



AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO DESGASTE
MICROABRASIVO DAS LIGAS DE TITÂNIO Ti-12Cr e
Ti-22Nb-6Zr OBTIDAS POR METALURGIA DO PÓ E
RECOBERTAS COM REVESTIMENTO DE DIAMANTE
DLC

SILVIO JOSÉ GOBBI

TESE DE DOUTORADO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

FACULDADE DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO DESGASTE
MICROABRASIVO DAS LIGAS DE TITÂNIO Ti-12Cr e
Ti-22Nb-6Zr OBTIDAS POR METALURGIA DO PÓ E
RECOBERTAS COM REVESTIMENTO DE DIAMANTE
DLC

SILVIO JOSÉ GOBBI

ORIENTADOR: PROF. DR. COSME ROBERTO MOREIRA DA SILVA,
ENM/UNB

TESE DE DOUTORADO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS

PUBLICAÇÃO: ENM – DT 56/2018

BRASÍLIA-DF, 12 DE SETEMBRO DE 2018

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO DESGASTE
MICROABRASIVO DAS LIGAS DE TITÂNIO Ti-12Cr e
Ti-22Nb-6Zr OBTIDAS POR METALURGIA DO PÓ E
RECOBERTAS COM REVESTIMENTO DE DIAMANTE
DLC

SILVIO JOSÉ GOBBI

TESE DE DOUTORADO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS SUBMETIDA AO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA DA FACULDADE DE TECNOLOGIA
DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS MECÂNICAS.

APROVADO POR:

Prof. Dr. Cosme Roberto Moreira da Silva, ENM/UnB
Orientador

Prof. Dr. Jorge Luiz de Almeida Ferreira, ENM/UnB
Examinador

Prof. Dr. Rodrigo Arbey Muñoz Meneses, FGA/UnB
Examinador

Prof. Dr. Vinicius André Rodrigues Henriques, ITA
Examinador

BRASÍLIA, 12 DE SETEMBRO DE 2018

FICHA CATALOGRÁFICA

GOBBI, SILVIO JOSÉ

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO DESGASTE MICROABRASIVO DAS LIGAS DE TITÂNIO Ti-12Cr e Ti-22Nb-6Zr OBTIDAS POR METALURGIA DO PÓ E RECOBERTAS COM REVESTIMENTO DE DIAMANTE DLC

2018, 241p., 201x297 mm

(ENM/FT/UnB, Doutor, Ciências Mecânicas, 2018) Tese de Doutorado - Universidade de Brasília

Faculdade de Tecnologia - Departamento de Engenharia Mecânica

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

GOBBI, S.J. (2018) AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO DESGASTE MICROABRASIVO DAS LIGAS DE TITÂNIO Ti-12Cr e Ti-22Nb-6Zr OBTIDAS POR METALURGIA DO PÓ E RECOBERTAS COM REVESTIMENTO DE DIAMANTE DLC. Tese de Doutorado em Ciências Mecânicas, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 243p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: SILVIO JOSÉ GOBBI

TÍTULO: TÍTULO TESE

GRAU: Doutor ANO: 2018

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta tese de doutorado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor se reserva a outros direitos de publicação e nenhuma parte desta tese de doutorado pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.

SILVIO JOSÉ GOBBI

Àquele que é capaz de fazer infinitamente mais do que tudo o que pedimos ou pensamos, de acordo com o seu poder que atua em nós, a ele seja a glória na igreja e em Cristo Jesus, por todas as gerações, para todo o sempre! Amém!

Efésios 3:20,21

RESUMO

Devido a uma combinação única de propriedades desejáveis, o titânio e suas ligas têm sido amplamente utilizados em inúmeras aplicações aeroespaciais, biomédicas, químicas, marinhas e equipamentos esportivos. Tais propriedades mecânicas incluem alta relação resistência-peso, excelente resistência à corrosão, baixa densidade, alta tenacidade e excelente biocompatibilidade. Contudo, as ligas de titânio exibem baixa resistência ao desgaste abrasivo, limitando sua aplicação. O tratamento de superfície adequado expande o uso destes materiais, sendo um dos métodos mais eficientes e eficazes para melhorar a resistência ao desgaste. Os filmes de DLC (diamond-like carbon) apresentam um comportamento muito promissor, com excelentes propriedades mecânicas, tribológicas e biocompatíveis. O objetivo principal deste trabalho é estudar a influência da deposição de revestimento de carbono tipo diamante (DLC) na resistência ao desgaste microabrasivo das ligas de titânio Ti-12Cr (amostras TC1 e TC4) e Ti-22Nb-6Zr (amostras TNZ1 e TNZ4) produzidas por metalurgia do pó. As amostras nestas composições foram primeiramente sinterizadas, gerando substratos para deposição de filmes. Estes substratos foram em seguida analisados por difratometria de raios-x, apresentando as fases α -Ti e β -Ti. Não foram detectados intermetálicos dos sistemas TiCr e TiNbZr ao nível de resolução do difratômetro usado. As análises via microscopia eletrônica de varredura destes substratos mostraram microestruturas homogêneas, com baixa porosidade e alta densificação. Em ambos as composições, prevaleceram lamelas e grãos colunares bem definidos da fase alfa e matriz composta por fase β . Mapeamentos espectrais via EDS visando identificar a distribuição dos elementos nas amostras demonstraram concentração dos elementos beta-estabilizadores (Nb e Cr) na matriz beta. Os revestimentos com filmes DLC foram efetuados nos substratos por PECVD (*plasma enhanced chemical vapor deposition*), gerando filmes com duas diferentes espessuras em cada liga. Ensaio de desgaste microabrasivo por esfera livre foram realizados nas amostras utilizando-se suspensão abrasiva de alumina (Al_2O_3) com concentração de $0,4 \text{ g/cm}^3$ em água destilada e velocidade entre a superfície da esfera e a amostra de aproximadamente $0,195 \text{ m.s}^{-1}$. Foram estudados também 5 diferentes modelos de equações de

desgaste com intuito de verificar o que melhor se ajusta com os resultados obtidos experimentalmente, a partir dos coeficientes de determinação e correlação. Nas amostras recobertas com DLC e submetidas a ensaios microabrasivos, foram realizadas caracterizações por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microdureza Vickers, ensaios de aderência dos filmes por indentação Rockwell C, microscopia confocal a laser e óptica, microscopia de força atômica (MFA) e espectroscopia Raman. As espessuras dos filmes depositados foram de 0,487 μ m para as amostras TC1 e TNZ1(filmes mais finos)e 4,23 μ m para as amostras TC4 e TNZ4 (filmes espessos).Um dos 5 métodos de avaliação de desgaste (Método de Allsopp Vc/Vs) mostrou-se como o melhor modelo para a determinação dos coeficientes de desgaste para o conjunto de dados obtidos, uma vez que apresentou os coeficientes de determinação e de correlação mais próximos de 1 dentre os métodos propostos; os valores dos coeficientes de desgaste dos revestimentos Kc (método Allsopp Vc/Vs) foram 40,35% menores para a condição TNZ4 em relação ao Kc da condição TNZ1 e 53,14% menores para a condição TC4 em relação ao Kc da condição TC1, respectivamente. Portanto, os filmes mais espessos, por apresentarem menores coeficientes de desgastes, mostraram-se mais resistentes ao desgaste. Prevaleceu nestes filmes mais espessos o desgaste a três corpos, com rolamento das partículas abrasivas durante o ensaio, que é menos agressivo. Já nos filmes com menores espessuras de DLC (TNZ1 e TC1), preponderou o desgaste no modo abrasivo, mais agressivo, a dois corpos, por riscamento, onde partículas abrasivas permanecem aderidas à amostra durante o ensaio. Filmes de DLC depositados por PECVD em ligas de titânio Ti-22Nb-6Zr e Ti-12Cr produzidas por metalurgia do pó apresentam excelente desempenho tribológico nos ensaios de desgaste microabrasivo, quando comparado aos resultados obtidos para a resistência ao desgaste dos substratos sem recobrimento.

Tanto os filmes mais finos (TNZ1 e TC1) quanto os mais espessos (TNZ4 e TC4) não apresentaram deslocamento dos filmes nos testes aderência por indentação Rockwell C, previstos na norma VDI 3198. Estes resultados demonstraram que o processo PECVD usado na deposição dos filmes DLC produziu fortes ligações interfaciais filmes- substratos. Os índices de qualidade

dos pares filmes-substratos alcançaram a condição HF-2 da norma supracitada, indicativo de boa aderência, mesmo considerando-se que durante o teste de aderência ocorreu expressiva deformação nos substratos macios das ligas de titânio, sem provocar delaminação dos filmes.

Os resultados da análise Raman demonstram que a deposição PECVD usada neste trabalho foi efetiva, produzindo compostos de carbono mistos sp^2 e sp^3 , característicos de filmes carbono tipo diamante, para ambas as espessuras de revestimentos.

Desta forma, os filmes em ambas as espessuras forneceram boa qualidade estrutural, homogeneidade na rugosidade superficial R_a , alta dureza, excelente aderência filme-substrato. O filme mais espesso apresentou maior resistência ao desgaste microabrasivo

Palavras-Chave: Liga de titânio, carbono tipo diamante, desgaste microabrasivo.

Abstract

Titanium and its alloys have been used in several applications such as aerospace, biomedical, chemical, maritime e sport devices, due to its singular properties. These properties include high strength-to- weight ratio, excellent corrosion resistance, low density, high toughness and good biocompatibility. However, titanium alloys have low wear resistance, hindering its applications. An adequate surface treatment to improve wear resistance can extend the use of these materials. Films such DLC (diamond like carbon) show promising performance, with excellent mechanical, wear resistance and biocompatible properties. The main objective of this work is to evaluate the influence of DLC films at the micro-abrasive resistance of the titanium alloys Ti-Cr (samples TC1 and TC4) and Ti-22Nb-6Zr (TNZ1 e TNZ4) produced by powder metallurgy. Samples of these compositions were firstly sintered and evaluated by x-ray diffractometry, showing α -Ti and β -Ti phases. Intermetallics were not identified at the resolution level of the equipment. Scanning electron microscopy at these substrates showed homogeneous microstructures, with low porosity and high densification. In both compositions columnar grains prevailed at alfa phase. Mapping with EDS showed concentrations of beta stabilizers (Nb and Zr) in beta matrix. The application of DLC films were made via PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition), giving rise to films with two different thicknesses for each alloy. Tests of micro-abrasive wear used free ball and abrasive suspension of alumina (Al_2O_3) with concentration of $0,4 \text{ g/cm}^3$ and distilled water with sphere speed of $0,195 \text{ m.s}^{-1}$. Five different models of wear equations were studied, aiming the evaluation of the best experimental adjustment, using correlation and determination coefficients. Characterization of coated samples were carried out using scanning electron microscopy, Vickers hardness, adhesion test with Rockwell indentation, confocal and optical microscopy, atomic force microscopy and Raman spectroscopy. The obtained films thickness were $0,487 \mu\text{m}$ for TC1 and TNZ1 and $4,23\mu\text{m}$ for TC4 and TNZ4 samples. The best abrasive wear equation for abrasive wear determination was the Allsopp V_c/V_s , considering the best fit with correlation and determination coefficients. The values of wear coefficients K_c were 40,35 times lower for TNZ4 compared to TNZ1 and 53,14% lower for TC4 condition

compared to TC1, respectively. Therefore, thicker films are more resistant to wear, considering its lower wear coefficients. Three body wear prevails for these thicker films with rolling wear. For thinner films, two body abrasive wear were observed, where abrasive particles remained bonded to the sample during wear tests. DLC films applied by PECVD at titanium alloys showed excellent wear performance at micro abrasive wear tests. Both films showed good performance at Rockwell adhesion test according VDI 3198 standard. These results demonstrates that PECVD coating process produces strong interfacial bonds film – substrates, with HF-2 quality, indicative of good adhesion film-substrate. Raman analysis showed sp² and sp³ carbon composite, characteristics of diamond like carbon films.

Therefore, both films showed good structural quality, homogeneity at surface roughness, high hardness, and excellent adhesion. The thicker film showed higher wear resistance.

Keywords: Titanium alloy, diamond like carbon, microabrasive wear.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
2 MOTIVAÇÃO	26
3 OBJETIVOS DO TRABALHO	27
3.1 <i>Objetivo geral</i>	27
3.2 <i>Objetivos Específicos</i>	27
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
4.1 TITÂNIO E SUAS LIGAS	28
4.1.1 <i>Histórico e Ocorrência</i>	28
4.1.2 <i>Propriedades</i>	30
4.1.3 <i>Elementos Intersticiais</i>	33
4.1.4 <i>Ligas de Titânio – Classificação</i>	34
4.1.4.1 <i>Ligas α</i>	35
4.1.4.2 <i>Ligas $\alpha + \beta$</i>	35
4.1.4.3 <i>Ligas near-α</i>	35
4.1.4.4 <i>Ligas quase β ou β-metaestáveis</i>	36
4.1.4.5 <i>Ligas β</i>	36
4.1.5 <i>Aplicações</i>	37
4.1.5.1 <i>Titânio na indústria aeroespacial</i>	39
4.1.5.2 <i>Titânio na indústria automobilística</i>	41
4.2 APLICAÇÕES BIOMÉDICAS DO TITÂNIO E SUAS LIGAS	43
4.2.1 <i>Modulo de elasticidade</i>	45
4.2.2 <i>Modificação Superficial</i>	49
4.3 LIGAS DE TI-CR.....	50
4.4 LIGAS DE TITÂNIO TI-NB-ZR	51
4.5 BIOMATERIAL	53
4.5.1 <i>Biocompatibilidade</i>	54
4.5.1.1 <i>Biocompatibilidade do elemento ligante titânio</i>	54
4.5.1.2 <i>Biocompatibilidade de ligas de titânio</i>	55
4.5.1.3 <i>Compatibilidade mecânica</i>	56
4.5.1.4 <i>Resistência ao desgaste</i>	58
4.6 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA - MFA.....	62
4.7.1 <i>Modo de operação do MFA</i>	65
4.7 O ELEMENTO QUÍMICO CARBONO.....	67
4.7.1 <i>Grafite</i>	69
4.7.2 <i>Diamante</i>	71
4.8 ESPECTROSCOPIA RAMAN	72

4.9 CARBONO TIPO DIAMANTE - DLC	78
4.9.1 <i>Diamante tipo carbono –DLC como biomaterial</i>	80
4.9.2 <i>Revestimento de Carbono tipo diamante (Diamond-like carbon – DLC) em ligas de titânio ...</i>	83
4.10 TRIBOLOGIA	90
4.11 DESGASTE	92
4.11.1 <i>Desgaste Adesivo</i>	93
4.11.2 <i>Desgaste corrosivo</i>	94
4.11.3 <i>Desgaste por fadiga superficial</i>	95
4.11.4 <i>Desgaste abrasivo</i>	95
4.11.4.1 Modos de desgaste abrasivo	97
4.11.4.2 Mecanismos de desgaste abrasivo	101
4.11.5 <i>Desgaste Microabrasivo</i>	103
4.11.5.1 Definições.....	103
4.11.5.2 Equipamento de desgaste microabrasivo por esfera rotativa - configurações	107
4.11.5.3 Equações básicas para análise dos dados experimentais.....	109
4.11.5.4 Escolha de medidas	111
4.12 METALURGIA DO PÓ – OBTENÇÃO DE LIGAS DE TITÂNIO	112
4.12.1 <i>Obtenção dos pós de titânio</i>	113
4.12.2 <i>Compactação dos pós</i>	114
4.12.3 <i>Sinterização</i>	115
5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	118
5.1 PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS DE Ti-22Nb-6Zr E Ti-12Cr.....	118
5.1.1 <i>Obtenção das matérias primas</i>	118
5.1.2 <i>Preparação dos substratos das ligas Ti-22Nb-6Zr e Ti-12Cr</i>	118
5.1.2.1 Etapa: mistura dos pós e pesagem.....	119
5.1.2.2 Prensagem uniaxial a frio	119
5.1.2.3 Prensagem isostática a frio	119
5.1.2.4 Sinterização	120
5.2 PREPARAÇÃO METALGRÁFICA E DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE	121
5.3 DEPOSIÇÃO DO REVESTIMENTO DE DLC	122
5.4 IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	123
5.5 MICRODUREZA VICKERS.....	123
5.6 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	124
5.7 TESTE DE ADERÊNCIA POR PENETRAÇÃO	125
5.8 MICROSCOPIA CONFOCAL À LASER E MICROSCOPIA ÓPTICA	126
5.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	127
5.10 ESPECTROSCOPIA RAMAN	128
5.11 ANÁLISE SUPERFICIAL POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA.....	129

5.12 MEDIÇÃO DA ESPESSURA DO REVESTIMENTO	130
5.13 DESGASTE MICROABRASIVO.....	131
5.13.1 Condições de ensaio.....	133
5.13.2 Distância de deslizamento (S)	135
5.13.3 Volume de desgaste (V)	138
5.13.4 Coeficiente de desgaste (K)	139
5.13.4.1 Métodos de obtenção do coeficiente de desgaste do substrato (ks) e do revestimento (kc)....	140
6.13.4.1.1 Método de Rutherford.....	140
5.13.4.1.2 Método de Allsopp V_c/V_s	141
5.13.4.1.3 Método de Hedenqvist	141
5.13.4.1.4 Método de Dupla Interceptação	142
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	143
6.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E DENSIDADE DAS AMOSTRAS.....	143
6.1.1 Determinação da densidade das amostras sinterizadas.....	143
6.1.2 Análise microestrutural das ligas Ti-22Nb-6Zr e Ti-12Cr.....	143
6.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....	151
6.3 ESPESSURA DO REVESTIMENTO DE DLC SOBRE AS LIGAS Ti-22Nb-6Zr e Ti-12Cr.....	152
6.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN	159
6.5 MICRODUREZA VICKERS	166
6.6 ANÁLISE DA MORFOLOGIA SUPERFICIAL POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA	167
6.7 DESGASTE MICRO ABRASIVO DAS LIGAS Ti-22Nb-6Zr e Ti-12Cr COMO SUBSTRATOS E RECOBERTAS COM REVESTIMENTO DLC	172
6.7.1 Diâmetro das crateras de desgaste	172
6.7.2 Verificação da geometria das calotas de desgaste.....	175
6.7.4 Modo de desgaste microabrasivo	176
6.7.5 Variação da severidade ao longo dos ensaios de desgaste microabrasivo.....	187
6.7.6 Relação entre o volume de desgaste e a pressão de contato	190
6.7.7 Progressão dos volumes de desgaste e coeficientes de desgaste dos substratos e dos sistemas substrato com revestimento	192
6.7.8 Métodos para determinação dos coeficientes do desgaste dos filmes finos de DLC (K_c) e dos substratos (K_s).....	198
6.5.8.1 Métodos de Rutheford	198
6.5.8.2 Método de Allsopp V_c/V_s	202
6.5.8.3 Método de Hedenqvist.....	204
6.5.8.4 Método da Dupla Interceptação	207
6.7.9 Desgaste do sistema substrato (K_s) + revestimento (K_c) através dos métodos de análise utilizados.	208
6.8 ADERÊNCIA DOS FILMES.....	217

7 DISCUSSÃO E CONCLUSÕES.....	221
8 REFERÊNCIAS BIBLIGRAFICAS	224

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Porcentagem da população brasileira acima de 60 anos desde 1940 e uma previsão até 2050 (Silva, 2010).	24
Figura 2. Processo Kroll de redução do titânio (Okabe et al., 2004).	28
Figura 3. Transformações alotrópicas do titânio (adaptado de Shackelford, 1990).	32
Figura 4. Representação esquemática da influência de elementos de liga em diagramas de fase de ligas de Ti (Leyens e Peters, 2001).....	33
Figura 5. Efeito dos elementos intersticiais na resistência mecânica e ductilidade do titânio (Donachie, 2000).	34
Figura 6. Características gerais e aplicações típicas das ligas de titânio (Joshi, 2006).....	38
Figura 7. Quadro de bicicleta de liga de titânio Ti-6Al-4V pesando somente 1,45Kg (adaptado de Leyens e Peters, 2004).	39
Figura 8. Ventoinhas frontais de motores comerciais feitos de Ti-6Al-4V (adaptado de Leyens e Peters, 2004).	40
Figura 9. Exemplos de aplicações do titânio em componentes de automóveis e motocicletas: a) biela (Ti-6Al-4V da Ducati); b) válvula de admissão (Ti-6Al-4V) e escape (liga quase α reforçada com partículas TiB); c) válvulas com e sem recobrimento feitas de liga TiAl de fase γ ; d) pinos de freio feitos de titânio puro grau 2 da Mercedes-Benz; e) anéis de vedação para tubos de pressão de freios produzidos em titânio puro grau 1 (Volkswagen); f) parafusos de rodas (Ti-6Al-4V da Ronal e BBS). Schauerte (2004).....	42
Figura 10. Discos de 80 mm de diâmetro de Ti-6Al-4V nitretados a laser. a) antes do polimento e b) depois do polimento(Duraiselvam et al., 2014).	43
Figura 11. Diagrama esquemático dos tecidos duros no corpo humano (Liu et al., 2004).....	44
Figura 12. Processo de restauração de fratura óssea de 0 a 22 semanas após a cirurgia para: (a) liga de titânio Ti-29Nb 13Ta-4.6Zr, (b) liga de titânio Ti-6Al-4V e (c) aço inoxidável SUS 316L. (Niinomi et al., 2004).....	46
Figura 13. Remodelação após 24 semanas da implantação da liga de titânio Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr e Ti-6Al-4V, e do aço inoxidável SUS 316L. (Niinomi et al., 2008).....	47
Figura 14. Imagem do corte da seção transversal da tíbia em 24 semanas após o implante (Niinomi et al., 2008).....	47
Figura 15. Diagrama de fase do sistema Ti-Nb (ASM Handbook v.1, 1990).....	52
Figura 16. Diagrama de fase do sistema Ti-Zr (ASM Handbook v.1, 1990).	52
Figura 17. Diagrama esquemático da articulação artificial do quadril e do implante do joelho (Viteri e Fluentes, 2013).	56
Figura 18. Tempo necessário para regeneração de camadas de óxido de superfície para várias ligas (Hanawa, 1999).	57
Figura 19. Causas de falha nos implantes que levam à cirurgia de revisão (Geetha et al., 2009).	60

Figura 20. Desgaste do implante (Geetha et al., 2009).	60
Figura 21. Ilustração do princípio de funcionamento de um microscópio de força atômica.	64
Figura 22. Curva de força pela distância de separação entre a agulha e amostra (Herrmann et al., 1997).	65
Figura 23. Representação esquemática dos modos de operação em MFA: (a) modo contato, (b) modo não-contato e (c) modo intermitente (Ferreira e Yamanaka, 2006).	67
Figura 24. Representação das hibridações presentes no carbono (Bhushan, 1999).	68
Figura 25. Estrutura do grafite (Cho et al., 2007).	70
Figura 26. Estrutura do diamante (Callister, 2008).	72
Figura 27. Diagrama esquemático do princípio da dispersão Raman (Schrader, 1995): (a) dispersão inelástica de um quantum óptico atingindo os materiais; (b) diagrama de termos; (c) Espectro de Raman. Como a vibração dos átomos no estado excitado é muito menor que a dos átomos do estado fundamental, a linha de Stokes é mais forte que a linha anti-Stokes.	74
Figura 28. Espectro Raman típico do (a) diamante, (b) grafite (Chu e Li, 2006) e (c) diamante com o deslocamentos pela vibração (Filik, 2005).	75
Figura 29. Espectro Raman de grafite comercial (Chu e Li, 2006).	76
Figura 30. Movimentos do carbono em (a) G e (b) D (Ferrari e Robertson, 2000; Robertson, 2002).	77
Figura 31. Exemplificação das estruturas do grafite, DLC (diamond-like carbon) e do diamante (Adaptado de Nakahigashi et al., 2004).	79
Figura 32. Diagrama ternário das fases sp ² e sp ³ - da hibridização do C, e do H (adaptado de Ferrari, 2008).	80
Figura 33. Representação esquemática de um tribossistema (Zum Gahr, 1987).	91
Figura 34. Junção adesiva e início da remoção de material ((Stolarski, 1990).	93
Figura 35. Sistema esquemático do desgaste corrosivo.	95
Figura 36. Sistemas que envolvem desgaste por fadiga de superfície.	95
Figura 37. Desgaste abrasivo (Stachowiak e Batchelor 2006).	96
Figura 38. Princípio do (a) desgaste abrasivo por riscamento e (b) desgaste abrasivo por rolamento (Hutchings, 1992 e 1993; Cozza et al., 2014b).	97
Figura 39. Superfície de um corpo-de-prova de aço ferramenta que sofreu desgaste abrasivo por riscamento por uma esfera de aço e partículas abrasivas de diamante (Trezona et al., 1999). ...	98
Figura 40. Superfície de um corpo-de-prova de aço ferramenta que sofreu desgaste abrasivo por rolamento por uma esfera de aço e partículas abrasivas de SIC (Trezona et al., 1999).	98
Figura 41. Modo de desgaste abrasivo: ação simultânea de abrasão por rolamento e abrasão por riscamento (Cozza et al., 2007; 2009; 2011; 2013; 2014 e 2015).	99
Figura 42. Esquemática do princípio da ocorrência do fenômeno de abrasão por micro rolamento (Cozza et al., 2014a).	100
Figura 43. Desgaste abrasivo por micro-rolamento – micro-rolling abrasive (Cozza et al., 2009, 2011).	101

Figura 44. Mecanismos de desgaste abrasivo (Stachowiak e Batchelor, 2006)	102
Figura 45. Mecanismos de desgaste abrasivo de materiais dúcteis por deslizamento de partículas. (Zum Gahr, 1999).	103
Figura 46. Princípio de operação do equipamento de ensaio de desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa (Cozza et al., 2014).	105
Figura 47. Teste de desgaste micro-abrasivo: figuras representativas das crateras de desgaste; (a) ilustração esquemática do princípio de produção de uma cratera com as partículas abrasivas entre a esfera e a amostra, (b) cratera de desgaste em 2D, (c) volume desgastado – V (Da Silva et al., 2005).	106
Figura 48. Equipamento de ensaio de desgaste micro-abrasivo: (a) por esfera rotativa livre (Cozza et al., 2015) (b) por esfera rotativa fixa (Cozza et al., 2006 e 2013).	108
Figura 49. Diagrama esquemático que mostra a geometria das calotas de desgaste formadas por testes de desgaste micro-abrasivo com uma esfera de raio R em uma amostra como substrato (a) e em uma amostra revestida (b) (Kusano et al., 2004).	109
Figura 50. Teste de desgaste micro-abrasivo: a) cratera de desgaste produzida sobre o substrato de aço ferramenta H10 (Coza et al., 2009); (b) cratera produzida sobre o filme de TiN (Gee et al., 2005).	110
Figura 51. Comportamento das partículas na compressão (Pereira, 2010).	115
Figura 52. Evolução de uma certa quantidade de pó (1) para sua correspondente quantidade densificada (2).	115
Figura 53. Representação esquemática de densificação de amostra por sinterização por fase sólida: (a) amostra compactada, (b) estágio inicial, (c) estágio intermediário e (d) estágio final (Chiang et al., 1997).	117
Figura 54. Matrizes de aço com camisa flutuante utilizada na prensagem uniaxial a frio para a liga Ti-12Cr.	119
Figura 55. Forno para hidrogenação e sinterização: (a) vista geral, (b) forno e pirômetro óptico e (c) sistema de vácuo (bomba difusora).	120
Figura 56. Balança de precisão SHIMADZU AU7220.	122
Figura 57. Microdurômetro <i>Emco Test DuraScan</i>	124
Figura 58. Difratorômetro Shimadzu, modelo XRD-6000.	125
Figura 59. Qualidade da força de adesão HF1-HF6 (princípio do teste de indentação da norma VDI 3198).	126
Figura 60. Microscópio Eletrônico de Varredura modelo JSM 7100 - ENM:UnB.	128
Figura 61. Diagrama esquemático do espectrômetro triplo monocromador Raman Jobin-Yvon T64000, equipado com microscópio óptico Olympus, três grades holográficas de 1800 linhas/mm, detector CCD Spectrum One, resfriada a 145 K por nitrogênio líquido com resolução de 1024x256 pixels (Nakagomi, 2013).	129
Figura 62. Mapa das regiões analisadas por Microscopia de Força Atômica.	130

Figura 63. Posicionamento ilustrativo da esfera de desgaste utilizada para produzir a fração de calota usada na medição de espessura dos filmes.....	131
Figura 64. Imagem MEV da calota geometricamente incompleta gerada na borda da amostra.	131
Figura 65. Equipamento de ensaio de desgaste microabrasivo por esfera rotativa livre utilizada no presente trabalho.	132
Figura 66. Configuração do equipamento de ensaio de desgaste microabrasivo.....	132
Figura 67. Princípio de funcionamento de ensaio de desgaste micro-abrasivo de esfera livre.	133
Figura 68. Dimensões do eixo motor usado nos ensaios de micro-abrasão.....	137
Figura 69. Diagrama do contato entre a esfera de desgaste e o eixo motor em um equipamento de esfera livre.....	138
Figura 70. Visão geral da microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-22Nb-6Zr com magnificação de 170 vezes,, apresentando lamelas de α e fase interlamelar β	144
Figura 71. Visão geral da microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-22Nb-6Zr, apresentando lamelas de α e fase interlamelar β	144
Figura 72. Espectro de EDS da liga de titânio Ti22Nb6Zr.	145
Figura 73. Distribuição dos elementos Ti, Nb e Zr obtido por EDS para a liga Ti22Nb6Zr observando-se agulhas da fase alfa (aéreas escuras) distribuídas na matriz beta (a), espectro EDS com destaque para agulhas da fase alfa (áreas vermelhas mais claras) na matriz beta (áreas escuras) (b) e Imageamento EDS com agulhas da fase alfa (vermelho)com nióbio (pontos azuis) e zircônio (pontos verdes) distribuídos na matriz beta (c).....	146
Figura74. Visão geral da microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-12Cr, , apresentando grãos colunares de α e matriz β	147
Figura 75. Microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-12Cr, apresentando grãos colunares de α e matriz β	148
Figura76. Espectro de EDS da liga de titânio Ti-12Cr.	149
Figura 77. Distribuição dos elementos Ti e Cr obtido por EDS para a liga Ti12Cr, complementado pelo mapeamento EDS do titânio (b), do cromo (c) e da liga Ti12Cr (d).	150
Figura 78. Padrão de difração de raios-X da liga Ti22Nb6Zr.	151
Figura 79. Padrão de difração de raios-X da liga Ti12Cr.....	152
Figura 80. Determinação da espessura do revestimento sobre a liga Ti-22Nb-6Zr (amostra TNZ4) através de uma cratera geometricamente incompleta apresentando: a) Visão geral da cratera de desgaste + revestimento – 500X b) imagem ampliada do revestimento + substrato – 1000x.....	153
Figura 81. Imagem localizada do revestimento + substrato -7500X. Média da espessura medida do revestimento: $4,23 \pm 0,08 \mu\text{m}$	154
Figura 82. Determinação da espessura do revestimento sobre a liga Ti-22Nb-6Zr (amostra TNZ1) através de uma cratera geometricamente incompleta: a) Visão geral da cratera de desgaste +	

revestimento; b) imagem localizada do revestimento + substrato. Média da espessura medida do revestimento: $0,487 \pm 0,06 \mu\text{m}$	155
Figura 83. Determinação da espessura do revestimento sobre a liga Ti-12Cr (amostra TC4) através de uma cratera geometricamente incompleta: a) e b) Visão geral da cratera de desgaste + revestimento.	156
Figura 84. Determinação da espessura do revestimento sobre a liga Ti-12Cr (amostra TC4) através de uma cratera geometricamente incompleta: Imagem localizada do revestimento + substrato. Média da espessura do revestimento: $4,23 \pm 0,09 \mu\text{m}$	157
Figura 85. Determinação da espessura do revestimento sobre a liga Ti-12Cr (amostra TC1) através de uma cratera geometricamente incompleta: a) Visão geral da cratera de desgaste + revestimento; b) imagem localizada do revestimento + substrato. Média da espessura medida do revestimento: $0,487 \pm 0,05 \mu\text{m}$	158
Figura 86. Visão geral do espectro Raman do substrato com Filme DLC (amostra TC1) e do Substrato sem Recobrimento (amostra SBTC).....	160
Figura 87. Espectro Raman – deconvolução por linhas Gaussianas da amostra TC1.	161
Figura 88. Espectro Raman – deconvolução por linhas Gaussianas da amostra TNZ1.....	161
Figura 89. Espectro Raman – deconvolução por linhas Gaussianas da amostra TC4.	162
Figura 90. Espectro Raman – deconvolução por linhas Gaussianas da amostra TNZ4.....	162
Figura 91. Espectro Raman – deconvolução por linhas Gaussianas da amostra TC1 em diferente posição.	165
Figura 92. Microdureza Vickers perpendicularmente ao revestimento.	166
Figura 93. Imagens MFA da superfície da condição SBTNZ ($10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$), apresentando polimento mecânico regular e sem a presença de riscos.....	167
Figura 94. Imagens MFA da superfície da condição SBTC ($10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$), apresentando polimento mecânico regular e sem a presença de riscos.....	168
Figura 95. Imagens MFA da superfície da condição TNZ1 ($10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$), apresentando morfologia homogênea e livre de trincas.....	168
Figura 96. Imagens MFA da superfície da condição TC1 ($10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$), apresentando morfologia homogênea e livre de trincas.....	169
Figura 97. Imagens MFA da superfície da condição TNZ4 ($10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$), apresentando morfologia homogênea e livre de trincas.....	169
Figura 98. Imagens MFA da superfície da condição TC4 ($10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$), apresentando morfologia homogênea e livre de trincas.....	170
Figura 99. Exemplo da medição do diâmetro de uma cratera de desgaste através da média de: a) quadro diâmetros em diferentes direções; b) diâmetro do círculo inserido.....	172
Figura 100. Exemplo de microscopia confocal das calotas de desgaste: a) substrato; b) com revestimento DLC de $0,487 \mu\text{m}$; c) com revestimento DLC de $4,23 \mu\text{m}$	173

Figura 101. Exemplo de MEV das calotas de desgaste. a) substrato; b) com revestimento DLC de 0,487 μm .	174
Figura 102. Exemplo de perfil de rugosidade obtido de uma calota de desgaste.	175
Figura 103. Exemplo de medição do perfil de rugosidade em direções perpendiculares.	176
Figura 104. Microscopia óptica de crateras de desgaste em macro-escala: a) condição SBTNZ ($A_g/A_p = 1$); b) condição TNZ1 ($A_g/A_p = 1$); c) condição TNZ4 ($A_g/A_p = 0$).	177
Figura 105. Atuação de desgaste abrasivo por micro-rolamento. a), b) e c) mesma cratera de desgaste em diferentes magnificações para a condição TNZ1.	179
Figura 106. Atuação de desgaste abrasivo por micro-rolamento. a), b) e c) mesma cratera de desgaste em diferentes magnificações para a condição SBTC.	180
Figura 107. Atuação de desgaste abrasivo por micro-rolamento. a), b) e c) mesma cratera de desgaste em diferentes magnificações para a condição SBTNZ.	181
Figura 108. Atuação de desgaste abrasivo por micro-rolamento. a), b) e c) mesma cratera de desgaste em diferentes magnificações para a condição TC1.	182
Figura 109. Atuação de desgaste abrasivo por rolamento. a) e b) mesma cratera de desgaste em diferentes magnificações para a condição TC4.	183
Figura 110. Atuação de desgaste abrasivo por rolamento. a) e b) mesma cratera de desgaste em diferentes magnificações para a condição TNZ4.	184
Figura 111. Interior de crateras de desgaste: a) condição TNZ1; b) condição SBTC.	186
Figura 112. Comportamento da severidade de ensaio em função do tempo de ensaio para os substratos e em todas as condições de recobrimento de DLC.	188
Figura 113. Volume de desgaste em função da pressão para amostras na condição de substrato e revestidas com DLC.	191
Figura 114. Variação do volume de desgaste total em função da distância de deslizamento para as condições SBTNZ e SBTC (substratos sem recobrimento).	193
Figura 115. Variação do volume de desgaste total em função da distância de deslizamento para as condições TNZ1 e TC1 (filmes mais finos).	193
Figura 116. Variação do volume de desgaste total em função da distância de deslizamento para as condições TNZ4 e TC4 (filmes espessos).	194
Figura 117. Representação gráfica dos coeficientes de desgaste calculados pela equação de Archard.	197
Figura 118. Representação gráfica dos valores do coeficiente de desgaste dos filmes (K_c) de dos substratos (K_s) calculados pelo método de Rutherford I em todas as condições de recobrimento.	199
Figura 119. Representação gráfica dos valores do coeficiente de desgaste dos filmes (K_c) de dos substratos (K_s) calculados pelo método de Rutherford II em todas as condições de recobrimento.	199

Figura 120. Representação gráfica dos valores do coeficiente de desgaste dos filmes (K_c) de dos substratos (K_s) calculados pelo método de Allsopp V_c / V_{sem} todas as condições de recobrimento.....	202
Figura 121. Representação gráfica dos valores do coeficiente de desgaste dos filmes (K_c) de dos substratos (K_s) calculados pelo método de Hedenqvist em todas as condições de recobrimento.	204
Figura 122. Representação gráfica dos valores do coeficiente de desgaste dos filmes (K_c) de dos substratos (K_s) calculados pelo método da Dupla Intercepção em todas as condições de recobrimento.....	207
Figura 123. Valores dos coeficientes de desgaste específicos do revestimento k_c avaliadas por vários métodos para as condições TNZ1, TNZ4, TC1 e TC4.....	209
Figura 124. Valores dos coeficientes de desgaste específicos do substrato k_s avaliadas por vários métodos para as condições TNZ1, TNZ4, TC1 e TC4.....	210
Figura 125. Coeficiente de determinação(R^2) dos ajustes lineares de cada método.	211
Figura 126. Coeficiente de correlação de cada método.	211
Figura 127. Borda da cratera de desgaste; exemplos de detritos de desgaste na borda da cratera (a e d -TC1) e b e c-TNZ1));.....	213
Figura 128. Exemplo de cratera de desgaste para o revestimento de maior espessura (4,23 μ m): a) borda externa; b) e c) borda interna.	214
Figura 129. Caracterização do ensaio de indentação HRC na superfície da amostra TNZ1, apresentando boa aderencia (HF2) e trincas radiais.	218
Figura 130. Caracterização do ensaio de indentação HRC na superfície da amostra TC1, apresentando boa aderencia (HF2) e trincas radiais.	218
Figura 131. Caracterização do ensaio de indentação HRC na superfície da amostra TNZ4, apresentando boa aderencia (HF2) e trincas radiais.	219
Figura 132. Caracterização do ensaio de indentação HRC na superfície da amostra TC4, apresentando boa aderencia (HF2) e trincas radiais.	220

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Minerais de Titânio e suas composições químicas (Zhang et al., 2011).	29
Tabela 2. Resumo das propriedades físicas de titânio (adaptado de Liu et al., 2004).	31
Tabela 3. Vantagens e desvantagens de ligas de titânio beta (adaptado de Leyens e Peters, 2001).	37
Tabela 4. Resultados de análises radiológicas quantitativas para densidade mineral óssea (BMD) e fração de volume ósseo (BVP) à partir de análises micro-CT (adaptado de Guo et al., 2009).	48
Tabela 5. Dureza típica do titânio e suas ligas (adaptado de Liu et al., 2015).	61
Tabela 6. Osso e ligas ortopédicas desenvolvidas e/ou utilizadas em implantes biomédicos e seus módulos de elasticidade.	62
Tabela 7. Identificação da nomenclatura das amostras e sua descrição.	123
Tabela 8. Distância de deslizamento e os respectivos tempos de cada ensaio pra as amostras SBTNZ, SBTC, TNZ1 e TC1.	134
Tabela 9. Distância de deslizamento e os respectivos tempos de cada ensaio pra as amostras TNZ4 e TC4.	134
Tabela 10. Tabela composicional da análise de EDS na superfície do substrato da liga Ti22Nb6Zr.	145
Tabela 11. Tabela composicional da análise de EDS na superfície do substrato da liga Ti12Cr.	148
Tabela 12. Posição das bandas D e G e razão de intensidade das bandas.	163
Tabela 13. Valores de rugosidade para cada condição de amostra, através de MFA.	170
Tabela 14. Taxa de desgaste para as condições de amostra de substrato das ligas e para o sistema substrato mais filme DLC.	195
Tabela 15. Redução da taxa de desgaste (%) – em relação ao respectivo substrato.	196
Tabela 16. Valores do coeficiente de desgaste K para as amostras dos substratos (SBTNZ e SBTC) e dos mesmos com recobrimento de DLC de diferentes espessuras (TNZ1, TNZ4, TC1 e TC4).	197
Tabela 17. Valores do coeficiente de desgaste dos filmes e do substrato através do método de Rutherford I e Rutherford II, utilizando Al_2O_3 como abrasivo.	200
Tabela 18. Valores do coeficiente de desgaste dos filmes e do substrato através do método de Allsopp V_C / V_S , utilizando Al_2O_3 como abrasivo.	203
Tabela 19. Valores do coeficiente de desgaste dos filmes e do substrato através do método de Hedenqvist, utilizando Al_2O_3 como abrasivo.	204
Tabela 20. Valores do coeficiente de desgaste dos filmes e do substrato através do método da Dupla Interceptação, utilizando Al_2O_3 como abrasivo.	207

1 INTRODUÇÃO

Devido a uma combinação única de propriedades desejáveis o titânio e suas ligas têm sido amplamente utilizados em inúmeras aplicações aeroespaciais, biomédicas, químicas, marinhas e equipamentos esportivos (Zhang et al., 2013; Wang et al., 2017). Tais propriedades mecânicas incluem alta relação resistência-peso, excelente resistência à corrosão, baixa densidade, alta tenacidade e excelente biocompatibilidade (Zhang et al., 2013; He et al., 2015).

Em comparação com o aço inoxidável e as ligas de cobalto, as ligas de titânio provaram ser superiores em termos de biocompatibilidade (Lemons et al., 1976; Chen e Thouas, 2015), sendo um dos fatores que faz do titânio e suas ligas os biomateriais mais promissores para implantes (Geetha et al., 2009; Viteri e Fuentes, 2013). Ao longo dos últimos cinquenta anos, a ciência dos biomateriais investigou diferentes tipos de biomateriais e suas aplicações para substituir ou restaurar a função de tecidos ou órgãos comprometidos ou degenerados (Bose et al., 2017). Todos os anos, mais de 13 milhões de próteses / dispositivos médicos são implantados unicamente nos EUA (Bose et al., 2017; Wang, 2013). Assim, o biomaterial ajuda a melhorar a qualidade de vida e a longevidade dos seres humanos. O campo dos biomateriais mostrou crescimento rápido para manter as demandas do envelhecimento da população (Geetha et al., 2009).

Uma razão aceitável para o aumento do número de cirurgias de revisão deve-se à maior expectativa de vida (Geetha et al., 2009; Gepreel e Niinomi, 2013). Espera-se que os implantes atuem por muito mais tempo ou até o fim da vida sem falhas ou cirurgias de revisão (Geetha et al., 2009). Desse modo, torna-se essencial o desenvolvimento de materiais apropriados com alta longevidade e excelente biocompatibilidade. Nesse contexto, a expectativa de vida dos brasileiros, seguindo a tendência mundial, também aumentou. Dados do IBGE apontam que para 2050 o Brasil terá aproximadamente 30% da população acima de 60 anos (Figura 1) (Silva, 2010).

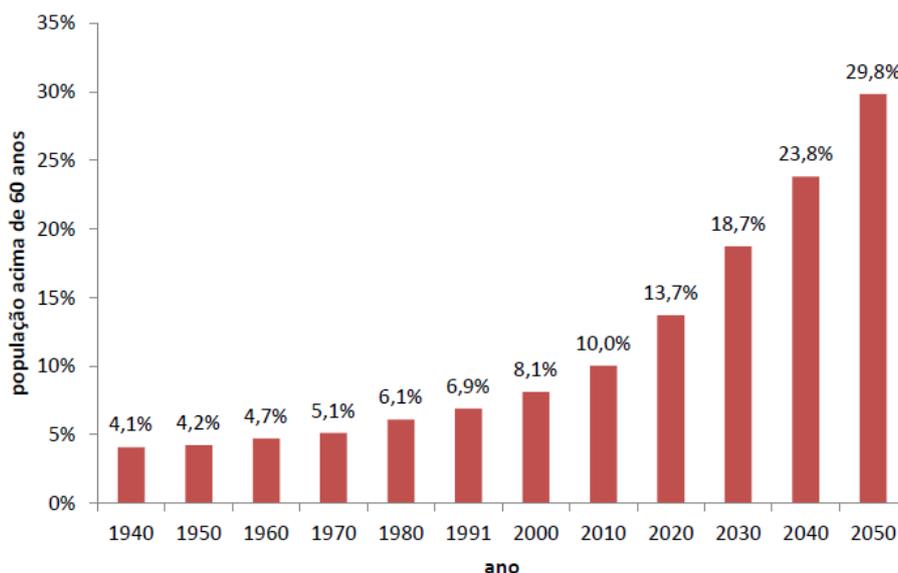


Figura 1. Porcentagem da população brasileira acima de 60 anos desde 1940 e uma previsão até 2050 (Silva, 2010).

A liga de titânio Ti-6Al-4V é a liga mais comumente utilizada para aplicação como material de implante (Chen et al., 2015). Curiosamente, deve-se notar que esta liga foi desenvolvida originalmente para outras aplicações, como para a indústria aeroespacial (Nag et al., 2005). Entretanto, tanto o Al como V liberados da liga Ti-6Al-4V estão relacionados a problemas de saúde a longo prazo (Chen e Thouas, 2015; Nag et al., 2005). Foi relatado que Al é um elemento envolvido em doenças neurológicas graves, como por exemplo a doença de Alzheimer e doença metabólica-óssea (osteomalácia) (Gepreel e Niinomi, 2013; Chen e Thouas, 2015). No início do desenvolvimento de ligas de Ti para aplicações biomédicas, foram desenvolvidas ligas de Ti livres de V, tais como Ti-6Al-7Nb e Ti-5Al-2.5Fe (Niinomi et al., 2012; Chen e Thouas, 2015),

O módulo de elasticidade de ligas de Ti é o mais baixo entre os principais biomateriais metálicos (Niinomi et al., 2012). O módulo de elasticidade da liga de Ti-6Al-4V (≈ 110 GPa) é muito inferior ao de aço inoxidável e ligas à base de Co (≈ 180 e 210 GPa, respectivamente) (Niinomi et al., 2012). Contudo, um outro problema com as ligas ortopédicas a base de Ti mais comumente utilizadas em implantes é que seu módulo de elasticidade é significativamente maior que o do tecido ósseo (10-40 GPa), levando a blindagem de tensão que potencialmente pode causar reabsorção óssea e eventual falha do implante (Nag et al., 2005). Assim, o desenvolvimento de ligas de Ti de baixo módulo para aplicações biomédicas tem evoluído nos

últimos anos (Niinomi et al., 2012). Novas ligas com elevada biocompatibilidade baixo modo elástico e resistência à tração superior ao titânio puro tais como a Ti-Nb-Zr e Ti-Cr são candidatos promissores para aplicação em implantes (Grandin et al., 2012; Ho et al., 2009; Ikarashi et al., 2005).

Apesar das boas propriedades mecânicas, o Ti e suas ligas exibem baixo desempenho tribológico, tais como um alto e instável coeficiente de fricção, severo desgaste adesivo e baixa resistência ao desgaste abrasivo, o que limita sua aplicação (He et al., 2015; Falcade et al., 2012; Zhang et al., 2013; Wang et al., 2017). O tratamento de superfície adequado expande o uso do titânio e suas ligas nas áreas biomédicas, sendo um dos métodos mais eficazes para melhoria da resistência ao desgaste das ligas de titânio (Liu et al., 2004; Niinomi, 2008). Os filmes de DLC (diamond-like carbono) apresentam um comportamento promissor, com excelentes propriedades mecânicas, tribológicas e biocompatíveis (Choudhury et al., 2016). São excelentes candidatos para uso como filmes anti-desgaste e biocompatíveis a serem aplicados sobre implantes biomédicos devido à sua dureza mecânica extrema, baixo coeficiente de atrito, alta estabilidade e excelente biocompatibilidade (Wang et al., 2017; Cloutier et al., 2014; Hauert et al., 2013) sendo, portanto, uma aplicação médica potencial a supressão da geração de partículas em implantes (Hauert et al., 2013). O DLC possui uma estrutura amorfa e quimicamente inerte composta por dois tipos de hibridação de carbono (sp^2 e sp^3) que fornece alta dureza, baixo coeficiente de atrito, biocompatibilidade e, além disso, é um lubrificante sólido (Robertson, 2002; Hatem et al., 2017; Grill, 1993). Como um lubrificante sólido, a chamada camada de transferência da fração gráfitica deposita-se sobre a contraparte, o que evita o desgaste na contraparte e fornece taxas de desgaste muito baixas para o revestimento de DLC em condições tribológicas (Hauert, 2003; Hatem et al., 2017; Grill, 1993).

O titânio possui alta reatividade, principalmente com o oxigênio (Coolings, 1984). O custo de usinagem das ligas de titânio é relativamente elevado (Henriques et al., 2010; Neikov et al., 2009). O processo de metalurgia do pó tem a capacidade de produção de peças com o formato final muito próximo do desejado – “near-net-shape”, sendo portanto, efetivo na redução do custo de usinagem das ligas de titânio (Henriques et al., 2010; Neikov et al., 2009). A técnica da metalurgia do pó possibilita também a produção de peças com porosidade controlada e módulo de elasticidade mais próximo ao do osso

e, em consequência, proporcionando uma redução da tensão entre o implante e o osso. (Oh et al., 2003; Wen et al., 2001).

Este trabalho estuda a influência dos filmes finos de carbono tipo diamante – DLC, na resistência ao desgaste microabrasivo das ligas de titânio Ti-12Cr e Ti-22Nb-6Zr, produzidas por metalurgia do pó. Os ensaios de desgaste foram realizados em equipamento de desgaste microabrasivo, com configuração de esfera livre, utilizando lama abrasiva de alumina - Al_2O_3 . Os dados dos ensaios de desgaste foram ajustados por diferentes modelos para verificar qual melhor se adapta aos resultados obtidos nos testes.

2 MOTIVAÇÃO

- Os filmes DLC apresentam um comportamento promissor, com excelentes propriedades mecânicas, tribológicas e biocompatíveis, tornando-se excelentes candidatos a serem aplicados sobre implantes biomédicos, suprimindo a geração de partículas oriunda do movimento implante/osso. A acumulação de resíduos de desgaste na interface implante/osso pode produzir uma resposta celular adversa levando a inflamação, liberação de enzimas prejudiciais, osteólise, infecção, afrouxamento do implante e dor;
- O processo de metalurgia do pó tem a capacidade de produção de peças com o formato final muito próximo às dimensões finais, sendo efetivo na redução do custo de usinagem das ligas de titânio. Tem um alto aproveitamento da matéria prima (geralmente acima de 95%), possibilitando também a produção de peças com porosidade controlada, o que permite melhor ancoragem de revestimentos aplicados sobre a superfície das ligas;
- O menor módulo de elasticidade das ligas selecionadas para este trabalho está mais próximo ao módulo do osso e, em consequência, reduz a incompatibilidade mecânica entre o titânio sólido e o osso humano. Isso favorece a distribuição de tensão osso/implante;
- A pesquisa estruturada da resistência ao desgaste das ligas de titânio recobertas com filmes DLC permitirá a ampliação do conhecimento sobre o tema e seleção mais adequada dos parâmetros de deposição que resultem em maior resistência ao desgaste abrasivo de implantes ortopédicos.

3 OBJETIVOS DO TRABALHO

3.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é estudar a influência da deposição de revestimento de carbono tipo diamante (DLC) na resistência ao desgaste microabrasivo das ligas de titânio Ti-12Cr e Ti-22Nb-6Zr, produzidas via metalurgia do pó.

3.2 Objetivos Específicos

- Minimizar o desgaste microabrasivo em amostras das ligas de titânio Ti-12Cr e Ti-22Nb-6Zr, obtidas por metalurgia do pó, pela formação de um revestimento de DLC na superfície das amostras, biocompatível e resistente ao desgaste;
- Analisar a influência da espessura do revestimento de DLC sobre as ligas Ti-12Cr e Ti-22Nb-6Zr na variação do coeficiente de desgaste microabrasivo e na rugosidade superficial do revestimento;
- Verificar a influência de cinco modelos de ajuste dos dados obtidos nos ensaios de desgaste microabrasivo;
- Investigar os modos de desgaste abrasivo gerados sobre a superfície das crateras geradas, verificando se nas condições de ensaio utilizadas ocorre o terceiro modo de desgaste denominado abrasão por micro rolamento – “micro-rolling abrasion”.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 TITÂNIO E SUAS LIGAS

4.1.1 Histórico e Ocorrência

O Titânio hoje em dia é um dos metais mais importantes da indústria (Liu et al., 2004). O elemento foi descoberto pela primeira vez na Inglaterra por William Gregor em 1791, embora não tenha recebido o seu nome até que o químico alemão Martin Klaproth correlacionou o elemento aos primeiros filhos mitológicos da terra, os Titãs, em 1795. O elemento foi encontrado no minério rutilo (TiO_2).

Em 1910, o químico neozelandês Matthew Hunter aquecendo o tetracloreto de titânio com sódio entre 700 e 800 °C desenvolveu um processo para obter o metal com 99,9% de pureza. William Kroll conseguiu extrair o titânio de forma comercialmente viável em 1938 (processo Kroll).

No processo Kroll, o tetracloreto de titânio (TiCl_4) é reduzido por magnésio metálico num reator a cerca de 1100 K (Okabe et al., 2004) – Figura 2.

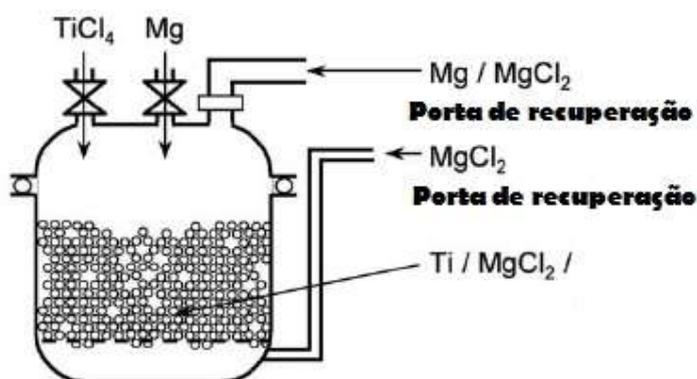


Figura 2. Processo Kroll de redução do titânio (Okabe et al., 2004).

No processo básico Kroll, magnésio metálico fundido e TiCl_4 gasoso reagem em um forno de aço selado a uma temperatura de 800 a 900°C, com formação de titânio metálico sólido na forma de esponja e MgCl_2 fundidos. A reação exotérmica ocorre ao longo de cerca de 24 horas ou um período mais longo, uma vez que a reação é altamente exotérmica (Pierson et al., 1983)

O titânio é amplamente distribuído em todo o universo e tem sido detectado na Lua, em meteoritos, sobre a superfície da terra e em outras estrelas. Sua concentração dentro da crosta terrestre é de cerca de 0,6%, tornando a quarta concentração mais abundante dos metais estruturais, depois de alumínio, ferro e magnésio. É 20 vezes mais abundante do que o Cr, 30 vezes mais do que Ni, 60 vezes mais do que Cu, 100 vezes mais do que W e 600 vezes mais do que Mo (Boyer et al. 1994).

Os dois minerais mais comuns que contêm o titânio são a ilmenita e o rutilo (Tabela 1). Ilmenita contém 40-65% de TiO_2 , de acordo com a sua história geológica e não é somente encontrado em areias da praia, mas também em depósitos de rochas duras, apresentando reservas muito extensas: cerca de 1300 milhões de toneladas.

Rutilo contém cerca de 95% de TiO_2 e é o mineral mais rico em titânio. Seus depósitos são frequentemente encontrados em áreas costeiras, como areias da praia, e são os mais simples de extrair e concentrar em uma forma adaptável para a produção de metal (Zhang ET al., 2011).

A Tabela 1 lista os minerais de titânio mais comuns e suas composições químicas.

Tabela 1. Minerais de Titânio e suas composições químicas (Zhang et al., 2011).

Mineral	Composição	Tio2
Rutilo	TiO_2 (tetragonal)	~95%
Anatasio	TiO_2 (tetragonal, próximo de octaédrica)	~95%
Brookita	TiO_2 (ortorrômbica)	~95%
Ilmenita	$FeO.TiO_2$	40-65%
Leucóxene	$Fe_2O_3.nTiO_2$	>65%
Arizonita	$Fe_2O_3.nTiO_2.mH_2O$	
Perovskita	$CaTiO_3$	
Geikielita	$MgTiO_3$	
Titanita ou esfeno	$CaTiSiO_5$	
Magnetita titânio-ferrosa	$(Fe.Ti)_2O_3$	

A ilmenita ocorre em rochas ígneas e suas maiores reservas encontram-se na China, Austrália, Índia, África do Sul, Kênia e Brasil, enquanto as maiores

reservas de rutilo estão localizadas na Austrália, Quênia, África do Sul, Índia e Ucrânia (U.S. Geological Survey, 2016).

Cerca de 88% da produção mundial de titânio é obtida da ilmenita, mineral de titânio de ocorrência mais comum, enquanto que o restante vem do rutilo, mineral com maior teor, porém mais escasso. As reservas na forma de ilmenita e rutilo totalizam aproximadamente 715 Mt (mega toneladas), sendo que quase dois terços estão localizados na: China (28,0%), Austrália (25,7%) e Índia (12,9%) (Brasil, 2014). As reservas lavráveis brasileiras de ilmenita e rutilo totalizam 2,6 Mt e representam menos de 0,4% das reservas mundiais. O Brasil é o maior produtor da América Latina, com 1,1% da produção mundial de óxidos de titânio em 2013 (Brasil, 2014).

Os principais municípios produtores no Brasil são: Mataraca (PB), São Francisco de Itabapoana (RJ) e Santa Bárbara de Goiás (GO) (Brasil, 2014).

4.1.2 Propriedades

Quimicamente, o titânio é um dos elementos de transição do grupo IV e período 4 da tabela periódica e se apresenta no estado sólido nas condições normais de temperatura e pressão. Ele tem um número atômico 22 e um peso atômico de 47,9. Por ser um elemento de transição com o último nível incompleto, o titânio possui grande afinidade pelos elementos hidrogênio, carbono, nitrogênio, oxigênio e todos os elementos formadores de soluções sólidas intersticiais (Long e Rack, 1998). O alto custo do titânio, em relação a outros metais, deve-se a dificuldade e processamento e beneficiamento. Chega a consumir 16 vezes mais energia do que o aço para sua obtenção (Peixoto, 2006).

O titânio elementar ou puro tem baixa condutividade térmica, relativamente baixa densidade e módulo de elasticidade, resistência moderada, boa resistência à corrosão em vários ambientes e alta reatividade com uma variedade de elementos. Algumas propriedades do titânio encontram-se relacionadas na Tabela 2.

Tabela 2. Resumo das propriedades físicas de titânio (adaptado de Liu et al., 2004).

Propriedade	Valor
Número Atômico	22
Massa Atômica (g/mol)	47,90
Densidade (g/cm ³)	4,51
Coeficiente de expansão térmica, α , a 20° C (K ⁻¹)	8,4 X 10 ⁻⁶
Condutividade térmica (W/ (m K))	19,2
Temperatura de fusão (°C)	1668
Temperatura de ebulição (estimada) (°C)	3260
Temperatura de transformação (°C)	882,5
Resistividade Elétrica	
Alta pureza ($\mu\Omega\text{cm}$)	42
Pureza comercial ($\mu\Omega\text{cm}$)	55
Módulo de Elasticidade (GPa)	105

O titânio possui duas fases cristalinas. A fase α com arranjo hexagonal compacto e estável abaixo de 882 °C, e a fase β com arranjo cúbico de corpo centrado, estável acima de 882 °C. (Balazic et al., 2007). As transformações físicas e estruturais são esquematicamente apresentadas na Figura 3.

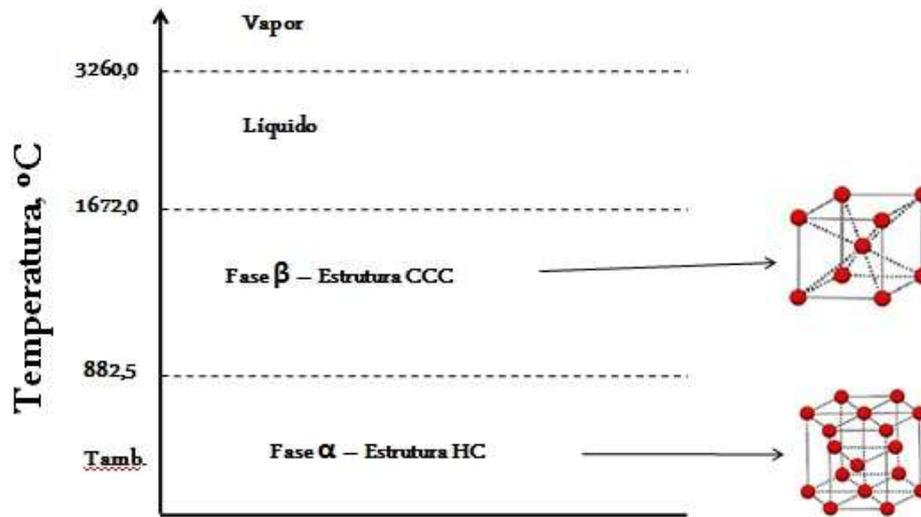


Figura 3. Transformações alotrópicas do titânio (adaptado de Shackelford, 1990).

Uma vasta gama de ligas e propriedades é obtidas pela adição de elementos ligantes e processamentos térmicos. Aumentando a quantidade de elementos intersticiais leva a um aumento drástico na resistência, contudo, ao mesmo tempo, a uma queda acentuada na ductilidade e com um risco aumentado de fragilização (Zhecheva et al., 2005).

Os elementos definidos como α – estabilizadores levam a um aumento da temperatura de transformação alotrópica. Já os elementos descritos como β – estabilizadores provocam um decréscimo nesta temperatura de transformação alotrópica. Contudo, se não existir mudança na temperatura de transformação alotrópica, o elemento de liga é definido como elemento neutro (Leyens e Peters, 2001). Por ser definida como a menor temperatura, no equilíbrio, na qual o material é cem por cento β , a temperatura de transformação alotrópica é conhecida como β *transus*. Nos diagramas de fase mostrados na Figura 4 é possível observar a influência dos diferentes elementos de liga na estabilização da fase alfa ou beta.

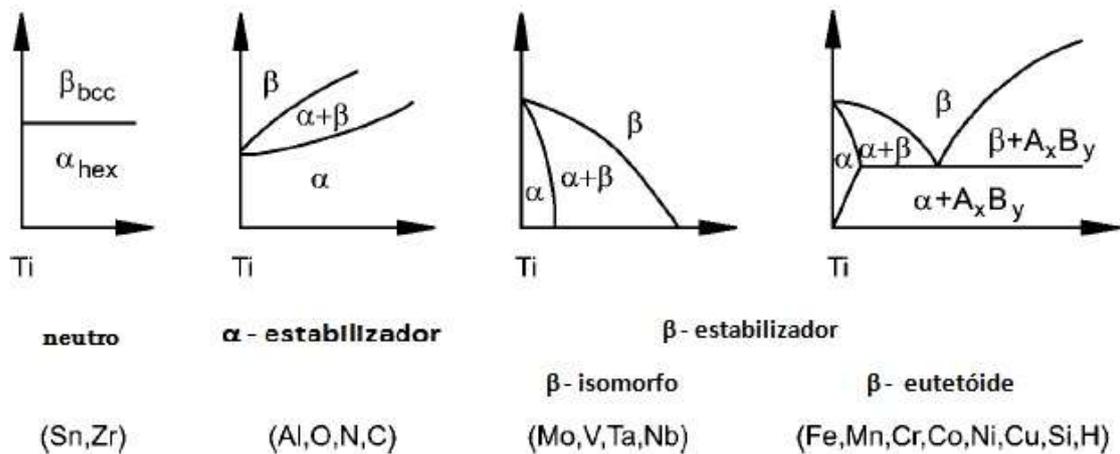


Figura 4. Representação esquemática da influência de elementos de liga em diagramas de fase de ligas de Ti (Leyens e Peters, 2001).

Na Figura 4 podemos observar que os elementos β – estabilizadores são divididos em dois grupos: β – isomorfos e β – eutetóide. Os elementos β – isomorfos (Mo, V e Ta) apresentam uma maior solubilidade em titânio (Leyens e Peters, 2001). Por outro lado, os β – eutetóide (Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Si, e H) é composto por elementos que apresentam baixa solubilidade na fase α e podem levar a formação de compostos intermetálicos (Leyens e Peters, 2001).

4.1.3 Elementos Intersticiais

As propriedades mecânicas das ligas de titânio são alteradas de maneira significativa com a presença de elementos intersticiais (nitrogênio, oxigênio, carbono e hidrogênio), promovendo endurecimento ou fragilização (Donachie, 2000; Nakai et al., 2009; Zhecheva et al., 2005).

Aumentando a quantidade de elementos intersticiais leva a um aumento drástico na resistência, e, ao mesmo tempo, a uma queda acentuada na ductilidade, com um risco maior de fragilização (Zhecheva et al., 2005).

O efeito de elementos intersticiais nas propriedades mecânicas do titânio é apresentado na Figura 5.

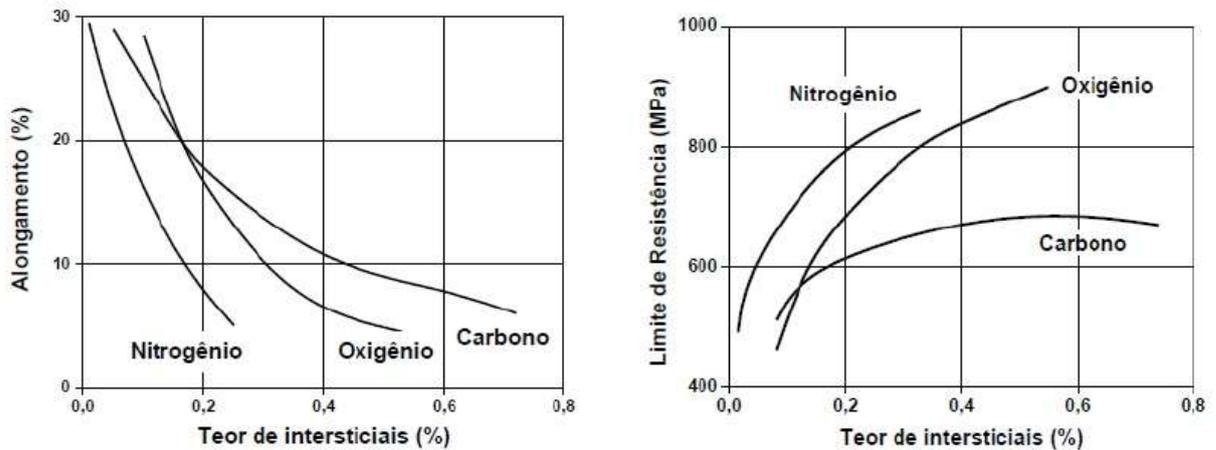


Figura 5. Efeito dos elementos intersticiais na resistência mecânica e ductilidade do titânio (Donachie, 2000).

Os elementos nitrogênio, carbono e especialmente o oxigênio tem um forte efeito de estabilização da fase α , aumentando a temperatura de transição alfa-beta (β – transus), enquanto que o hidrogênio, que tem um efeito de estabilização da fase β , diminui a temperatura β – transus (Zhecheva et al., 2005). O nitrogênio é o endurecedor mais efetivo, seguido de oxigênio e do carbono. O oxigênio por sua vez, pode ser adicionado para ligas cuja aplicação se dará em altas temperaturas, uma vez que ele eleva a temperatura de transformação $\alpha \rightarrow \beta$. O hidrogênio produz uma série de fragilidades em todas as ligas de titânio, principalmente àquelas expostas a ambientes ricos em hidrogênio a altas temperaturas (Sozanska, 2011; Tal-Gutelmacher e Eliezer, 2005).

O emprego das ligas de titânio do tipo *Extra Low Interstitial* – ELI, com teores de elementos intersticiais extremamente baixos, é exigido em aplicações onde existam elevados níveis de solicitação mecânica.

4.1.4 Ligas de Titânio – Classificação

Normalmente as ligas de titânio, com base nas fases presentes, são classificadas como ligas α , ligas $\alpha + \beta$ e ligas β , com outra subdivisão em near- α e ligas β – metaestáveis (Leyens e Peters, 2001; Zhecheva et al., 2005).

4.1.4.1 Ligas α

As ligas α compreendem titânio comercialmente puro e ligas com elementos de liga α – estabilizadores e/ou elementos neutros. O alumínio é o principal elemento estabilizador da fase α , sendo as ligas de titânio utilizadas apresentam cerca de 7% de Al (Leyens e Peters, 2001).

Estas ligas são caracterizadas por uma satisfatória resistência, tenacidade e soldabilidade, porém apresentam forjabilidade menor do que as ligas β (Zhecheva et al., 2005).

Além disso, como a fase α não é sensível a transição dúctil-frágil, a ausência de uma transformação dúctil-frágil torna essas ligas adequadas para aplicações criogênicas (Zhecheva et al., 2005).

4.1.4.2 Ligas $\alpha + \beta$

As ligas $\alpha + \beta$ apresentam estabilizadores suficientes para expandir os dois campos a temperatura ambiente, ou seja, o campo de estabilidade da estrutura $\alpha + \beta$ é significativamente ampliado na temperatura ambiente. A combinação das fases permite um ótimo balanço de propriedades como alta resistência à temperatura ambiente e resistência moderada em altas temperaturas. As propriedades destas ligas podem ser controladas por meio de um tratamento térmico, o qual é usado para ajustar as quantidades e tipos de fases presentes (Zhecheva et al., 2005).

4.1.4.3 Ligas near- α

São aquelas que apresentam pequenas quantidades de elementos estabilizadores da fase β . Estas ligas apresentam alguma fase β retida, mas seu comportamento é semelhante a uma liga α .

Leyens e Peters (2001) descrevem que ligas near- α são as clássicas ligas de alta temperatura. Assim esta classe de liga é ideal para altas temperaturas, uma vez que combina o excelente comportamento à fluência de ligas α com a alta resistência das ligas $\alpha + \beta$, sendo ideais para aplicações em

altas temperaturas, podendo operar até 600 °C, o que faz com que sua maior aplicação seja na área aeronáutica.

4.1.4.4 Ligas quase β ou β -metaestáveis

A fase β é mantida a temperatura ambiente pois são ligas que contêm de 10 a 15% de estabilizadores da fase β . Essas ligas possuem alta resistência mecânica, elevada dureza, são facilmente endurecidas e propiciam boas condições de forjamento em uma grande faixa e temperatura. Elas ainda contêm pequenas quantidades de estabilizadores da fase α , que atuam para melhorar as propriedades mecânicas.

Ligas de titânio beta-metaestáveis é a classe mais versátil de ligas de titânio. Elas oferecem a maior resistência na relação resistência/peso e combinações muito atraentes de resistência, tenacidade e resistência à fadiga em seções transversais grandes (Leyens e Peters, 2001).

4.1.4.5 Ligas β

São obtidas quando uma grande quantidade de elementos β – estabilizadores (tais como vanádio, molibdênio, ferro e cromo) é adicionada ao titânio, levando a uma diminuição da temperatura de transição da fase α para a fase β . Ligas β apresentam alta formabilidade. Elas também são propensas a transformação dúctil-frágil e, juntamente com outras ligas de fase ccc, são inadequadas para aplicação a baixa temperatura (Zhecheva et al., 2005).

Algumas das desvantagens em comparação com ligas $\alpha + \beta$ são o aumento da densidade e o custo mais elevado (Leyens e Peters, 2001), conforme Tabela 3.

Tabela 3. Vantagens e desvantagens de ligas de titânio beta (adaptado de Leyens e Peters, 2001).

Vantagens	Desvantagens
- alta relação resistência-peso	- baixa densidade
-baixo modulo de elasticidade	- alto módulo de elasticidade
- alta resistência/alta dureza	-propriedades pobres em alta e baixa temperatura
- alta resistência à fadiga	- alto custo de produção
- baixa temperatura de forjamento	- problemas de segregação
- conformáveis a frio (algumas ligas)	- instabilidade microestrutural
-fácil de tratar termicamente	- pobre resistência a corrosão (algumas ligas)
-excelente resistência a corrosão	
- excelente combinação de	

4.1.5 Aplicações

O fascínio para propriedades de titânio começou no final dos anos 1940 e início dos anos 1950, em torno da segunda guerra mundial. Nos Estados Unidos, a TIMET (1951) e RMI (1958) por exemplo, desenvolveram plantas de alta capacidade de produção de esponja de titânio. Na Europa, a produção em larga escala começou em 1951 no Reino Unido. No Japão, a produção de esponja começou em 1952 e duas empresas (Osaka Titanium e Toho Titanium) tinham relativamente grande capacidade de produção em 1954. A União Soviética iniciou a produção de esponja de titânio em 1954 e, nos últimos anos, aumentou consideravelmente a sua capacidade (Veiga et al., 2012).

Recentemente, ligas de titânio têm recebido uma atenção considerável, devido à sua excelente resistência à corrosão, elevada relação resistência-peso, alta resistência a temperaturas elevadas, e a compatibilidade biológica (Khanna e Davim, 2015). Assim, estas ligas são usadas em uma ampla gama de aplicações na indústria aeroespacial, automobilística, química, energia

elétrica e indústria médica (Khanna e Davim, 2015; Leyens e Peters, 2004; Fujii et al., 2003, Joshi, 2006).

Assim, as aplicações do titânio e suas ligas se devem por mostrarem uma surpreendente gama de propriedades mecânicas (Joshi, 2006). A Figura 6 ilustra as aplicações típicas das ligas de titânio.

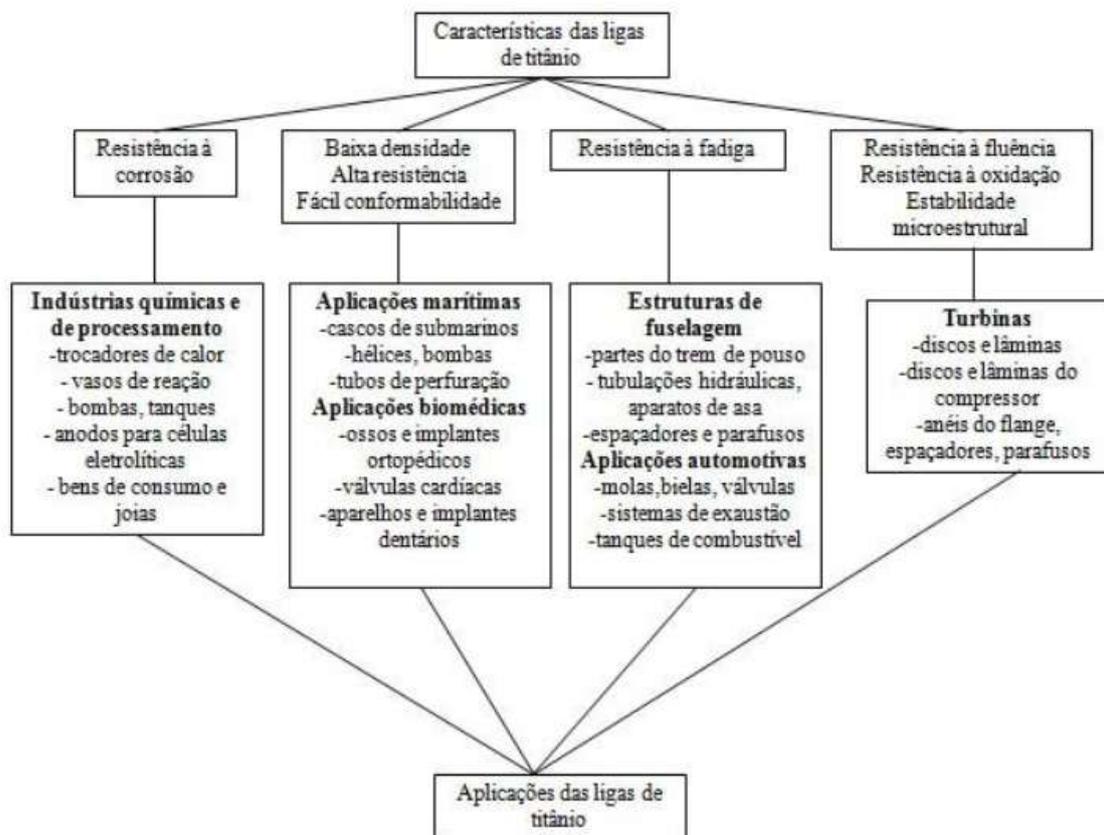


Figura 6. Características gerais e aplicações típicas das ligas de titânio (Joshi, 2006).

Também, o titânio e suas ligas são bastante empregados no âmbito de esporte e lazer. A utilização é realizada em equipamentos esportivos de alta performance e também em artefatos de atividades recreativas. Citam-se como exemplos os quadros de bicicletas (Figura 7) e as cabeças dos tacos de golfe, feitas de ligas como a Ti-6Al-4V e a Ti- 3Al-2,5V. Estes usos se devem as propriedades (alta resistência mecânica, associada ao baixo peso, boa resistência à corrosão e um baixo módulo de elasticidade) das ligas de titânio que proporciona absorção confortável e amortecimento de choques e

vibrações. O titânio pode ainda ser visto em diversas outras aplicações interessantes como raquetes de tênis, tacos de beisebol e tacos de sinuca, equipamentos de mergulho, em facas e em lâminas de esqui (Leyens e Peters, 2004).



Figura 7. Quadro de bicicleta de liga de titânio Ti-6Al-4V pesando somente 1,45Kg (adaptado de Leyens e Peters, 2004).

Leyens e Peters (2004) colocam que devido às exigências extremas do setor da indústria aeroespacial, as ligas de titânio são consideradas de elevado desempenho. Na procura de novos campos de aplicações, é óbvio, portanto, considerar áreas que também são baseados em alta performance.

4.1.5.1 Titânio na indústria aeroespacial

Devido as excelentes propriedades de ligas de titânio, que incluem alta resistência específica e excelente resistência à corrosão, as ligas de titânio são encontradas em aplicações aeroespaciais, onde a combinação de peso, resistência, resistência à corrosão, e /ou a estabilidade a alta temperatura de ligas de alumínio, dos aços de alta resistência, ou de superligas à base de níquel são insuficientes (Leyens e Peters, 2004).

Khanna e Davim (2015) colocam que a demanda de titânio tem tido constante aumento na indústria aeroespacial por causa de sua excelente relação resistência-peso e eletroquimicamente compatibilidade com os materiais compósitos cada vez mais aplicados na indústria aeroespacial.

Novas concepções de aeronaves que fazem extensivo uso de materiais compósitos fazem amplo uso de titânio ao mesmo tempo (Khanna e Davim, 2015). Em comparação com o alumínio, o titânio é mais compatível com compósitos em montagem de aeronaves (Khanna e Davim, 2015; Veiga et al., 2012; Boyer 2010). A Figura 8 ilustra a imagem de ventiladores frontais de motores aeronáuticos.



Figura 8. Ventoinhas frontais de motores comerciais feitos de Ti-6Al-4V (adaptado de Leyens e Peters, 2004).

Inagaki et al. (2014) descrevem que os materiais da estrutura da fuselagem têm evoluído para os materiais plásticos reforçados por fibra de carbono (CFRP - Carbon Fiber Reinforced Plastic) e, nos últimos anos, como CFRP veio para o primeiro plano, ligas de titânio com características físicas semelhantes às de CFRP tornaram-se mais comumente usadas.

Assim, a demanda por titânio para fuselagens e motores está aumentando, acompanhada de melhorias no consumo de combustível de aviação (Inagaki et al., 2014).

4.1.5.2 Titânio na indústria automobilística

A aplicação de materiais de titânio na indústria automobilística começou com carros de corrida da fórmula 1 (F-1) em 1980, sendo a aplicação realizada principalmente nas peças de motor. No entanto, devido ao alto custo de ligas de titânio, suas aplicações em automóveis têm sido restrita, exceto para carros de corridas e para fins especiais, apesar do interesse manifestado nestes materiais pela indústria, em termos de peso leve, eficiência de combustível e performances (Veiga et al., 2012) (Duraivelvam et al., 2014) (Fujii et al. (2003).

No final da década de 1990, a Toyota conseguiu ser o primeiro fabricante de automóvel de produção em massa a introduzir válvulas de motores produzidas de titânio em um veículo de produção em série no Japão. O peso das 16 válvulas deste motor atinge cerca de 400 g em comparação com quase as 700 g quando feitas de aço (Leyens e Peters, 2004).

Duraivelvam et al. (2014) estudaram a nitretação superficial da liga de Ti-6Al-4V para aplicação em rotor de freio a disco, onde mencionam que o ferro fundido cinzento é amplamente aceito. No entanto, a unidade de tecnologia para reduzir o peso de peças e gerenciar o consumo de combustível para emissão reduzida de CO₂ coloca os componentes do rotor do disco de freio baseado em ferro fundido cinzento entre os componentes para substituição com metais leves ou ligas baseadas em titânio. Chegaram a conclusão que a caracterização tribológica da liga de titânio nitretada teve um desempenho superior, indicando a possibilidade de usá-la como rotor de disco de freio de baixo peso em substituição ao ferro fundido cinzento (mais pesado). Na Figura 9 são apresentados diversos componentes automotivos fabricados em titânio e suas ligas (Schauerte, 2003).

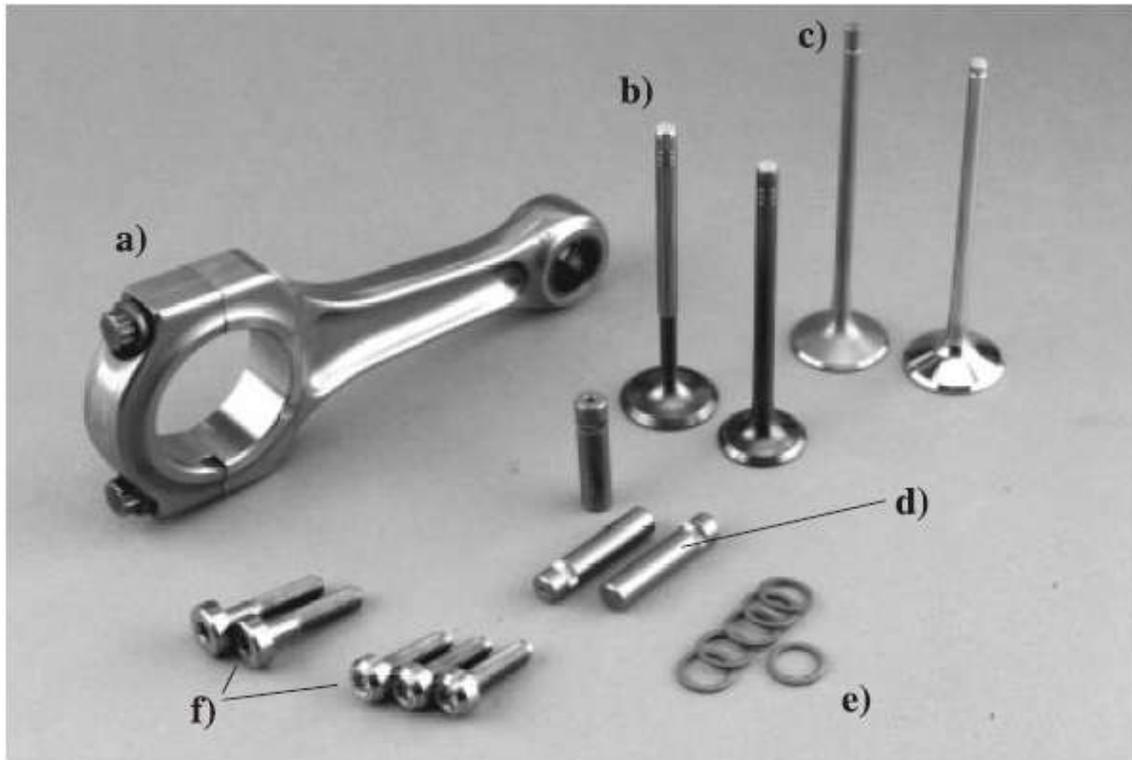


Figura 9. Exemplos de aplicações do titânio em componentes de automóveis e motocicletas: a) biela (Ti-6Al-4V da Ducati); b) válvula de admissão (Ti-6Al-4V) e escape (liga quase α reforçada com partículas TiB); c) válvulas com e sem recobrimento feitas de liga TiAl de fase γ ; d) pinos de freio feitos de titânio puro grau 2 da Mercedes-Benz; e) anéis de vedação para tubos de pressão de freios produzidos em titânio puro grau 1 (Volkswagen); f) parafusos de rodas (Ti-6Al-4V da Ronal e BBS). Schauerte (2004).

A Figura 10 mostra a superfície tratada a laser da liga de Ti-6Al-4V. Pode ver-se que os 80 milímetros de diâmetro do disco foi coberta em apenas duas passagens de laser. O tratamento a laser deixou pequenas ondulações na superfície que foram removidas por polimento da rugosidade da superfície, para evitar efeito indevido durante a travagem (Duraivelvam et al., 2014).

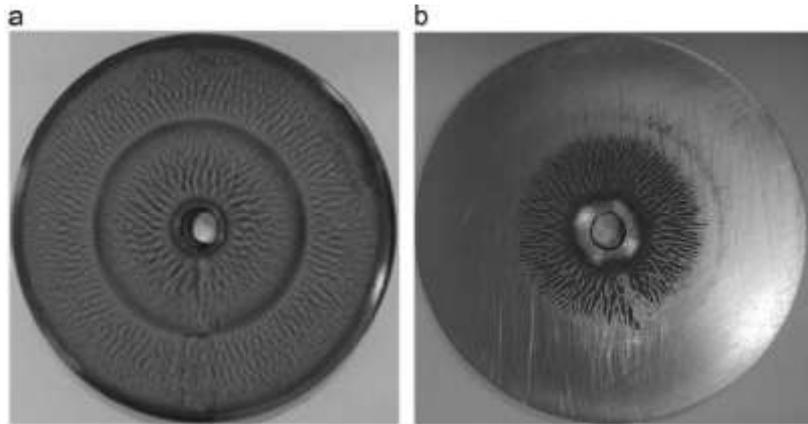


Figura 10. Discos de 80 mm de diâmetro de Ti-6Al-4V nitretados a laser. a) antes do polimento e b) depois do polimento(Duraiselvam et al., 2014).

4.2 APLIAÇÕES BIOMÉDICAS DO TITÂNIO E SUAS LIGAS

Em torno de 80% dos implantes são feitos de biomateriais metálicos, extremamente importantes para a reconstrução de tecidos que vieram a sofrer alguma falha, especialmente tecido duro, para melhorar a qualidade de vida do paciente (Niinomi et al., 2012).

Um diagrama esquemático de tecidos duros de um corpo humano é mostrado na Figura 11. Estes tecidos são frequentemente danificados devido a acidentes, envelhecimento e outras causas. É uma prática comum substituir cirurgicamente os tecidos rígidos danificados por próteses artificiais (Liu et al., 2004).

A demanda por biomateriais metálicos está aumentando rapidamente devido ao envelhecimento da população mundial, que têm um maior risco de insuficiência de tecido duro. Fazem-se necessárias pesquisas visando a melhoria da biocompatibilidade biológica e mecânica e biofuncionalidade de biomateriais metálicos.

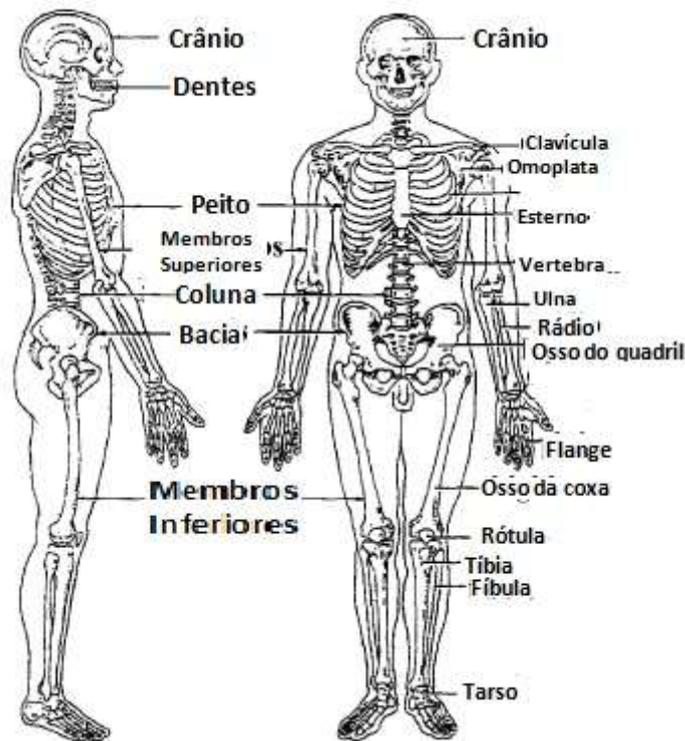


Figura 11. Diagrama esquemático dos tecidos duros no corpo humano (Liu et al., 2004).

A biocompatibilidade do titânio e suas ligas são as mais elevadas entre os principais biomateriais metálicos, tais como aços inoxidáveis e ligas de Co-Cr. Além disso, o aumento da utilização de titânio e suas ligas como biomateriais decorre de seu menor módulo de elasticidade, excelente biocompatibilidade, uma melhor resistência à corrosão e alta resistência específica (Liu et al., 2004; Niinomi et al., 2012; Li et al., 2015).

Com uma substituição do tecido duro, o baixo módulo de elasticidade do titânio e suas ligas é geralmente visto como uma vantagem biomecânica porque o módulo de elasticidade menor pode resultar em menor blindagem da tensão.

Li et al. (2015) apontam que infelizmente, a incompatibilidade mecânica entre o titânio sólido e osso humano tem limitado suas aplicações. Por exemplo, o módulo de Young do osso humano (menos de 30 GPa) é muito mais baixo do que a do titânio sólido (cerca de 110 GPa).

Contudo, isso se aplica a liga de titânio amplamente utilizado para aplicações biomédicas, Ti-6Al-4V do tipo ($\alpha + \beta$), a qual apresenta um módulo de elasticidade (110 GPa) que é apenas cerca de metade do que a do aço inoxidável 316L - 200 GPa (Zhao et al., 2012, Niinomi et al., 2012).

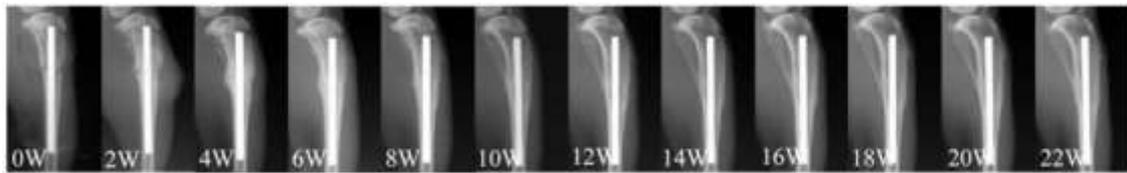
A incompatibilidade do módulo de elasticidade entre a liga e o osso humano pode levar a reabsorção óssea e ao afrouxamento do implante associado ao efeito da blindagem da tensão. Recentemente, o problema da blindagem da tensão tem recebido muita atenção no caso de implantes feitos de materiais metálicos. Isso deve-se ao fato de que a blindagem de tensão leva a absorção óssea, o que resulta no afrouxamento do implante ou re-fratura do osso após a remoção do implante (Niinomi et al., 2012)(Yilmazer et al. (2013).

4.2.1 Modulo de elasticidade

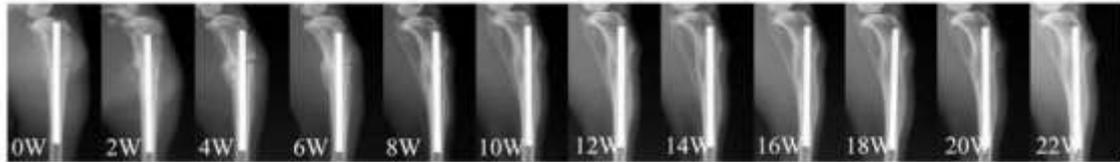
Niinomi et al. (2004) realizaram uma investigação para confirmar a vantagem de ter um módulo de elasticidade baixo no que diz respeito à restauração e remodelação do osso danificado usando coelhos. Nessa investigação, fraturas experimentais de tíbia foram induzidas logo abaixo do tubérculo tibial usando uma serra circular.

Uma haste intramedular feita de titânio tipo β Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (referido como TNTZ), com um módulo de elasticidade baixo, foi inserida no canal intramedular para fixar a fratura. Também foram utilizadas hastes de liga de titânio tipo $\alpha+\beta$ Ti-6Al-4V (modulo de elasticidade intermediário) e hastes de aço inoxidável 316 L (com maior módulo de elasticidade). A cicatrização óssea, remodelação e atrofia foram observados a cada duas semanas até o total de 22 semanas, usando imagens obtidas por raios X.

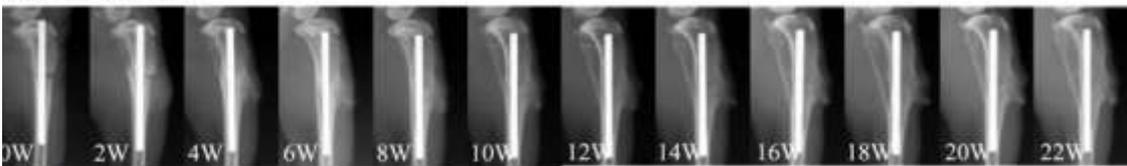
Os resultados são mostrados na Figura 12 (Niinomi et al., 2004).



(a) Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr.



(b) Ti-6Al-4V.



(c) SUS 316L.

Figura 12. Processo de restauração de fratura óssea de 0 a 22 semanas após a cirurgia para: (a) liga de titânio Ti-29Nb 13Ta-4.6Zr, (b) liga de titânio Ti-6Al-4V e (c) aço inoxidável SUS 316L. (Niinomi et al., 2004).

O esboço do calo ósseo da fratura é muito suave, no caso de remodelação óssea utilizando TNTZ. Um fenômeno similar é observado em oito semanas usando Ti-6Al-4V e SUS 316L. No caso de TNTZ, a quantidade do calo ósseo da fratura é relativamente pequena e diminui gradualmente a partir de seis semanas; subsequentemente, não há vestígios de fratura em 10 semanas após a fixação. Após 10 semanas, nenhuma mudança pode ser observada até 18 semanas. No entanto, pequena alteração atrófica é observada no osso tibial posterior depois de 20 semanas. No caso de Ti-6Al-4V, a formação do calo do osso e a remodelação óssea são muito semelhantes aos do caso do TNTZ, mas são relativamente mais lentas. Além disso, uma pequena mudança atrófica é observada a 18 semanas. No caso do aço inoxidável 316 L, uma grande quantidade de calo do osso da fratura é observada, que permanece até ao final do período seguinte. Atrofia da tíbia proximal posterior aparece com 10 semanas e torna-se cada vez mais evidente a cada duas semanas.

O osso tibial posterior é muito fino com 24 semanas, como se mostra na Figura 13 (Niinomi et al., 2008).



Figura 13. Remodelação após 24 semanas da implantação da liga de titânio Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr e Ti-6Al-4V, e do aço inoxidável SUS 316L. (Niinomi et al., 2008).

Secções transversais de tíbias dos animais implantados com cada haste às 24 semanas após implantação estão apresentadas na Figura 14.

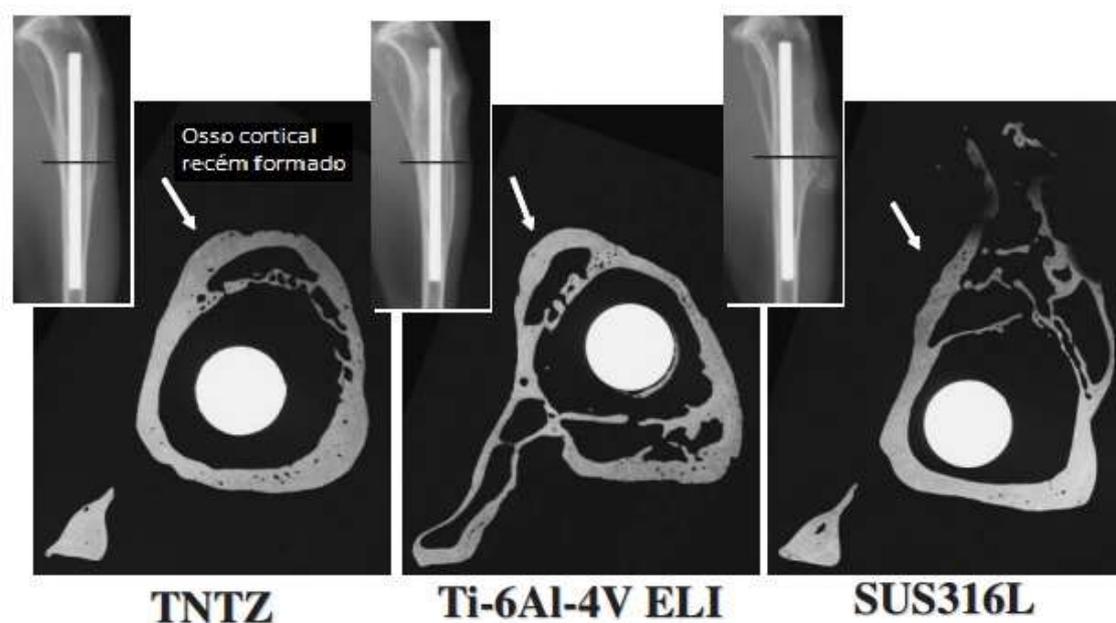


Figura 14. Imagem do corte da seção transversal da tíbia em 24 semanas após o implante (Niinomi et al., 2008).

A microestrutura do osso formado em torno das hastes feitas de TNTZ ou Ti-6Al-4V mostra um número de ósteons, que é o resultado da remodelação interna do osso cortical. No entanto, no caso do aço inoxidável SUS 316L, a estrutura óssea mostra laminação do osso cortical com a ausência de ósteons. A ausência de ósteons sugere a ocorrência de atrofia do osso, no caso de aço inoxidável SUS 316L.

Guo et al. (2009) realizaram um estudo sobre os efeitos do módulo de Young na consolidação de fraturas do osso através da implantação de hastes intramedulares feitas de liga de titânio tipo β de baixo módulo para aplicações biomédicas (Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn (Ti2448), com módulo de Young de 42 GPa) e Ti-6Al-4V, em modelos de fratura em tíbias de coelho. Os autores relataram que a força média máxima de “pull-out” para a haste intramedular feita de Ti2448 foi maior do que a da haste feita de Ti-6Al-4V, indicando que um módulo de elasticidade baixo melhora a formação de osso novo na cavidade medular. É também relatado que a densidade mineral óssea (“BMD” – mg de hydroxyapatite por cm^3) e a fração de volume ósseo (“BVP” - a relação entre o volume de osso e volume total) foram maiores na implantação de uma haste intramedular feita de Ti 2488 do que quando foi usado uma feita de Ti-6Al-4V, conforme detalhado na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados de análises radiológicas quantitativas para densidade mineral óssea (BMD) e fração de volume ósseo (BVP) à partir de análises micro-CT (adaptado de Guo et al., 2009).

Número do coelho	BMD (mg/cm^3)		BVF	
	Ti2448	Ti64 ELI	Ti2448	Ti64 ELI
6	230.8	168.5	0.420	0.262
7	172.5	166.1	0.266	0.229
8	195.6	105.5	0.392	0.209
9	182.2	136.8	0.330	0.217
10	205.6	127.9	0.402	0.243
Mean	197.3	140.9	0.362	0.232
SD	20.2	23.8	0.057	0.019

Concluem que a investigação revelou que os implantes de liga Ti2448 com ultra-baixo módulo de elasticidade resultou em melhora significativa na

nova formação óssea na tíbia de coelhos fraturada em comparação com o grupo de controle feito de liga de Ti-6Al-4V com muito maior módulo de elasticidade. Os resultados confirmam que a correspondência elástica dos implantes com o osso circundante favorece tanto a distribuição de tensão quanto a formação de novo osso (Guo et al., 2009).

A primeira liga de titânio tipo β de baixo módulo de elasticidade desenvolvida para aplicações biomédicas foi a liga Ti-13Nb-13Zr. As ligas Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF), Ti-15Mo, Ti-16Nb-10Hf (*Triadyne* 1610), Ti-15Mo-5Zr-3Al, Ti-35,3Nb-5,1Ta-7,1Zr (TNZT), e Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (TNTZ) também foram desenvolvidos desde o início (Niinomi et al., 2012).

Desde então, muitas ligas de titânio de baixo módulo de elasticidade do tipo β têm sido desenvolvidas ou estão sendo desenvolvidas. Muito recentemente ligas de titânio de baixo módulo de elasticidade do tipo β compostas de elementos de baixo custo, tais como Fe, Cr, Mn, Sn, e Al têm sido propostas para reduzir o consumo de elementos de elevado custo, tais como os metais raros Nb, Ta, Mo, e Zr. Exemplos destes incluem ligas de Ti-Al-10Cr, Ti-Mn, Ti-Mn-Fe, Ti-Mn-Al, o Ti-Cr-Al, Ti-Sn-Cr, o Ti-Cr-Sn-Zr, Ti (Cr, Mn)–Sn (Niinomi et al., 2012), e Ti-12Cr (Niinomi et al., 2012, Nakai et al., 2011).

4.2.2 Modificação Superficial

A resistência ao desgaste do titânio e ligas de titânio pode ser melhorada usando as técnicas de tratamento de superfícies adequadas, enquanto os atributos desejáveis do substrato são retidos. O tratamento de superfície adequado expande o uso do titânio e suas ligas nas áreas biomédicas. Materiais ideais de substituição de tecidos duros devem possuir alta resistência ao desgaste para minimizar a geração de detritos. As relativamente pobres propriedades tribológicas têm estimulado o desenvolvimento de tratamentos de superfície para melhorar a dureza e resistência ao desgaste abrasivo.

O endurecimento de superfície é um dos métodos mais eficazes para melhorar a resistência ao desgaste das ligas de titânio, tais como técnicas de nitretação e revestimentos PVD/CVD.

4.3 LIGAS DE TI-CR

O Cromo (Cr) é um metal de transição com número atômico 24 e peso atômico 51,996, fazendo parte do grupo VI da tabela periódica.

Na transformação de fase do titânio, o Cr atua como um elemento ligante estabilizador da fase β (Leyens e Peters, 2001; Zhecheva et al., 2005), sendo conhecido por sua resistência à corrosão. Neste sentido, Chen et al. (2016) descrevem que acredita-se ser adequado para a produção de revestimentos anti-oxidação os metais que podem formar óxidos contínuo e estáveis, citando os revestimentos a base de cromo, devido a sua capacidade de formar Cr_2O_3 altamente protetor e denso.

O Cromo (Cr) por ser revestido por uma camada superficial de óxidos, a baixas temperaturas é inerte e passivo, o que se assemelha ao titânio. Em virtude disso, o Cromo é extensamente utilizado como material eletrodepositado sobre metais aumentando a resistência à corrosão.

Além disso, o Cromo é conhecido por controlar a atividade anódica da liga e a de aumentar a tendência do titânio em passivar (Donachie, 2000). E os filmes passivos que se formam em ligas de titânio, por sua vez, permitem que elas mantenham a resistência à corrosão (Hanawa e Ota, 1992). Assim, o Cr é adequado como um elemento de liga para desenvolver biomateriais a base de titânio (Zhao et al., 2012).

Nakai et al. (2011) também estudaram a liga binária Ti –12Cr e apontam que a mesma apresenta módulo de elasticidade um pouco menor que 70 GPa e destacam que a composição fundamental da liga Ti-12Cr torna-se uma das candidatas preferidas para uso em dispositivos de fixação vertebral como uma liga de titânio biomédica.

Zhao et al. (2012) em estudo sobre a otimização da quantidade de cromo (Cr) na liga binária Ti – Cr do tipo β para aplicações de fixação da coluna

vertebral, variou a concentração de cromo (Cr) de 10 até 14%. Entre as ligas examinadas, o menor Módulo de Elasticidade foi obtido a partir da liga de Ti-12Cr (aproximadamente 68 GPa). Concluem que a liga binária Ti-12Cr é considerada uma candidata potencial para aplicações de fixação vertebral.

A liga de titânio Ti-12Cr é conhecida por possuir baixo módulo de elasticidade, o que contribui para diminuir a diferença entre o módulo de elasticidade da liga e do osso, tendo ainda as boas propriedades mecânicas e excelente resistência à corrosão, inerentes ao titânio e suas ligas (Zhao et al. 2012, Nakai et al., 2012; Hsu et al., 2009).

4.4 LIGAS DE TITÂNIO TI-NB-ZR

Das ligas, a Ti-6Al-4V é a mais utilizada devido à sua dureza adequada e alta resistência (Zavanelli et al., 2000; Ho et al., 2009). Contudo, muitos problemas persistem para o Ti-6Al-4V usado em aplicações de prótese, como a liberação de íons Al e V da liga, o que pode causar problemas de saúde a longo prazo (Rao et al., 1996; Ho et al., 2009; Ikarashi et al., 2005).

Estudos realizados por Geetha et al. (2001) e Tanget al. (2000) mostraram que a adição de zircônio contribui na estabilização da fase β no sistema ternário Ti-Nb-Zr. Gammon et al. (2004) relatam que o elemento Zr possui extensa solubilidade sólida nas fases alfa e beta. Contudo eles descrevem que embora o Zr não promova fortemente a estabilidade de fase, retardam as taxas de transformação e são úteis como agentes de reforço. Embora o Zr seja considerado como um elemento neutro em relação as fases alfa e beta, alguns estudos apontam e demonstram que o Zr é um estabilizador da fase beta no sistema ternário Ti-Nb-Zr (Geetha et al., 2009; Zhou et al., 2009; Tang et al., 2000). Zhou et al. (2009) investigaram a influência do Zr para as ligas $Ti_{75-x}Nb_{25}Zr_x$ ($x = 0-6$) e concluíram que o Zr estabilizou a fase β . Tang et al. (2000) chegaram à conclusão que a adição de Zr na liga ternária Ti-Nb-Ta (formando Ti-Nb-Ta-Zr) estabiliza a fase β , sendo a transformação $\beta \rightarrow \alpha$ suprimida em todas as condições de resfriamento utilizadas no estudo.

A mudança nas propriedades desta liga (Ti-Nb-Zr) deve-se à presença de Zr e Nb, tal que, o Zr é conhecido por sua boa resistência à corrosão e

biocompatibilidade similar ao Ti, além de formar uma completa solução sólida neste. O Nb tem efeito de estabilizador da fase β para o Zr e para o Ti. Nas Figura 15 e Figura 16 são apresentados os diagramas de fase dos sistemas Ti-Nb e Ti-Zr.

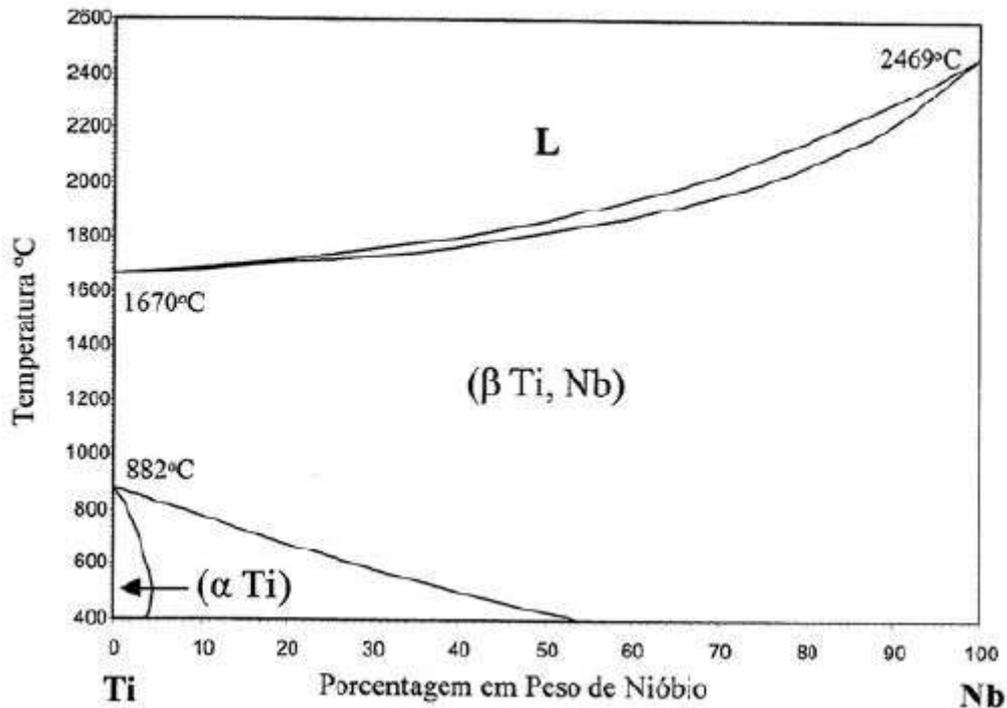


Figura 15. Diagrama de fase do sistema Ti-Nb (ASM Handbook v.1, 1990).

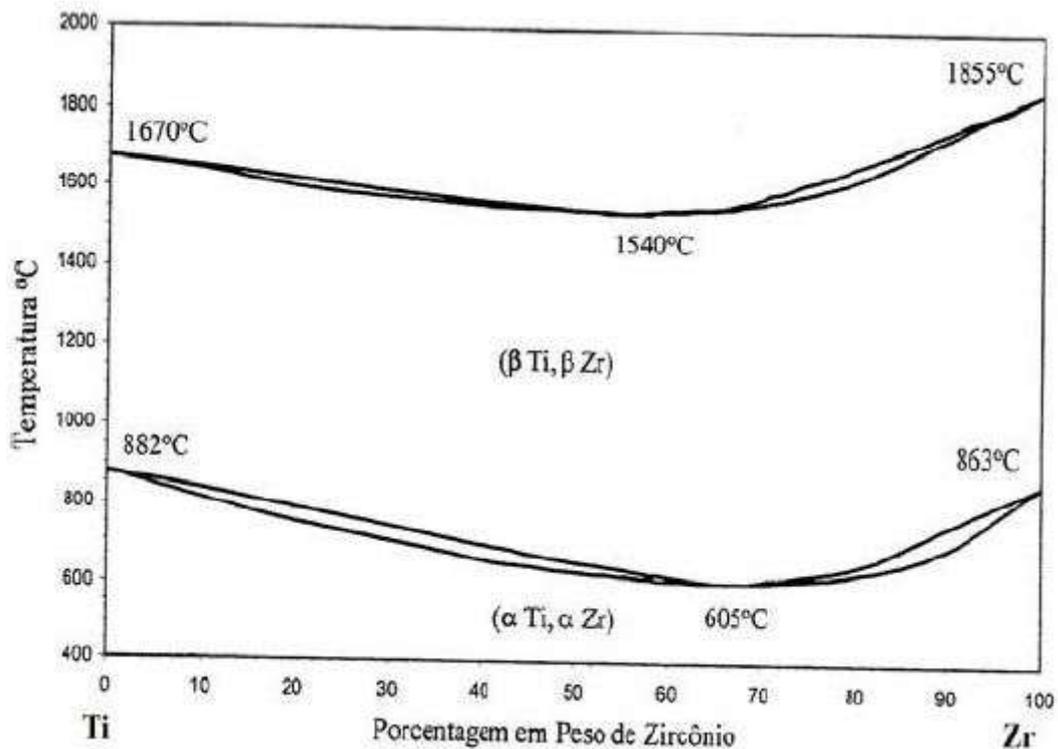


Figura 16. Diagrama de fase do sistema Ti-Zr (ASM Handbook v.1, 1990).

4.5 BIOMATERIAL

Um biomaterial é essencialmente um material que é usado e adaptado para uma aplicação médica (Tathe et al., 2010). Embora diversas definições são empregadas para descrevê-los, biomateriais são materiais naturais ou sintéticos que são úteis para a restauração de partes do corpo danificadas, através da interação com sistemas vivos (Bose et al., 2017). Esses materiais são usados para substituir um componente do corpo humano ou apoiar funções fisiológicas. Como tal, os biomateriais interagem com as células, tecidos ou órgãos humanos e às vezes até realizam suas funções (Bose et al., 2017). Biomateriais são usados para engenharia de restauração funcional de diferentes tecidos para melhorar a saúde humana e a qualidade de vida (Bose et al., 2017).

Biomaterial também é definido por Minati et al. (2017) como um material que é usado em forma específica ou estrutura para fabricar próteses ou dispositivos biomédicos que se destinam a substituir ou recuperar uma função do corpo comprometida, a fim de salvar ou melhorar a qualidade de vida do paciente.

O fator mais importante que distingue um biomaterial de qualquer outro material é a capacidade de existir em contato com os tecidos do corpo humano sem causar um grau inaceitável de danos para esse corpo (Williams, 2008). A maneira pela qual a coexistência mutuamente aceitável de biomateriais e tecidos ocorra de forma sustentável tem sido de interesse para cientistas de biomateriais e usuários de dispositivos médicos por muitos anos (Williams, 2008).

Ao longo dos últimos cinquenta anos, a ciência dos biomateriais investigou diferentes tipos de biomateriais e suas aplicações para substituir ou restaurar a função de tecidos ou órgãos comprometidos ou degenerados (Bose et al., 2017). Todos os anos, mais de 13 milhões de próteses / dispositivos médicos são implantados unicamente nos EUA (Bose et al., 2017; Wang, 2013).

Assim, o biomaterial ajuda a melhorar a qualidade de vida e a longevidade dos seres humanos, sendo que o campo dos biomateriais mostrou

crescimento rápido para manter as demandas do envelhecimento da população (Geetha et al., 2009). Os biomateriais são utilizados em diferentes partes do corpo humano como válvulas artificiais no coração, stents em vasos sanguíneos, implantes de reposição nos ombros, joelhos, quadris, cotovelos, orelhas e estruturas ortodentais.

A principal propriedade requerida de um biomaterial é que não desencadeie uma reação adversa quando colocada em serviço, o que significa ser um material biocompatível. Além disso, são necessárias boas propriedades mecânicas, osseointegração, alta resistência à corrosão e excelente resistência ao desgaste, ductilidade e alta dureza (Geetha et al., 2009; Viteri e Fuentes, 2013; Asri et al., 2017).

4.5.1 Biocompatibilidade

A biocompatibilidade tem sido tradicionalmente relacionada com dispositivos implantáveis que foram destinados a permanecer dentro de um indivíduo por um longo tempo. Para aqueles que estavam desenvolvendo e usando a primeira geração de dispositivos implantáveis, durante os anos entre 1940 e 1980, tornou-se cada vez mais óbvio que o melhor desempenho biologicamente seria alcançado com materiais que eram os menos reativos quimicamente (Williams, 2008).

4.5.1.1 Biocompatibilidade do elemento ligante titânio

O titânio não é encontrado no corpo humano, e não desempenha nenhum papel biológico conhecido (Pais et al., 1977), e não é tóxico mesmo em grandes doses (Chen e Thouas, 2015).

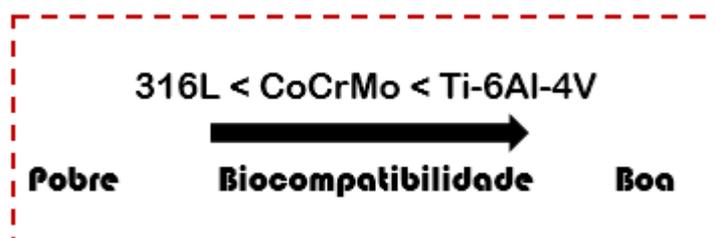
Quando quantidades de até 0,8 mg de titânio foram ingeridas diariamente por seres humanos, a maioria do titânio foi excretada sem ser digerida ou absorvida (Yaghoubi et al., 2000).

Os implantes de titânio não são rejeitados pelo corpo e geralmente fazem boas conexões físicas com o osso hospedeiro. Ensaios in vitro mostraram que o titânio pode, no entanto, inibir a diferenciação osteogênica

das células tronco mesenquimais (Wang et al., 2003) e pode causar alterações genéticas no tecido conjuntivo (Coen et al., 2003).

4.5.1.2 Biocompatibilidade de ligas de titânio

Em comparação com o aço inoxidável e as ligas de cobalto, as ligas de titânio provaram ser superiores em termos de biocompatibilidade devido à sua excelente resistência à corrosão (Lemons et al., 1976; Chen e Thouas, 2015). Em geral, o aço inoxidável 316L mostra uma biocompatibilidade relativamente boa, mas a um nível menos satisfatório que o CoCrMo e as ligas de titânio, devido às maiores taxas de corrosão, conforme esquematizado abaixo (Chen e Thouas, 2015; Davies, 2003).



A primeira geração das ligas de titânio, representada pela liga Ti-6Al-4V, tem sido reportada por causar reações alérgicas ao corpo humano (Niinomi, 2008). A segunda geração de ligas de titânio (ligas de titânio β) vem sendo desenvolvidas e investigadas com grande interesse. Alguns elementos estabilizadores da fase β , como o molibdênio, tântalo e zircônio são usados como elementos de liga e considerados relativamente seguros quando comparados com vanádio e alumínio (Niinomi, 2002).

Nos casos em que são necessárias boas características mecânicas, como nos implantes de quadril, implantes de joelho, parafusos e placas, a liga Ti-6Al-4V é bastante utilizada (Stadlinger et al., 2012; Subramani e Mathew, 2012). Uma das aplicações mais comuns de ligas de titânio são articulações artificiais do quadril que consistem em um rolamento de articulação (cabeça e copo femoral) e caule, onde o copo metálico e os componentes da haste do quadril são feitos de titânio. Além disso, eles também são frequentemente usados em substituições de articulações do joelho, que consistem em um

componente femoral e tibial feito de titânio e uma superfície de articulação de polietileno (Viteri e Fluentes, 2013).

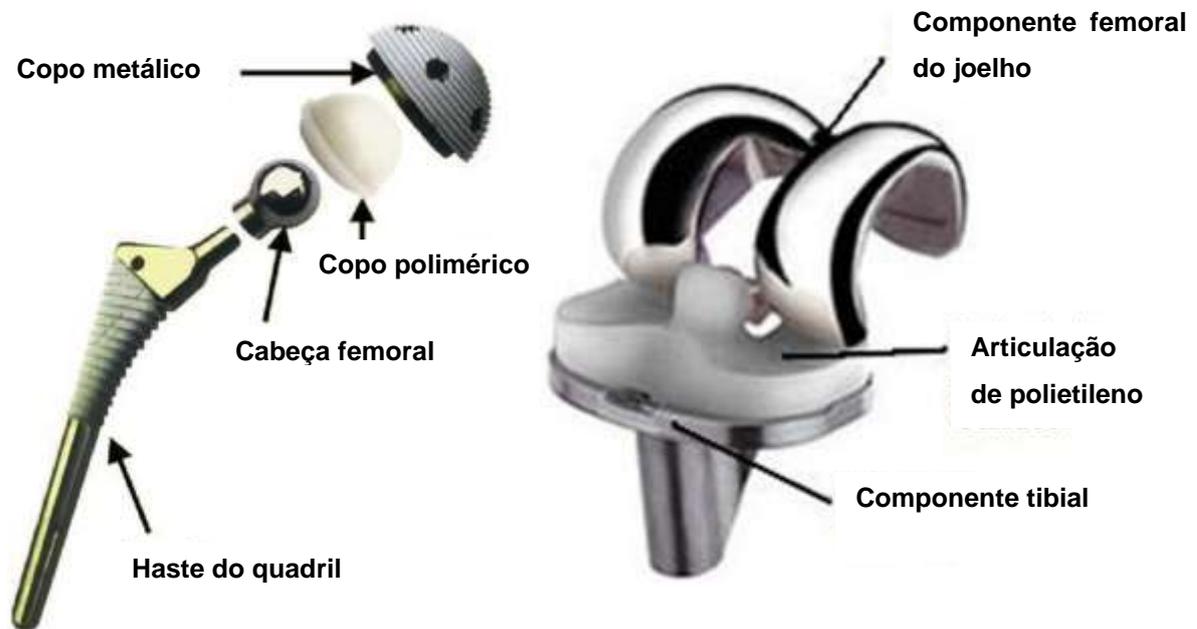


Figura 17. Diagrama esquemático da articulação artificial do quadril e do implante do joelho (Viteri e Fluentes, 2013).

4.5.1.3 Compatibilidade mecânica

Além disso, os bioimplantes devem possuir resistência mecânica apropriada para suportar todas as forças e cargas relacionadas. Principalmente, o material selecionado para uma aplicação específica deve ter a capacidade de suportar a carga, portanto, eles não serão susceptíveis de sofrer a fratura (Asri et al., 2017).

As propriedades mecânicas decidem o tipo de material que será selecionado para uma aplicação específica. Algumas das propriedades que são de primordial importância são a dureza, resistência à tração, módulo de elasticidade e alongamento (Geetha et al., 2009). A resposta do material às cargas cíclicas repetidas é determinada pela resistência à fadiga do material e esta propriedade determina o sucesso a longo prazo do implante submetido ao carregamento cíclico. Se um implante fratura devido à resistência inadequada ou divergência nas propriedades mecânicas entre o osso e o implante, isso é referido como incompatibilidade biomecânica (Geetha et al., 2009).

Os implantes corroídos no corpo humano causam excesso de íons metálicos nocivos e tóxicos, como Fe, Cr, Ni, Co e Ti liberados para o fluido corporal (Espallargas et al., 2015; Asri et al., 2017). Inicialmente, esses principais oligoelementos em implante metálico não seriam prejudiciais pelos íons liberados (Asri et al., 2017). No entanto, quando os implantes começam a corroer, esses oligoelementos se difundem agressivamente para o corpo (Asri et al., 2017). A liberação excessiva destes íons de metal prejudiciais pode causar efeitos adversos para o corpo humano (Asri et al., 2017).

Quando a camada de óxido no metal é rompida, a corrosão ocorre e um íon metálico é liberado. A camada externa é então repassivada em um processo conhecido como regeneração. O tempo de regeneração ou tempo de repassivação da camada de óxido de superfície é diferente para vários materiais aplicados (Chen e Thouas, 2015). A taxa de corrosão e a liberação de alguns íons metálicos são altamente dependentes do tempo de regeneração (Hanawa, 1999). O tempo de regeneração para várias ligas foi observado com base na formação de camadas de óxido de superfície como mostrado na Figura 18. A partir da observação dessas ligas, o tempo de regeneração para SS 316L é mais longo comparado às ligas CoCrMo e Ti-6Al-4V. A Figura 18 indica que o SS 316L liberou um maior número de íons em comparação com as ligas CoCrMo e Ti-6Al-4V (Hanawa, 1999). A formação de camada fina através da modificação superficial melhora o desempenho de biocompatibilidade com resistência ao desgaste e resistência à corrosão (Asri et al., 2017).

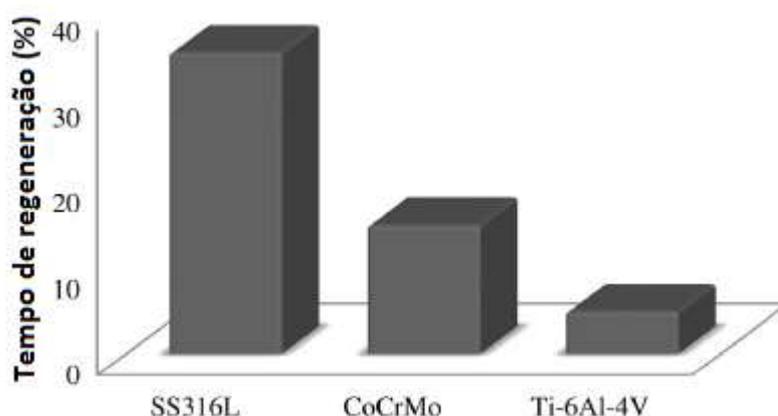


Figura 18. Tempo necessário para regeneração de camadas de óxido de superfície para várias ligas (Hanawa, 1999).

Outro fator que influencia a biocompatibilidade é a osseointegração, a qual é definida como a ancoragem direta de um implante pela formação de tecido ósseo ao redor do implante sem crescimento de tecido fibroso na interface osso-implante (Albrektsson et al., 1981; Carlsson et al., 1986).

4.5.1.4 Resistência ao desgaste

Li et al. (2004) colocam que as características de desgaste constituem outro aspecto do desempenho das ligas biomédicas, onde falhas ocorrem geralmente devido a um desgaste excessivo dos componentes. A acumulação de resíduos de desgaste pode produzir uma resposta celular adversa levando a inflamação, liberação de enzimas prejudiciais, osteólise, infecção, afrouxamento do implante e dor (Li et al., 2004). As abordagens comuns usados para melhorar a resistência ao desgaste de materiais incluem modificação da superfície, o ajustamento da composição da liga e do tratamento térmico (Li et al., 2004; Liu et al., 2004).

A perda por desgaste ocorre, por exemplo, entre a haste e o osso, podendo também ocorrer o afrouxamento. Por conseguinte, as características de desgaste é também um fator muito importante para as ligas de titânio que são usadas em aplicações biomédicas. O módulo de Young, bem como a resistência à tração, ductilidade, vida de fadiga, propriedades de desgaste, etc., devem ser controlados de tal forma que apresentem níveis adequados para biomateriais estruturais que são utilizados em implantes que substituem o tecido duro. Estes fatores podem ser coletivamente referidos como biocompatibilidade mecânica em sentido amplo (Niinomi, 2008; Yilmazer et al., 2013).

Hallab e Jacobs (2009) citam que eventual afrouxamento do implante devido à osteólise tem sido atribuído a respostas inflamatórias locais ao desgaste e aos produtos de corrosão que são produzidas por meio da articulação de interfaces de implante.

Dumbleton et al. (2002) realizaram uma revisão da literatura da associação entre a taxa de desgaste e a osteólise na ortoplastia total de quadril (troca da articulação artrósica ou deficiente por uma prótese). Com base nesta

revisão, concluem que a incidência de osteólise aumenta à medida que a taxa de desgaste aumenta. Igualmente apontam a osteólise como uma consequência da resposta celular aos detritos de desgaste, sendo considerada como a limitação da longa duração do tempo de vida da prótese. Também, descrevem a osteólise como um fenômeno complexo.

Assim, o desgaste produz rejeitos biologicamente ativos que estimulam uma resposta inflamatória e também causa osteólise (Smith e Hashemi, 2012). A forma das superfícies das próteses sofrem alterações devido ao desgaste que afetam sua função normal (Smith e Hashemi, 2012). O desgaste de implantes é um problema profundo em pessoas com próteses e um ramo de estudo (Smith e Hashemi, 2012).

Hussein et al. (2015) realizaram um artigo de revisão das características de desgaste em biomateriais metálicos, colocando que o período de serviço de um biomaterial metálico é determinado pela sua resistência à abrasão e resistência ao desgaste. Uma redução na resistência ao desgaste dos implantes resultam na libertação de íons metálicos incompatíveis no corpo que afrouxam o implante. (Alvarado et al., 2003; Ramsden, 2007).

As várias causas para revisão de cirurgia estão apresentadas na Figura 19.

Digno de nota, é o fato de que a cirurgia de substituição do joelho é realizada em mais de 2,5 milhões de pessoas só nos EUA por ano, seguido de substituição total da articulação de quadril com mais de 3,5 milhões e cerca de 7 milhões de fusões da coluna vertebral (Scholes et al., 2000)

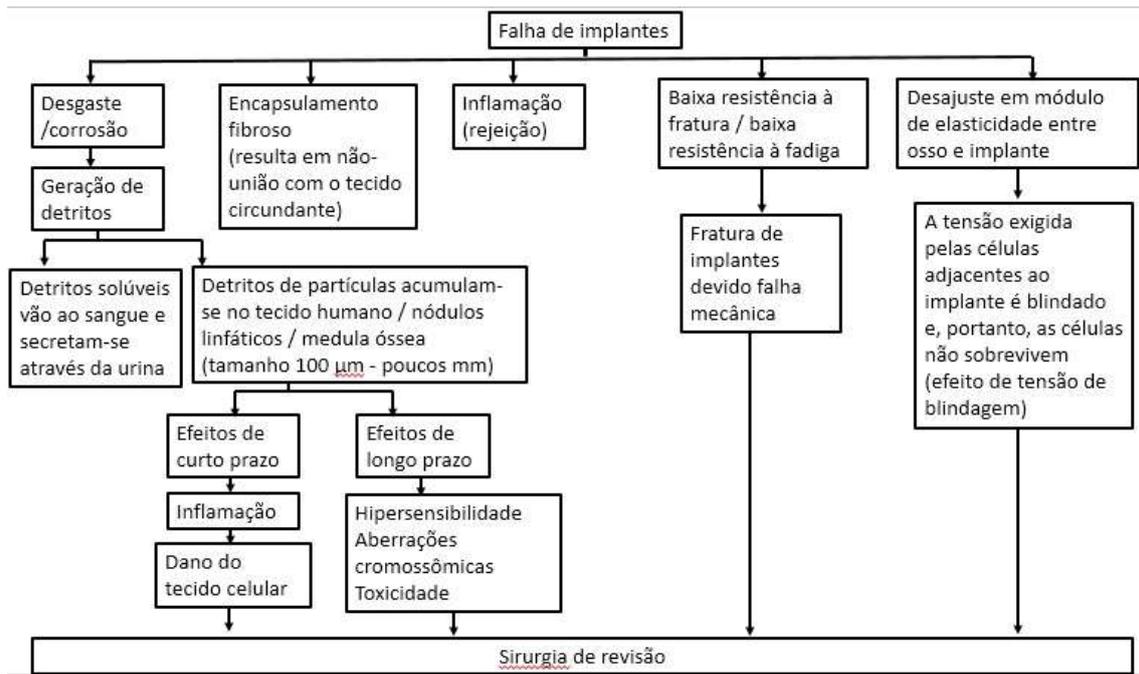


Figura 19. Causas de falha nos implantes que levam à cirurgia de revisão (Geetha et al., 2009).

As razões para a falha dos implantes são apresentadas na Figura 20 (Geetha et al., 2009).

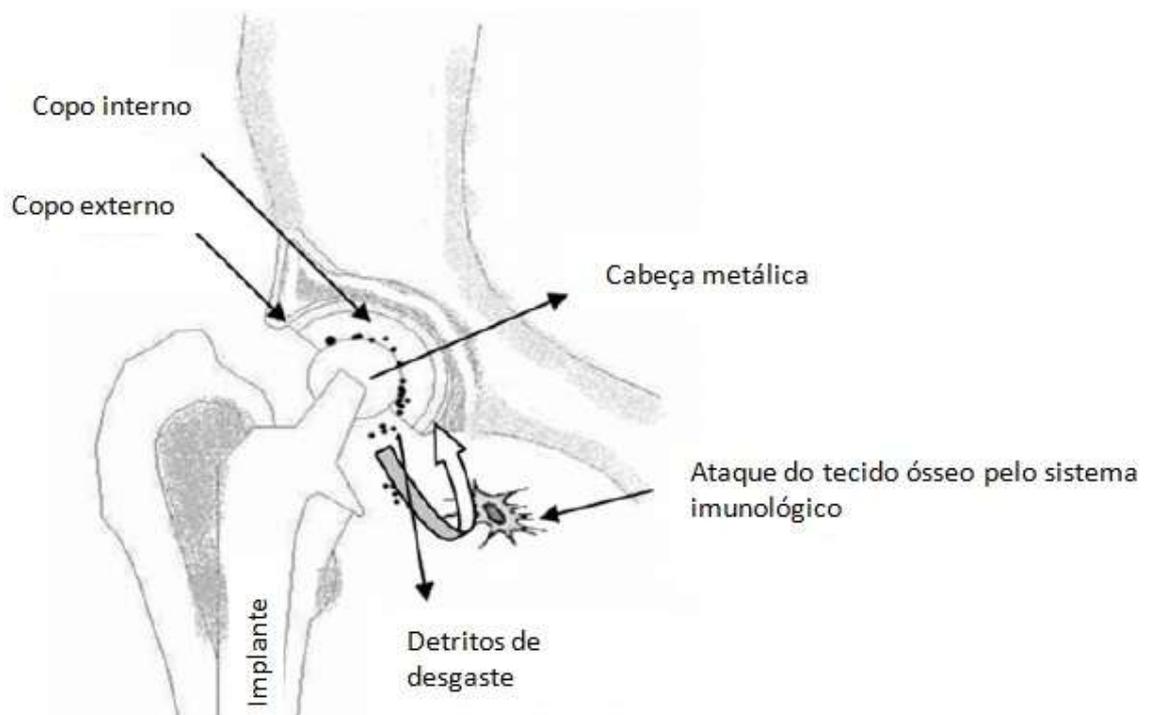


Figura 20. Desgaste do implante (Geetha et al., 2009).

Apesar do titânio e suas ligas serem os materiais de escolha para a implantação, devido às suas várias características favoráveis, a sua aplicação em superfícies de articulação permanece um tanto limitada devido às suas fracas propriedades tribológicas, colocando que a modificação química superficial pode melhorar este problema. Por isso, os tratamentos de superfície e de revestimento são necessários para aumentar a resistência das ligas ao desgaste e fricção (Hussein et al., 2015). A Tabela 5 apresenta a dureza típica do titânio e suas ligas.

Tabela 5. Dureza típica do titânio e suas ligas (adaptado de Liu et al., 2015).

Designação e Tipo	Condição Metalúrgica	Dureza típica (Rockwell)
Ti cp-1 (α)	1300 °F (anneal 700 °C)	70 HRB
Ti cp-2 (α)	1300 °F (anneal 700 °C)	80 HRB
Ti cp-3 (α)	1300 °F (anneal 700 °C)	90 HRB
Ti cp-4 (α)	1300 °F (anneal 700 °C)	100 HRB
Ti-3Al-2.5V (α/β)	1300 °F (anneal 700 °C)	24 HRC
Ti-6Al-4V (α/β)	1300 °F (anneal 700 °C)	36 HRC
Ti-6Al-7Nb (α/β)	1300 °F (anneal 700 °C)	32 HRC
Ti-15Mo (β)	1475 °F (anneal 800 °C)	24 HRC
Ti-15Mo-2.8Nb-0.2Si (β)	1475 °F (anneal 800 °C)	24 HRC
Ti-12Mo-6Zr-2Fe (β)	1400 °F (anneal 760 °C)	33 HRC
Ti-35Nb-7Zr-5Ta (β)	1300 °F (anneal 700 °C)	35 HRC

HRB, dureza em escala Rockwell B; HRC, dureza em escala Rockwell C

Foi proposto que a camada de óxido de passivação superficial de ligas de titânio possa ser quebrada por tensões aplicadas externamente. A camada de superfície danificada pode não ser capaz de regenerar imediatamente, levando a uma perda adicional de material de liga localmente. O consumo desigual de material metálico aumenta a rugosidade da superfície metálica, o que aumenta as taxas de desgaste da UHMWPE (Chen e Thouas, 2015).

Além disso, a degradação da camada de óxido produz restos ou detritos de óxido duro (drebris), que atua como um terceiro corpo abrasivo, resultando em maiores danos superficiais. Assim, o titânio não é usado para articular contra qualquer material, mas é usado para componentes de restrições modulares, pelo que uma haste femoral de titânio é usada com uma bola de cobalto-cromo ou cerâmica para articular contra uma linha UHMWPE (Chen e Thouas, 2015).

O aço inoxidável e as ligas de Co-Cr apresentam boa resistência ao desgaste e resistência relativamente alta em relação ao osso (Gepreel e Niinomi, 2013). Além disso, boa resistência à fadiga é possível, através do controle da microestrutura. No entanto, esses materiais ainda sofrem de um grande grau de incompatibilidade biomecânica, devido ao seu alto módulo de elasticidade (cerca de 200 GPa), comparado ao do osso (max. 30GPa) (Gepreel e Niinomi, 2013), conforme Tabela 6.

Tabela 6. Osso e ligas ortopédicas desenvolvidas e/ou utilizadas em implantes biomédicos e seus módulos de elasticidade.

Designação da liga	E (GPa)
Osso	10-30
Aço inoxidável 316L	200
CoCrMo	200-230
cp Ti (grau 4)	105
Ti-6Al-4V	110
Ti-6Al-7Nb	105
Ti-5Al-2,5Fe	110
Ti-13Nb-13Zr	79
Ti-15Mo-5Zr-3Al	80
Ti-15Mo-3Nb-0,3O	82

Vale ressaltar que o mínimo de pó de titânio resultante da abrasão pode causar reação inflamatória (Tamura et al., 2002; Kumazawa et al., 2002).

4.6 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA - MFA

O princípio fundamental da Microscopia de Força Atômica (MFA) é obter imagens de uma superfície através das medidas de deflexão de uma sonda de dimensões nanométricas. Nos seus mais de 25 anos de história, a MFA vem expandindo rapidamente seu campo de aplicação para diversas áreas da ciência (Tararam et al., 2017).

Conforme descrito por (Herrmann et al., 1997), o precursor do MFA foi o microscópio de varredura por tunelamento, “scanning tunneling microscope” -

STM. A técnica chegou ao conhecimento da comunidade científica em 1982, com a publicação de um artigo, no *Physical Review Letters* de Binnig e colaboradores (1982). O MFA oferece a vantagem sobre o STM de que qualquer tipo de material pode ser medido e a operação pode ser conduzida sob condições atmosféricas normais, em condições controladas e em meios líquidos (Zanette, 2010).

O Microscópio de Força Atômica surgiu para resolver uma limitação do STM quanto à condutividade das amostras que podem ser analisadas, pois com o MFA é possível estudar também todo o tipo de material isolante, já que este não utiliza corrente de tunelamento, mas forças de interação atômica, para produzir imagens (Pinto et al., 2013).

Herrmann et al. (1997) apontam que o primeiro MFA comercial, com produção em série, foi apresentado em 1989. A partir desta data, os trabalhos publicados utilizando o MFA (como ferramenta essencial ou de suporte) tiveram aumento considerável (Zanette, 2010).

Neste tipo de microscópio as imagens são geradas através da medida das forças de atração ou repulsão entre a superfície da amostra e uma sonda ou agulha bem fina que varre a amostra. Esta varredura é feita, por intermédio de um sistema piezoelétrico, com deslocamento, nas posições x, y e z com precisão de décimo de Angstrom, o que se dá através da variação da tensão aplicada no mesmo. O deslocamento é controlado por um circuito de realimentação cuja função é manter a força e/ou altura constante (Hermann et al., 1997). Como as forças envolvidas são da ordem de 10^{-12} N, foi necessário desenvolver um sistema de detecção ultra sensível. A solução prática encontrada para medir forças desta ordem foi colocar a agulha na ponta de uma haste (cantiléver) com baixa constante de mola. Desta forma, a deflexão no cantiléver causada pela interação da agulha com a amostra pode ser medida. Um sistema ótico, com feixe a laser e um fotodetector, determinam o quanto o cantiléver deflete devido a topografia da amostra. Com os dados da deflexão do cantiléver nos eixos x, y e z, reconstrói-se a imagem por intermédio de software específico. No modo contato, a força que o cantiléver exerce sobre a amostra, provocada pelo deslocamento do eixo z do piezo, permite a quantificação de propriedades do material sendo analisado. No entanto, esta

força deve ser controlada para que não ocorra danos ao sistema amostra-agulha (Herrmann et al., 1999).

O princípio básico de funcionamento do microscópio de força atômica pode ser visto no diagrama em blocos ilustrado na Figura 21.

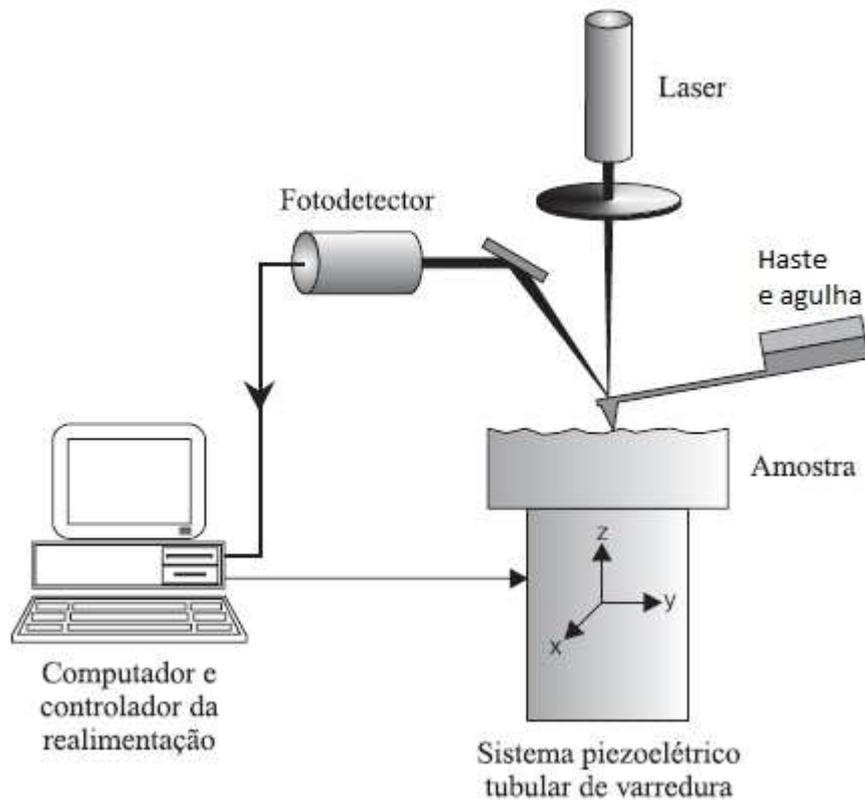


Figura 21. Ilustração do princípio de funcionamento de um microscópio de força atômica.

Ao fazer a análise/varredura de uma superfície, as mudanças na força de interação existente entre a agulha e a amostra causam deflexões da haste que, medidas ponto a ponto, permitem ao computador gerar um mapeamento topográfico da superfície. Para medir estas flexões da haste, o feixe do laser incidente na parte superior da haste é refletido em direção a um fotodetector que mede as variações de posição do feixe do laser.

O sinal da deflexão da haste enviado ao fotodetector alimenta um sistema eletrônico de *feedback* (retroalimentação) que envia um comando para o *scanner* se mover no sentido vertical de modo a manter a força de interação agulha-superfície ou a distância agulha-superfície constante.

A força de interação ponta-superfície é controlada por um parâmetro operacional, o set point, que é um valor fixo de tensão elétrica que estabelece indiretamente a distância entre ponta e amostra, determinado pelo operador do microscópio. Quando a ponta passa por uma elevação na superfície da amostra, por exemplo, o sistema de controle envia um sinal elétrico para que o scanner suba, até que o valor do set point seja retomado. Quando a superfície da amostra possui uma cavidade, o sistema de controle faz com que o scanner desça para que novamente seja retomado o valor de referência (set point). Os valores de tensão elétrica enviados ao scanner para movimentá-lo verticalmente a cada ponto da superfície, convertidos em distância após adequada calibração, são armazenados por um software que transforma estes dados em imagens topográficas.

4.7.1 Modo de operação do MFA

Existem basicamente três regiões de interação entre sonda e amostra que dependem da distância entre ambas: região livre, região atrativa e região repulsiva (Zanette, 2010; Herrmann et al., 1997; Pinto et al., 2013). Essas regiões podem ser visualizadas pelo gráfico da energia potencial versus distância, mostrado Figura 22.

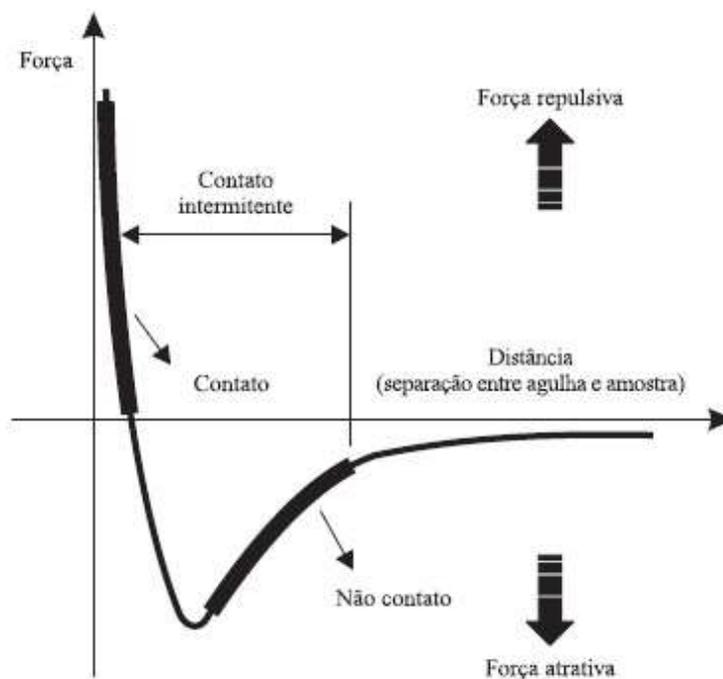


Figura 22. Curva de força pela distância de separação entre a agulha e amostra (Herrmann et al., 1997).

Cada modo de operação de um microscópio de força atômica é estabelecido de acordo com a região de interação em que atua de forma majoritária. São três os modos básicos de operação em MFA - o modo de contato, o modo de contato intermitente (tapping mode) e o modo de não contato, descritos conforme segue (Ferreira e Yamanaka, 2006):

No modo contato, o cantilever é mantido a poucos ângstrons da superfície da amostra e a força interatômica entre a ponta e a amostra é repulsiva. Neste modo de operação, a ponta faz um leve “contato físico” com a amostra produzindo imagens com alta resolução, mas a compressão e as forças geradas, entre a ponta e a superfície, podem causar danos à amostra, o que é especialmente prejudicial às amostras biológicas que são sensíveis e nem sempre fortemente aderidas ao substrato.

No modo de não-contato, o cantilever é mantido de dezenas a centenas de ângstrons da superfície da amostra e a força interatômica entre a ponta e a amostra é atrativa. Neste caso a ponta oscila em alta frequência (100 kHz a 1 MHz), a poucos nanômetros acima da superfície e a força total entre a ponta e a amostra é muito baixa, geralmente em torno de 10^{-12} N. Esta oscilação aumenta consideravelmente a sensibilidade do microscópio, o que faz com que forças de van der Waals e forças eletrostáticas possam ser detectadas. O modo de não-contato não sofre os efeitos do atrito sobre a amostra, causada pela ponta, conforme é observado no modo contato após diversas varreduras. Por outro lado, este modo não tem encontrado aplicabilidade geral, devido à instabilidade entre a ponta e as forças adesivas da superfície e à resolução reduzida pela distância ponta-amostra que é relativamente grande. Esta limitação tem sido contornada com a utilização do modo intermitente.

O modo contato intermitente é similar ao não-contato, exceto pelo fato de que a ponta vibrante fica mais próxima da amostra, de forma que tenha um contato intermitente e é utilizado para contornar as limitações impostas pelo modo contato. A comparação das imagens nos modos contato e intermitente mostra que as superfícies são menos modificadas no modo intermitente.

A Figura 23 apresenta de forma esquemática os três modos diferentes de operação do MFA.

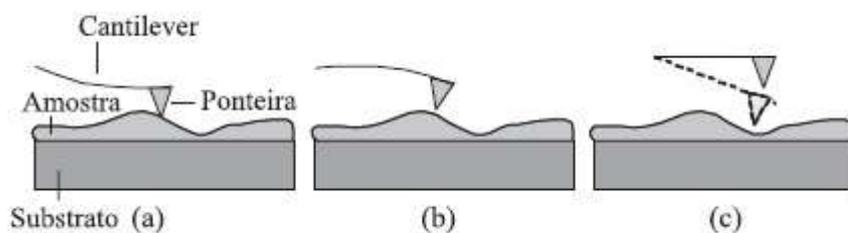


Figura 23. Representação esquemática dos modos de operação em MFA: (a) modo contato, (b) modo não-contato e (c) modo intermitente (Ferreira e Yamanaka, 2006).

4.7 O ELEMENTO QUÍMICO CARBONO

O carbono – o sexto elemento da Tabela Periódica de Mendeleiev, símbolo C, número atômico 6, massa atômica 12 u e, como membro do grupo 14 da tabela periódica, é um não metal e tetravalente (fazendo quatro elétrons disponíveis na forma de ligações covalentes). Há dois isótopos estáveis (^{12}C e ^{13}C).

O carbono elementar ocorre em toda a natureza em uma ampla variedade de formas alotrópicas (Burchfield et al., 2017), onde os mais conhecidos são o grafite, o diamante, os fluorenos e nanotubos. As fases amorfas são o carvão, o carbono vítreo, fibras de carbono e o próprio carbono amorfo.

Esta variedade de formas alotrópicas é atribuída ao carbono sendo o único elemento na tabela periódica conhecida por ter isômeros estáveis com 1, 2 ou 3 dimensões (Burchfield et al., 2017). O átomo de carbono pode hibridar estados eletrônicos formando geometrias de ligação diferentes, mas mutuamente compatíveis, levando a uma grande variedade de topologias de ligação e propriedades elétricas. Esquemáticamente, o carbono pode funcionar como um condutor, em cadeias sp – “*carbynes*” - e estruturas planares sp^2 - grafeno e grafite, ou como um isolador ‘*wide-gap*’ na coordenação tetrédrica sp^3 , por exemplo, diamante e alcanos (Burchfield et al., 2017). A origem dessas propriedades pode ser rastreada diretamente ao tipo de hibridação: sp , sp^2 ou sp^3 (Burchfield et al., 2017). Os dois primeiros têm o potencial de formar ligações que são eletricamente condutoras, enquanto que sp^3 possui propriedades isolantes (Burchfield et al., 2017).

Um átomo de carbono tem seis elétrons nos quais dois são internos e quatro são elétrons de valência. No estado fundamental os quatro elétrons de valência, $2s^2$ e $2p^2$, podem formar três hibridações diferentes, sp^3 , sp^2 e sp^1 , como mostrado na Figura 24 e várias ligações químicas diferentes (Krueger, 2010; Bhushan, 1999).

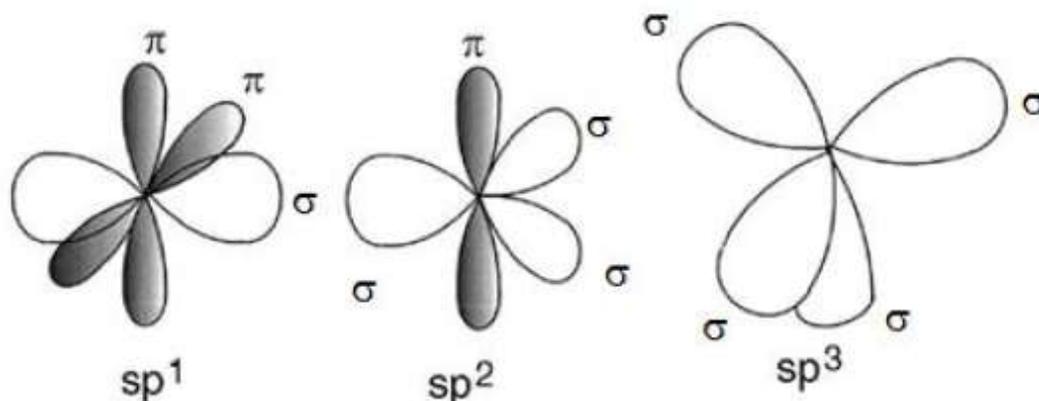


Figura 24. Representação das hibridações presentes no carbono (Bhushan, 1999).

Um carbono hibridizado sp^3 vai formar quatro ligações simples σ . O carbono forma quatro orbitais na configuração sp^3 , ligando-se fortemente aos átomos adjacentes. Os quatro elétrons da camada de valência de um átomo de carbono tendem a formarem ligações tetraédricas fortes, como ocorrem nos diamantes e em filmes de DLC (Robertson, 2002).

A configuração sp^2 , onde três dos quatro elétrons da camada de valência formam ligações trigonais em um plano, ocorre no grafite (Robertson, 2002). Na configuração sp^2 são formados três orbitais para realizar as ligações σ e o quarto orbital forma uma ligação π com o átomo vizinho. O carbono hibridizado sp^2 pode formar três ligações onde uma é dupla (1 do tipo π + 1 do tipo σ) e as outras duas são simples do tipo σ .

Para a hibridização tipo sp^1 , há duas ligações σ ao longo do eixo x e duas ligações π nas direções y e z. Um átomo de carbono hibridizado sp^1 pode formar duas ligações onde uma é tripla (2 do tipo π + 1 do tipo σ) e a outra é uma simples do tipo σ , ou seja, quando os átomos de carbono assumem a configuração puramente sp, dois dos elétrons residem em orbitais σ e os outros dois habitam orbitais π .

As formações de ligações químicas do carbono nestes estados ocorrem de duas formas: pela interação forte e frontal de dois orbitais híbridos da qual resultam ligações σ , ou pela fraca interação paralela de orbitais não híbridos p, resultando em ligações π . As ligações σ , derivadas da interação entre orbitais híbridos, apresentam alto grau de localização e coordenação.

4.7.1 Grafite

Grafite é uma das formas alotrópicas do carbono mais conhecida e explorada, sendo um material lamelar constituído de folhas de grafeno arranjadas paralelamente onde as forças de Van der Waals atuam entre as sucessivas lamelas (Causin et al., 2006).

As lamelas possuem a habilidade de deslizar uma sobre as outras conferindo ao grafite sua natureza lubrificante. Característica essa que concede capacidade de escrita em papel, de onde deriva a etimologia da palavra “grafite”, do grego “*grafo*” que significa “*para escrever*” (Xião et al., 2002; Causin et al., 2006). As camadas de carbono na grafite, denominadas folhas, lâminas, lamelas ou camadas de grafeno, são mantidas unidas por uma fraca interação de Van der Waals ($7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), porém afastadas por uma distância de $3,354 \text{ \AA}$ (Pierson, 1993; Chung, 2002; Cho et al., 2007). A estrutura do grafite em camadas é mostrado na Figura 25. Em uma camada, os átomos de carbono estão dispostos em um padrão hexagonal com a menor distância entre átomos sendo $1,42 \text{ \AA}$ (Cho et al., 2007).

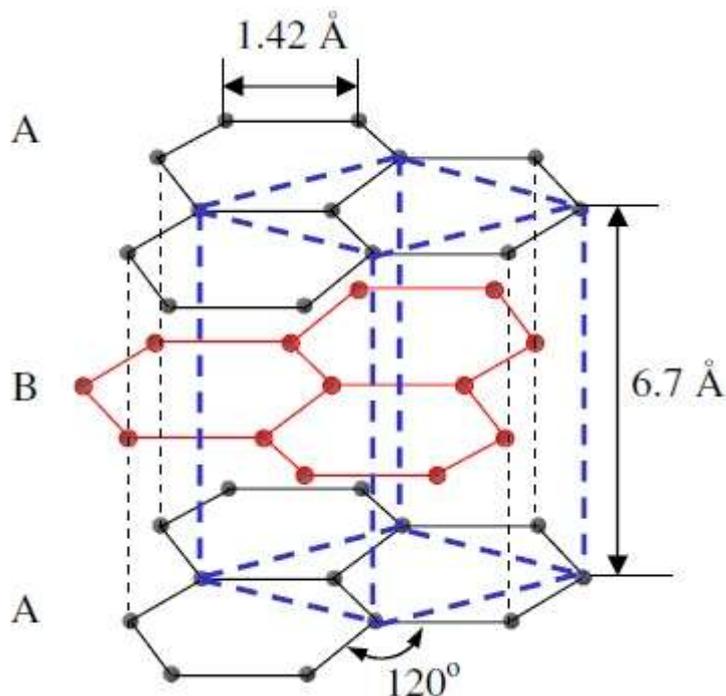


Figura 25. Estrutura do grafite (Cho et al., 2007).

Grafeno é a camada simples de grafite com carbonos arranjados na rede cristalina em formato de colmeia, sendo esses carbonos arranjados em anéis hexagonais que possuem hibridização sp^2 com ligações π deslocalizadas (Causin et al., 2006; Cho et al., 2007). Essas ligações deslocalizadas no plano conferem ao grafite seu caráter condutor (Causin et al., 2006).

A anisotropia da grafite a torna um bom condutor elétrico e térmico nas direções dos planos (devido à banda π deslocalizada e às ligações σ , respectivamente), e um condutor elétrico e térmico ruim na direção perpendicular às camadas (devido à fraca interação de van der Waals entre as camadas). Como um resultado da anisotropia, as camadas de carbono podem deslizar facilmente umas em relação às outras, o que faz da grafite um bom lubrificante (CHUNG, 2002).

A grafite reage com várias substâncias químicas para formar compostos classificados em três grupos: compostos superficiais, formados pela reação com os átomos da superfície da grafite; de substituição, que contém as espécies reagentes substituídas; e de intercalação, em que as espécies

reagentes são incluídas nos interstícios interplanares da grafite, de forma que a estrutura de camadas é mantida (Chung, 2002).

Conforme descrito por Causin et al. (2006), as fracas forças Van der Waals que mantêm as camadas vizinhas juntas permitem a possibilidade de intercalar moléculas no espaço intercamadas, aumentando assim o espaçamento interplanar e conseguindo uma mistura completa do material de enchimento na matriz.

A grafite expandida apresenta baixa densidade, alta resistência à temperatura e inércia química. Essas propriedades, combinadas com a porosidade controlável e a alta área específica, criam os pré-requisitos para o desenvolvimento de materiais multifuncionais (Yakolev et al., 2006). As aplicações da grafite expandida incluem compósitos condutores, materiais para vedação, agentes extintores de fogo, isolantes térmicos, eletrodos, lubrificantes e adsorventes (Chung, 1987).

4.7.2 Diamante

À pressão ambiente e à temperatura atmosférica, o diamante é um polimorfo metaestável do carbono. O diamante é uma fase cristalina do carbono, com rede cúbica de face centrada, onde os átomos formam ligações do tipo sp^3 . Como descrito por Chung (2002), a principal diferença entre diamante e grafite é que a ligação de carbono envolve a hibridização sp^3 (tetraédrica) em diamante e hibridização sp^2 (trigonal) em grafite.

A estrutura cristalina do diamante é mostrada na Figura 2, em que cada átomo de carbono está conectado tetraedralmente por fortes ligações σ com um comprimento de ligação curto de 1,54 Å. Devido às fortes ligações σ simétricas, o diamante tem muitas propriedades físicas únicas e extremas, incluindo a maior dureza, módulo de massa, densidade de átomos, condutividade térmica e o menor coeficiente de expansão térmica (Angus e Hayman, 1988). Também é quimicamente inerte com coeficiente de fricção muito baixo, excelente resistência ao desgaste e biocompatibilidade (Amaral et al., 2008; Wang et al., 2011).

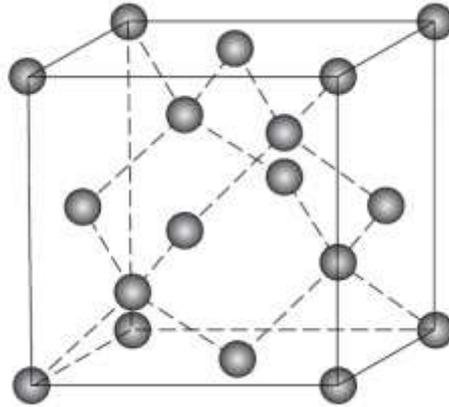


Figura 26. Estrutura do diamante (Callister, 2008).

4.8 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é uma ferramenta não destrutiva padrão para a caracterização de carbonos cristalinos, nanocristalinos e amorfos (Ferrari e Robertson, 2000; Chu e Li, 2006; Modaberasl et al., 2015).

A espectroscopia Raman utiliza o desvio de Raman para sondar os modos vibracionais numa amostra; as vibrações são únicas para a ligação presente (Haddock et al., 2016). Um deslocamento de Raman é uma dispersão inelástica de luz com modos vibracionais em que a luz laser é deslocada (Raman deslocado) para um comprimento de onda ligeiramente diferente. A luz refletida em segundo plano é eliminada usando grades e o desvio de Raman é plotado contra a intensidade relativa para dar um espectro (Haddock et al., 2016).

Um fóton ao incidir sobre um material pode sofrer um espalhamento excitando modos eletrônicos, rotacionais e vibracionais característicos do material. Dois fenômenos são os responsáveis pelos modos vibracionais, o espalhamento Rayleigh e o espalhamento Raman (Chu e Li, 2006).

O espalhamento de Rayleigh ocorre quando a luz sofre um espalhamento elástico – um quantum de luz $h\nu_0$ atinge uma superfície ocorrendo o espalhamento com energia $h\nu_0$ e, este processo tem a maior

probabilidade (Chu e Li, 2006). No entanto, existe também um processo inelástico em que a energia vibracional é alterada por $h\nu_s$. O processo inelástico é chamado Raman espalhamento e quanta de energia $h\nu_0 \pm h\nu_s$ são emitidos (Chu e Li, 2006).

Como a vibração dos átomos no estado excitado é muito menor do que a dos átomos de estado fundamental à temperatura ambiente de acordo com a lei de Boltzmann, é mais eficiente excitar átomos de estado fundamental a um estado excitado vibracionalmente do que receber a energia de decaimento dos átomos vibratórios. Assim, os quanta emitidos com energia de $h\nu_0 - h\nu_s$ são mais prevalentes do que os quanta emitidos com energia de $h\nu_0 + h\nu_s$. As linhas Raman correspondentes aos quanta com energia de $h\nu_0 - h\nu_s$ são referidas como linhas de Stokes, enquanto que as linhas de energia mais alta ($h\nu_0 + h\nu_s$) são chamadas de linhas anti-Stokes (Chu e Li, 2006).

Como as intensidades das linhas anti-Stokes são mais baixas, apenas as linhas Stokes são normalmente gravadas no espectro Raman (Schrader, 1995; Liu e Li, 2006). O processo de dispersão de luz é ilustrado na Figura 27Tabela 6 (Schrader, 1995).

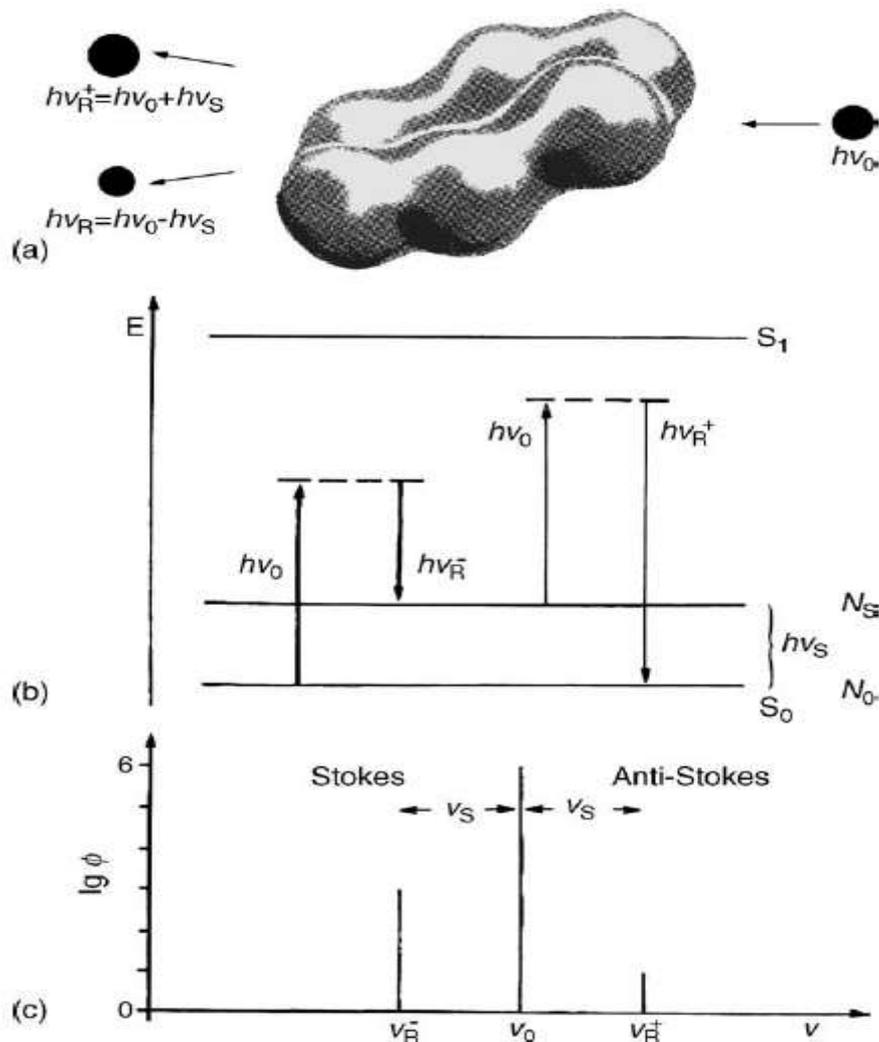


Figura 27. Diagrama esquemático do princípio da dispersão Raman (Schrader, 1995): (a) dispersão inelástica de um quantum óptico atingindo os materiais; (b) diagrama de termos; (c) Espectro de Raman. Como a vibração dos átomos no estado excitado é muito menor que a dos átomos do estado fundamental, a linha de Stokes é mais forte que a linha anti-Stokes.

Os espectros de Raman são discutidos geralmente no contexto do diamante contra o grafite, pois os filmes de carbono são compostos por ligações de curta distância sp^3 e sp^2 (Chu e Li, 2006).

O espectro Raman do diamante consiste em um pico característico situado em 1332 cm^{-1} (Ferrari e Robertson, 2000; Chu e Li, 2006; Yang et al., 2007). A outra linha de Raman ocorre em 1575 cm^{-1} , refletindo o modo de grafite perfeita (Chu e Li, 2006; Yang et al., 2007), conforme Figura 28.

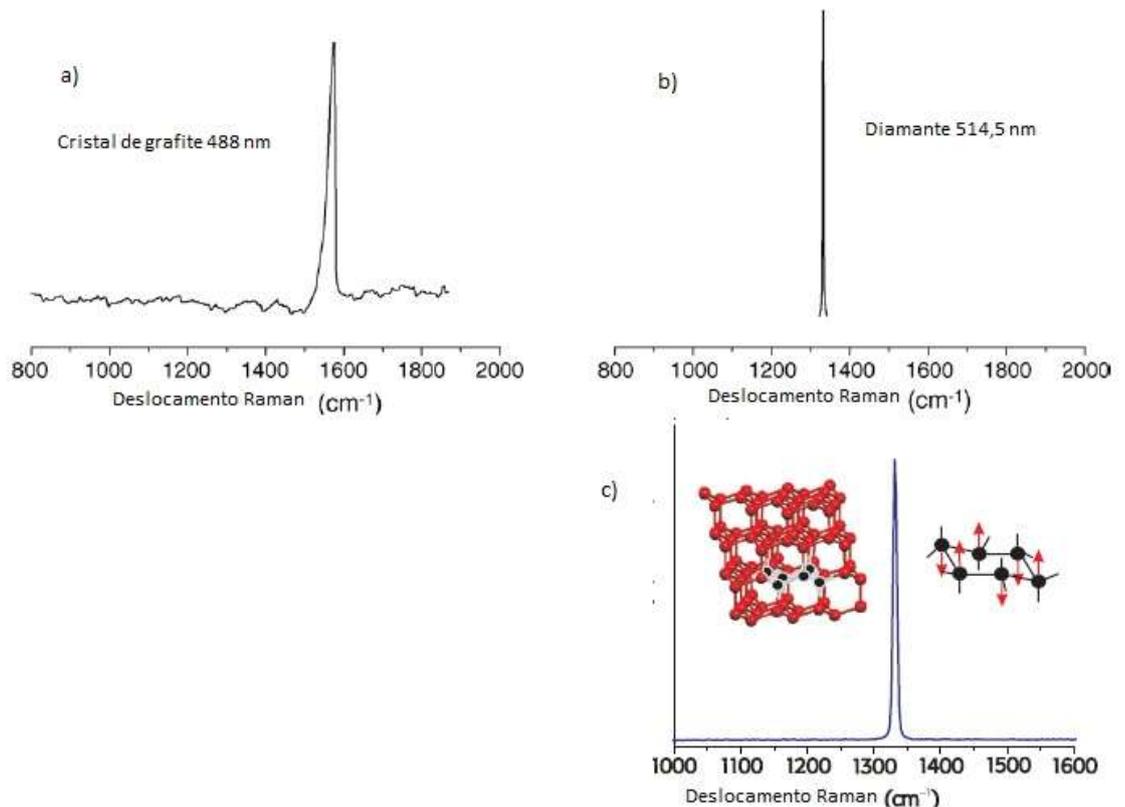


Figura 28. Espectro Raman típico do (a) diamante, (b) grafite (Chu e Li, 2006) e (c) diamante com o deslocamentos pela vibração (Filik, 2005).

A orientação diferente da amostra em relação ao feixe de laser incidente não altera o espectro e é geralmente designada como o pico "G" para grafite (Chu e Li, 2006).

No entanto, em grafite multi-cristalino, tal como grafite comercial, um pico adicional aparece no espectro Raman (Figura 29). Ocorre num número de onda de 1355 cm^{-1} e representa um modo de zona A_{1g} devido a desordem (Figura 30b). É geralmente designado como o pico "D" que significa desordem (Robertson, 2002). Para todos os outros tipos de filmes de carbono amorfo e nanocristalino, o espectro de Raman tipicamente mostra um pico G centrado em torno de 1550 cm^{-1} e um pico D centrado a 1360 cm^{-1} – Figura 30a – (Robertson, 2002). Ferrari e Robertson (2000) sugeriram que os picos G e D são devidos apenas as ligações sp^2 . De acordo com eles, o pico G é devido ao alongamento de ligação de todos os pares de átomos sp^2 em ambos os anéis e cadeias. A Figura 30 mostra o movimento do carbono nas bandas G e D; note que o modo G é apenas devido ao movimento relativo de átomos de

carbono sp² e pode ser encontrado em cadeias também (Ferrari e Robertson, 2000).

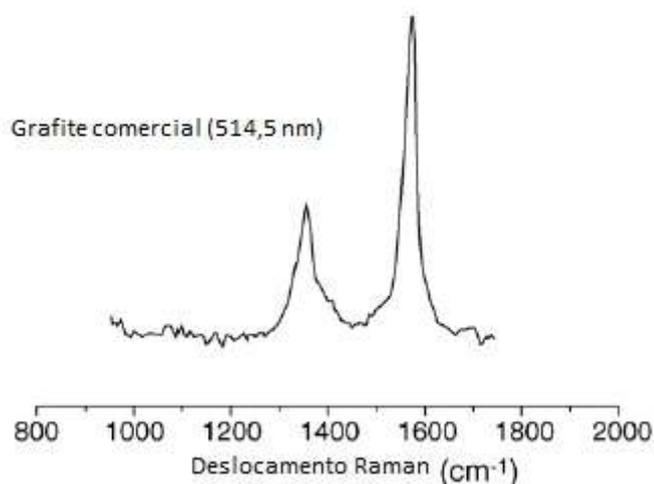


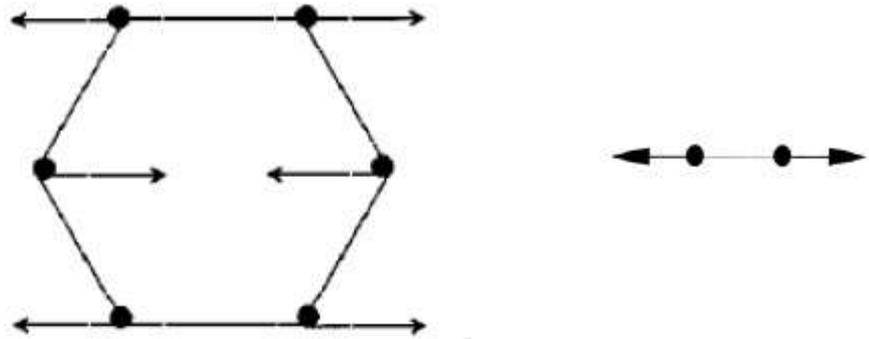
Figura 29. Espectro Raman de grafite comercial (Chu e Li, 2006).

Os espectros Raman de DLC consistem em bandas largas, típicas de materiais amorfos desordenados, apresentando ligações C-C do tipo sp³, sp² e sp¹ (Ferrari e Robertson, 2000 e 2001; Habibi et al., 2016). Em geral, as duas linhas G e D são as mais usadas na espectroscopia Raman para caracterizar materiais a base de carbono.

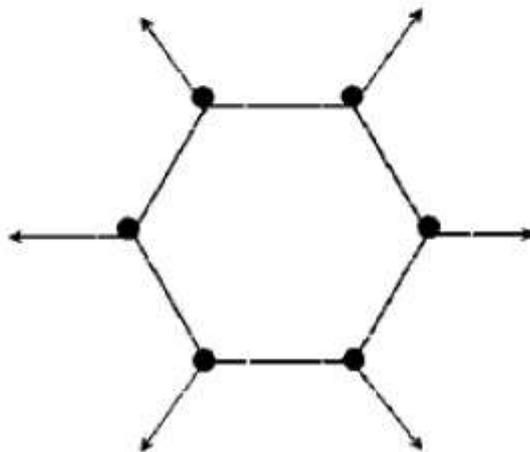
Normalmente, películas finas de carbono amorfo exibem duas bandas Raman principais na região de número de onda de 1000-1800 cm⁻¹ para excitação visível (Modabberasl et al., 2015). A formação da fase DLC no espectro Raman é indicada pela presença das bandas características D e G (Modabberasl et al., 2015; Lião et al., 2016).

Habibi et al. (2016) também descrevem que as características mais proeminentes no espectro Raman de DLC são as duas bandas principais de G (1580 cm⁻¹) e D (1360 cm⁻¹), que estão relacionadas com o alongamento de ligação de átomos de carbono sp² e seus defeitos, respectivamente. Contudo, os mesmos autores destacam que às vezes, outras duas bandas a 1150 cm⁻¹ e 1450 cm⁻¹ também são observadas, sendo estas bandas atribuídas aos materiais de carbono nanoestruturados nos limites de grão. Em seus resultados

observaram uma banda espectral de Raman a 2150 cm^{-1} . Esta banda mostra que o filme de carbono depositado é influenciado pela incorporação de cadeias carbyne (C-C sp -ligadas). Estas cadeias carbyne produzem uma banda proeminente a cerca de 1900-2200 cm^{-1} no espectro Raman.



a. Modo G



b. Modo D

Figura 30. Movimentos do carbono em (a) G e (b) D (Ferrari e Robertson, 2000; Robertson, 2002).

Em princípio, o espectro Raman deverá permitir a identificação de ligações sp^2 e sp^3 no DLC. Contudo, a espectroscopia Raman não permite conhecer diretamente a quantidade dos sítios sp^3 , mas sim os sítios sp^2 . Muitos experimentos são realizados em condições (são feitos usando excitação

visível a 488 ou 514 nm e nesses comprimentos de onda) onde as ligações sp² sobrepõe a contribuição das ligações sp³ (Prawer et al., 1996).

De fato as ligações sp² são ligações π de energia mais baixa que as ligações σ . Elas então são mais facilmente polarizáveis (Robertson, 2002; Yang et al., 2007).

A relação entre a área da banda D e a área da banda G (ID/IG) costuma ser utilizada como parâmetro para avaliar o número de anéis nos cristalitos de grafite presente em carbonos amorfos. Isso deve-se ao fato do valor da relação ID/IG diminuir quando o número de anéis por ilhas de carbono de grafite diminuir e a fração de grupos em forma de cadeia lineares aumenta (Robertson, 2002).

A evolução da *clusterização* da fase sp² pode ser representada pela trajetória de amorfização, a qual consiste em três estágios que vão do grafite ao ta-C (Ferrari, 2008):

- (1) do grafite perfeito ao grafite nanocristalino (nc – G);
- (2) do grafite nanocristalino ao carbono amorfo sp² (a-C); e
- (3) do carbono amorfo sp² ao carbono amorfo sp³ (a-C para ta-C).

4.9 CARBONO TIPO DIAMANTE - DLC

Como descrito por Grill em 1993, o carbono tipo diamante (DLC) é um termo usado para descrever filmes de carbono duro que são principalmente materiais amorfos metaestáveis, mas podem incluir uma fase microcristalina. A alta dureza e a resistência química dos filmes DLC os tornam bons candidatos como revestimentos protetores resistentes ao desgaste para componentes metálicos, óticos ou eletrônicos. Também, o uso de DLC é especialmente atraente em aplicações onde é necessário que a espessura do filme protetor seja inferior a 50 nm, como, por exemplo, no caso de mídia de gravação magnética (Grill, 1993).

O carbono tipo diamante ou “diamond-like carbon” – DLC, é uma forma metaestável de carbono amorfo (ligação de sp²) com certa quantidade de carbono ligado a sp³ (Fojt, 2012; Robertson, 2002). As propriedades das

camadas são afetadas pela proporção de átomos de carbono hibridizados sp^3 e sp^2 (Fojt, 2012; Grill, 2003; Robertson, 2002; Love et al., 2013). Uma exemplificação da estrutura do DLC é apresentada na Figura 31.

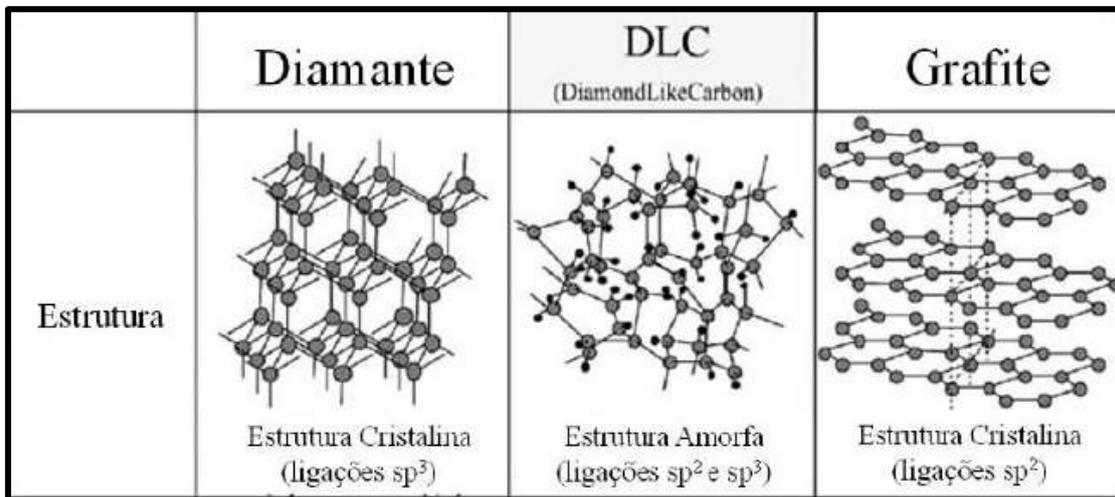


Figura 31. Exemplificação das estruturas do grafite, DLC (diamond-like carbon) e do diamante (Adaptado de Nakahigashi et al., 2004).

O conteúdo ou quantidade de ligações tipo diamante (sp^3) nas ligações é um parâmetro muito importante para um filme DLC. Quanto maior a quantidade de sp^3 no DLC, maior a dureza e a transparência do DLC (Nakahigashi et al., 2004). Quando relativamente alta taxa sp^3/sp^2 é obtida, tal filme DLC é chamado carbono amorfo tetraédrico (ta-C) e, por outro lado, filmes com relativamente baixa taxa sp^3/sp^2 são chamados de carbono amorfo (a-C) (Nakahigashi et al., 2004). A composição convencional de filmes de carbono é representada pelo diagrama ternário adaptado de Ferrari (2008) e apresentado na Figura 32.

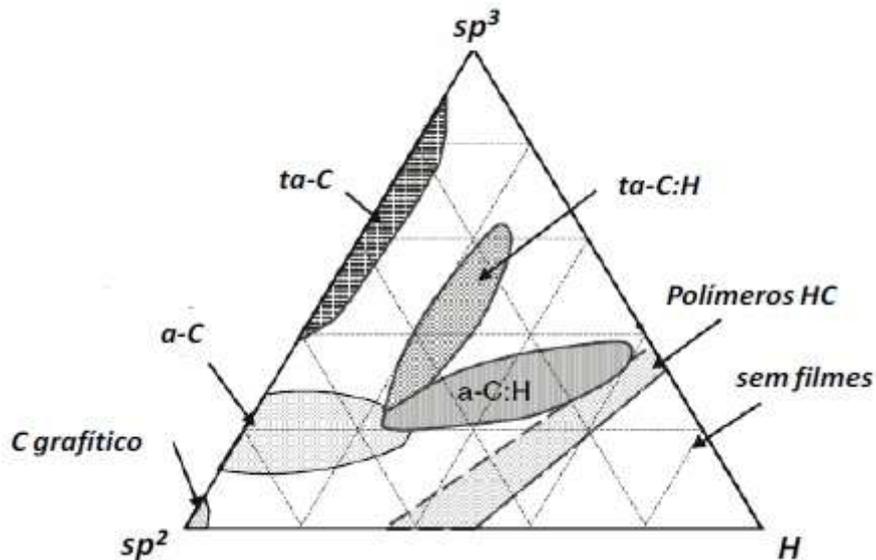


Figura 32. Diagrama ternário das fases sp^2 e sp^3 - da hibridização do C, e do H (adaptado de Ferrari, 2008).

O diagrama de fase ternário apresentado na Figura 32 proposto primeiramente por Jacob e Moller (1993), mostra em que faixa se encontram os filmes de carbono amorfo, do ponto de vista da quantidade de ligações sp^2 e sp^3 e da quantidade de hidrogênio. A presença de hidrogênio nos filmes de carbono amorfo é devida ao precursor gasoso utilizado no processo de fabricação (hidrocarboneto). Conteúdos elevados de hidrogênio podem vir a formar um filme polimérico podendo prejudicar as propriedades mecânicas do filme de carbono amorfo.

4.9.1 Diamante tipo carbono –DLC como biomaterial

A reação do corpo a um objeto estranho é um dos fatores mais importantes que rege o sucesso de um implante. A rejeição do implante levará à falha e à necessidade de remover o implante (Love et al., 2013). Qualquer material inserido no corpo entrará em contato com um ou mais fluidos corporais e, em questão de segundos, deve ser revestido em proteínas. Devido às diferentes afinidades das proteínas para a superfície e à natureza das condições fisiológicas, haverá adsorção competitiva entre as diferentes proteínas. Esta adsorção de proteína é crucial para a resposta do corpo ao material, pois o tipo de proteínas adsorvido à superfície e sua

conformação irá reger a resposta celular a ele. Ainda há desentendimento sobre como as propriedades da superfície DLC afetam a adsorção de proteínas, com algumas pesquisas que sugerem superfícies hidrofílicas são melhores para superfícies de rolamento e outras sugerindo que as superfícies hidrofóbicas são melhores (Love et al., 2013).

A biocompatibilidade de um material está estreitamente relacionada com a resposta fisiológica da célula em contato com a superfície do mesmo. Os fenômenos de interação entre células e substratos podem ser definidos de forma bastante abrangente, como mecanismos pelos quais as células são capazes de responder a estímulos do ambiente externo e como estes influenciam sua adesão e proliferação (Anselme e Biggerelle, 2005). Entender os mecanismos que influenciam o comportamento celular na microestrutura da superfície pode ajudar a otimizar o desenvolvimento das superfícies de implantes com melhor desempenho (Pfeiffer et al., 2003).

As propriedades da superfície de um dispositivo médico direcionam a sua aplicação biomédica e, na maior parte dos casos, a modificação da superfície é considerado um pré-requisito para uma melhor biocompatibilidade. Estas modificações, no entanto, não podem gerar reações inesperadas em células, tecidos ou fluidos corporais (Chai et al., 2008).

Thomson et al. (1991) apontam que por não haver resposta tóxica ou inflamatória aos macrófagos e fibroblastos de ratos, havia interesse no estudo de aplicações de revestimento de DLC para uso biomédico. Hoje, uma das propriedades do diamante tipo carbono (DLC) é sua biocompatibilidade (Hatem et al., 2017; Choudhury et al., 2016; Wang et al., 2017; Gotzmann et al., 2017b).

Os filmes DLC provaram ser biocompatíveis (Ching et al., 2014). Células como macrófagos, fibroblastos e outros tecidos humanos já foram cultivadas com sucesso em revestimentos de DLC (Ching et al., 2014; Love et al., 2013). Os revestimentos DLC foram investigados para uso em situações biomédicas, sendo que os mesmos mostraram não só ter uma excelente bio como hemocompatibilidade (Love et al., 2013).

As ligações duplas no carbono também podem ser benéficas no corpo com evidência de que podem ser usadas para remover radicais superóxido ($O_2^{\bullet -}$) que causam danos nos tecidos, incluindo derrames e câncer (Love et al., 2013; Ali et al., 2004). Estes são gerados naturalmente no organismo quando

neutrófilos e células imunes atacam agentes patogênicos no organismo. A ligação dupla (como as encontradas em sp^2) reage com esse oxigênio reativo e remove-o. Este efeito pode ser útil na implantação, pois o tempo em que a ferida é nova ou aberta é o momento mais provável para ocorrer uma infecção externa, o que poderia ajudar a limitar qualquer dano ao órgão envolvente da resposta dos sistemas imunológicos, mas não teria efeito direto na prevenção ou cura da infecção. No entanto, os efeitos de quebrar as ligações duplas nas propriedades do material do revestimento não são conhecidos atualmente (Love et al., 2013).

Desde o desenvolvimento dos revestimentos DLC, sua alta resistência ao desgaste e à corrosão conduziram pesquisas para a implementação no corpo humano. Os testes iniciais indicaram um excelente desempenho de tribo-corrosão, baixa toxicidade para o corpo e interações saudáveis com as células do corpo, proporcionando uma superfície de crescimento segura.

Hauert et al. (2013) colocam que em aplicações técnicas, o DLC é conhecido principalmente como um revestimento que apresenta baixa fricção e um desgaste muito baixo, portanto, uma aplicação médica potencial é a supressão da geração de partículas em implantes.

Wang et al. (2017) colocam que os revestimentos de carbono tipo diamante (DLC) são excelentes candidatos para uso como filmes anti-desgaste e biocompatíveis sobre implantes biomédicos devido à sua dureza mecânica extrema, baixo coeficiente de atrito e excelente biocompatibilidade.

Os revestimentos de carbono tipo diamante (DLC) não são apenas quimicamente inertes e biocompatíveis nestas aplicações, mas apresentam alta resistência química ao oxigênio, os restos de desgaste de óxido e os íons metálicos são impedidos de se libertar no tecido orgânico circundante, o que torna os revestimentos DLC como um potencial material de junção artificial. Além disso, DLC demonstra baixo coeficiente de fricção e alta resistência ao desgaste em vários ambientes (Jiang et al., 2004).

Especialmente, a formação de partículas de desgaste precisa ser prevenida porque elas podem impor ou liberar reações críticas do tecido

orgânico. Portanto, uma modificação superficial do implante pela deposição de revestimentos DLC otimizados pode ser considerada.

O efeito biológico dos restos de desgaste de DLC foi testado pelo crescimento de células da medula óssea na presença de fragmentos de filme DLC (de uma amostra deliberadamente delaminada). Nenhum dano celular foi registrado em comparação com as amostras de controle, sugerindo que se fariam bons revestimentos de implantes (Hauert et al., 2003).

Portanto, o interesse em revestimentos de diamante como carbono (DLC) e sua modificação para aplicações biomédicas está aumentando fortemente nos últimos anos (Gotzmann et al., 2017a).

4.9.2 Revestimento de Carbono tipo diamante (Diamond-like carbon – DLC) em ligas de titânio

Estudos de biocompatibilidade do DLC são realizados desde 1990 com estudos *in vitro* utilizando-se células de ratos. Embora muitas das propriedades do DLC sejam adequadas para uso biomédico, a biocompatibilidade deste material era desconhecida (Thomson et al., 1991). Por conseguinte, foi decidido investigar a biocompatibilidade do revestimento de DLC utilizando técnicas de cultura de células; a avaliação *in vitro* da biocompatibilidade é um pré-requisito importante para a investigação *in vivo* e fornece uma indicação útil de efeitos adversos (Thomson et al., 1991). Os estudos morfológicos confirmaram que não ocorrem danos as células, reações inflamatórias nem danos a integridade celular dos macrófagos. Portanto, por não haver resposta tóxica ou inflamatória aos macrófagos e fibroblastos de ratos, há interesse no estudo de aplicações de revestimento de DLC para uso biomédico (Thomson et al., 1991).

Namba (1992) utilizou uma técnica de eletrodeposição com o objetivo de preparar filmes DLC em substrato de silício. No entanto, os resultados indicaram que os filmes DLC não foram alcançados, formando apenas pequenos grãos de diamante ou de estrutura diamantada.

Jiang et al. (2004) depositaram revestimentos de DLC em substrato de liga de Ti-6Al-4V e investigaram seu comportamento de fricção e desgaste em

deslizamento contra a contraparte de polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE). A espessura dos revestimentos foram entre 2-3 μm , chegando a uma microdureza superficial próximo de 1400 HV. Os resultados mostraram que a liga Ti6Al4V revestido com DLC tinham baixo coeficiente de atrito (0,01-0,137) em comparação com a liga Ti6Al4V (0,122-0,181) não revestida.

Uzumaki et al. (2006 e 2008) estudaram os revestimentos de DLC depositados em implantes de liga de titânio Ti-13Nb-13Zr, sendo avaliado a biocompatibilidade *in vivo* dos revestimentos de DLC em tecidos musculares e cêndilos femorais de ratos para intervalos de 4 e 12 semanas de pós-operatório. Para isso, a liga de Ti revestida com DLC (Ti-13Nb-13Zr) e cilindros de titânio não revestidos (controle) foram implantados no tecido muscular e nos cêndilos femorais de 20 ratos. Relatam que análises em microscópio de luz do músculo esquelético em torno de ambos os controles e os implantes revestidos por DLC foi normal em todos os períodos de tempo e não houve evidência de reações adversas (Uzumaki et al., 2006). Também descrevem que a análise histológica das amostras de cêndilos femorais com 4 e 12 semanas mostrou que não houve formação de uma cápsula fibrosa em torno dos implantes em ambos os grupos, nas temporizações estudadas (Uzumaki et al., 2006). Para todas as ligas de Ti revestidas com DLC, observaram que o osso estava em aposição forte com o revestimento, por exemplo, a interface formada entre os cilindros e o osso foi constituída essencialmente de tecido ósseo. A remoção dos cilindros revestidos com DLC foi mais difícil do que os cilindros de Ti, devido à maior adesão do tecido. Além disso, houve uma grande quantidade de tecido aderente nos cilindros. Colocam que o DLC não é considerado um material bioativo, mas quando os implantes à base de titânio revestidos com DLC foram implantados em tecido muscular e ósseo de ratos, a reação local foi mais favorável que no titânio não revestido. Os implantes revestidos com DLC também foram observados diretamente ligando ao osso sem qualquer camada de tecido mole intermediária. Colocam que os resultados relativos à resposta do tecido dos implantes de revestimentos DLC foram considerados muito favoráveis e indicaram que esses materiais são biocompatíveis no tecido muscular e ósseo dos ratos. Em conclusão, apontam uma maior capacidade de ligação muscular e de ligação óssea de implantes à base de titânio revestidos com DLC, superior à dos implantes de titânio, nos estágios iniciais de

implantação; os resultados indicaram que os revestimentos DLC são biocompatíveis *in vivo*, sendo possível concluir que o revestimento DLC pode ser vantajoso para a fabricação de implantes ortopédicos (Uzumaki et al., 2008).

Manhabosco e Muller (2009) relatam que como substrato para deposição, placas de vidro e silício cobertas por ITO ou SnO foram frequentemente usadas no processo de deposição eletroquímica, em pesquisas anteriores. Eletrodeposição de filmes de DLC à temperatura e pressão ambiente sobre titânio puro foi realizado por Manhabosco e Muller (2009). Uma resistência à corrosão superior foi apresentada por filmes obtidos a partir de acetonitrila (com espessura estimada inferior a 40 nm), porém a resistência ao desgaste do substrato não foi melhorada. Já uma resistência à corrosão semelhante ao titânio puro, uma resistência de desgaste superior e um baixo coeficiente de atrito foram apresentados por filmes DLC obtidos de N,N-dimetilformamida – com espessura entre 58 e 80 nm (Manhabosco e Muller, 2009).

Fojt (2012) comparou as propriedades de duas modificações de superfície em Ti6Al4V. No primeiro caso, uma nanoestrutura de tubo foi formada eletroquimicamente sob condições definidas e no segundo caso, a liga foi revestida com uma camada DLC. Concluem que ambos os tratamentos de superfície levaram a um aumento das propriedades biológicas na liga analisada. A liga Ti-6Al-4V revestida com uma camada DLC pode expandir a gama de possíveis aplicações deste material para o grupo de pacientes cujo organismo responde negativamente à composição da liga. A camada DLC cria uma barreira entre a liga e o ambiente do corpo (Fojt, 2012).

Joska et al. (2012) estudaram o comportamento de corrosão dos revestimentos DLC formados em liga de titânio e Ti6Al4V com uma intercâmara de titânio ou cromo, em ambientes aos quais os implantes dentários podem ser expostos, objetivando o amplo uso em aplicações biomédicas em relação às aplicações tribológicas. A espessura total da camada Ti/DLC foi de 3,20 µm, sendo o próprio revestimento DLC responsável por 2,2 µm. Na camada Cr/DLC a espessura total foi de 4,6 µm, a camada DLC representou 1,9 µm. Em ambos os casos, a adesão do revestimento falhou em

uma carga crítica de 30 N. Com uma carga de 20 mN, a microdureza atingiu um valor de HV = 2200. No caso de uma inter-camada de titânio, a resistência à corrosão dos revestimentos no Ti6Al4V foi maior do que a do titânio puro (Joska et al., 2012).

Falcade et al. (2012) obtiveram filmes de DLC sobre o substrato da liga Ti6Al4V usando como eletrólito: acetonitrila (ACN) e N, N-dimetil-formamida (DMF). A espessura obtida do filme foi de 0,33 μm para ACN, apresentando-se homogêneo e livre de defeitos, aumentando a resistência a corrosão; e 0,59 μm de espessura para DMF, com inhomogeneidade e descontinuidades, apresentando melhoria na resistência à corrosão no aspecto relativo ao potencial de corrosão, contudo a densidade de corrente de corrosão e a resistência de polarização não mostraram variações significantes em relação aos valores obtido no substrato sem tratamento. Esse comportamento foi atribuído pelos autores à alta rugosidade dos filmes obtidos de DMF, onde os vales formados na superfície do filme podem atuar como locais onde os processos corrosivos seriam facilitados.

Zhang et al. (2013) realizaram o estudo da deposição de DLC sobre a liga Ti-6Al-4V. O objetivo do trabalho foi incorporar partículas de nanodiamante para formar uma camada intermediária composta de diamante/DLC e, assim, melhorar a adesão ao substrato. Os resultados indicaram que as partículas de nanodiamante pré-depositadas aumentaram a adesão interfacial entre o filme fino de DLC e o substrato de Ti-6Al-4V, possivelmente por uma ligação interfacial aprimorada, ancoragem mecânica e alívio de tensões.

Cloutier et al.(2014) depositaram revestimento de DLC em substratos de silício, com o intuito de averiguar a estabilidade do revestimento a longo prazo. Eles caracterizaram as amostras no primeiro logo após o tratamento e, guardaram outras amostras para análise após 3 anos. Descrevem que os filmes apresentaram excelente estabilidade estrutural durante o envelhecimento, sem observar nenhum sinal de conversão de sp³ para sp². Da mesma forma a dureza e dos revestimentos DLC permanecem inalteradas, apesar de um relaxamento da tensão intrínseca com o tempo. Entretanto, relatam evidências de oxidação da superfície induzida pelo envelhecimento.

Concluem que em geral, essas descobertas sugerem que o DLC possui uma estabilidade adequada a longo prazo quando exposto a condições ambientais.

Joska et al. (2014) recobriram substratos da liga Ti-6Al-4V polidos com uma rugosidade de 0,08 μm com DLC com ampla gama de concentrações de titânio. O estudo verificou a possibilidade de ligação de camadas DLC com titânio, com revestimentos contendo três níveis de concentração de titânio preparados. O titânio estava presente na superfície sob a forma de óxidos, mas sua crescente concentração levou a maior ocorrência de carboneto de titânio. O comportamento das espécies estudadas foram estáveis durante a exposição no modelo mais simples de um ambiente corporal - solução salina fisiológica. Os espectros de impedância eletroquímica praticamente não mudaram com o tempo. A interação com um fluido corporal simulado confirmou um efeito positivo do DLC com titânio. Os resultados da colonização superficial das amostras com teste de células provaram o efeito positivo do titânio no caso de amostras com um conteúdo médio e mais alto desse elemento.

No trabalho de He et al. (2015) foram depositados filmes DLC em substrato da liga Ti-6Al-4V com diferentes densidades de *micro-dimples* (13, 24 e 44%). A espessura do filme DLC foi de 3,3 μm , sendo que os filmes DLC em diferentes substratos texturizados tinham quase a mesma carga crítica de cerca de 37N, enquanto que nos substratos lisos exibiam uma carga crítica de 55N no teste do risco. Os resultados mostraram que o filme de DLC com densidade apropriada da área do micro-dimple (44%) é efetiva para melhorar a propriedade de redução e fricção do substrato da liga de titânio por causa do aprisionamento de partículas de desgaste *micro-dimplee* grafitização induzida por sulcos durante movimentos deslizantes. Contudo, a capacidade anti-desgaste do DLC (44%) foi fraca com uma excelente propriedade anti-fricção. A menor taxa de desgaste em deslizamento sem lubrificação foi observada para o DLC-24% porque um número apropriado de dimples na superfície do DLC não estava apenas retido a maioria dos restos de desgaste, mas manteve a dureza do filme durante a fricção. Essas descobertas revelaram que a combinação de texturas de superfície adequadas com filmes DLC pode efetivamente reduzir o atrito e o desgaste da liga de titânio e, portanto, ser benéfico para suas aplicações nas indústrias aeroespacial, automotiva e biomédica.

Lili et al. (2015) estudaram a deposição de filmes de DLC sobre a superfície texturizada da liga Ti-6Al-4V. Diferentes faixas de largura foram preparadas na superfície da liga Ti-6Al-4V usando a tecnologia de processamento micro laser. Através de análises do coeficiente de fricção relatam que a deposição do filme DLC é efetiva no aprimoramento da dureza da matriz e na redução do coeficiente de fricção, apesar de ser difícil desempenhar um papel óbvio quando depositado na superfície de textura de tamanho pequeno devido a uma espessura mais fina e alto estresse interno. Os resultados mostram que a superfície modificada composta tem um certo efeito anti-fricção e anti-desgaste na condição de fricção a seco e lubrificação em banho de óleo.

Zhang et al. (2015) depositaram revestimento de DLC tendo como substrato a liga de aço inoxidável 316L, CoCrMo, Ti6Al4V e Si. Descrevem que os resultados mostraram que o revestimento de DLC na liga de titânio estudada apresenta a melhor aderência do que a de aço inoxidável 316L e liga de CoCrMo, porque a energia de ligação química que contém o átomo de Ti (da superfície da liga de titânio) e o átomo de C (do DLC) em conjunto é o mais forte. Relatam que os testes de imersão e eletroquímica mostram que o revestimento de DLC no substrato da liga Ti6Al4V tem uma melhor estabilidade do que o aço inoxidável 316L e da liga CoCrMo, porque o substrato da liga Ti6Al4V pode evitar a corrosão de forma mais eficiente do que o aço inoxidável 316L e da liga CoCrMo.

Choudhury et al. (2016) investigaram a deposição de DLC sobre a liga Ti-6Al-4V para aplicações em articulações do quadril. A liga teve uma dureza medida de 326 HV e o sistema revestido teve uma melhora significativa, chegando até 971 HV. Os resultados revelaram uma significativa redução do desgaste nos discos (40 mm de diâmetro e 7 mm de espessura) de Ti-6Al-4V revestidos por DLC em comparação com os discos Ti-6Al-4V não revestidos. Notavelmente, as bolas equivalentes de nitreto de silício (Si_3N_4) também renderam uma taxa de desgaste específica reduzida enquanto se esfregava contra os discos revestidos. Assim, o emparelhamento de um DLC funcional e de Si_3N_4 de várias camadas poderia ser um potencial candidato para implantes

de ortopedia, o que realizaria um ciclo de vida mais longo contra o desgaste causado pelo carregamento da borda.

Santos et al. (2016) estudaram a liga de titânio Ti-6Al-4V recoberta com filme de DLC em termos de rugosidade e adesão celular. Os resultados mostraram que quanto maior a rugosidade da superfície da liga, maiores são as células que se fixam na superfície das amostras, além disso o grupo de amostras com DLC favoreceu a adesão celular mais do que seus respectivos grupos não revestidos. Os testes de citotoxicidade confirmaram que todas as amostras eram biocompatíveis independentemente de serem polidas ou revestidas com DLC. A partir dos resultados observados, descrevem que o substrato mais áspero revestido com DLC mostrou maior adesão celular do que as amostras polidas, revestidas ou não revestidas com o filme. Concluíram que a rugosidade da liga Ti-6Al-4V e o revestimento DLC são complementares para aumentar a adesão celular.

Wang et al. (2017) estudaram os revestimentos de carbono tipo diamante (F-DLC) dopados com flúor, os quais foram depositados na liga de Ti-6Al-4V. O objetivo deste trabalho foi investigar a influência do conteúdo de F na morfologia da superfície e propriedades mecânicas. Relatam que a rugosidade da superfície aumenta com o aumento do conteúdo de F. A rugosidade quadrática média (RMS) de 0; 3,2; 8,3 e 16,3 em % F-DLC filme foi de 7,8; 7,0; 9,4 e 10,6 nm, respectivamente. Apontam que tanto a dureza quanto o módulo de Young dos filmes diminuem com o aumento do conteúdo de F em filmes. Os revestimentos F-DLC com alto teor de F apresentam excelente propriedade tribológica sob o ar. Os revestimentos F-DLC de baixo conteúdo F apresentam coeficiente de fricção superbaixo e taxa de desgaste na solução salina fisiológica. Os motivos da propriedade tribológica são propostos em combinação com a morfologia e a propriedade mecânica dos filmes.

Hatem et al. (2017) depositaram o revestimento de DLC sobre a liga de Ti-6Al-4V tendo como objetivo investigar o comportamento de tribocorrosão dos sistemas de revestimentos DLC para aplicações biomédicas. Os testes de tribocorrosão foram realizados sob fluido fisiológico simulado - solução salina tamponada com fosfato ("PBS") nas amostras revestidas com DLC e comparadas com uma amostra de liga Ti-6Al-4V sem recobrimento. Os

sistemas de revestimento obtidos no trabalho atingem espessuras totais de 5-6 μm e os filmes DLC foram detectados pelo primeiro pico com maiores contagens de carbono apresentando espessuras entre 1 e 2 μm (Hattem et al., 2017). Descrevem que os revestimentos de DLC produzidos apresentaram coeficiente de atrito pelo menos 5 vezes menor e menos de 2% da taxa de desgaste da liga de Ti-6Al-4V nas condições de teste. Concluem que os resultados mostram que os revestimentos DLC depositados pelas técnicas avançadas de plasma são muito promissores para melhorar o comportamento de tribocorrosão em implantes de liga Ti-6Al-4V.

4.10 TRIBOLOGIA

A Tribologia é uma ciência que possui como objeto de estudo a interação entre superfícies em contato e movimento relativo, reunindo estudos relacionados ao atrito, à lubrificação e ao desgaste (Tichy e Meyer, 2000). Em geral, a identificação de um problema e a proposta de soluções tribológicas necessitam de conhecimentos de vários ramos da ciência, entre as quais estão a química de lubrificantes, ciências dos materiais, reologia, mecânica dos fluidos e outras afins (Tichy e Meyer, 2000).

A importância da tribologia em sistemas biológicos é evidente. O termo ou palavra biotribologia aborda todos os aspectos da tribologia interessada com os sistemas biológicos, sendo uma das áreas de mais rápido crescimento da tribologia (Zhou e Jin, 2015).

Biotribologia trata de um ramo da tribologia que estuda superfícies que estão em contato e movimento relativo entre dois materiais e em aplicações biológicas, destacando-se as articulações sinoviais e suas substituições artificiais (Zhou e Jin, 2015).

É de primordial importância a resolução ou redução de problemas relacionados ao desgaste. Affatato et al. (2008) colocam que a investigação tribológica possibilita uma maior eficiência do implante, melhor desempenho, menos avarias e maior vida útil. As articulações artificiais apresentam sistemas tribológicos complexos, cuja compreensão tem se mostrado fundamental para

ganhos de vida útil do conjunto e, conseqüentemente, melhorias da qualidade de vida dos pacientes.

Alguns exemplos típicos de tribologia aplicados à biologia incluem (Jin et al., 2006; Zhou e Jin, 2015):

- tribologia de juntas (desgaste de juntas sinoviais naturais e substituições artificiais)
- desgaste de próteses dentárias;
- tribologia da pele – fricção da pele e vestuário, afetando o conforto de roupas, meias e sapatos;
- desgaste da substituição de válvulas cardíacas;
- desgaste das placas e parafusos na reparação de fratura de ossos.

Um sistema tribológico é definido pela manifestação de atrito, que em sua configuração mais simples ocorre entre duas superfícies em contato que são forçadas ao movimento relativo. Essa interação em geral é complexa e dinâmica, pois depende de vários fatores tais como: a presença de elementos interfaciais, condições ambientais, rugosidade das superfícies, etc. Evidentemente, a própria interação entre as superfícies provoca modificações do próprio tribossistema.

De acordo com o tipo de desgaste produzido, o contra-corpo pode ser um sólido, um líquido, um gás ou uma mistura dessas fases. Os elementos interfaciais podem ser representados pela presença de lubrificantes e/ou partículas em estado sólido, contaminantes, óxidos, etc.

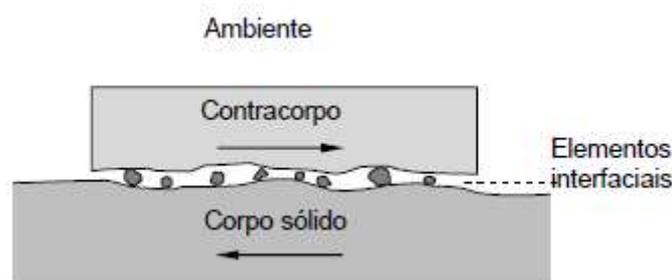


Figura 33. Representação esquemática de um tribossistema (Zum Gahr, 1987).

O desempenho de alguns sistemas tribológicos pode ser melhorado através do conhecimento dos mecanismos de desgaste aos quais estiverem submetidos. Esse aprimoramento pode passar pela escolha de novos materiais, tratamentos superficiais, revestimentos ou até tratamentos térmicos durante a fase de projeto ou reprojeto.

Aplicações tribológicas de materiais devem ser analisadas em um espectro mais amplo devido ao fato de que a resistência ao atrito e ao desgaste não são propriedades intrínsecas dos materiais, mas são características dos sistemas tribológicos considerados. Portanto, as características tribométricas, atrito e desgaste, dependem não apenas dos materiais em si, mas também do ambiente e dos parâmetros operacionais e de interação, justificando, dessa forma, a inclusão desse tema como um dos mais relevantes para o desenvolvimento de materiais avançados (Brasil, 2014)

Complementarmente, fenômenos tribológicos são fenômenos superficiais. Contudo, o substrato também exerce papel importante, pois é ele quem fornece a sustentação à camada superficial do material.

4.11 DESGASTE

O desgaste é definido como perda progressiva de substância a partir da superfície operativa de um corpo que ocorre como resultado do movimento relativo na superfície (Jin et al., 2006). A importância do desgaste está relacionada não apenas com a diminuição da função e o custo de reposição de um componente, mas também com os efeitos adversos das partículas de desgaste (Jin et al., 2006).

Num componente mecânico o desgaste leva a perda de eficiência, causando vibração e desalinhamento do mesmo. Em casos extremos algumas trincas podem levar a fratura deste componente e os fragmentos formados normalmente podem danificar o equipamento em que se encontra inserido (Cozza, 2006).

Desgaste não é um fenômeno simples, porque muitos fatores influenciam o desgaste da peça em serviço e várias combinações dos quatro

mecanismos básicos podem estar envolvidos numa situação particular (Barron, 1982). Basicamente quatro são os principais tipos de desgaste, descritos a seguir.

4.11.1 Desgaste Adesivo

O desgaste adesivo representa a formação de uma junção adesiva na interface entre dois corpos – Figura 34.

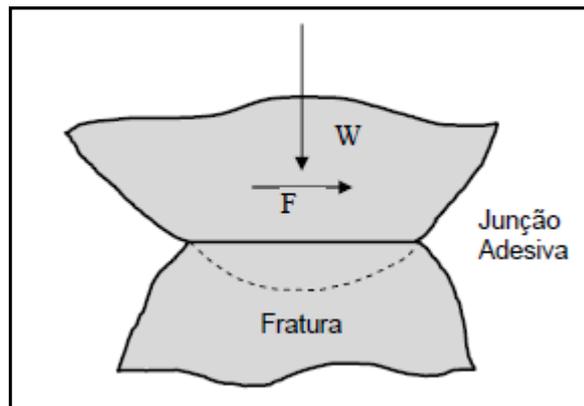


Figura 34. Junção adesiva e início da remoção de material ((Stolarski, 1990).

O desgaste adesivo ocorre quando duas superfícies sólidas deslizam uma sobre a outra, a uma pressão de contato suficiente para causar deformação plástica local e adesão. Ocorre quando o desgaste é causado pela união pontual entre as superfícies sólidas em contato, gerando material de transferência entre as superfícies ou perda de uma das superfícies. No mecanismo adesivo a área de contato entre as asperezas é pequena, portanto ocorrem altas pressões pontuais, deformando plasticamente e provocando interação e união entre as asperezas (junções localizadas), geradas por forças de caráter iônico, metálico ou ligações fracas de Van der Waals (Oliveira, 2006).

Com a ocorrência de um deslizamento entre as superfícies essas adesões são quebradas, seja ao longo da interface original ou em um novo plano através do material do pico de aspereza. Neste último caso, haverá uma troca entre pedaços das duas superfícies, causando danos à peça (Stolarski, 1990).

Por intermédio da expressão proposta por Archard em 1953 - equação 1, o volume de material removido pelo processo de desgaste adesivo pode ser estimado (Stolarski, 1990).

$$V = k \frac{W}{H} L \quad (1)$$

Onde k é o coeficiente de desgaste, W é a carga aplicada, L é a distância de deslizamento, e H corresponde a dureza à penetração do material mais dúctil entre os dois.

A análise da equação (1) permite concluir que o volume de desgaste é diretamente proporcional à carga aplicada, inversamente proporcional a dureza da superfície submetida ao desgaste e independe da velocidade de deslizamento. Essa equação é própria de contatos secos, não representa contatos lubrificados, sendo própria de contatos secos. Assim, algumas correções são necessárias na equação de Archard para contatos lubrificados.

A compatibilidade metalúrgica é um fator que contribui significativamente para alterar características da adesão. A compatibilidade entre materiais em contato é definida como a alta solubilidade mútua ou a formação de compostos intermetálicos.

Além disso, os contaminantes também influenciam o grau de adesão entre as superfícies. Os contaminantes podem ter a forma de óxidos, óleo, umidade atmosférica, além de materiais deliberadamente introduzidos nas superfícies em contato como revestimentos ou lubrificantes. Um dos objetivos do uso de lubrificantes é justamente reduzir o atrito e evitar danos na interface, evitando a adesão (Norton, 2004).

4.11.2 Desgaste corrosivo

Este processo de desgaste se caracteriza pela formação de produtos de reação química como resultado de interações químicas entre o par de desgaste e o meio interfacial: este tipo de desgaste ocorre simultaneamente com algum outro tipo de mecanismo, como abrasão, adesão e/ou fadiga superficial. A Figura 35 mostra de forma esquemática o sistema de desgaste corrosivo (Silva, 2006).



Figura 35. Sistema esquemático do desgaste corrosivo.

4.11.3 Desgaste por fadiga superficial

Pode ser caracterizado pela formação de trincas e descamação do material causadas por ciclos de carga na superfície do material. Os contatos dos corpos sólidos por rolagem, escorregamento e impacto de sólidos ou líquidos podem resultar em ciclos alternados de tensão na superfície. A fadiga localizada pode ocorrer em escala microscópica devido a contatos entre as asperezas dos sólidos em movimento relativo. A Figura 36 mostra sistemas que podem sofrer desgaste devido à fadiga de superfície (Silva, 2006).

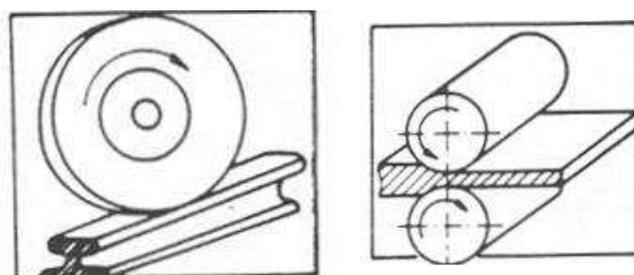


Figura 36. Sistemas que envolvem desgaste por fadiga de superfície.

4.11.4 Desgaste abrasivo

O desgaste abrasivo é uma das fontes mais comuns de danos mecânicos na indústria de engenharia (Binder et al., 2017). Ocorre quando há atrito entre um metal sob tensão e um corpo ou grão mais duro, frequentemente de origem mineral, como pedaços de minério esmagados

durante o transporte; ou grãos estranhos de poeira de areia entre superfícies de fricção lubrificadas de peças metálicas; ou grãos duros na corrente de líquido ou gás que flui sobre superfícies metálicas (Stolarski, 1990). O desgaste abrasivo pode ocorrer durante o atrito de uma superfície de aço áspero duro contra a superfície de um macio, por exemplo, rolamento de metal (Stolarski, 1990).

O desgaste abrasivo é a remoção de material de uma superfície colocada em contato dinâmico com outra superfície ou com partículas, sob ação de uma carga normal W , uma carga de deslizamento F com um ângulo de ataque θ , conforme Figura 37. Admitindo como início a situação de repouso relativo, as irregularidades micro elevadas da superfície mais dura tendem a penetrar no outro material, causando nele deformações plásticas. Quando for produzida carga tangencial capaz de romper a força de atrito estático, essas microelevações duras removem material da superfície macia combinando microadesão e microcorte (Stolarski, 1990). Durante o movimento, uma microelevação individual pode encontrar diversas outras do material mais dúctil, ao ampliar esse raciocínio para todo o número de microelevações que uma superfície rugosa pode apresentar, ocorrendo sucessivamente novas penetrações e remoções. O controle do desgaste abrasivo de fato não é simples, havendo diferentes mecanismos de desgaste atuando simultaneamente e na maioria dos casos, cada um com características próprias.

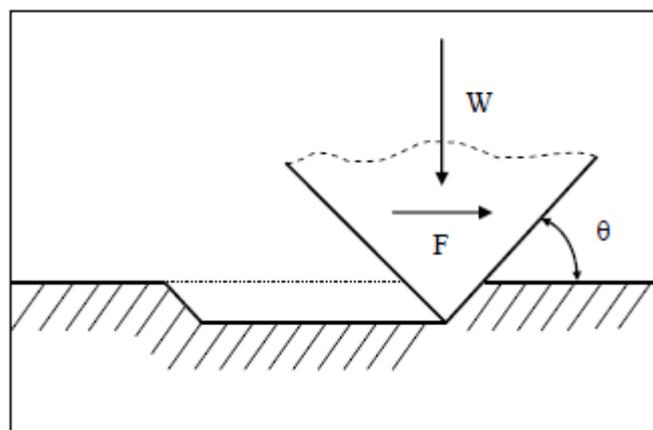


Figura 37. Desgaste abrasivo (Stachowiak e Batchelor2006).

4.11.4.1 Modos de desgaste abrasivo

Dois modos de desgaste abrasivo geralmente são observados na superfície da cratera desgastada: desgaste abrasivo por riscamento (desgaste abrasivo por dois corpos); e desgaste abrasivo por rolamento (desgaste abrasivo por três corpos) (Cozza et al., 2011; Cozza et al., 2014b; Trezona e Hutchings, 1999).

Desgaste abrasivo por riscamento (grooving abrasion) resulta quando as partículas abrasivas deslizam sobre a amostra, ou seja, devido às ranhuras ou riscos (grooves) que as superfícies desgastadas apresentam. Já o desgaste abrasivo por rolamento (rolling abrasion) é observado quando as partículas abrasivas rolam sobre a amostra, ou seja, devido ao movimento de rolamento que as partículas abrasivas realizam durante o processo de desgaste. Isso acarreta características específicas a superfície desgastada.

Se considerarmos as duas superfícies em movimento relativo, no desgaste abrasivo por riscamento as partículas abrasivas estão aderidas em uma superfície, contudo não necessariamente incrustadas ou fixadas, sendo possível para elas somente o movimento de translação sobre a amostra ou corpo de prova. No desgaste de abrasão por rolamento as partículas abrasivas estão livres entre as duas superfícies, podendo rolar entre as mesmas – Figura 38b).

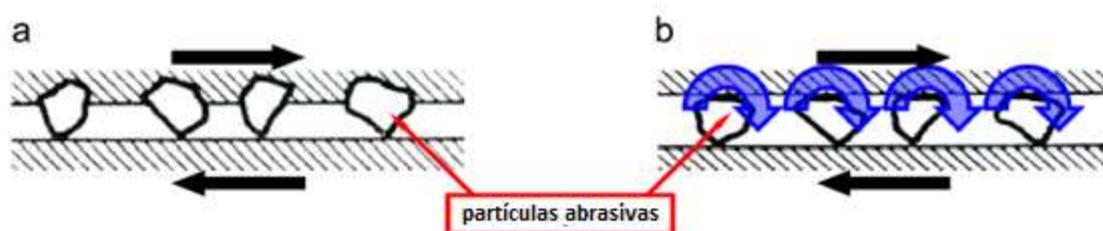


Figura 38. Princípio do (a) desgaste abrasivo por riscamento e (b) desgaste abrasivo por rolamento (Hutchings, 1992 e 1993; Cozza et al., 2014b).

Uma típica superfície desgastada abrasivamente por riscamento é apresentado na Figura 39, enquanto a Figura 40 apresenta a superfície típica de uma superfície desgastada por rolamento. Ambas foram geradas em ensaios de desgaste microabrasivo por esfera rotativa em amostras de aço ferramenta, porém com partículas abrasivas diferentes.

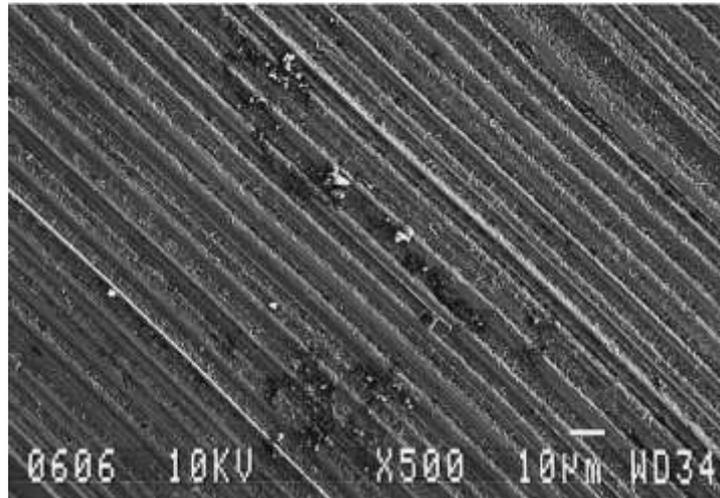


Figura 39. Superfície de um corpo-de-prova de aço ferramenta que sofreu desgaste abrasivo por riscamento por uma esfera de aço e partículas abrasivas de diamante (Trezona et al., 1999).

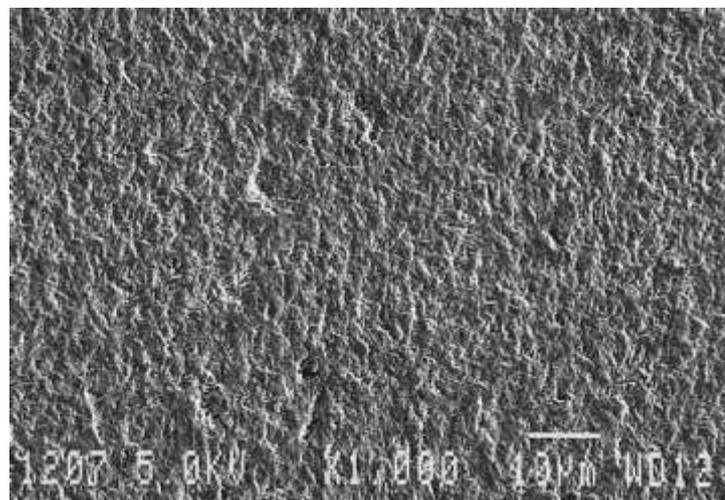


Figura 40. Superfície de um corpo-de-prova de aço ferramenta que sofreu desgaste abrasivo por rolamento por uma esfera de aço e partículas abrasivas de SIC (Trezona et al., 1999).

Os modos de desgaste microabrasivo eram classificados somente em desgaste abrasivo por riscamento e desgaste abrasivo por rolamento. A Figura 41 exemplifica a atuação simultânea de desgaste abrasivo por rolamento e riscamento, situação que indica uma condição de transição entre estes modos de desgaste. Uma quantificação distinta das áreas A_r e A_g é possível, conforme Equação (2) (Cozza et al., 2014a) - onde A_r é a fração da área projetada em desgaste por rolamento; A_g é a fração da área projetada em desgaste por riscamento e A_p é a área total projetada da cratera de desgaste.

$$A_r = A_p - A_g \quad (2)$$

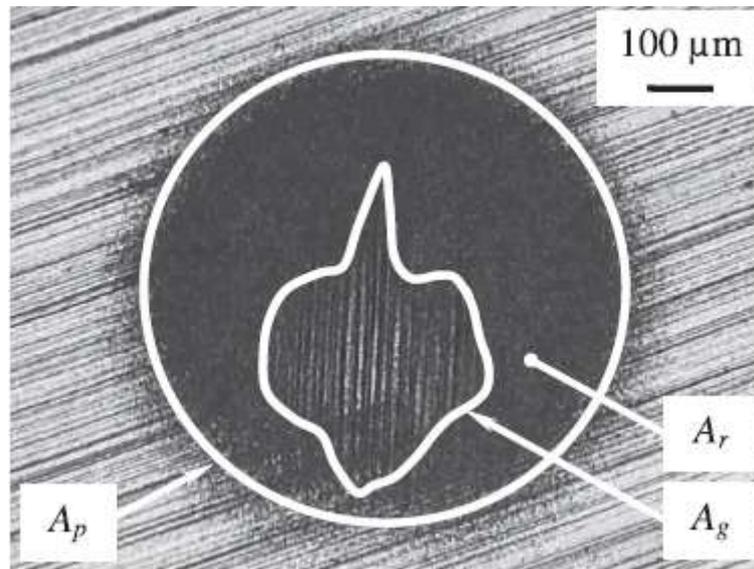


Figura 41. Modo de desgaste abrasivo: ação simultânea de abrasão por rolamento e abrasão por riscamento (Cozza et al., 2007; 2009; 2011; 2013; 2014 e 2015).

Cozza et al. (2009; 2011 e 2014a) relatam a ocorrência de desgaste abrasivo por rolamento em adição ao desgaste abrasivo por riscamento, ou seja, ocorrência de desgaste abrasivo por rolamento ao longo dos riscos, denominando de desgaste por “micro-rolling abrasion” - desgaste abrasivo por micro-rolamento. Neste caso, a relação $\frac{A_g}{A_p}$ definida por Cozza et al. (2007) já não é válida.

Em seus estudos utilizaram um equipamento com configuração de esfera fixa (fixed-ball), onde a esfera é fixada por dois eixos e a mesma apresentou uma excentricidade (desalinhamento) entre 21 e 27 μm (Cozza et al., 2011), condição esta também observada por Gy e Wicks (2000), porém com uma excentricidade ligeiramente inferior, entre 20 e 24 μm . Contudo, consideraram inicialmente a excentricidade da esfera de ensaio (desalinhamento do eixo) como uma possível causa para a ocorrência de desgaste abrasivo por micro-rolamento. Assim sendo, o desgaste abrasivo por micro-rolamento não seria um resultado intrínseco do processo de desgaste microabrasivo, porém um dado de saída relacionado às condições de ensaio – caso houvesse relação entre excentricidade da esfera de ensaio e desgaste

micro abrasivo por rolamento. No entanto, os próprios autores argumentam que não houve oscilação significativa na leitura da força normal, e discorrem que outra possibilidade para explicar este comportamento é que as marcas de rolamento são um resultado de partículas ligeiramente maiores que são incapazes de entrar em riscos previamente formados, fazendo com que elas rolem, especialmente em casos em que a força é baixa.

As partículas abrasivas de maiores dimensões, que aderem ao contra-corpo, são sujeitas a ação de forças normais relativamente maiores, adquirindo somente movimentos de translação gerando, em consequência, desgaste abrasivo por riscamento. Em contraste, as partículas abrasivas menores, que são submetidos a forças normais reduzidas, exibem os movimentos de translação mais rotação. Portanto, o movimento de translação das partículas abrasivas maiores e os movimentos de translação mais rotação das partículas abrasivas menores produzem abrasão por micro-rolamento, como sugerido na Figura 42 (Cozza et al., 2014a).

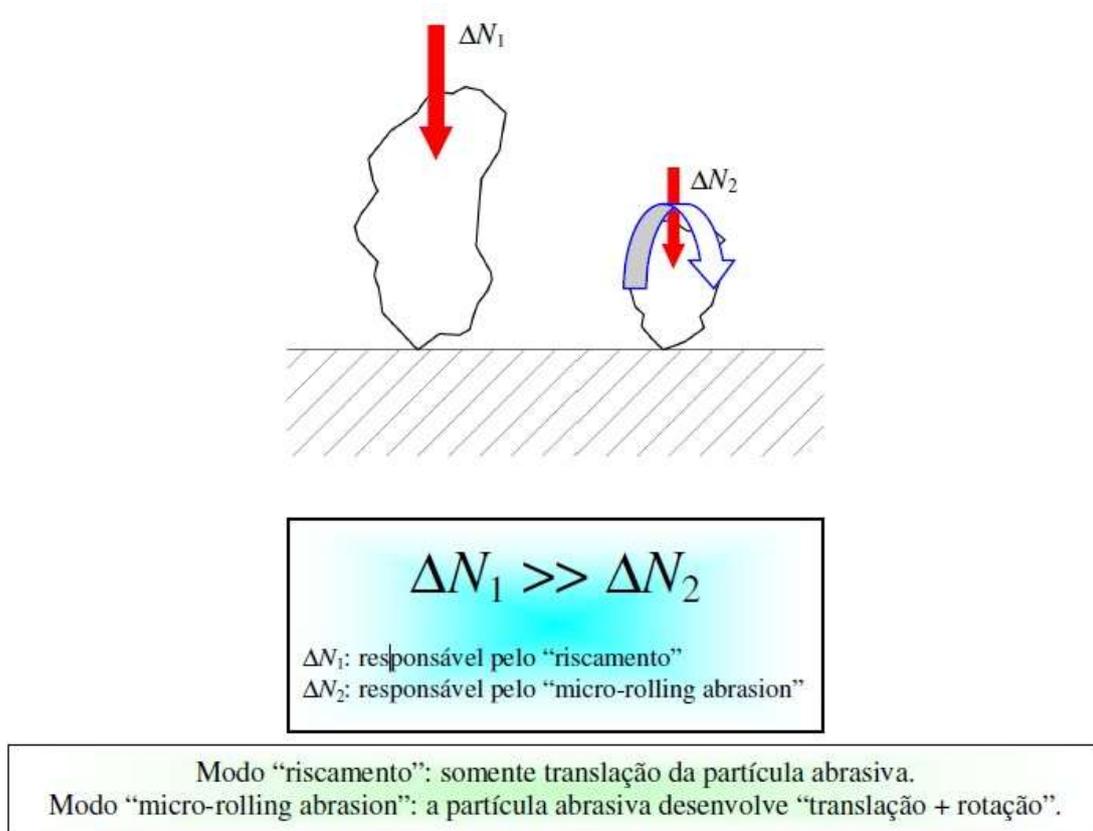


Figura 42. Esquemática do princípio da ocorrência do fenômeno de abrasão por micro rolamento (Cozza et al., 2014a).

Superfície desgastada típica de desgaste abrasivo por micro-rolamento é apresentada na Figura 43.

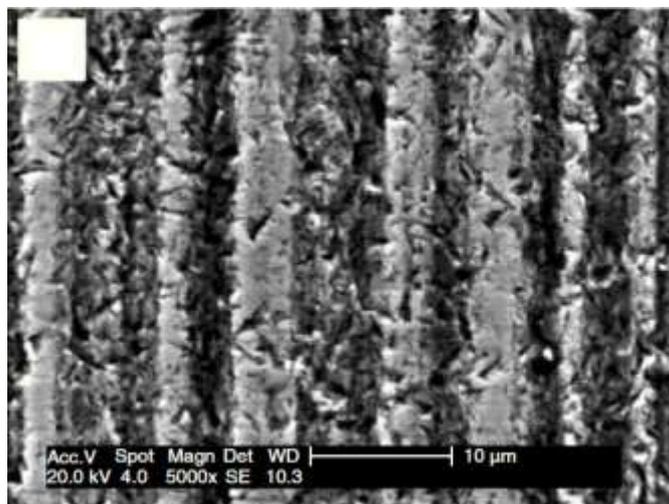


Figura 43. Desgaste abrasivo por micro-rolamento – micro-rolling abrasive (Cozza et al., 2009, 2011).

4.11.4.2 Mecanismos de desgaste abrasivo

A remoção de material devido à ação das partículas abrasivas deslizantes pode acontecer por microcorte, microfratura, destacamento de grãos individuais ou por fadiga acelerada ocasionada por repetidas deformações. Na Figura 44 é ilustrado cada um desses mecanismos.

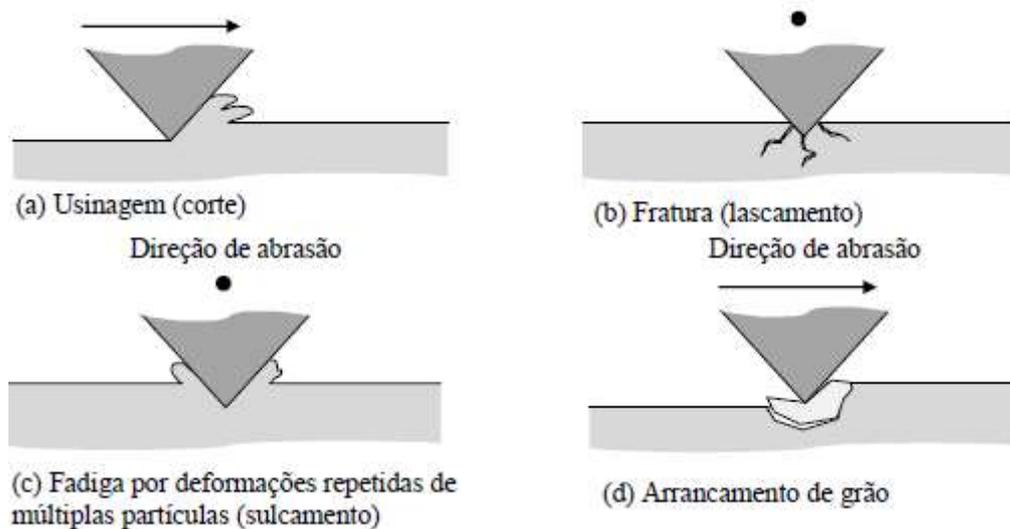


Figura 44. Mecanismos de desgaste abrasivo (Stachowiak e Batchelor, 2006)

O modelo clássico de desgaste por deslizamento - a ferramenta de corte, uma partícula ou uma elevação dura corta a superfície mais macia - é representado pelo primeiro mecanismo mostrado na Figura 44a, sendo o material removido e destacado. Se o material que sofre abrasão é frágil, é provável que ocorram fraturas superficiais, na medida em que as trincas convergem são então expelidos detritos de desgaste, esse mecanismo é conhecido por microlascamento (Figura 44b). Se o material trabalhado possuir ductilidade elevada, a partícula abrasiva não produzirá um corte, mas uma deformação da superfície em forma de sulco (Figura 44c). Assim, as partículas removidas serão resultado de fadiga por deformações cumulativas. Por último está o arrancamento de grão, particularmente próprio de cerâmicas, nas quais os contornos de grãos são relativamente fracos, grãos inteiros ou em partes são perdidos como restos de desgaste (Figura 44d). Evidentemente, para que o grão possa ser arrancado, mesmo com contornos fracos, seu tamanho deve ser reduzido.

Dois mecanismos de desgaste se destacam para materiais dúcteis, como mostra a Figura 45. Quando ocorre apenas o microcorte, todo o material proveniente do risco é removido da superfície à frente da partícula abrasiva. Já no microsulcamento, todo o material é deslocado para as bordas do sulco. Neste caso, o destacamento de material da superfície de desgaste ocorre pelas

sucessivas deformações das bordas dos riscos que rompem por completo em microfadiga.

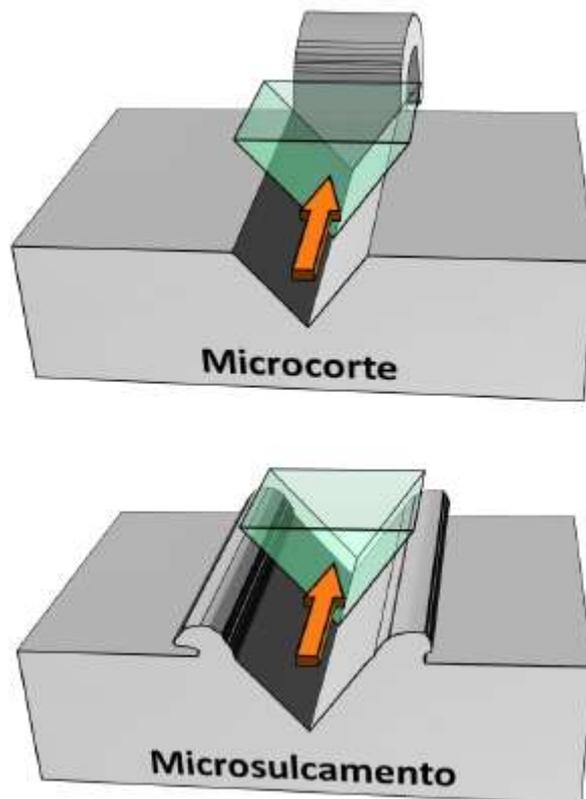


Figura 45. Mecanismos de desgaste abrasivo de materiais dúcteis por deslizamento de partículas. (Zum Gahr, 1999).

Se as partículas abrasivas rolarem sobre a superfície de desgaste dúctil, então poderá ser observado outro mecanismo de desgaste abrasivo caracterizado por micro penetrações deixadas pelas extremidades angulosas das partículas.

4.11.5 Desgaste Microabrasivo

4.11.5.1 Definições

Recentemente, desgaste microabrasivo tem sido efetivamente reproduzido em vários materiais por um método popular desenvolvido por Rutherford e Hutchings (1996).

Teste de desgaste microabrasivo é normalmente usado para investigar o comportamento de desgaste de materiais de substratos ou a resistência ao desgaste de revestimento. A resistência ao desgaste abrasivo é uma propriedade importante para uma ampla gama de aplicações em engenharia. O teste de desgaste microabrasivo permite a avaliação quantitativa desta propriedade mesmo para pequenos volumes de material (Rutherford e Hutchings, 1996; Camarini et al., 2011).

Além disso, o método de teste de desgaste microabrasivo pode ser usado para avaliar uma variedade de revestimentos, incluindo filmes poliméricos, revestimentos finos e cerâmicos duros, revestimentos metálicos e revestimentos grossos e pulverizados termicamente, recentemente aplicado em elastômeros (Cabrera et al., 2017).

Possui muitas vantagens em relação a testes de abrasão mais convencionais, incluindo a capacidade de testar pequenos volumes de material e revestimentos finos, a sua facilidade de utilização e o baixo custo do equipamento de teste e a sua versatilidade.

Cozza et al. (2011) descreve que recentemente, o teste de desgaste abrasivo em micro-escala ganhou ampla aceitação em universidades e centros de pesquisa e é amplamente utilizado em estudos sobre o desgaste abrasivo de materiais. Em complemento Silva et al. (2016) aponta que consideráveis progressos tem sido realizados na última década com o desenvolvimento do teste de desgaste microabrasivo.

Uma vez que o desgaste é uma resposta do sistema e não é uma propriedade do material, a resistência ao desgaste de um material pode variar em uma ampla gama se diferentes mecanismos de desgaste forem induzidos por diferentes condições de teste. Para medidas de resistência ao desgaste repetitivas e reprodutíveis em um teste de desgaste padrão, as condições de teste devem ser cuidadosamente controladas para que o mecanismo de desgaste seja previsível e reprodutível.

No teste de ensaio microabrasivo por esfera rotativa a técnica consiste na rotação de uma esfera de raio conhecido, a qual é forçada sobre a superfície de uma amostra com a ação de uma força normal (N). Durante o

teste, uma suspensão abrasiva é gotejada entre a bola e a amostra. O teste engloba a produção de pequenas cicatrizes de desgaste, também chamadas de calotas ou crateras de desgaste (com forma de “tampa” esférica); com características específicas das amostras envolvidas. Após um número fixo de revoluções, o volume da cratera formada usado para calcular o desgaste. Assim, à medida que a geometria da cratera de desgaste produzida na superfície da amostra está relacionada com a forma esférica do contra-corpo, o volume da cratera (V) pode ser obtido a partir da relação entre o diâmetro da cratera e o diâmetro da esfera.

A Figura 46 esquematiza o princípio de funcionamento deste tipo de equipamento, onde uma esfera girante é forçada contra o corpo-de-prova sendo testado na presença de uma pasta ou lama abrasiva. O contato e o movimento relativo entre estes dois elementos geram uma força tangencial (T) e uma cratera de desgaste sobre o corpo-de-prova.

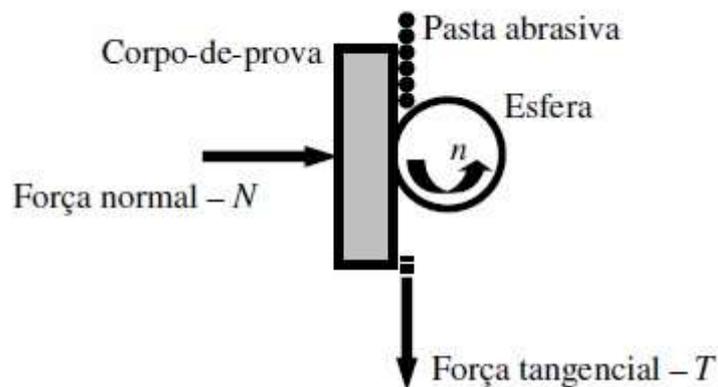


Figura 46. Princípio de operação do equipamento de ensaio de desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa (Cozza et al., 2014).

A geometria da cratera gerada na superfície do corpo de prova é uma calota esférica, com dimensões determinadas a partir da geometria da esfera de desgaste. A Figura 47 representa imagens de tais crateras, com a representação esquemática da geração das mesmas com as partículas abrasivas entre a esfera e a amostra (Figura 47a), indicação do diâmetro da cratera em 2D (Figura 47b) e do volume de desgaste – V (Figura 47c).

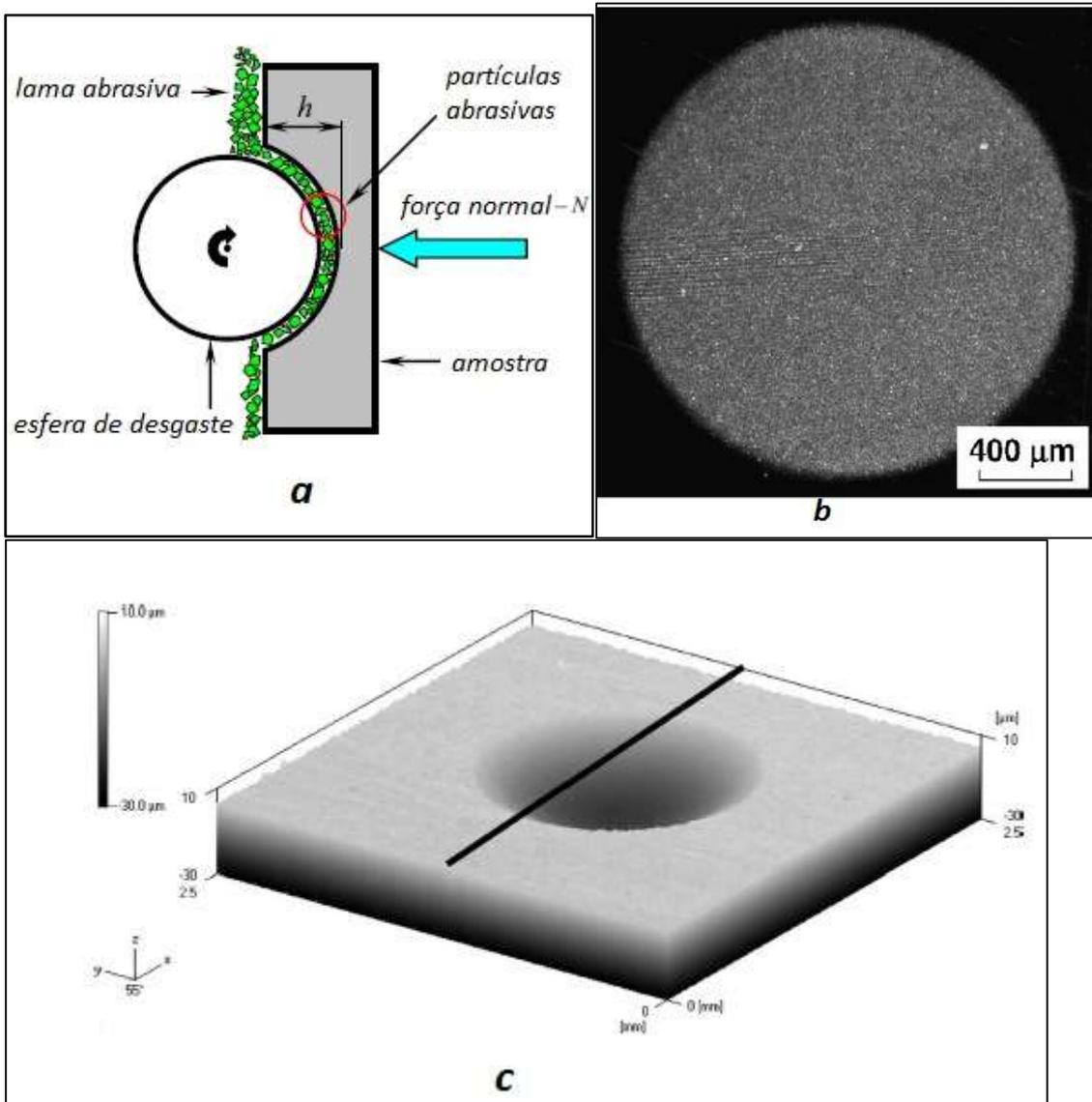


Figura 47. Teste de desgaste micro-abrasivo: figuras representativas das crateras de desgaste; (a) ilustração esquemática do princípio de produção de uma cratera com as partículas abrasivas entre a esfera e a amostra, (b) cratera de desgaste em 2D, (c) volume desgastado – V (Da Silva et al., 2005).

Tem-se a possibilidade, de acordo com o equipamento disponível, da realização de duas formas de ensaios de desgaste microabrasivo por esfera rotativa, conforme proposto por Baptista et al. (2000). No primeiro método, uma cicatriz de desgaste é gerada para cada um dos tempos de ensaio, não havendo paradas intermediárias para obtenção da variação da diâmetro da cratera de desgaste em função do respectivo tempo de ensaio, ou seja, em cada tempo de ensaio gera-se uma nova cratera de desgaste. A grande vantagem consiste no fato de que ao final dos ensaios todas as crateras de desgaste estão disponíveis, podendo realizar análises em outros

equipamentos. A desvantagem principal é em função do aumento do tempo de ensaio. Este método foi escolhido durante o desenvolvimento do presente trabalho.

No segundo método, há interrupção do ensaio em tempos pré-estabelecidos para mensuração do diâmetro da cratera de desgaste gerada. Dessa forma, há paradas intermediárias para cada tempo de ensaio. Posteriormente o ensaio é reiniciado na mesma posição até que se alcance o tempo máximo estabelecido de ensaio. Portanto, ao final tem-se somente uma cratera de desgaste gerada. Esse método foi utilizado pelo autor em pesquisa anterior (Gobbi et al., 2015), contudo, requer um microscópio óptico acoplado ao equipamento, pois a amostra permanece em lugar fixo durante a realização de todos os ensaios. Sua grande vantagem é em relação a versatilidade ou rapidez do ensaio quando comparada ao primeiro método. Outro cuidado a ser adotado é após a interrupção do ensaio, ao reiniciá-lo a amostra ou a esfera de ensaio podem deslocar-se de suas posições originais, não acarretando um contato perfeito entre a cratera de desgaste iniciada anteriormente e a esfera do ensaio, o que dependerá da forma de análise da cratera de desgaste em cada interrupção.

4.11.5.2 Equipamento de desgaste microabrasivo por esfera rotativa - configurações

Existem duas configurações principais de dispositivo de teste para realizar este tipo de ensaio:

- (a) por esfera rotativa livre – “free-ball” e;
- (b) por esfera rotativa fixa – “fixed-ball”

A Figura 48a e b mostra exemplos destes equipamentos de esfera livre e esfera fixa, respectivamente.

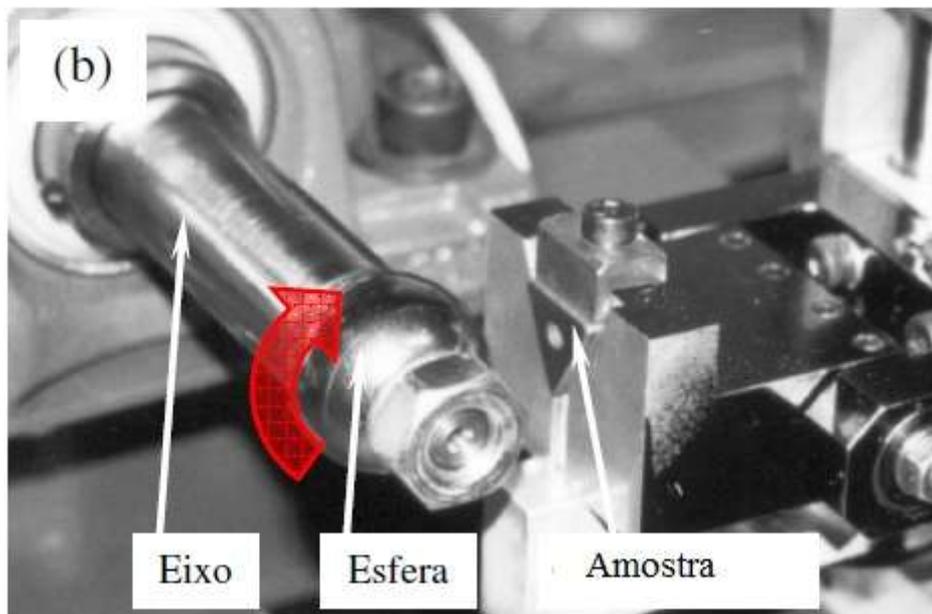
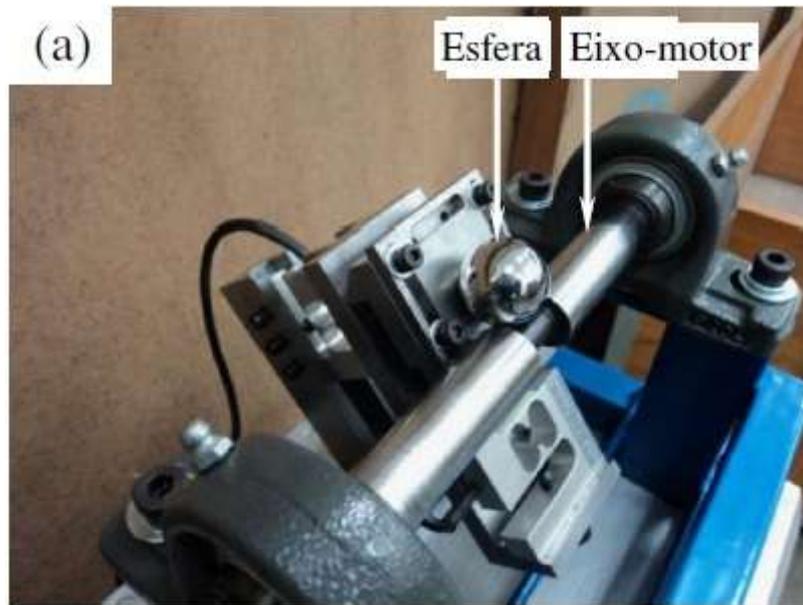


Figura 48. Equipamento de ensaio de desgaste micro-abrasivo: (a) por esfera rotativa livre (Cozza et al., 2015) (b) por esfera rotativa fixa (Cozza et al., 2006 e 2013).

No equipamento de configuração esfera livre a força normal aplicada no contra-corpo é devido ao próprio peso da esfera coligado com a inclinação entre esfera-amostra e sua posição em relação ao eixo-motor; a rotação da esfera ocorre devido à rotação do eixo motor em sentido oposto.

Na máquina de desgaste microabrasivo de configuração esfera fixa a força normal aplicada pela esfera é aplicada pelo sistema peso-morto, como mostra a fig47; o movimento de rotação da esfera acontece em conjunto com o

eixo-motor, no qual a esfera está fixada. A amostra é fixa em uma haste que é livre para girar em torno do pino que interliga o peso-morto e o contra-peso, provocando o contato entre a amostra e a esfera, gerando a atuação da força normal. A função do contra-peso é fornecer equilíbrio ao sistema, para que na condição de carga aplicada pelo contra-peso igual a zero, se obtenha força normal igual a zero.

4.11.5.3 Equações básicas para análise dos dados experimentais

O teste de desgaste microabrasivo por esfera rotativa tem sido utilizado com o objetivo de caracterizar o comportamento de desgaste de duros revestimentos finos. Inicialmente, esta configuração foi utilizada somente para medição da espessura, mas foi adaptado para estudos de desgaste.

Este teste de desgaste tem a vantagem sobre outros porque a espessura do revestimento restringe o volume ou a profundidade do material que pode ser removido antes do revestimento ser perfurado. Assim, o ensaio está cada vez mais sendo aplicado a uma ampla gama de materiais como substrato (bulk materials) e revestidos, conforme esquematizado na Figura 49 e ilustrado com micrografias na Figura 50.

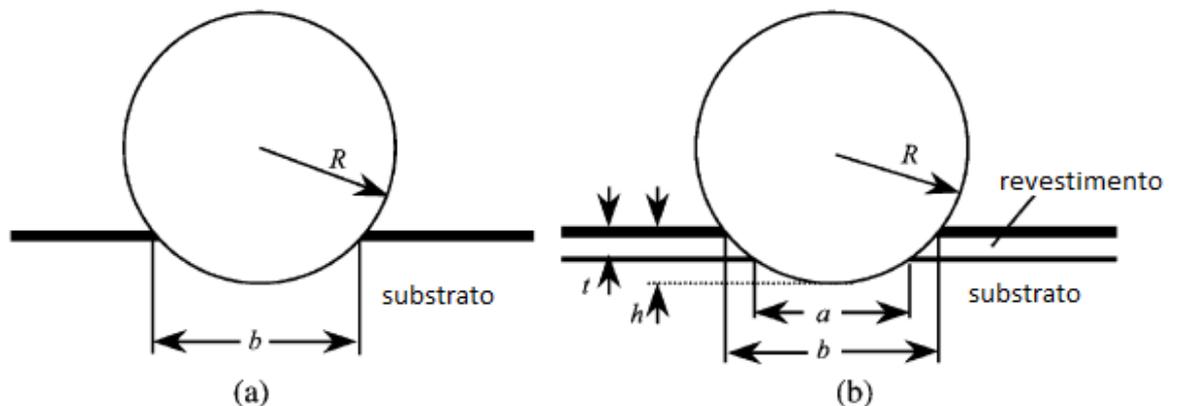


Figura 49. Diagrama esquemático que mostra a geometria das calotas de desgaste formadas por testes de desgaste micro-abrasivo com uma esfera de raio R em uma amostra como substrato (a) e em uma amostra revestida (b) (Kusano et al., 2004).

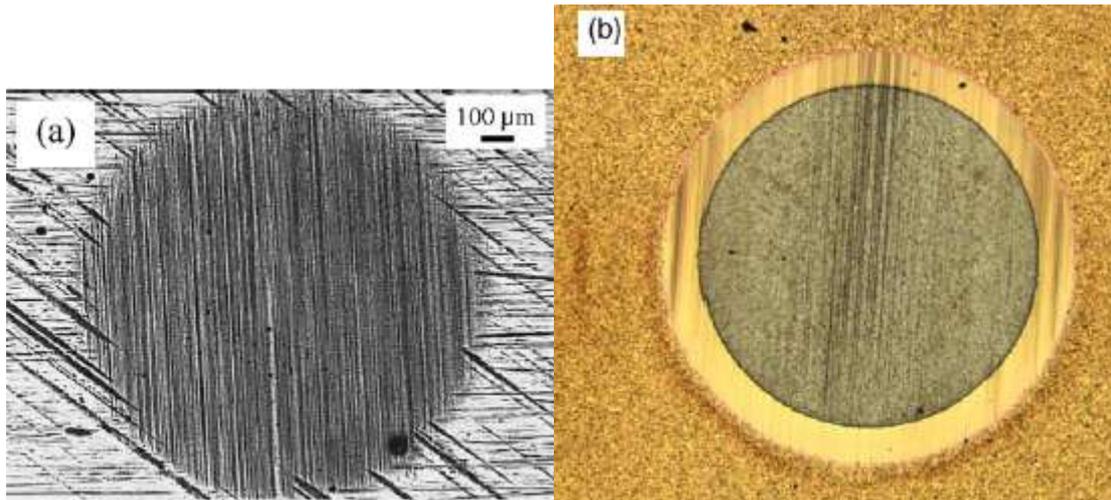


Figura 50. Teste de desgaste micro-abrasivo: a) cratera de desgaste produzida sobre o substrato de aço ferramenta H10 (Coza et al., 2009); (b) cratera produzida sobre o filme de TiN (Gee et al., 2005).

Para um material como substrato, o volume de desgaste V pode estar relacionado com a distância de deslizamento S e a carga normal no contato N por um modelo simples para desgaste abrasivo que é equivalente à equação de Archard para desgaste deslizante:

$$S.N = \frac{V}{k} \quad (3)$$

Onde k é a taxa de desgaste específica (também chamado de coeficiente de desgaste) do material de substrato.

Para um substrato revestido, onde cada componente é suposto ter sua própria taxa de desgaste específica, uma equação de desgaste combinada pode ser produzida, sendo uma extensão da Equação (3) (Rutherford e Hutchings, 1996; Kusano et al., 2004):

$$S.N = \frac{V_c}{k_c} + \frac{V_s}{k_s} \quad (4)$$

Onde V_c é o volume de desgaste do revestimento, V_s é o volume de desgaste do substrato, k_c é a taxa de desgaste específica do revestimento e k_s é a taxa de desgaste específica do substrato.

Como se observa tanto V_c como V_s que são utilizados na Equação(4), é aplicável apenas para usar calotas ou crateras que penetram através do revestimento no substrato.

4.11.5.4 Escolha de medidas

Em um teste de abrasão típico, várias crateras de desgaste (talvez seis ou mais) são formadas, sequencialmente no mesmo local ou em locais diferentes na amostra, com diferentes números de rotações da esfera e, portanto, com diferentes tamanhos. Estes são medidos e produzem um conjunto de dados para análise. Os volumes de desgaste V_c e V_s podem ser expressos em termos de dois parâmetros escolhidos entre o diâmetro interno da cratera a , o diâmetro da cratera externa b , a espessura de revestimento t e a profundidade de penetração total h na amostra, como mostrado na Figura, com uma suposição implícita de que a calota de desgaste possui uma geometria esférica conforme a esfera.

Normalmente, a , b e t podem ser medidos com mais precisão do que. Para condições práticas de teste, o erro introduzido usando as equações aproximadas é muito menor do que a incerteza de medição. Por exemplo, o erro fracionado na utilização da expressão aproximada $V \approx \pi b^4/64R$ para o volume total da cratera V é da ordem de $b^2/12R^2$: para valores típicos de $b = 1\text{ mm}$ e $R = 12,5\text{ mm}$, isso representa um erro de cerca de 0,05%. Em contraste, a incerteza em V associada a um erro de medição típico de $\pm 10\ \mu\text{m}$ em b é de aproximadamente 4%.

Rutherford e Hutchings (1996, 1997) sugeriram que V_c e V_s podem ser calculados em termos do diâmetro medido da cratera externa b e da espessura do revestimento t . A espessura de revestimento t pode ser estimada, por sua vez, a partir dos diâmetros da cratera medida a e b , mas qualquer erro na medida de a e b se propagará nos valores de t e dos volumes. Esses erros podem ser reduzidos pela média dos valores de espessura calculados a partir de a e b para cada cratera de desgaste, em vez de usar cada valor de espessura separadamente.

4.12 METALURGIA DO PÓ – OBTENÇÃO DE LIGAS DE TITÂNIO

O custo de usinagem das ligas de titânio é muito alto (Henriques et al., 2010). O processo de metalurgia do pó é um processo que tem a capacidade de produção de peças com o formato final muito próximo do desejado – “near-net-shape”, portanto, efetivo na redução do custo de usinagem das ligas de titânio (Henriques et al., 2010; Neikov, et al., 2009).

A metalurgia do pó surge como uma alternativa viável na fabricação de peças de titânio, visto que por este processo é possível obter peças com grande homogeneidade, precisão dimensional, além de economia de matérias-primas, energia e acabamento (Taddei, 2007).

A metalurgia do pó é o processo metalúrgico de fabricação de peças metálicas, que se distingue dos processos metalúrgicos convencionais por utilizar pós metálicos e não-metálicos como matéria-prima para produção de componentes, com características estruturais e físicas, que dificilmente podem ser obtidas por qualquer outro processo metalúrgico. Outras características relevantes que distinguem a metalurgia do pó dos processos metalúrgicos convencionais são: ausência de fase líquida ou presença parcial durante o processo de fabricação, possibilidade de produzir peças com formas definitivas, dentro de tolerâncias muito estreitas, sem a necessidade de usinagem posterior ou outra operação de acabamento, possibilidade de produzir peças com características estruturais especiais, como de porosidade controlada e características físicas complexas, onde a utilização de outros métodos metalúrgicos tornaria o processo mais trabalhoso ou quase impossível (Froes, 1998).

Para Henriques (2005), é o processo mais simples e econômico para a produção de peças com geometrias complexas e próximas ao formato final e por ser uma alternativa viável na obtenção de componentes com estrutura porosa, cuja característica é muito importante para osseointegração dos implantes ósseos.

Ao tratar-se do campo de biomateriais, onde a utilização de ligas de titânio é muito difundida, as vantagens da metalurgia do pó podem ser (Dewidar et al., 2006):

- a. Capacidade de fabricar produtos próximos às dimensões finais – “*near-net shape*”;
- b. Seleção precisa da composição química dos componentes da liga;
- c. Redução de heterogeneidades, tipicamente encontradas em produtos fundidos;
- d. Capacidade de controlar a porosidade e o formato dos poros.

Pode-se subdividir nas seguintes etapas a metalurgia do pó aplicada ao titânio e suas ligas (Taddei, 2007):

- a. Produção dos pós;
- b. Mistura com outros pós elementares, em caso de ligas;
- c. Compactação, e
- d. Sinterização.

4.12.1 Obtenção dos pós de titânio

Uma característica dominante entre as técnicas de metalurgia do pó em titânio existentes é que qualquer dos óxidos de titânio, extremamente estáveis, formados em uma partícula, no curso da manufatura, não pode ser removido durante o processamento. Dessa forma, os processos de obtenção dos pós de titânio são limitados àqueles que proporcionam reduzida oxidação das partículas do pó (Malik, 1974).

Portanto, a obtenção dos pós de titânio é uma etapa de suma importância pois a qualidade do pó influenciará diretamente a composição química das amostras e suas propriedades finais (Froes e Eylon, 1980). Comercialmente, destacam-se os métodos de atomização e hidrogenação-desidrogenação (HDH) para a obtenção de pós de titânio.

O método HDH consiste na fragilização do titânio pela ação do hidrogênio, formando hidretos frágeis de titânio. Este método também é utilizado na fabricação de pós de zircônio, tântalo e nióbio, uma vez que estes metais, assim como o titânio, são capazes de absorver grandes quantidades de hidrogênio em elevadas temperaturas. Como a solubilidade do hidrogênio a temperaturas ambientes é muito baixa, o excesso de hidrogênio precipita na forma de hidretos frágeis, que por sua vez são bastante friáveis. Ao ser aquecido em vácuo, o pó hidrogenado libera o hidrogênio, restando o pó desidrogenado (Bobrová, 1994; Malik, 1974).

Na atomização o metal líquido é resfriado com ajuda de jatos de gás, água, força centrífuga, ultra-som ou vaporização. As partículas resfriadas por água possuem maior dureza devido a alta taxa de resfriamento. A morfologia das partículas está ligada ao fluxo de metal líquido e ao meio de resfriamento. Jatos de água produzem partículas mais irregulares e angulosas. Jatos gasosos produzem partículas esferoidais, sendo este último indicado para metais, pois podem ser utilizados gases inertes, evitando-se assim a oxidação das partículas (Ferreira, 2002). Devido à alta reatividade do titânio fundido, o metal fundido não pode entrar em contato com outros materiais, devendo ser atomizados logo após a fusão. Dessa forma foram desenvolvidos os métodos por centrifugação, na qual a barra de titânio gira em torno de seu próprio eixo enquanto é fundida, espalhando o metal líquido na forma de pequenas gotículas que ao se solidificarem tornam-se pequenas esferas (Moll, 2000).

4.12.2 Compactação dos pós

Com relação à prensagem (compactação) do pó, deve-se enfatizar que os dois tipos básicos são: a uniaxial e a isostática. Na prensagem uniaxial, a compactação do pó é realizada em uma matriz rígida, por aplicação de pressão na direção axial. Na prensagem isostática, a compactação do pó se dá no interior de um molde flexível, sobre o qual atua um fluido pressurizado.

Nos primeiros movimentos de compactação (movimentos do punção) a compactação causa apenas o adensamento ou repacotamento do pó, sem deformação das partículas e sem produzir adesão entre elas. Com o aumento

da pressão ocorre a deformação plástica das partículas, formando uma espécie de “solda fria” (Moro e Auras, 2007), conforme ilustra Figura 51.

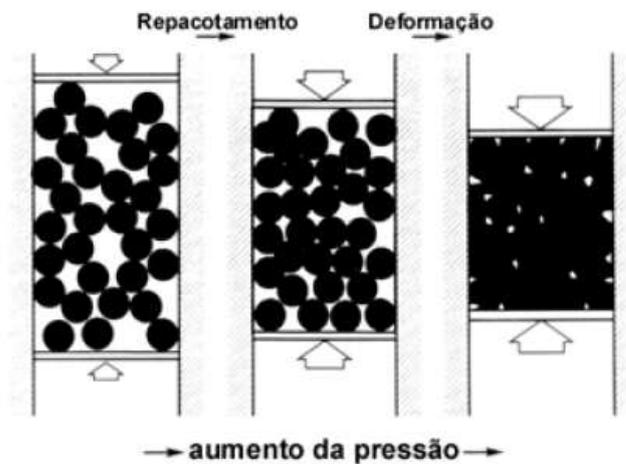


Figura 51. Comportamento das partículas na compressão (Pereira, 2010).

A compactação gera uma peça com formato final ou aproximado à peça a ser fabricada, chamada de compacto verde (Figura 52). Este é muito frágil para cerâmicos e o manuseio inadequado pode esfarelar a peça (Moro e Auras, 2007).

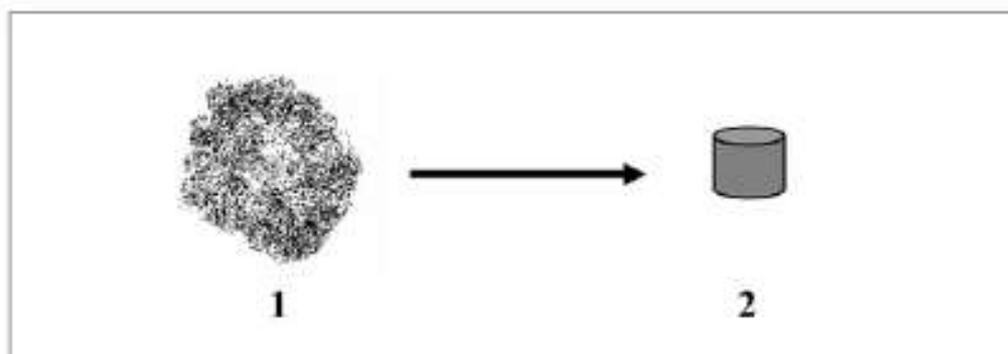


Figura 52. Evolução de uma certa quantidade de pó (1) para sua correspondente quantidade densificada (2).

4.12.3 Sinterização

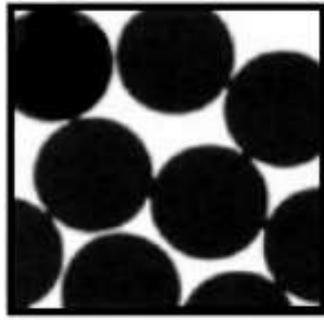
A sinterização pode ser defendida como um processo físico, termicamente ativado, que faz com que um conjunto de partículas de

determinado material, inicialmente em contato mútuo, adquira resistência mecânica. Sua força motora é o decréscimo da energia de superfície através da redução da área de superfície específica do material, que se dá pela transformação de um pó solto cujas superfícies tem alta energia, em um sólido ligado que possui contornos de grão com energia mais baixa (Braga et al., 2007).

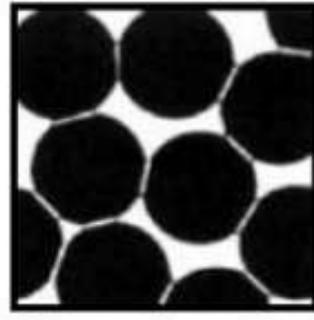
A sinterização ocorre a partir de $\frac{1}{2}$ a $\frac{2}{3}$ da temperatura de fusão do material constituinte majoritário, suficiente para causar difusão atômica ou fluxo viscoso (Braga et al., 2007).

No estágio inicial da sinterização, a partir do momento que os átomos atingem a energia de ativação, as partículas adjacentes unidas pelo processo de prensagem começam a se coalescer, formando “pescoços”, diminuindo os vazios da compactação, que ainda são abertos e interconectados. Num estágio intermediário, devido ao transporte de massa, as regiões de pescoço aumentam diminuindo o diâmetro dos poros. No estágio final, os poros já se encontram isolados, com formato esférico, enquanto o processo de densificação se dá pela eliminação da porosidade (German, 2014).

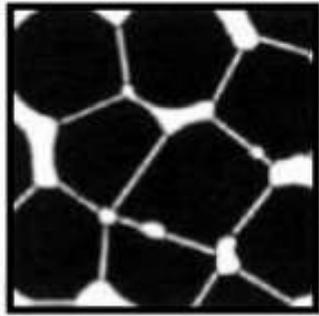
A Figura 53 apresenta esquematicamente a evolução da sinterização no estado sólido durante os três estágios, considerando as partículas esféricas.



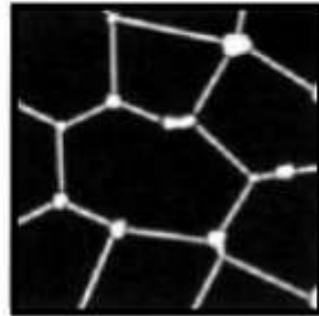
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 53. Representação esquemática de densificação de amostra por sinterização por fase sólida: (a) amostra compactada, (b) estágio inicial, (c) estágio intermediário e (d) estágio final (Chiang et al., 1997).

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1 PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS DE TI-22NB-6ZR E TI-12CR

Ambas as ligas foram produzidas nas instalações da Divisão de Materiais (AMR) do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE). A deposição dos filmes DLC foi efetuada no INPE. Os ensaios de desgaste e demais análises de caracterização foram desenvolvidos na Universidade de Brasília.

5.1.1 Obtenção das matérias primas

Os pós dos elementos titânio, zircônio e cromo foram produzidos a partir do processo de hidrogenação. Foram utilizados finos de esponja (produzidas no AMR/IAE/DCTA), previamente lavados com solvente orgânico (acetona) e secos ao ar. A etapa de hidrogenação, para todos os metais, foi realizada a 500 °C, em um forno de alto vácuo Astro Série 1000, da Thermal Technology, com temperatura máxima de 2500 °C, durante aproximadamente 3 horas, com pressão de 1 atm (manométrica). Posteriormente ao resfriamento no forno, o material, friável, foi moído, em vácuo mecânico 10^{-3} Torr, à temperatura ambiente por 4 horas. Para evitar contaminações, foi utilizado um moinho de aço inoxidável revestido com chapas de titânio e contendo bolas de titânio, desenvolvido e confeccionado no DCTA.

Todos os pós foram utilizados em seu estado hidrogenado, visando alcançar uma maior ativação do processo de sinterização, por meio da movimentação atômica de hidrogênio durante o processo, e a redução dos custos, uma vez que a etapa de desidrogenação é muito dispendiosa e demorada. O tamanho médio de partículas para os pós foi de 20 μ m.

5.1.2 Preparação dos substratos das ligas Ti-22Nb-6Zr e Ti-12Cr

Os corpos de prova de ambas as ligas foram obtidas pela técnica de blended-elemental (BE), a partir da mistura dos pós-elementares hidrogenados, seguido por sequência de prensagens uniaxial e isostática a frio e sinterização sob vácuo. A utilização dessas metodologias visou alcançar a máxima

densificação possível, otimizar os parâmetros de processo, evitar contaminações e reduzir os custos.

5.1.2.1 Etapa: mistura dos pós e pesagem

Utilizou-se uma balança analítica Mettler Toledo, modelo PB3002I com resolução de 0,001 g, para a pesagem dos pós na estequiometria da liga. Após, procedeu-se a moagem e mistura por 60 minutos em agitador mecânico.

5.1.2.2 Prensagem uniaxial a frio

Foram preparadas amostras cilíndricas nas dimensões de 12 mm de diâmetro por 3mm de altura para a liga de Ti-12Cr e, nas dimensões de 8 mm de diâmetro por 4mm de altura para a liga de Ti-22Nb-6Zr. A obtenção foi com a utilização de matrizes de aço, com camisa flutuante, desenvolvidas e confeccionadas no DCTA (Figura 54). A compactação foi executada utilizando-se uma prensa hidráulica uniaxial (Marconi, modelo 0981), com o preenchimento dos moldes de forma homogênea. A carga de compactação utilizada foi de 60 MPa, durante 30 s, com subsequente descompressão de 60 s.



Figura 54. Matrizes de aço com camisa flutuante utilizada na prensagem uniaxial a frio para a liga Ti-12Cr.

5.1.2.3 Prensagem isostática a frio

Os corpos de prova compactados uniaxialmente a frio foram encapsuladas, sob vácuo, em moldes flexíveis de látex e introduzidas no vaso

de pressão cilíndrico de uma prensa isostática a frio e aplicada uma pressão de 450 MPa por 30 s. Foi utilizada uma prensa isostática Paul Weber KIP 100 E, com capacidade de 100 t, dotada de câmara cilíndrica de 50 mm de diâmetro, altura útil de 160 mm e pressão máxima de 500 MPa.

5.1.2.4 Sinterização

Para a sinterização utilizou-se um forno a vácuo com elemento resistivo de grafite, área útil de 12000 mm² e temperatura máxima de 2500 °C, Thermal Technology Inc, modelo 1000-3060-FP 20, conforme apresentado na Figura 55.

As amostras de ambas as ligas foram sinterizados a 1400 °C, em vácuo de 10⁻⁷ Torr, com taxa de aquecimento de 20 °C/min. Ao atingir a temperatura especificada, as amostras permaneceram nesse patamar por duas horas.

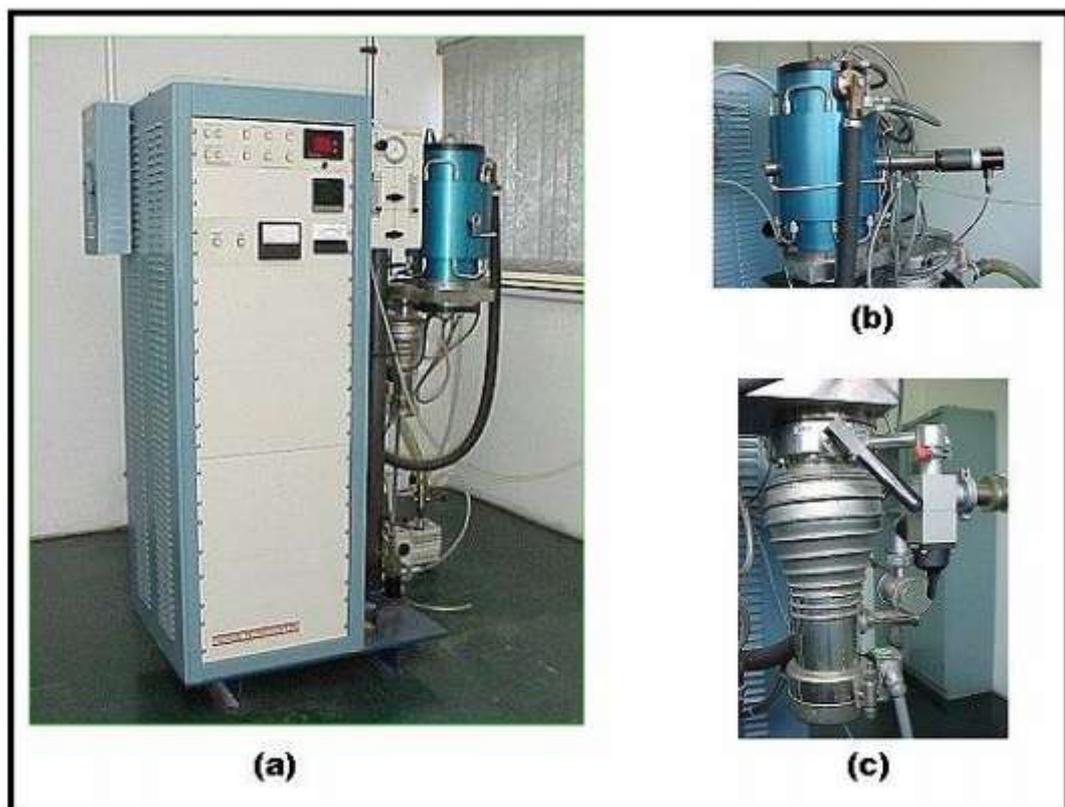


Figura 55. Forno para hidrogenação e sinterização: (a) vista geral, (b) forno e pirômetro óptico e (c) sistema de vácuo (bomba difusora).

5.2 PREPARAÇÃO METALGRÁFICA E DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE

Sempre que possível, evitou-se realizar o embutimento das amostras e, quando necessário, o mesmo foi realizado com resina para embutimento a frio, preservando-se, assim, a integridade do revestimento depositado.

Com a utilização ou não de embutimento as amostras foram lixadas, progressivamente, em lixas 240, 400, 600, 800, 1200 e 2400. Durante o lixamento empregou-se lubrificante, sendo principalmente, primordial na obtenção de uma superfície plana para a produção de uma calota de desgaste incompleta na etapa de preparação amostral para a medição da espessura do revestimento (Figura 63). O polimento foi realizado em solução de alumina, com granulometria final de 0,05 μm .

Para a revelação microestrutural as amostras receberam um ataque químico por imersão em uma solução ácida – reagente Kroll (3 ml de H_2F_2 , 6 ml de HNO_3 e 91 ml de H_2O).

A determinação da densidade das amostras sinterizadas baseou-se no princípio de Arquimedes, imergindo as amostras de teste em água destilada. A determinação da densidade é obtida pela seguinte equação: através da descrição matemática calculada pela relação (Jung et al, 2001):

$$\rho_{cp} = \left(\frac{m_{cps}}{m_{cpu} - m_{cpi}} \right) \cdot \rho_w \quad (5)$$

onde ρ_{cp} é a densidade do corpo de prova sinterizado em estudo ou densidade aparente, ρ_w a densidade do solvente (água destilada) na temperatura de 25 °C (temperatura de realização do ensaio), m_s a massa do corpo de prova em seco, m_u a massa do corpo de prova úmido e m_i a massa do corpo de prova imerso na água.

Para calcular os valores de densidade relativa dos corpos de prova, utilizou-se o quociente da densidade aparente ρ_{cp} a da densidade teórica ρ_t :

$$\rho_{relativa} = \frac{\rho_{cp}}{\rho_t} \quad (6)$$

Os valores obtidos de densidade permitem avaliar o grau de densificação da amostra. Empregou-se uma balança de precisão com o equipamento característico para pesar os corpos de prova imersos em água (Figura 56).



Figura 56. Balança de precisão SHIMADZU AUY 220.

5.3 DEPOSIÇÃO DO REVESTIMENTO DE DLC

Os substratos polidos de ambas as ligas foram primeiramente limpos por ultrassom em água destilada por 30 min e após em acetona por 20 min, antes de serem colocados na câmara de deposição.

Os revestimentos de DLC foram depositados nos substratos das ligas de titânio utilizando a técnica PECVD - plasma enhanced chemical vapor deposition, onde a câmara de vácuo para deposição dos filmes possui um volume interno de 130 L, com sistema de bombeamento composto por uma bomba mecânica de 90 m³/h e difusora de 2000 L/s.

Visando remover qualquer contaminação na superfície antes da deposição, os substratos foram limpos por sputter usando plasma de argônio por 30 min, um fluxo de 10 sccm, uma pressão de 0,15 Pa e uma auto-polarização de -0,6 kV. Este tratamento com plasma de argônio permitiu a eliminação da camada de óxido nas superfícies metálicas.

Em seguida, os revestimentos de DLC foram depositados usando acetileno (C₂H₂) como um gás precursor, com um fluxo de gás de 7,5 sccm, utilizando uma tensão constante aplicada de -0,75 kV e pressão de cerca de 6,6 Pa.

5.4 IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para uma maior praticidade em relação a realização dos ensaios e a análise dos resultados encontrados, as amostras de ambas as ligas foram nomeadas de acordo com a condição de tratamento do revestimento de DLC, conforme ilustrado na Tabela 7.

Tabela 7. Identificação da nomenclatura das amostras e sua descrição.

NOME DA AMOSTRA	DESCRIÇÃO
SBTNZ	Amostra da liga Ti-22Nb-6Zr sem revestimento (substrato/amostra branca).
TNZ1	Amostra da liga Ti-22Nb-6Zr com revestimento de filme DLC com espessura de $0,487 \pm 0,06 \mu\text{m}$.
TNZ4	Amostra da liga Ti-22Nb-6Zr com revestimento de filme DLC com espessura de $4,23 \pm 0,08 \mu\text{m}$.
SBTC	Amostra da liga Ti12Cr sem revestimento (substrato/amostra branca).
TC1	Amostra da liga Ti12Cr com revestimento de filme DLC com espessura de $0,487 \pm 0,05 \mu\text{m}$.
TC4	Amostra da liga Ti12Cr com revestimento de filme DLC com espessura de $4,23 \pm 0,09 \mu\text{m}$.

5.5 MICRODUREZA VICKERS

As amostras das ligas Ti-22Nb-6Zr e Ti-12Cr com e sem tratamento de deposição de filme fino de DLC, foram submetidas ao ensaio de microdureza

Vickers com o intuito de avaliar a microdureza de topo (perpendicular à superfície de deposição do revestimento).

Para este fim, foi utilizado um equipamento *Microhardness Emco Test DuraScan* (Figura 57), pertencente ao Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Brasília - Laboratório de Materiais.



Figura 57. Microdurômetro *Emco Test DuraScan*.

5.6 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Neste trabalho, utilizou-se a difratometria de raios X para caracterização e identificação das fases cristalinas presentes nos substratos SBTC e SBTNZ. Para tal fim, foi utilizado um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, pertencente ao Laboratório de Difratometria de raios X do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Brasília (Figura 58). Utilizou-se comprimento de onda de $1,54\text{\AA}$, gerado por tubo Cu-K α com intervalo 2θ variando entre 30° e 80° , com passo de $0,01^\circ$ e tempo de contagem de 1,5 s por passo.



Figura 58. Difratorômetro Shimadzu, modelo XRD-6000.

5.7 TESTE DE ADERÊNCIA POR PENETRAÇÃO

O estudo do deslocamento (perda de aderência) do filme é efetuado através de uma carga aplicada com Durômetro Rockwell. Na análise das imagens da indentação Rockwell nos filmes, os danos causados nos revestimentos pelo indentador foram comparados aos padrões de referência descritos na norma VDI 3198, que possui escala de HF1 a HF6. Foram avaliados o tamanho e o tipo da camada deslocada ao redor de uma impressão no conjunto filme / substrato, usando-se a série de quadros apresentados na norma. De acordo com a referida norma, considera-se uma perfeita deposição do filme a verificação qualitativa das classes HF1 até HF4. Acima da classe HF4 é considerado que o filme não teve uma perfeita adesão e conseqüentemente existe deslocamento da camada depositada. O referido teste foi realizado no presente trabalho com uma carga padrão de 1497 N em três áreas diferentes para cada amostra.

A geometria de contato em combinação com a intensa transferência de carga, através da penetração de um indentador cônico de diamante na superfície do componente revestido, induz grande deformação plástica no substrato e fratura no revestimento. O penetrador cônico provoca danos na borda da indentação. Utilizando a norma é possível classificar qualitativamente a aderência dos filmes.

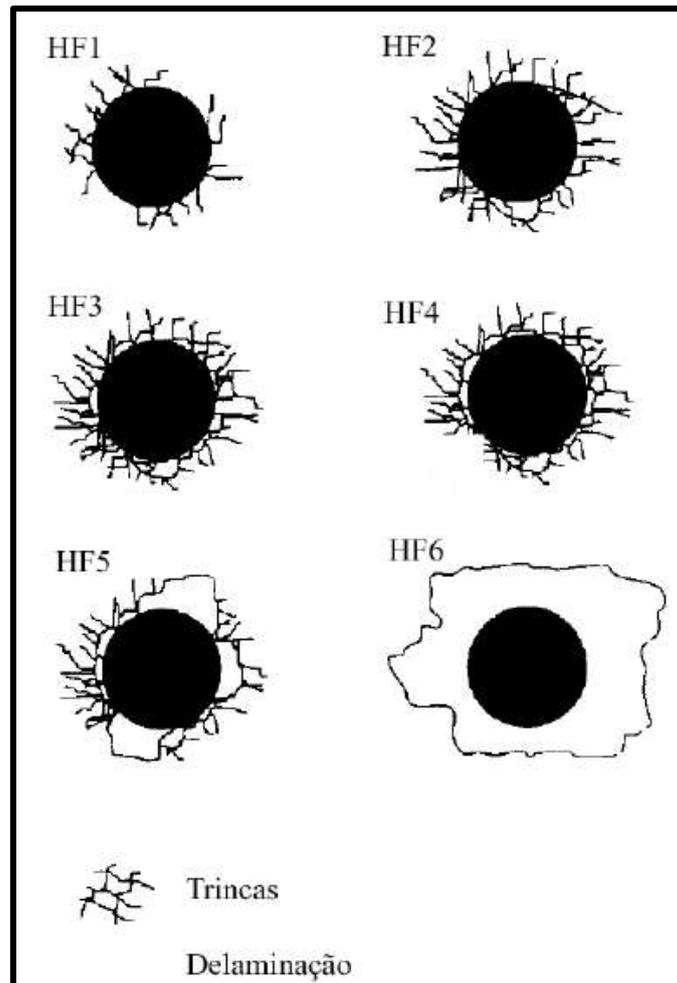


Figura 59. Qualidade da força de adesão HF1-HF6 (princípio do teste de indentação da norma VDI 3198).

5.8 MICROSCOPIA CONFOCAL À LASER E MICROSCOPIA ÓPTICA

A reconstrução das calotas geradas nos ensaios microabrasivos foram efetuadas utilizando-se microscópio confocal à laser. As análises foram realizadas num equipamento da marca Olympus, modelo LEXT OLS 4100. O

equipamento pertence ao Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Brasília.

A análise do tamanho das crateras de desgaste geradas nas amostras foi realizado utilizando-se o software do próprio equipamento, bem como com o software Image J.

Para a verificação dos modos de desgaste utilizou-se também microscopia óptica.

5.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Uma das funções primordiais do MEV foi a medição da espessura do revestimento de DLC - consistindo em escala nanométrica para duas condições de deposição e micrométrica para outras duas condições de deposição.

Além disso, o MEV também foi usado nas seguintes análises:

- avaliação microestrutural das amostras, incluindo o mapeamento por energia dispersiva.
- avaliação do modo de desgaste observado no interior das calotas de desgaste, considerando-se a análise em microescala.

Utilizou-se para este fim um Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM 7100 FA Field Emission (Figura 60) pertencente ao Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Brasília - Laboratório de Materiais.

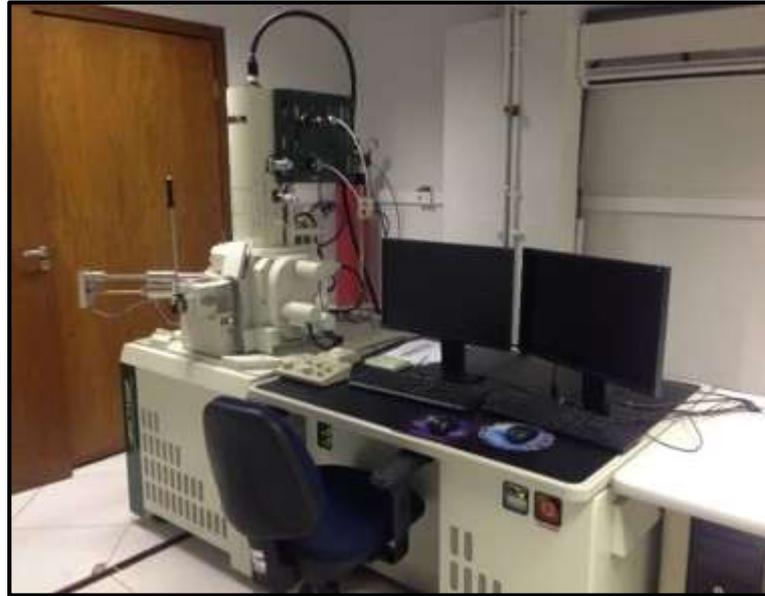


Figura 60. Microscópio Eletrônico de Varredura modelo JSM 7100 - ENM:UnB.

5.10 ESPECTROSCOPIA RAMAN

O equipamento utilizado para realização das medidas de espectroscopia Raman deste trabalho foi um espectrômetro triplo Jobin-Yvon, modelo T64000 (conforme Figura61 – Nakagomi, 2013), em configuração subtrativa utilizando-se um microscópio ótico (objetiva 50X - spot em torno de 5 μm). O sinal Raman foi detectado por uma CCD (Charged Couple Device) refrigerada à nitrogênio líquido. A excitação da amostra foi realizada através de um laser de íon-argônio Coherent CW (Continuous Wave) sintonizado na linha 532 nm com potência de 10 mW sobre a amostra. Todos os espectros foram obtidos a temperatura ambiente.

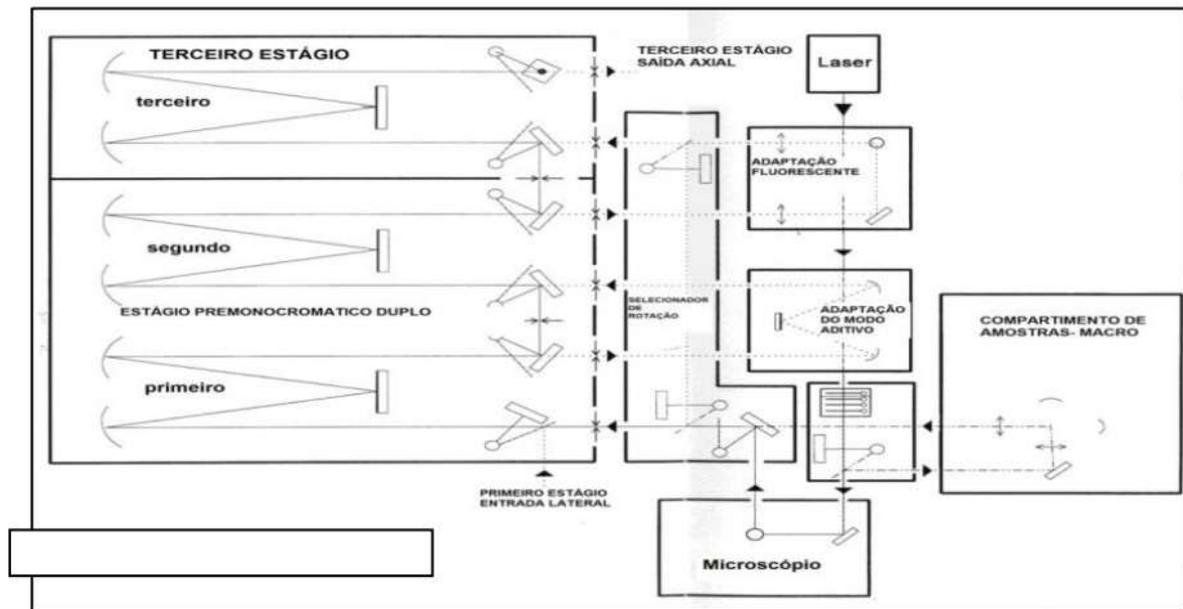


Figura61. Diagrama esquemático do espectrômetro triplo monocromador Raman Jobin-Yvon T64000, equipado com microscópio óptico Olympus, três grades holográficas de 1800 linhas/mm, detector CCD Spectrum One, resfriada a 145 K por nitrogênio líquido com resolução de 1024x256 pixels (Nakagomi, 2013).

5.11 ANÁLISE SUPERFICIAL POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

A microscopia de força atômica (MFA) permite a obtenção de imagens em três dimensões através de um escaneamento nas direções x, y e z, sendo uma importante ferramenta na investigação de estruturas superficiais.

Análises superficiais das amostras das ligas de titânio Ti-22Nb-6Zr e Ti-12Cr como substrato e das mesmas amostras recobertas com filme de DLC em diferentes condições foram conduzidas pela técnica de microscopia de força atômica. Para isso, utilizou-se um microscópio Shimadzu, modelo SPM-9600, pertencente a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA.

A área de varredura das amostras foi quadrada, nas dimensões de 10 μm x 10 μm , com procedimento de traço e retraço, sendo realizados com intuito de evitar distorções durante a varredura das amostras. Utilizou-se uma ponteira de silício (*silicon sensor*) do tipo PPP-NCHR-20, com comprimento de 125 μm , largura de 30 μm e espessura de 4 μm . Todas as imagens foram processadas por um software específico do equipamento com correção em x e no plano de imagem, obtendo-se também os valores quantitativos de rugosidade superficial

das amostras. Para cada amostra analisada foi realizada a varredura e obtenção de cinco imagens (Figura 62). O *scanner* da área analisada procedeu-se através de força constante, com modo de contato intermitente (*tapping mode*).

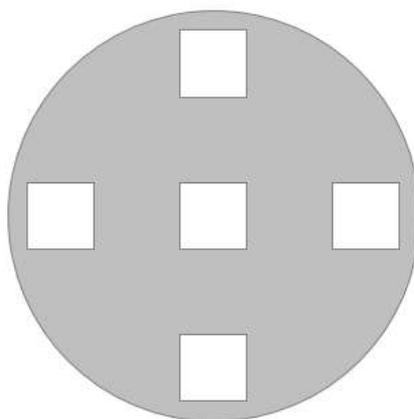


Figura 62. Mapa das regiões analisadas por Microscopia de Força Atômica.

5.12 MEDIÇÃO DA ESPESSURA DO REVESTIMENTO

Em virtude da espessura do filme ser nanométrica para duas condições de tratamento, utilizaram-se medições destas espessuras através de uma fração de calota, ou seja, de uma calota geometricamente incompleta e idêntica às produzidas durante a realização dos ensaios de desgaste (Figura 63 e Figura 64).

Para alcançar uma profundidade razoável da calota de desgaste lateralmente à amostra, visando as medições das espessuras dos filmes no MEV, a distância de deslizamento deve ser suficiente para remover o abaulamento da borda. Essas calotas foram produzidas em condições de desgaste diferentes dos ensaios microabrasivos, havendo um aumento da velocidade de deslizamento. A carga não foi alterada, pois para recalibrar o equipamento ao retomar os ensaios micro abrasivo poderia ocorrer pequenas alterações não perceptíveis e indesejáveis.

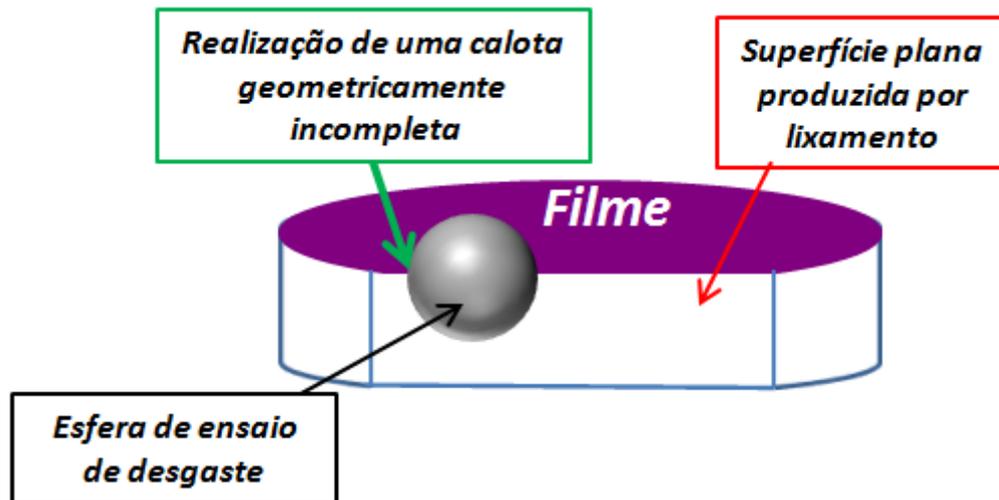


Figura 63. Posicionamento ilustrativo da esfera de desgaste utilizada para produzir a fração de calota usada na medição de espessura dos filmes.

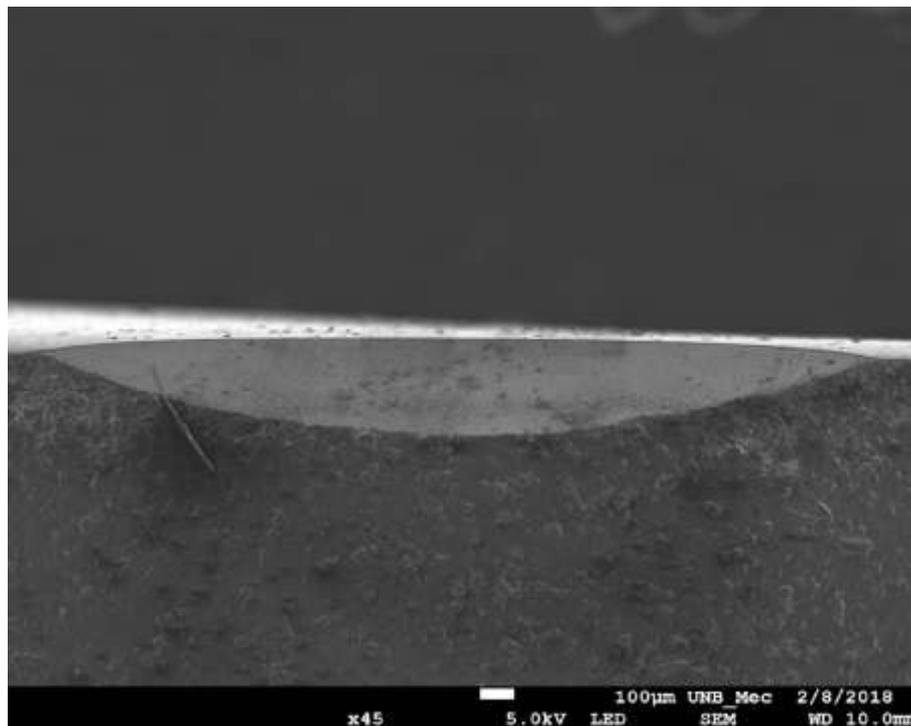


Figura 64. Imagem MEV da calota geometricamente incompleta gerada na borda da amostra.

5.13 DESGASTE MICROABRASIVO

Os ensaios de desgaste microabrasivo das amostras, com e sem deposição de revestimento de DLC, foram realizados utilizando-se um equipamento de esfera livre, da marca CSM, modelo Calowear, existente no

departamento de Engenharia Mecânica da UnB e pertencente ao Laboratório de Materiais, conforme apresentado na Figura 65.



Figura 65. Equipamento de ensaio de desgaste microabrasivo por esfera rotativa livre utilizada no presente trabalho.

Sua configuração é de esfera livre, sendo a esfera de aço 100 Cr6 de 20mm de diâmetro, a qual gira continuamente na superfície da amostra em velocidade constante (Figura 66).

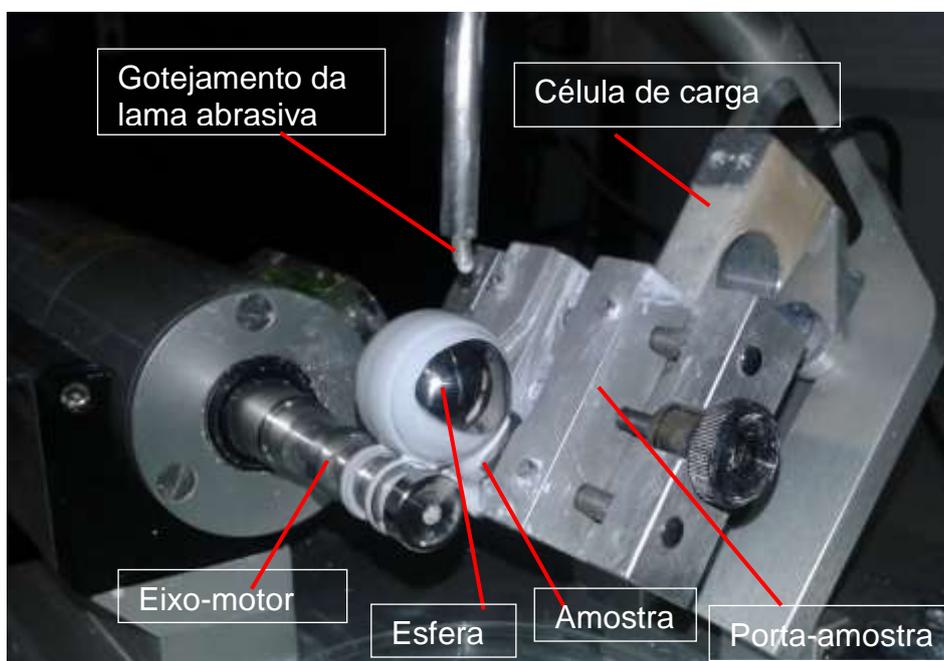


Figura 66. Configuração do equipamento de ensaio de desgaste microabrasivo.

A Figura 67 esquematiza o princípio de funcionamento do ensaio de esfera livre utilizado neste trabalho. O equipamento utiliza um pequeno motor de baixa rotação para girar a esfera de desgaste, a qual é apoiada tanto sobre o eixo motor quanto sobre a amostra. Como este apoio se dá por três pontos de contato, logo que o motor é ligado e atinge a velocidade de rotação constante, a esfera passa da condição de equilíbrio estático para equilíbrio dinâmico.

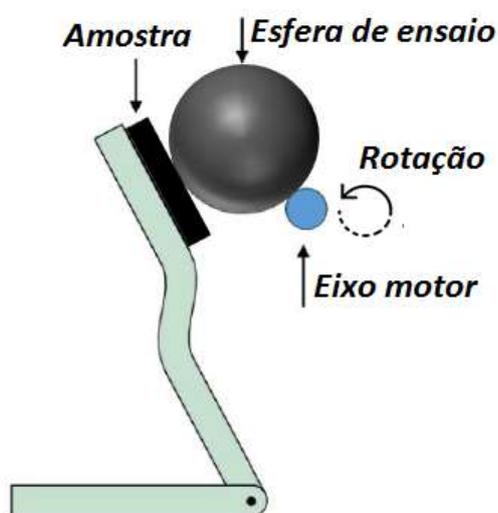


Figura 67. Princípio de funcionamento de ensaio de desgaste micro-abrasivo de esfera livre.

5.13.1 Condições de ensaio

No ensaio de desgaste microabrasivo foi utilizada uma esfera de aço 100 Cr6 de 20mm de diâmetro. O meio abrasivo foi uma suspensão composta de partículas abrasivas de alumina (Al_2O_3) em água destilada, a uma concentração de 0,40g de abrasivo por cm^3 de água.

O tamanho médio das partículas abrasivas foi de 1 μm . A suspensão abrasiva foi agitada continuamente durante todo o teste por meio de agitador magnético acoplado ao aparelho de microabrasão, visando prevenir a decantação das partículas abrasivas. A mistura foi bombeada até a interface esfera-amostra, utilizando-se uma bomba peristáltica acoplada ao

equipamento. A vazão do abrasivo foi fixada a cerca de uma gota a cada 8 segundos. A rotação do eixo motor foi mantida em 280 rpm, gerando uma velocidade entre a superfície da esfera e a amostra de aproximadamente 0,195 m.s⁻¹.

Foram realizados ensaios de desgaste ajustando-se à distância de deslizamento percorrida pela esfera. Os tempos iniciais de ensaio - para as amostras de substrato (SBTNZ e SBTC) e para as amostras com revestimento nanométrico (TNZ1 e TC1) - foram fixados em intervalos de 5 minutos, com o primeiro tempo de 15 minutos e o último de 40 minutos. Assim, para os tempos utilizados, a primeira distância de deslizamento foi de 175,66 m e a última de 468,44 m. Por conseguinte, com incrementos de 58,55 m entre os intervalos. A Tabela 8 apresenta a distância de deslizamento e os respectivos tempos de cada ensaio.

Tabela 8. Distância de deslizamento e os respectivos tempos de cada ensaio pra as amostras SBTNZ, SBTC, TNZ1 e TC1.

Tempo de ensaio (min)	Distância de deslizamento (m)
15	175,66
20	234,22
25	292,77
30	351,33
35	409,88
40	468,44

Para as amostras com maior espessura do revestimento (TNZ4 e TC4) foram fixados tempos de ensaio em intervalos de 15 minutos, com o primeiro tempo de 95 e o último de 170 minutos. Os incrementos foram de 175,66 m entre os intervalos. A Tabela 9 apresenta a distância de deslizamento e os respectivos tempos de cada ensaio.

Tabela 9. Distância de deslizamento e os respectivos tempos de cada ensaio pra as amostras TNZ4 e TC4.

Tempo de ensaio (min)	Distância de deslizamento (m)
95	1112,54
110	1288,20
125	1463,86
140	1639,53
155	1815,19
170	1990,86

5.13.2 Distância de deslizamento (S)

Em termos de aplicação prática, o manual do equipamento CSM Calowear exemplifica que a distância de deslizamento – S - pode ser determinada por uma equação que relaciona o número de rotações do eixo da máquina de ensaio e o diâmetro da esfera de desgaste escolhida como mostrado na Equação (7).

$$S = \frac{19,95 \cdot n_2 \cdot \phi}{\sqrt{\left(\frac{\phi^2}{4} - 25\right)}} \quad (7)$$

Onde:

- n_2 é o número de rotações do eixo da máquina de desgaste e;
- ϕ é o diâmetro da esfera de desgaste.

Contudo, deve-se perceber que a equação acima descrita é válida para um comprimento de eixo motor de 10 mm. Como, no trabalho o comprimento do eixo motor utilizado foi de 6 mm, a equação a ser utilizada é obtida da seguinte forma (Gobbi, 2009):

Considere a Figura 68. O eixo – diâmetro de 12,7 mm e comprimento de 6 mm - do equipamento transmite seu movimento de rotação para a esfera – de raio $R = \phi/2$ – girar e desgastar a superfície da amostra.

Também considere as definições:

- S_1 : distância de deslizamento da esfera hipotética R_1 ;
- S_2 : distância deslizada pelo eixo motor;
- n : número de voltas feitas pela esfera;
- n_1 : número de voltas da esfera hipotética;
- R_1 : raio da esfera hipotética;
- R_2 : raio do eixo motor.

A distância de deslizamento S pode ser expressa pela Equação (8):

$$S = n \cdot \pi \cdot \phi \quad (8)$$

Sabe-se que: $S_1 = S_2 \rightarrow n_1 \cdot 2 \cdot \pi \cdot R_1 = n_2 \cdot 2 \cdot \pi \cdot R_2 \quad (9)$

e, $n = n_1 \quad (10)$

Substituindo (10) em (9):

$$n = \frac{n_2 \cdot 2 \cdot \pi \cdot R_2}{2 \cdot \pi \cdot R_1} \rightarrow n = n_2 \frac{R_2}{R_1} \quad (11)$$

Substituindo (11) em (8):

$$S = \pi \cdot \phi \cdot n_2 \frac{R_2}{R_1} \quad (12)$$

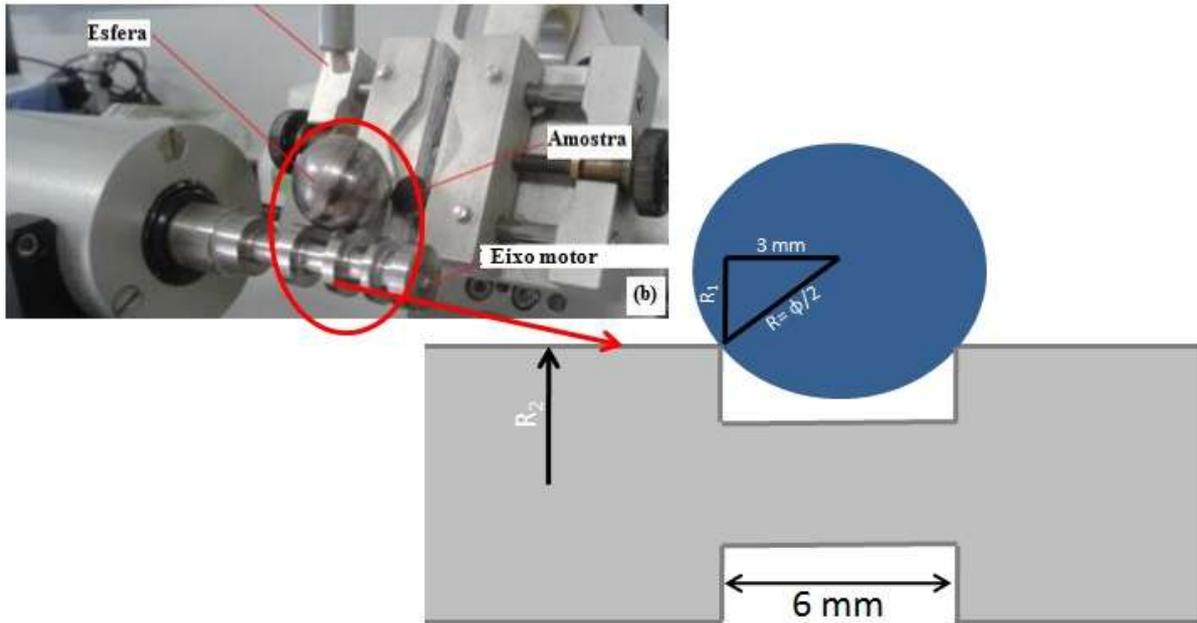


Figura 68. Dimensões do eixo motor usado nos ensaios de micro-abrasão.

Da Figura 68:

$$\frac{\phi^2}{4} = R_1^2 + 9 \quad \rightarrow \quad R_1 = \sqrt{\left(\frac{\phi^2}{4} - 9\right)} \quad (13)$$

Substituindo (13) em (12):

$$S = \frac{\pi \cdot R_2 \cdot n_2 \cdot \phi}{\sqrt{\left(\frac{\phi^2}{4} - 9\right)}} \quad (14)$$

Como R_2 é igual a 6,35 mm, a distância deslizada – S – pela esfera sobre a superfície da amostra pode ser escrita assim, para S em milímetros (mm):

$$S = \frac{19,95 \cdot n_2 \cdot \phi}{\sqrt{\left(\frac{\phi^2}{4} - 9\right)}} \quad (15)$$

Observa-se que o eixo possui um recuo ou rebaixo guia que promove dois pontos de contato com a esfera, essa região do eixo é identificada também como uma redução do diâmetro (Figura 69). O terceiro ponto de contato é aquele em que a esfera se apoia na amostra. Com três pontos de apoio, a

posição da esfera é mantida em um equilíbrio estável, seja estática ou dinamicamente.

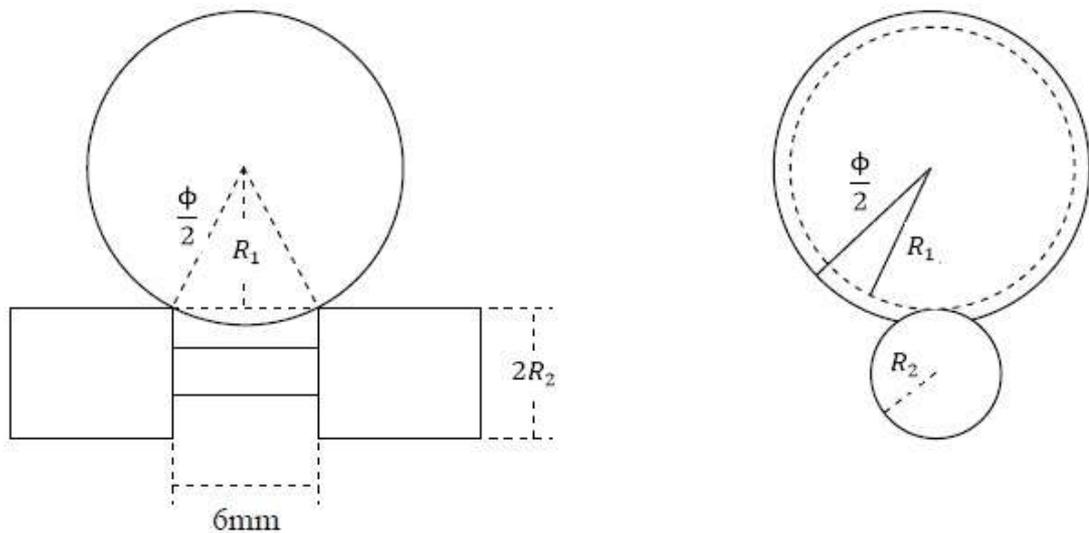


Figura 69. Diagrama do contato entre a esfera de desgaste e o eixo motor em um equipamento de esfera livre.

Portanto, para cada tempo de realização do desgaste, a distância deslizada – S – pela esfera sobre a superfície da amostra foi determinada pela Equação (15), que relaciona o número de rotações do eixo da máquina de ensaio e o diâmetro da esfera de desgaste.

5.13.3 Volume de desgaste (V)

O volume de desgaste após cada intervalo de deslizamento da esfera sobre a superfície da amostra foi determinado utilizando-se a expressão (Lopes et al., 2016; Trezona et al., 1999; Kelly e Hutchings, 2001; Silva et al., 2016):

$$V \cong \frac{\pi \cdot b^4}{32 \cdot \phi} \quad \text{para } b \ll \phi \quad (16)$$

Onde:

- b é o diâmetro da calota de desgaste e;
- ϕ é o diâmetro da esfera de ensaio.

Esta equação é utilizada para o cálculo da calota esférica, visto que o volume da calota é muito pequeno em relação ao volume da esfera.

5.13.4 Coeficiente de desgaste (K)

A equação de Archard foi utilizada para calcular o coeficiente de desgaste das amostras na condição sem revestimento e para o sistema revestimento + substrato, considerando o conjunto (revestimento + substrato) como um conjunto. A equação de Archard para cálculo do coeficiente de desgaste da amostra é expressa pela seguinte expressão:

$$K = \frac{\pi \cdot b^4}{32 \cdot \phi \cdot S \cdot N} \quad (17)$$

Onde:

- b é o diâmetro da calota de desgaste;
- S é a distância de deslizamento;
- ϕ é o diâmetro da esfera de ensaio;
- N é a força normal à amostra.

A equação de Archard não permite os cálculos dos coeficientes do desgaste do substrato (K_s) e do revestimento (K_c).

Métodos suplementares permitem o cálculo dos coeficientes do substrato e do revestimento. As espécies revestidas foram submetidas a uma análise específica, ou seja, o método pode ser estendido para sistemas revestidos e os coeficientes de desgaste do revestimento e do substrato podem ser determinados a partir de um único teste, desde que a cratera de desgaste penetre através do revestimento no substrato (Rutherford e Hutchings, 1996; Allsopp e Hutchings, 2001). De acordo com a equação (18) de Rutherford e Hutchings (1996), os coeficientes de desgaste do substrato (k_s) e do revestimento (k_c), podem ser calculados separadamente usando o volume retirado do substrato V_s e o volume retirado do revestimento V_c .

$$S \cdot N = \frac{V_c}{k_c} + \frac{V_s}{k_s} \quad (18)$$

Os volumes V_s e V_c podem ser obtidos a partir do valor predeterminado da espessura do revestimento t e da medida do diâmetro externo da cratera de desgaste b (equações (19) e (20)).

$$V_c \approx \frac{\pi \cdot t}{4} (b^2 - 4 \cdot R \cdot t) \quad (19)$$

$$V_s \approx \frac{\pi \cdot b^4}{64R} - \frac{\pi \cdot t}{4} (b^2 - 4R \cdot t) \quad (20)$$

Para o presente trabalho os parâmetros usados para cálculo dos volumes das calotas de desgaste (V_c , V_s e V_t) foram b e t , onde b é o diâmetro externo da calota e t é a espessura do revestimento.

5.13.4.1 Métodos de obtenção do coeficiente de desgaste do substrato (k_s) e do revestimento (k_c)

Para os dados gerados no ensaio de desgaste microabrasivo alguns modelos são aplicáveis, visando a determinação do coeficiente de desgaste do filme e do substrato. Seis métodos foram selecionados para calcular as taxas de desgaste k_c e k_s .

Os métodos utilizados são métodos que perfuram o revestimento durante a confecção das calotas de desgaste, não medindo diretamente os valores de k_c e k_s , podendo determina-los numericamente. Ensaio e método não-perfurante pode ser empregado para calcular diretamente os coeficientes de desgaste (Gee et al., 2005). Entretanto, como a espessura do revestimento depositado t é muito pequena – nanométrica, isso não pode ser considerado na pesquisa.

6.13.4.1.1 Método de Rutherford

O método de *Rutherford* é subdividido em duas diferentes equações [(21) e (22)] e os coeficientes de desgaste do substrato e do filme são calculados em um único ensaio.

$$\text{Rutherford I:} \quad \frac{S.N}{V} = \left(\frac{1}{k_c} - \frac{1}{k_s} \right) \frac{V_c}{V} + \frac{1}{k_s} \quad (21)$$

$$\text{Rutherford II:} \quad \frac{S.N}{V} = \left(\frac{1}{k_s} - \frac{1}{k_c} \right) \frac{V_s}{V} + \frac{1}{k_c} \quad (22)$$

Na equação(21), denominada *Rutherford I*, os coeficientes de desgaste são calculados a partir dos valores do coeficiente angular e do coeficiente linear da reta de ajuste do gráfico de $\frac{S.N}{V}$ contra $\frac{V_c}{V}$.

Na equação denominada *Rutherford II – equação (22)*, os coeficientes de desgaste podem ser calculadas com a inclinação e a intercepção da regressão linear dos dados traçados no gráfico de $\frac{S.N}{V}$ contra $\frac{V_s}{V}$.

5.13.4.1.2 Método de Allsopp V_c/V_s

Como a abordagem de Rutherford, a formulação de Allsopp também permite que ambas as taxas de desgaste específicas sejam obtidas a partir de um único conjunto de dados. As mesmas são determinadas pela equação (23).

$$\text{Allsopp } V_c/V_s: \quad \frac{S.N}{V_s} = \frac{1}{k_c} \cdot \frac{V_c}{V_s} + \frac{1}{k_s} \quad (23)$$

No método denominado *Allsopp V_c/V_s – equação (23)*, os coeficientes de desgaste são calculados a partir do coeficiente angular e do coeficiente linear da reta obtida pelo ajuste linear dos dados do gráfico de $\frac{S.N}{V_s}$ contra $\frac{V_c}{V_s}$.

5.13.4.1.3 Método de Hedenqvist

Sendo o valor de k_s já conhecido, então Hedenqvist et al. (1994) mostrou que ao traçar $S.N - V_s/K_s$ contra V_c , a taxa de desgaste específica do revestimento k_c pode ser determinada a partir do gradiente de um ajuste linear através da equação (24)

$$\text{Hedenqvist: } S.N - \frac{V_s}{k_s} = \frac{1}{k_c} \cdot V_c \quad (24)$$

5.13.4.1.4 Método de Dupla Intercepção

O método de dupla intercepção (DI) calcula as taxas de desgaste pelas intercepções entre a regressão linear de $\frac{V_c}{S.N}$ versus $\frac{V_s}{S.N}$ e os eixos de ordenadas e abscissas.

O método DI (equação (25)) é outro rearranjo da equação (18) e oferece outra opção para calcular os diferentes coeficientes de desgaste (Kussano et al., 2004).

$$\text{DuplaIntercepção - DI: } \frac{1}{k_s} \frac{V_s}{S.N} + \frac{1}{k_c} \frac{V_c}{S.N} = 1 \quad (25)$$

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E DENSIDADE DAS AMOSTRAS

6.1.1 Determinação da densidade das amostras sinterizadas

Através da determinação da densidades dos corpos de prova pelo método de Arquimedes, a densidade relativa encontrada para os corpos de prova das amostras SBTNZ sinterizadas foi de 91,13% e de 90,36% para as amostras SBTNZ e SBTC sinterizadas, respectivamente, mostrando boa densificação ou a eficácia da sinterização aplicada.

6.1.2 Análise microestrutural das ligas Ti-22Nb-6Zr e Ti-12Cr

As análises microestruturais via MEV dos substratos sem recobrimento de filme DLC das ligas Ti₂₂Nb₆Zr e Ti₁₂Cr estão apresentadas nas Figura 71 à Figura 77.

As Figura 70 e Figura 71 apresentam a micrografia obtida por MEV para a liga Ti-22Nb-6Zr produzida por metalurgia do pó, observando-se microestrutura homogênea, baixa porosidade e alta densificação.

É possível observar os contornos de grão bem definidos, sendo a matriz composta por fase β apresentando fase α sob forma de lamelas.

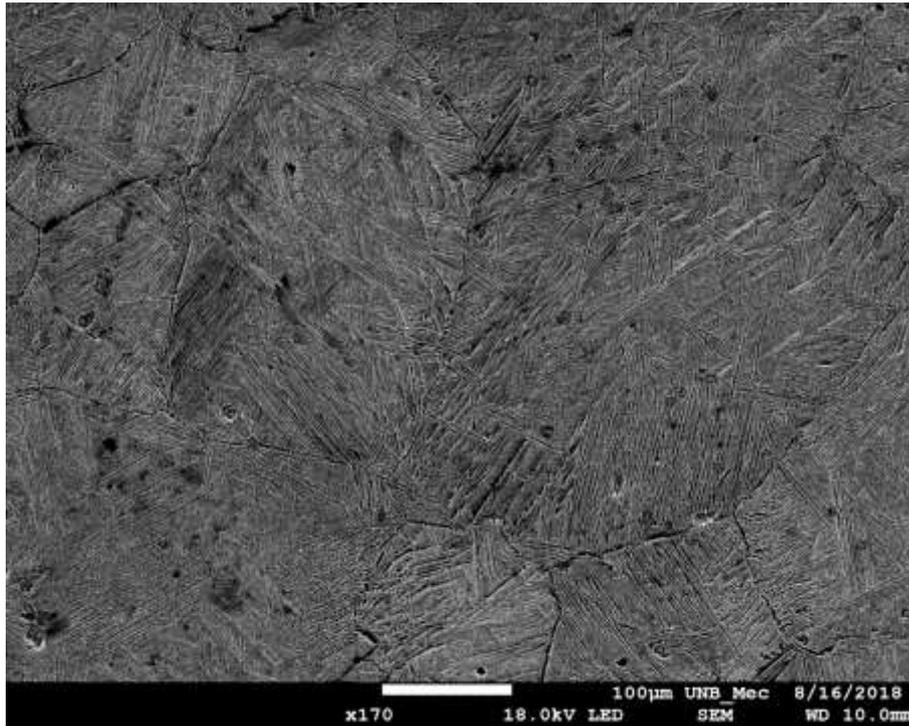


Figura 70. Visão geral da microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-22Nb-6Zr com magnificação de 170 vezes,, apresentando lamelas de α e fase interlamelar β .

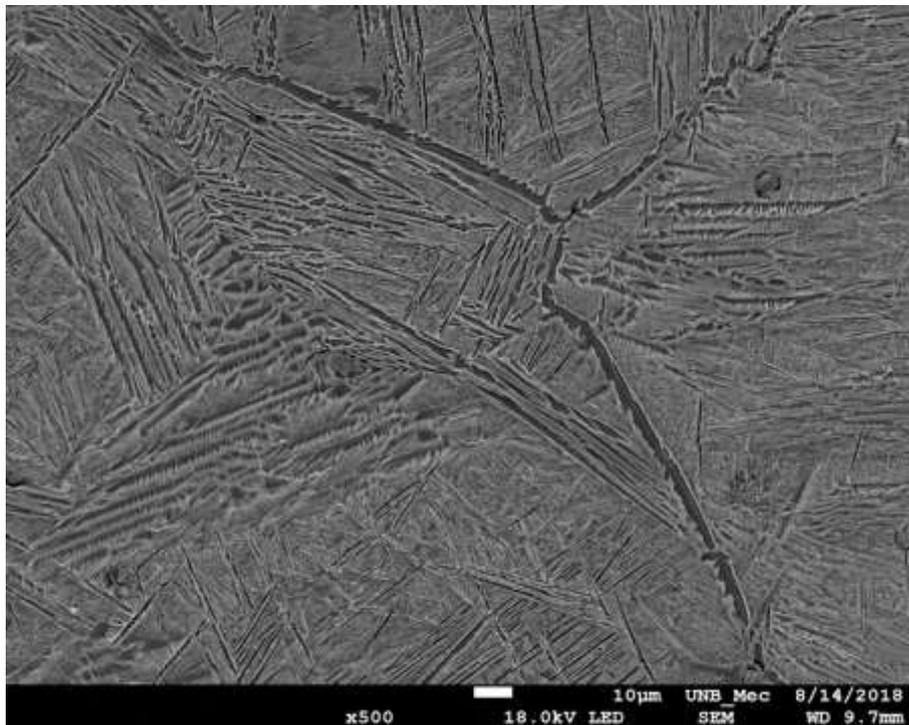


Figura 71. Visão geral da microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-22Nb-6Zr, apresentando lamelas de α e fase interlamelar β .

A Tabela 10 apresenta os valores encontrados na análise de espectroscopia de energia dispersiva – EDS, enquanto a Figura 72 apresenta o espectro da referida liga.

Tabela 10. Tabela composicional da análise de EDS na superfície do substrato da liga Ti₂₂Nb₆Zr.

Elemento Químico	% em Peso
Ti	69,01 ± 3,06
Zr	5,44 ± 0,87
Nb	25,55 ± 2,53

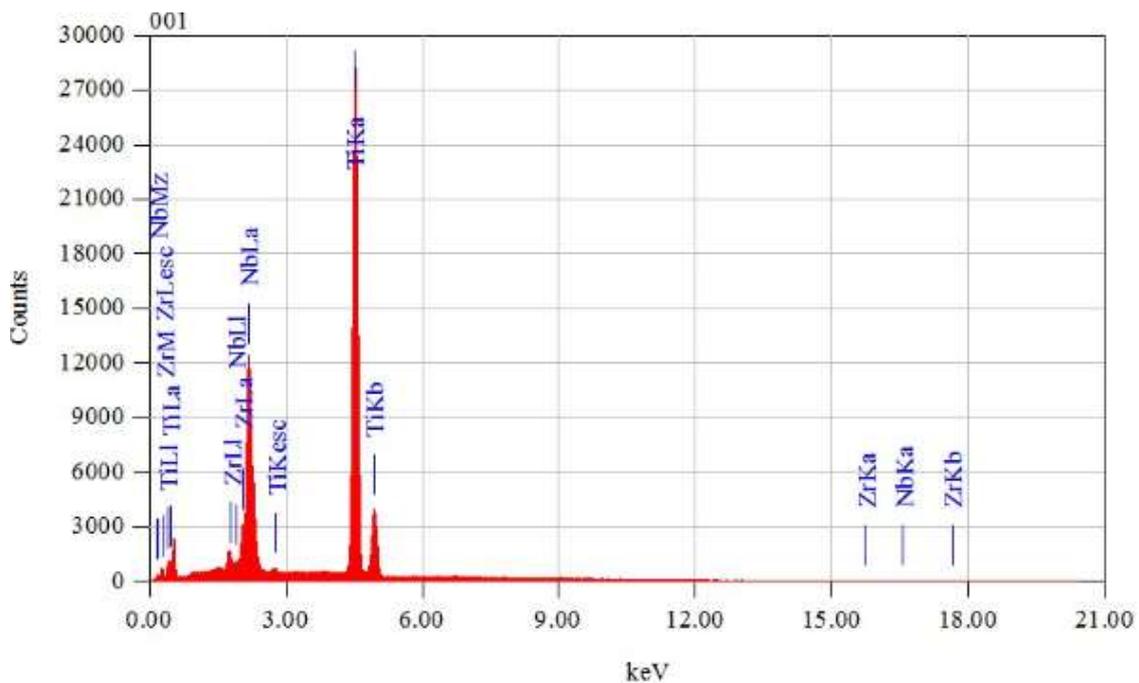


Figura 72. Espectro de EDS da liga de titânio Ti₂₂Nb₆Zr.

A Figura 73 (a, b e c) apresenta o mapeamento de elementos presentes na liga Ti₂₂Nb₆Zr obtidos por EDS, onde é possível observar a menor afinidade da fase α pelos elementos Nb e Zr em comparação com a fase β.

Através da análise da Figura 73 é possível observar que a fase α constitui uma região rica em titânio (Ti), porém com menores teores de Zr e Nb;

enquanto a fase β constitui uma região com uma quantidade de titânio relativamente menor, contudo com maiores quantidades de Zr e Nb.

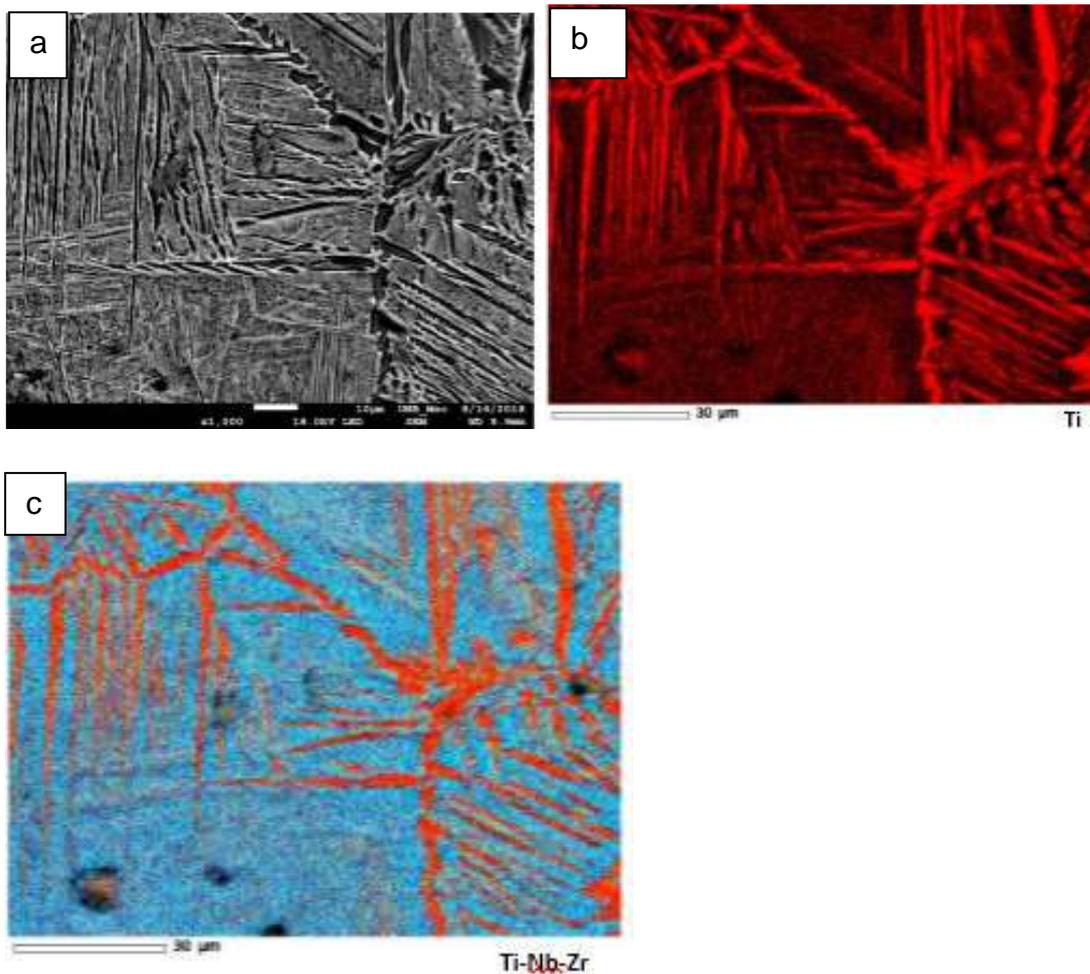


Figura 73. Distribuição dos elementos Ti, Nb e Zr obtido por EDS para a liga Ti22Nb6Zr observando-se agulhas da fase alfa (áreas escuras) distribuídas na matriz beta (a), espectro EDS com destaque para agulhas da fase alfa (áreas vermelhas mais claras) na matriz beta (áreas escuras) (b) e Imageamento EDS com agulhas da fase alfa (vermelho) com nióbio (pontos azuis) e zircônio (pontos verdes) distribuídos na matriz beta (c).

A micrografia obtida por MEV para a liga de Ti-12Cr produzida por metalurgia do pó é apresentada nas Figura 74 e Figura 75. As amostras apresentaram microestrutura homogênea e alta densificação. A microestrutura consiste em grãos colunares da fase α na matriz fase β , conforme apresentado na Figura 75.

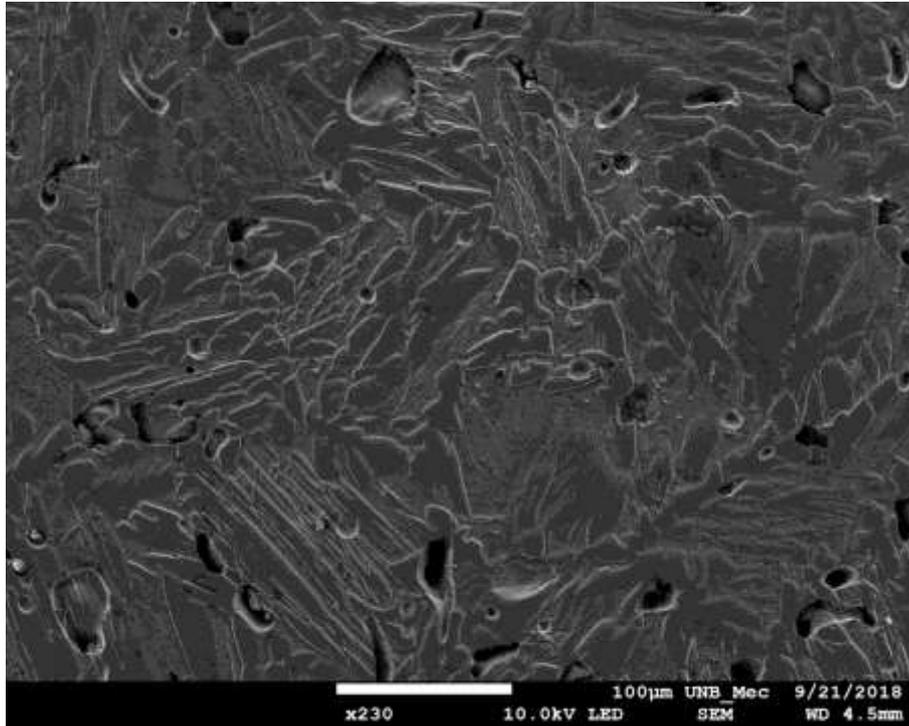


Figura 74. Visão geral da microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-12Cr, apresentando grãos colunares de α e matriz β .

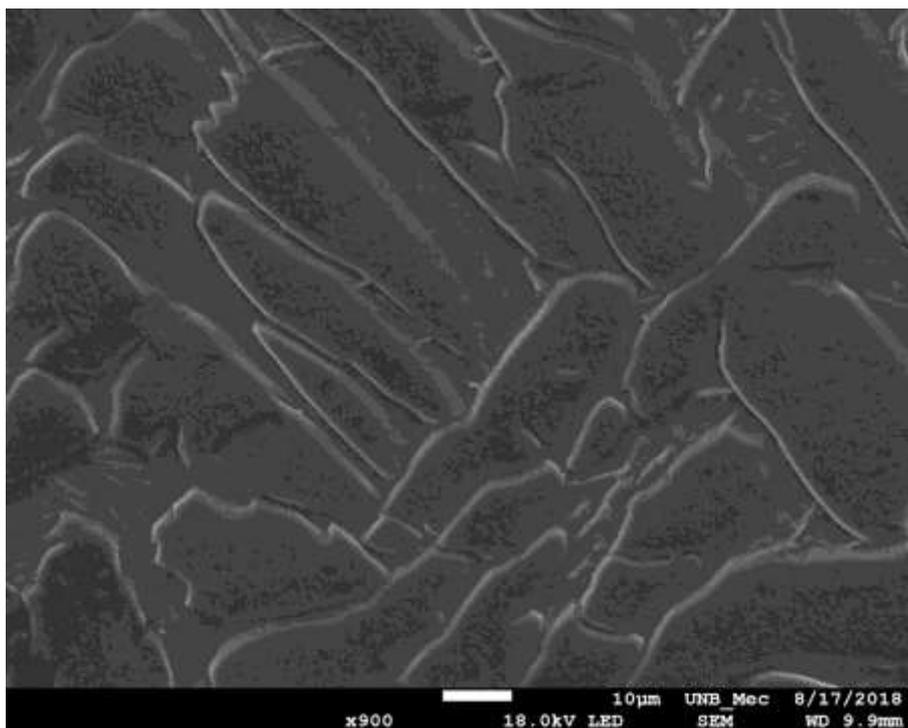


Figura 75. Microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-12Cr, apresentando grãos colunares de α e matriz β .

A Tabela 11 apresenta os valores encontrados na análise de espectroscopia de energia dispersiva – EDS, enquanto a Figura 76 apresenta o espectro da referida liga.

Tabela 11. Tabela composicional da análise de EDS na superfície do substrato da liga Ti12Cr.

Elemento Químico	% em Peso
Ti	88,72 ± 1,97
Cr	11,28 ± 1,96

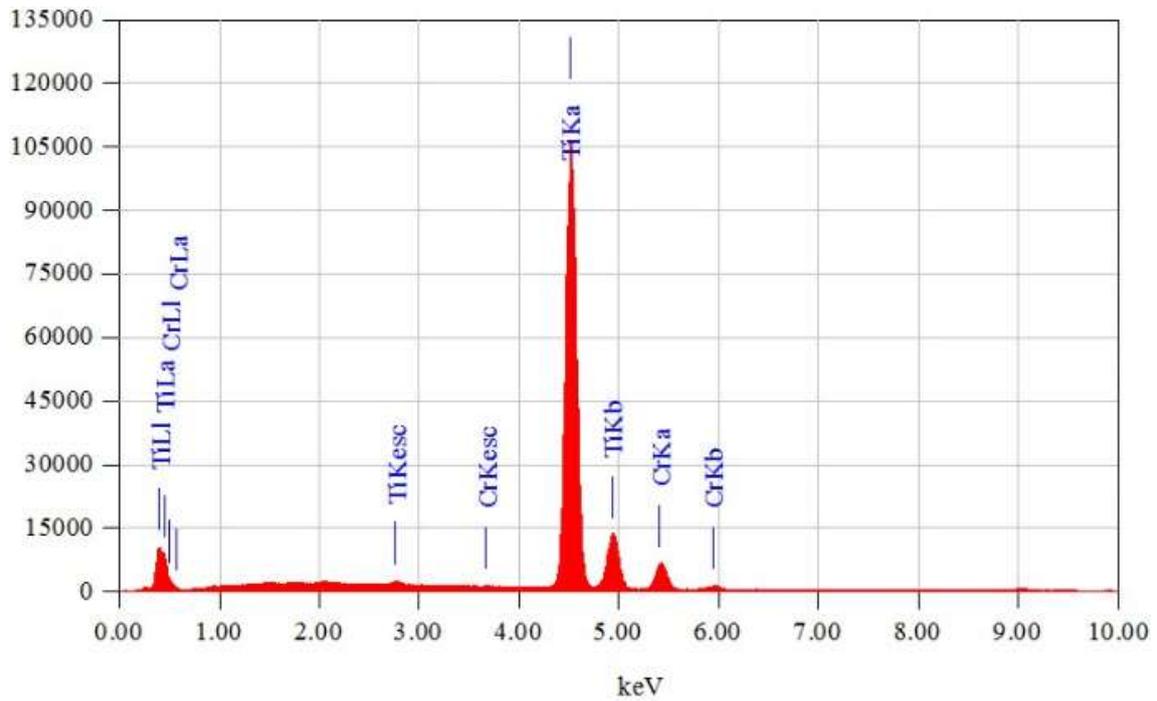


Figura76. Espectro de EDS da liga de titânio Ti-12Cr.

O mapeamento de elementos presentes na liga Ti12Cr obtidos por EDS é apresentado na Figura 77, onde é possível observar a menor afinidade da fase α pelo elemento Cr em comparação com a fase β .

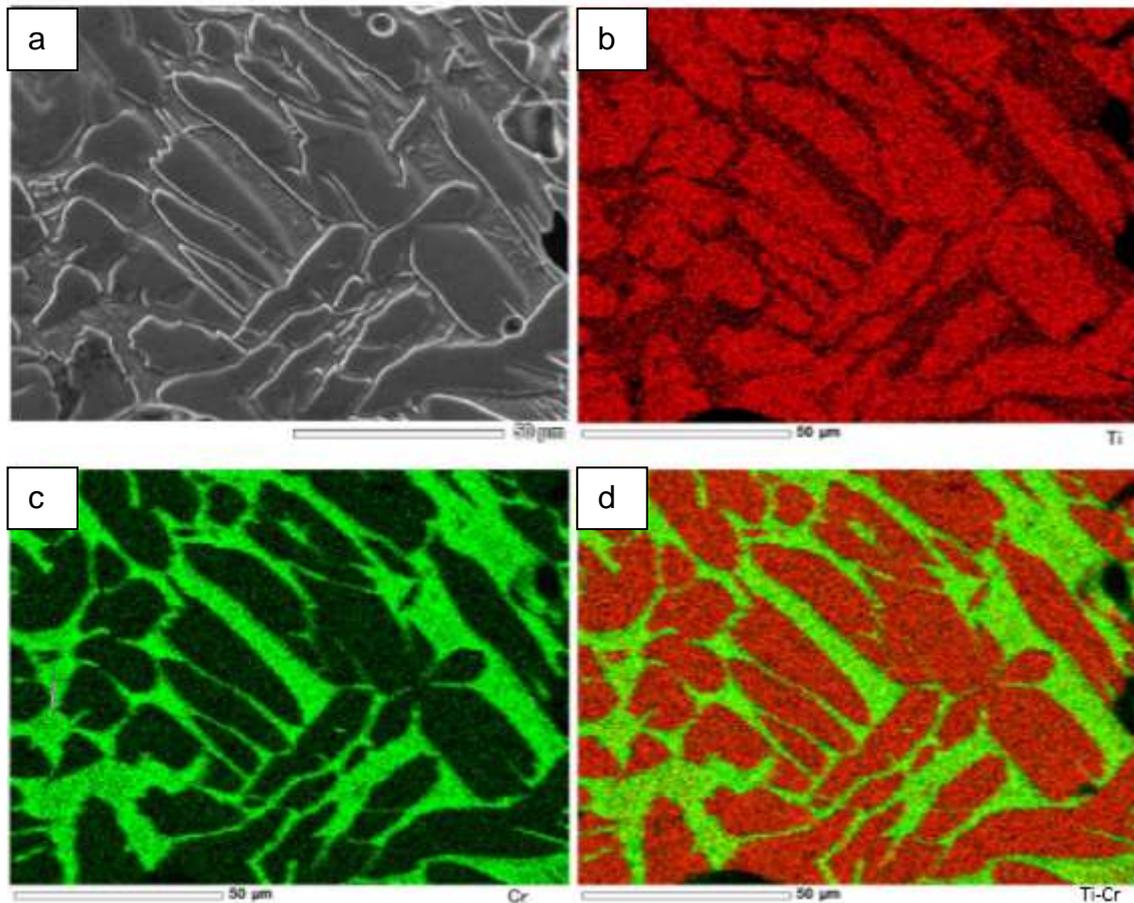


Figura 77. Distribuição dos elementos Ti e Cr obtido por EDS para a liga Ti12Cr, complementado pelo mapeamento EDS do titânio (b), do cromo (c) e da liga Ti12Cr (d).

A análise da Figura 77(a) permite observar grãos alongados da fase alfa na matriz beta. A Figura 77(b) apresenta o mapeamento EDS do elemento titânio, observando-se grãos com concentração mais elevada de titânio na fase alfa (áreas vermelhas) e regiões intergranulares ricas em cromo (áreas escuras). Visando complementar a análise, foram efetuados mapeamentos EDS do cromo (áreas verdes da Figura 77(c)) e a montagem final de ambos os espectros, mostrando áreas vermelhas (ricas em titânio) e verdes (ricas em cromo) no substrato da liga Ti12Cr (Figura 77(d)). Sendo o Cr um elemento estabilizador da fase β , diminuindo a temperatura de transformação β -transus, o mesmo concentra-se preferencialmente nesta fase.

6.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

A Figura 78 ilustra a análise por difratometria de raios X da liga ternária (Ti-22Nb-6Zr) antes do recobrimento, isto é do substrato SBTNZ. Os difratogramas mostram a presença da fase α -Ti e da fase β -Ti. Quando comparados os picos com o do Ti puro observa-se um deslocamento dos mesmos para um ângulo menor.

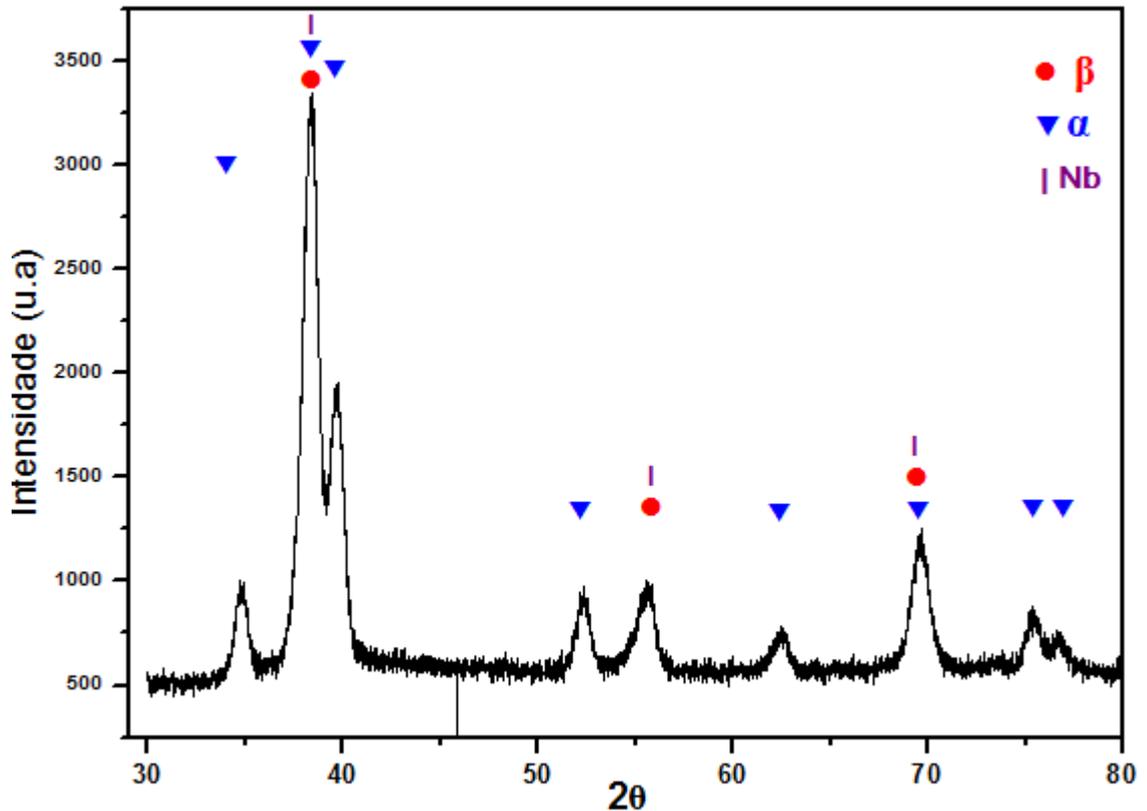


Figura 78. Padrão de difração de raios-X da liga Ti22Nb6Zr.

A Figura 79 ilustra a análise por difratometria de raios X do substrato da liga binária Ti12Cr (SBTC). Os difratogramas mostram a presença da fase α -Ti e da fase β -Ti. No entanto, quando comparados os picos com o do Ti puro observa-se um pequeno deslocamento dos mesmos para um ângulo maior. Ao nível de resolução do difratômetro utilizado, não foram identificados picos correspondentes aos compostos intermetálicos (TiCr_2 e Ti_2Cr) ao nível de resolução do equipamento usado.

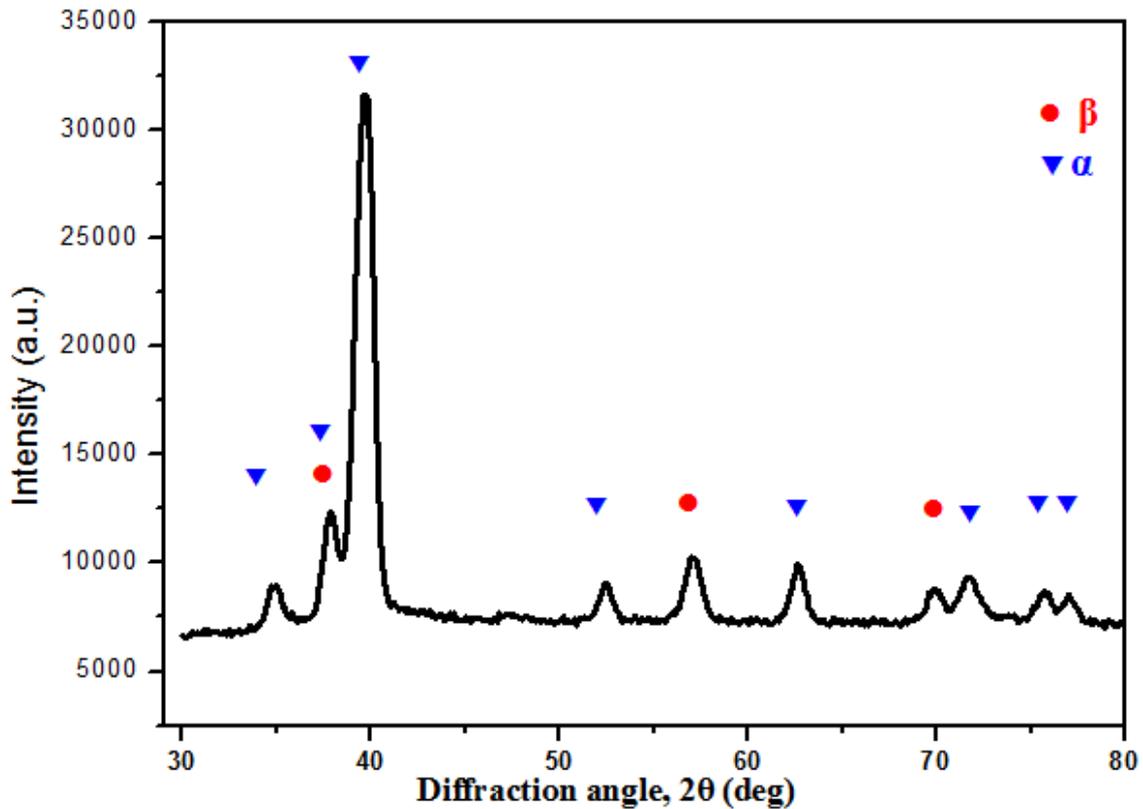


Figura 79. Padrão de difração de raios-X da liga Ti12Cr.

6.3 ESPESSURA DO REVESTIMENTO DE DLC SOBRE AS LIGASTI-22NB-6ZR E TI-12CR

A Figura 80 ilustra uma amostra revestida da liga Ti-22Nb-6Zr que foi preparada através de uma calota geometricamente incompleta produzida lateralmente à amostra para expor seccionalmente o revestimento. A área mais clara no topo da imagem mostra a superfície do revestimento mais espesso (amostra TNZ4) vista em perspectiva que pode ser percebida pela mudança de foco (Figura 80 a e b). A área com superfície ondulada representa o material base de substrato. Observa-se que além da diferença de tonalidade observada nas imagens, também há diferença de textura entre o material de substrato da cratera de desgaste e o filme (Figura 81). O substrato por ser um material mais dúctil apresenta um aspecto mais rugoso na cratera enquanto que a secção do revestimento apresenta um desgaste mais fino e regular.

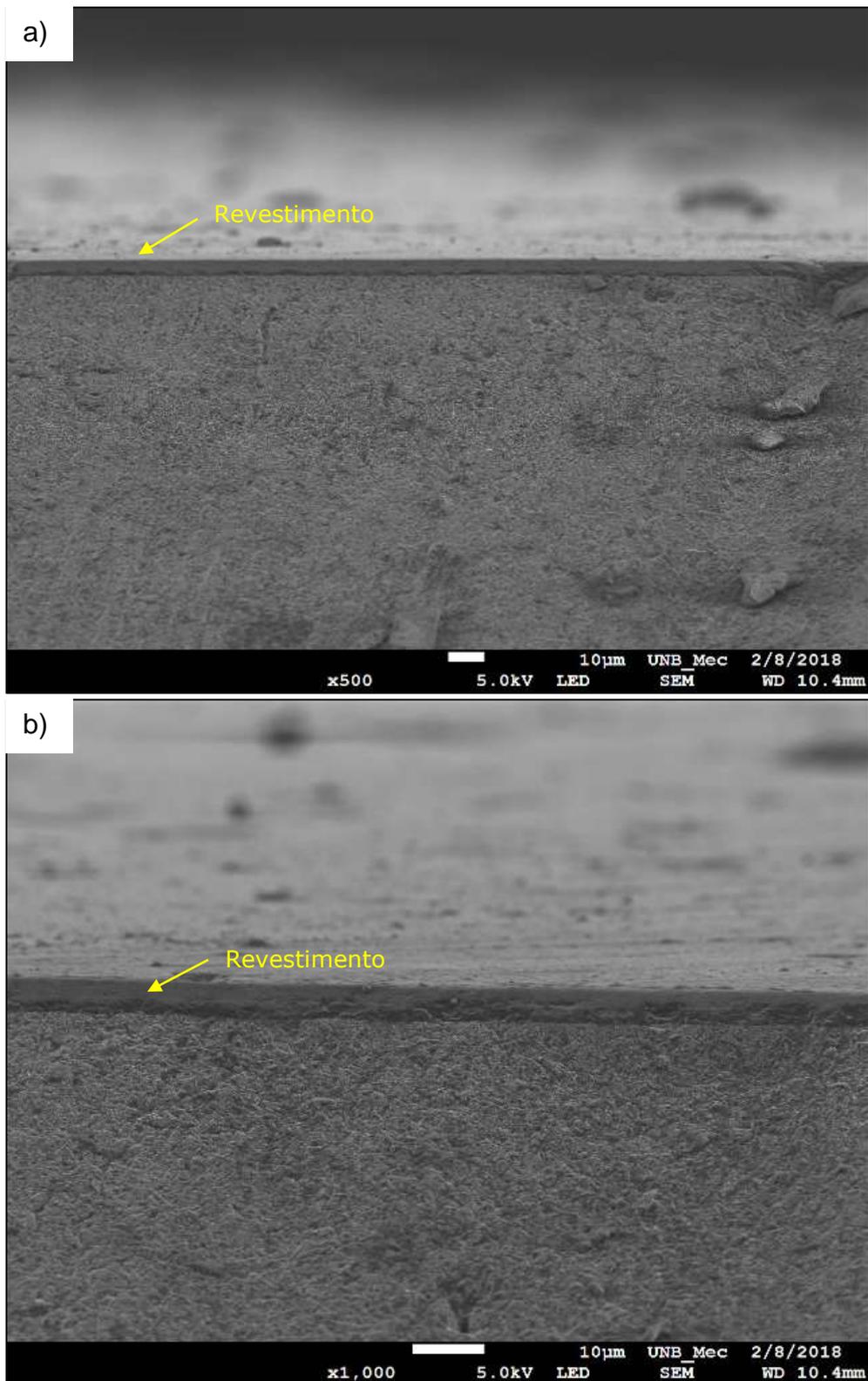


Figura 80. Determinação da espessura do revestimento sobre a liga Ti-22Nb-6Zr (amostra TNZ4) através de uma cratera geometricamente incompleta apresentando: a) Visão geral da cratera de desgaste + revestimento – 500X b) imagem ampliada do revestimento + substrato – 1000x

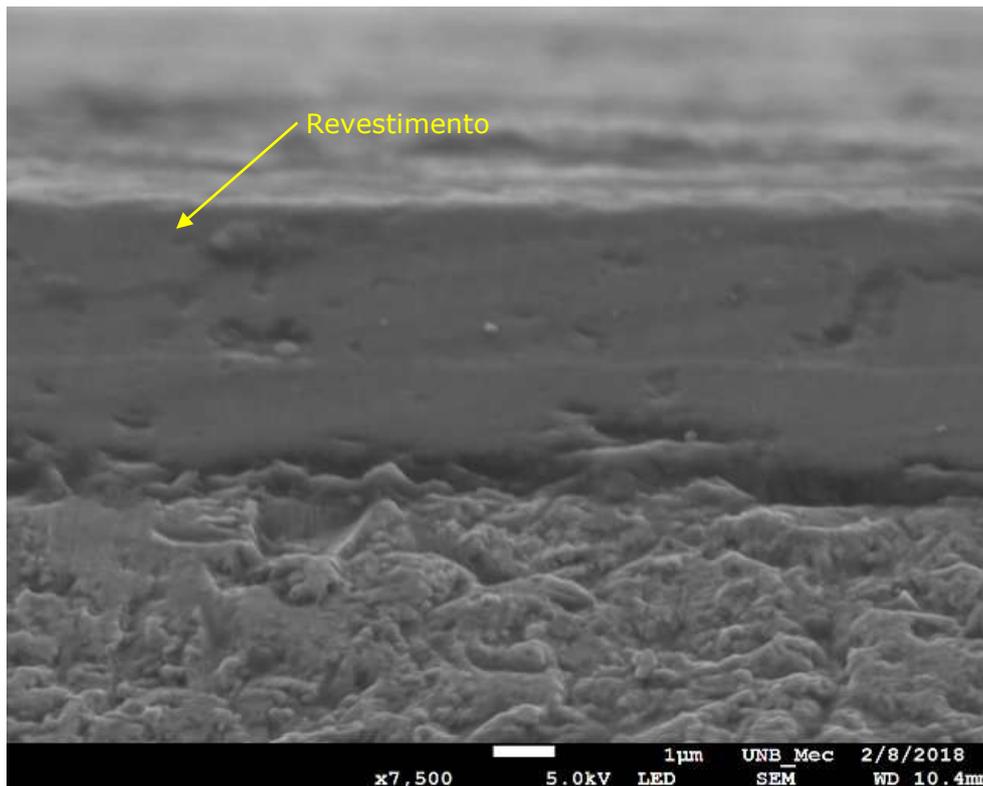


Figura 81. Imagem localizada do revestimento + substrato -7500X. Média da espessura medida do revestimento: $4,23 \pm 0,08 \mu\text{m}$.

O procedimento acima descrito foi realizado para ambas as ligas nas diferentes condições de tratamento. É possível observar a uniformidade das camadas de revestimento. A Figura 82 apresenta as imagens para o revestimento produzido sobre a liga Ti-22Nb-6Zr em uma condição de tratamento diferente (amostra TNZ1) ao da Figura 80 e Figura 81. Já a mesma condição de tratamento da Figura 80 é apresentado na Figura 83, porém para a liga Ti-12 Cr (amostra TC4). A Figura 85 apresenta a imagem do corte transversal da amostra TC1.

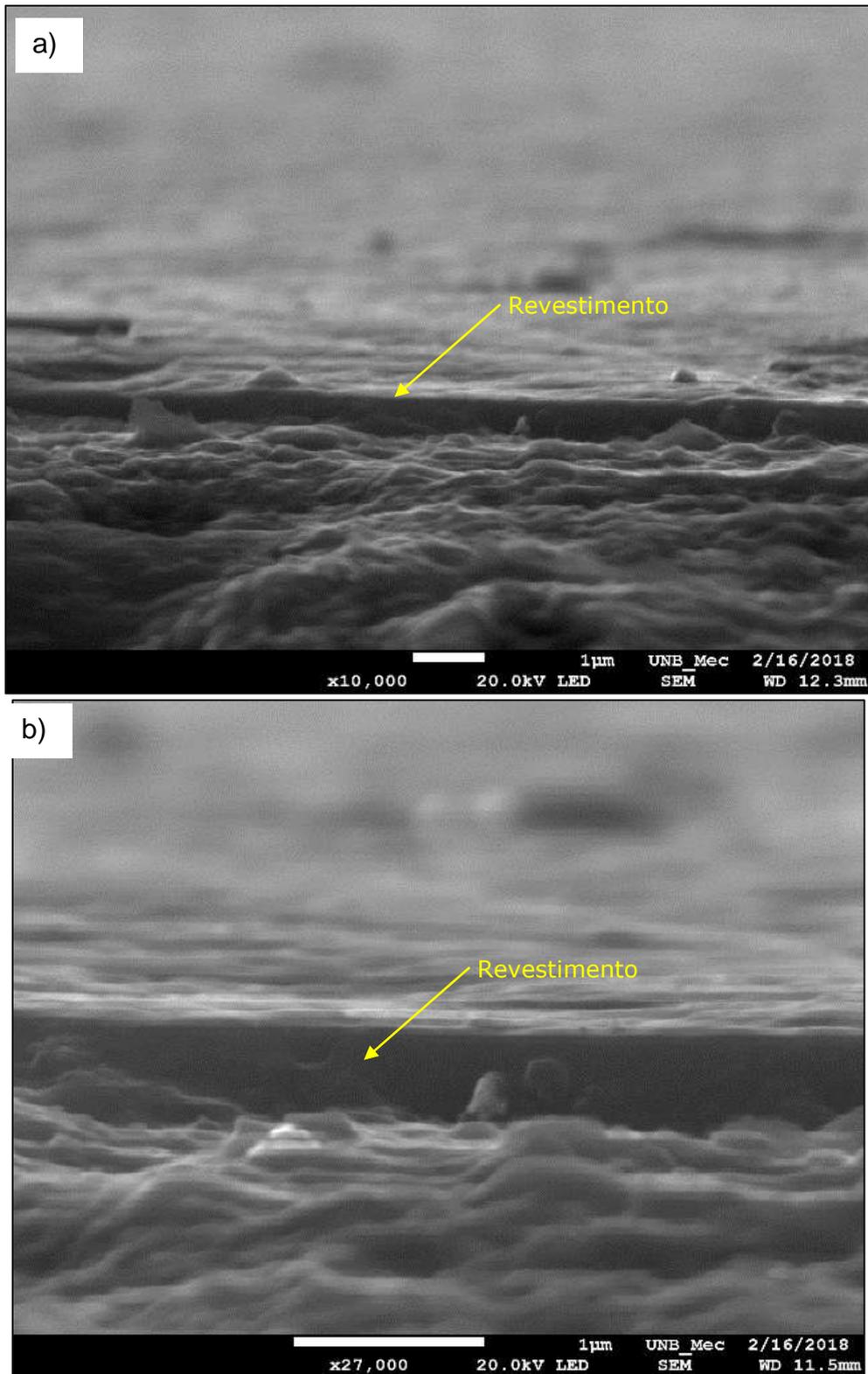


Figura 82. Determinação da espessura do revestimento sobre a liga Ti-22Nb-6Zr (amostra TNZ1) através de uma cratera geometricamente incompleta: a) Visão geral da cratera de desgaste + revestimento; b) imagem localizada do revestimento + substrato. Média da espessura medida do revestimento: $0,487 \pm 0,06 \mu\text{m}$.

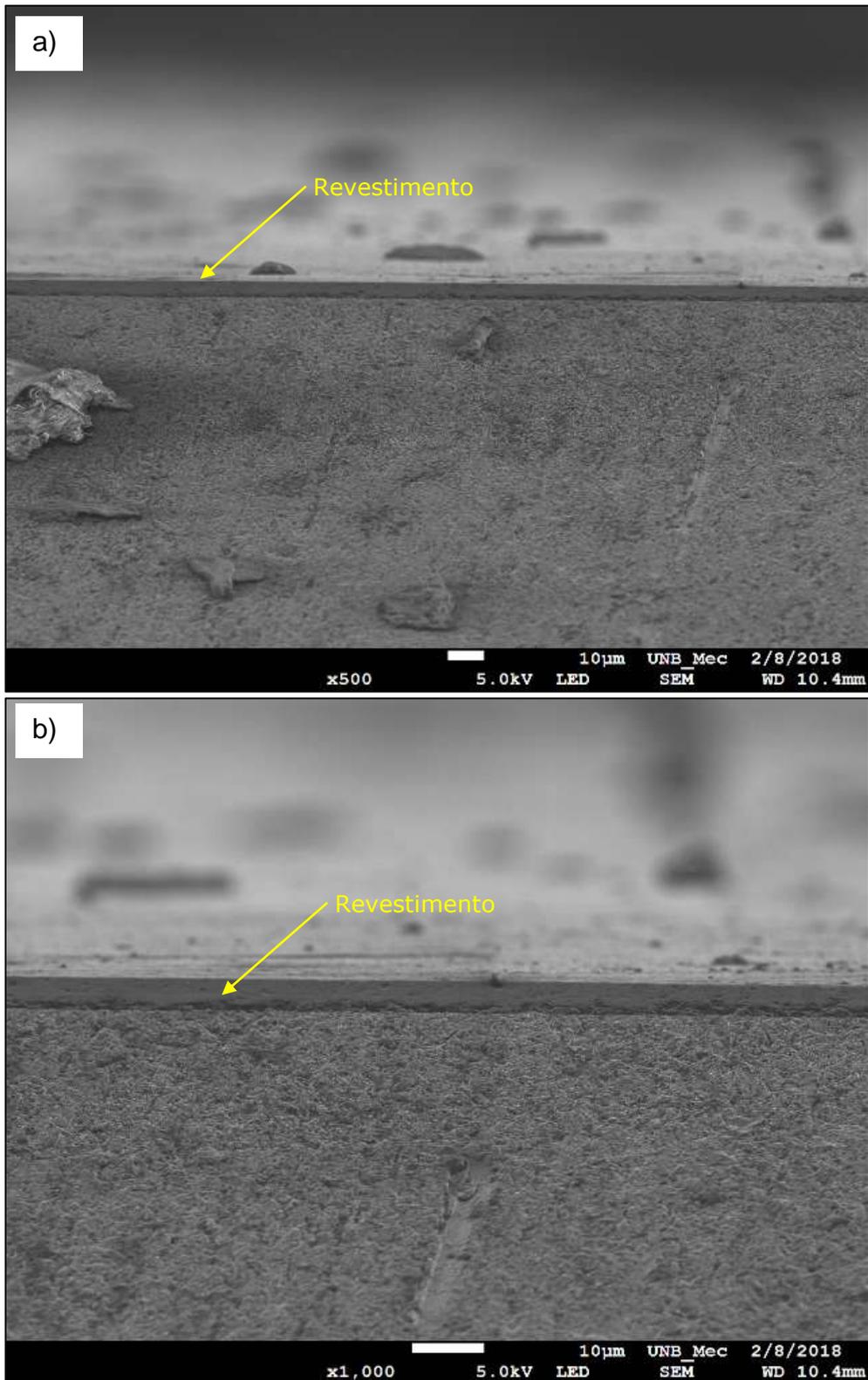


Figura 83. Determinação da espessura do revestimento sobre a liga Ti-12Cr (amostra TC4) através de uma cratera geometricamente incompleta: a) e b) Visão geral da cratera de desgaste + revestimento.

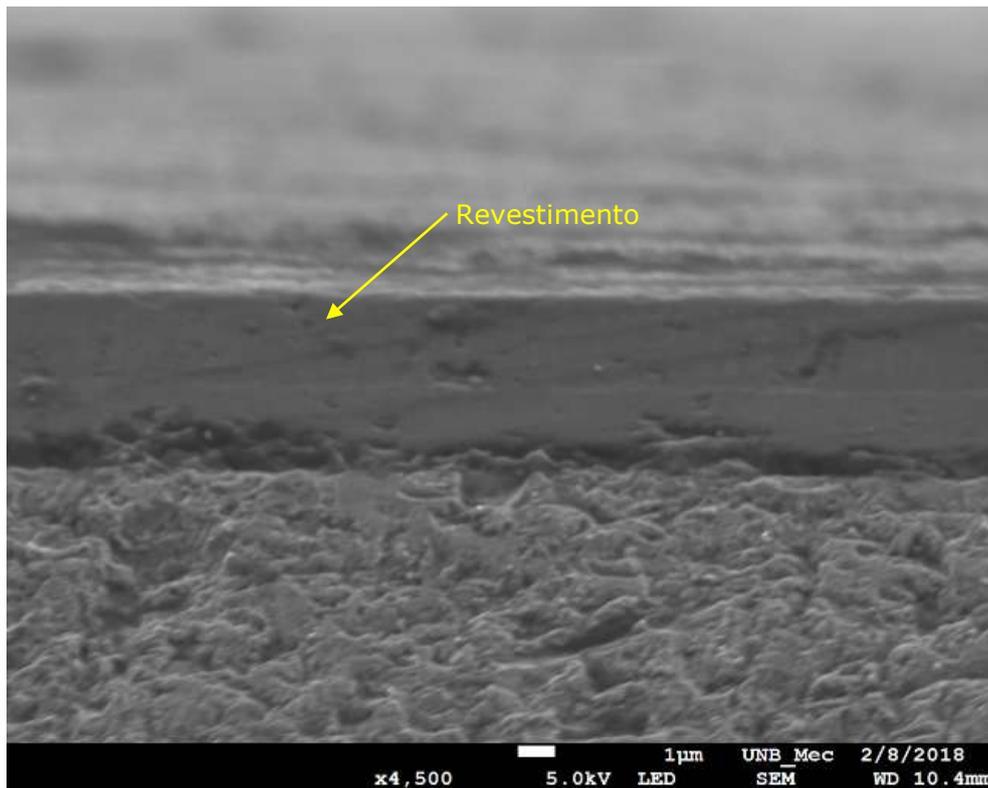


Figura 84. Determinação da espessura do revestimento sobre a liga Ti-12Cr (amostra TC4) através de uma cratera geometricamente incompleta: Imagem localizada do revestimento + substrato. Média da espessura do revestimento: $4,23 \pm 0,09 \mu\text{m}$.

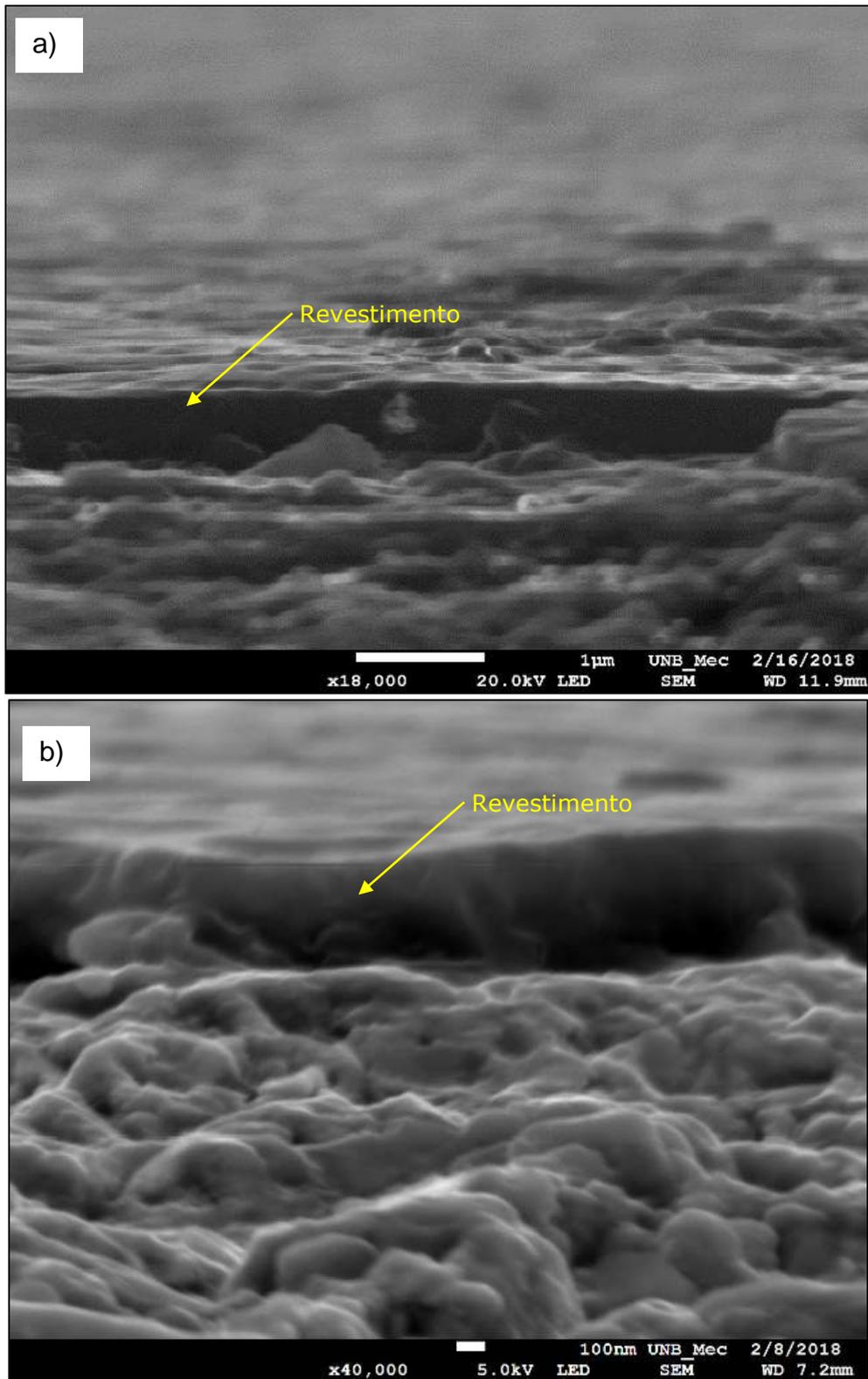


Figura 85. Determinação da espessura do revestimento sobre a liga Ti-12Cr (amostra TC1) através de uma cratera geometricamente incompleta: a) Visão geral da cratera de desgaste + revestimento; b) imagem localizada do revestimento + substrato. Média da espessura medida do revestimento: $0,487 \pm 0,05 \mu\text{m}$.

Baseado em uma série de micrografias obtidas em MEV de diferentes locais e aumentos, foi possível obter o valor da espessura das camadas de revestimentos. Os resultados estão descritos na legenda de cada figura (Figura 80 à Figura 85). As medidas foram efetuadas no *software* do próprio MEV bem como no *Image J*. Os valores da espessura dos revestimentos foram utilizados para o cálculo dos coeficientes de desgaste das amostras revestidas nos diferentes métodos utilizados.

6.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

As análises por espectroscopia Raman foram conduzidas em corpos de prova sem recobrimento e recobertos com o filme DLC nas diferentes condições de deposição, com um comprimento de onda do laser de 532 nm. Por razões de revelação, uma ampla faixa de dispersão Raman assimétrica foi observada entre 400 e 1800 cm^{-1} , representando a característica típica do filme DLC (He et al., 2015; Wang et al., 2017).

A Figura 86 apresenta a visão geral do espectro Raman do substrato com Filme DLC (amostra TC1) e do Substrato sem Recobrimento (amostra SBTC). O substrato sem recobrimento, como esperado, não apresenta nenhuma banda (Figura 86). Uma vez que o substrato é um material não orgânico, a análise Raman não resultará sinal nessas superfícies (Chouldhury et al., 2016). Habibi et al. (2017) ao realizar espectro Raman em substrato de Ni argumentam que o espectro de Raman com sinais claros não pode ser detectado para essa amostra devido aos sinais de fotoluminescência muito fortes. Já para o substrato com depósito de filme de DLC, o espectro apresenta bandas largas podendo corresponder às bandas D e G do grafite que, para um filme DLC, é esperado devido ao alto grau de desordem cristalográfica típicos de filmes carbonosos amorfos (Lobo et al., 2005).

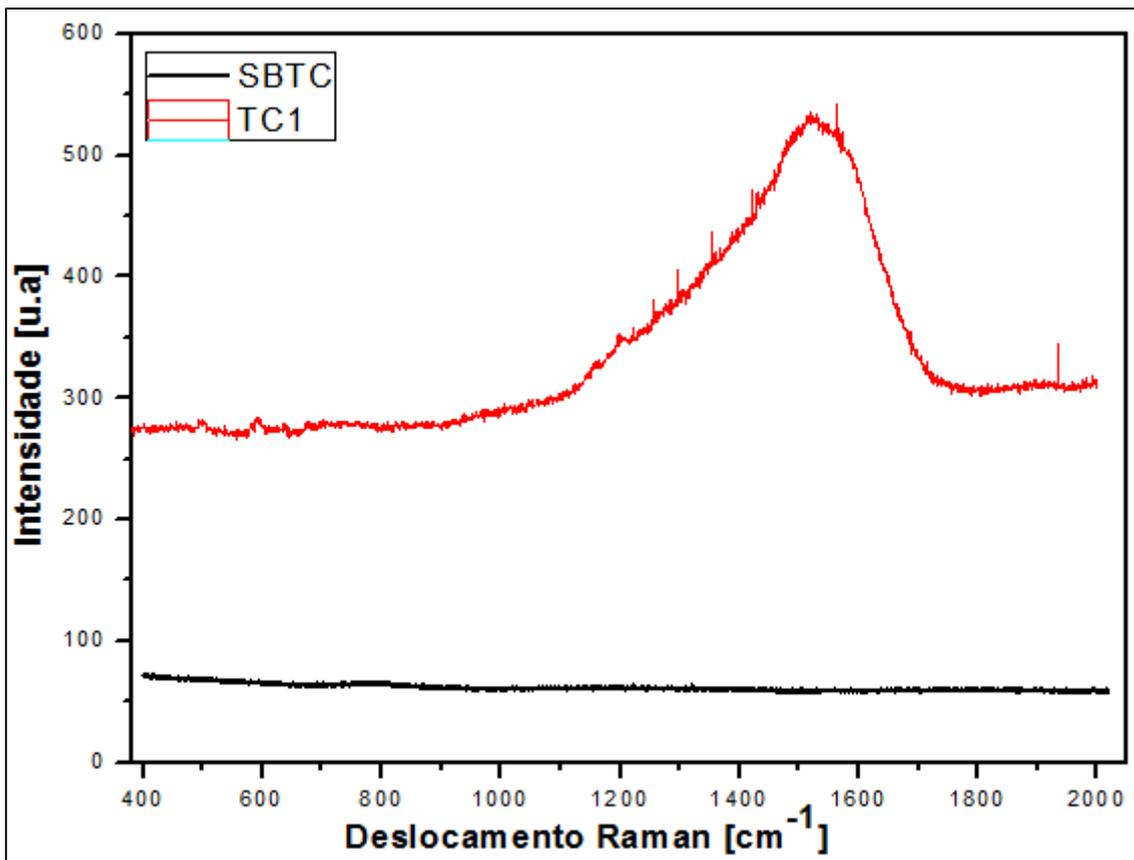


Figura 86. Visão geral do espectro Raman do substrato com Filme DLC (amostra TC1) e do Substrato sem Recobrimento (amostra SBTC).

As bandas D e G são obtidas por deconvolução Gaussiana, o que possibilita a determinação da localização das bandas, a largura da banda G à meia altura (FWHM (G)) e a determinação das intensidades I_D e I_G . Para o presente trabalho o espectro pôde ser deconvoluído utilizando-se duas componentes Gaussianas. O espectro Raman foi determinado por “Gaussian fitting” na região de 850 – 1800 cm^{-1} .

A Figura 87 apresenta a deconvolução das bandas D e G do espectro da condição TC1 apresentado na Figura 86 utilizando linhas Gaussianas para ambas. Com isso foi determinada a região central de cada banda (centro da banda) e a intensidade integrada da banda (área). Também, pode-se determinar a relação I_D/I_G , a qual mostra a razão entre as intensidades integradas das bandas D e G, respectivamente. Esse procedimento foi realizado para todas as condições de recobrimento dos substratos com DLC (Figura 87 à Figura 90).

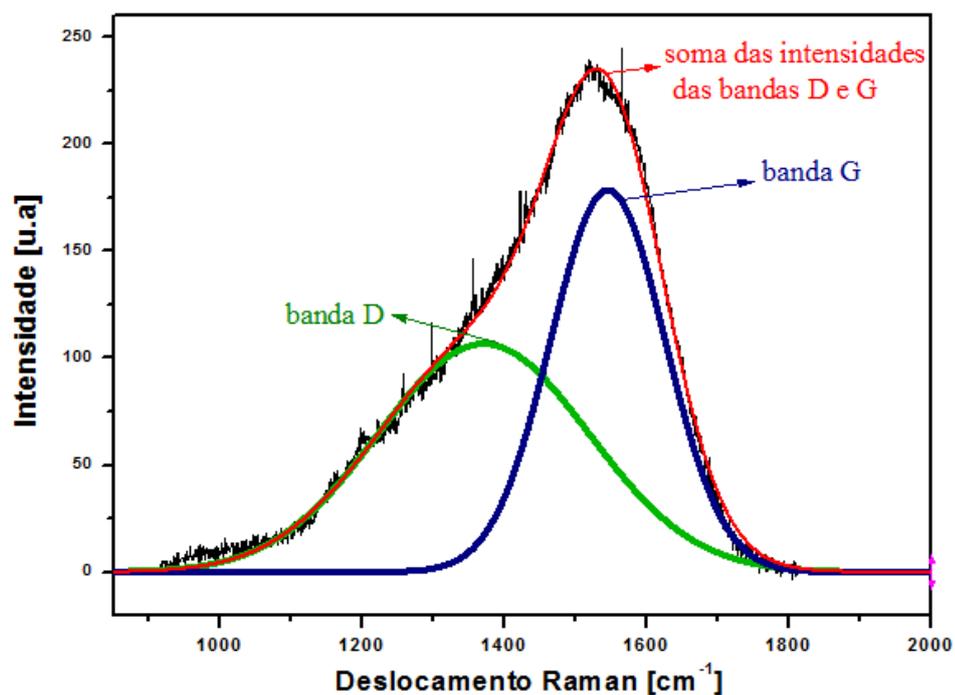


Figura 87. Espectro Raman – deconvolução por linhas Gaussianas da amostra TC1.

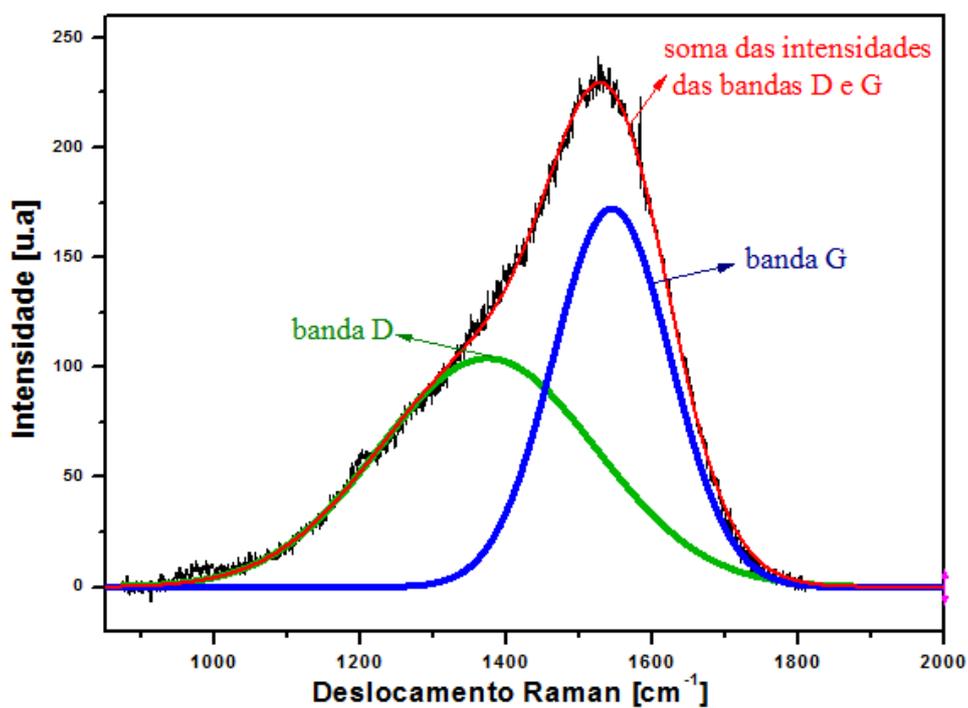


Figura 88. Espectro Raman – deconvolução por linhas Gaussianas da amostra TNZ1.

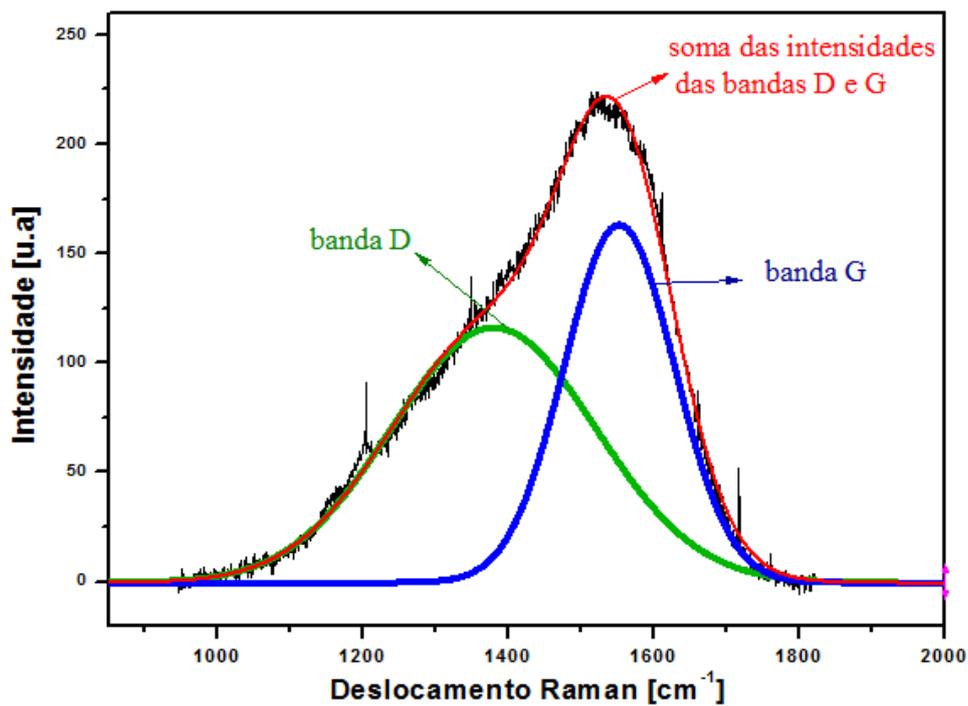


Figura 89. Espectro Raman – deconvolução por linhas Gaussianas da amostra TC4.

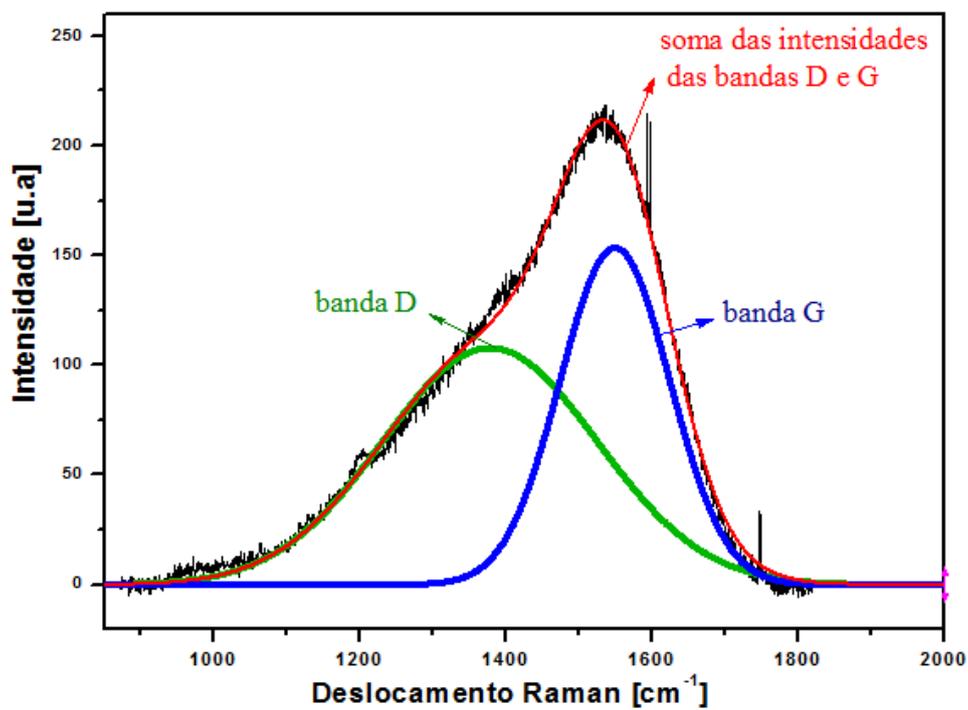


Figura 90. Espectro Raman – deconvolução por linhas Gaussianas da amostra TNZ4.

O espectro Raman apresentou duas bandas características (D e G) indicando a formação da fase DLC (Lião et al., 2016; Modabberasl et al., 2015; Wang et al., 2017, He et al., 2015)

Nos espectros Raman do DLC, a banda D é atribuída à deformação de anéis aromáticos desordenados na fase gráfica. Sua aparição indica que se trata de um filme amorfo (Oliveira et al., 2003), ou seja, está relacionada com cristalites de grafite desordenados ou finos, correspondendo a “respiração” dos sítios sp² somente para os anéis aromáticos. A banda G é atribuída às ligações C=C (grafite cristalino) localizados em sítios de carbono com hibridização sp² está relacionado com o modo de alongamento de todos os pares de átomos de carbono sp² em ambos os anéis e cadeias. É comum definir bandas D e G no espectro Raman de materiais à base de carbono (Falcade et al., 2012), assim os valores de posição das bandas D e G, a largura à meia altura (FWHM (G)) e a razão das intensidades I_D/I_G são mostradas na Tabela 12. (Modabberasl et al., 2015; Habibi et al., 2015; He et al., 2015; Falcade et al., 2012).

Tabela 12. Posição das bandas D e G e razão de intensidade das bandas.

Corpo de prova	Ajuste	<u>Banda D</u> Posição [cm⁻¹]	<u>Banda G</u> Posição [cm⁻¹]	<u>FWHM</u> (G) [cm⁻¹]	<u>Relação</u> I_D/I_G
TC1	Gauss	1371,83	1545,47	160,67	1,06
TC4	Gauss	1380,42	1552,20	151,81	1,35
TNZ1	Gauss	1371,10	1544,24	160,51	1,01
TNZ4	Gauss	1383,59	1550,35	149,46	1,37

Conforme descrito na Tabela 12 e através da deconvolução do espectro Raman, é possível observar a presença da banda D centrada em 1371 cm⁻¹ para as condições de tratamento TC1 e TNZ1 e em 1380 cm⁻¹ para as condições de tratamento (TC4 e TNZ4). Isso indica o modo de respiração dos

carbonos sp² apenas em anéis aromáticos. A presença da banda G é observada centrada em 1544 cm⁻¹ (condições TC1 e TNZ1) e 1550 cm⁻¹ (condições TC4 e TNZ4); indicando a vibração de alongamento dos pares de carbono sp² em correntes e em anéis aromáticos, característica dos materiais semelhante a grafite devido ao modo vibracional E_{2g} simétrico em materiais de grafite (Wang et al., 2017)(He et al., 2015) (Hatem et al., 2017).

Assim, a análise do espectro Raman vem caracterizando o filme como sendo **carbono do tipo diamante(DLC)**, por ambas bandas típicas para os filmes do tipo DLC. Portanto, sugere que a estrutura desse filme foi composta por carbono misto sp² e sp³, características dos materiais DLC. A posição de centralização das bandas encontra-se em bom acordo com outras análises de filmes DLC por Raman. Em relação à banda D, Hatem et al. (2017) obteve em seus resultados a banda em 1373 e 1376 cm⁻¹; Falcade et al. (2012) mediu 1328 e 1347 cm⁻¹; He et al. (2015) mostra uma variação entre 1359 e 1377 cm⁻¹. Já em relação à banda G, a posição da banda foi encontrada em 1542 e 1549 cm⁻¹ (Hatem et al., 2017); 1593 e 1598 cm⁻¹ (Falcade et al., 2012); variação entre 1543 e 1554 (He et al., 2015).

Na análise dos dados encontrados nesse trabalho (Tabela 12), observa-se que ao analisar as amostras com a mesma espessura de revestimento, ou seja, TC1 com TNZ1 e TC4 com TNZ4, os resultados estão próximos, com pequenas variações típicas de análises experimentais, indicando que a mudança na composição da liga de titânio não resultou em variação das análises Raman. A posição da banda G mostra mínima variação com a mudança da liga, existindo um comportamento conservador na proporção de hibridizações sp² e sp³. Observou-se também que não houve diferença significativa na relação ID/IG das amostras com a mesma espessura de revestimento, o que significa que não houve alterações significativas estruturais. Ressalta-se que a produção e preparação do acabamento superficial das ligas foram iguais.

No entanto, quando os parâmetros Raman são comparados para os revestimentos DLC com diferentes espessuras, pode-se observar mudanças mais relevantes. Os valores de FWHM (G) e da posição da banda G medem a desordem do material, entretanto, FWHM(G) é principalmente sensível à

desordem estrutural, enquanto a posição da banda G é mais sensível à desordem topológica. Pode-se notar que ocorre uma diminuição dos valores de FWHM (G) para as amostras preparadas com maior espessura de revestimento (TNZ4 e TC4). Isto é uma evidência de que a desordem estrutural desses filmes é menor. Relação similar entre os valores de FWHM (G) e desordem foi relatado por Silva et al. (2016) e Kahn et al. (2010).

Quando a posição da banda G dos filmes é analisada, pode-se observar que a mesma aumenta para os revestimentos mais espessos (TNZ4 e TC4). Nota-se, também, nesses revestimentos um aumento na relação I_D/I_G quando comparados aos de menor espessura (TC1 e TNZ1), pode-se inferir que há uma ligeira tendência de aumento do tamanho dos aglomerados grafíticos nos filmes TNZ4 e TC4.

Leituras de espectroscopia Raman foram realizados em diferentes posições da mesma amostra, revelando resultados análogos, conforme pode ser visto - como exemplo - na Figura 91 para uma diferente posição da amostra TC1. Tais respostas foram possíveis devido a uniformidade estrutural dos revestimentos produzidos.

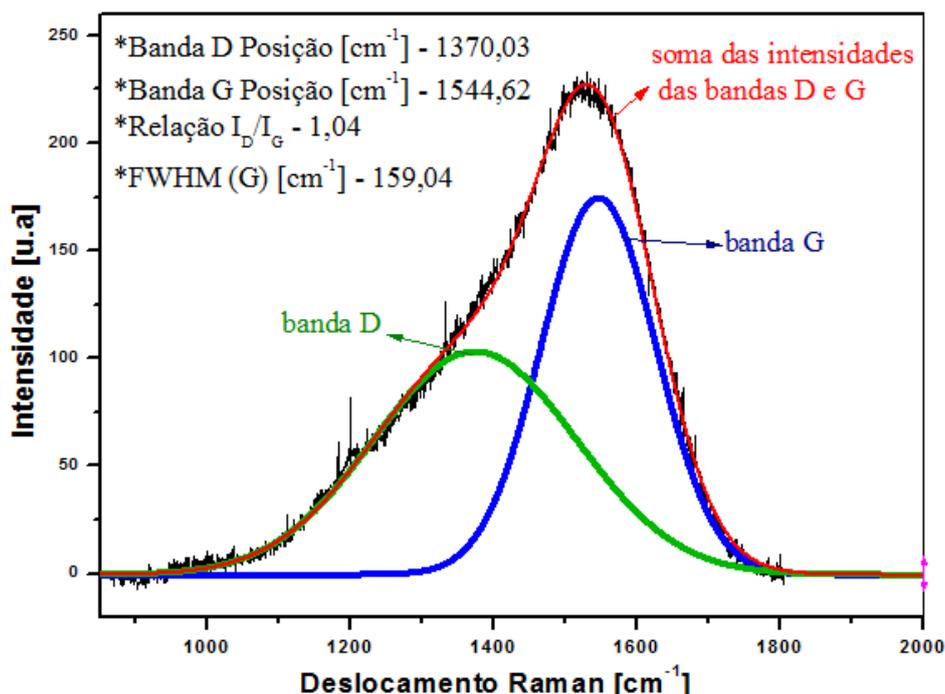


Figura 91. Espectro Raman – deconvolução por linhas Gaussianas da amostra TC1 em diferente posição.

6.5 MICRODUREZA VICKERS

Os valores da microdureza de topo para os substratos e para os revestimentos de DLC nas cargas de 50, 100, 200 e 300 gf aplicadas durante 10 s são apresentados na Figura 92.

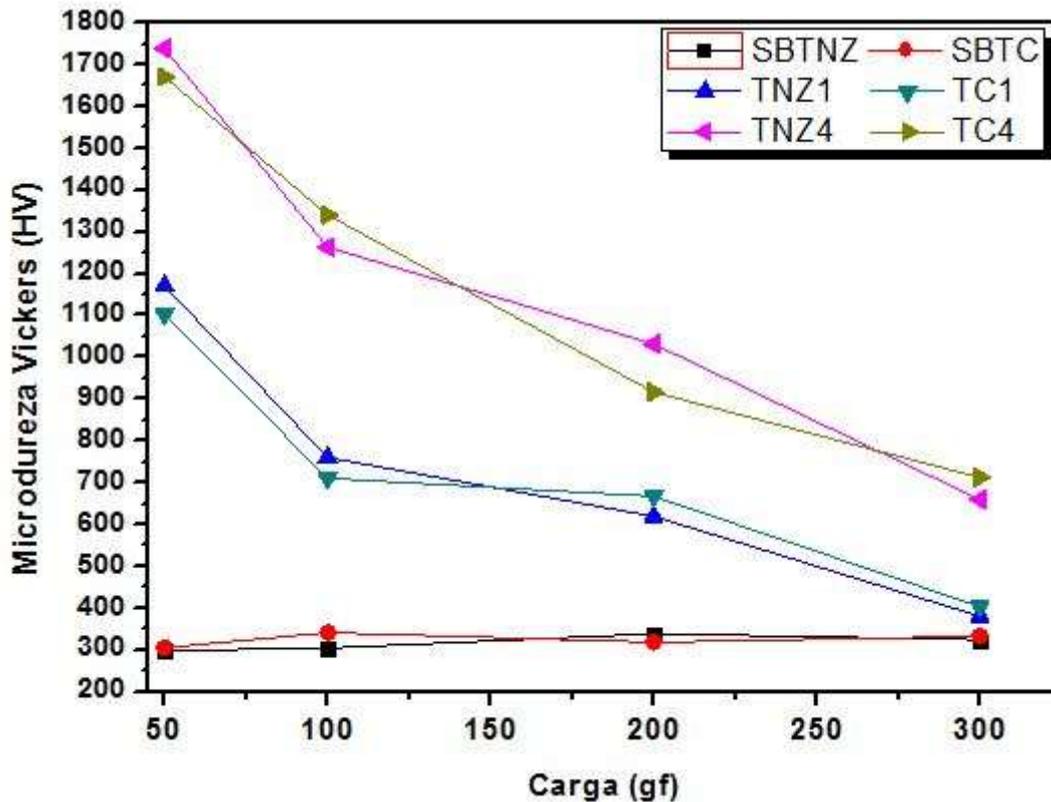


Figura 92. Microdureza Vickers perpendicularmente ao revestimento.

As amostras de substrato das ligas Ti-22Nb-6Zr e Ti-12Cr apresentaram uma microdureza de aproximadamente 324 e 332 HV, respectivamente, para todas as cargas aplicadas. Como esperado, pode-se verificar que as ligas sem revestimento possuem valores de microdureza abaixo de todas as amostras com revestimento analisadas, independentemente da espessura do recobrimento usado.

Nota-se no gráfico da Figura 92 uma tendência de diminuição da microdureza Vickers com o aumento da carga aplicada para as amostras recobertas. Esta diminuição pode ser associada com aumento da profundidade atingida pelo penetrador Vickers, de forma que quanto maior a carga aplicada maior é a influência do substrato na microdureza.

Nos ensaios com as cargas mais baixas, 50 e 100 gf, ou seja, onde se tem menor influência do substrato, é possível observar as maiores durezas obtidas para todos os revestimentos. Os revestimentos com maior espessura (TNZ4 e TC4) apresentam os maiores valores de microdureza de topo. Quando os mesmos são comparados aos revestimentos menos espessos (TNZ1 e TC1), os maiores valores podem estarem associados à influência do substrato, visto que os revestimentos (TNZ1 e TC1) são os mais finos, de tamanho nanométrico. Desta forma, neste caso, os valores da microdureza são fortemente influenciados pelo substrato.

6.6 ANÁLISE DA MORFOLOGIA SUPERFICIAL POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

A microscopia de força atômica (MFA) foi utilizada para a caracterização morfológica dos substratos das ligas de Ti-12Cr e Ti-22Nb-6Zrsem e com revestimento de DLC, sendo registradas imagens com uma área de 10 μm x 10 μm em cada superfície (Figura 93-Figura 98).

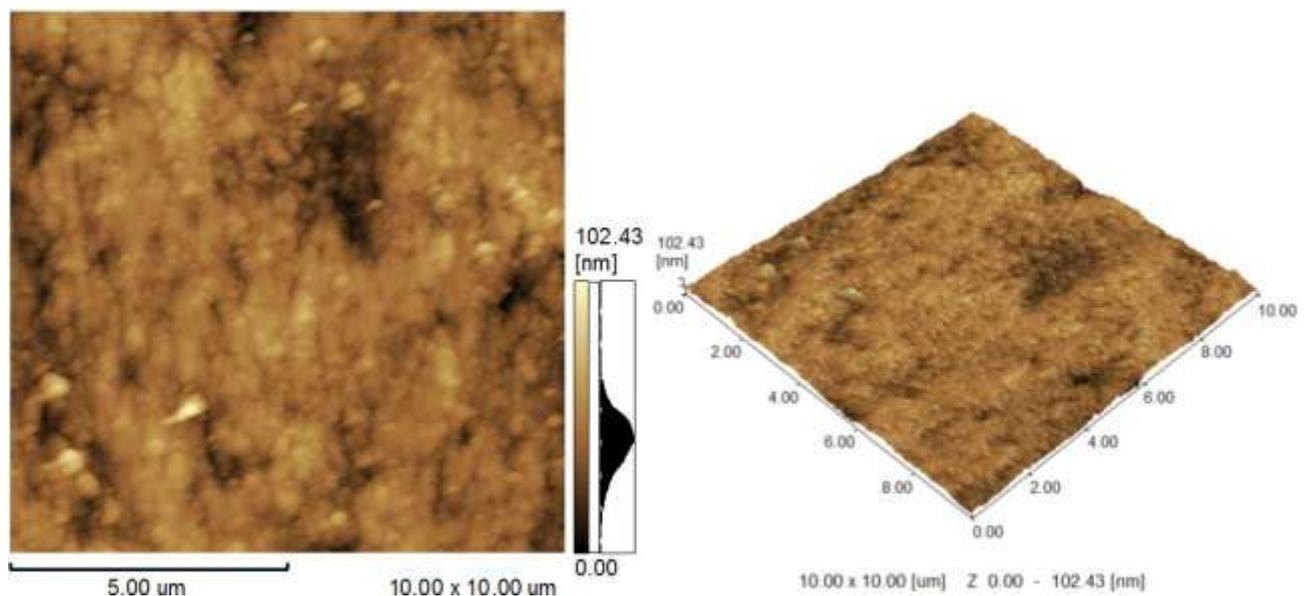


Figura 93. Imagens MFA da superfície da condição SBTNZ (10 μm x 10 μm), apresentando polimento mecânico regular e sem a presença de riscos.

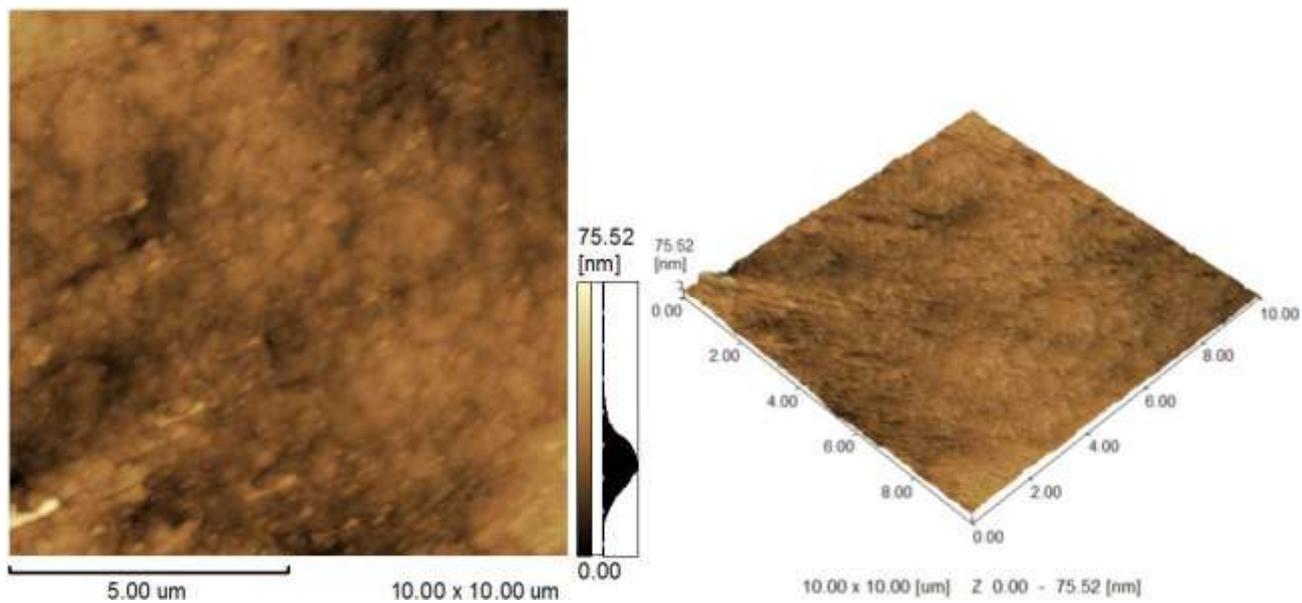


Figura 94. Imagens MFA da superfície da condição SBTC (10 μm x 10 μm), apresentando polimento mecânico regular e sem a presença de riscas.

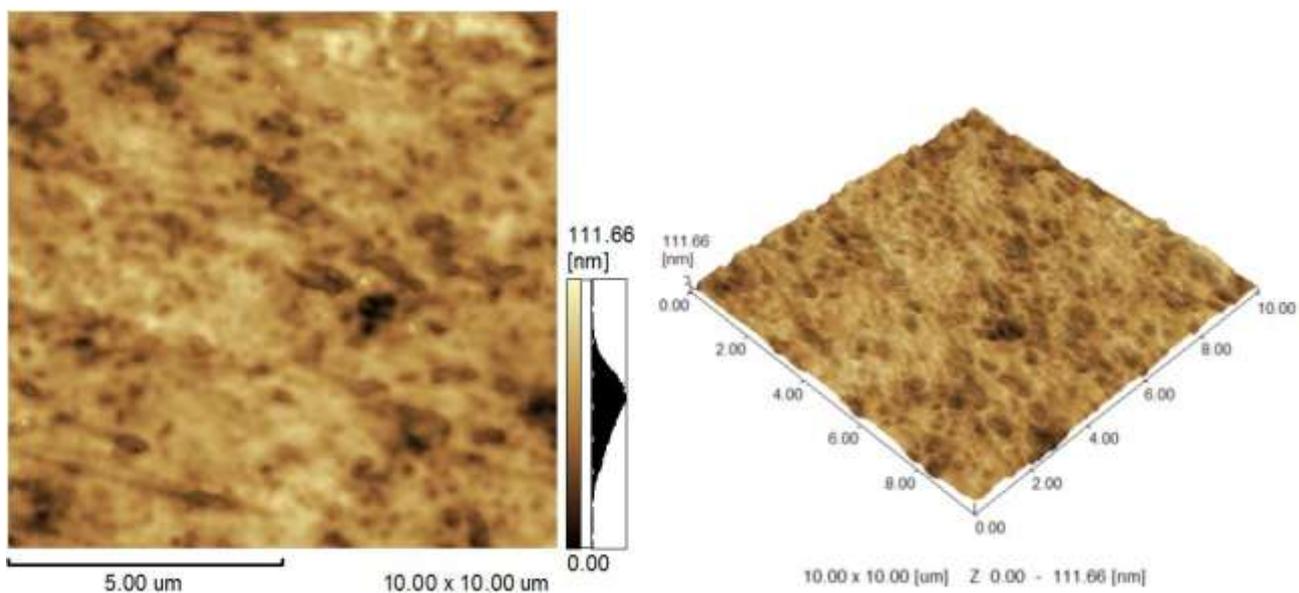


Figura 95. Imagens MFA da superfície da condição TNZ1 (10 μm x 10 μm), apresentando morfologia homogênea e livre de trincas.

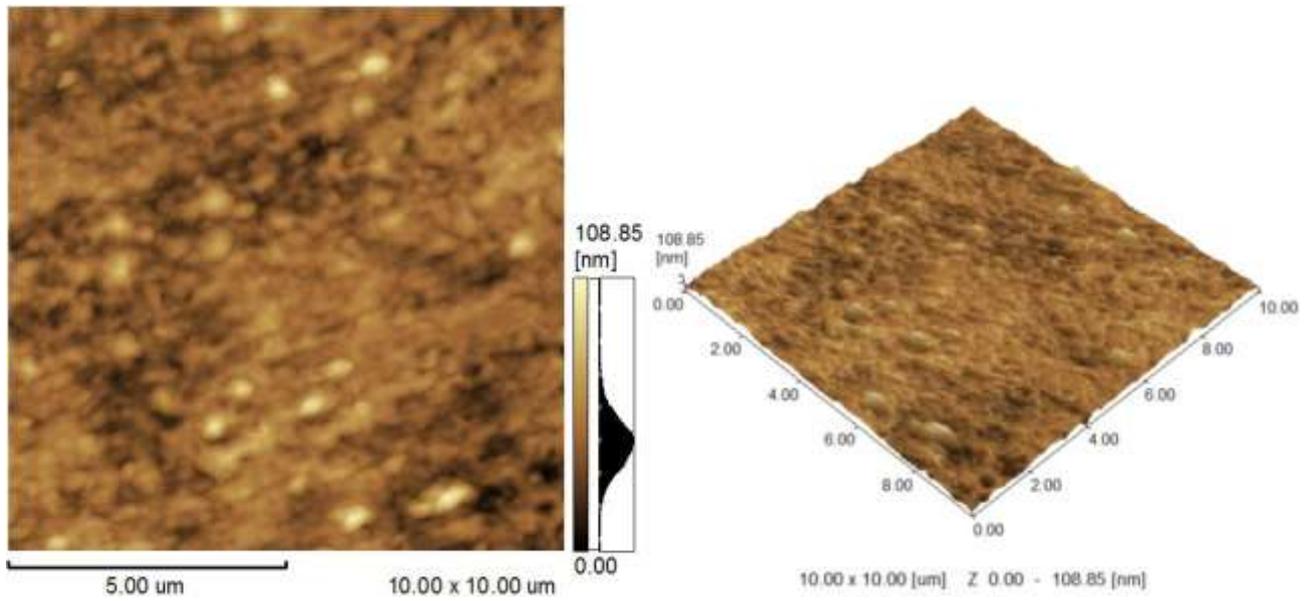


Figura 96. Imagens MFA da superfície da condição TC1 (10 μm x 10 μm), apresentando morfologia homogênea e livre de trincas.

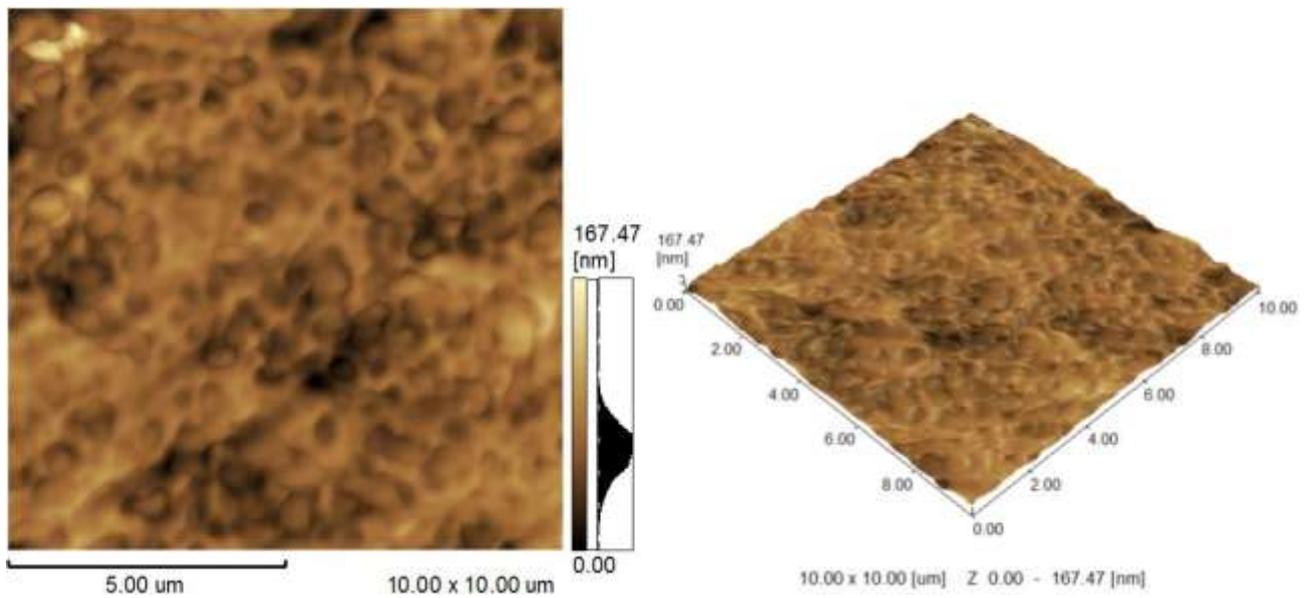


Figura 97. Imagens MFA da superfície da condição TNZ4 (10 μm x 10 μm), apresentando morfologia homogênea e livre de trincas.

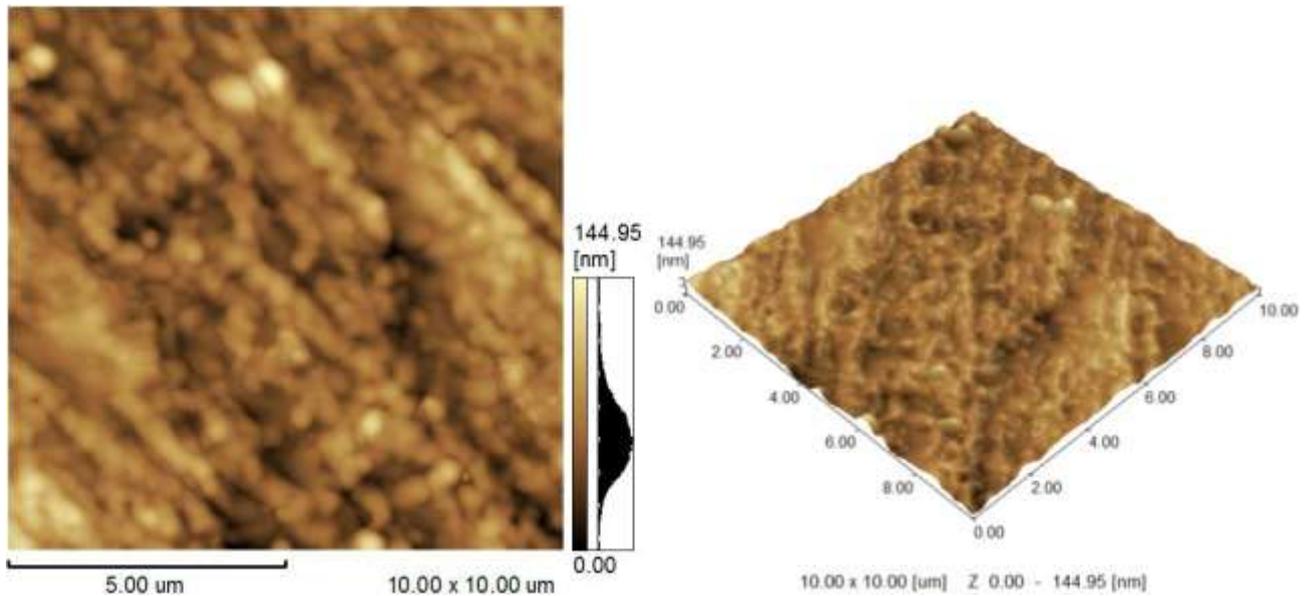


Figura 98. Imagens MFA da superfície da condição TC4 (10 µm x 10 µm), apresentando morfologia homogênea e livre de trincas.

A partir das imagens de microscopia de força atômica foi possível determinar a rugosidade superficial das amostras, conforme apresentado na Tabela 13.

Tabela 13. Valores de rugosidade para cada condição de amostra, através de MFA.

<i>Amostra</i>	<i>Ra - Rugosidade média (nm) / Desvio padrão</i>
<i>SBTNZ</i>	<i>11,43 ± 0,91</i>
<i>TNZ1</i>	<i>10,82 ± 0,22</i>
<i>TNZ4</i>	<i>17,58 ± 2,53</i>
<i>SBTC</i>	<i>14,04 ± 2,65</i>
<i>TC1</i>	<i>12,46 ± 1,80</i>
<i>TC4</i>	<i>16,04 ± 1,37</i>

Avaliando a Tabela 13, pode-se observar que a mudança do substrato ou da liga empregada não foi um fator de influência na rugosidade superficial, sendo que o substrato de ambas as ligas apresentam acabamento com grande similaridade. O filme DLC mostra-se também como um material nanoestruturado.

As análises dos substratos de ambas as ligas mostram que a superfície polida mecanicamente é relativamente regular, como mostrado na imagem MFA (Figura 93 e Figura 94). Observa-se que os substratos apresentaram baixa rugosidade superficial, Ra de 11,43 e 14,04 nm para a liga Ti-22Nb-6Zr e Ti-12Cr, respectivamente, conforme apresentado na Tabela 13. Assim, é possível ver que o polimento mecânico do substrato foi eficiente.

As Figura 95 e Figura 96 mostram imagens de MFA do revestimento de DLC para as condições de tratamento na espessura de 0,487 μm das duas ligas (TNZ1 e TC1), os quais apresentam uma morfologia homogênea, livre de trincas. O revestimento da amostra TNZ1 apresentou uma rugosidade de superfície Ra de 10,82 nm; a TC1 apresentou o valor 12,46 nm, conforme apresentado na Tabela 13. Desta forma, é possível observar que para ambas as condições de deposição o processo de recobrimento proporcionou uma rugosidade média superficial Ra no mesmo nível dos substratos.

As imagens de MFA para as condições de tratamento do revestimento DLC com espessura de 4,23 μm (TNZ4 e TC4) são ilustradas nas Figura 97 e Figura 98. Filmes depositados nessas circunstâncias exibem uma morfologia homogênea, livre de defeitos e trincas. Observa-se que a rugosidade média desses filmes foram similares à do substrato da respectiva liga, com Ra de 17,58 e 16,04 nm para TNZ4 e TC4, respectivamente. Assim, demonstra-se que foi obtido filmes DLC com ótimo acabamento superficial mesmo com um aumento da espessura. Em geral, rugosidades superficiais dos filmes DLC são dependentes da energia iônica do processo de deposição, dos materiais de substrato e da composição do filme (Silva et al., 2016).

6.7 DESGASTE MICRO ABRASIVO DAS LIGASTI-22NB-6ZR E TI-12CR COMO SUBSTRATOS E RECOBERTAS COM REVESTIMENTO DLC

6.7.1 Diâmetro das crateras de desgaste

Para análise do desgaste micro abrasivo das ligas de titânio como substrato e das mesmas recobertas com DLC, realizou-se as medidas das crateras de desgaste através de microscopia confocal a laser e por microscopia eletrônica de varredura.

Para cada calota de desgaste produzida, a determinação do diâmetro externo da mesma foi efetivada através da média de cinco diâmetros. Quatro diâmetros (d_1, d_2, d_3 e d_4) foram medidos em diferentes direções (Figura 99 a)); o quinto diâmetro (d_5) obtido através da inserção de um círculo pelo programa de análise do microscópio confocal, conforme exemplificado na Figura 99 b).

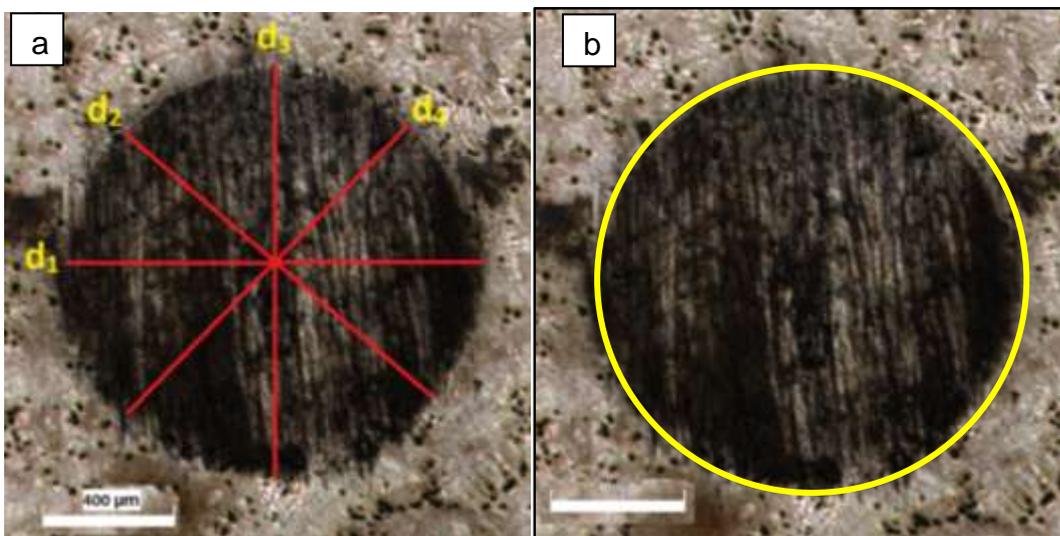


Figura 99. Exemplo da medição do diâmetro de uma cratera de desgaste através da média de: a) quadro diâmetros em diferentes direções; b) diâmetro do círculo inserido.

As Figura 100 e Figura 101 são exemplos da rotina de análises de medição do diâmetro de crateras de desgaste gradas por ensaios micro

abrasivo com abrasivo de Al_2O_3 , obtidas por microscopia confocal (Figura 100) e MEV (Figura 101).

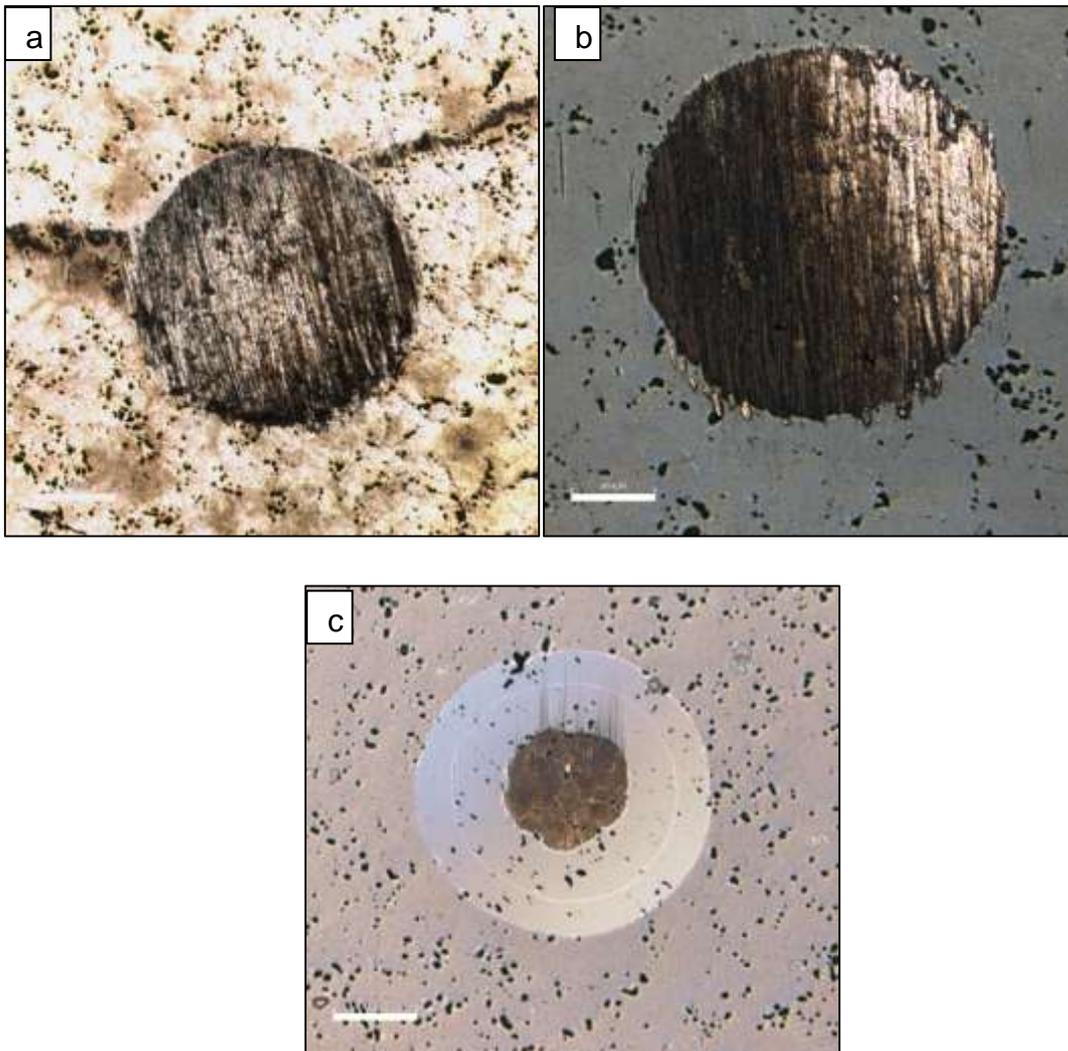


Figura 100. Exemplo de microscopia confocal das calotas de desgaste: a) substrato; b) com revestimento DLC de $0,487 \mu\text{m}$; c) com revestimento DLC de $4,23 \mu\text{m}$.

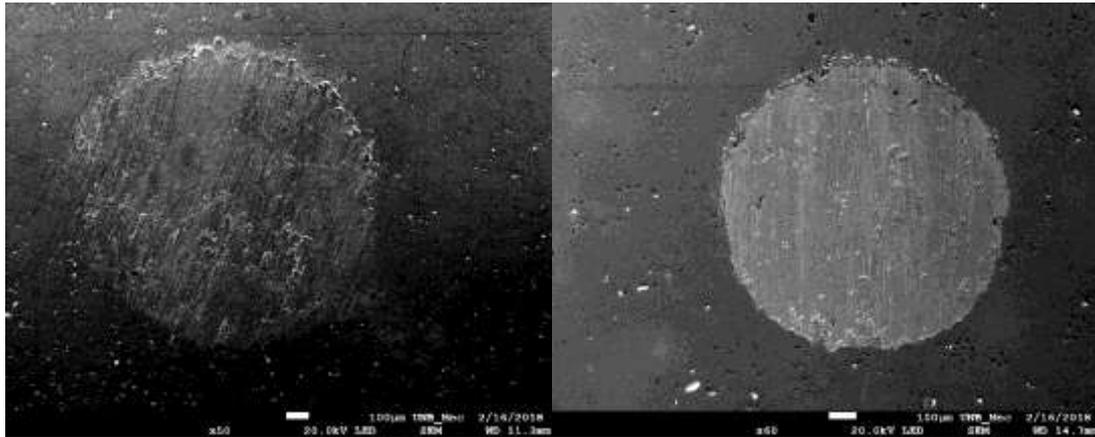


Figura 101. Exemplo de MEV das calotas de desgaste. a) substrato; b) com revestimento DLC de 0,487 μm .

Observou-se que para as amostras com revestimento, a medição do diâmetro das crateras de desgaste foi facilitada, ou seja, a borda da cratera de desgaste ficou melhor definida. Isso está relacionado ao fenômeno de *scuffing* que trata do riscamento da região ao redor da borda da cratera de desgaste. Assim, com a realização do processo de revestimento o *scuffing* foi reduzido para os ensaios micro abrasivo das amostras revestidas, quando comparado com o substrato sem revestimento, particularmente para as amostras com maior espessura da camada. Para tais ensaios esse fato é de fundamental importância, pois quanto maior o *scuffing* maior a dificuldade na determinação da delimitação da borda real da cratera de desgaste, podendo levar a superestimação do diâmetro da mesma e, conseqüentemente, do volume desgastado (Cozza et al., 2015; Gee et al., 2003; Allsopp e Hutchings, 2001; Kusano et al., 2004).

Trezona e Hutchings (1999) encontraram que a diferença proporcional nos volumes de desgaste entre os dados iniciais (considerando a borda riscada) e corrigidos é maior para os materiais mais duros. No entanto, eles comentam que isto não é porque os materiais mais duros são mais suscetíveis a *scuffing*, mas porque as cicatrizes de desgaste nos materiais mais duros são menores, e cicatrizes menores exibem uma maior largura de *scuffing*. Parece que a relação entre o tamanho da cicatriz de desgaste e a largura do anel *scuffing* é independente da dureza do material da amostra, desde que seja menor do que a da esfera.

O scuffing é um fenômeno ainda não completamente compreendido pela comunidade científica. Entretanto, infere-se que o mesmo ocorra somente quando a dureza do corpo-de-prova for menor que a dureza da esfera.

6.7.2 Verificação da geometria das calotas de desgaste

As medições podem ser influenciadas significativamente conforme o formato da cratera de desgaste. Para verificar se a topografia da calota de desgaste apresentou um formato regular, utilizou-se medições que são representadas na Figura 102. Esta análise foi necessária para evidenciar que a cratera de desgaste refletia a geometria do contra-corpo (esfera utilizada no ensaio), validando assim as equações de cálculo das propriedades tribológicas utilizadas no estudo. Esses dados foram obtidos através de microscopia confocal laser traçando-se um perfil de rugosidade em duas medições perpendiculares entre si para cada calota de desgaste, sendo uma paralela ($p //$) e outra perpendicular ($p \perp$) à direção de deslizamento (Figura 103). Se o formato das diferentes calotas fosse diferente do formato de esfera, os valores calculados dos volumes removidos não representariam o volume removido real, sendo desconsiderados as mensurações.

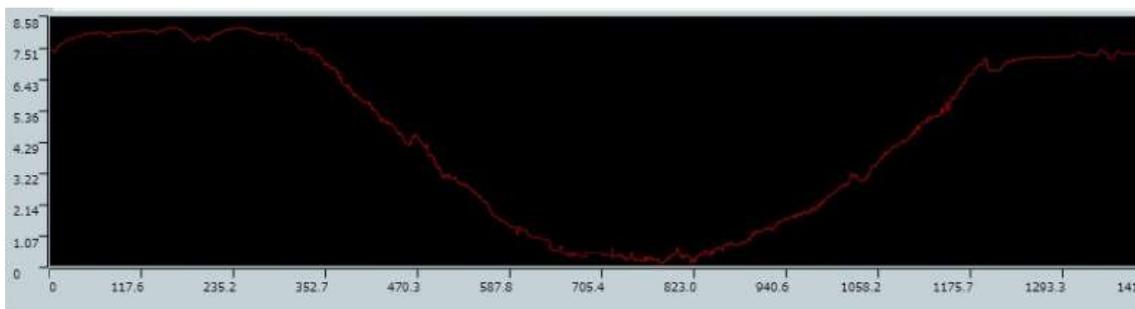


Figura 102. Exemplo de perfil de rugosidade obtido de uma calota de desgaste.

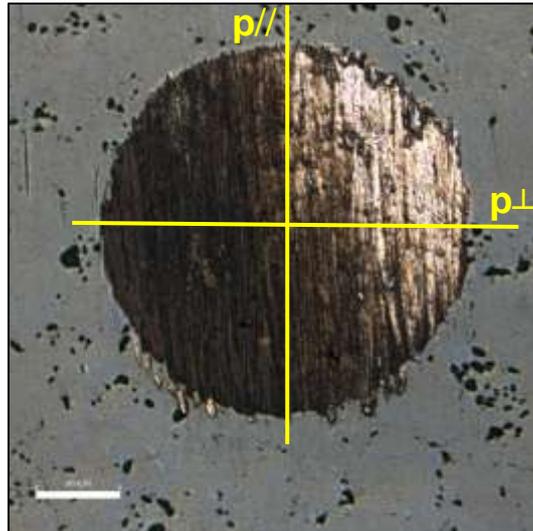


Figura 103. Exemplo de medição do perfil de rugosidade em direções perpendiculares.

Em virtude da pequena espessura da camada revestida de DLC e ao fato de reduzido contraste entre as imagens da mesma e o substrato, a espessura do filme não foi medida usando as imagens das calotas de desgaste. Para determinar a espessura do revestimento foram conduzidas investigações por MEV, conforme descrito no item 7.1.

6.7.4 Modo de desgaste microabrasivo

Em análise das crateras de desgaste em microscopia óptica e microscopia confocal a laser (macro-escala) para as condições A_g/A_p , onde A_g é a área projetada com predominância de desgaste abrasivo por riscamento e A_p é a área projetada total da cratera de desgaste, observa-se a relação $A_g/A_p = 1$, referindo-se à condição em que age somente o desgaste abrasivo **por riscamento** (ocorrência visualizada nas amostras SBTZ, SBTC, TNZ1 e TC1); e $A_g/A_p = 0$, em que há somente a ocorrência de desgaste abrasivo **por rolamento** (observado nas amostras TNZ4 e TC4). Já as condições descritas por Cozza et al. (2007) da relação $0 < A_g/A_p < 1$, em que há atuação simultânea de desgaste abrasivo por riscamento e desgaste abrasivo por rolamento, gerando um terceiro tipo de desgaste denominado misto ou microrolamento, não foram obtidas nos experimentos quando observadas as

imagens neste nível de resolução (microscopia confocal). Em desgaste misto a ocorrência dos modos de desgaste acontece na mesma cratera de desgaste, porém em áreas distintas para estas análises. A Figura 104 exemplifica a relação $A_g/A_p = 1$ encontradas neste trabalho.

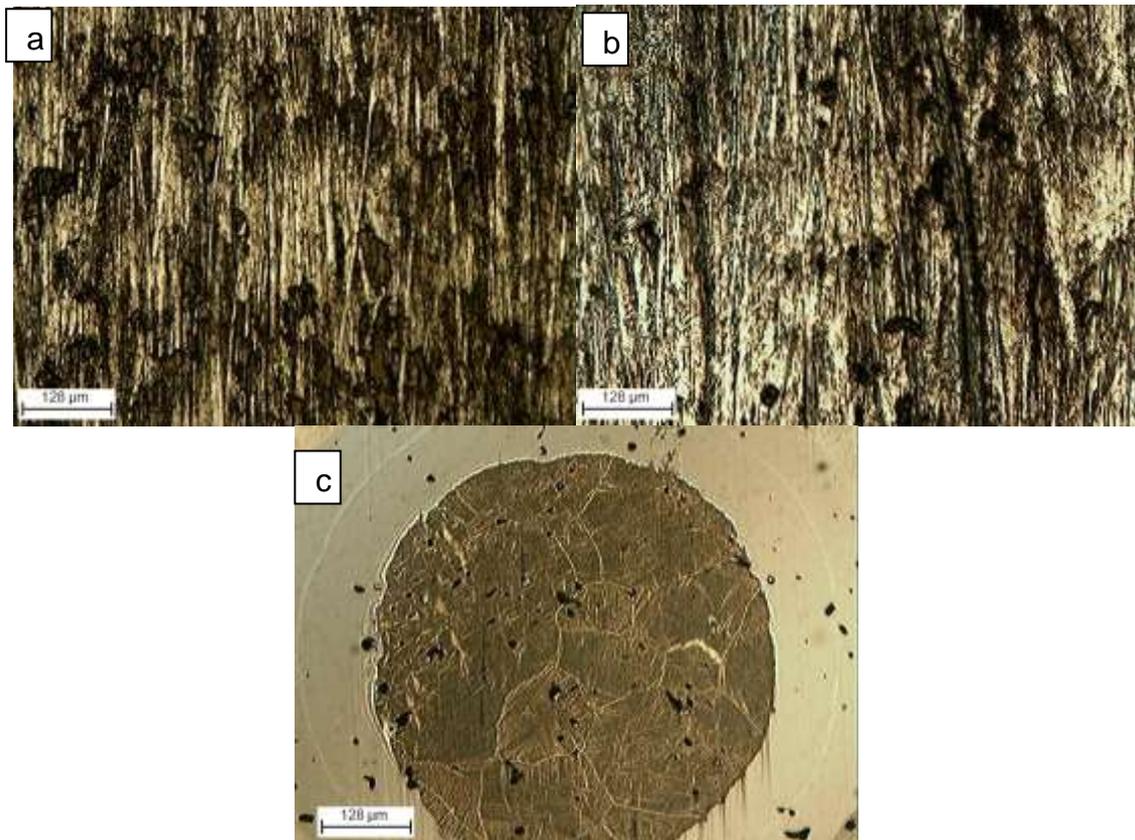


Figura 104. Microscopia óptica de crateras de desgaste em macro-escala: a) condição SBTNZ ($A_g/A_p = 1$); b) condição TNZ1 ($A_g/A_p = 1$); c) condição TNZ4 ($A_g/A_p = 0$).

Todavia, para as amostras SBTZ, SBTC, TNZ1 e TC1, quando as análises foram realizadas em micro-escala - por microscopia eletrônica de varredura (MEV)- através de visualizações de imagens mais detalhadas das crateras de desgaste, observou-se desgaste abrasivo por microrolamento entre os riscos do desgaste abrasivo por riscamento. A revelação de desgaste abrasivo por microrolamento ao longo dos riscos do desgaste abrasivo por riscamento através da microscopia eletrônica de varredura deve-se, principalmente, a maior amplificação das imagens obtidas em MEV. Contudo,

as técnicas de aquisição de imagens entre os diferentes microscópios também podem ser responsáveis pelas diferenças nas visualizações.

Nas Figura 105 à Figura 110 estão apresentados imagens da mesma cratera de desgaste de cada condição de tratamento e em diferentes ampliações obtidas em MEV.

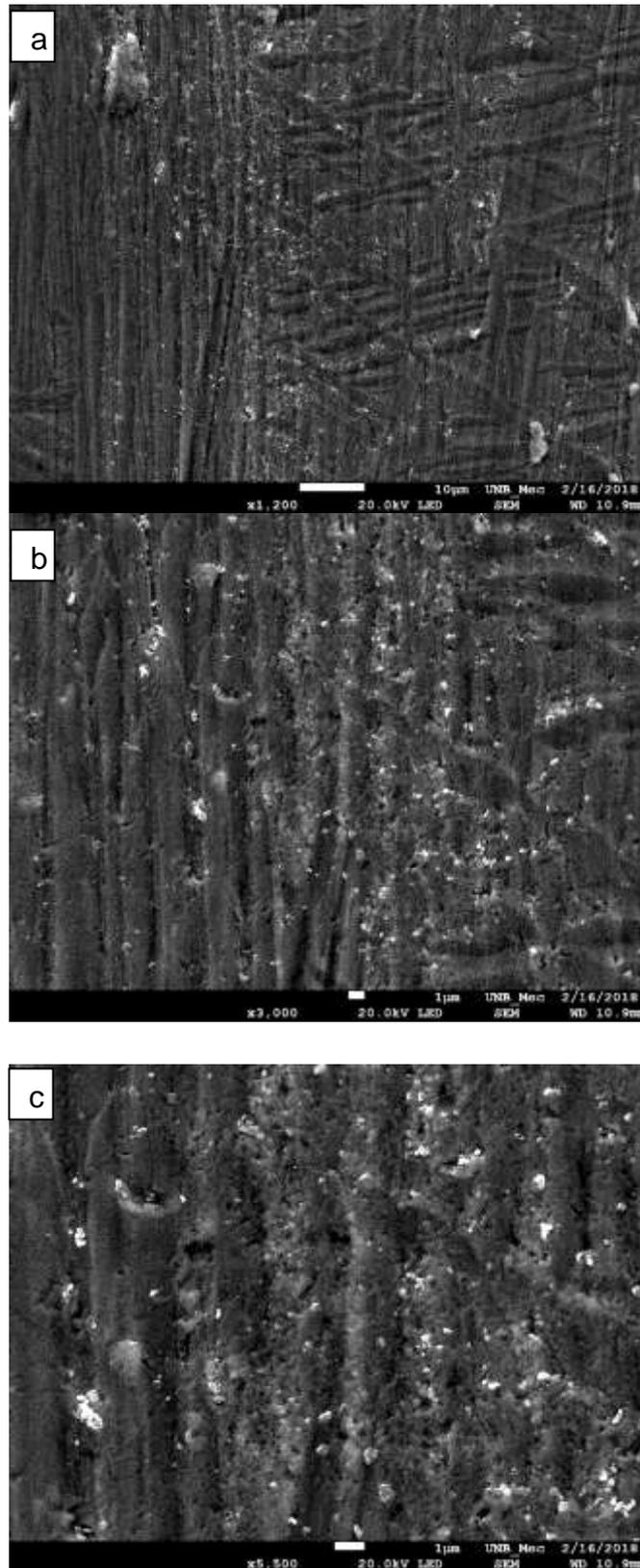


Figura 105. Atuação de desgaste abrasivo por micro-rolamento. a), b) e c) mesma cratera de desgaste em diferentes magnificações para a condição TNZ1.

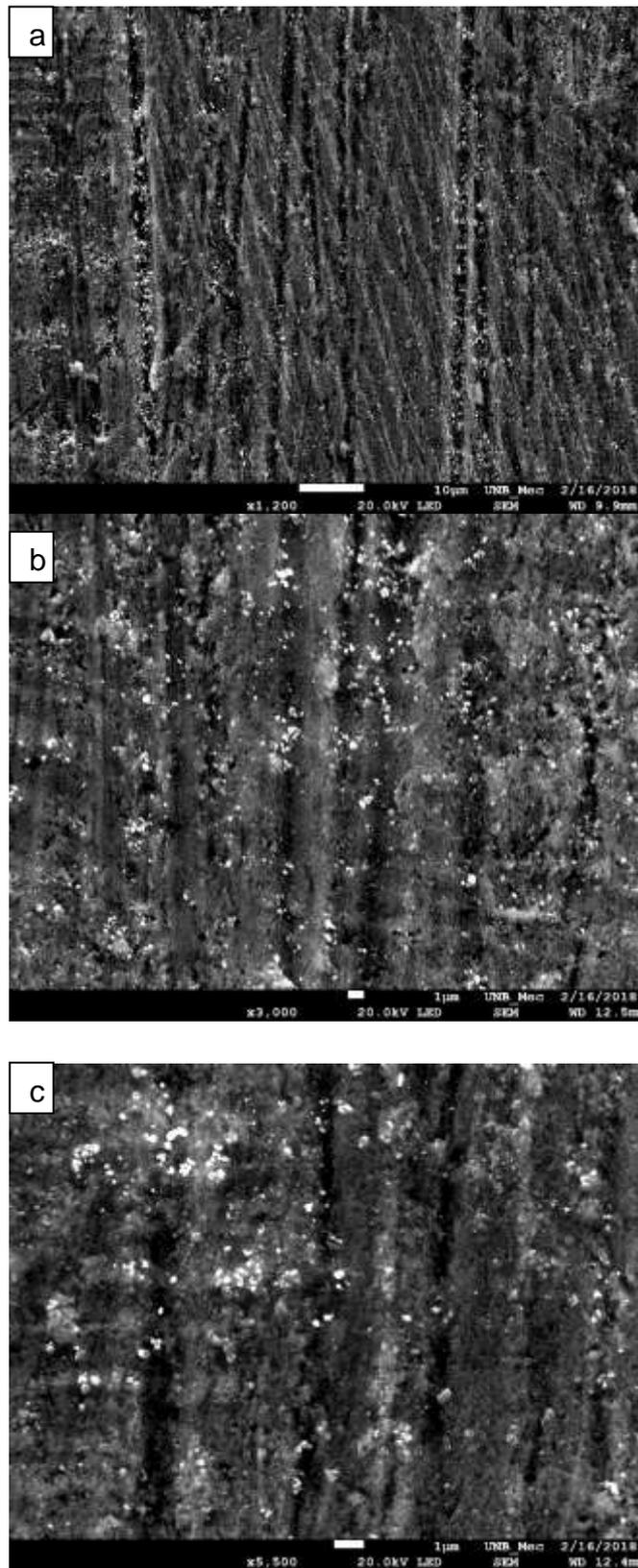


Figura 106. Atuação de desgaste abrasivo por micro-rolamento. a), b) e c) mesma cratera de desgaste em diferentes magnificações para a condição SBTC.

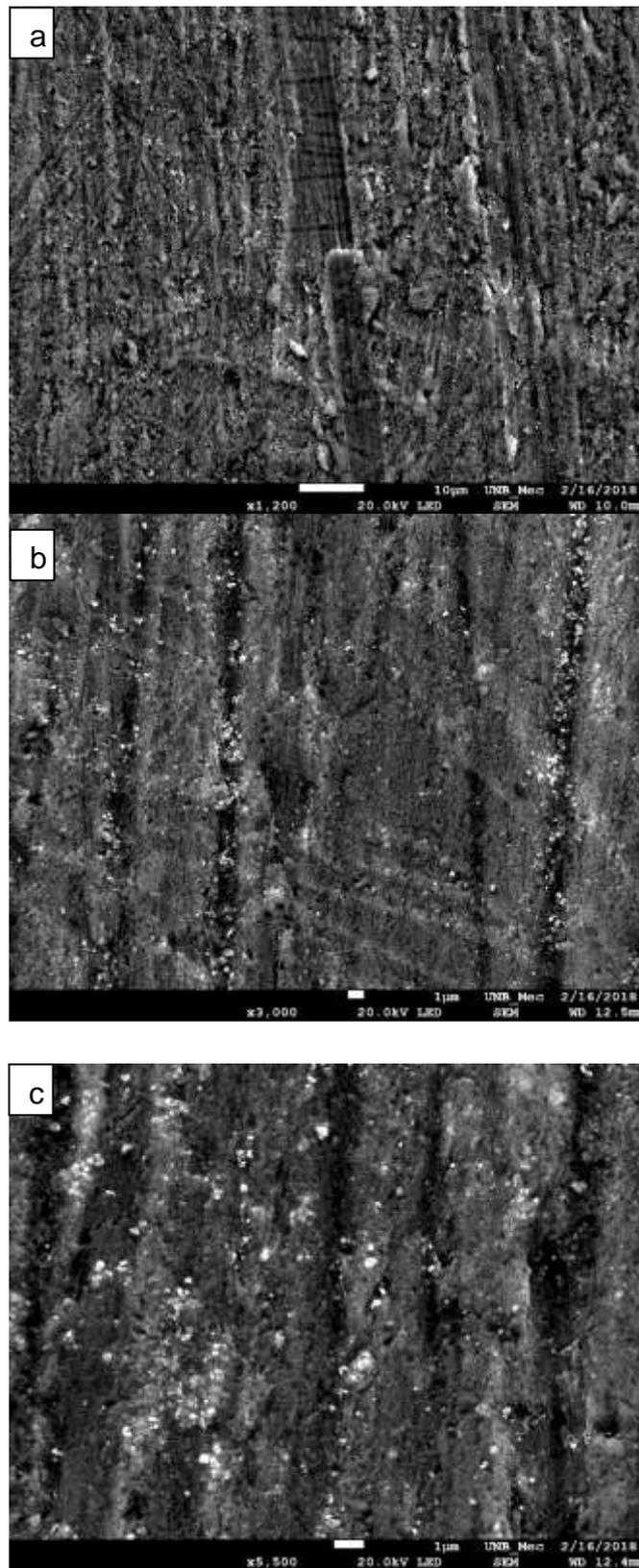


Figura 107. Atuação de desgaste abrasivo por micro-rolamento. a), b) e c) mesma cratera de desgaste em diferentes magnificações para a condição SBTNZ.

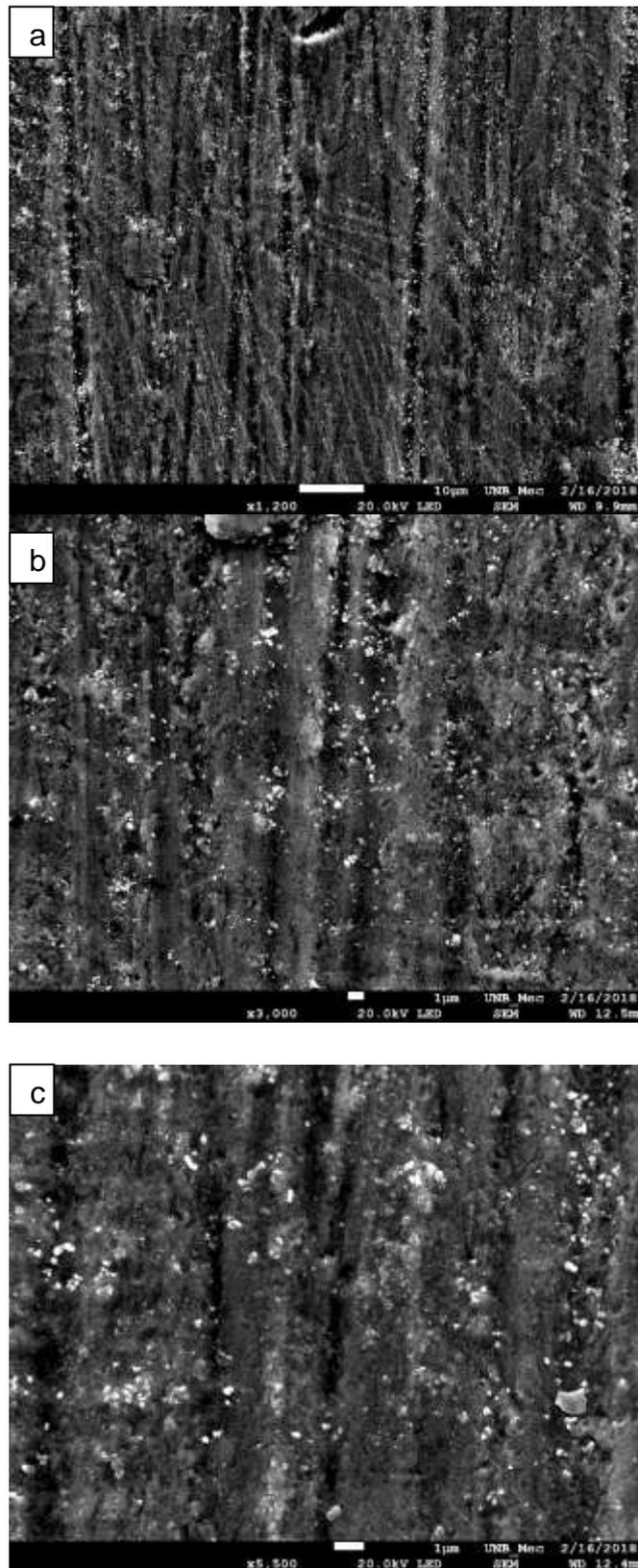


Figura 108. Atuação de desgaste abrasivo por micro-rolamento. a), b) e c) mesma cratera de desgaste em diferentes magnificações para a condição TC1.

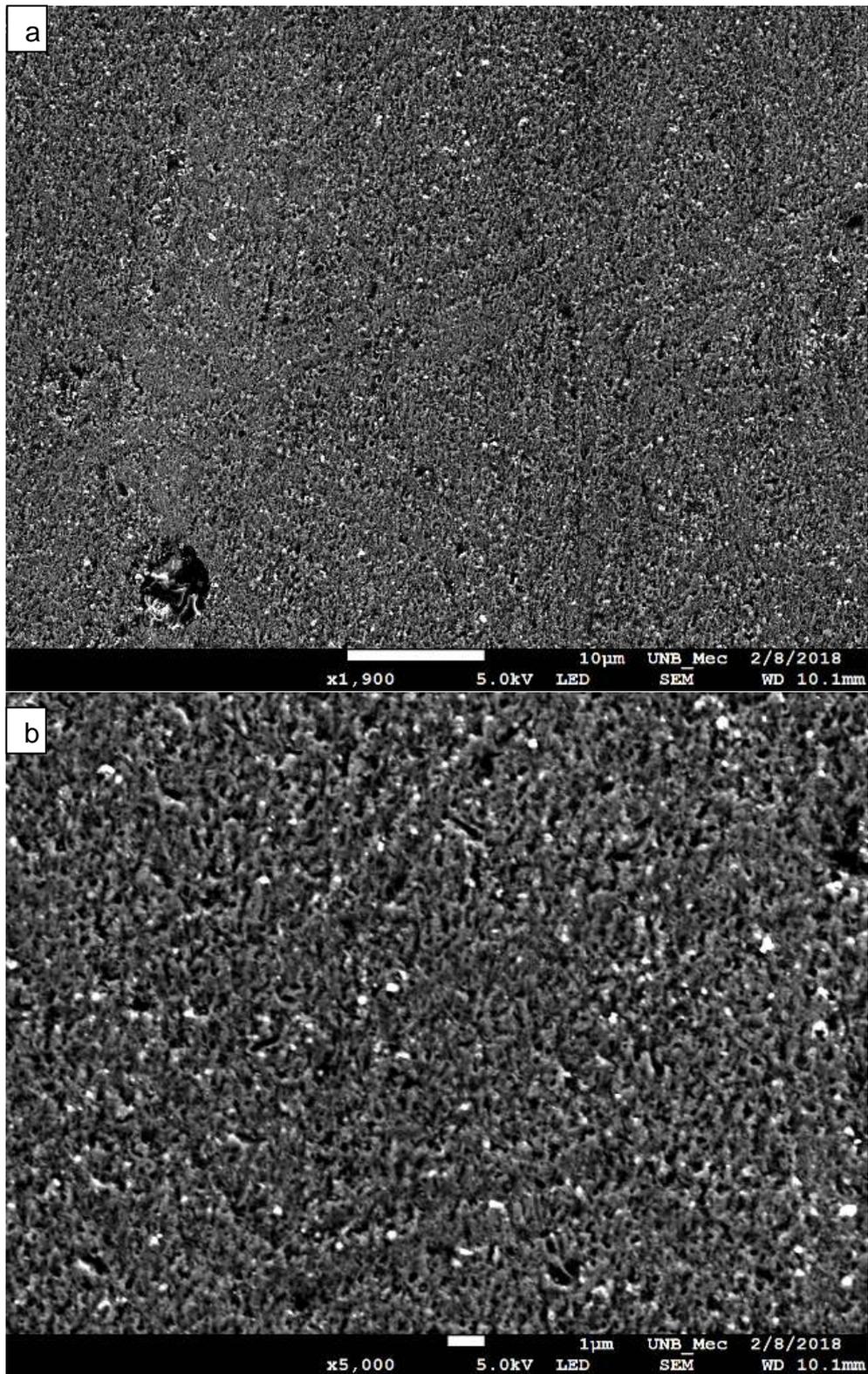


Figura 109. Atuação de desgaste abrasivo por rolamento. a) e b) mesma cratera de desgaste em diferentes magnificações para a condição TC4.

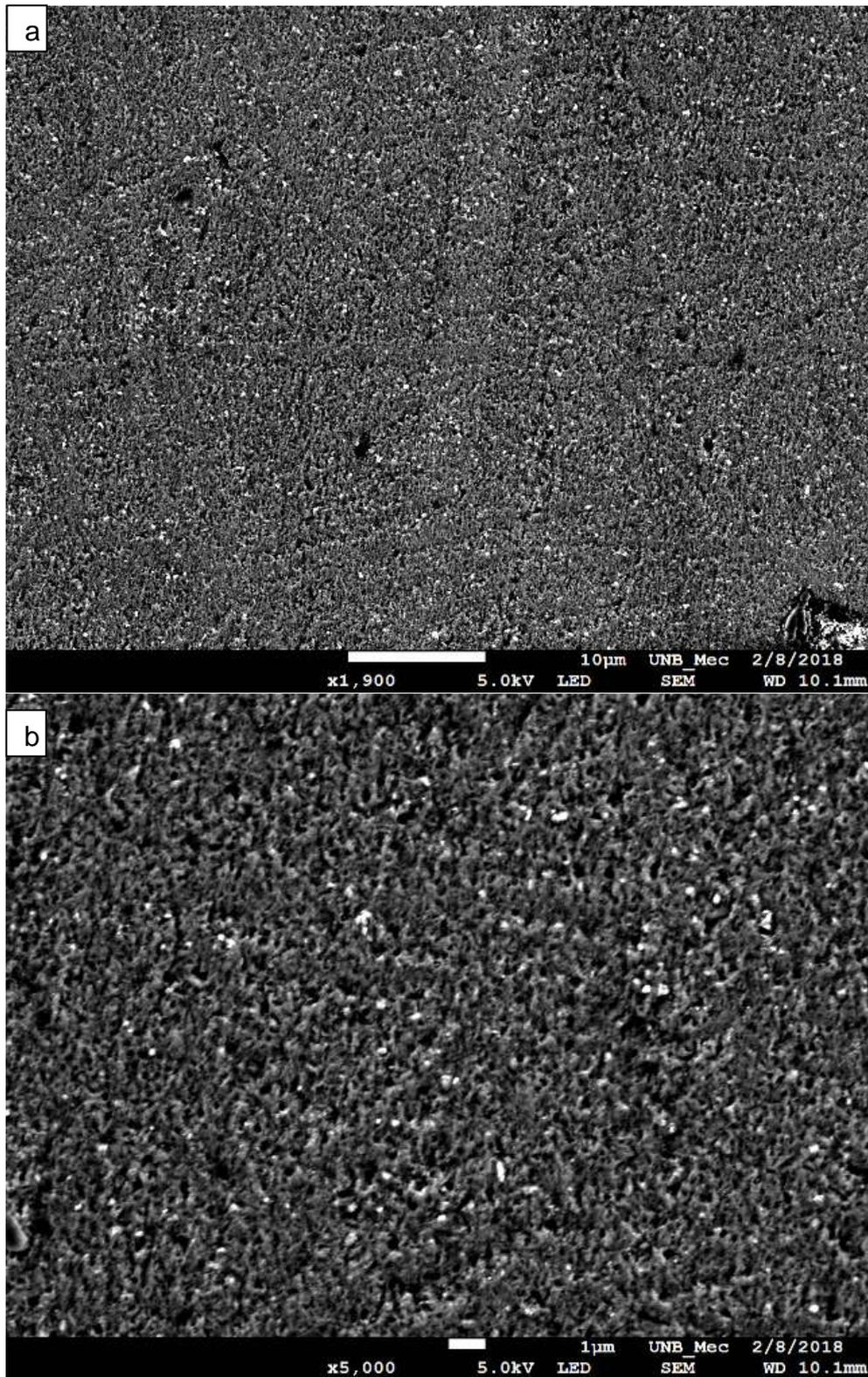


Figura 110. Atuação de desgaste abrasivo por rolamento. a) e b) mesma cratera de desgaste em diferentes magnificações para a condição TNZ4.

Através das imagens obtidas em MEV (Figura 105 à Figura 108) é possível observar com maior nitidez a ocorrência de desgaste abrasivo por microrolamento ao longo dos riscos para as amostras de substrato de ambas as ligas (SBTC e TNZ) e para as amostras com filme em escala manométrica (TNZ1 e TC1).

Para ocorrência do desgaste abrasivo por riscamento as partículas devem estar incrustadas no corpo de prova ou na esfera (contra-corpo) (Hutchings, 1993; Trezona et al., 1999; Cozza et al., 2014); assim sendo, nesse caso específico as partículas devem estar incrustadas no corpo de prova, pois caso contrário, teríamos somente riscamento em todas as áreas da cratera. Já na atuação do desgaste abrasivo por microrolamento, deve haver partículas livres ou soltas para rolar (que ocasionam o denominado desgaste abrasivo por rolamento ao longo dos riscos), e partículas incrustadas que serão responsáveis pelo desgaste abrasivo por riscamento. Cozza et al. (2014a) colocam que estas partículas responsáveis pelo riscamento estão incrustadas no contra-corpo, porém no presente trabalho as micrografias obtidas em MEV apresentam partículas de alumina nas crateras de desgaste e foi observado que nem sempre os riscos são paralelos (Figura 111). Este fato enseja a possibilidade das partículas também estarem aderidas em pontos distintos da área do corpo de prova que está sendo desgastado, sendo a baixa dureza das ligas de substrato um fator facilitador.

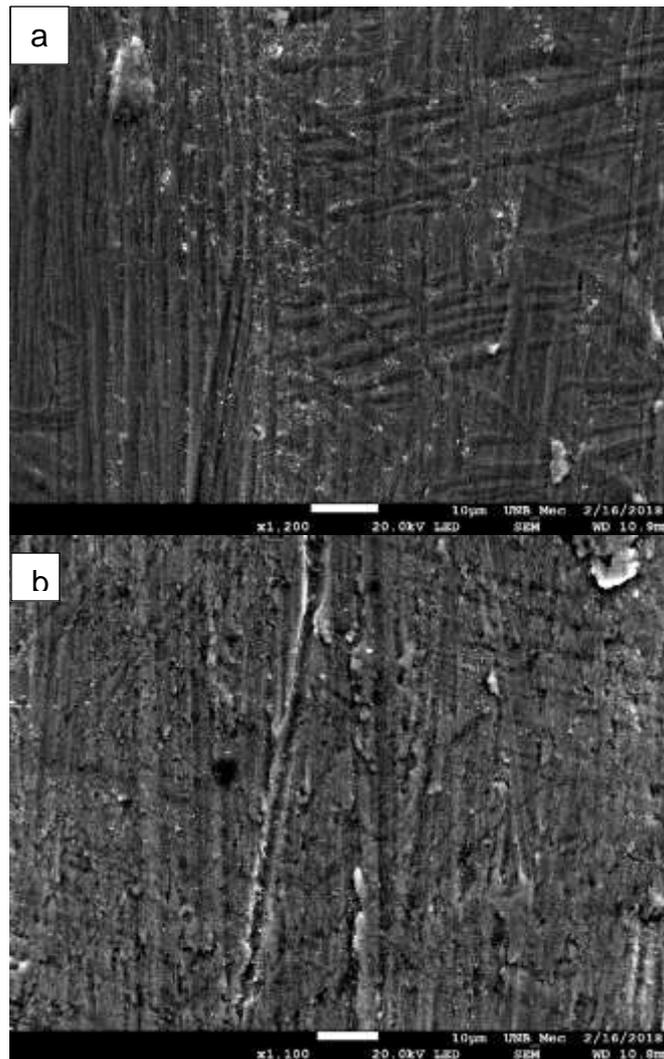


Figura111. Interior de crateras de desgaste: a) condição TNZ1; b) condição SBTC.

Nas amostras que apresentaram desgaste abrasivo por microrolamento (SBTC, SBTNZ, TC1 e TNZ1) prevaleceram os riscos característicos de microsulcamento, onde é possível identificar o deslocamento de material aderido nas bordas dos riscos.

No entanto, para as amostras com um filme mais espesso, TNZ4 e TC4, o modo de desgaste do material de substrato nas condições de ensaio utilizadas foi por rolamento.

Com base nas grandezas citadas, Adachi e Hutchings (2003 e 2005) mostraram as atuações dos modos de desgaste abrasivo através do gráfico da severidade de contato e da razão H_S/H_E , onde para alta severidade de contato

prevalece o desgaste abrasivo por riscamento, sendo esse modo também favorecido pelo aumento da razão H_S/H_E , onde H_S é a dureza da superfície do corpo de prova e H_E é a dureza da esfera.

No presente estudo, a força normal foi mantida constante, assim como a concentração da lama abrasiva de alumina, variando a severidade do ensaio e a pressão de contato.

6.7.5 Variação da severidade ao longo dos ensaios de desgaste microabrasivo

O produto Pv da pressão de contato desenvolvida no sistema de desgaste esfera – partículas abrasivas – corpo-de-prova (P) e a velocidade de deslizamento (v), foi definida como severidade do ensaio (*test severity*) por Cozza et al. (2007) e simbolizada por S_{test} , como mostrado na Equação (26).

$$S_{test} = Pv \quad (26)$$

Para $h \ll D$, onde h é a profundidade da cratera e D é o diâmetro da esfera, a pressão de contato pode ser calculada usando a Equação (27) ou (28):

$$P = \frac{N}{A_p} \quad (27)$$

$$P = \frac{N}{A_s} \quad (28)$$

onde $A_p = \pi b^2/4$ é a área total projetada; $A_s = \pi Dh$ (Oberg et al., 2000) é a área da superfície esférica da cratera desgastada; b é o diâmetro da área projetada e N a carga normal.

Para a condição $h \ll D$, o valor de b é tal que $A_p \approx A_s$ e os valores de P calculados através das Eqs. (27) e (28) são semelhantes. Neste trabalho, a pressão de contato foi calculada usando a Eq. (27).

Os resultados da evolução da severidade de ensaio (S_{test}) em função do tempo é apresentada na Figura 112, para os experimentos conduzidos nos corpos de prova das ligas Ti-22Nb-6Zr e Ti-12Cr na condição somente substrato e recobertas com filme DLC.

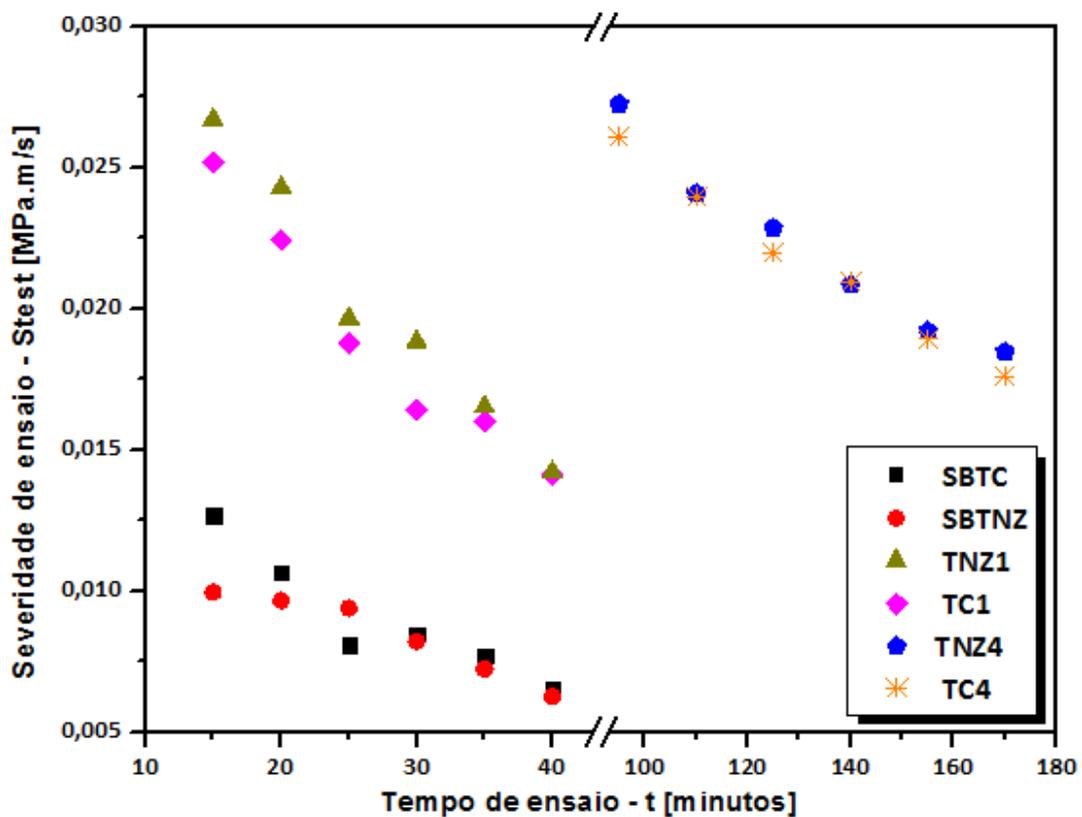


Figura 112. Comportamento da severidade de ensaio em função do tempo de ensaio para os substratos e em todas as condições de recobrimento de DLC.

Os resultados permitiram observar que o valor da severidade de ensaio tanto para a condição somente substrato com para o substrato revestido em todas as condições diminuiu desde o início até o final dos testes, ou seja, para pequenas distâncias de deslizamento a severidade do ensaio é maior,

diminuindo para distâncias de deslizamento elevadas. A severidade do ensaio para a condição somente substrato é menor do que para a condição de substrato mais revestimento DLC, principalmente no início dos ensaios – pequenas distâncias deslizadas, reduzindo essa diferença para tempos maiores de ensaio. Isso deve-se à função protetiva desempenhada pelo revestimento contra o desgaste. Para amostras revestidas a pressão é maior em consequência de uma área projetada das calotas serem menores para um mesmo tempo de ensaio. Para pequenas distâncias de deslizamento essa diferença de área projetada da calota de desgaste é mais acentuada, diminuindo com o tempo de ensaio, pois como o revestimento tem pequena espessura nas condições TC1 e TNZ1, o mesmo exerce baixa influência para grandes distâncias de deslizamento. O decréscimo da pressão de contato é responsável pelo decréscimo gradual na severidade do teste.

Em ensaios de desgaste micro abrasivo de esfera rotativa, independentemente se o equipamento for de esfera-livre ou esfera-fixa, a pressão diminui com o andamento dos ensaios conduzidos, uma vez que a força permanece constante durante o teste e a área A_p aumenta, como esquematiza a Equação (27). Em consequência, devido a diminuição da pressão, ocorre o decréscimo da severidade de ensaio. Isso é esquematizado através da análise da equação da pressão $P = N/A_p$.

$$P = \frac{N}{A_p}$$

A severidade de ensaio foi na mesma ordem de grandeza se comparando as diferentes espessuras do revestimento, ou seja, TC1 e TNZ1 com TC4 e TNZ4 (Figura 112). Contudo, o tempo de ensaio para atingir este patamar de severidade de ensaio foi muito mais elevado para as amostras TC4 e TNZ4. Isso significa que o aumento do volume desgastado com o aumento do tempo de ensaio é demasiadamente mais lento para o revestimento de maior espessura. Como resultado, houve uma mudança do modo de desgaste micro abrasivo de riscamento para rolamento no material de substrato. Assim,

condições de ensaio que favoreçam um lento desgaste do material com o aumento do tempo de ensaio podem favorecer o desgaste micro abrasivo por rolamento.

A fração de área da abrasão de riscamento é maior no início do teste do que no final. No geral, considerando que no início do ensaio a pressão de contato é relativamente alta e nessa condição é mais difícil para as partículas abrasivas rolar do que em condições com pressão menor. Os resultados encontrados para uma mesma condição de tratamento mostram que com o aumento da distância de deslizamento obtém-se um aumento do volume de desgaste ou da área superficial real da cratera de desgaste (A_s), e em consequência de tal acontecimento há uma maior quantidade de material abrasivo participando efetivamente do processo de desgaste ou de partículas penetradas entre o contato da esfera com a amostra – esfera/amostra, sendo razoável admitir-se que a força normal e a pressão atuante sobre cada partícula diminuem com o aumento da distância de deslizamento. Assim, a diminuição destas grandezas físicas permitem que as partículas abrasivas tenham maior mobilidade, isto é, maior facilidade para rolar, diminuindo a atuação de desgaste abrasivo por riscamento.

Podemos descrever que a ocorrência de desgaste abrasivo por rolamento não foi favorecida pela menor severidade do ensaio, mas pela presença de um filme mais espesso, o que acarreta um maior tempo ou maior distância de deslizamento percorrida pela esfera para se atingir a mesma severidade comparado a um filme de menor espessura.

6.7.6 Relação entre o volume de desgaste e a pressão de contato

A relação entre o volume de desgaste e a pressão está ilustrada na Figura 113. Deve-se ter cuidado na análise da Figura 113 ou do comportamento de $V = f(P)$, uma vez que o volume de desgaste diminui como aumento da pressão de contato e, conseqüentemente, com aumento da severidade do teste. No entanto, o tempo de teste não é considerado diretamente nos eixos e, em conjunto com diferentes severidades, pontos de baixa pressão estão

relacionados a testes mais longos (elevados tempos de ensaio), para os quais o volume de desgaste é maior.

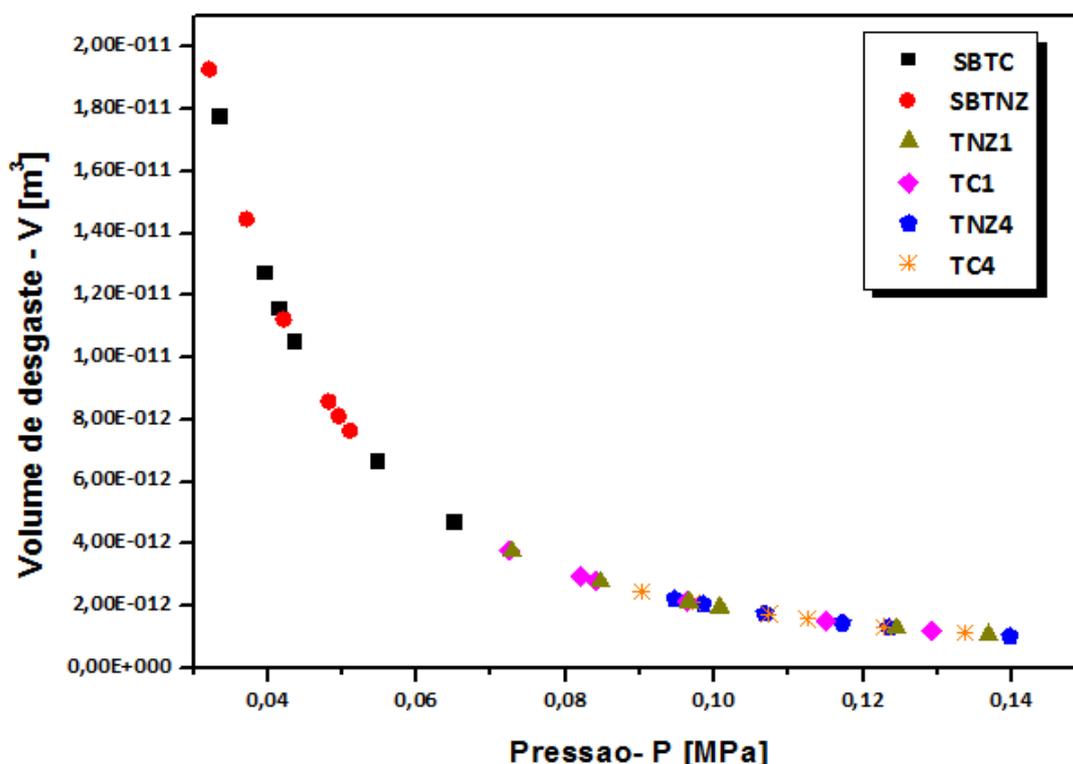


Figura 113. Volume de desgaste em função da pressão para amostras na condição de substrato e revestidas com DLC.

Tempos de ensaios relativamente baixos estão relacionados com maiores pressões, produzindo volumes de desgaste menores e estando representado na região à direita do gráfico. Seguindo o gráfico da região à direita para à da esquerda, caminha-se no sentido de um aumento do volume e uma diminuição de pressão, ou seja, com o andamento do teste ocorre a diminuição da pressão devido ao aumento da área projetada total da cratera de desgaste (A_p), ocorrendo conseqüente ascensão do volume de desgaste. Por conseguinte, pode-se observar que os resultados estão em perfeita concordância qualitativa com a evolução normal ou natural de um processo de desgaste micro abrasivo. Obviamente, a análise acima descrita foi baseada para a condição de força normal constante, conforme esquematizado pela Equação (27).

Também, observa-se que as curvas obtidas para o material de corpo de prova somente substrato – SBTC e SBTNZ, estão sobrepostas. A sobreposição

também ocorreu para os dados das amostras nas condições de revestimento (TC1, TNZ1, TC4 e TNZ4). Às geometrias das calotas de desgaste podem estar relacionadas à explicação para este comportamento: a taxa de desgaste é baseada no volume removido da calota de desgaste; o volume removido está relacionado ao diâmetro da calota de desgaste; o diâmetro, por sua vez, afeta a pressão desenvolvida. Seguindo essa linha de raciocínio, a comparação do comportamento de desgaste dos materiais está focado no elemento tempo, o qual não é diretamente contabilizado no gráfico do volume removido contra a pressão. Portanto, uma curva coincide com a outra para as diferentes amostras de análise.

6.7.7 Progressão dos volumes de desgaste e coeficientes de desgaste dos substratos e dos sistemas substrato com revestimento

O volume retirado ou de desgaste total em função da distância de deslizamento para as amostras de substrato das ligas Ti-22Nb-6Zr e Ti-12Cr sem qualquer recobrimento está representado na Figura 114, enquanto que a Figura 115 apresenta as condições das ligas com recobrimento menor espessura (TNZ1 e TC1) e a Figura 116 as condições de maior espessura de filme DLC (TNZ4 e TC4).

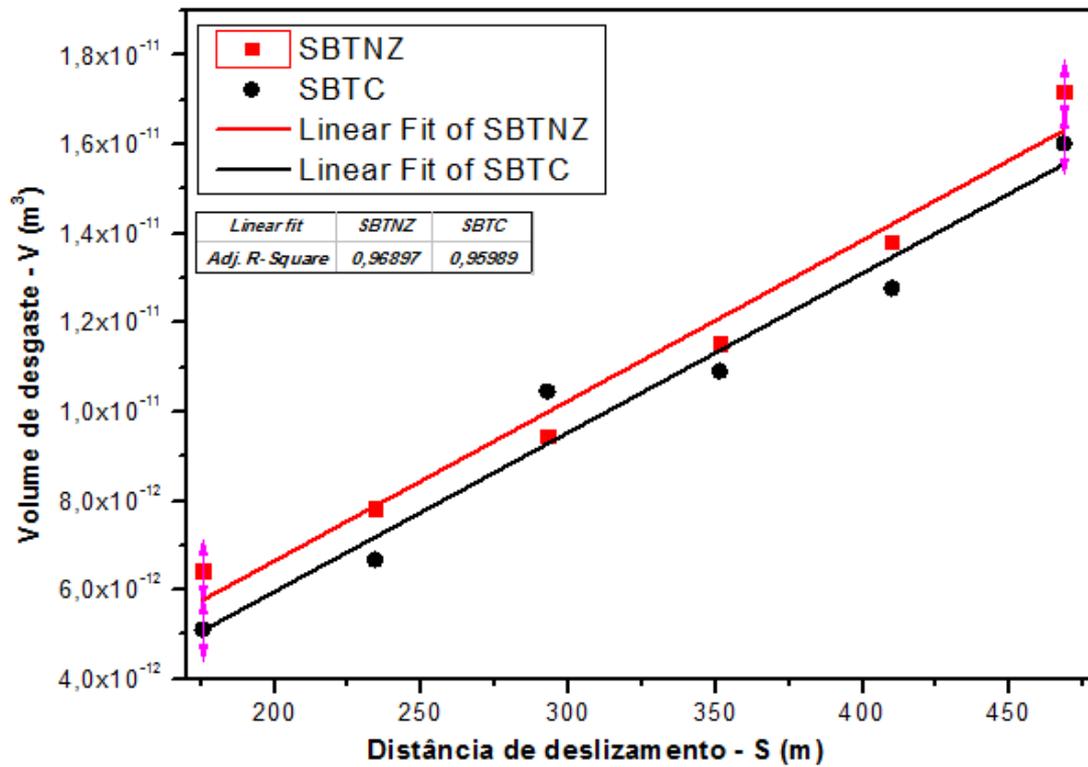


Figura 114. Variação do volume de desgaste total em função da distância de deslizamento para as condições SBTNZ e SBTC (substratos sem recobrimnto).

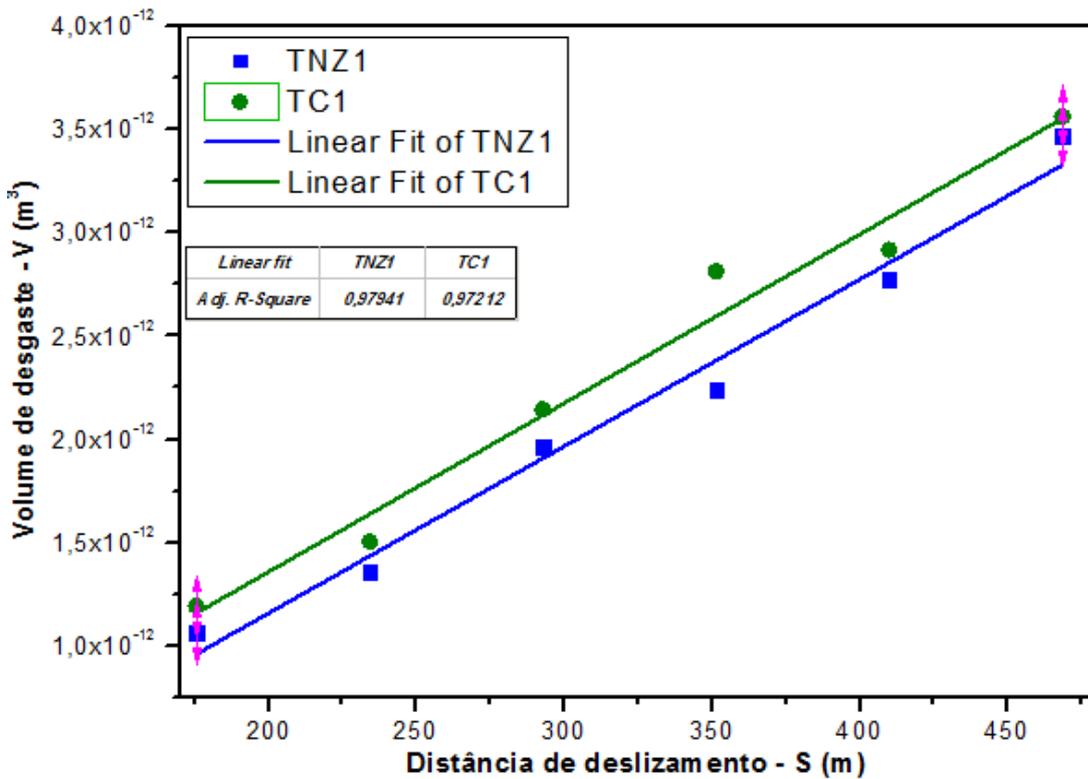


Figura 115. Variação do volume de desgaste total em função da distância de deslizamento para as condições TNZ1 e TC1 (filmes mais finos).

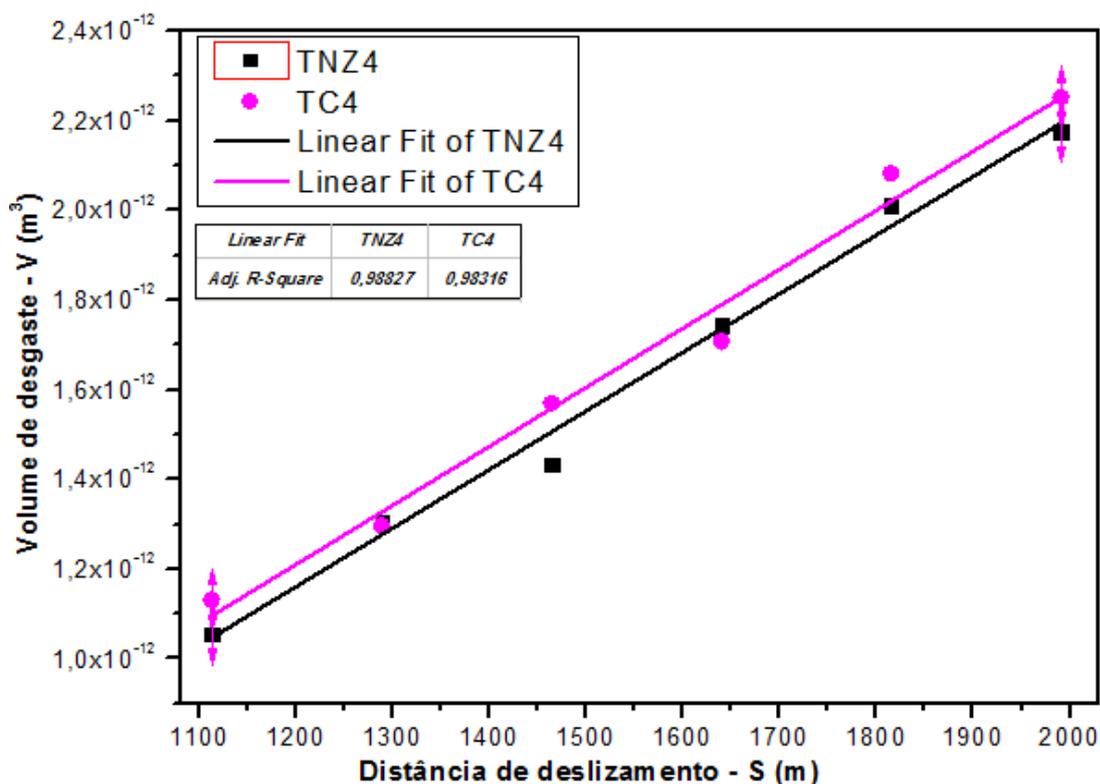


Figura 116. Variação do volume de desgaste total em função da distância de deslizamento para as condições TNZ4 e TC4 (filmes espessos).

Através da análise do gráfico é possível notar um sucessivo aumento na quantidade de material desgastado o que, todavia, não indica de imediato uma diminuição da resistência ao desgaste das amostras, pois como esperado, a quantidade de volume removido aumenta acompanhando o crescimento da distância de deslizamento.

Quando comparadas, as amostras de substrato mostram uma maior perda de volume em todos os pontos de medição, ou seja, o volume desgastado do substrato é sempre maior do que o de amostras revestidas – sistema filme + substrato - independentemente da espessura do filme, indicando a eficácia do tratamento protetivo.

Uma maneira de se verificar se o regime permanente de desgaste foi alcançado é através da análise dos gráficos do volume de desgaste em função da distância de deslizamento ($V = f(S)$). Se o volume de desgaste apresenta variação linear com a distância de deslizamento (S), pode-se chegar à

conclusão de que foi atingido o regime permanente (Trezona et al., 1999), ou seja, para a condição com força normal constante, obtém-se um regime constante de desgaste quando o volume de desgaste apresenta dependência linear com a distância de deslizamento (Cozza et al., 2013; Trezona et al., 1999; Bose e Wood, 2005; Gee et al., 2005). Da Figura à Figura 116 é apresentado a linearidade da curva $V = f(S)$ para os resultados dos dados obtidos experimentalmente, indicando a condição de regime constante de desgaste, na condição de análise dos substratos com e sem revestimento.

Tendo por base estas figuras, as quais caracterizaram tendências próximas a uma reta e a consideração da obtenção do regime permanente de desgaste, determinou-se a taxa de desgaste (Q), conforme apresentado na Tabela 14. Conforme descrito anteriormente, a taxa de desgaste foi obtida derivando-se a equação da curva referente à cada figura ($Q = \frac{dV}{ds}$).

Tabela 14. Taxa de desgaste para as condições de amostra de substrato das ligas e para o sistema substrato mais filme DLC.

Amostra SBTNZ	
Equação $V = f(S) \rightarrow$ para $V (m^3)$ e $S (m)$	Taxa de desgaste (Q) – convertida em [mm³ / m]
$y = 3,61528E - 14x$	3,62E-5 ou 0,0000362
Amostra SBTC	
$y = 3,38162E - 14x$	3,38E-5 ou 0,0000338
Amostra TNZ1	
$y = 6,89591E - 15x$	6,90E-6 ou 0,0000069
Amostra TC1	
$y = 7,56575E - 15x$	7,57E-6 ou 0,00000757
Amostra TNZ4	
$y = 1,06325E - 15x$	1,06E-6 ou 0,00000106
Amostra TC4	
$y = 1,11869E - 15x$	1,12E-6 ou 0,00000112

A taxa de desgaste (Q) obtida pode ser interpretada como o volume de material removido por unidade de distância de deslizamento entre a esfera e o corpo de prova (Siniawski et al., 2007).

Levando em consideração a taxa de desgaste, as amostras revestidas apresentam uma melhor resistência ao desgaste. Observa-se a redução da taxa de desgaste do conjunto filme mais substrato em relação ao substrato da respectiva liga de depósito na Tabela 15. Com a espessura mais elevada do revestimento foram obtidos resultados mais benéficos, com maior redução da taxa de desgaste.

Tabela 15. Redução da taxa de desgaste (%) – em relação ao respectivo substrato.

<i>Amostra</i>	<i>REDUÇÃO da taxa de desgaste (%) – em relação ao respectivo substrato</i>
<i>TNZ1</i>	<i>80,93</i>
<i>TNZ4</i>	<i>97,06</i>
<i>TC1</i>	<i>77,63</i>
<i>TC4</i>	<i>96,69</i>

A partir dos gráficos construídos para verificação da consideração de que as análises foram conduzidas sob regime permanente de desgaste, é possível calcular o coeficiente de desgaste do substrato e do sistema substrato + filme DLC através da **equação de Archard**, com o objetivo de comparar o coeficiente de desgaste com a amostra sem revestimento, bem como quantificar as diferenças entre as amostras. A Tabela 16 apresenta os resultados dos coeficientes de desgaste das amostras revestidas com DLC e sem revestimento para as condições de ensaio utilizadas, enquanto a Figura 117 apresenta a representação gráfica destes valores.

Tabela 16. Valores do coeficiente de desgaste (K) para as amostras dos substratos (SBTNZ e SBTC) e dos mesmos com recobrimento de DLC de diferentes espessuras (TNZ1, TNZ4, TC1 e TC4).

Amostra	Coeficiente de desgaste (K) – [$m^3 / N.m$]	Desvio padrão
SBTNZ	7,20E-13	1,08E-13
TNZ1	1,30E-13	1,48E-14
TNZ4	2,08E-14	5,54E-15
SBTC	6,94E-13	1,17E-13
TC1	1,46E-13	1,81E-14
TC4	2,18E-14	6,03E-15

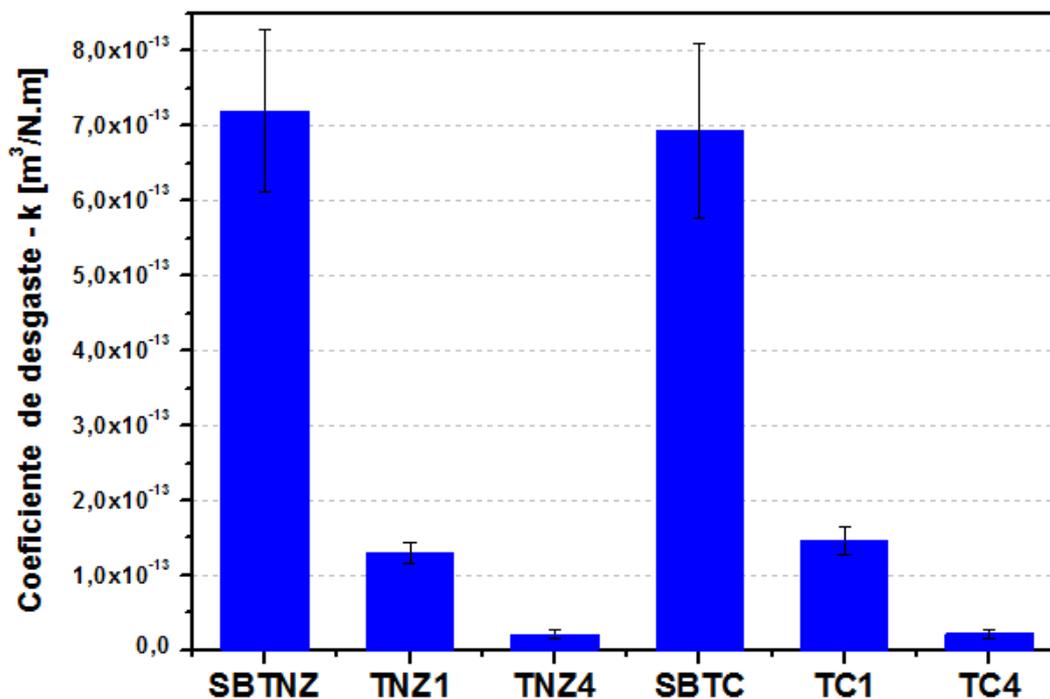


Figura 117. Representação gráfica dos coeficientes de desgaste calculados pela equação de Archard.

Usando a equação de Archard, observou-se que as amostras revestidas com DLC e ensaiadas com alumina apresentaram um desempenho superior quando comparadas com as amostras sem revestimento. Conforme apresentado na Tabela 16 e na Figura 117, as amostras revestidas com um filme de maior espessura TNZ4 e TC4 apresentaram melhor resistência ao desgaste quando comparado com os do respectivos substratos, com um coeficiente de desgaste 34,68 e 31,84 vezes menor, respectivamente. Esse progresso foi seguido pelas amostras TNZ1 e TC1, apresentando k 5,53 e 4,75 vezes menor que os dos concernentes substratos, respectivamente.

Alguns outros métodos, diferentes do de Archard, permitem o cálculo separadamente dos coeficientes de desgaste do filme (K_c) e do substrato (K_s) conforme apresentados a seguir.

6.7.8 Métodos para determinação dos coeficientes do desgaste dos filmes finos de DLC (K_c) e dos substratos (K_s)

Após determinada a espessura do revestimento por microscopia eletrônica de varredura – MEV, a mesma foi usada para calcular as taxas de desgaste tanto do substrato como do revestimento, numa única medição em cada amostra. Cinco métodos de análise diferentes foram avaliados. Os resultados obtidos estão descritos conforme sequência a seguir.

6.5.8.1 Métodos de Rutherford

A Figura 118 apresenta os coeficientes de desgaste do substrato e do revestimento das amostras revestidas com DLC para o método de análise Rutherford I. Já na Tabela 17 tem-se os dados tabulados.

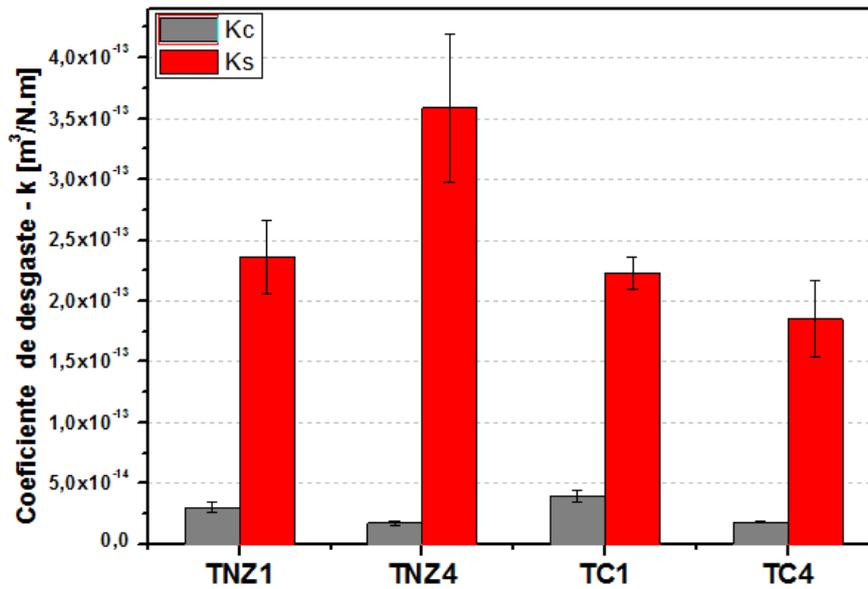


Figura 118. Representação gráfica dos valores do coeficiente de desgaste dos filmes (Kc) de dos substratos (Ks) calculados pelo método de Rutherford I em todas as condições de recobrimento.

Os resultados para o método Rutherford II são apresentados na Figura 119 e os dados tabulados estão dispostos na Tabela 17.

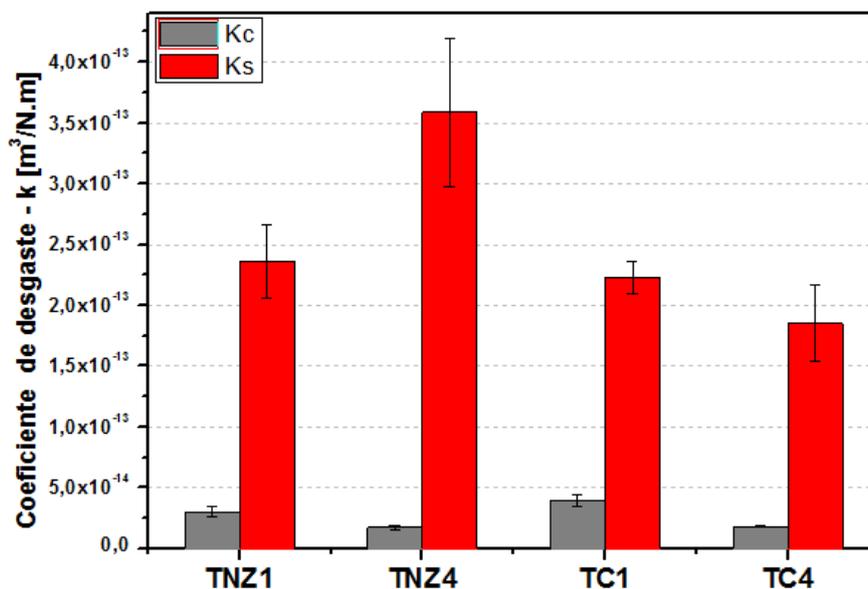


Figura 119. Representação gráfica dos valores do coeficiente de desgaste dos filmes (Kc) de dos substratos (Ks) calculados pelo método de Rutherford II em todas as condições de recobrimento.

Tabela 17. Valores do coeficiente de desgaste dos filmes e do substrato através do método de Rutherford I e Rutherford II, utilizando Al₂O₃ como abrasivo.

Amostra	Rutherford I				Rutherford II			
	$k_c [m^3 / N.m]$	Desvio padrão K_c	$k_s [m^3 / N.m]$	Desvio padrão K_s	$k_c [m^3 / N.m]$	Desvio padrão K_c	$k_s [m^3 / N.m]$	Desvio padrão K_s
TNZ1	2,98E-14	4,34E-15	2,36E-13	3,02E-14	2,98E-14	4,31E-15	2,36E-13	3,03E-14
TNZ4	1,74E-14	1,71E-15	3,59E-13	6,12E-14	1,74E-14	1,73E-15	3,59E-13	6,08E-14
TC1	3,93E-14	4,55E-15	2,23E-13	1,34E-14	3,93E-14	4,54E-15	2,23E-13	1,33E-14
TC4	1,83E-14	1,01E-15	1,85E-13	3,11E-14	1,83E-14	1,10E-15	1,85E-13	3,12E-14

Observa-se que os coeficientes de desgaste do filme, para ambos os modos de análise, ficaram menores quando comparados com o coeficiente de desgaste do substrato. Situação almejada pela aplicação de revestimento protetivo de DLC de alta dureza e resistência ao desgaste.

O método de análise Rutherford I e Rutherford II apresentaram resultados idênticos, indicando que a resposta do ajuste ao método utilizado é análoga aos dois casos. Isso ocorre pelo fato de partirem do princípio de que $V_t = V_c + V_s$. Conforme demonstrado abaixo, nos métodos de Rutherford os coeficientes de desgaste são em uma análise o inverso do coeficiente linear e em outra análise o inverso da soma do coeficiente linear e angular da reta de ajuste dos dados.

Considerando o método de análise Rutherford I e a equação do ajuste dos pontos do gráfico $\frac{S.N}{V_t}$ versus $\frac{V_c}{V_t}$ como $y = ax + b$, tem-se:

$$b = \frac{1}{k_s} \rightarrow k_s = \frac{1}{b} \quad (29)$$

$$a = \frac{1}{k_c} - \frac{1}{k_s} \rightarrow k_c = \frac{1}{(a+b)} \quad (30)$$

Através das equações buscam-se os valores de $a > b > 0$, sendo que o coeficiente linear seja o menor possível e positivo e que a soma dos coeficientes linear e angular seja a maior possível. Assim teremos $a + b \gg b$ acarretando $(a + b)^{-1} \ll b^{-1}$, ou seja, $k_c \ll k_s$.

Do mesmo modo para o método Rutherford II, tem-se:

$$k_c = \frac{1}{b} \quad (31)$$

$$k_s = \frac{1}{(a+b)} \quad (32)$$

Neste método espera-se que o coeficiente linear seja o maior possível e, no caso, positivo. Já a soma dos coeficientes linear e angular deve ser o menor possível e um valor positivo, portanto, o coeficiente angular do ajuste linear deverá ser um valor negativo. Assim, $0 < a + b < b$, em que $b > 0$ e $a < 0$.

Se analisarmos o eixo das abscissas do gráfico do método Rutherford I de $\frac{S.N}{V_t}$ contra $\frac{V_c}{V_t}$ verifica-se que $0 < \frac{V_c}{V_t} < 1$ e o coeficiente angular da reta do ajuste por regressão linear é positivo. Para o método de Rutherford II o ajuste é realizado através da regressão linear dos pontos do gráfico de $\frac{S.N}{V_t}$ contra $\frac{V_s}{V_t}$. Observa-se que o eixo das ordenadas para ambos os métodos é idêntico, variando somente o eixo das abscissas, e uma vez em que partem da ideia de que $V_t = V_c + V_s$, a abscissa do método Rutherford II pode ser substituída por $1 - \frac{V_c}{V_t}$. Portanto, mudando o coeficiente angular da reta de um valor positivo para um valor negativo, apoiando resultados idênticos para os dois métodos.

Erros nos valores das taxas de desgaste específicas associadas a erros de medição nos volumes de cicatrizes de desgaste podem ser reduzidos pela escolha correta entre a equação de Rutherford I e Rutherford II (Kusano et al., 2004). Quando $V_c/V_t < 0,5$ para todos os pontos então é preferível utilizar

Rutherford I. Entretanto quando $V_c/V_t > 0,5$ para todos os pontos, o método Rutherford II é preferível. De fato, não é necessário que todos os pontos do conjunto satisfaçam este critério, mas somente a maioria deles (Kusano et al., 2004). Para os dados de análise das amostras nas condições TNZ1 e TC1, devido ao fato da espessura do revestimento de DLC ser pequena ($0,487\mu\text{m}$), todos os pontos dos dados satisfizeram a condição $V_c/V_t < 0,5$, sendo assim indicado o método Rutherford I. Todavia o método Rutherford II é indicado para as amostras TNZ4 e TC4, ou seja, nos revestimentos de maior espessura ($4,23\mu\text{m}$) os resultados satisfizeram a relação $V_c/V_t > 0,5$ para todos os pontos. No entanto, para todas as condições de tratamento de deposição do revestimento, independentemente do método aplicado (Rutherford I ou II), os valores dos coeficientes de desgaste não sofreram variações.

6.5.8.2 Método de Allsopp V_c/V_s

A aplicação do método de Allsopp V_c/V_s retornou resultados conforme apresentados na Figura 120 para os dados de ensaio utilizados, sendo os valores dos coeficientes de desgaste expostos na Tabela 18.

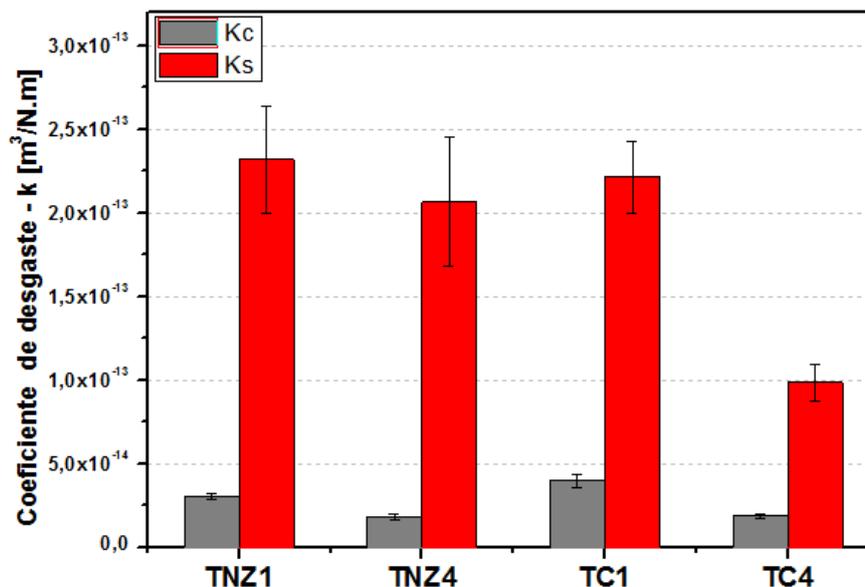


Figura 120. Representação gráfica dos valores do coeficiente de desgaste dos filmes (Kc) e dos substratos (Ks) calculados pelo método de Allsopp V_c/V_s em todas as condições de recobrimento.

Tabela 18. Valores do coeficiente de desgaste dos filmes e do substrato através do método de Allsopp V_c/V_s , utilizando Al_2O_3 como abrasivo.

Amostra	Allsopp V_c/V_s			
	$k_c [m^3/N.m]$	Desvio padrão K_c	$k_s [m^3/N.m]$	Desvio padrão K_s
TNZ1	3,04E-14	2,12E-15	2,32E-13	3,21E-14
TNZ4	1,82E-14	1,63E-15	2,07E-13	3,85E-14
TC1	3,96E-14	4,23E-15	2,21E-13	2,15E-14
TC4	1,86E-14	1,01E-15	0,99E-13	1,08E-14

Através da análise pelo método de Allsopp V_c/V_s , as amostras recobertas com filme de DLC apresentaram coeficiente de desgaste do revestimento inferior ao coeficiente de desgaste do substrato.

Para o Método Allsopp V_c/V_s os pontos de menores distâncias de deslizamentos apresentam os maiores valores no gráfico de ajuste do método, exercendo forte ênfase no método. Assim, o método é altamente influenciado pelo volume extraído do substrato, sendo que se o volume retirado do revestimento protetor de DLC for muito menor do que o volume extraído do substrato, ou seja $V_c \ll V_s$, a razão que representa o eixo das abscissas no ajuste de regressão linear V_c/V_s tende a um valor muito baixo. Isso acarreta a situação de como se o modelo não identificasse revestimento. No caso da razão V_c/V_s ser um valor baixo, mas com a razão $S.N/V_s$ sendo maior que V_c/V_s , obtém-se uma condição para que o coeficiente angular seja suficientemente elevado para que se tenha $k_c < k_s$.

Além do mais, o modelo Allsopp V_c/V_s coloca ênfase maior no volume do substrato, onde V_s faz parte tanto da expressão das variáveis independentes como das variáveis dependentes. Apesar das possibilidades de erro nas medidas do diâmetro das calotas (principalmente as menores), apresentou bom ajuste dos dados, pois conduz a menor variação nas medições por ser sempre maior que V_c , ou seja, $V_s > V_c$.

6.5.8.3 Método de Hedenqvist

Os coeficientes de desgaste obtido através da aplicação do método Hedenqvist estão expostos na Figura 121.

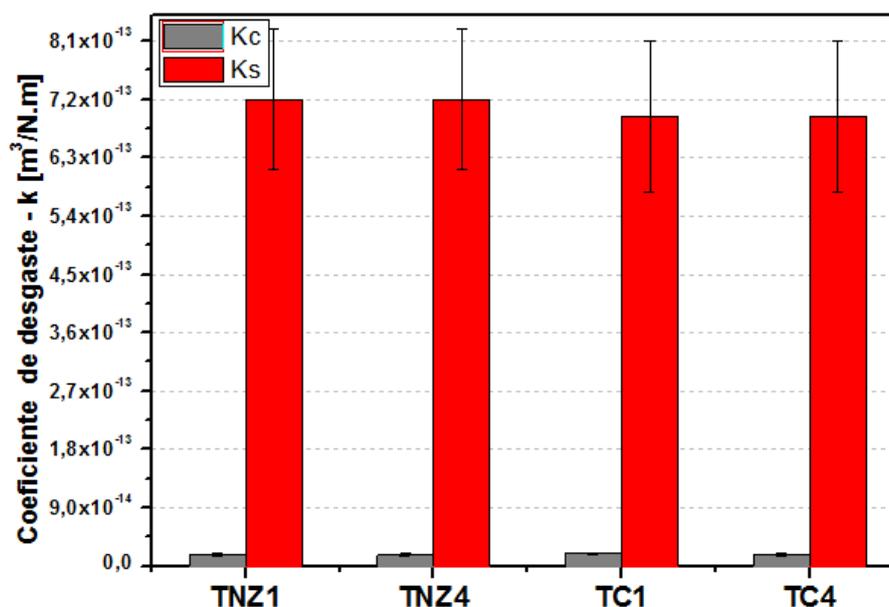


Figura 121. Representação gráfica dos valores do coeficiente de desgaste dos filmes (Kc) e dos substratos (Ks) calculados pelo método de Hedenqvist em todas as condições de recobrimento.

A Tabela 19 exibe os coeficientes de desgaste do revestimento e do substrato obtidos pela aplicação do método de Hedenqvist.

Tabela 19. Valores do coeficiente de desgaste dos filmes e do substrato através do método de Hedenqvist, utilizando Al₂O₃ como abrasivo.

Amostra	Hedenqvist			
	$k_c [m^3/N.m]$	Desvio padrão Kc	$k_s [m^3/N.m]$	Desvio padrão Ks
TNZ1	1,77E-14	3,04E-15	7,20E-13	1,08E-13

TNZ4	1,73E-14	1,71E-15	7,20E-13	1,08E-13
TC1	1,91E-14	1,84E-15	6,94E-13	1,17E-13
TC4	1,79E-14	2,13E-15	6,94E-13	1,17E-13

Se o valor de k_s já é conhecido Hedenqvist et al. (1994) mostrou que ao traçar o gráfico $S.N - V_s/k_s$ contra V_c o coeficiente de desgaste específico do revestimento k_c pode ser determinado a partir do ajuste linear dos pontos dispostos nesse gráfico.

Assim, para a avaliação através do método Hedenqvist o valor do coeficiente de desgaste do substrato deve ser calculado em um ensaio separado, com uma amostra sem revestimento, sendo essa condição apontada como a desvantagem do método (Kusano et al., 2004). Não há certeza de que a resposta de determinado substrato nesse teste separado será verdadeiramente representativa da região abaixo do revestimento nos testes de desgaste nas amostras revestidas, uma vez que as propriedades e o comportamento de desgaste abrasivo do substrato podem ser alterados durante o processo de deposição do revestimento ou possivelmente devido à presença do revestimento (Kusano et al., 2004).

Outro fator observado é nos ensaios de amostras revestidas cujo volume de desgaste retirado do material do substrato for muito elevado, os resultados do coeficiente de desgaste tendem a tornarem-se incoerentes por se tornarem negativos, dado que o valor do coeficiente angular do gráfico de ajuste linear utilizado seria negativo. Uma vez que o coeficiente de desgaste do revestimento é o inverso do coeficiente angular do ajuste, o mesmo também será negativo. Isso ocorre uma vez que a diferença entre o produto da distância de deslizamento pela força normal do ensaio e a razão entre o volume desgastado do substrato e o coeficiente de desgaste do substrato ($S.N - V_s/k_s$) seria negativo.

Para os dados de análise $S.N - V_s/k_s$, principalmente nas condições de um revestimento manométrico (TNZ1 e TC1) não chegou a tornar-se negativo e observou-se uma proporcionalidade direta entre $S.N - V_s/k_s$ e V_c , resultando

em um coeficiente de desgaste do revestimento menor do que o coeficiente de desgaste do substrato.

Ao usar a equação do método Hedenqvist, espera-se que uma linha reta ajustada aos dados passe pela origem, ou seja, que o coeficiente linear da mesma seja zero. Diante disso, observou-se duas possibilidades, onde é possível forçar a linha a passar pela origem, ou ajustá-la livremente aos dados e assumir a sua inclinação para representar $1/k_c$, já que o coeficiente de desgaste do revestimento é o inverso do coeficiente angular da reta de ajuste para o método.

Kusano et al. (2004) reporta que para uma amostra de substrato não revestida, é esperada uma linha reta ajustada aos dados pela plotagem do gráfico de SN contra V (da equação $S.N = V/k$) passando pela origem, mas em muitas situações não faz isso, provavelmente, devido à existência de um mecanismo de desgaste diferente na parte inicial do teste. Isso também pode ser o caso de um substrato revestido em que a equação $S.N = \frac{V_s}{k_s} + \frac{V_c}{k_c}$ pode ser reescrito como (Kusano et al., 2004):

$$S.N = \frac{V_s}{k_s} + \frac{V_{ci}}{k_{ci}} + \frac{V_c - V_{ci}}{k_c} \quad (33)$$

$$S.N = \frac{V_s}{k_s} + \frac{V_c}{k_c} + \left(\frac{1}{k_{ci}} - \frac{1}{k_c} \right) V_{ci} \quad (34)$$

Onde de k_{ci} e V_{ci} são o específico coeficiente de desgaste inicial e o volume de desgaste inicial do revestimento. Subtraindo um dos termos da direita na Eq. (34) resulta em:

$$S.N - \frac{V_s}{k_s} = \frac{V_c}{k_c} + \left(\frac{1}{k_{ci}} - \frac{1}{k_c} \right) V_{ci} \quad (35)$$

Se um gráfico linear de $S.N - V_s/k_s$ contra V_c não passar pela origem, então isso pode ser devido a uma taxa de desgaste específica inicial diferente para o revestimento, conforme descrito pelos termos à direita da Eq. (35).

6.5.8.4 Método da Dupla Interceptação

A Figura 122 apresenta o gráfico dos coeficientes de desgaste do revestimento e do substrato através da aplicação do método da Dupla Interceptação, onde os mesmos são retratados na Tabela 20.

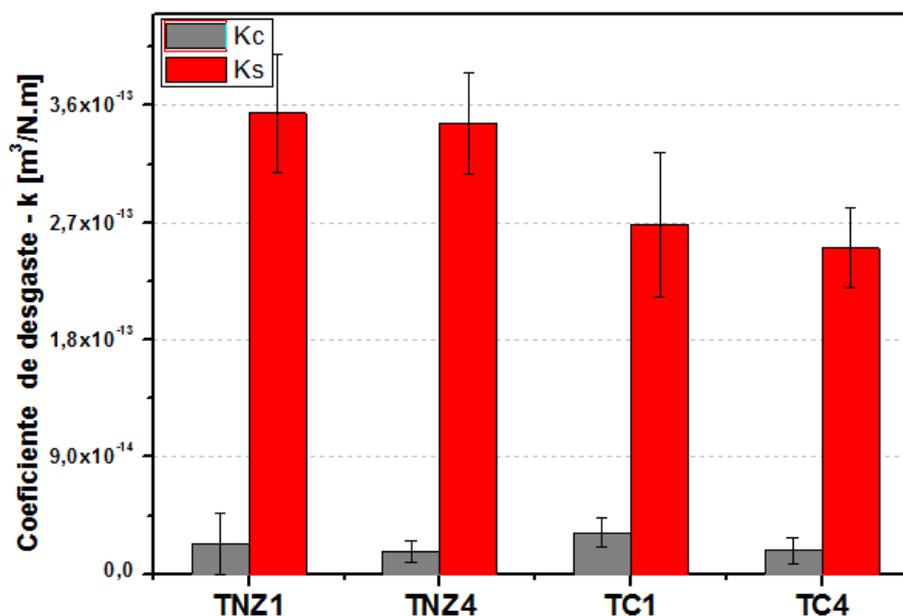


Figura 122. Representação gráfica dos valores do coeficiente de desgaste dos filmes (K_c) e dos substratos (K_s) calculados pelo método da Dupla Interceptação em todas as condições de recobrimento.

Tabela 20. Valores do coeficiente de desgaste dos filmes e do substrato através do método da Dupla Interceptação, utilizando Al_2O_3 como abrasivo.

Amostra	Dupla Interceptação			
	$k_c [m^3/N.m]$	Desvio padrão K_c	$k_s [m^3/N.m]$	Desvio padrão K_s
TNZ1	2,29E-14	2,34E-14	3,54E-13	4,51E-14
TNZ4	1,74E-14	8,21E-15	3,46E-13	3,85E-14
TC1	3,19E-14	1,12E-14	2,68E-13	5,51E-14
TC4	1,82E-14	9,76E-15	2,50E-13	3,06E-14

Na aplicação deste método as amostras recobertas com filme DLC apresentaram coeficiente de desgaste do revestimento menor do que ao substrato, sendo resultados desejáveis e expressando a união protetiva do revestimento.

O método da Dupla Interceptação coloca ênfase em distâncias de deslizamento menores, que são normalmente as distâncias com maior possibilidade de imprecisão de medidas. Assim, uma desvantagem do uso da equação do método da Dupla Interpretação é que os pontos de dados das menores crateras possuem os maiores valores no gráfico de ajuste. Em contrapartida, ambos os termos da equação de Archard são divididos por $S.N$, que geralmente é calculado muito mais precisamente do que o volume ou o diâmetro medido das calotas, o que pode diminuir os desvios das medidas (Kusano et al., 2004).

6.7.9 Desgaste do sistema substrato (Ks) + revestimento (Kc) através dos métodos de análise utilizados.

Os específicos coeficientes de desgaste do revestimento e do substrato, e os coeficientes de determinação (R^2) e correlação (ρ) para a linha de regressão ajustadas aos dados, foram calculados para os cinco métodos de análise para as amostras revestidas em cada condição. Contudo, como Rutherford I e II apresentaram resultados idênticos, estes foram nomeados neste trabalho como método Rutherford.

Os diferentes métodos de análise para obtenção dos coeficientes de desgaste do revestimento (Kc) de DLC e do substrato (Ks) apresentaram diferentes valores tanto para o coeficiente do substrato quanto do filme nas condições de ensaio utilizadas - ensaios de desgaste micro abrasivo com suspensão abrasiva de Al_2O_3 .

Os valores do Kc para os revestimentos de DLC e Ks para os substratos das ligas de titânio utilizadas, conforme determinado pelos cinco métodos de análise, são comparados nas Figura e Figura 124. Os coeficientes de

determinação R^2 da linha de regressão ajustada aos dados são mostrados na Figura 125 e os coeficientes de correlação na Figura 126.

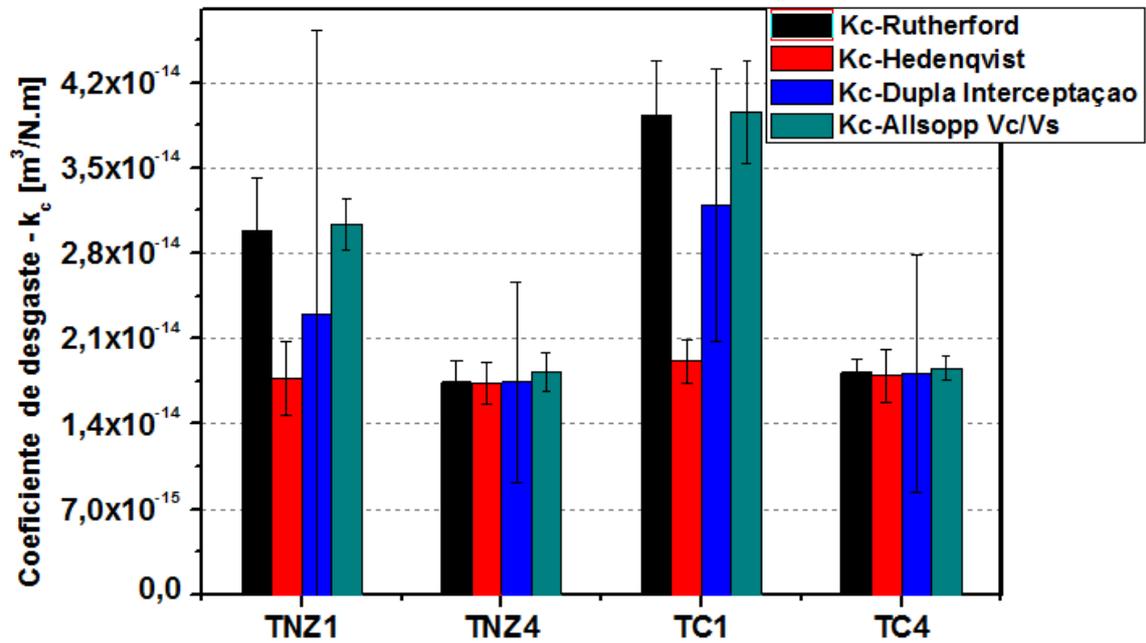


Figura 123. Valores dos coeficientes de desgaste específicos do revestimento k_c avaliadas por vários métodos para as condições TNZ1, TNZ4, TC1 e TC4.

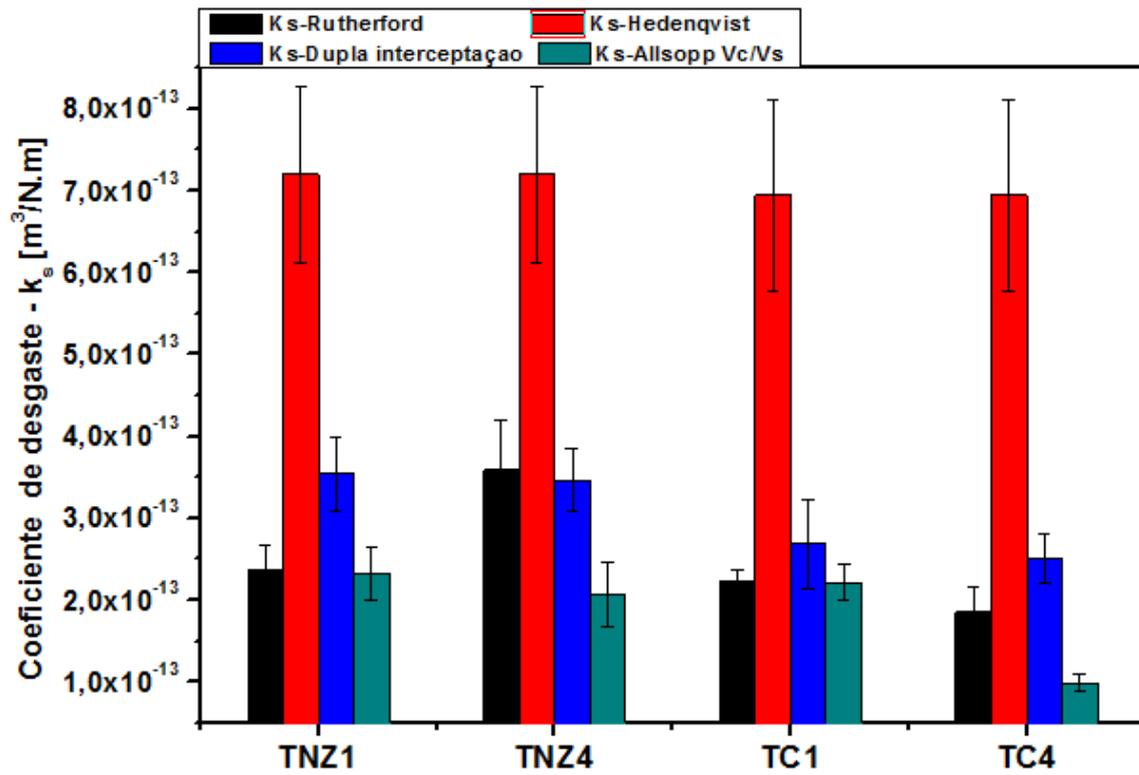


Figura 124. Valores dos coeficientes de desgaste específicos do substrato ks avaliadas por vários métodos para as condições TNZ1, TNZ4, TC1 e TC4.

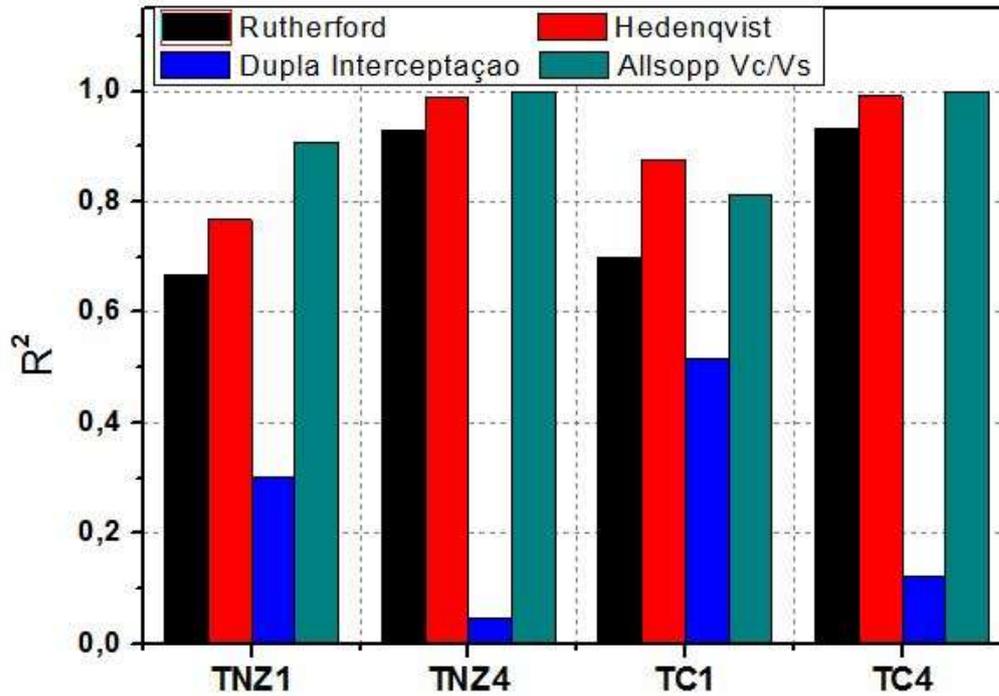


Figura 125. Coeficiente de determinação(R^2) dos ajustes lineares de cada método.

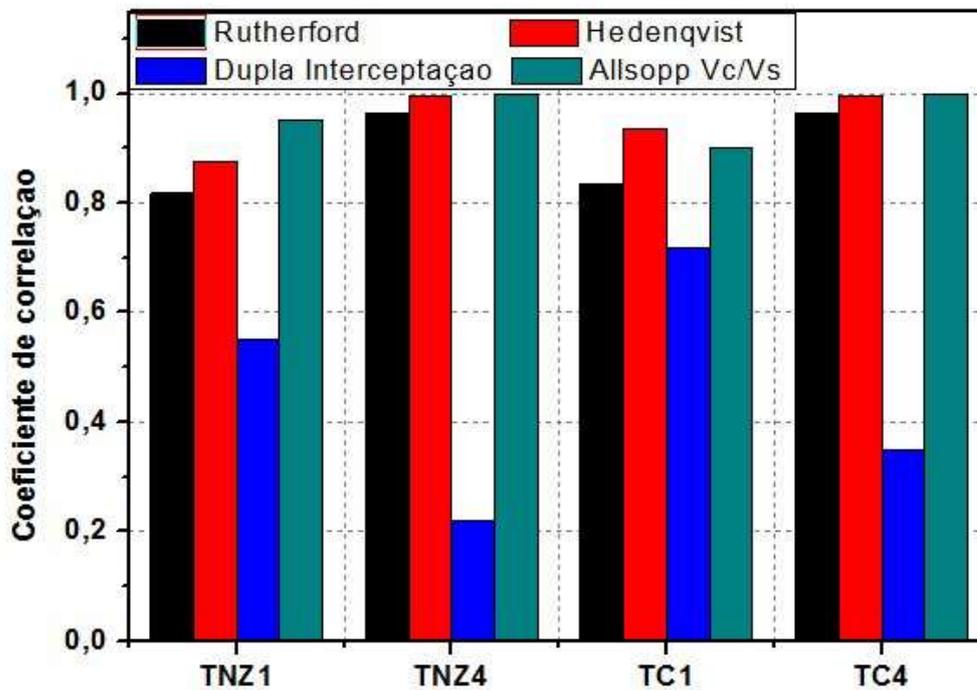


Figura 126. Coeficiente de correlação de cada método.

Observa-se por meio da Figura 123 e Figura 124 que independentemente do método de análise utilizado para realização do ajuste

linear dos dados, as amostras com revestimento DLC apresentaram coeficiente de desgaste do substrato maior do que o coeficiente de desgaste do revestimento DLC, como esperado.

Ao observar os coeficientes de desgaste específicos dos revestimentos – K_c - (Figura 123) para a mesma liga de substrato, nota-se que diferentes espessuras de revestimentos de DLC influenciaram a resistência ao desgaste. Os revestimentos com menor espessura (TNZ1 e TC1) apresentaram um aumento no coeficiente de desgaste em relação ao mesmo substrato recoberto com maior espessura do filme – TNZ4 e TC4, respectivamente.

A pequena espessura do revestimento, neste caso, transfere a carga de esfera para o substrato dúctil promovendo sua deformação além do desgaste do filme. Para filmes resistentes ao desgaste, a deformação do substrato sob carregamento pode ser a causa da falha da funcionalidade da estrutura filme + substrato (Mattox, 2010). Revestimentos tribológicos muito finos oferecem pouca resistência a deflexão experimentada pelo substrato (Matthews et al., 2001). No espectro Raman os revestimentos de menor espessura apresentaram analiticamente um aumento das hibridizações sp^3 , podendo ser, assim, considerados mais frágeis. O contorno da cratera de desgaste exibiram detritos de desgaste oriundos do filme, além de apresentarem o revestimento na interface com desgaste irregular e apresentando inúmeros trincamentos (Figura 127 – a e b). Nos locais onde a borda apresentou desgaste com maior regularidade o trincamento do filme ocorreu (Figura 127 – c e d).

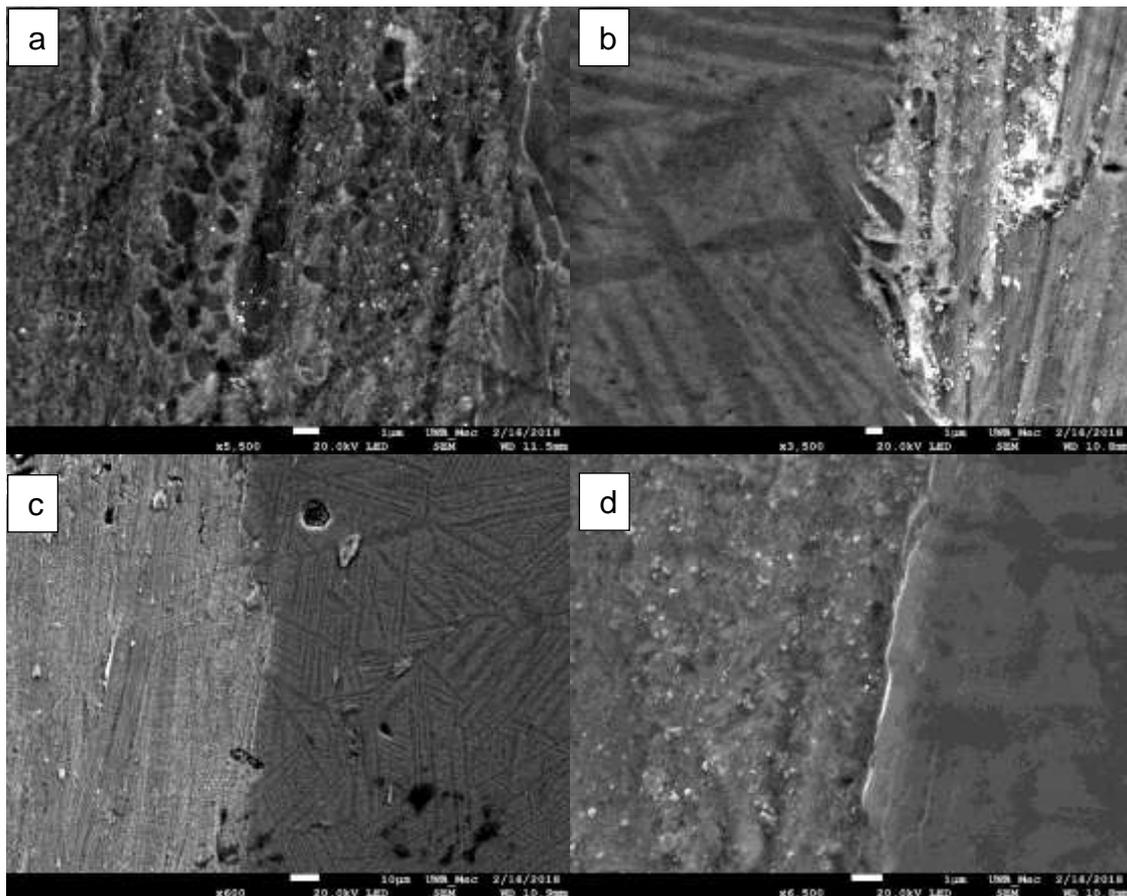


Figura 127. Borda da cratera de desgaste; exemplos de detritos de desgaste na borda da cratera (a e d -TC1) e b e c-TNZ1));

Já as crateras de desgaste com maior espessura (TNZ4 e TC4) a borda externa apresentou uma ótima regularidade nas condições de ensaios deste trabalho (Figura 128 a: em microscopia confocal por apresentar contraste na borda externa). A borda interna da cratera também apresentou boa regularidade e sem a observação de detritos oriundos dos revestimentos (Figura 128 – b); nos pontos onde ocorreu riscos bem característicos no revestimento, os mesmos ocorrem somente nas proximidades da borda interna e não se propagaram para o substrato, o qual manteve o modo de desgaste por desgaste abrasivo por rolamento (Figura 128- c).

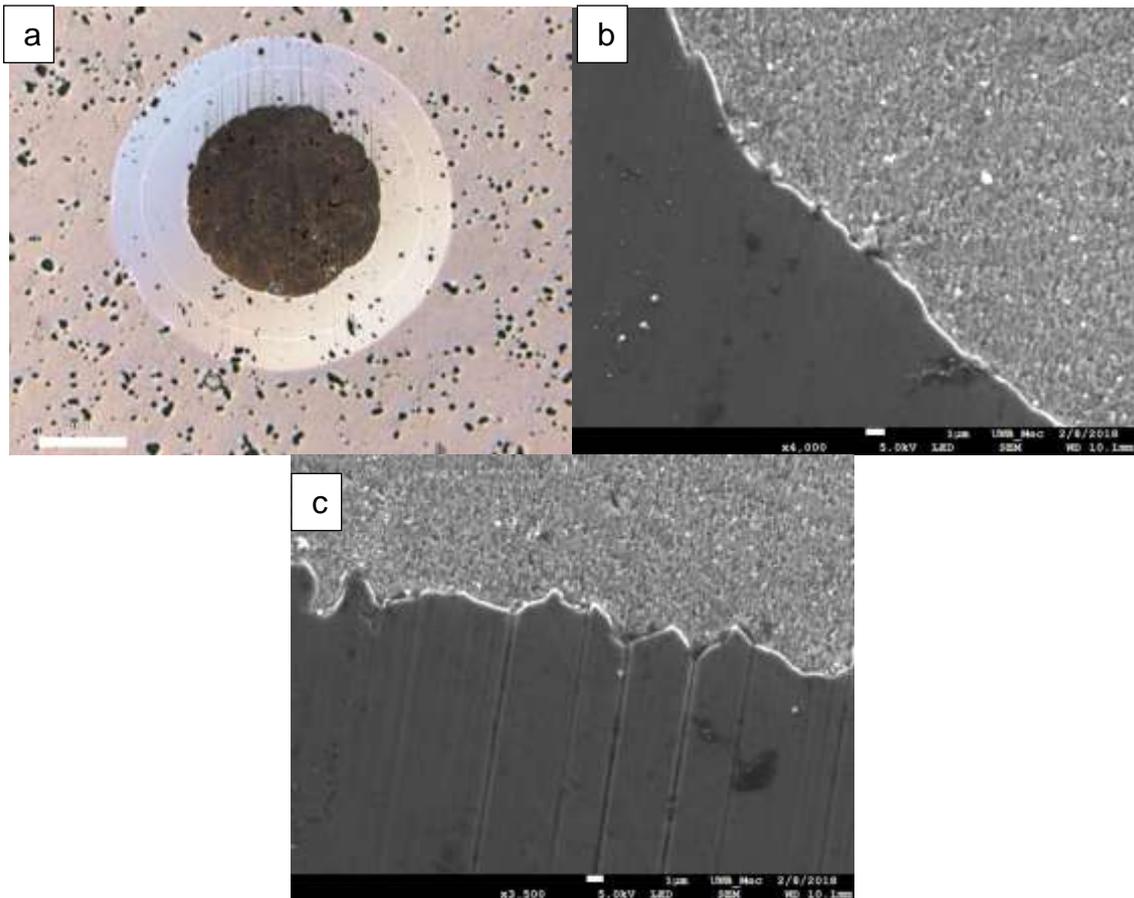


Figura 128. Exemplo de cratera de desgaste para o revestimento de maior espessura (4,23 μm): a) borda externa; b) e c) borda interna.

Assim, outro fator que agiu nos valores do coeficiente de desgaste foram as atuações dos modos de desgaste. Fazendo-se uma comparação entre os modos de desgaste abrasivo por riscamento e por rolamento, pode-se dizer que a retirada de material pelo modo riscamento seria mais agressivo do que a perda de material através do modo rolamento das partículas abrasivas, o que ocasionaria maiores coeficientes de desgaste.

Além do mais, a severidade calculada para os revestimentos nas diferentes espessuras foi na mesma ordem de grandeza, sendo que o tempo para se chegar a este mesmo patamar foi maior para as amostras com um revestimento mais espesso, ou seja, a velocidade foi mais lenta para maiores espessuras. Nas mesmas condições de ensaio, parece que o fator velocidade foi crucial na atuação do modo de desgaste abrasivo e na geração de trincas e detritos de desgaste oriundos do revestimento da borda da cratera, os quais

podem atuar como duras partículas abrasivas e acelerar o processo de desgaste gerando, conseqüentemente, um aumento do coeficiente de desgaste.

Em relação à microdureza do sistema revestimento + substrato (microdureza de topo), menores valores de microdureza encontrados para os revestimentos menos espessos (TC1 e TNZ1) corresponderam a maiores coeficientes de desgaste, possivelmente mostrando que as menores espessuras dos revestimentos (nanométricos) sofrem uma maior influência do material de substrato.

O valor do coeficiente de desgaste do substrato – k_s , mostrado na Figura 124 para o método Hedenqvist foi obtido através de calotas de desgaste realizadas em substrato da respectiva liga de titânio não revestida, o que poderia influenciar a diferença do resultado do coeficiente comparado aos demais modelos. Eles foram significativamente maiores do que os valores derivados de todos os outros métodos para analisar os dados de amostras revestidas. Essa diferença talvez reflita mudanças nas propriedades do substrato causadas pelo processo de revestimento. Não há certeza de que a resposta do substrato determinado neste teste separado será verdadeiramente representativa da região abaixo do revestimento no teste de desgaste na amostra revestida, uma vez que as propriedades e o comportamento de desgaste abrasivo do substrato podem ser alterados durante o processo de deposição do revestimento ou possivelmente devido à presença do revestimento. Além disso, qualquer imprecisão na medida de k_s influenciará todos os valores de k_c derivados com a sua utilização (Kussano et al., 2004). Ao realizar ensaios em amostras sem recobrimento, a quantidade de material extraída é muito mais elevada, fazendo com que o coeficiente de desgaste do substrato seja elevado. Assim, ao determinar o coeficiente de desgaste do revestimento, já parte-se do pressuposto que o coeficiente de desgaste do substrato seja bem mais elevado do que o coeficiente de desgaste do filme. A resposta do método para as ligas recobertas em ambas as espessuras do revestimento nota-se que o K_c é o valor mais reduzido em relação aos demais métodos de ajuste e, os valores de k_c sofrem pequenas variações com a espessura do revestimento. Neste método partimos com um valor de k_s mais elevado e a variável dependente sofreu um aumento acentuado com o

aumento da S e, a variável independente pouco aumentou com o aumento de S , conduzindo a um elevado coeficiente angular. Como o K_c é o inverso deste coeficiente a resposta é um K_c pequeno. Por outro lado, analisando a dispersão dos valores ajustados através do coeficiente de determinação e correlação, o método de análise de Hedenqvist apresentou boa correlação entre as variáveis e , conseqüentemente, boa aderência do ajuste aos pontos experimentais.

Para os métodos de Allsopp V_c/V_s as amostras apresentaram forte aderência entre o ajuste linear e os pontos obtidos experimentalmente para as amostras TNZ4 e TC4, com valores muito altos dos coeficientes de determinação (~ 1). Já para as amostras de menor espessura TNZ1 e TC1 os valores, apesar de serem considerados satisfatórios, apresentaram menor aderência dos anteriores (Figura 125). Todavia, pela espessura do revestimento ser manométrica, para os dados coletados a diminuição do coeficiente de determinação foi tendenciosa para todos os métodos empregados. O método apresentou forte correlação entre as variáveis (Figura 126), podendo ser este o modelo (Allsopp) o escolhido para o cálculo do coeficiente de desgaste do revestimento para as condições de desgaste em questão.

O método da Dupla Interceptação também apresentou valores de coeficientes de desgaste do revestimento e do substrato ligeiramente afastados dos demais métodos nas condições TNZ1 e TC1. No tocante as condições TNZ4 e TC4 apresentou K_c próximo dos demais métodos, contudo o método mostrou acentuada dispersão dos pontos, sendo o ajuste de regressão linear notavelmente pobre, com fraca correlação entre as variáveis. Isso pode estar relacionado a possibilidade de imprecisão de medidas de V_c e V_s nos pontos iniciais do ensaio, já que o modelo tem forte ênfase em distâncias de deslizamento (S) menores. O gráfico de interceptação dupla é valioso para fornecer uma representação simples e visualmente clara dos dados (Kusano et al., 2004). Contudo, o coeficiente de determinação entre os dados da variável independente com a variável dependente apresentou-se baixo.

O método de Rutherford apresentou coeficientes de correlação aceitáveis entre as variáveis e boa aderência dos ajustes lineares aos pontos

experimentais em análise. Todos os métodos descritos neste trabalho para ajuste dos dados resultantes dos ensaios de desgaste micro abrasivo são modelos matemáticos baseados na lei de Archard; e usam o volume removido, o diâmetro da calota de desgaste produzida e a distância percorrida entre a superfície da esfera de ensaio e a superfície da amostra desgastada para calcular os coeficientes de desgaste. Cada método de cálculo possui aspectos positivos e negativos, por essa razão espera-se resultados semelhantes, contudo com variações.

Com base nos resultados encontrados fica evidente que para a avaliação do desgaste micro abrasivo em substratos revestidos com filmes protetores é imprescindível a utilização de mais de um método de análise para a determinação do coeficiente de desgaste do revestimento e do substrato. Isso torna-se necessário para uma maior confiabilidade do resultado dos mesmos, e devido ao fato de cada sistema de análise – substrato + revestimento, apresentar condições particulares como, por exemplo, a espessura do revestimento, a qual irá conduzir a diferentes volumes desgastados do revestimento e do substrato. Dados esses utilizados nos diferentes modelos matemáticos de análise, tornando uma consequência positiva ou negativa para cada modelo. Nesse sentido, os coeficientes de determinação e correlação podem fornecer um valor muito próximo de um (01) para um sistema de revestimento e para o outro um valor muito mais baixo (Kussano et al., 2004). Portanto, as análises dos dados não podem ser interpretadas apenas por um único método, o uso do método incorreto pode levar a uma má precisão nas taxas de desgaste específicas resultantes.

6.8 ADERÊNCIA DOS FILMES

As amostras, em suas diferentes condições de recobrimento foram submetidas à avaliação de adesão através da indentação HRC. As Figura 129 e Figura 130 mostram indentações típicas geradas nas superfícies das amostras TNZ1 e TC1, respectivamente. Trincas radiais muito finas e poucas trincas mais espessas podem ser detectadas. Somente em determinados pontos da borda das indentações, pequenas lascas podem ser observados

para o revestimento sobre as ligas de titânio, conforme imagens detalhadas nas Figura 129b e Figura 130b e, portanto, sem apresentar regiões de delaminação significativa. Trincas circunferenciais não foram observadas em torno da borda. As ligações interfaciais são fortes. Mesmo na região onde o substrato se acumula, há mínimo lascamento do revestimento. Nessas condição de tratamento o filme DLC apresentou **aderência** satisfatória, com índice de qualidade de aderência do par filme-substrato relacionado à condição HF2 prevista na norma VDI 3198.

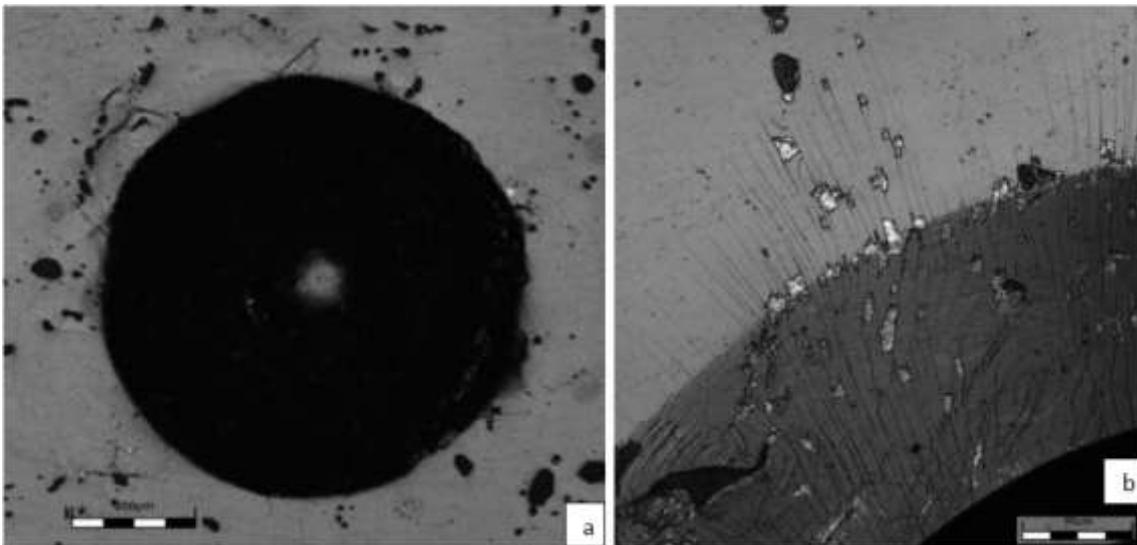


Figura 129. Caracterização do ensaio de indentação HRC na superfície da amostra TNZ1, apresentando boa aderência (HF2) e trincas radiais.

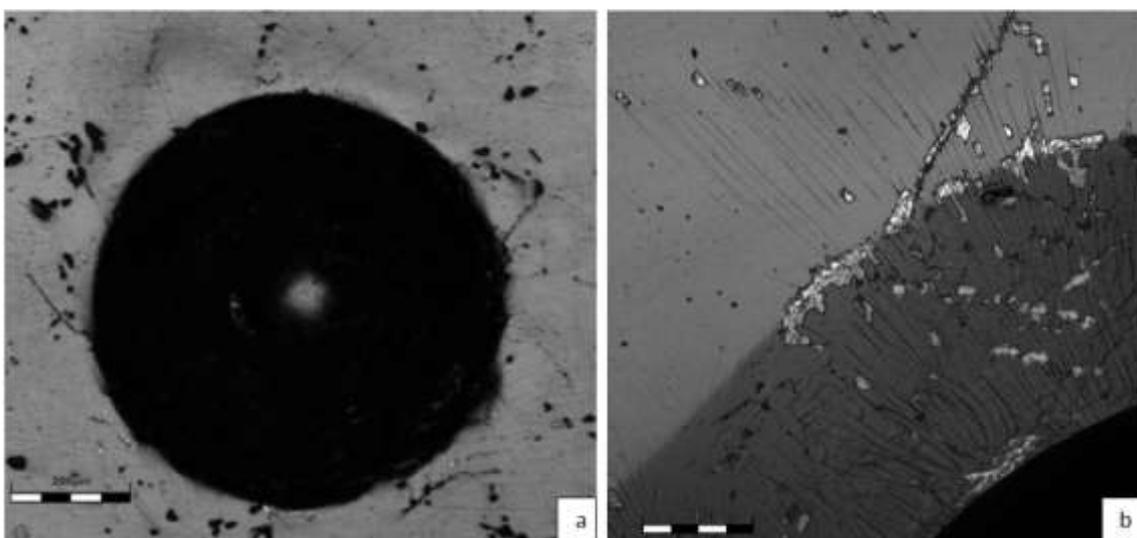


Figura 130. Caracterização do ensaio de indentação HRC na superfície da amostra TC1, apresentando boa aderência (HF2) e trincas radiais.

Indentações típicas das crateras do ensaio de aderência dos filmes DLC nas amostras TNZ4 e TC4 são apresentadas nas Figura 131 e Figura 132. Na borda dessas crateras também podem ser observadas trincas radiais bem finas e trincas mais espessas. Tanto para os revestimentos mais finos (TNZ1 e TC1) como para os mais espessos (TNZ4 e TC4), isso é favorecido pelo fato dos substratos de ligas de titânio serem macios e produzirem grande deformação sob carga. Contudo, a resistência ao deslocamento dos revestimentos de DLC depositados nas amostras mostrou-se bastante eficiente, apesar do fraco suporte dos substratos.

Também para TNZ4 e TC4 as ligações interfaciais são fortes, verificando-se mínimo lascamento do revestimento mesmo na área onde o substrato se acumula (*pile-up*), isto é, local onde a há uma quantidade de material deslocado para a borda da impressão devido à deformação plástica da superfície durante um ensaio de penetração. Trincas circunferenciais não foram observadas em torno da borda. Os revestimentos de maior espessura evidenciaram índice de qualidade de aderência do par filme-substrato podendo ser associado ao padrão HF2, o qual representa uma boa aderência do filme ao substrato.

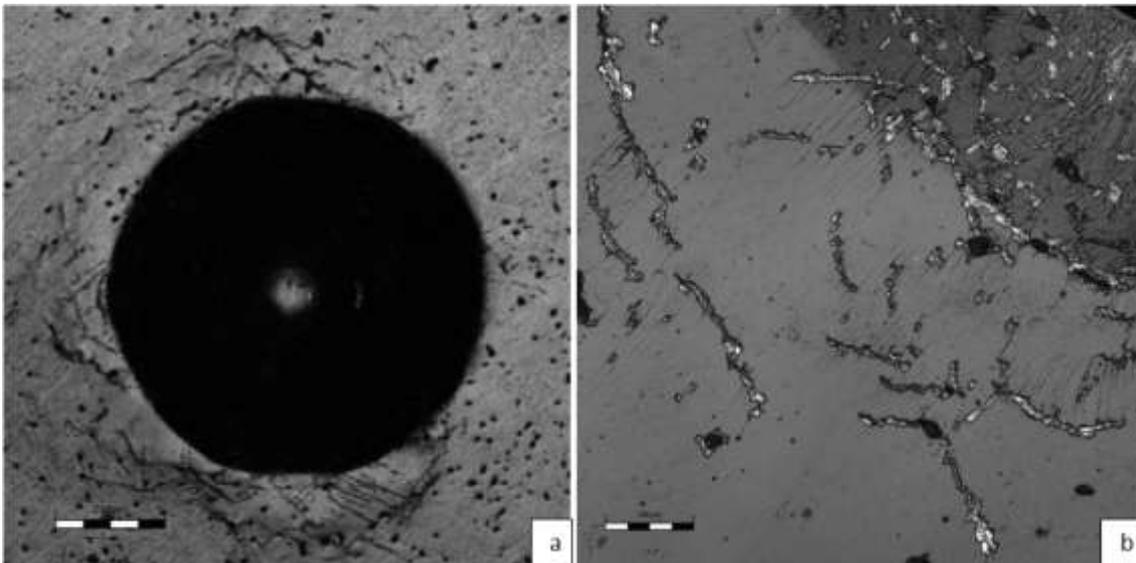


Figura 131. Caracterização do ensaio de indentação HRC na superfície da amostra TNZ4, apresentando boa aderência (HF2) e trincas radiais.

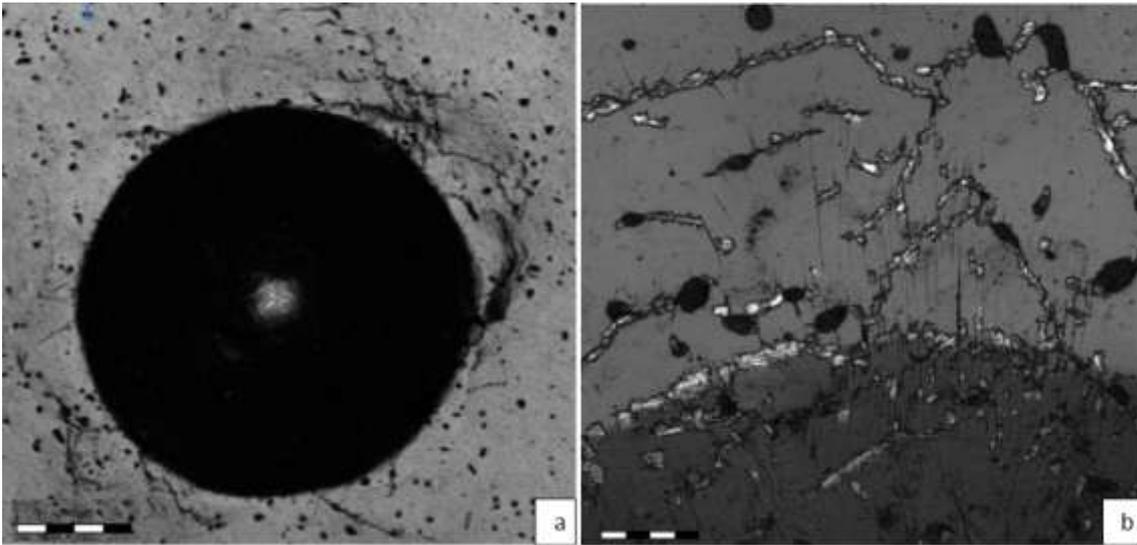


Figura 132. Caracterização do ensaio de indentação HRC na superfície da amostra TC4, apresentando boa aderência (HF2) e trincas radiais.

7 DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

1 - Os exames por difratometria de raios-x em ambos os substratos (SBTNZ e SBTC) apresentaram as fases α -Ti e β -Ti. Não foram detectados intermetálicos dos sistemas TiCr e TiNbZr ao nível de resolução do difratômetro usado.

2 - As análises via microscopia eletrônica de varredura destes substratos mostraram microestruturas homogêneas, com baixa porosidade e alta densificação. Em ambos os casos, prevaleceram lamelas e contornos de grão bem definidos da fase alfa e matriz composta por fase β . Mapeamentos espectrais via EDS visando identificar a distribuição dos elementos nas amostras demonstraram concentração dos elementos beta-estabilizadores (Nb e Cr) na matriz beta.

3 - Os resultados da análise Raman demonstram que a deposição PECVD usada neste trabalho foi efetiva, produzindo compostos de carbono mistos sp^2 e sp^3 , característicos de filmes carbono tipo diamante, para ambas as espessuras de revestimentos.

4 - Tanto os filmes mais finos (TNZ1 e TC1) quanto os mais espessos (TNZ4 e TC4) não apresentaram deslocamento dos filmes nos testes aderência por indentação Rockwell C, previstos na norma VDI 3198. Estes resultados demonstraram que o processo PECVD usado na deposição dos filmes DLC produziu fortes ligações interfaciais filmes-substratos. Os índices de qualidade dos pares filmes-substratos alcançaram a condição HF-2 da norma supracitada, indicativo de boa aderência, mesmo considerando-se que durante o teste de aderência ocorreu grande deformação nos substratos macios das ligas de titânio, sem provocar delaminação dos filmes.

5 - Todas as deposições produziram ótimo acabamento superficial nos filmes DLC, homogêneos e livres de trincas, com baixas rugosidades demonstradas por microscopia de força atômica. A rugosidade superficial destes filmes não interferiu nas diferenças observadas nos ensaios de desgaste.

6 – Os filmes de DLC depositados por PECVD em ligas de titânio Ti-22Nb-6Zr e Ti-12Cr produzidas por metalurgia do pó apresentam excelente desempenho tribológico nos ensaios de desgaste micro abrasivo, quando comparado aos resultados obtidos para a resistência ao desgaste dos substratos sem recobrimento.

7 - Os valores dos coeficientes de desgastes dos filmes(K_c) calculados pelo método Allsopp (V_c/V_s) foram 40,35 e 53,14% menores para a condição TNZ4 em relação ao K_c da condição TNZ1 e para a condição TC4 em relação ao K_c da condição TC1, respectivamente. Portanto, filmes mais espessos apresentaram-se mais resistentes ao desgaste.

8 - Os revestimentos menos espessos apresentaram microdureza do sistema revestimento + substrato menores quando comparado aos revestimentos com maior espessura. Menores espessuras dos revestimentos sofreram uma maior influência do material de substrato (penetração maior no substrato da indentação). Menores valores de microdureza corresponderam a maiores coeficientes de desgaste, tanto para o sistema substrato + revestimento (monolítico) como para K_c .

9 – Os filmes mais espessos (TNZ4 e TC4), nas mesmas condições de carga e velocidade de rolamento, necessitaram de mais tempo de ensaio para atingir a mesma severidade observada nos filmes finos em tempos menores. Para o filme mais espesso prevaleceu o desgaste a três corpos, com rolamento das partículas abrasivas durante o ensaio, que é menos agressivo. Para os revestimentos mais finos (TNZ1 e TC1) preponderou o desgaste no modo abrasivo, mais agressivos, a dois corpos, por riscamento, onde partículas abrasivas permanecem aderidas à amostra durante o ensaio.

10 – Dentre os métodos utilizados para determinação dos coeficientes de desgaste, o método de Allsopp apresentou maiores coeficientes de correlação e de determinação para todas as amostras, sendo este método o mais recomendado para o cálculo simultâneo do coeficiente de desgaste do revestimento e do substrato.

11 - De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, os filmes em ambas as espessuras forneceram boa qualidade estrutural, homogeneidade, aderência e rugosidade superficial Ra, alta dureza e resistência ao desgaste microabrasivo. Os filmes mais espessos apresentaram desempenho superior em termos de resistência ao desgaste. Portanto, os filmes de DLC depositados são muito promissores para melhorar o comportamento tribológico em ligas de titânio Ti-22Nb-6Zr e Ti-12Cr produzidas por metalurgia do pó.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADACHI, K., HUTCHINGS, I. Sensitivity of wear rates in the micro-scale abrasion test to test conditions and material hardness. *Wear*, v.258,p.18–321, 2005.

ADACHI, K., HUTCHINGS, I. Wear-mode mapping for the micro-scale abrasion test. *Wear*, v. 255, p.23–29, 2003.

AFFATATO, S., SPINELLI, M., ZAVALLONI, M., MAZZEGA-FABBRO, C., VICECONTI, M. Tribology and total hip joint replacement: Current concepts in mechanical simulation. *Medical Engineering Physics*, v.30, p.1305–1317, 2008.

ALBREKTSSON, T., BRANEMARK, P. I., HANSSON, H. A., LINDSTROM, J. Osseointegrated titanium implants. Requirements for ensuring a long-lasting, direct bone-to-implant anchorage in man. *Acta Orthopaedica Scandinavica*, v. 52, p. 155–170, 1981.

ALI, S. S., HARDT, J. I., QUICK, K. L., KIM-HAN, J. S., ERLANGER, B. F., HUANG, T., DUGAN, L. L. A biologically effective fullerene (C60) derivative with superoxide dismutase mimetic properties. *Free Radical Biology and Medicine*, v. 37 (8), p. 1191-1202, 2004.

ALLSOPP, D. N., HUTCHINGS, I. M. Micro-scale abrasion and scratch response of PVD coatings at elevated temperatures. *Wear*, v. 251. p.1308–1314, 2001.

ALVARADO, J., MALDONADO, R., MARXUACH, J., OTERO, R. BIOMECHANICS OF HIP AND KNEE PROSTHESES. *Applications of Engineering Mechanics in Medicine, GED*, v.6, p.1-22, 2003.

AMARAL, M., GOMES, P., LOPES, M., SANTOS, J., SILVA, R., FERNANDES, M. Nanocrystalline Diamond as a Coating for Joint Implants: Cytotoxicity and Biocompatibility Assessment. *Journal of Nanomaterials*, ID 894352, p. 1-9, 2008.

ANGUS, J. C., HAYMAN, C. C. Low-Pressure, Metastable Growth of Diamond and "Diamondlike" Phases. *Science*, v. 241, p. 913-921, 1988.

ANSELME, K., BIGERELLE, M. Topography effects of pure titanium substrates on human osteoblast long-term adhesion. *Acta Biomaterialia*, n.2, v.1, p. 211-222, 2005.

ASM, H. Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys. *Volume 1. 10th Edition Metals Handbook*, 1990.

- ASRI, R. I., HARUN, W. S., LAH, N. A., GHANI, S. A., TARLOCHAN, F., RAZA, M. R. Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review. *Materials Science and Engineering: C*, v. 77, p. 1261-1274, 2017.
- BALAZIC, M., KOPAC, J., JACKSON, M., AHMED, W. Review: titanium and titanium alloy applications in medicine. *International Journal of Nano and Biomaterials*, v.1(1), p.3–34, 2007.
- BAPTISTA, A. M., FERREIRA, J., N., P. Ensaaios de micro-abrasão por esfera rotativa. *In: Anais da 7ª Jornada Portuguesa de Tribologia, Porto, Potugual, 2000.*
- BARRON, R. Cryogenic treatment of metals to improve wear resistance. *Cryogenics*, p.409-414, 1982.
- BATISTA, J., GODOY, C., MATTHEWS, A. Micro-scale abrasive wear testing of duplex and non-duplex (single-layered) PVD (Ti,Al)N, TiN and Cr–N coatings. *Tribology International*, v.35, p.363-372, 2002.
- BATISTA, J., JOSEPH, M., GODOY, C., MATTHEWS, A. Micro-abrasion wear testing of PVD TiN coatings on untreated and plasma nitrided AISI H13 steel. *Wear*, v.249, p.971–979, 2002a.
- BATISTA, J., MATTHEWS, A., GODOY, C. Micro-abrasive wear of PVD duplex and single-layered coatings. *Surface and Coatings Technology*, v.142-144, p.1137-1143, 2001.
- BHUSHAN, B. Chemical, Mechanical and Tribological Characterization of Ultra-Thin and Hard Amorphous Carbon Coatings as Thin as 3.5 nm: Recent Developments. *Diamond and Related Materials*, v.8, p. 1985-2015, 1999.
- BINDER, M., KLOCKE, F., DOEBBELER, B. Abrasive wear behavior under metal cutting conditions. *Wear*, v.376–377, Part A, p.165-171, 2017.
- BOBROVÁ, E. Production and properties of titanium powders using HDH-method. *Powder Metallurgy*, v. 32, p. 57–65, 1994.
- BOSE, K., WOOD, R. J. Optimum tests conditions for attaining uniform rolling abrasion in ball cratering tests on hard coatings. *Wear*, v. 258, p.322–332, 2005.
- BOSE, S., KE, D., SAHASRABUDHE, H., BANDYOPADHYAY, A. Additive Manufacturing of Biomaterials. *Progress in Materials Science*, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.08.003>, 2017.

- BOYER, R. Overview: Aerospace Applications of Beta Titanium Alloys. *JOM*, v.46, p. 20–23, 1994.
- BOYER, R. R. An overview on the use of titanium in the aerospace industry. *Materials Science and Engineering*, v. A213, p.103-114, 1996.
- BOYER, R. R. Attributes, Characteristics, and Applications of Titanium and Its Alloys. *Journal of the Minerals, Metals Materials Society*, v. 62, nº. 5, p. 35-43, 2010.
- BRAGA, N., FERREIRA, N., CAIRO, C. Obtenção de Titânio Metálico com Porosidade Controlada por Metalurgia do Pó. *Quimica Nova*, v. 30(2), p.450-457, 2007.
- BRASIL. Relatório técnico 36: Perfil do titânio. [s.l: s.n.]. Disponível em:<http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/a_mineracao_brasileira/P16_RT36Perfil_do_Titxnio.pdf>. Acesso em: 18.10.2016, 2014.
- BURCHFIELD, L. A., FAHIM, M. A., WITTMAN, R. S., DELODOVICI, F., MANINI, N. Novamene: A new class of carbon allotropes. *Heliyon*, v.3, e00242 - p. 1-15, 2017.
- CABRERA, L., HERNÁNDEZ, E., LA ROSA, C., TORRES, M. Micro-scale abrasive wear of some sealing elastomers. *Wear*, v.376-377, p.1347–1355, 2017.
- CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais. *Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, Editora Ltda*, 2008.
- CAMERINI, R. V., DE SOUZA, R. B., DE CARLI, F., PEREIRA, A. S., BALZARETTI, N. M. Ball cratering test on ductile materials. *Wear*, v. 271, p.770– 774, 2011.
- CARLSSON, L., ROSTLUND, T., ALBREKTSSON, B., ALBREKTSSON, T. B. Osseointegration of titanium implants. *Acta Orthopaedica Scandinavica*, v. 57(4), p. 285-289, 1986.
- CAUSIN, V., MAREGA, C., MARIGO, A., FERRARA, G., FERRARO, A. Morphological and structural characterization of polypropylene/conductive graphite nanocomposites. *European Polymer Journal*, v. 42, p. 3153–3161, 2006.
- CAWLEY, J., METCALF, J., JONES, A., BAND, T., SKUPIEN, D. A tribological study of cobalt chromium molybdenum alloys used in metal-on-metal resurfacing hip arthroplasty. *Wear*, v.255, p.999-1006, 2003.
- CHAI, F., MATHIS, N., BLANCHEMAIN, N., MEUNIER, C., HILDEBRAND, H. F. Osteoblast interaction with DLC-coated Si substrates. *Acta Biomaterialia*, v. 4, p. 1369–1381, 2008.

- CHEN, C., ZHANG, J., DUAN, C., FENG, X., SHEN, Y. Investigation of Cr -Al composite coatings fabricated on pure Ti substrate via mechanical alloying method: Effects of Cr-Al ratio and milling time on coating, and oxidation behavior of coating. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 660, p. 208-219, 2016.
- CHEN, Q., THOUAS, G. A. Metallic implant biomaterials. *Materials Science and Engineering R*, v. 87, p.1–57, 2015.
- CHIANG, Y.-M., BIRNIE III, D., KINGERY, W. Physical ceramics: Principles for ceramics science and engineering. *New York: John Wiley Sons, 1997. Cap.5, p.371-420: Microstructure, 1997.*
- CHING, H. A., CHOUDHURY, D., NINE, M. J., OSMAN, N. A. Effects of surface coating on reducing friction and wear of orthopaedic implants. *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 15, p. 1-21, 2014.
- CHO, J., LUO, J. J., DANIEL, I. M. Mechanical characterization of graphite/epoxy nanocomposites by multi-scale analysis. *Composites Science and Technology*, v. 67, p. 2399–2407, 2007.
- CHOUDHURY, D., LACKNER, J. M., MAJOR, L., MORITA, T., SAWAE, Y., MAMAT, A. B., KRUPKA, I. Improved wear resistance of functional diamond like carbon coated Ti–6Al–4V alloys in an edge loading conditions. *Journal of the Mechanical Behavior of biomedical materials*, v.59, p. 586-595, 2016.
- CHU, P. K., LI, L. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films. *Materials Chemistry and Physics*, v. 96, p.253–277, 2006.
- CHUNG, D. D. Exfoliation of graphite. *Journal of Materials Science*, v.22, p. 4190-4198, 1987.
- CHUNG, D. D. Review Graphite. *Journal of Materials Science*, v.37, p.1475 – 1489, 2002.
- CLOUTIER, M., HARNAGEA, C., HALE, P., SEDDIKI, O., ROSEI, F., MANTOVANI, D. Long-term stability of hydrogenated DLC coatings: Effects of aging on the structural, chemical and mechanical properties. *Diamond Related Materials*, v.48, p. 65–72, 2014.
- COZZA, R. A study on friction coefficient and wear coefficient of coated systems submitted to micro-scale abrasion tests. *Surface Coatings Technology*, v.215, p.224–233, 2013b.

- COZZA, R. C. Effect of pressure on abrasive wear mode transitions in micro-abrasive wear tests of WC-CoP20. *Tribology International*, v. 57, p.266–271, 2013.
- COZZA, R. C. Third abrasive wear mode: is it possible? *Journal of Materials Research and Technology*, v. 3 (2), p. 191-193, 2014a.
- COZZA, R. C., SCHÖN, C. G. Evidence of Superposition between Grooving Abrasion and Rolling Abrasion. *Tribology Transactions*, v. 58, p.875–881, 2015.
- COZZA, R. C., DE MELLO, J. D., TANAKA, D. K., SOUZA, R. M. Relationship between test severity and wear mode transition in micro-abrasive wear tests. *Wear*, v. 263, p.111–116, 2007.
- COZZA, R. C., RODRIGUES, L. C., SCHÖN, C. G. Analysis of the micro-abrasive wear behavior of an iron aluminide alloy under ambient and high-temperature conditions. *Wear*, v.330-331, p.250–260, 2015.
- COZZA, R. C., TANAKA, D. K., SOUZA, R. M. Friction coefficient and abrasive wear modes in ball-cratering tests conducted at constant normal force and constant pressure—Preliminary results. *Wear*, v. 267, p.61–70, 2009.
- COZZA, R. C., TANAKA, D. K., SOUZA, R. M. Friction coefficient and wear mode transition in micro-scale abrasion tests. *Tribology International*, v. 44, p.1878–1889, 2011.
- COZZA, R. C., TANAKA, D. K., SOUZA, R. M. Micro-abrasive wear of DC and pulsed DC titanium nitride thin films with different levels of film residual stresses. *Surface Coatings Technology*, v. 201, p.4242–4246, 2006.
- COZZA, R. Influence of the normal force, abrasive slurry concentration and abrasive wear modes on the coefficient of friction in ball-cratering wear tests. *Tribology International*, v.70, p.52–62, 2014.
- DA SILVA, W., BINDER, R., DE MELLO, J. Abrasive wear of steam-treated sintered iron. *wear*, v.258, p. 166-177, 2005.
- DAVIES, J. R. Metallic materials. *Handbook of Materials for Medical Devices*, ASM International, Materials Park, Ohio, p. 21–50, 2003.
- DEWIDAR, M. M., YOON, H.-C., LIM, J. K. Mechanical properties of metals for biomedical applications using powder metallurgy process: A review. *Metals and Materials International*, v. 12(3), p. 193–206, jun. 2006.

- DONACHIE, M. J. Titanium: A Technical Guide. 2nd ed. Materials Park, OH: ASM International, 126p., 2000.
- DONG, H. Tribological properties of titanium-based alloys. *Surface Engineering of Light Alloys*, p.58-80, 2010.
- DUMBLETON, J., MANLEY, M., EDIDIN, A. A Literature Review of the Association Between Wear Rate and Osteolysis in Total Hip Arthroplasty. *The Journal of Arthroplasty*, v.17(5), p. 649-661, 2002.
- DURAISELVAM, M., VALARMATHI, A., SHARIFF, S. M., PADMANABHAM, G. Laser surface nitred Ti-6Al-4V for light weight automobile disk brake rotor application. *Wear*, v. 309, p. 269-274, 2014.
- ESPALLARGAS, N., TORRES, C., MUÑOZ, A. L. A metal ion release study of CoCrMo exposed to corrosion and tribocorrosion conditions in simulated body fluids. *Wear*, v. 332–333, p. 669-678, 2015.
- FALCADE, T., SHMITZHAUS, T. E., REIS, G. D., VARGAS, A. L., HÜBLER, R., MÜLLER, I. L., MALFATTI, C. F. Electrodeposition of diamond-like carbon films on titanium alloy using organic liquids: Corrosion and wear resistance. *Applied Surface Science*, v.263, p. 18–24, 2012.
- FATHI, M. H., SALEHI, M., SAATCHI, A., MORTAZAVI, V., MOOSAVI, S. In vitro corrosion behavior of bioceramic, metallic, and bioceramic–metallic coated stainless steel dental implants. *Dental Materials*, v. 19(3), p. 188–198, 2003.
- FERRARI, A. C. Non-destructive characterization of carbon films. *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications*. Springer, p. 25-82, 2008.
- FERRARI, A. C., ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, v. 61 (20), p.14095-1417, 2000.
- FERRARI, A. C., ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond–like carbon, and nanodiamond. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, v. 362, p.2477–2512, 2004.
- FERREIRA, A., YAMANAKA, H. Microscopia de força atômica aplicada em imunoensaios. *Quimica Nova*, v.29(1), p.137-142, 2006.
- FERREIRA, J. M. Tecnologia da pulverometalurgia. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, pg 344, 2002.

FILIK, J. Raman spectroscopy: a simple, non-destructive way to characterise diamond and diamond-like materials. *Spectroscopy Europe*, v. 17 (5), p.10-17, 2005.

FOJT, J. Ti–6Al–4V alloy surface modification for medical applications. *Applied Surface Science*, v.262, p. 163– 167, 2012.

FROES, F. H. The production of low-cost titanium powders. *JOM*, v. 52(5), p.41-43, 1998.

FU, R. Duplex surface treatments of light alloys. *Surface Engineering of Light Alloys*, p.501-545, 2010.

FUJII, H., YAMASHITA, Y., TAKAHASHI, K. Application of Titanium and Its Alloys for Automobile Parts. *Nippon Steel Technical Report*, n^o.88, 2003.

GAMMON, L., BRIGGS, D., PACKARD, J., BATSON, K., BOYER, R., DOMBY, C. Metallography and Microstructures of Titanium and Its Alloys. *ASM Handbook, Volume 9: Metallography and Microstructures*, G.F. Vander Voort, editor, p.899–917, 2004.

GANT, A. J., GEE, M. G. A review of micro-scale abrasion testing. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 44, p.1-15, 2011.

GEE, M. G., GANT, A., HUTCHINGS, I., BETHKE, R., SCHIFFMAN, K., VAN ACKER, K., . . . VON STEBUT, J. Progress towards standardisation of ball cratering. *Wear*, v. 255, p.1–13, 2003.

GEE, M., GANT, A., HUTCHINGS, I., KUSANO, Y., SCHIFFMAN, K., VAN ACKER, K., . . . PLINT, G. Results from an interlaboratory exercise to validate the micro-scale abrasion test. *Wear*, v.259, p. 27–35, 2005.

GEETHA, M., SINGH, A. K., ASOKAMANI, R., GOGIA, A. K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. *Progress in Materials Science*, v. 54, p. 397–425, 2009.

GEETHA, M., SINGH, A., MURALEEDHARAN, K., GOGIA, A., ASOKAMANI, R. Effect of thermomechanical processing on microstructure of a Ti–13Nb–13Zr alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, v.329, p.264–271, 2001.

GEPREEL, M. A., NIINOMI, M. Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 20, p. 407-415, 2013.

GERMAN, R. M. Sintering theory and practice. 1a ed. *Butterworth Heinemann*, 544p., 2014.

GOBBI, S. J. Influência do tratamento criogênico na resistência ao desgaste do aço para Trabalho a frio AISI D2. *Dissertação de Mestrado em Ciência Mecânicas, Publicação ENM.DM 132/09. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília - UNB.*

GOBBI, S., SILVA, C., MELO, T., ARAÚJO, J., FERREIRA, J. Evaluation of Deep Criogenic Treatment at Microabrasive Wear of Aisi D2 Steel. *Advanced Materials Research, v.1120-1121, p.1257-1263, 2015.*

GOODFELLOW, 2. Disponível em: <<http://www.goodfellow.com/E/Chromium-Metal.html>>. Acesso em 21/03/2016.

GOTZMANN, G., BECKMANN, J., SCHOLZ, B., HERRMANN, U., WETZEL, C. Low-energy electron-beam modification of DLC coatings reduces cell count while maintaining biocompatibility. *Surface and Coatings Technology, xxx(2017)xxxx, 2017b.*

GOTZMANN, G., BECKMANN, J., WETZEL, C., SCHOLZ, B., HERRMANN, U., NEUNZEHN, J. Electron-beam modification of DLC coatings for biomedical applications. *Surface and Coatings Technology, v. 311, p. 248-256, 2017a.*

GRANDIN, H., BERNER, S., DARD, M. A Review of Titanium Zirconium (TiZr) Alloys for Use in Endosseous Dental Implants. *Materials, v.5, p.1348-1360, 2012.*

GRILL, A. Diamond-like carbon coatings as biocompatible materials—an overview. *Diamond and Related Materials, v. 12, p. 166–170, 2003.*

GRILL, A. Review of the tribology of diamond-like carbon. *Wear, v. 168, p. 143-153, 1993.*

GUO, Z., FU, J., ZHANG, Y. Q., HU, Y. Y., WU, Z. G., SHI, L., . . . YANG, R. Early effect of Ti–24Nb–4Zr–7.9Sn intramedullary nails on fractured bone. *Materials Science and Engineering, v.29, p 963-968, 2009.*

HABIBI, A. K., MAHBOUBI, F., URGEN, M. Raman spectroscopy of thin DLC film deposited by plasma electrolysis process. *Surface and Coatings Technology, v. 309, p.945–950, 2017.*

HADDOCK, D., PARKER, T., SPINDLOE, C., TOLLEY, M. Characterisation of Diamond-Like Carbon (DLC) laser targets by Raman spectroscopy. *5th Target Fabrication Workshop. Journal of Physics: Conference Series, v. 713, p.1-6, 2016.*

- HALLAB, N. J., ANDERSON, S., STAFFORD, T. G., JACOBS, J. J. Lymphocyte responses in patients with total hip arthroplasty. *Journal of Orthopaedic Research*, v. 23, p. 384-391, 2005.
- HALLAB, N., J.J., J. Biologic effects of implant debris. *Bulletin of the NYU Hospital for Joint Diseases*, v.67(2), p.182-188, 2009.
- HANAWA, T. In vivo metallic biomaterials and surface modification. *Materials Science and Engineering* , v. A267, p. 260–266, 1999.
- HANAWA, T., OTA, M. Characterization of surface film formed on titanium in electrolyte using XPS. *Applied Surface Science*, v.55, p. 269-276, 1992.
- HATEM, A., LIN, J., WEI, R., TORRES, R. D., LAURINDO, C., SOARES, P. Tribocorrosion behavior of DLC-coated Ti-6Al-4V alloy deposited by PIID and PEMS + PIID techniques for biomedical applications. *Surface Coatings Technology*, v.332, p.223-232, 2017.
- Hauert, R. A review of modified DLC coatings for biological applications. *Diamond and Related Materials*, v. 12 (3–7), p. 583-589, 2003.
- HAUERT, R., THORWARTH, K., THORWARTH, G. An overview on diamond-like carbon coatings in medical applications. *Surface Coatings Technology*, v.233, p. 119–130, 2013.
- HE, D., ZHENG, S., PU, J., ZHANG, G., HU, L. Improving tribological properties of titanium alloys by combining laser surface texturing and diamond-like carbon film. *Tribology International*, v.82, p. 20–27, 2015.
- HENRIQUES, V., GALVANI, E., PETRONI, S., M.S.M., P., LEMOS, T. Production of Ti–13Nb–13Zr alloy for surgical implants by powder metallurgy. *Journal of Materials Science*, v.45(21), p. 5844–5850, 2010.
- HERRMANN, P. Microscopia de Varredura por Força: uma Ferramenta Poderosa no Estudo de Polímeros. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 1997.
- HO, W. F., CHENG, C. H., CHEN, W. K., WU, S. C., LIN, H. C., HSU, H. C. Evaluation of low-fusing porcelain bonded to dental cast Ti–Zr alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 471, p.185–189, 2009.
- HO, W., CHEN, W. K., WU, S. C., HSU, H. C. Structure, mechanical properties, and grindability of dental Ti–Zr alloys. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 19, p.3179–3186, 2008.

HSU, H., WU, S., CHIANG, T., HO, W. Structure and grindability of dental Ti–Cr alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v.476, p.817–825, 2009.

HUANG, N., LENG, Y., DING, P. Surface engineered titanium alloys for biomedical devices. *Surface Engineering of Light Alloys*, p.568-602, 2010.

HUSSEIN, M., MOHAMMED, A., AL-AQEELI, N. Wear Characteristics of Metallic Biomaterials: A Review. *Materials*, v.8, p.2749-2768, 2015.

HUTCHINGS, I. M. Mechanisms of wear in powder technology: a review . *Powder Technology*, v.76, p.3-13, 1993.

HUTCHINGS, I. Tribology – friction and wear of engineering materials. 7th ed. London, UK: Edward Arnold, A Division of Hodder Headline PLC; 1992.

IANNO, N. J., DILLON, R. O., ALI, A., AHMAD, A. Deposition of diamond-like carbon on a titanium biomedical alloy. *Thin Solid Films*, v.270, p. 275-278, 1995.

IKARASHI, Y., TOYODA, K., KOBAYASHI, E., DOI, H., YONEYAMA, T., HITOSHI HAMANAKA, H., TSUCHIYA, T. Improved Biocompatibility of Titanium–Zirconium (Ti–Zr) Alloy: Tissue Reaction and Sensitization to Ti–Zr Alloy Compared with Pure Ti and Zr in Rat Implantation Study. *Materials Transactions*, v. 46(10), p. 2260-2267, 2005.

INAGAKI, I., SHIRAI, Y., TAKECHI, T., ARIYASU, N. Application and features of titanium for the aerospace industry. *Nippon steel Sumitomo metal technical report*, n^o. 106, 2014.

JIANG, J., ARNELL, R. D. The effect of substrate surface roughness on the wear of DLC coatings. *Wear*, v.239, p. 1–9, 2000.

JIANG, S. W., JIANG, B., LI, Y., LI, Y. R., YIN, G. F., ZHEN, C. G. Friction and wear study of diamond-like carbon gradient coatings on Ti6Al4V substrate prepared by plasma source ion implant-ion beam enhanced deposition. *Applied Surface Science*, v.236, p. 285–291, 2004.

JIN, A., STONE, M., INGHAM, E., FISHER, J. Biotribology. *Current Orthopaedics*, v.20, p.32–40, 2006.

JOSHI, V. Titanium Alloys: An Atlas of Structures and Fracture Features. Boca Raton: Taylor and Francis Group, 2006. 217p.

JOSKA, L., FOJT, J., CVRCEK, L., BREZINA, V. Properties of titanium-alloyed DLC layers for medical applications. *Biomatter*, v. 4, p. e29501-7, 2014.

- JOSKA, L., FOJT, J., MESTEK, O., CVRCEK, L., BREZINA, V. The effect of a DLC coating adhesion layer on the corrosion behavior of titanium and the Ti6Al4V alloy for dental implants. *Surface Coatings Technology*, v.206, p. 4899–4906, 2012.
- KELLY, D. A., HUTCHINGS, I. M. A new method for measurement of particle abrasivity. *Wear*, v.250, p. 76–80, 2001.
- KHANNA, N., DAVIM, J. P. Design-Of-Experiments Application In Machining Titanium Alloys For Aerospace Structural Components. *Measurement*, v.61, p. 280-290, 2015.
- KRELLING, A., DA COSTA, C., MILAN, J., ALMEIDA, E. Micro-abrasive wear mechanisms of borided AISI 1020 steel. *Tribology International*, v.111, p.234-242, 2017.
- KRUEGER, A. Carbon Materials and Nanotechnology. *Wiley-VCH, Würzburg*, 2010.
- KUSANO, Y., HUTCHINGS, I. Sources of variability in the free-ball micro-scale abrasion test. *Wear*, v.258, p.313–317, 2005.
- KUSANO, Y., VAN ACKER, K., HUTCHINGS, I. M. Methods of data analysis for the micro-scale abrasion test on coated substrates. *Surface and Coatings Technology*, v.183, p.312–327, 2004.
- LEMONS, J. E., NIEMANN, K. M., WEISS, A. B. Biocompatibility studies on surgical-grade titanium-, cobalt-, and iron-base alloys. *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 10, p. 549-553, 1976.
- LEYENS, C., PETERS, M. Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications. *WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim*, 2001.
- LI, J., ZHENG, H., SINKOVITS, T., HEE, A., ZHAO, Y. Mono- and multiple TiN/(Ti) coating adhesion mechanism on a Ti–13Nb–13Zr alloy. *Applied Surface Science*, v. 355, p.502–508, 2015.
- LIAO, T. T., ZHANG, T. F., LI, S. S., DENG, Q. Y., WU, B. J., ZHANG, Y. Z., . . . HUANG, N. Biological responses of diamond-like carbon (DLC) films with different structures in biomedical application. *Materials Science and Engineering: C*, v. 69, p.751-759, 2016.
- LILI, Z., YONGHAI, Z., WENGANG, C. Study on the tribological properties of titanium alloy modified by surface texture composite DLC film. *4th International Conference on Sensors, Measurement and Intelligent Materials (ICSMIM 2015)*, p.590-595, 2015.

- LIU, E., LI, L. Residual stresses of diamond and diamondlike carbon films. *Journal of Applied Physics*, v. 98, p.073515:1-5, 2005.
- LIU, H., NIINOMI, M., NAKAI, M., CHO, K. β -Type titanium alloys for spinal fixation surgery with high Young's modulus variability and good mechanical properties. *Acta Biomaterialia*, v. 24, p. 361-369, 2015.
- LIU, X., CHU, P. K., DING, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Science and Engineering*, v. 47, p. 49-121, 2004.
- LOBO, A. O., MARTIN, A. A., ANTUNES, E. F., AIROLDI, V. J., CORAT, E. J. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman. *INPE ePrint*, v. 1, 6pp, 2005.
- LONG, M., RACK, H. J. Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective. *Biomaterials*, v. 19, p. 1621-1639, 1998.
- LOPES, H. S., MORETO, J. A., MANFRINATO, M. D., DA CRUZ, N. C., RANGEL, E. C., ROSSINO, L. S. Micro Abrasive Wear Behaviour Study of Carburization and Ion Plasma Nitriding of P20 Steel. *Materials Research*, v. 19 (3), p.686-694, 2016.
- LOVE, C. A., COOK, R. B., HARVEY, T. J., DEARNLEY, P. A., WOOD, R. J. Diamond like carbon coatings for potential application in biological implants — a review. *Tribology International*, v.63, p. 141–150, 2013.
- MALIK, R. K. Vacuum hot pressing of titanium alloy powders. *International Journal of Powder Metallurgy*, v. 10(2), p.115–129, 1974.
- MANHABOSCO, T., MULLER, I. L. Electrodeposition of diamond-like carbon (DLC) films on Ti. *Applied Surface Science*, v.255, p. 4082–4086, 2009.
- MINATI, L., MIGLIARESI, C., LUNELLI, L., VIERO, G., SERRA, M. D., SPERANZA, G. Plasma assisted surface treatments of biomaterials. *Biophysical Chemistry*, v. 229, p. 151-164, 2017.
- MODABBERASL, A., KAMELI, P., RANJBAR, M., SALAMATI, H., ASHIRI, R. Fabrication of DLC thin films with improved diamond-like carbon character by the application of external magnetic field. *Carbon*, v. 94, p.485–493, 2015.
- MOLL, J. H. Utilization of gas-atomized titanium and titanium-aluminide powder. *JOM*, v. 52, n. 5, p. 32–34, 2000.

- MORDO, S., POPRAVKO, V., BARARI, A. Study of the Effect of Coating Parameters and Substrates on 3D Surface Roughness in Diamond-Like-Carbon Coating Process. *7th IFAC Conference on Manufacturing Modelling, Management, and Control. Russia, 2013.*
- MORO, N., AURAS, A. P. Processos de fabricação - metalurgia do pó e o futuro da indústria. *Florianópolis: Centro Federal de Educação Tecnológica de Santa Catarina, 2007.*
- MURR, L. E. Open-cellular metal implant design and fabrication for biomechanical compatibility with bone using electron beam melting. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.02.019>, 2017.
- NAG, S., BANERJEE, R., FRASER, H. Microstructural evolution and strengthening mechanisms in Ti–Nb–Zr–Ta, Ti–Mo–Zr–Fe and Ti–15Mo biocompatible alloys. *Materials Science and Engineering C 25*, p.357 – 362, 2005.
- NAKAGOMI, F. Efeitos da distribuição de cátions nas propriedades estruturais . de nanopartículas quaternárias de $Zn_xMg_{1-x}Fe_{204}$ e $Zn_xCo_{1-x}Fe_{204}$. *Tese de doutorado, Instituto de Física – UNB, 2013.*
- NAKAHIGASHI, T., TANAKA, Y., MIYAKE, K., OOHARA, H. Properties of flexible DLC film deposited by amplitude-modulated RF P-CVD. *Tribology International*, v. 37, p. 907-912, 2004.
- NAKAI, M., NIINOMI, M., AKAHORI, T., TSUTSUMI, H., OGAWA, M. Effect of Oxygen Content on Microstructure and Mechanical Properties of Biomedical Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr Alloy under Solutionized and Aged Conditions. *Materials Transactions*, v.50(12), p. 2716-2720, 2009.
- NAKAI, M., NIINOMI, M., ZHAO, X., ZHAO, X. Self-adjustment of Young's modulus in biomedical titanium alloys during orthopaedic operation. *Materials Letters*, v.65, p.688–690, 2011.
- NAMBA, Y. Attempt to grow diamond phase carbon films from an organic solution. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, v. 10, p. 3368-3370, 1992.
- NASAB, M. B., HASSAN, M. R., SAHARI, B. B. Metallic Biomaterials of Knee and Hip - A Review. *Trends Biomater. Artif. Organs*, v. 24(2), p. 69-82, 2010.
- NEIKOV, O., NABOYCHENKO, S., DOWSON, G. Handbook of non-ferrous metal powders. *Elsevier Science, Oxford, UK, 2009.*

- NIINOMI, M. Biologically and Mechanically Biocompatible Titanium Alloys. *Materials Transactions*, v. 49, p. 2170 - 2178, 2010.
- NIINOMI, M. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials I*, p.30-42, 2008.
- NIINOMI, M. Recent Metallic Materials for Biomedical Applications. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 33A, p. 477- 486, 2002.
- NIINOMI, M., HATTORI, T., NIWA, S. Material characteristics and biocompatibility of low rigidity titanium alloys for biomedical applications. In: *Yaszemski, M.J., et al., Biomaterials in orthopedics, New York, p. 41–62, 2004.*
- NIINOMI, M., NAKAI, M., HIEDA, J. Development of new metallic alloys for biomedical applications. *Acta Biomaterialia*, v.8, p.3888–3903, 2012.
- NORTON, R. Projeto de máquinas: uma abordagem integrada. 2. ed. *Porto Alegre: Bookman, 2004. xiii, 931p., 2004.*
- OH, I., NOMURA, N., MASAHASHI, N., HANADA, N. Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering. *Scripta Materialia*, v.49(12), p.1197-1202, 2003.
- OKABE, T. H., ODA, T., MITSUDA, Y. Titanium powder production by preform reduction process (PRP). *Journal of Alloys and Compounds*, v. 364, p. 156–163, 2004.
- OLIVEIRA, C. Avaliação de camadas de carbonetos e de boretos produzidas nos aços AISI H13 e D2 por meio de tratamentos termos-reativos. In: *Tese de doutorado-USP, 2006.*
- OLIVEIRA, M. A., VIEIRA, A. K., MASSI, M. Electrochemical behavior of the Ti-6Al-4V alloy coated with a-C films. *Diamond and Related Materials*, v. 12 (12), p. 2136-2146, 2003.
- PAIS, I., FEHER, M., FARKAS, E., SZABO, Z., CORNIDES, I. Titanium as a new trace element. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v. 8(5), p. 407-410, 1977 .
- PEIXOTO, E. M. Titânio. *Química Nova na Escola*, v. 23, 2006.
- PENG, X., BARBER, Z., CLYNEU, T. Surface roughness of diamond-like carbon films prepared using various techniques. *Surface and Coatings Technology*, v.138, p. 23-32, 2001.

PFEIFFER, F., HERZOG, B., KERN, D., SCHEIDELER, L., GEIS-GERSTORFER, J., WOLBURG, H. Cell reactions to microstructured implant surfaces. *Microelectronic Engineering*, n. 1, v. 67-68, p. 913-922, 2003.

PIERSON, H. O. Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes. *Park Ridge: Noyes Publications*, 384p., 1993.

PINTO, E., RAMOS, G., FILHO, H. Microscópio de Força Atômica (MFA): importante ferramenta no estudo da morfologia de superfícies na escala nanométrica. *Estação Científica (UNIFAP)*, v. 3(2), p. 41-50, 2015.

PRAWER, S., NUGENT, K. W., LIFSHITZ, Y., LEMPERT, G. D., GROSSMAN, E., KULIK, J., . . . KALISH, R. Systematic variation of the Raman spectra of DLC films as a function of sp² : sp³ composition. *Diamond and Related Materials*, v. 5, p.433-438, 1996.

RAMSDEN, J. The design and manufacture of biomedical surfaces. *CIRP Ann.-Manuf. Technol.*, v.56,p. 687–711, 2007.

RAO, S., USHIDA, T., TATEISHI, T., OKAZAKI, Y., ASAO, S. Effect of Ti, Al, and V ions on the relative growth rate of fibroblasts (L929) and osteoblasts (MC3T3-E1) cells. *Biomed Mater Eng.*, v. 6(2), p.79-86, 1996.

ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. *Reports: A Review Journal. Materials Science and Engineering R*, v. 37, p.129-281, 2002.

ROBERTSON, J. Properties of diamond-like carbon. *Surface and Coatings Technology*, v.50 (3), p.185-203, 1992.

RUTHERFORD, K. L., HUTCHINGS, I. M. A micro-abrasive wear test, with particular application to coated systems. *Surface and Coatings Technology*, v. 79, p.231-239, 1996.

RUTHERFORD, K. L., HUTCHINGS, I. Theory and Application of a Micro-Scale Abrasive Wear Test. *Journal of Testing and Evaluation - JTEVA*, v. 25, p.250-260.

SALVADORI, M., MARTINS, D., CATTANI, M. DLC coating roughness as a function of film thickness. *Surface Coatings Technology*, v.200, p.5119 – 5122, 2006.

SANTOS, E. D., LUQUETA, G., RAJASEKARAN, R., SANTOS, T. B., DORIA, A. C., RADI, P. A., . . . MACIEL, H. S. Macrophages adhesion rate on Ti-6Al-4V substrates: polishing and DLC coating effects. *Research on Biomedical Engineering*, v.32(2), p. 144-152, 2016.

- SCHAUERTE, O. Titanium in Automotive Production. In: LEYENS, C.; PETERS, M. *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*. Cap.18, p. 467-482, 2003.
- SCHOLES, S. C., UNSWORTH, A., GOLDSMITH, A. A. A frictional study of total hip joint replacements. *Physics in Medicine and Biology*. v. 45, p. 3721-3735, 2000.
- SCHRADER, B. Infrared and Raman Spectroscopy, Method and Application. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, New York, 1995.
- SHIN, J., LEE, C., LEE, K., EUN, K. Effect of residual stress on the Raman-spectrum analysis of tetrahedral amorphous carbon films. *Applied Physics Letters*, v.78(5), p. 631-636, 2001.
- SILVA, F., CASAIS, R., MARTINHO, R., BAPTISTA, J. A. Role of abrasive material on micro-abrasion wear tests. *Wear*, v.271, p.2632– 2639, 2011.
- SILVA, L. M. Influência da Dopagem com Oxigênio nas Propriedades Anelásticas e Biocompatibilidade de Ligas Ti-5%pNb e Ti-10%pNb. In: *Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais*-Bauru-SP, UNESP, 121p, 2010.
- SILVA, P. Desgaste e fadiga térmica de ligas Aço matriz + NbC. In: *Dissertação de Mestrado - USP*.
- SILVA, P., RAMOSA, M., CORATA, E., VLADIMIR, J. DLC Films Grown On Steel Using An Innovator Active Screen System For PECVD Technique. *Materials Research*, v.19(4), p.882-888, 2016.
- SILVA, W. M., SOUZA, P. S., CARNEIRO, J. R. Methods of data analysis for the ball cratering test on TiN and DLC coated steel. *Materials Research*, v. 19 (1), p.9-17, 2016.
- SINIAWSKI, M. T., HARRIS, S. J., WANG, Q. A universal wear law for abrasion. *Wear*, v. 262, p.883–888, 2007.
- SOLIS, R., MALDONADO, J., SALINAS, M., ANDA, E., CASTANEDA, R. Micro-Scale Abrasive Wear Testing of CrN Duplex PVD Coating on Pre-Nitrided Tool Steel. *Materials Research*, v.20, 2017.
- SONG, Y., XU, D., YANG, R., LI, D., WU, W., GUO, Z. Theoretical study of the effects of alloying elements on the strength and modulus of β -type bio-titanium alloys. *Materials Science and Engineering: A*, v.260, p.269-274, 1999.
- STACHOWIAK, G. W., BATCHELOR, A. W. Engineering Tribology. *Butterworth Heinemann*, 2006.

- STACHOWIAK, G., STACHOWIAK, G. Wear mechanisms in ball-cratering tests with large abrasive particles. *Wear*, v.256, p.600–607, 2004.
- STACK, M., MATHEW, M. Micro-abrasion transitions of metallic materials. *Wear*, v.255, p.14-22, 2003.
- STADLINGER, B., FERGUSON, S. J., ECKELT, U., MAI, R., LODE, A., LOUKOTA, R., SCLOTTING, F. Biomechanical evaluation of a titanium implant surface conditioned by a hydroxide ion solution. *British Journal of Oral and Maxillofacial Surgery*, v. 50, p. 74-79, 2012.
- STAN, G. E., POPA, A. C., HUSANU, M. A. Polymer-like and diamond-like carbon coatings prepared by RF-PECVD for biomedical applications. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, v. 5 (3), p.705-718, 2010.
- STOLARSKI, T. A. Tribology in Machine Design. *Butterworth Heinemann*, 1990.
- TADDEI, E. B. Obtenção da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta por metalurgia do pó para utilização em próteses ortopédicas. *Instituto Tecnológico da Aeronáutica*, 2007.
- TAL-GUTELMACHER, E., ELIEZER, D. The hydrogen embrittlement of titanium-based alloys. *JOM*, v. 57(9), p.46–49, 2005.
- TANG, X., AHMED, T., RACK, H. Phase transformations in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr alloys. *Journal of Materials Science*, v.35(7), p.1805–1811, 2000.
- TARARAM, R., GARCIA, P., DEDA, D., VARELA, J., LEITE, F. Atomic Force Microscopy: A Powerful Tool for Electrical Characterization. *Nanocharacterization Techniques*, p.37–64, 2017.
- TATHE, A., GHODKE, M., NIKALJE, A. P. A Brief Review: Biomaterials and Their Application. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, v. 2, p. 19-23, 2010.
- THOMSON, L. A., LAW, F. C., RUSHTON, N., FRANKS, J. Biocompatibility of diamond-like carbon coatings. *Biomaterials*, v.12, p. 37-40, 1991.
- TICHY, J. A., MEYER, D. M. Review of solid mechanics in tribology. *International Journal of Solids and Structures*, v. 37(1-2), p. 391–400, 2000.
- TREZONA, R. I., HUTCHINGS, I. M. Three-body abrasive wear testing of soft materials. *Wear*, v. 233–235, p.209–221, 1999.

- TREZONA, R. I., ALLSOPP, D. N., HUTCHINGS, I. M. Transitions between two-body and three-body abrasive wear: influence of test conditions in the microscale abrasive wear test. *Wear*, v. 225–229, p.205–214, 1999.
- U.S.Geological_Survey. Mineral commodity summaries 2016:. *U.S. Geological Survey*, 205 p., 2016.
- UZUMAKI, E. T., LAMBERT, C. S., BATISTA, N. A., BELANGERO, W. D., ZAVAGLIA, C. A. Tissue Response in the Femur of Rats After Implantation of Diamond like Carbon Coatings on Ti-13Nb-13Zr Produced by Plasma Immersion. *Key Engineering Materials*, v.309-311, p. 783-788, 2006.
- UZUMAKI, E. T., LAMBERT, C. S., BELANGERO, W. D., ZAVAGLIA, C. A. Biocompatibility of Titanium Based Implants with Diamond-like Carbon Coatings Produced by Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition. *Key Engineering Materials*, v.361-363, p. 677-680, 2008.
- VASSALLO, E., CANIELLO, R., CREMONA, A., DELLASEGA, D., MIORIN, E. Titanium interlayer to improve the adhesion of multilayer amorphous boron carbide coating on silicon substrate. *Applied Surface Science*, v.266, p.170– 175, 2013.
- VEIGA, C., DAVIM, J. P., LOUREIRO, A. J. Properties And Applications Of Titanium Alloys: A Brief Review. *Reviews On Advanced Materials Science*, v. 32, p. 133-148, 2012.
- VITERI, V. S., FUENTES, H. Titanium and Titanium Alloys as Biomaterials. *Tribology - Fundamentals and Advancements*, p. 155-181, 2013.
- WANG, H. D., YANG, Q., NIU, C. H., I., B. Protein-modified nanodiamond particles for Layer-by-Layer assembly. *Diamond Related Materials*, v. 20, p. 1193–1198, 2011.
- WANG, J., MA, J., HUANG, W., WANG, L., HE, H., LIU, C. The investigation of the structures and tribological properties of F-DLC coatings deposited on Ti-6Al-4V alloys. *Surface and Coatings Technology*, v.316, p. 22-29, 2017.
- WANG, M. L., TULI, R., MANNER, P. A., SHARKEY, P. F., HALL, D. J., TUAN, R. S. Direct and indirect induction of apoptosis in human mesenchymal stem cells in response to titanium particles. *Journal of Orthopaedic Research*, v. 21, p. 697-707, 2003.
- WANG, X. Overview on Biocompatibilities of Implantable Biomaterials. *Advances in Biomaterials Science and Biomedical Applications*, p. 111-155, 2013.

WANG, Z., HUANG, W., MA, Y. Micro-scale abrasive wear behavior of medical implant material Ti–25Nb–3Mo–3Zr–2Sn alloy on various friction pairs. *Materials Science and Engineering C*, v.42, p.211–218, 2014.

WEN, C., MABUCHI, M., YAMADA, Y., SHIMOJIMA, K., CHINO, Y., ASAHINA, T. Processing of biocompatible porous Ti and Mg. *Scripta Materialia*, v.45(10), p.1147-1153, 2001.

WILLIAMS, D. F. On the mechanisms of biocompatibility. *Biomaterials*, v. 29, p. 2941–2953, 2008.

YAGHOUBI, S., SCHWIETERT, C. W., MCCUE, J. P. Biological Roles of Titanium. *Biological Trace Element Research*, v.78, p. 205–217, 2000.

YAMAKO, G., CHOSA, E., TOTORIBE, K., WATANABE, S., SAKAMOTO, T. Trade-off between stress shielding and initial stability on an anatomical cementless stem shortening: in-vitro biomechanical study. *Medical Engineering and Physics*, v. 37, p. 820–825, 2015.

YANG, D. H., WU, W. L., HUI, J., KANG, H. N. A new empirical model for estimation of sp³ fraction in diamond-like carbon films. *Chinese Physics Letters*, v. 24 (7), p.2122-2124, 2007.

YILMAZER, H., NIINOMI, M., NAKAI, M., CHO, K., HIEDA, J., TODAKA, Y., MIYAZAKI, T. Mechanical properties of a medical β -type titanium alloy with specific microstructural evolution through high-pressure torsion. *Materials Science and Engineering C*, v.33, p.2499–2507, 2013 .

ZANETTE, S. I. Introdução à Microscopia de Força Atômica. *CBPF*. 2010.

ZAVANELLI, R. A., HENRIQUES, G. E., FERREIRA, I., DE ALMEIDA ROLLO, J. M. Corrosion-fatigue life of commercially pure titanium and Ti-6Al- 4V alloys in different storage environments. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 84(3), p.274- 279, 2000.

ZHANG, C., TANG, Y., LI, Y., YANG, Q. Adhesion enhancement of diamond-like carbon thin films on Ti alloys by incorporation of nanodiamond particles. *Thin Solid Films*, v.528, p. 111–115, 2013.

ZHANG, Q. H., COSSEY, A., TONG, J. Stress shielding in bone of a bone-cement interface. *Medical Engineering and Physics*, v. 38, p. 423–426, 2016.

- ZHANG, T. F., DENG, Q., LIU, B., WU, B. J., JING, F. J., LENG, Y. X., HUANG, N. Wear and corrosion properties of diamond like carbon (DLC) coating on stainless steel, CoCrMo and Ti6Al4V substrates. *Surface Coatings Technology*, v.273, p. 12–19, 2015.
- ZHANG, W., ZHU, Z., CHENG, C. Y. A literature review of titanium metallurgical processes. *Hydrometallurgy*, V. 108, p. 177–188, 2011.
- ZHAO, X., NIINOMI, M., NAKAI, M., HIEDA, J., ISHIMOTO, T., NAKANO, T. Optimization of Cr content of metastable b-type Ti–Cr alloys with changeable Young's modulus for spinal fixation applications. *Acta Biomaterialia*, v.8, p.2392–2400, 2012.
- ZHECHEVA, A., SHA, W., MALINOV, S., LONG, A. Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods. *Surface Coatings Technology*, v.200, p.2192– 2207, 2005.
- ZHOU, Y., Y., L., YANG, X., CUI, Z., ZHU, S. Influence of Zr content on phase transformation, microstructure and mechanical properties of Ti75–xNb25Zrx (x = 0–6) alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v.486, p.628–632, 2009.
- ZHOU, Z., JIN, Z. Biotribology: Recent progresses and future perspectives. *Biosurface and Biotribology*, v.1, p.3–24, 2015.
- ZUM GAHR, K. Wear by hard particles. *Tribology International*, v. 31(10), p. 587-596, 1999.
- ZUM GAHR, K.-H. Microstructure and wear of materials. 1 ed. New York: Elsevier, 559p., 1987.