6042):607–10.
76. Dienwiebel M, Verhoeven GS, Pradeep N, Frenken JWM, Heimberg JA, Zandbergen HW. Superlubricity of Graphite. *Phys Rev Lett*. 2004 Mar 24;92(12):126101.
77. Park JY, Ogletree DF, Salmeron M, Ribeiro RA, Canfield PC, Jenks CJ, et al. High Frictional Anisotropy of Periodic and Aperiodic Directions on a Quasicrystal Surface. *Science*. 2005 Aug 26;309(5739):1354–6.