

CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE CARBONO DO TIPO DIAMANTE PARA
APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Vânia da Silva Venancio

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Sérgio Álvaro de Souza Camargo Júnior, D. Sc.

Prof. Glória de Almeida Soares, D. Sc.

Dr. Marcelo Henrique Prado da Silva, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JUNHO DE 2005

VENANCIO, VÂNIA DA SILVA

Estudo das Biocaracterísticas dos filmes
DLC e DLC-Si [Rio de Janeiro], 2005

VII, 97 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc.,
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2005)

Tese - Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Filmes de carbono tipo diamante

I. COPPE/UFRJ II. Título (série).

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE CARBONO DO TIPO DIAMANTE PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Vânia da Silva Venancio

Junho/2005

Orientador: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Júnior

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho tem como objetivo a avaliação *in vitro* da citotoxicidade e bioatividade dos filmes de carbono tipo diamante (DLC) e com incorporação de silício (DLC-Si). Os filmes foram depositados sobre substratos de titânio comercialmente puro (Ti-cp) pela técnica rf-PACVD, a partir de misturas de CH₄ e SiH₄, empregando diferentes valores de self-bias (-200V, -400V e -800V) e conteúdo de SiH₄ (0%, 5% e 10%) na mistura gasosa. A avaliação da citotoxicidade foi realizada pelo teste de difusão sobre camada de ágar e, os resultados obtidos, indicaram ausência de efeitos citotóxicos. Estudos *in vitro* foram realizados para avaliar a bioatividade a partir da precipitação de fosfato de cálcio em uma solução simuladora de fluido corpóreo (SBF). Os testes foram realizados a 37 °C por períodos de incubação de 7 e 14 dias. A análise elementar da composição na superfície dos recobrimentos foi realizada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e caracterizada por MEV, revelando a precipitação de fosfatos cálcio. Também foram investigados, os efeitos da variação dos parâmetros de deposição sobre a dureza, módulo de elasticidade e resistência ao desgaste dos filmes produzidos, indicando que em todos os casos avaliados os filmes apresentaram melhores resultados para a dureza e módulo de elasticidade do que o substrato de Ti-cp, enquanto que para os testes de resistência ao desgaste, a amostra produzida a partir das condições de deposição de -200 V e 10% de SiH₄ no gás, apresentou melhor resistência ao desgaste.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

CHARACTERIZATION OF DIAMOND-LIKE CARBON FILMS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

Vânia da Silva Venancio

June/2005

Advisors: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Júnior

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This aim of this work is to evaluate the in vitro cytotoxicity and bioactivity of diamond-like carbon films with (DLC-Si) and without (DLC) the incorporation of silicon. Films were deposited on commercially pure titanium substrates (Ti-cp) using the rf-PACVD technique, from mixtures of CH₄ and SiH₄, at different values of self-bias (-200V, -400 V and -800 V) and SiH₄ contents (0%, 5% and 10%) in the gaseous mixture. The evaluation of the cytotoxicity was carried through by the agar overlay diffusion test and the results indicated absence of cytotoxic effect. Studies were carried to evaluate the in vitro bioactivity by the precipitation of calcium phosphate in a simulated body fluid solution (SBF). The tests were carried at 37 °C for incubation periods of 7 and 14 days. The elementary analysis of the surface composition of the coatings was carried through by energy dispersive spectroscopy (EDS) and characterized by MEV, revealing the precipitation of calcium phosphate. The effects of varying deposition parameters on hardness, modulus of elasticity and wear resistance of the produced films were also investigated, showing that in all cases the films presented better results for the hardness and modulus of elasticity than that of the uncoated Ti-cp substrate. Concerning the wear resistance tests, the sample deposited with -200 V and 10% of SiH₄ in the gas presented the best results.

Ao meu sobrinho Ygor Gabriel, com o meu eterno amor.

Agradecimentos

Ao Prof. Sérgio Camargo Jr., pela confiança e orientação para a realização deste trabalho.

À Prof. Renata Simão, pela amizade e colaboração.

À Prof. Glória Soares pelas significativas contribuições ao trabalho.

Aos grandes amigos aqui conquistados, Fernando Stavale, Taís Munhoz, Ledjane Sobrinho, Marília Beltrão, Camila Mayworm, Cosmelina da Silva, Márcia Sader, Jackson Belmiro, Mônica Vicente, Adriana Lusquiños e Euler Araújo.

Aos funcionários do PEMM, Júlio Ferreira, Nelson Aguiar, Oswaldo Filho, Elias Pereira e Cláudia Lauria, pela amizade e colaboração.

Aos amigos do suporte Metalmat, Lucas Ferreira, Leonardo Bóia e Cláudio Abreu.

Às grandes amigas Eline Brazão e Glória Brazão, sempre presentes.

A Ulisses Tavares pelo carinho e amizade ao longo de todos esses anos.

Ao órgão de fomento à pesquisa brasileira CAPES, pelo apoio financeiro.

ÍNDICE

1. Introdução	1
2. Carbono amorfo	3
2.1. O Carbono	3
2.2. Filmes finos de carbono amorfo	7
2.2.1. Estrutura	12
2.2.2. Propriedades	19
2.2.3. Incorporação de átomos de silício em filmes de carbono amorfo	28
3. Biomateriais	36
3.1. Biocompatibilidade	37
3.2. Bioatividade	39
3.3. Utilização do carbono amorfo como biomaterial	40
4. Materiais e métodos	54
4.1. Produção dos filmes	54
4.2. Caracterização dos filmes	55
4.2.1. Medidas de rugosidade média (Ra)	55
4.2.2. Medida da microdureza Vickers	56
4.2.3. Medida da dureza ao risco	57
4.2.4. Medidas de nanoindentação	57
4.2.5. Avaliação da resistência ao desgaste	60
4.2.6. Teste <i>in vitro</i> de citotoxicidade	62
4.2.7. Avaliação <i>in vitro</i> da bioatividade	63
4.2.8. Microscopia eletrônica de varredura	64
5. Resultados e discussão	66
5.1. Medidas de rugosidade média (Ra)	66
5.2. Medida da microdureza Vickers	67
5.3. Medida da dureza ao risco	70
5.4. Medidas de nanoindentação	73
5.5. Avaliação da resistência ao desgaste	79
5.6. Teste <i>in vitro</i> de citotoxicidade	81
5.7. Avaliação <i>in vitro</i> da bioatividade	81
6. Conclusões	90
7. Referências	92

1 Introdução

Os biomateriais são substâncias de origem natural ou sintética que são utilizadas, de forma transitória ou permanente, como um todo ou parte de um sistema que trata, restaura ou substitui algum tecido, órgão ou função do corpo humano [1]. Atualmente, o uso de biomateriais tem se tornado uma prática bastante empregada em diversas especialidades médicas e vários fatores têm incentivado o desenvolvimento de novos materiais com propriedades mais aprimoradas e adequadas à aplicação do implante e que executem sua função com êxito pelo período de tempo desejado. Dentre esses fatores, podemos citar a necessidade de se reduzir o número de cirurgias de revisão destinadas a substituir implantes danificados, o aumento da expectativa de vida da população e o aumento do número de acidentes traumáticos necessitando de substituição total ou parcial de tecidos.

A escolha de um material para ser utilizado como biomaterial passa, necessariamente, pela análise de um conjunto de requisitos que devem ser encontrados. Assim sendo, um material apto a ingressar na classe de biomateriais deve apresentar biocompatibilidade e biofuncionalidade. Entende-se por biocompatibilidade a capacidade de um material desempenhar uma aplicação específica, com uma resposta apropriada do organismo receptor [2]. A biofuncionalidade está associada às propriedades mecânicas e outras que estes materiais devem possuir para cumprir sua função com êxito e pelo tempo desejado. No entanto, os requisitos de biocompatibilidade e biofuncionalidade são raramente encontrados em um único material e diversos estudos têm sido realizados para, através do uso de recobrimentos, combinar a biocompatibilidade de alguns materiais com as propriedades mecânicas e outras exibidas por outros materiais. Neste campo, os filmes finos de carbono tipo diamante (DLC), por possuírem muitas características que são desejadas em materiais para uso biomédico, tais como: biocompatibilidade, alta resistência ao desgaste e à corrosão, baixo coeficiente de atrito e inércia química, têm sido apontados com grande potencial para uso em aplicações nessa área.

Apesar de os filmes DLC possuírem muitas propriedades promissoras, apresentam elevados valores de tensões internas que contribuem para uma baixa adesão e limitam a espessura dos filmes produzidos, restringindo seu uso em diversas aplicações tecnológicas. Diversos estudos vêm sendo realizados com o objetivo de resolver ou diminuir os problemas apresentados pelos filmes DLC e aprimorar suas propriedades a partir da incorporação de átomos de Si e de outros elementos e a partir da variação dos diversos parâmetros envolvidos no processo de deposição dos filmes.

Este trabalho tem como objetivo avaliar, *in vitro*, a citotoxicidade e bioatividade dos filmes DLC e DLC-Si e avaliar algumas de suas propriedades mecânicas em função da variação dos parâmetros de deposição. Para isto, os filmes foram produzidos a partir da técnica de deposição química a vapor assistida por plasma com rádio frequência (rf-PACVD), usando misturas gasosas de CH₄ e SiH₄, variando-se os parâmetros de deposição *self-bias* e composição da mistura gasosa.

2 Carbono amorfo

2.1. O Carbono

O carbono apresenta, em seu estado fundamental, a configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$, apresentando quatro elétrons em sua camada de Valência. Sendo assim, uma de suas características mais importantes é a tetravalência, em virtude da qual cada um de seus átomos pode unir-se a átomos de outros elementos ou a outros átomos de carbono. As ligações realizadas pelo carbono são do tipo covalente, podendo ser covalência simples, dupla ou tripla. Van't Hoff e Le Bel, propuseram, em 1874, a estrutura do carbono tetraédrico, segundo a qual o átomo de carbono ocupa o centro de um tetraedro regular imaginário e dirige suas valências para os quatro vértices do tetraedro, como ilustra a Figura 1 [3].

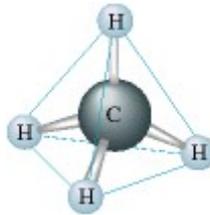
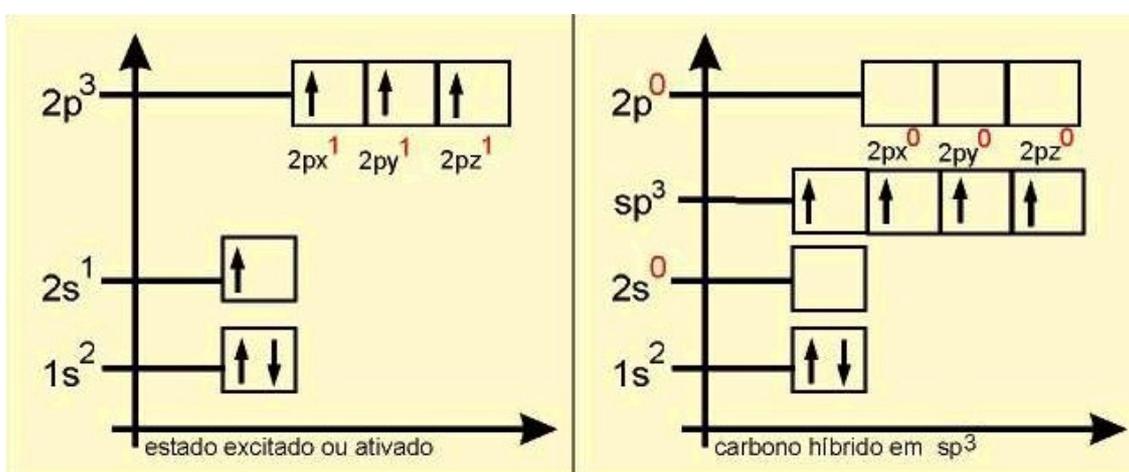


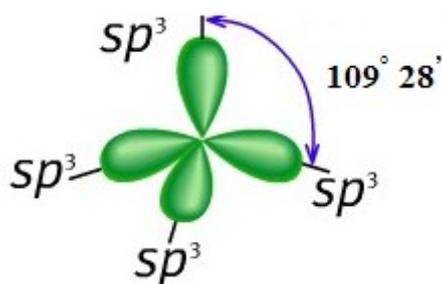
Figura 1 - Estrutura do tetraedro regular do metano.

Quando o carbono reage com outro átomo, ele sofre o fenômeno denominado hibridação, que consiste fundamentalmente na excitação de elétrons $2s$ para os orbitais $2p$ vazios, o que pode ocorrer segundo três maneiras distintas, dando origem aos orbitais híbridos sp^3 , sp^2 e sp , que correspondem às ligações triplas, duplas e simples, respectivamente.

Podemos representar esquematicamente a hibridação sp^3 conforme ilustra a Figura 2 (a), onde, partindo do estado fundamental do átomo de carbono, um elétron passa do subnível $2s$ para o orbital vazio $2p$. Ao chegar ao estado híbrido sp^3 , o orbital s e os três orbitais p terão se agrupado em quatro orbitais híbridos chamado sp^3 . Cada orbital híbrido sp^3 contém um só elétron e está orientado, no espaço, na direção de um vértice de um tetraedro imaginário formando, portanto, um ângulo de $109^\circ 28'$ com qualquer outro orbital vizinho (figura 2 (b)). Devido à sua configuração, a hibridação sp^3 é chamada de tetraédrica ou tetragonal.



(a)

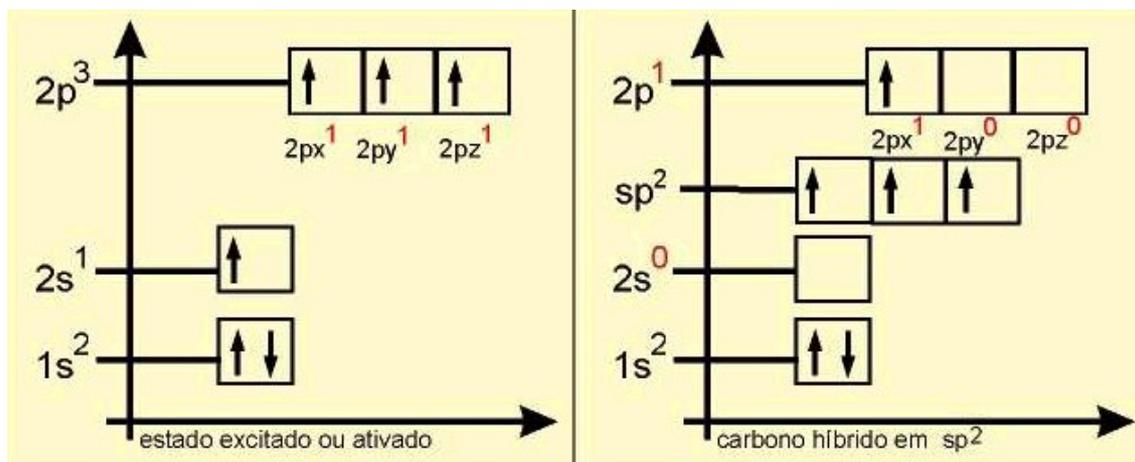


(b)

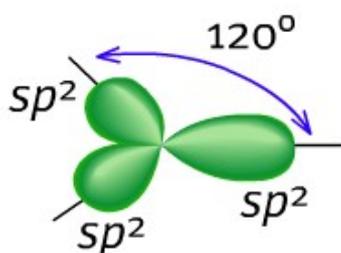
Figura 2 – Representação esquemática da hibridação sp^3 .

A hibridação sp^2 ou trigonal, ocorre quando no estado híbrido final surgem três orbitais equivalentes sp^2 situados no mesmo plano e separados por ângulos de 120°

(Figura 3 (a) e (b)), daí o nome de hibridação trigonal, e o quarto elétron permanece em orbital do tipo p e fica em posição perpendicular ao plano dos três orbitais sp^2 .



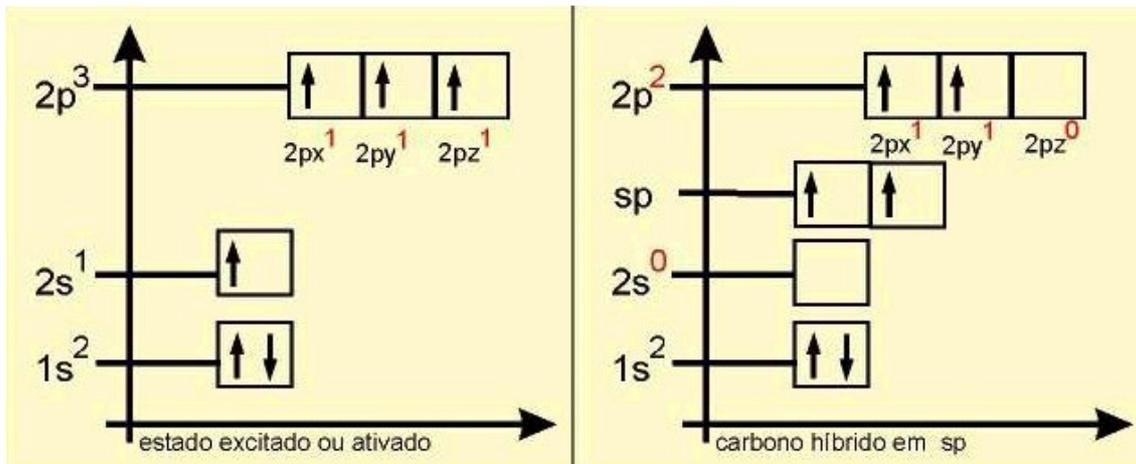
(a)



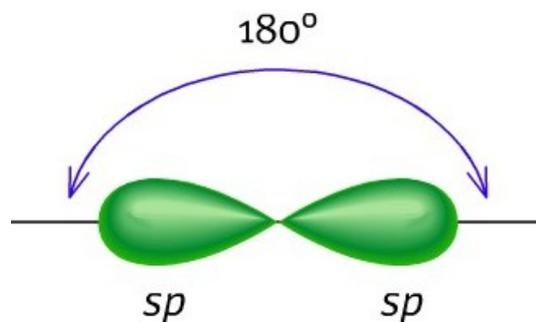
(b)

Figura 3 – Representação esquemática da hibridação sp^2 .

A hibridação sp , apresenta no estado híbrido final dois orbitais sp em linha reta, isto é, separados por um ângulo de 180° , contendo um elétron cada (Figuras 4 (a) e (b)), os dois elétrons permanecem no orbital p , mantendo-se em dois planos perpendiculares entre si, conforme apresentado.



(a)



(b)

Figura 4 – Representação esquemática da hibridação sp .

O tipo de hibridação que os átomos de carbono sofrem diferencia as suas formas alotrópicas. Na estrutura diamante, todos os átomos sofrem hibridações sp^3 em suas ligações, enquanto que, na estrutura grafite todos os átomos sofre hibridações sp^2 .

No diamante, os quatro elétrons de valência do carbono unem-se aos átomos adjacentes através de fortes ligações σ , os dois elétrons de cada ligação σ ocupam, então, os estados σ da banda de valência, estando separados, por um amplo *gap*, dos estados vazios σ^* , que formam a banda de condução, Figura 5. O amplo *gap* (5,5 eV) e as fortes ligações σ , apresentados pelo diamante o caracterizam como material semiconductor e de alta dureza [4].

Já no grafite, os três elétrons de valência dos orbitais híbridos sp^2 formam fortes ligações σ entre esses orbitais, enquanto que o quarto elétron de valência no orbital p forma ligações π com o orbital p ou com átomos vizinhos. As ligações π formam em geral estados ocupados π na banda de valência e estados vazios π^* na banda de condução. A ligação π é mais fraca que a ligação σ e, portanto, os estados π ficam mais perto do nível de Fermi que os estados σ , o que confere ao grafite um gap praticamente nulo, Figura 5 [4]. As fracas forças de Van der Waals que dominam as ligações entre os planos, fazem da grafite um material de estrutura bastante anisotrópica e de baixa dureza e ação lubrificante.

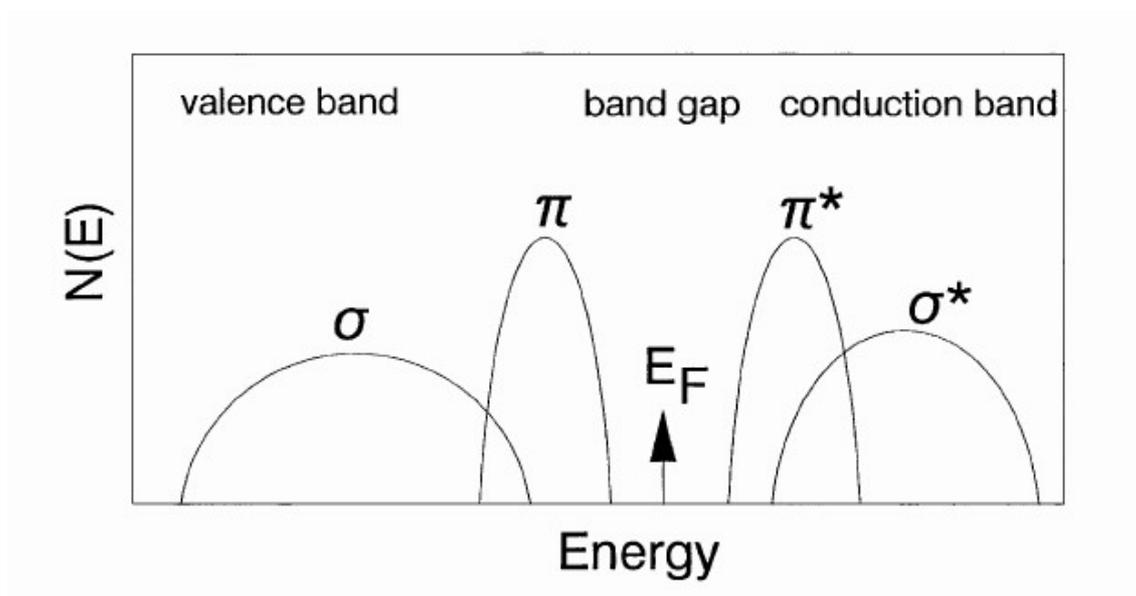


Figura 5 – Representação esquemática dos estados σ e π do carbono [4].

2.2. Filmes finos de carbono amorfo

Filmes de carbono amorfo (a-C) são compostos, principalmente, por átomos de carbono ligados por hibridações sp^3 e sp^2 e a concentração relativa das mesmas estabelece a variação de sua estrutura e, conseqüentemente, propriedades. Filmes a-C com alto grau de hibridações sp^3 apresentam propriedades muito semelhantes às do diamante, tais como, alta dureza, inércia química e um amplo *gap* semiconductor, por

este motivo são conhecidos como carbono tipo diamante (*diamond-like carbon* – DLC). Caso apresentem uma certa concentração de hidrogênio, os filmes a-C podem ser denominados filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) [4].

O interesse por filmes DLC, visando aplicações tecnológicas, surge devido às excelentes propriedades exibidas por estes filmes das quais podemos citar: alta resistência ao desgaste, elevada dureza, baixo coeficiente de atrito, inércia química, biocompatibilidade, transparência no infravermelho, alta resistividade elétrica e potencialmente a sua propriedade de emissão de campo. A utilização dos filmes DLC abrange diversos campos, dentre os quais, podemos destacar seu uso como recobrimentos protetores contra o desgaste e à corrosão, revestimento anti-atrito e anti-reflexivo e como recobrimento protetor e biocompatível para materiais utilizados em implantes médicos [4,5,6,7].

Os primeiros filmes de carbono amorfo foram produzidos por Aisenberg e Chabot [8] utilizando o processo de deposição por feixe de íons. No entanto, a produção desses filmes é possível a partir de uma grande variedade de técnicas, tais como: deposição por feixe de íons, deposição por laser pulsado, *sputtering*, arco catódico, deposição química a vapor assistida por plasma com rádio frequência (rf-PACVD), entre outras [5,9]. A grande maioria dessas técnicas utiliza algum tipo de bombardeamento iônico durante o crescimento do filme.

Uma das técnicas mais utilizadas para a produção de filmes de carbono amorfo é a deposição química a vapor assistida por plasma com rádio frequência (rf-PACVD) [4, 5, 10]. Esta técnica consiste na deposição dos filmes a partir da dissociação das moléculas de um gás hidrocarboneto pela ação de um plasma excitado por rádio frequência (rf). A Figura 6 apresenta um diagrama esquemático de um sistema de deposição rf-PACVD.

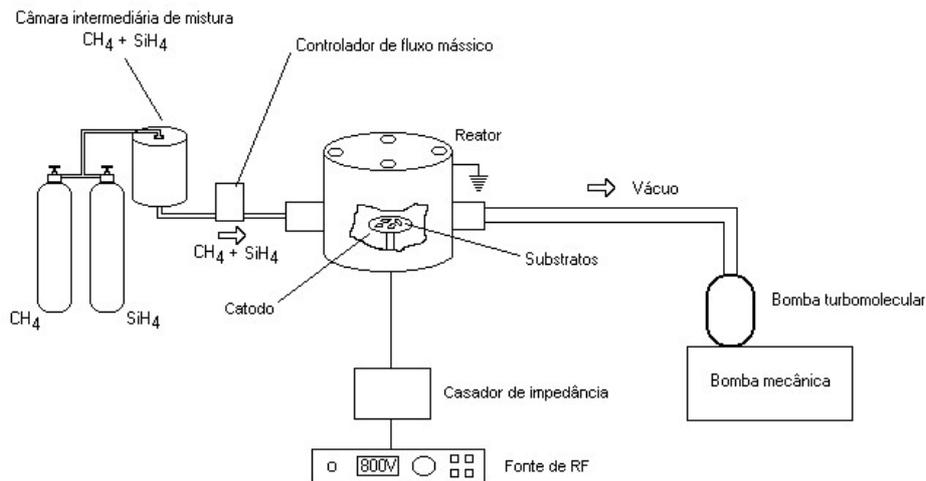


Figura 6 - Diagrama esquemático de um sistema de deposição rf-PACVD.

O plasma é um gás parcialmente ionizado, constituído de elétrons livres, íons e espécies neutras (átomos, radicais livres e moléculas). A formação do plasma ocorre ao se introduzir o gás à baixa pressão ($\sim 10^{-3}$ a 10^{-2} Torr) em um reator que possui em seu interior dois eletrodos, sendo um aterrado (anodo) e o outro, sobre o qual o substrato é sobreposto (catodo), alimentado por um gerador de rádio frequência (13,56 MHz). Quando o campo elétrico alternado da rádio frequência é aplicado, qualquer partícula portadora de carga elétrica, no interior do reator, será acelerada em direção ao eletrodo com polaridade oposta. Os elétrons acelerados poderão colidir com as outras moléculas neutras do gás e, ionizá-las, caso a energia transferida na colisão seja suficiente para resultar na quebra de ligações químicas. Caso contrário, a energia transferida na colisão promove, apenas, uma transição dos átomos para estados mais excitados, emitindo, ao retornarem para seu estado fundamental, fótons de luz que são responsáveis pela luminescência apresentada pelo plasma. O que irá determinar a energia cinética dos elétrons é o livre caminho médio no interior do reator, ou seja, a distância média percorrida pelo elétron entre as colisões. O livre caminho médio depende da pressão do gás no interior do reator, uma elevação no valor da pressão produz um acréscimo na densidade de moléculas no gás, reduzindo, assim, o livre caminho médio dos elétrons e, conseqüentemente, sua energia cinética. Se o livre caminho médio não for adequado, os elétrons não terão energia cinética suficiente para que ocorra a ionização das moléculas do gás durante a colisão.

Devido ao fato de os elétrons serem consideravelmente mais móveis do que os íons e apresentarem pouca dificuldade em seguir uma mudança periódica na direção do campo elétrico, quando o sinal pulsante da rádio frequência é aplicado no catodo, uma grande quantidade de elétrons livres gerados no plasma desloca-se em sua direção durante a metade positiva do ciclo, enquanto que durante a outra metade do ciclo, uma pequena quantidade de íons é atraída, criando, desta forma, um potencial negativo chamado potencial de auto-polarização (*self-bias*). Como consequência do escape dos elétrons livres do plasma, este desenvolve um potencial positivo em relação aos eletrodos e devido a esta diferença de potencial, um campo elétrico é estabelecido na região que separa o volume principal do plasma das superfícies dos eletrodos (Figura 7). Esta região, denominada bainha iônica (*ion sheath*), por possuir uma reduzida densidade de elétrons livres, apresenta-se relativamente mais escura, devido à falta de excitações eletrônicas por colisões.

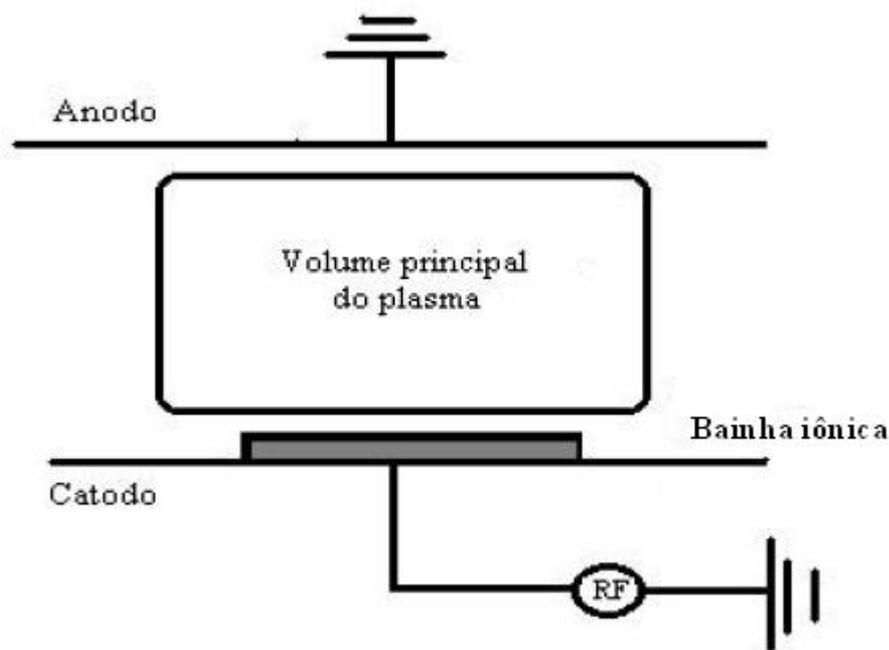


Figura 7 - Representação esquemática das regiões do plasma.

Para o valor de frequência geralmente empregado (13,56 Mhz), podemos utilizar o modelo do circuito equivalente composto pela associação em série de um capacitor e um resistor, proposto por C. B. Zarowin [11], para representar o comportamento das

regiões do plasma, onde o capacitor representa a região de bainha iônica, enquanto que, o resistor, o volume principal do plasma.

A partir deste modelo de circuito equivalente, podemos obter uma expressão para o *self-bias* que o relaciona às características do plasma e à geometria do sistema expressa pela relação (1) [9,11].

$$V_B = \frac{(A_p \sigma_e W)^{1/2}}{A_s \omega \varepsilon_0 l_p^{1/2}} \quad (1)$$

onde A_s e A_p são, respectivamente, as áreas de seção transversal da bainha iônica e do volume principal do plasma, W é a potência aplicada, σ_e é a condutividade elétrica, ε_0 é a constante dielétrica do vácuo, ω é a frequência angular de excitação e l_p é a altura da coluna do plasma.

Esta equação (1) está de acordo com o resultados experimentais obtidos por Y. Catherine e P. Couderc [9] para o comportamento do self-bias (V_B) em função da pressão no interior do reator (P) e a potência aplicada (W), utilizando os seguintes gases para trabalho: CH_4 (●), C_6H_6 (■), $\text{C}_6\text{H}_6\text{-He}$ (○), $\text{CH}_4\text{-He}$ (□). De acordo com os resultados experimentais obtidos, apresentados na Figura 8, nota-se que V_B é uma função, aproximadamente, linear de $\left(\frac{W}{P}\right)^{1/2}$.

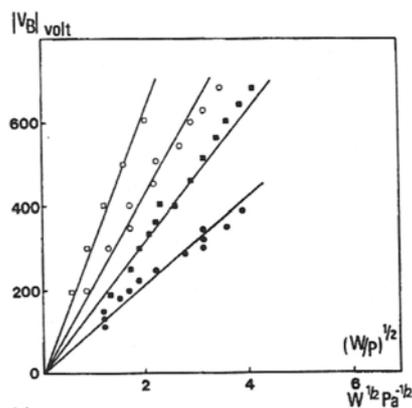


Figura 8 – Gráfico do self-bias (V_B) em função de $\left(\frac{W}{P}\right)^{1/2}$ para os gases CH₄ (\bullet), C₆H₆ (\square), C₆H₆-He (\circ), CH₄-He (\square) [9].

Os autores Catherine e Couderc [9] em seus estudos também observaram que os principais parâmetros que irão controlar o bombardeio iônico na superfície do substrato durante o crescimento do filme são o self-bias (V_B) e a pressão no interior do reator (P). Desta forma, a energia dos íons que atingem a superfície do substrato pode ser obtida de acordo com a relação [6, 9]:

$$\varepsilon \approx V_B \cdot P^{-1/2} \quad (2)$$

onde ε é a energia dos íons que atingem a superfície do substrato.

2.2.1. Estrutura

A estrutura e, conseqüentemente, as propriedades apresentadas pelos filmes de carbono amorfo podem ser controladas a partir do ajuste dos vários parâmetros envolvidos no processo de deposição dos filmes. Desta forma, dependendo da aplicação que se deseja, os filmes de carbono amorfo produzidos podem apresentar características mais próximas às da grafite ou mais semelhantes às do diamante. A Figura 9 mostra os principais parâmetros envolvidos no processo de deposição.

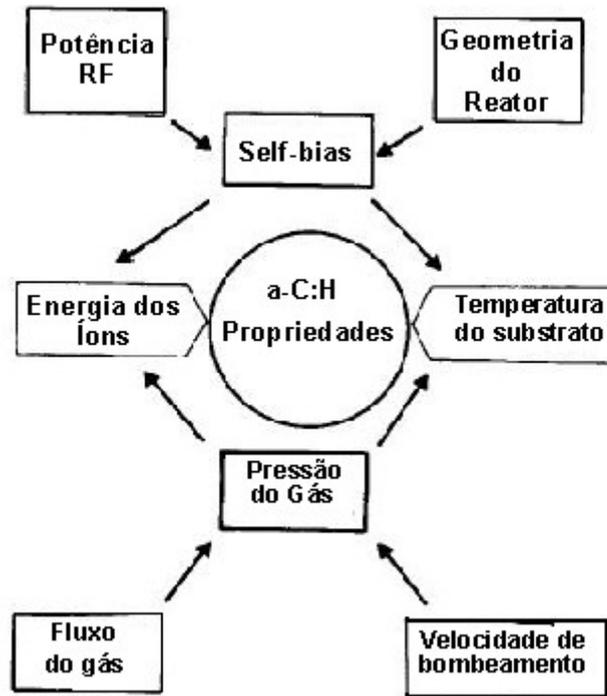


Figura 9 – Principais parâmetros envolvidos no processo de deposição dos filmes de carbono amorfo.

A estrutura e composição dos filmes de carbono amorfo podem ser representadas por meio de um diagrama de fases ternário, a partir das concentrações de carbono sp^3 , carbono sp^2 e hidrogênio, conforme apresentado na Figura 10 [4,15].

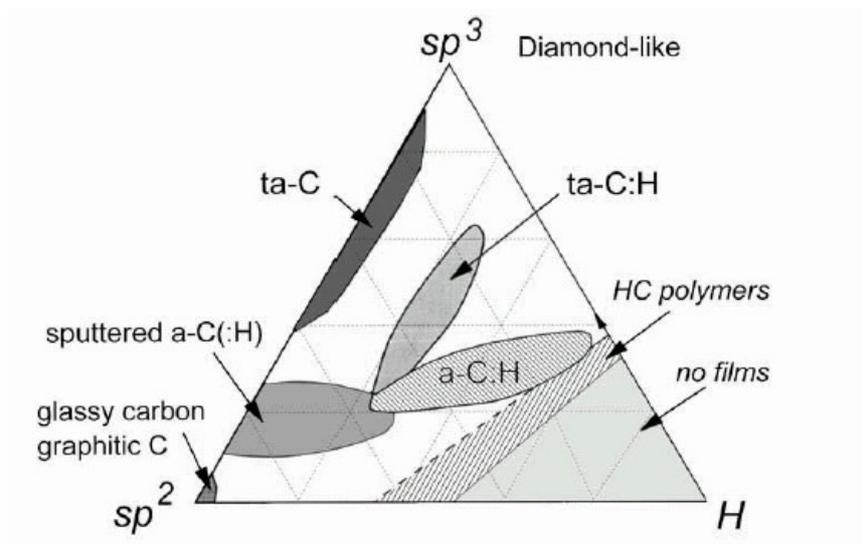


Figura 10 – Diagrama de fases ternário das concentrações de carbono sp^3 , carbono sp^2 e hidrogênio para filmes a-C:H [4].

Os dados experimentais, obtidos por Tamor *et al.* [22], para uma série de filmes de carbono amorfo hidrogenado preparados em função do *self-bias* indicam que, para estes filmes, a quantidade de hidrogênio e de sítios sp^3 diminui com o aumento do *self-bias*, definindo três tipos de comportamento: 1) filmes depositados com baixos valores de *self-bias* possuem altas concentrações de hidrogênio e de sítios sp^3 e pouca quantidade de carbono não hidrogenado, apresentando um amplo *gap* e uma estrutura semelhante a polimérica; 2) Filmes depositados com altos valores de *self-bias* possuem pouca quantidade de hidrogênio e alta concentração de sítios sp^2 (até 80%) e apresentam um *gap* pequeno e um espectro Raman que os caracterizam como grafíticos; 3) para filmes depositados com valores intermediários de *self-bias*, existe um máximo para a concentração de carbono sp^3 não hidrogenado, gerando filmes do tipo diamante. A Figura 11 mostra os resultados obtidos por estes autores para as frações de carbono sp^3 não hidrogenado (f_4^C) e hidrogenado (f_4^H); e de carbono sp^2 não hidrogenado (f_3^C) e hidrogenado (f_3^H) em função do *self-bias*.

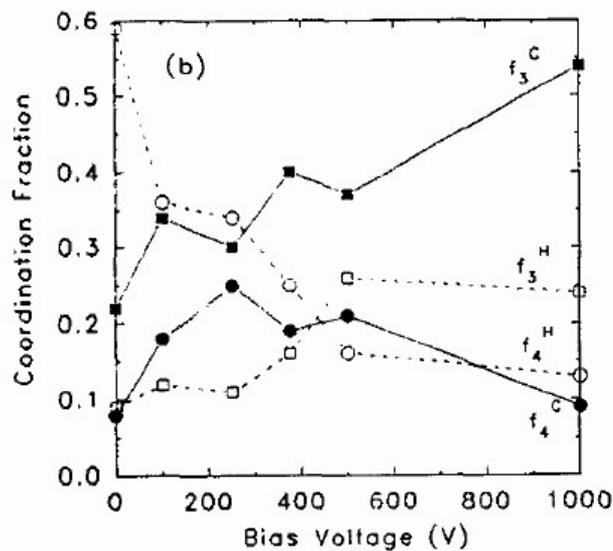


Figura 11 - frações de carbono sp^3 não hidrogenado (f_4^C) e hidrogenado (f_4^H); e de carbono sp^2 não hidrogenado (f_3^C) e hidrogenado (f_3^H) [22].

Nos últimos anos, têm sido realizados diversos estudos sobre a estrutura dos filmes de carbono amorfo. Um dos modelos propostos para explicar a estrutura destes filmes foi o apresentado por J. C. Angus e F. Jansen [16] que utiliza as teorias de redes aleatórias covalentes descritas por Phillips e Thorpe [17,18]. O modelo de Phillips e Thorpe aplica-se a redes aleatórias covalentes considerando apenas interações de forças centrais (*bond-stretching*) e angulares (*bond-bend*) entre o átomo e seus primeiros vizinhos. Neste modelo, o que se deseja encontrar é a quantidade de modos vibracionais (f) cujas frequências são zero (*zero-frequency modes*), ou seja, modos vibracionais que correspondem às diversas formas que podemos deformar a rede tal que a distância e o ângulo entre os átomos permaneçam inalterados. O modelo proposto por Angus e Jansen considera a estrutura dos filmes de carbono amorfo composta por uma rede covalente aleatória totalmente vinculada, da qual fazem parte átomos de hidrogênio, carbono sp^2 e sp^3 . Para que uma rede covalente aleatória seja totalmente vinculada, o número de vínculos por átomo deve ser igual ao seu número total de graus de liberdade, ou seja, três. Isso exige que a coordenação crítica (r_c) seja igual a 2,4. Neste modelo, a contagem de vínculos é realizada considerando-se apenas os átomos com ligação C-C e excluindo as ligações C-H. As ligações C-H presentes nos filme são tratadas como ligações que não contribuem para a conectividade da rede. Desta forma, esses autores encontraram que a coordenação crítica ($r_c = 2,4$), para este caso, continuou válida.

O modelo proposto por Angus e Jansen considera a estrutura dos filmes de carbono amorfo composta por uma rede covalente aleatória totalmente vinculada, da qual fazem parte átomos de hidrogênio, carbono sp^2 e sp^3 . Neste modelo, a contagem de vínculos é realizada considerando-se apenas os átomos com ligação C-C e excluindo as ligações C-H. As ligações C-H presentes nos filme são tratadas como ligações que não contribuem para a conectividade da rede. Desta forma, esses autores encontraram que a coordenação crítica ($r_c = 2,4$), para este caso, continuou válida.

A partir dessas considerações Angus e Jansen, obtiveram uma expressão teórica relacionando a fração de sítios sp^2 e sp^3 e a quantidade total de hidrogênio em uma rede covalente aleatória totalmente vinculada. A relação 3 apresenta esta expressão,

onde x_1 , x_3 e x_4 correspondem, respectivamente, às frações de hidrogênio, carbono sp^2 e carbono sp^3 .

$$\frac{x_4}{x_3} = \frac{6x_1 - 1}{8 - 13x_1} \quad (3)$$

Esta equação prediz que uma rede aleatória covalente totalmente vinculada pode existir somente em um intervalo limitado para as frações de hidrogênio, carbono sp^2 e carbono sp^3 . Os limites desse intervalo são obtidos igualando-se o numerador e o denominador da equação (3) a zero.

Uma comparação entre os valores obtidos pela equação proposta no modelo de Angus e Jansen e os resultados experimentais mostrou boa concordância para filmes com elevadas concentrações de hidrogênio e uma discrepância nos resultados obtidos para filmes com baixas concentrações de hidrogênio, conforme apresentado na figura 13 (onde Δ representa os dados obtidos por Kaplan *et al.* [20], (+) corresponde aos resultados obtidos por Koidl e (---) os resultados obtidos pela equação teórica proposta no modelo de Angus e Jansen). Um dos fatores apontados pelos autores para explicar esta divergência nos resultados seria o fato de o modelo proposto estar desconsiderando a organização de sítios sp^2 em aglomerados proposto por Robertson e O'Reilly [21].

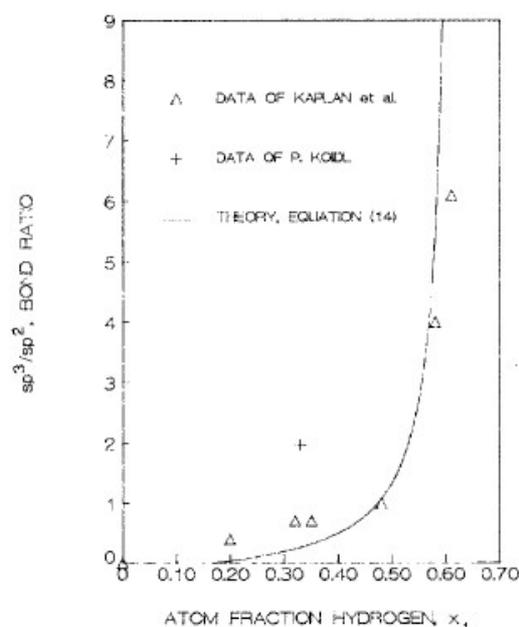


Fig 12 – Comparação entre os valores obtidos pela equação proposta no modelo de Angus e Janssen e os resultados experimentais, onde: Δ representa os dados obtidos por Kaplan *et al.* [9], (+) corresponde os resultados obtidos por Koidl e (---) os resultados obtidos pela equação teórica proposta no modelo de Angus e Jansen [20].

Robertson e O'Reilly constataram que a estrutura mais estável para os filmes de carbono amorfo hidrogenado seria a organização de sítios sp^2 em aglomerados compactos de anéis hexagonais (*clusters* gráfiticos), embebidos em uma matriz amorfa sp^3 . Segundo esses autores, a energia total dos elétrons π favorece essa organização. A partir destas considerações, Robertson [19] inclui modificações ao modelo proposto por Phillips e Thorpe, e passa a levar em conta as ligações π presentes nos filmes e realizar a contagem de vínculos incluindo os vínculos existentes nas ligações planares dos sítios sp^2 . Robertson verificou que essas ligações planares não contribuem para a rigidez dos filmes e propôs o seu modelo de duas fases para os filmes de carbono amorfo hidrogenado, no qual os *clusters* gráfiticos, que não contribuem para a conectividade da rede, encontram-se interconectados por uma matriz sp^3 , onde a coordenação sp^3 é a maior responsável pela rigidez dos filmes, enquanto que o *gap* e as propriedades eletrônicas dos filmes seriam controlados pelos clusters gráfiticos. Segundo o autor, o fato de os sítios sp^2 estarem aglomerados ao invés de dispersos, reduz o número de vínculos da rede, tornando-a menos rígida, o que aumenta a quantidade mínima de sítios

sp^3 necessária para a formação de uma rede rígida. A figura 13 apresenta uma comparação da quantidade de sítios sp^3 em função da fração de hidrogênio, em redes com coordenação crítica, apresentando sítios sp^2 em aglomerados e dispersos [19].

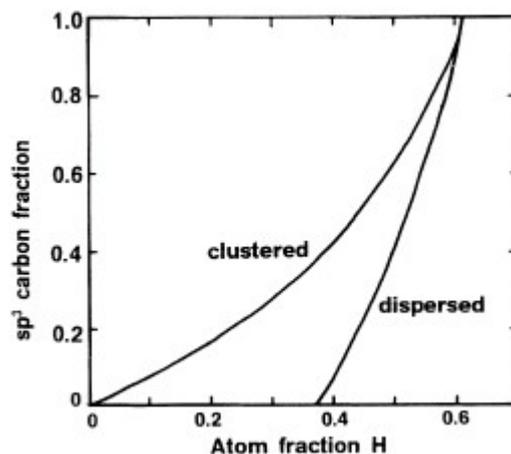


Fig 13 - Comparação da quantidade de sítios sp^3 em função da fração de hidrogênio, entre redes de filmes a-C:H com coordenação crítica, apresentando sítios sp^2 em aglomerados e dispersos [19]

A partir da consideração de que os filmes de carbono amorfo são formados, principalmente, por meio de um intenso bombardeio iônico durante a deposição dos filmes e que este processo causaria suficiente desordem na estrutura destes filmes, limitando a formação de grandes *clusters* grafíticos, Robertson [23] propôs modificações em seu modelo, considerando, então, que os filmes de a-C:H são formados por pequenos aglomerados de sítios sp^2 , ao invés de grandes ilhas dispersas de sítios sp^2 (Figura 14). Nessa nova proposta o *gap* dos filmes seria então controlado pela distorção dos anéis e cadeias e não pelo tamanho dos aglomerados de sítios sp^2 , conforme previamente sugerido. Apesar deste modelo ser bastante aceito e muito utilizado para explicar as propriedades dos filmes a-C:H, ainda existe muita discussão a este respeito.

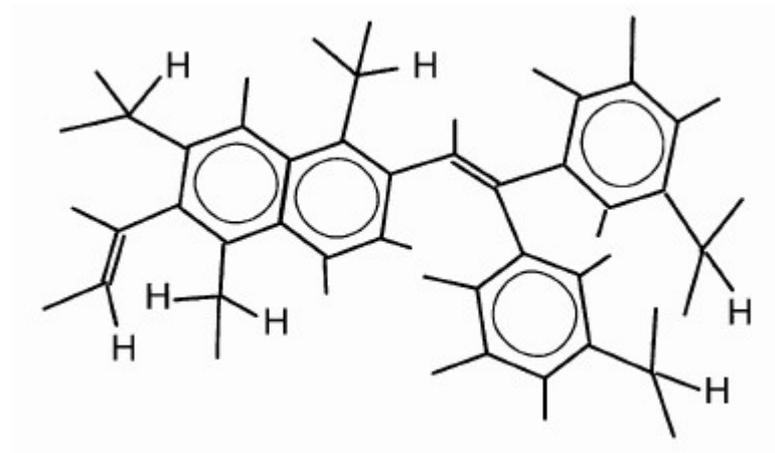


Figura 14 – Diagrama esquemático da estrutura do a-C:H [4].

2.2.2. Propriedades

Os filmes de carbono amorfo apresentam a particularidade de exibirem propriedades intermediárias entre as apresentadas pela grafite e diamante. A Tabela 1 mostra uma comparação entre algumas propriedades exibidas por estes filmes e as do diamante e grafite.

Tabela 1 – Algumas propriedades do diamante, carbono amorfo e grafite [13].

	Diamante	Carbono amorfo	Grafite
Estrutura Cristalina	Cúbica a = 3,567 Å	Amorfa, mistura de hibridações sp ³ e sp ²	Hexagonal a= 4,7 Å e c= 6,79 Å
Densidade (g / cm ³)	3,51	1,8 – 2,0	2,26
Estabilidade Química	Inerte, ácidos inorgânicos	Inerte, ácidos e solventes inorgânicos	Inerte, ácidos inorgânicos
Dureza (Vickers kg/mm ²)	7000 – 10000+	900 - 3000	-----
Índice de refração	2,42	1,8 – 2,2	2,15 (c); 1,8 (⊥c)
Transparência	UV- VIS- IR	VIS-IR	Opaco
Gap ótico (eV)	5,5	2,0 – 3,0	-----
Resistividade (Ω cm)	> 10 ⁶	10 ¹⁰ - 10 ¹³	0,4 (c); 3,28 (⊥c)
Constante dielétrica	5,7	4 - 9	2,6 (c); 3,28 (⊥c)
% sp ³	100	a-C 1 – 90 a-C:H, duro 30 – 60 a-C:H, macio 50 - 80	0
% H	-----	a-C 0 a-C:H, duro 10 – 40 a-C:H, macio 40 - 65	-----

O módulo de elasticidade, ou módulo de Young, é uma medida da rigidez, ou resistência do material à deformação elástica. Robertson [12] comparou os valores do módulo de elasticidade dos filmes a-C:H medidos experimentalmente por Jiang *et al* [24] com os valores teóricos obtidos a partir dos modelos de sítios sp^2 aglomerados e dispersos em uma matriz sp^3 (Figura 15). Estes resultados mostram que os valores experimentais do módulo de elasticidade exibem um comportamento bastante similar aos calculados para o modelo de sítios sp^2 aglomerados. Os valores do módulo de elasticidade são baixos para pequenos valores (negativos) de *self-bias* e decrescem para altos valores de *self-bias* devido ao aumento na quantidade de sítios sp^2 , o que favorece a formação de clusters grafíticos.

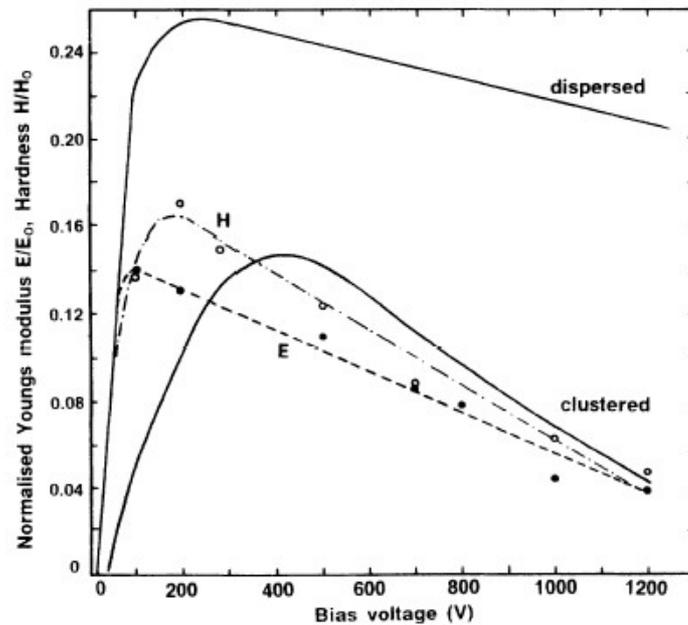


Figura 15 – Comparação dos dados experimentais de módulo de elasticidade (E) e da dureza (H) filmes a-C:H com os valores teóricos obtidos a partir dos modelos de sítios sp^2 aglomerados e dispersos em uma matriz sp^3 [12].

Os resultados experimentais obtidos para o módulo de elasticidade dos filmes a-C:H por Bull [25], também apresentaram comportamento semelhante ao observado por Robertson [23], conforme mostra a figura 16.

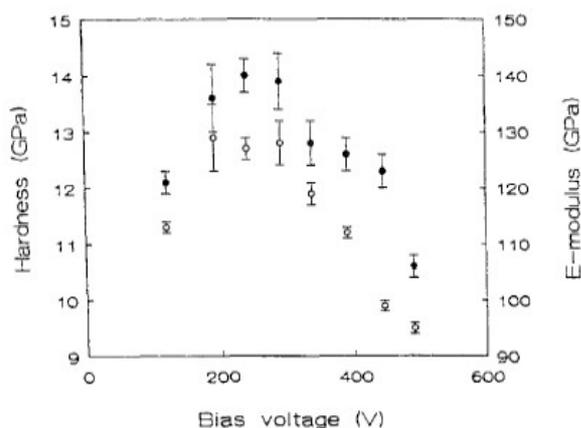


Figura 16 – Valores do módulo de elasticidade (●) e dureza (◻) em relação ao self-bias para filmes a-C:H [25].

A dureza é uma medida da resistência do material a uma deformação plástica localizada. A dureza dos filmes a-C:H depende da razão sp^3/sp^2 e da quantidade de hidrogênio. Os valores para a dureza destes filmes situam-se entre 10 e 20 GPa [25]. Os resultados obtidos por Robertson [23] para a dureza dos filmes a-C:H comparando valores teóricos com os obtidos experimentalmente, de maneira similar à descrita para o cálculo módulo de elasticidade, estão representados na figura 16. Os resultados experimentais obtidos para a dureza, também, ajustam-se melhor ao modelo de sítios sp^2 aglomerados.

Resultados semelhantes para a dureza, medida por nanoindentação, dos filmes a-C:H, produzidos pela técnica rf-PACVD, também, foram obtidos por Bull [25], conforme apresentado na figura 16. Para voltagens de self-bias inferiores a -200 V estes filmes apresentam menor valor de dureza devido a maior quantidade de hidrogênio presente. A dureza atinge seu valor máximo para o valor de *self-bias* de, aproximadamente, -200 V e a partir deste ponto, o aumento do *self-bias* provoca um decréscimo no valor da dureza, em consequência do aumento da quantidade de sítios sp^2 .

Marques *et al.* [27], também, realizaram estudos sobre a dureza de filmes a-C:H depositados por rf sputtering a partir de CH_4 . Seus resultados, no entanto, indicaram

que, apesar de os valores da dureza medidos em seus filmes também decrescerem em função do aumento do *self-bias*, esse decréscimo é menor do que o apresentado nos resultados obtidos por Jiang et al [24], conforme ilustra a figura 17. Esses resultados mostram que é possível obter filmes com dureza relativamente elevada, para altos valores de *self-bias*, mesmo com grande quantidade de sítios sp^2 presente nesses filmes. Esses autores sugerem então, que a quantidade de sítios sp^3 por si só não determina a dureza dos seus filmes. Segundo os autores, a dureza seria então explicada usando o modelo baseado na estrutura de sítios sp^2 inter cruzados onde o papel dos sítios sp^3 , neste caso, seria tensionar a estrutura, contribuindo para melhorar a dureza dos filmes.

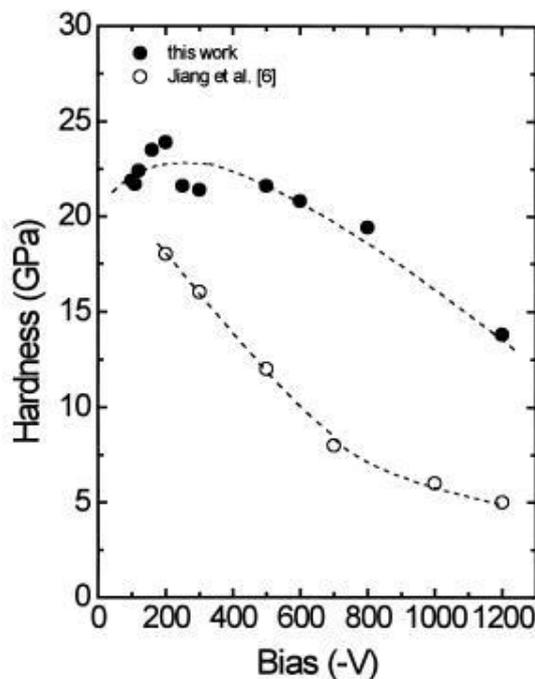


Figura 17 – Dureza em função do *self-bias* para filmes a-C:H obtidos por (●) Marques *et al.* e (○) Jiang *et al.* [27].

Os filmes DLC apresentam elevados valores de tensões internas. Essas tensões podem ser originárias de defeitos na rede, do intenso bombardeio durante o processo de deposição do filme e de tensões térmicas geradas no resfriamento devido à diferença dos coeficientes de expansão do substrato e recobrimento [26]. A figura 18 mostra os resultados obtidos por Peng *et al.* [28] para a tensão interna em função do *self-bias* dos filmes a-C:H preparados por rf-PACVD a partir do metano. Inicialmente, o valor da

tensão interna eleva-se rapidamente, em função do aumento do *self-bias*, atingindo seu valor máximo e, em seguida, reduz-se progressivamente com o aumento do *self-bias*. Este comportamento pode ser entendido considerando-se que o aumento do *self-bias* e, conseqüentemente, o aumento do bombardeio durante o crescimento do filme, produzem, inicialmente, um aumento na tensão interna destes filmes. O aumento do *self-bias*, também gera um aumento na energia das espécies depositadas que atingem o substrato, produzindo, desta forma, um aquecimento local, aumentando a temperatura do substrato e provocando sua relaxação térmica, o que contribui para a redução no nível de tensão interna do filme observado para elevados valores de *self-bias*. O nível de tensão interna destes filmes, também, reduz progressivamente com o aumento da pressão do gás, uma vez que, o livre caminho médio das partículas no interior do gás diminui com o aumento da pressão, gerando uma redução na energia das espécies que serão depositadas sobre o substrato.

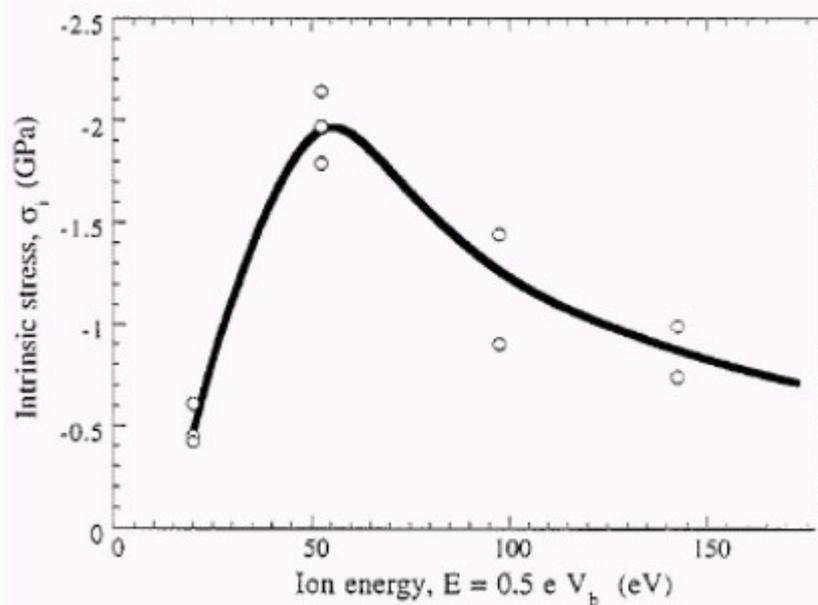


Figura 18 - Tensão interna em função do *self-bias* para filmes a-C:H preparados por rf- PACVD a partir do CH₄ [28].

A adesão é um dos principais atributos que um sistema recobrimento/substrato deve possuir. A adesão refere-se à condição onde duas superfícies permanecem unidas por forças de valência e/ou ancoramento mecânico [26]. Além de os filmes a-C:H

serem quimicamente inertes, o alto nível de tensões internas nestes filmes também contribuem para que estes não apresentem uma boa adesão a vários tipos de substratos.

Os filmes a-C:H apresentam baixos valores de coeficientes de atrito. Esses valores podem variar entre 0,1 e 0,2 no ar, reduzindo para 0,03 em nitrogênio seco e variando entre 0,02 e 0,07 no vácuo [25]. Huang *et al.* [30] investigaram o comportamento do coeficiente de atrito dos recobrimentos DLC revestindo substratos da liga de titânio, alumínio e vanádio (Ti-6Al-4V). Os resultados obtidos mostraram que o coeficiente de atrito apresenta elevados valores no estágio inicial do teste, porém, decresce rapidamente, alcançando um valor estável (Figura 19).

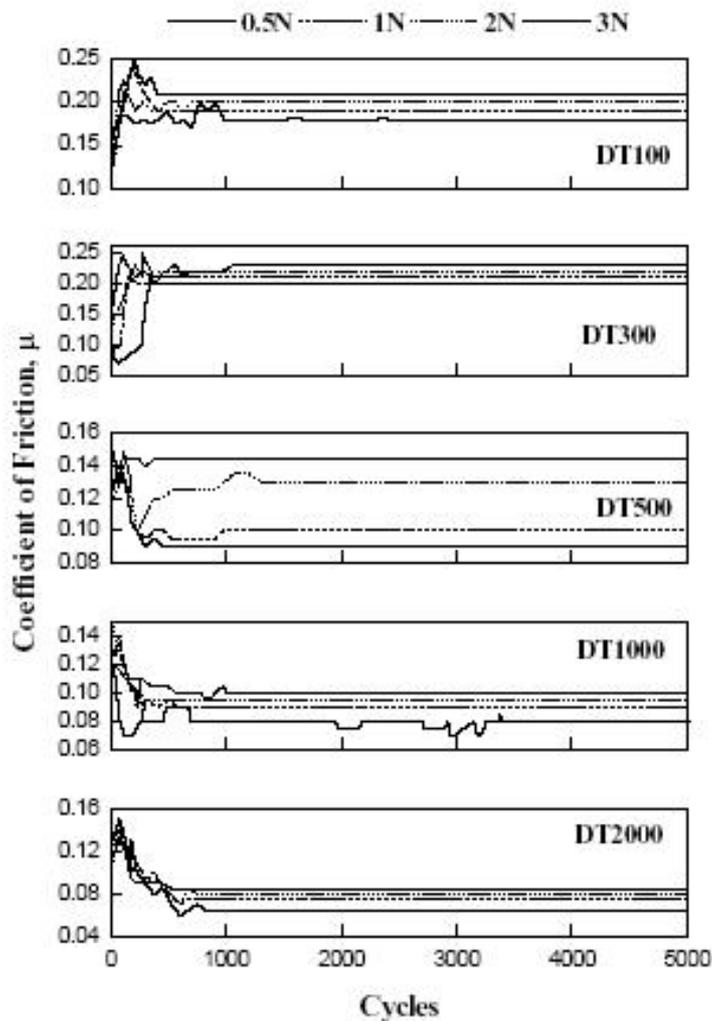


Figura 19 - Coeficiente de atrito em função do número de ciclos para o teste de atrito por deslizamento de filmes DLC com diferentes espessuras: DT100 (100 nm), DT300 (300 nm), DT500 (500 nm), DT1000 (1000 nm), DT2000 (2000 nm) [30].

O comportamento do coeficiente de atrito em função da rugosidade, dureza e fração sp^3 destes filmes, também, foi analisado por estes autores. Os resultados obtidos mostram que a redução da rugosidade da superfície e o aumento da dureza provoca uma redução no valor do coeficiente de atrito e este valor aumenta com a elevação da fração sp^3 no filme (Figura 20).

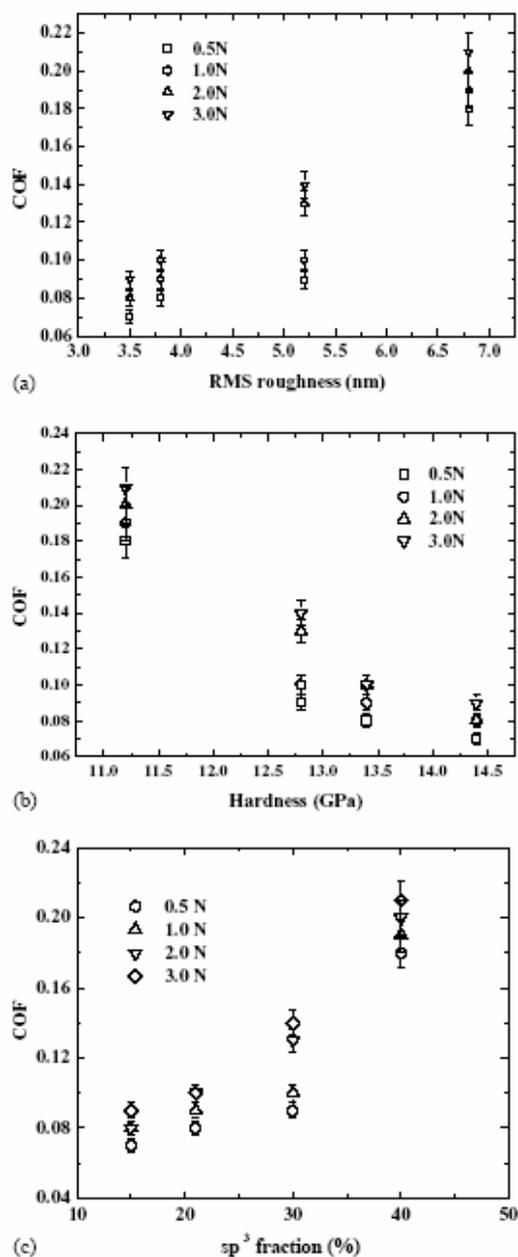


Figura 20 – Coeficiente de atrito em função da (a)rugosidade da superfície, (b) dureza e fração sp^3 [30].

Diferentes trabalhos [4, 32] revelaram que o coeficiente de atrito dos filmes DLC aumenta com a umidade. A figura 21 apresenta os resultados obtidos por Enke [32] para a variação do coeficiente de atrito dos recobrimentos a-C:H e ta-C em função da umidade. A partir desta figura, observa-se que os recobrimentos ta-C e a-C:H apresentam comportamentos diferentes, o valor do coeficiente de atrito do recobrimento a-C:H aumenta consideravelmente com a elevação da umidade enquanto que o do recobrimento ta-C diminui.

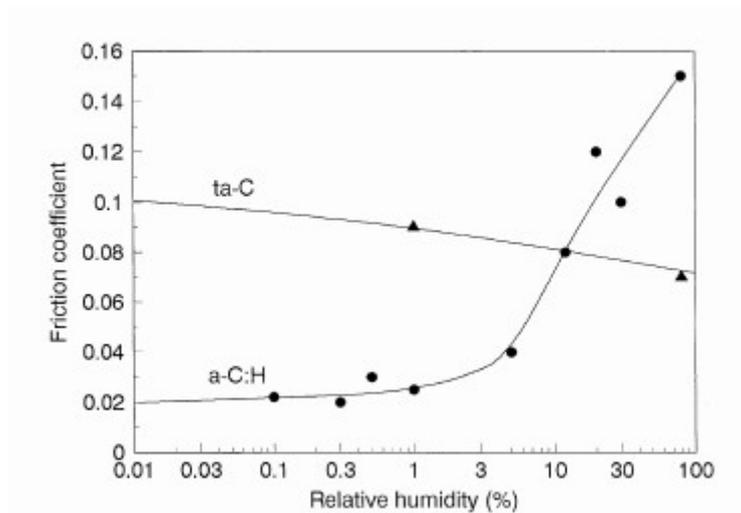


Figura 21 – Variação do coeficiente de atrito dos recobrimentos a-C:H e ta-C em função da umidade.

No entanto, os resultados obtidos por Voevodin *et al.* [31] para avaliar efeito da variação da umidade sobre o coeficiente de atrito dos filmes DLC a partir do teste *ball-on-disk*, mostraram que, após 100 ciclos, os valores dos coeficientes de atrito destes filmes não apresentaram variações significativas com o aumento umidade, e para um número de ciclos maior do que 10 000, os filmes DLC têm uma redução significativa no valor de seu coeficiente de atrito com o aumento da umidade (Figura 22).

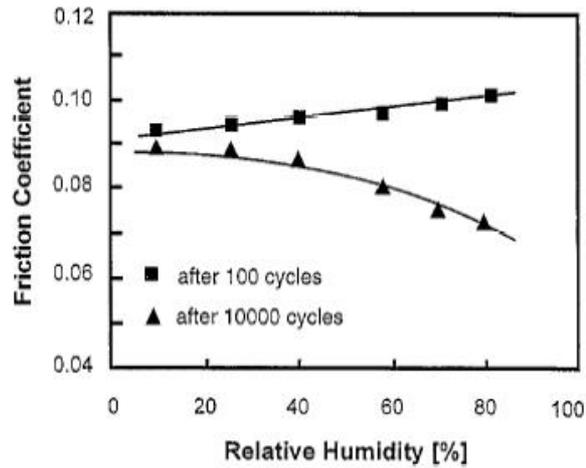


Figura 22 – Variação do coeficiente de atrito de filmes DLC em função do número de ciclos e da umidade relativa [31].

Resultados semelhantes para o comportamento do coeficiente de atrito dos filmes DLC em função do número de ciclos e da umidade relativa, também foram obtidos por *Huang et al.* [30], conforme ilustra a figura 23.

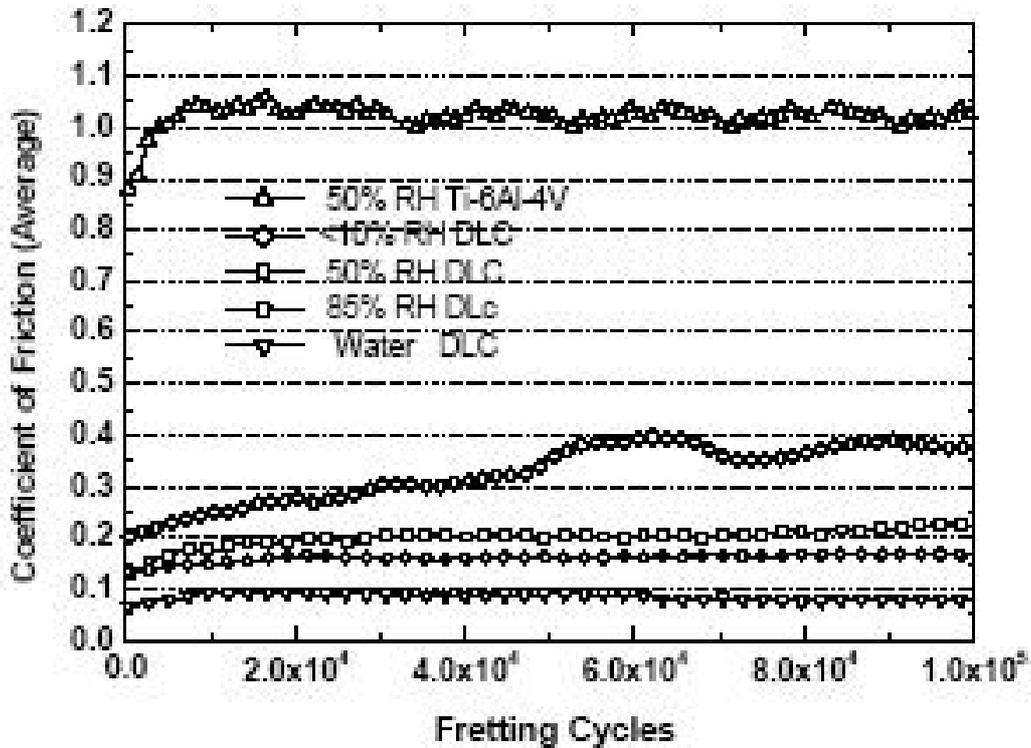


Figura 23 – Variação do coeficiente de atrito de filmes DLC em função do número de ciclos e da umidade relativa [30].

Os filmes DLC apresentam alta resistência ao desgaste, já que esta propriedade, geralmente, varia diretamente com a dureza. O desgaste representa o volume do material removido da amostra durante o movimento relativo entre duas superfícies quando colocadas em contato. O desgaste pode ocorrer por adesão, abrasão ou corrosão. No entanto, devido à baixa estabilidade térmica dos filmes DLC, principalmente, no caso de a-C:H que começa a grafitar com a perda de hidrogênio para temperaturas maiores do que 400 °C, a liberação de calor durante o processo de abrasão é um fator que pode limitar essa elevada resistência ao desgaste dos filmes DLC.

2.2.3 Incorporação de átomos de Si em filmes de carbono amorfo

Diversos estudos sobre a incorporação de átomos de Si em filmes a-C:H têm sido realizados com o objetivo de resolver ou diminuir os problemas apresentados pelos filmes puros e aprimorar suas propriedades.

Baia Neto *et al.* [33] e Damasceno *et al.* [34] investigaram a influência dos parâmetros de deposição sobre as propriedades de filmes de carbono amorfo hidrogenado com incorporação de silício (a-C:H:Si). Estes filmes foram produzidos pela técnica rf-PACVD utilizando como gás de trabalho, uma mistura de silano (SiH₄) e metano (CH₄). Os resultados obtidos, apresentados na figura 24, mostram como o conteúdo de SiH₄ na mistura gasosa está relacionado com a fração de Si incorporado na amostra. Nota-se que filmes produzidos a partir de maior quantidade de SiH₄ no gás apresenta maior teor de Si incorporado.

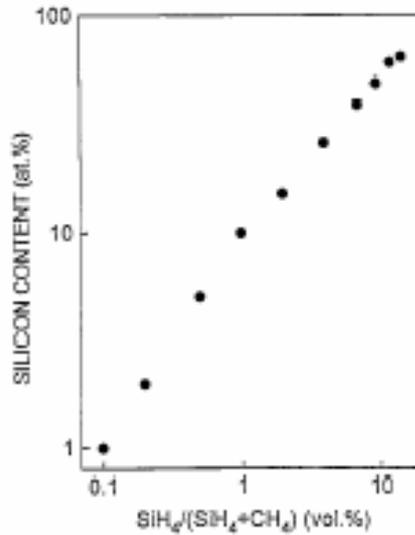


Figura 24 - Conteúdo de Si incorporado no filme em função da concentração de silano (SiH₄) presente no gás [33].

A adição de silano na mistura gasosa contribui para o aumento da taxa de deposição dos filmes a-C:H:Si. Este comportamento é devido ao fato da energia de dissociação do CH₄ ser maior do que a do SiH₄. Para baixos valores de potência a maioria das moléculas de SiH₄ se decompõe, enquanto que, somente uma pequena fração do CH₄ é dissociada. Com o aumento da potência a fração de SiH₄ dissociada não deve aumentar muito, ao passo que a fração de CH₄ dissociada aumenta. A figura 25 mostra os resultados obtidos para a taxa de deposição como função do *self-bias* para duas diferentes concentrações de silano na mistura gasosa, 0,2 e 2,0 vol % [34].

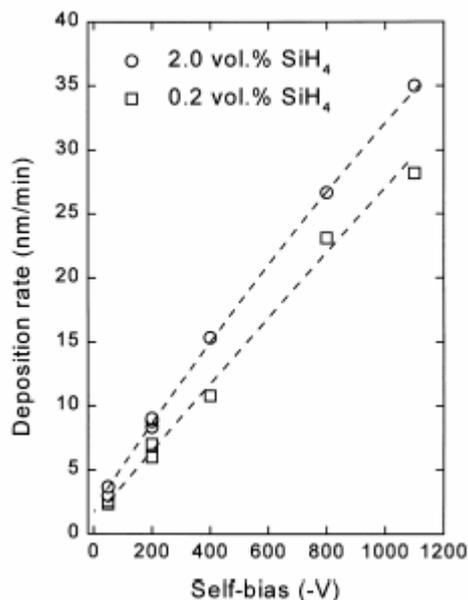


Figura 25 - Taxa de deposição como função do self-bias para duas diferentes concentrações de silano na mistura gasosa, 0,2 e 2,0 vol % [34].

A composição atômica dos filmes a-C:H:Si em função do *self-bias* mostra que com o aumento do potencial, o conteúdo de silício decresce enquanto que o de carbono aumenta. Este comportamento é devido ao fato de que para baixos valores do potencial, a taxa de dissociação das moléculas do SiH₄ é muito maior do que a do CH₄, o que produz uma maior incorporação de silício no filme para baixos valores do *self-bias*, enquanto que, para valores elevados, a taxa de dissociação das moléculas do CH₄ aumenta substancialmente, gerando uma maior incorporação de carbono nos filmes produzidos. A fração de hidrogênio nos filmes a-C:H:Si diminui com o aumento do *self-bias* em consequência do aumento do bombardeio iônico, fazendo com que os átomos de hidrogênio sejam arrancados dos filmes em crescimento. A figura 26 apresenta os resultados obtidos por Damasceno [35] para o conteúdo atômico dos filmes a-C:H:Si produzidos a partir de duas diferentes concentrações de SiH₄, 0,2 e 2,0% vol.

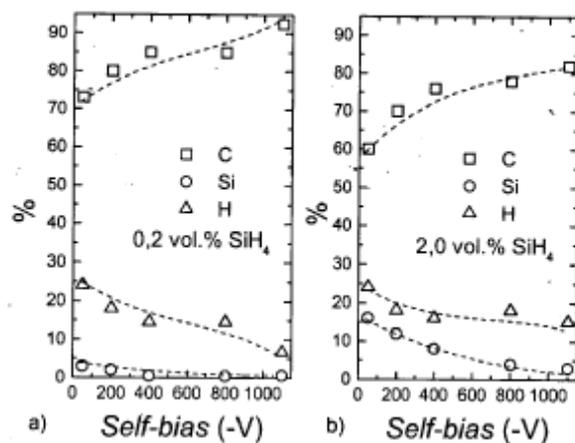
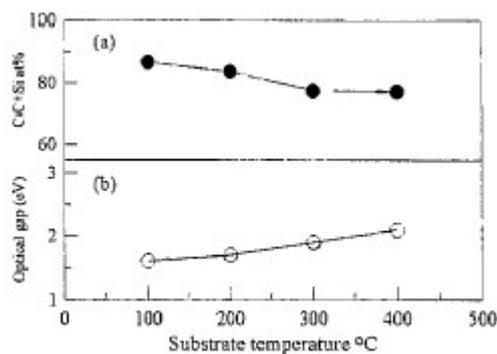


Figura 26 – Composição atômica de filmes de Si-DLC produzidos a partir de duas diferentes concentrações de silano no gás, 0,2 e 2,0 vol %, em função do *self-bias*[35].

Os efeitos da temperatura do substrato e da potência rf sobre as propriedades dos filmes a-C:H:Si foram estudados por Wu *et al.* [36]. Os filmes foram produzidos utilizando a técnica rf-PACVD e como gás de trabalho uma mistura de CH₄ e SiH₄ com Ar. Os resultados obtidos mostram que a variação destes parâmetros provoca modificações na composição e estrutura dos filmes (Figura 27). O conteúdo de carbono no filme diminui com o aumento da temperatura do substrato e aumenta com a elevação da potência RF. O *gap* óptico dos filmes a-C:H é um indicador da distribuição dos *clusters* grafíticos nesses filmes. O comportamento do *gap* óptico, de acordo com os resultados obtidos, indica que para baixos valores de potência rf o filme apresenta uma estrutura polimérica em função da presença de maior quantidade de hidrogênio, enquanto que, para altos valores é formada uma estrutura tipo diamante.



(a)

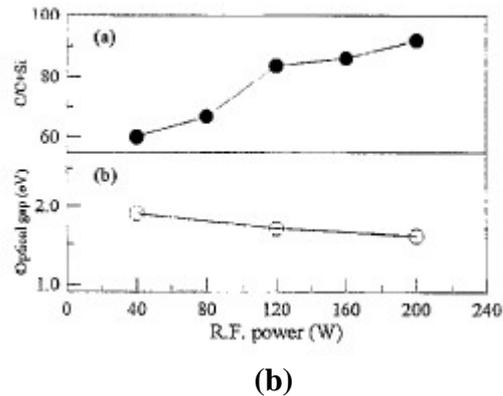


Figura 27 - Dependência do (a) conteúdo atômico de carbono (C/C+Si) e (b) gap óptico em função da variação da temperatura do substrato e da potência RF [36].

Os resultados obtidos a partir de estudos sobre os efeitos da incorporação de silício em filmes a-C:H por Baia Neto *et al.* [33], revelaram que mesmo uma pequena quantidade de silício (~ 1 at.%) incorporada produz uma considerável redução no nível de tensão interna sem, no entanto, alterar os valores da dureza até pelo menos 50 at.% de Si, conforme ilustra a figura 28.

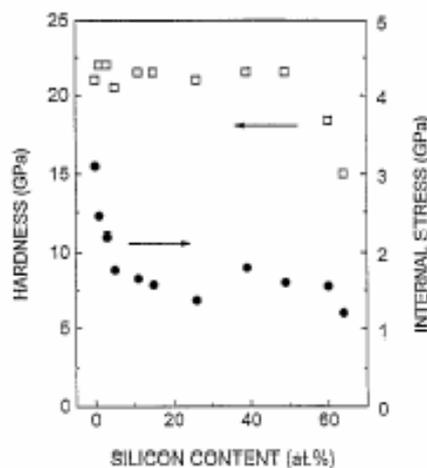
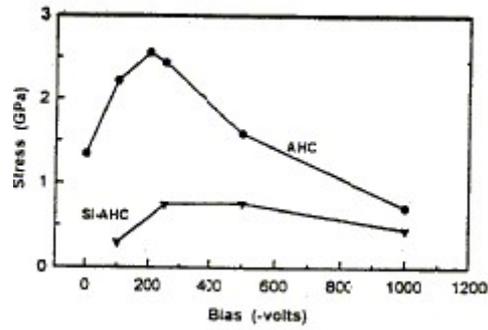
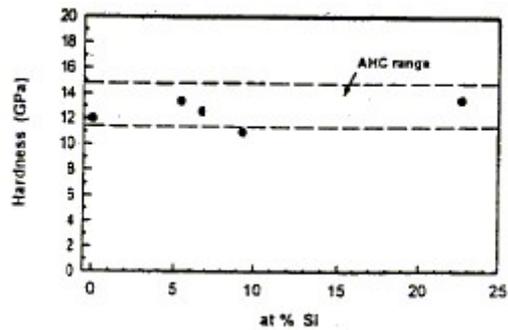


Figura 28 – Tensões internas residuais (●) e dureza (□) em função da concentração de Si em filmes DLC [33].

Resultados semelhantes para o efeito da incorporação de Si (10 at.%) sobre a tensão interna e dureza dos filmes DLC, também, foram obtidos por Vassel *et al.* [37], como pode ser observado na figura 29.



(a)



(b)

Figura 29 – (a) Efeito da incorporação de Si (10 at.%) em filmes DLC em função ao *self-bias* e (b) comparação da dureza de filmes DLC com filmes Si-DLC em relação a concentração de Si [37].

Medidas de espectroscopia Raman foram realizadas por Baia Neto *et al.* [33] em filmes de a-C:H:Si produzidos com diferentes concentrações de Si, com o objetivo de obter informações sobre a estrutura destes filmes, a figura 30 mostra os espectros obtidos por estes autores. Pode-se observar que a incorporação de Si desloca o pico G para números de onda mais baixos, o que vem sendo interpretado pelos autores como uma redução no caráter sp^2 dos filmes.

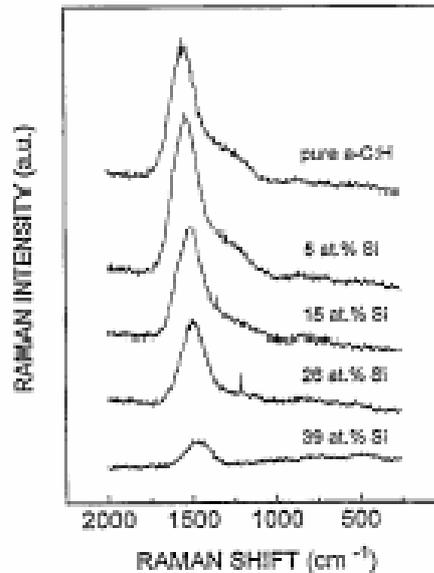


Figura 30 - Espectro Raman para filmes Si-a-C:H produzidos a partir de diferentes concentrações de Si [33]

Estudos sobre o comportamento da carga crítica de adesão, da dureza e da tensão interna dos filmes DLC-Si em função da temperatura do substrato e da potência RF foram realizados por Wu et al. [36]. Os resultados obtidos mostram que para baixos valores de potência rf, estes filmes apresentam uma estrutura polimérica com baixos níveis de tensões internas, baixa dureza e baixos valores para carga crítica de adesão, enquanto que uma estrutura tipo diamante, com altos níveis de tensões internas e alta dureza e elevados valores para carga crítica de adesão, é formada para altos valores de potência RF (Figura 31). O valor da carga crítica de adesão para baixas temperaturas de substrato é maior do que o apresentado para altas temperaturas em função de o aumento da temperatura do substrato levar à formação de uma estrutura mais tensionada (Figura 32).

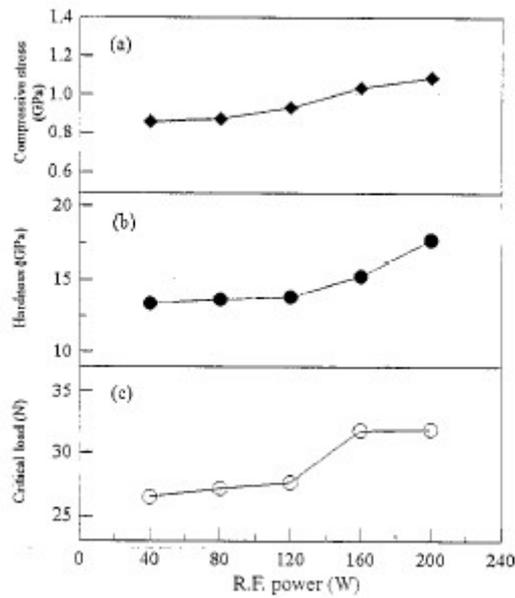


Figura 31 – (a) Tensão interna, (b) dureza e (c) carga crítica de adesão em função da potência rf [36].

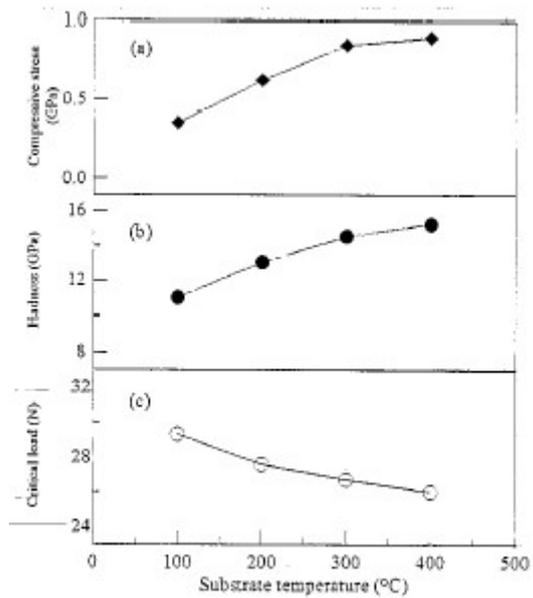


Figura 32 – (a) Tensão interna, (b) dureza e (c) carga crítica de adesão em função da potência rf [36].

Estudos sobre o comportamento do coeficiente de atrito dos filmes DLC-Si a partir do teste *ball-on-disk* em ambientes simulando as condições dos fluidos corpóreos foram realizados por Kim et al. [38]. Os resultados obtidos mostram que os valores dos

coeficientes de atrito dos filmes DLC-Si apresentam-se menores para os filmes que possuem maior conteúdo de silício (Figura 33).

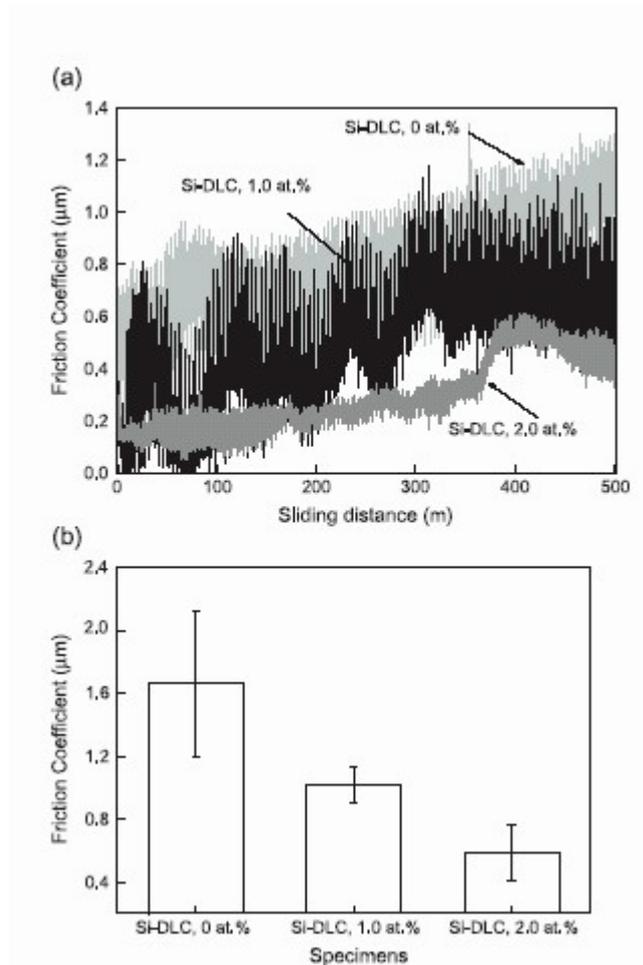


Figura 33 – (a) Comportamento dos coeficientes de atrito dos filmes DLC-Si. (b) Valores obtidos e desvio padrão dos coeficientes de atrito dos filmes DLC-Si [38].

3 Biomateriais

Biomaterial é qualquer substância de origem natural ou sintética que é utilizada de forma transitória ou permanente, como o todo ou parte de um sistema, que trata, restaura ou substitui algum tecido, órgão ou função do corpo humano [1].

Duas exigências são consideradas fundamentais para os biomateriais: estes devem apresentar biocompatibilidade e biofuncionalidade [39]. Entende-se por biocompatibilidade a capacidade de um material para desempenhar uma aplicação específica, com uma resposta apropriada do organismo receptor [40]. Um material biofuncional deve apresentar as propriedades mecânicas e outras adequadas à aplicação do implante e cumprir a função determinada com êxito e pelo tempo desejado.

Dependendo da natureza de sua interação com os tecidos vivos, os biomateriais podem ser classificados como bioinertes, bioabsorvíveis ou bioativos [41]. Os materiais bioinertes não induzem uma reação biológica adversa do sistema imunológico, no entanto, tendem a serem isolados dos tecidos adjacentes por meio de uma camada envoltória de tecido fibroso. A formação desta camada é induzida em função da liberação, em quantidades mínimas, de compostos químicos, íons, produtos de corrosão e outros por parte do material implantado. Os materiais bioabsorvíveis são projetados para após certo período de tempo em contato com o tecido vivo serem consumidos lentamente pelo organismo dando lugar ao tecido recuperado. Os materiais bioativos permitem uma resposta biológica específica na interface com o tecido vivo, possibilitando a formação de uma ligação de natureza química entre o tecido e o próprio material. Neste caso o tecido é capaz de interagir intimamente com o material, depositando-se diretamente sobre a superfície do mesmo sem a intervenção da camada de tecido fibroso.

3.1. Biocompatibilidade

De acordo com o Órgão Internacional de Padronização (International Standard Organization), ISO 10993, o teste de citotoxicidade *in vitro* deve ser o primeiro teste a ser realizado para avaliar a biocompatibilidade de qualquer material para uso em dispositivos biomédicos [42]. Entende-se por citotoxicidade a capacidade intrínseca do material de promover alteração metabólica de células em cultura, podendo esta culminar ou não em morte celular.

Os testes de citotoxicidade avaliam a resposta celular ao material a ser testado inserido em um meio de cultura celular. O contato célula-material pode ser realizado de três formas: contato direto, contato indireto ou contato por extração [43]. O contato direto é realizado colocando-se amostras do material a ser testado sobre uma monocamada celular ou semeando as células sobre a superfície das amostras. No contato indireto, utiliza-se uma camada intermediária entre a monocamada celular e as amostras a serem testadas. O material mais comumente utilizado como camada intermediária é o ágar e, neste caso, o teste é denominado “agar overlay diffusion test” (teste de difusão sobre camada de ágar). Já no contato por extração, são utilizados veículos de extração para retirar amostras do material a ser testado. Os materiais mais utilizados como veículos de extração são: água destilada, solução salina, saliva artificial, fluido corporal simulado (SBF) e meio de cultura com soro.

A biocompatibilidade dos materiais pode ser avaliada tanto por meio de testes *in vitro* quanto por testes *in vivo*. A realização destes testes tem como objetivo prever o comportamento dos materiais quando expostos a interações com células e fluidos do corpo humano. Embora a avaliação de como um material irá se comportar *in vivo* não possa ser completamente realizada através dos resultados de uma análise *in vitro*, esses testes permitem obter informações significativas em um período de tempo mais curto do que nos testes *in vivo*. Além disso, os testes *in vitro* apresentam algumas vantagens tais como a possibilidade de poder limitar o número de variáveis experimentais, a reprodutibilidade do processo e o baixo custo operacional para a sua realização.

Os principais testes *in vitro* utilizados são os testes de cultura de células e os testes com fluido corporal simulado (SBF). Os testes de cultura de células permitem

avaliar todos os fenômenos que ocorrem relacionados à interação de células com um determinado material no que se refere à toxicidade, crescimento, adesão e viabilidade celular. Entende-se por viabilidade celular a relação entre o percentual de células viáveis sobre o total de células. A escolha do tipo de células a ser utilizado nos testes *in vitro* deve ser feita de forma que estas estejam o mais próximo possível das condições a que o material estará submetido no corpo humano, quando implantado. Os tipos de células utilizados podem ser de origem humana ou não. Os testes com fluido corporal simulado (SBF) consistem em introduzir amostras do material a ser testado em soluções simuladoras dos fluidos corporais. Estas soluções são acelulares e visam reproduzir a mesma concentração iônica do plasma sanguíneo. O plasma constitui a fase líquida do sangue, em cuja composição predominam a água, que representa 91% de seu volume, e os 9% restantes correspondem às diversas substâncias dissolvidas no plasma. O plasma permite o livre intercâmbio de diversos dos seus componentes com o líquido intersticial e com o líquido intracelular para regular a composição química das células e assegurar os elementos necessários ao seu metabolismo. Há diversas soluções simuladoras de fluidos corpóreos (SBF) sendo utilizadas, dentre as quais podemos citar a solução de Kokubo convencional (c-SBF), a solução de Kokubo revisada (r-SBF) e a solução Andrade. A tabela 2 apresenta a composição destas soluções e a composição do plasma sanguíneo [44,47].

Tabela 2 – Composição do plasma sanguíneo e das soluções Kokubo convencional (c-SBF), Kokubo revisada (r-SBF) e solução Andrade.

Íon	Concentração (mM)			
	Plasma humano	c-SBF	r-SBF	Solução Andrade
Na ⁺	142,0	142,0	142,0	142,0
K ⁺	5,0	5,0	5,0	5,0
Mg ²⁺	1,5	1,5	1,5	1,5
Ca ²⁺	2,5	2,5	2,5	2,5
Cl ⁻	103,0	148,8	103,0	147,8
HCO ₃ ⁻	27,0	4,2	27,0	4,2
HPO ₄ ²⁻	1,0	1,0	1,0	1,0
SO ₄ ²⁻	0,5	0,5	0,5	0,05

3.2. Bioatividade

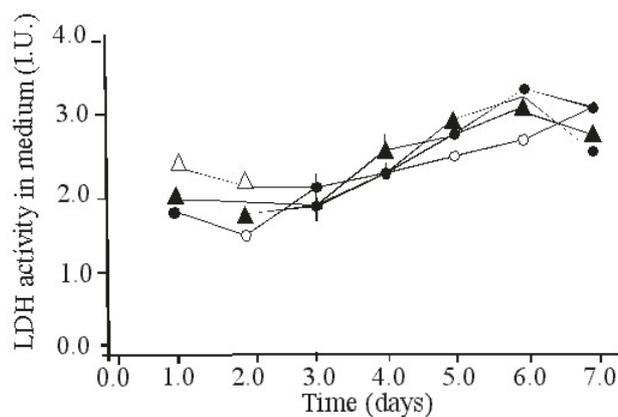
A bioatividade dos materiais está associada a sua capacidade de interagir com o tecido vivo de modo a estimular processos físico-químicos inerentes a sistemas biológicos capazes de permitir a integração do material no ambiente receptor. Quando um material bioativo é implantado no corpo humano, uma série de reações bioquímicas e biofísicas ocorre na interface tecido-implante. Estas reações resultam em uma forte interação interfacial associada à formação de uma camada de hidroxiapatita na superfície do implante [46]. A precipitação de fosfato de cálcio em soluções simuladoras de fluidos corpóreos (SBF) fornece um método para avaliar a bioatividade dos materiais *in vitro*, em decorrência do processo de tal precipitação ser similar ao de biomineralização. As principais fases de fosfato de cálcio precipitadas em soluções aquosas são o fosfato de cálcio dihidratado ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), o fosfato octacálcico ($\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, OCP) e a hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$). A hidroxiapatita é considerada a fase termodinamicamente mais estável em ambientes fisiológicos, enquanto que as outras duas fases são precursoras da hidroxiapatita ou fases metaestáveis do fosfato de cálcio, pois são cineticamente mais favoráveis [45]. A análise química quantitativa do íon cálcio presente na solução SBF, em função do tempo de ensaio *in vitro*, também, constitui uma relação que permite estabelecer os estágios do mecanismo de ligação entre os tecidos vivos e os materiais bioativos.

3.3. Utilização do carbono amorfo como biomaterial

A biocompatibilidade e biofuncionalidade são consideradas condições fundamentais para dispositivos utilizados na área de implantes médicos. No entanto, estas duas condições são raramente encontradas em um único material. A biocompatibilidade é, principalmente, controlada pelas características da superfície do material, enquanto que as propriedades biofuncionais estão associadas às características da estrutura do material. Diversos estudos têm sido realizados para, através do uso de recobrimentos, combinar a biocompatibilidade e/ou bioatividade de alguns materiais com as propriedades mecânicas e outras, adequadas à aplicação do implante, exibidas por outros materiais. Neste campo, os recobrimentos DLC, por possuírem muitas características que são desejadas em materiais para uso biomédico,

tais como: biocompatibilidade, alta resistência ao desgaste e à corrosão, baixo coeficiente de atrito e inércia química, têm sido apontados com grande potencial para uso em aplicações nessa área [39, 48-61].

A biocompatibilidade dos recobrimentos DLC tem sido avaliada em diversos trabalhos. As interações celulares que ocorrem na interface tecido-implante são fatores determinantes para a avaliação da biocompatibilidade do material. O primeiro estudo sobre a resposta celular à superfície dos recobrimentos DLC foi realizado por Thomson *et al.* [52] em 1991, usando placas de cultura de tecidos revestidas com DLC, produzidos a partir de três gases precursores: acetileno, butano e propano. Nesta investigação, fibroblastos provenientes de ratos e macrófagos peritoneais de rato foram crescidos sobre a superfície destes recobrimentos. Os fibroblastos são as células mais abundantes no tecido conjuntivo e as principais células formadoras de fibras, enquanto que, os macrófagos têm um papel central na resposta inicial à infecção e sua principal função está relacionada à fagocitose e pinocitose de elementos estranhos ao organismo. Os resultados foram obtidos a partir da análise da liberação da enzima lactato desidrogenase (LHD) das células. A lactato desidrogenase (LHD) é uma enzima amplamente distribuída nos tecidos do corpo e é liberada pelas células quando ocorrem danos à membrana celular. Os fibroblastos crescidos sobre os revestimentos DLC, por 7 dias, não mostraram nenhuma liberação significativa da lactato desidrogenase comparada à do material utilizado como controle, conforme mostra a figura 34 (a). Os macrófagos cultivados similarmente sobre os revestimentos DLC, também, não mostraram nenhuma liberação adicional significativa desta enzima, figura 34 (B). Estes resultados indicam que não havia nenhuma perda da integridade destas células devida à utilização dos recobrimentos DLC.



(a)

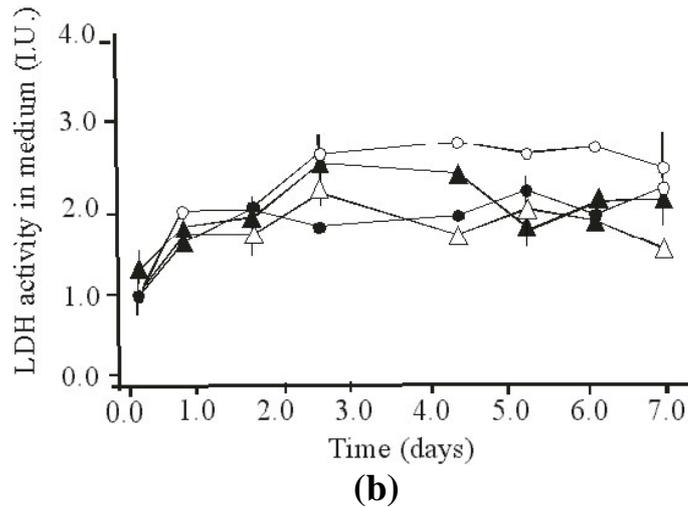


Figura 34 - Liberação de LHD dos fibroblastos (A) e dos macrófagos (B) dos recobrimentos DLC e do material utilizado como controle. Onde: (○) representa o material utilizado como controle, (●) o recobrimento DLC produzido a partir do acetileno como gás precursor, (▲) o recobrimento DLC produzido a partir do butano como gás precursor e (△) o recobrimento DLC produzido a partir do propano como gás precursor [52].

O potencial inflamatório dos recobrimentos DLC também foi avaliado, por estes autores, a partir da análise de liberação da enzima lisossoma beta-N-acetyl-D-glucosaminidase dos macrófagos crescidos sobre os recobrimentos DLC. As enzimas lisossomas são produzidas durante o processo inflamatório e um aumento no nível destas enzimas no meio de cultura é um indicativo de uma reação inflamatória. Os resultados obtidos não mostraram nenhuma liberação significativa desta enzima quando comparada à do material utilizado como controle, figura 35, indicando que nenhuma reação inflamatória esteve presente.

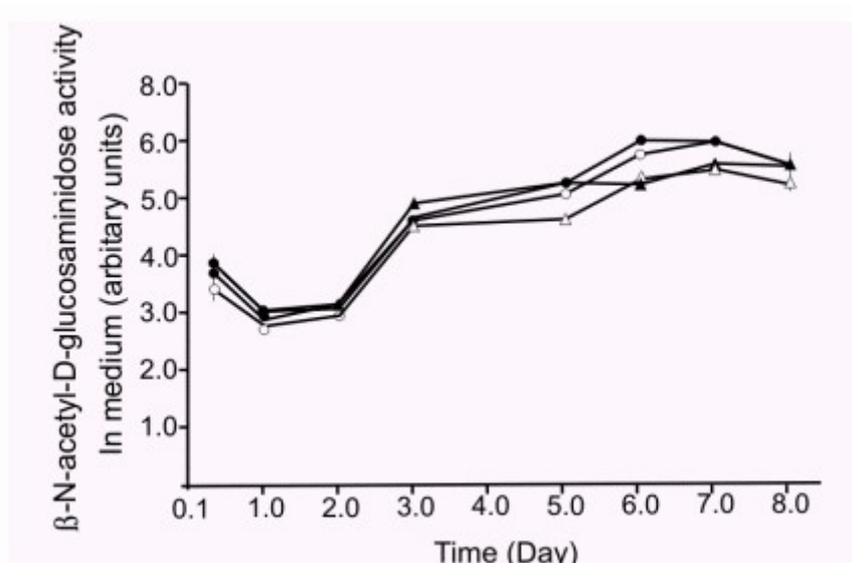
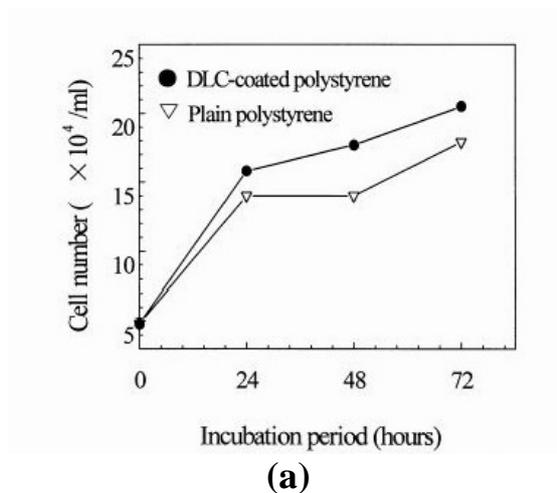
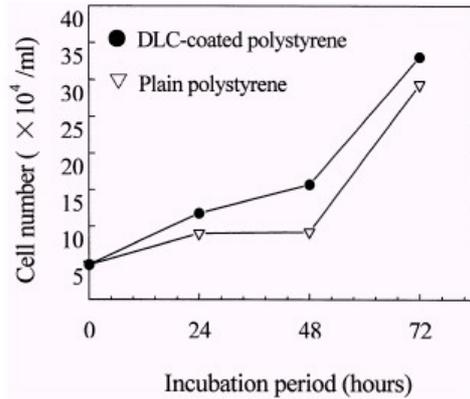


Figura 35 - Liberação de beta-N-acetyl-D-glucosaminidase dos macrófagos e do material utilizado como controle. Onde: (○) representa o material utilizado como controle, (●) o recobrimento DLC produzido a partir do acetileno como gás precursor, (▲) o recobrimento DLC produzido a partir do butano como gás precursor e (△) o recobrimento DLC produzido a partir do propano como gás precursor [52].

Em 1994, Allen *et al.* [55] realizaram estudos sobre o crescimento de fibroblastos e osteoblastos (células responsáveis pela mineralização da matriz óssea), ambos de origem humana, sobre os recobrimentos DLC. O resultados obtidos mostraram que estas células apresentaram crescimento e morfologia normais sobre estes recobrimentos, conforme ilustra a figura 36.

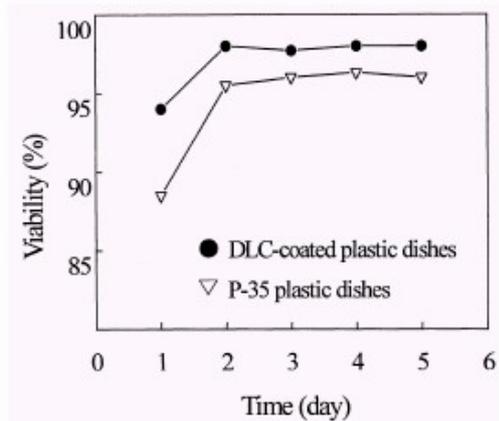




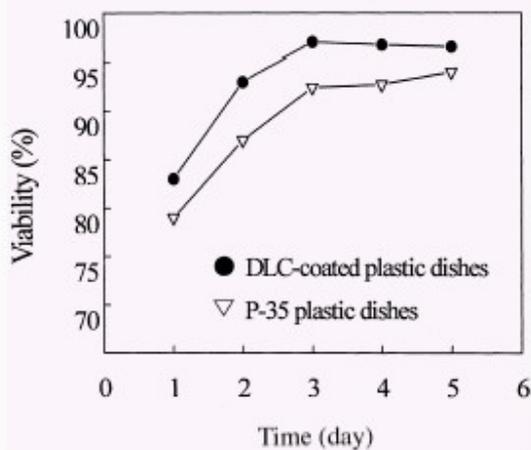
(b)

Figura 36 – Crescimento de células (A) fibroblastos e (B) Osteoblastos, sobre os recobrimentos DLC e sobre o material utilizado como controle (poliestireno) [55].

Lu *et al.* [58] avaliaram o crescimento e a viabilidade celular de mioblastos provenientes do tecido hematopoiético humano (ML-1) e de células da linhagem de rim de embrião humano (HEK 293) sobre os recobrimentos DLC. Os mioblastos são as células precursoras das fibras musculares e o tecido hematopoiético produz as células do sangue e dele remove células desgastadas e detritos. Os resultados foram determinados pelo teste de exclusão do corante azul de Trypan. As células viáveis são impermeáveis a este corante, uma vez que sua penetração na célula indica a perda da integridade de sua membrana. O resultados obtidos demonstraram que não há nenhuma diferença significativa para o crescimento e viabilidade destas células sobre os recobrimentos DLC comparado ao do material utilizado como controle, conforme apresenta a figura 37, indicando estes recobrimentos não geram efeitos tóxicos sobre as células da linhagem ML-1 e HEK 293.



(a)



(b)

Figura 37 – Viabilidade celular de células (A) ML-1 e (B) HEK 293 sobre os recobrimentos DLC e material utilizado como controle [58].

Resultados semelhantes foram obtidos por Parker *et al.* [56] que avaliaram a viabilidade celular de fibroblastos provenientes de rato (3T3-L1) sobre os recobrimentos DLC, usando o teste de exclusão do corante azul de Trypan. Os resultados obtidos por estes autores, para um período de cultura de 72 horas, indicaram que estas células, também, apresentaram uma taxa de crescimento normal sobre estes recobrimentos, comparadas à taxa do material utilizado como controle (poliestireno). Outros testes relacionados à biocompatibilidade dos recobrimentos de carbono amorfo hidrogenado, realizados por estes autores, empregando uma linhagem padrão, mostraram que tais recobrimentos não geram efeitos tóxicos e sustentem o crescimento normal destas células [57].

Estudos sobre a resposta biológica aos recobrimentos de carbono amorfo foram realizados por Rodil *et al.* [39], os filmes de carbono amorfo (a-C), nitreto de carbono amorfo (a-CN) foram depositados sobre substratos de aço inoxidável (SS) pela técnica d.c. magnetron sputtering. Os resultados foram avaliados a partir da adesão e viabilidade celular de osteoblastos e fibroblastos, ambos de origem humana, sobre a superfície destes recobrimentos. A figura 38 mostra os resultados obtidos para a adesão de fibroblastos, após o período de incubação de 24 horas, sobre os recobrimentos de carbono amorfo (a-C) e nitreto de carbono amorfo (a-CN) e sobre substratos de aço inoxidável (SS). O percentual de adesão celular é dado em relação ao controle positivo que apresenta 100% de adesão celular. O recobrimentos a-C e a-CN apresentaram adesão de fibroblastos similares, porém, menor do que a adesão apresentada pelo controle positivo.

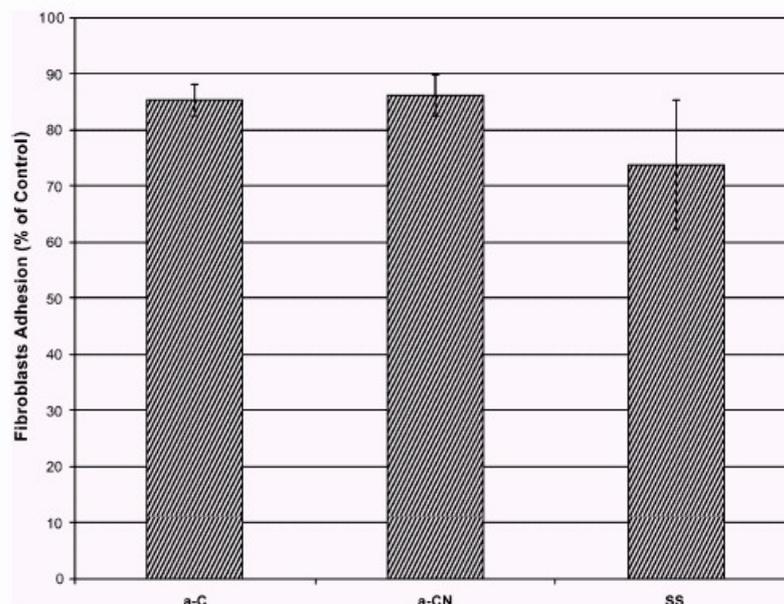


Figura 38 - Resultados obtidos para a adesão de fibroblastos, após o período de incubação de 24 horas, sobre os recobrimentos de carbono amorfo (a-C) e nitreto de carbono amorfo (a-CN) e sobre substratos de aço inoxidável (SS) [39].

A figura 39 ilustra os resultados obtidos, por estes autores, para a adesão de osteoblastos, após o período de incubação de 24 horas, sobre os recobrimentos de carbono amorfo (a-C), nitreto de carbono amorfo (a-CN) e sobre substrato de aço inoxidável (SS). Recobrimentos de titânio (Ti), depositados sobre substratos de aço inoxidável (SS) pela técnica d.c. magnetron sputtering, também foram utilizados nestes testes. Os resultados obtidos mostram que a adesão destas células pode ser favorecida

pelos recobrimentos a-C e a-CN, uma vez que estes apresentaram um percentual de adesão celular maior do que o do controle positivo (100%).

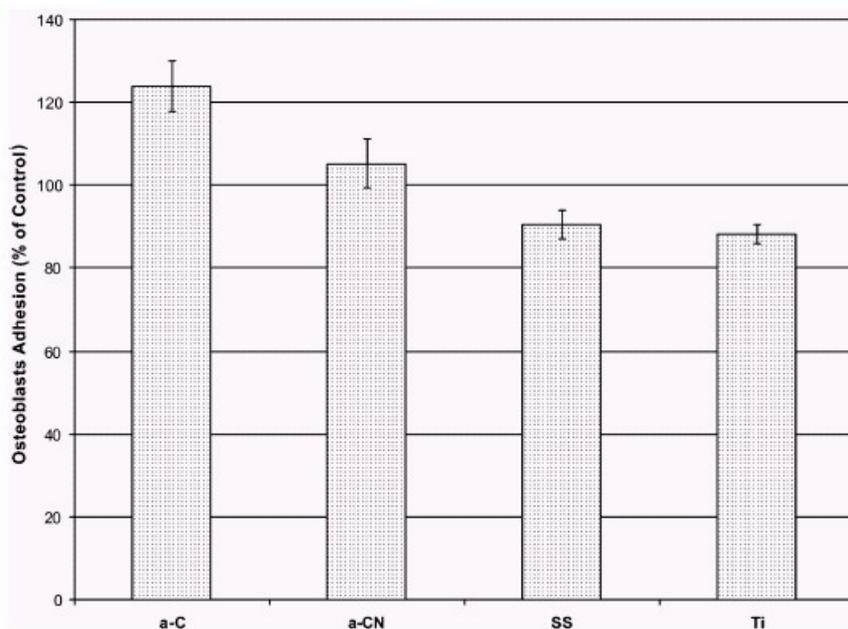


Figura 39 – Resultados obtidos para a adesão de osteoblastos, após o período de incubação de 24 horas, sobre os recobrimentos de carbono amorfo (a-C), nitreto de carbono amorfo (a-CN) e titânio (Ti), e sobre substrato de aço inoxidável (SS) [39].

Segundo esses autores, a adesão e a proliferação das células sobre a superfície do biomaterial dependem das propriedades mecânicas, físicas e químicas características da superfície. Por exemplo, os osteoblastos apresentam maior adesão às superfícies rugosas do que as lisas, enquanto que os fibroblastos aderem melhor às superfícies lisas do que às rugosas. Estas considerações explicam a diferença nos resultados obtidos para a adesão de fibroblastos e osteoblastos (figuras 38 e 39) sobre os recobrimentos utilizados nos testes. Os resultados obtidos para a proliferação de osteoblastos sobre os recobrimentos de carbono amorfo (a-C) e nitreto de carbono amorfo (a-CN), e sobre os substratos metálicos de aço inoxidável (SS) e titânio (Ti), estão representados na figura 40. Estes dados indicam melhor performance dos recobrimentos a-C comparados aos recobrimentos a-CN. Segundo os autores, este resultado pode ser consequência de que o elétron extra do nitrogênio produz uma alteração na energia livre da superfície dos recobrimentos a-CN que afeta a interação celular.

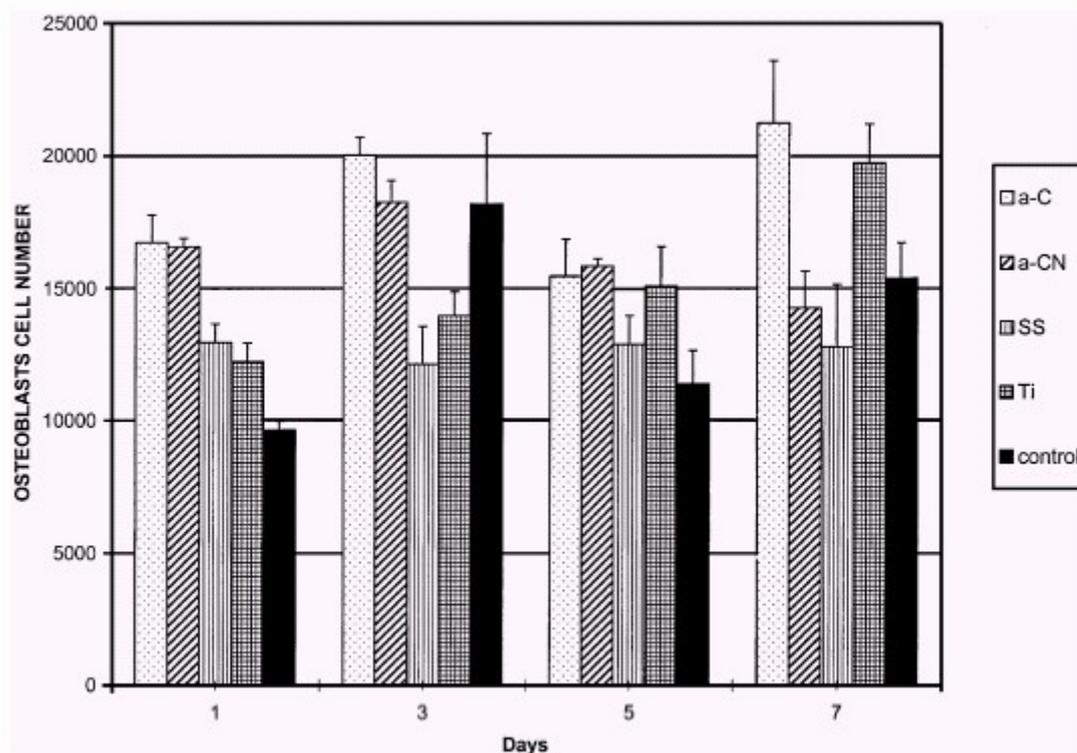


Figura 40 - Proliferação de osteoblastos sobre os recobrimentos de carbono amorfo (a-C) e nitreto de carbono amorfo (a-CN), e sobre os substratos metálicos de aço inoxidável (SS) e titânio (Ti) [39]

Dowling *et al.* [59] avaliaram a citotoxicidade e a adesão de fibroblastos murinos sobre a superfície das ligas de titânio revestidas com DLC e das ligas desprovidas deste recobrimento. Os resultados demonstraram os efeitos citotóxicos gerados pelas ligas de titânio e um baixo nível de citotoxicidade presente nos resultados obtidos por testes similares realizados sobre os recobrimentos DLC revestindo essas ligas de titânio, indicando que, neste caso, os revestimentos DLC atuam como uma barreira de difusão entre a liga de titânio e os fibroblastos. Os testes realizados por estes autores, também, demonstraram a boa adesão e crescimento destas células sobre a superfície destes recobrimentos.

Estudos *in vitro* para avaliar a bioatividade dos recobrimentos de carbono amorfo (a-C) e nitreto de carbono (a-CN), depositados sobre substratos de aço inoxidável usando um sistema magnetron sputtering, foram realizados por Olivares *et al.* [64] a partir da adesão e proliferação de osteoblastos sobre a superfície destes recobrimentos. As células também foram crescidas sobre a superfície de amostras de

aço inoxidável e titânio para comparação dos resultados. A adesão de osteoblastos é a fase inicial da interação entre a célula e o material implantado, a qualidade desta fase influenciará as potencialidades das células para proliferar e diferenciar-se em fases futuras. Os resultados obtidos para a adesão de osteoblastos neste estudo são os apresentados na figura 39. O proliferação de osteoblastos foi avaliada após 1, 3 e 7 dias para todas as amostras. A figura 41 mostra o número médio de células crescidas sobre a superfície das amostras em função dos dias de incubação. O número das células após 1 dia aumenta rapidamente sobre os recobrimentos a-C e a-CN de 10000 células fixadas para 17000 células. Entretanto, nas superfícies metálicas o número de células alcança somente 13000 no mesmo período. Após períodos mais longos, a proliferação de osteoblastos mostra um saturação para o a-C enquanto que para o Ti houve um aumento no mesmo período de tempo. A redução do número de células observada para os recobrimentos de a-CN é, provavelmente, uma consequência da modificação de sua superfície em função da incorporação de átomos de nitrogênio.

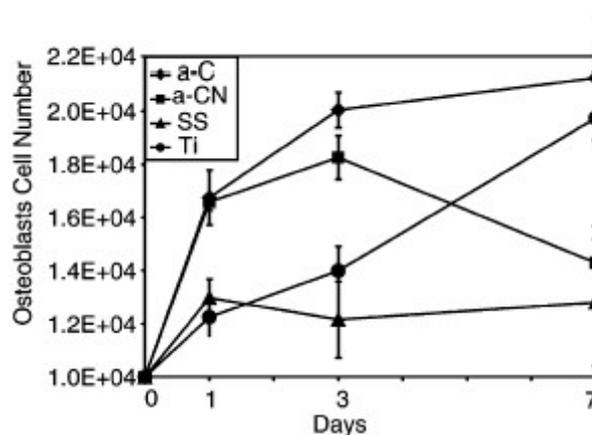


Figura 41 - Número médio de células crescidas sobre a superfície das amostras em função dos dias de incubação [64].

Olivares *et al.* [64] realizaram estudos sobre a biomineralização em filmes de carbono amorfo (a-C), nitreto de carbono (a-CN), titânio e aço inoxidável, avaliando a morfologia e composição elementar do mineral depositado sobre a superfície das amostras. As figuras 42 e 43 mostram as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) a baixo-vácuo para deposição de minerais sobre o recobrimento a-C e a superfície da amostra de titânio, após 7 e 14 dias de incubação, respectivamente.

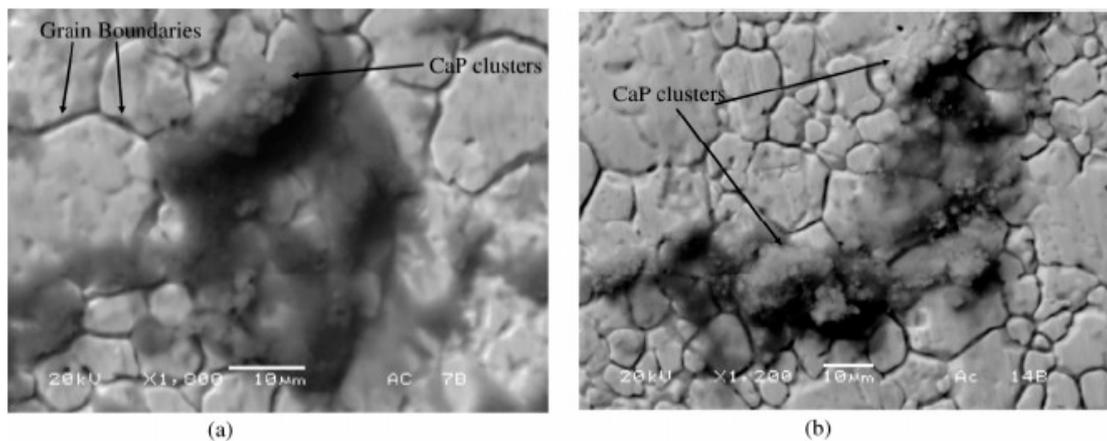


Figura 42 - Precipitação de minerais sobre a superfície do recobrimento a-C após 7 dias (a) e 14 dias (b) [64].

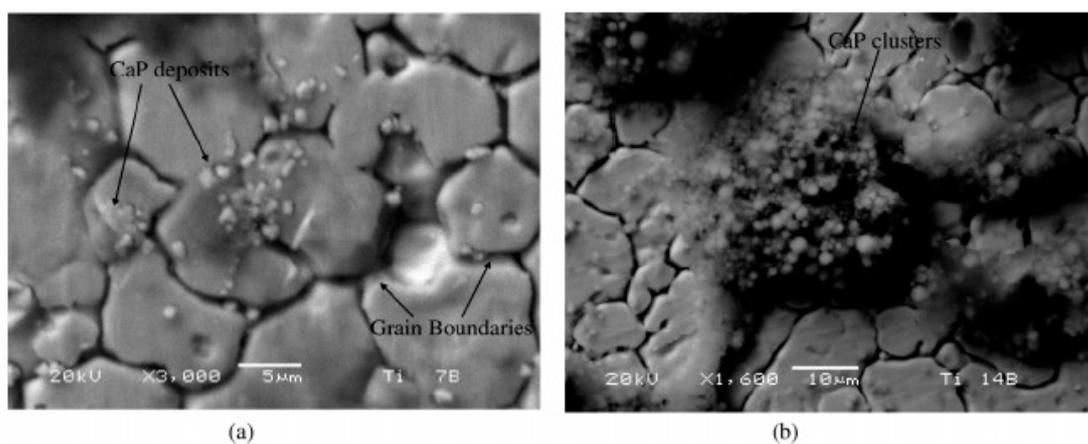


Figura 43 - Precipitação de minerais sobre a superfície do titânio 7 dias (a) e 14 dias (b) [64].

A composição elementar da superfície do recobrimento a-C e da amostra de titânio, avaliada por espectro EDX é apresentada na figura 44. Os resultados obtidos indicaram a formação de fosfato de cálcio sobre a superfície das amostras com características próximas a do osso humano.

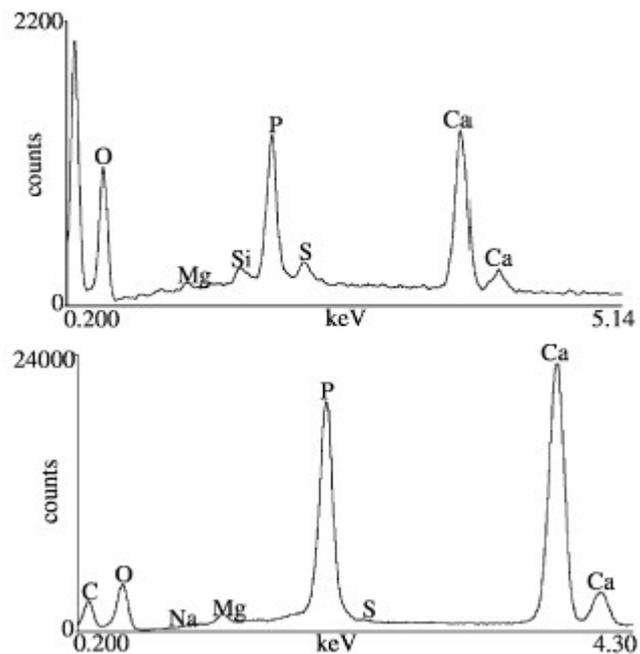


Figura 44 - Composição elementar da superfície do recobrimento a-C (a) e da amostra de titânio (b), após período de incubação de 14 dias [69].

Dion *et al.* [60] avaliaram a compatibilidade sanguínea dos recobrimentos DLC a partir da adesão das proteínas albumina e fibrinogênio, presentes no plasma. Quando os biomateriais entram em contato com o tecido interno do corpo humano, a interação de sua superfície com sangue estimula a adesão de plaquetas, ativação do mecanismo intrínseco de coagulação, resultando na formação de trombo. A compatibilidade sanguínea de qualquer material depende da habilidade de sua superfície de contato em interagir com as proteínas do plasma e, ainda, demonstrar a capacidade de não permitir a formação de trombo. Os resultados obtidos, por estes autores, estão representados na tabela 3 e indicam que os recobrimentos DLC depositados sobre a liga Ti6Al14V apresentam maior adesão destas proteínas do que o silicone elastômero. Quando uma superfície artificial está em contato com o sangue, o primeiro evento a ocorrer é adesão de proteínas. A adesão de plaquetas e o risco de trombose estão correlacionados à adesão do fibrinogênio, já, a adesão da albumina produz efeitos positivos sobre a adesão de plaquetas. Estes autores mostraram que a adesão de plaquetas depende da razão albumina/fibrinogênio: quanto maior esse valor, menor será o número de adesão de plaquetas. De acordo com os dados obtidos, a razão albumina/fibrinogênio é igual a 1,24 para os recobrimentos DLC e igual a 0,76 para o silicone elastômero, indicando

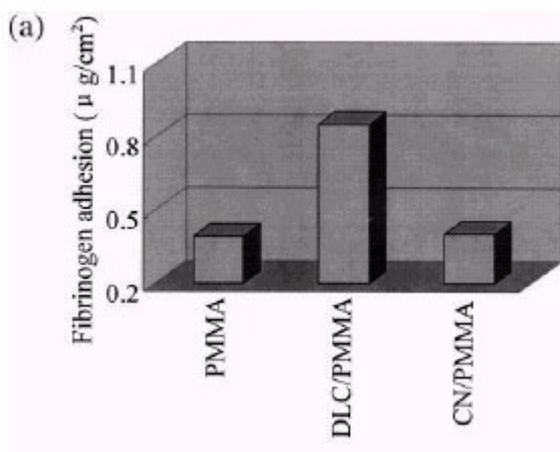
que a compatibilidade sanguínea dos recobrimentos DLC apresentou resultados bastante promissores.

Tabela 3 - Adesão de albumina e fibrinogênio sobre a superfície do silicone elastômero e da liga Ti6Al4V revestida com DLC [60].

Protein adhesion results

	Silicone elastomer		DLC/Ti6Al4V	
	g/cm ²	%	g/cm ²	%
Albumin	0.0535 ± 0.008	100	0.127 ± 0.011	237
Fibrinogen	0.0704 ± 0.0057	100	0.102 ± 0.012	145

Estudos realizados por Cui *et al.* [54] a partir da adesão de albumina e fibrinogênio sobre polimetil metacrilato (PMMA) revestidos por filmes DLC e nitreto de carbono (CN) confirmaram os resultados obtidos por Dion *et al.* [60]. A figura 45 apresenta os resultados experimentais da adesão destas proteínas sobre a superfície do DLC, do CN e do PMMA. Os recobrimentos DLC exibem adesão mais elevada de albumina e fibrinogênio comparada com as amostras do recobrimento CN e do controle de PMMA. A razão albumina/fibrinogênio para o recobrimento DLC é igual a 1,008, para o recobrimento CN é igual a 0,49 e para o PMMA é igual a 0,39. Este resultado indica que a compatibilidade sanguínea do recobrimento DLC é a melhor entre os três materiais avaliados.



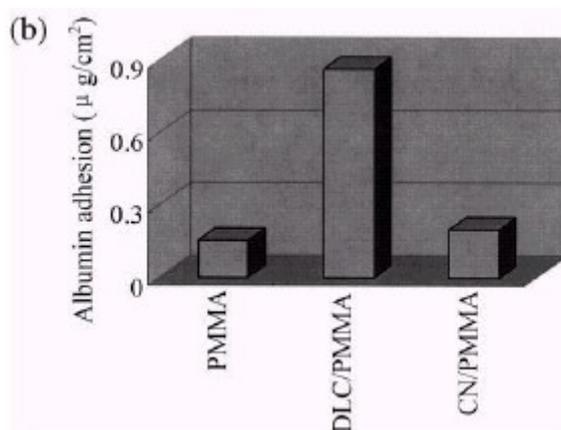


Figura 45 - Adesão de fibrinogênio (a) e albumina (b) sobre a superfície do DLC, do CN e do PMMA [54]

Estudos sobre a adesão de plaquetas à amostra do controle PMMA e ao revestimento DLC, confirmam a compatibilidade sanguínea destes revestimentos *in vitro*, conforme apresentado na figura 46.

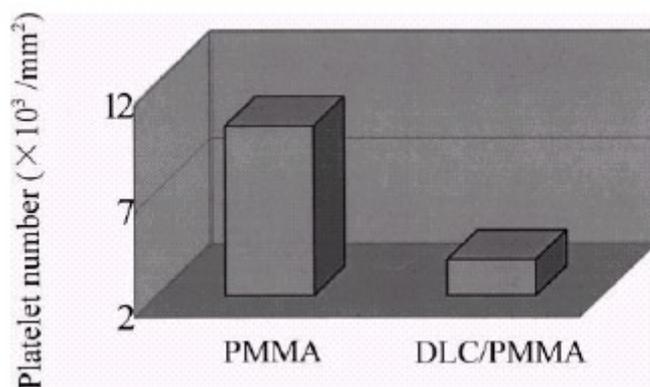


Figura 46 - Adesão de plaquetas ao controle PMMA e ao revestimento DLC [54]

Jones *et al.* [61] depositaram filmes DLC, por PACVD, e revestimentos de TiC e TiN, por *dc ion plating*, sobre substratos de titânio e avaliaram sua interação com plaquetas de sangue de coelho. A figura 47 mostra os resultados obtidos para a adesão de plaquetas sobre estes revestimentos, indicando que os revestimentos DLC apresentaram melhor compatibilidade sanguínea comparada a dos outros revestimentos.

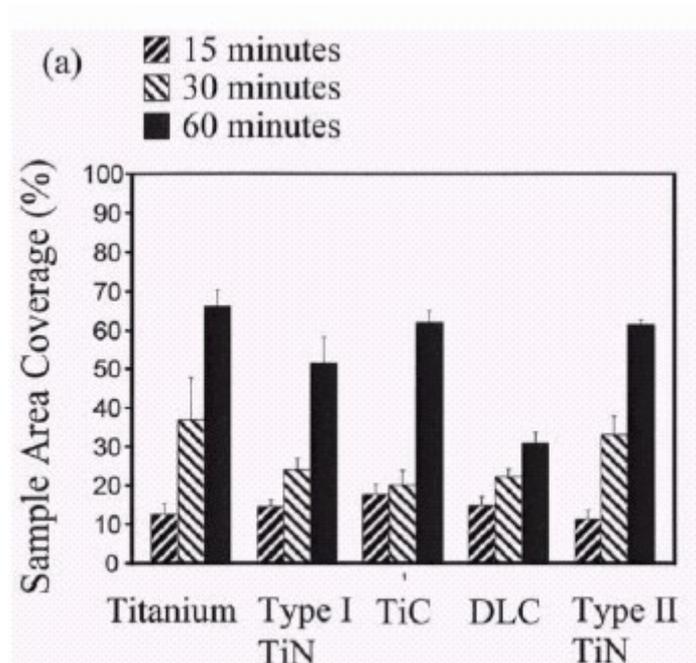


Figura 47 – Adesão de plaquetas sobre recobrimentos DLC, TiC e TiN e sobre amostras de titânio para um período de incubação de 15, 30 e 60 min [61].

4 Materiais e Métodos

4.1 Produção dos filmes

Os filmes DLC e DLC-Si utilizados neste trabalho foram produzidos usando a técnica rf-PACVD a partir de misturas de CH_4 e SiH_4 e depositados sobre substratos de titânio comercialmente puro (Ti-cp) grau 2. O procedimento de preparo do substrato anterior à deposição dos filmes foi realizado de forma que as amostras, com dimensões de $20 \times 20 \text{ mm}^2$ (30 amostras) e $10 \times 10 \text{ mm}^2$ (40 amostras), foram mecanicamente polidas com o objetivo de obter-se uma rugosidade final bastante menor do que $1 \mu\text{m}$, tendo em vista que, rugosidades excessivas podem gerar defeitos nos substratos prejudicando a aderência do filme. O polimento mecânico foi realizado, inicialmente, com o uso de lixas d'água de diferentes granulometrias, na seguinte seqüência: 400, 500, 600 e 1200. Em seguida, foram usados: solução aquosa de alumina número 1 com ácido oxálico, solução aquosa de alumina número 2 com ácido oxálico e solução de sílica coloidal (OP-S[®]) da Struers A/S. A limpeza da superfície dos substratos foi realizada a partir de fervura em água deionizada por, aproximadamente, 30 min, seguida da imersão em álcool isopropílico e aplicação de ultrassom, por 30 min. Após isto, foi realizada a secagem dos substratos com ar comprimido. Antes da deposição dos filmes sobre os substratos, estes foram submetidos a um plasma de argônio por, aproximadamente, 30 min, para a partir do bombardeio dos átomos de argônio retirar impurezas da superfície do substrato. Em seguida, com o objetivo de promover melhor adesão filme/substrato, foi depositada uma camada de silício sobre a superfície do substrato.

Durante o processo de deposição dos filmes foram mantidos constantes os seguintes parâmetros: frequência da fonte rf (13,56 MHz), pressão no reator ($1,5 \cdot 10^{-2}$ Torr), distância entre os eletrodos (3 cm) e temperatura do substrato (temperatura ambiente).

A tabela 4 apresenta as diferentes condições de deposição realizadas em função da variação dos parâmetros *self-bias* e conteúdo de SiH₄ na mistura gasosa, bem como a denominação adotada para os filmes produzidos neste trabalho.

Tabela 4 - Variação dos parâmetros de deposição *self-bias* e conteúdo de SiH₄ na mistura gasosa e denominação para os filmes produzidos adotada neste trabalho.

SiH₄ Self bias	0%	5%	10%
- 200 V	AMOSTRA 1	AMOSTRA 4	AMOSTRA 7
- 400 V	AMOSTRA 2	AMOSTRA 5	AMOSTRA 8
- 800 V	AMOSTRA 3	AMOSTRA 6	AMOSTRA 9

4.2. Caracterização dos filmes

4.2.1. Medidas de rugosidade média (Ra)

O uso de um perfilômetro do tipo Dektak II foi empregado para determinar o parâmetro rugosidade média Ra do substrato de Ti-cp e dos filmes DLC e DLC-Si produzidos. A rugosidade média Ra representa a média dos módulos das alturas dos picos e dos vales da superfície da amostra em relação a uma linha média. As medidas foram realizadas a partir de uma varredura de 2 mm da superfície das amostras com o perfilômetro, determinando seus perfis e a partir daí a sua rugosidade média Ra. Para cada amostra foram realizadas dez medidas e os valores de rugosidade média apresentados neste trabalho correspondem ao valor médio dessas medidas.

4.2.2. Medida da microdureza Vickers

A medida da microdureza Vickers do substrato de Ti-cp e dos conjuntos filmes/substratos produzidos foi determinada usando um microdurímetro com um penetrador padronizado de diamante, apresentando uma geometria piramidal de base quadrada e ângulo de vértice 136°, conforme ilustra a figura 48.

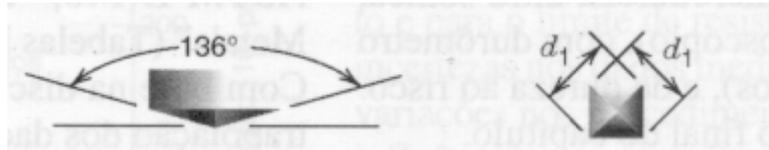


Figura 48 – Penetrador padronizado de diamante para medidas de dureza Vickers

Para determinação da dureza, o penetrador é forçado contra a superfície da amostra, sob a ação de uma carga aplicada (Q), constante e normal à superfície, por um período de tempo determinado. A impressão resultante produzida sobre a superfície da amostra é observada em um microscópio e, então, são feitas medidas de suas diagonais. A dureza Vickers (H_V) é calculada a partir da relação

$$H_V (GPa) = \frac{18,54 \cdot Q(g)}{d^2 (\mu m)^2}$$

(4)

onde Q é a carga aplicada e d é o valor da média das diagonais da impressão.

Neste trabalho, para cada amostra foram realizadas 10 impressões para cada carga aplicada de 15g e 25g sobre o penetrador, por um período de tempo de 15 s.

4.2.3. Medida da dureza ao risco

A medida da dureza ao risco (H_s) do substrato de Ti-cp e dos filmes produzidos foi determinada por meio do teste de resistência ao risco. Este teste utiliza um penetrador de diamante padronizado, o *Rockwell C*, cuja ponta possui uma geometria esférica com raio de 200 μm . Neste ensaio, uma carga constante é aplicada ao penetrador que é, então, pressionado contra a superfície da amostra, enquanto que, esta desloca-se horizontalmente com velocidade uniforme. A dureza ao risco (H_s) é obtida de acordo com a relação 5.

$$H_s = \frac{4Q}{\pi d^2}$$

(5)

onde Q é a carga aplicada, d é a largura do risco produzido.

Para cada amostra foram produzidos riscos com valores de cargas aplicadas ao penetrador iguais a 86 g, 172 g e 258 g. O valor da dureza ao risco foi obtido da média de 3 medidas realizadas para cada valor de carga aplicada.

4.2.4. Medidas de nanoindentação

O principal objetivo de medidas de nanoindentação é a determinação da dureza (H) e do módulo de elasticidade (E) de filmes finos ou de camadas superficiais de sólidos. O método de obtenção destas medidas é realizado aplicando-se uma carga (Q) a um penetrador de ponta de diamante em contato com a superfície da amostra e, durante todo o processo de indentação, a profundidade de penetração da ponta de diamante é medida em função da carga (Q). A partir do gráfico carga x deslocamento, pode-se calcular a dureza e módulo de elasticidade. O processo de penetração na amostra, geralmente, é realizado em três etapas. Inicialmente, a carga é aplicada com uma taxa pré-determinada até atingir um valor máximo (Q_{max}). Feito isto, a força é mantida constante; por um determinado intervalo de tempo permitindo assim a acomodação do material. Em uma terceira etapa, a carga é controladamente retirada e o indentador removido da amostra. Quando a carga é removida do indentador, o material tende a retornar à sua forma original. No entanto, muitas vezes, ele é impedido de fazê-lo devido a deformações plásticas sofridas durante o processo de carga. Entretanto, devido

à relaxação das tensões elásticas no material, pode ocorrer um certo grau de recuperação. A análise desta recuperação elástica após a retirada da carga fornece uma estimativa do módulo de elasticidade da amostra.

A análise dos resultados obtidos é, geralmente realizada usando o método desenvolvido por Oliver e Pharr [62] de acordo com as seguintes considerações: conhecendo-se a profundidade de contato (h_c) definida na figura 49, e a geometria do indentador, determina-se a área projetada A , ou seja, a área da indentação quando $Q=Q_{max}$. A profundidade de contato é obtida a partir da seguinte relação:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{Q_{max}}{S} \quad (6)$$

onde, ε é uma constante associada a geometria do indentador e a grandeza S , denominada rigidez do material, é obtida a partir da inclinação da porção inicial da curva de descarga (figura 50).

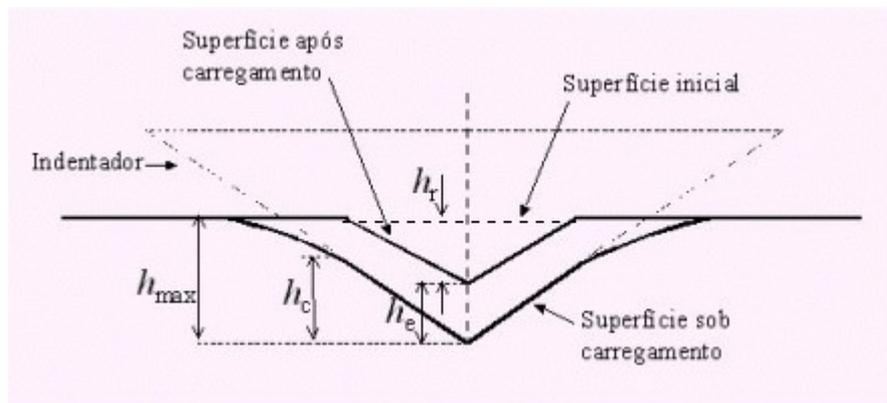


Figura 49 - Representação esquemática da geometria da superfície da amostra nas situações de carga máxima e após a retirada do indentador. Onde: h_c representa a profundidade de contato, h_{max} representa a profundidade da superfície original na situação de carga máxima e h_r a profundidade da impressão residual e h_e é o deslocamento elástico durante a descarga.

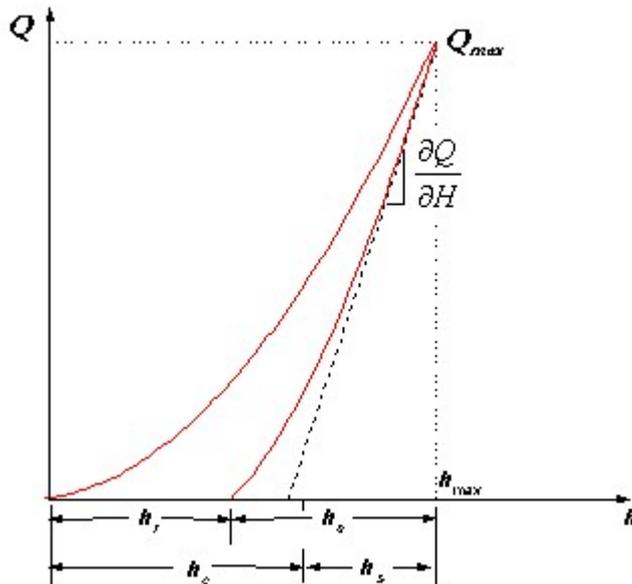


Figura 50 - Curva carga \times deslocamento para carregamento elasto-plástico seguido por descarga elástica.

A área projetada está relacionada com a profundidade de contato através da seguinte relação 7 [62]:

$$A = 24,5h_c^2 + \sum_{i=0}^7 C_i h_c^{(1/2^i)} \quad (7)$$

onde os coeficientes C_i da relação [19] são determinados experimentalmente para cada tipo de indentador.

A dureza H é então obtida pela relação 8 [20]:

$$H = \frac{Q_{\max}}{A} \quad (8)$$

Neste método, o efeito de indentadores não perfeitamente rígidos é levado em consideração com a introdução do chamado módulo de elasticidade reduzido E_r , definido pela relação 9 [21]:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_s^2}{E_s} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (9)$$

onde ν_s e ν_i são, respectivamente, os coeficiente de Poisson da amostra e do indentador e E_i é o módulo de elasticidade do indentador.

Finalmente, o módulo de elasticidade reduzido pode ser obtido a partir da relação 10:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}} S \quad (10)$$

4.2.5. Avaliação da resistência ao desgaste

A resistência ao desgaste dos filmes produzidos foi avaliada por meio de um aparelho tipo *CSM instruments CALOWEAR*. Nesta técnica uma esfera é girada de encontro à superfície da amostra a ser testada, enquanto esta permanece estacionária. Durante o ensaio uma solução abrasiva goteja continuamente mantendo a zona de contato entre a esfera e a amostra abundantemente envolvida por esta solução. Em função do número de ciclos, ocorre um desgaste sobre a superfície da amostra e, então, é formada uma cratera cujo tamanho fornece uma medida do desgaste ocorrido. A figura 51 ilustra os principais parâmetros envolvidos neste ensaio.

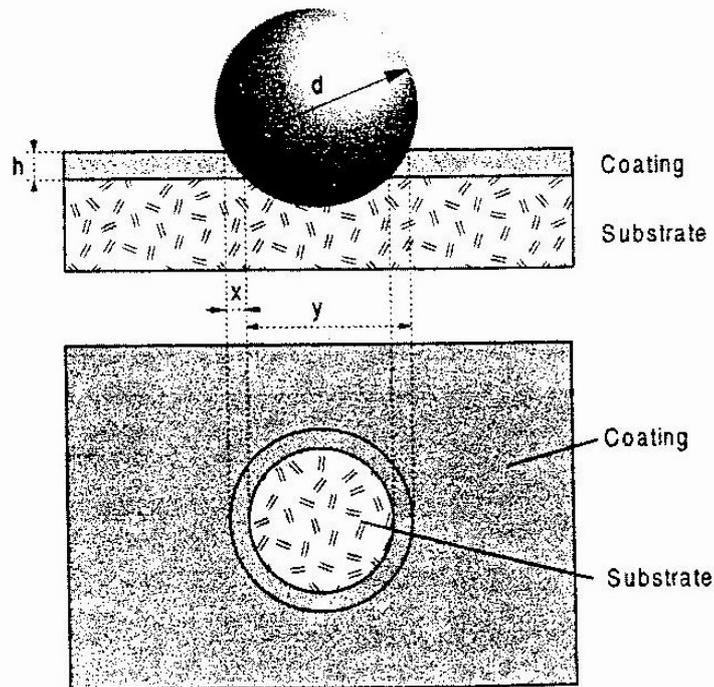


Figura 51 – Principais parâmetros envolvidos no processo no teste de resistência ao desgaste.

O desgaste ocorrido pode ser determinado pela relação 11:

$$L.F_N = \frac{V}{K} \quad (11)$$

onde L é a distância percorrida pela esfera de acordo com o número de ciclos, F_N é a força normal aplicada sobre a amostra, registrada durante a realização do teste, V é o volume do material desgastado, K o coeficiente de atrito, b é o diâmetro da cratera formada e d o diâmetro da esfera. Reorganizando os termos da relação 11, obtemos:

$$K = \frac{\pi.b^4}{32L.F_N.d} \quad (12)$$

Para materiais revestidos com filmes finos a relação, pode ser estendida para combinar o desgaste do recobrimento e do substrato, de acordo com a expressão:

$$L.F_N = \left(\frac{V_C}{K_C} + \frac{V_S}{K_S} \right) \quad (12)$$

onde os índices C e S referem-se, respectivamente, ao recobrimento e substrato.

Para a realização dos ensaios foi utilizada uma esfera de 12 mm de diâmetro e como meio abrasivo utilizou-se uma solução aquosa de carvão de silício na proporção de 75 g de SiC para 100 ml de água destilada. O valor da força normal aplicada sobre as amostras foi registrado durante a realização dos testes.

4.2.6. Teste *in vitro* de citotoxicidade

A avaliação da citotoxicidade *in vitro* dos filmes DLC e DLC-Si produzidos foi realizada no Banco de Células do Rio de Janeiro (BCRJ) pelo método de difusão sobre camada de ágar. Este teste consiste em se colocar sobre uma monocamada celular (linhagem NCTC clone 929 de tecido conjuntivo de camundongo – BCRJ N° 107) uma fina camada de ágar nutritivo (0,9% ágar em meio DMEM ph 7,4 com HEPES e bicarbonato de sódio isotônico) e sobre esta, é colocada a amostra de área conhecida previamente. A monocamada foi preparada fazendo-se um inóculo de 5 ml de suspensão celular contendo $1,3 \cdot 10^5$ células/ml em placa de cultura de 60mm de diâmetro e incubando-se a mesma por 48 h em estufa à 37 °C e 5% de CO₂. Após esse período foi adicionado o ágar e a amostra, incubando-se novamente as células por 24 h, realizando, a seguir, a leitura dos resultados.

A leitura dos resultados foi realizada macroscopicamente e microscopicamente. Macroscopicamente observou-se o chamado halo de morte, ou a diminuição na opalescência do fundo da placa de cultura ao redor da amostra. Tal mudança refere-se a morte celular. Microscopicamente observou-se se tal mortalidade foi acompanhada de lise celular.

Da primeira análise foi determinado o índice de zona, que é a área não corada pelo corante vital. Da segunda, o índice de lise, que indica a porcentagem de células degeneradas. O índice de resposta é determinado como a razão índice de zona/índice de

lise. As tabelas 5 e 6 apresentam os critérios adotados para a determinação do índice de zona e do índice de lise, respectivamente.

Tabela 5 – Critérios de avaliação do índice de zona.

Índice de Zona (IZ)	Descrição
0	Nenhuma zona sob e ao redor da amostra
1	Zona limitada sob a amostra
2	Zona não maior de 2 mm
3	Zona maior que 2 mm e menor que 10 mm
4	Zona entre 10 e 20 mm
5	Zona maior que 20 mm

Tabela 6 – Critérios de avaliação do índice de lise.

Índice de Zona (IZ)	Descrição
0	Nenhuma lise
1	Menos que 20%
2	Menos que 40%
3	Menos que 60%
4	Menos que 80%
5	Mais que 80%

4.2.7. Avaliação *in vitro* da bioatividade

O teste *in vitro* com solução simuladoras de fluido corpóreo (SBF) foi realizado com o objetivo de investigar a bioatividade dos recobrimentos DLC e DLC-Si a partir da precipitação de algum tipo de fosfato de cálcio em suas superfícies, quando imersos nesta solução. Este teste se constituiu em se introduzir as amostras, identificadas na tabela 7 e o substrato de titânio sem recobrimento que foi utilizado como controle, na solução SBF. A solução utilizada foi a formulada por Andrade [47] sem o emprego da solução tampão para o controle do pH. Esta solução é acelular e apresenta composição iônica similar à do sangue. A tabela 7 apresenta os reagentes utilizados para o preparo da solução.

Tabela 7 - Reagentes utilizados para o preparo da solução SBF.

	Reagentes químicos	Massa (g)
1	NaCl	15,9528
2	MgCl ₂ .6H ₂ O	0,6160
3	KCl	0,7458
4	Na ₂ HPO ₄ .7H ₂ O	0,5470
5	CaSO ₄ .2H ₂ O	0,1756
6	NaHCO ₃	0,7078
7	CaCl ₂	0,4016

O teste foi realizado a 36 °C pelo período de tempo de 7 e 14 dias. Foram utilizadas 4 amostras (10 x 10 mm²) de cada condição e o volume de solução utilizado para cada amostra foi de 30 ml. A face da amostra que se desejava investigar a precipitação de fosfato de cálcio foi colocada voltada para baixo no tubo de ensaio a fim de evitar o depósito espontâneo de elementos sobre a sua superfície. Após 7 dias de período de incubação foram retiradas 2 amostras de cada condição, incluindo os controles, e no 14º dia o teste foi finalizado com a retirada de todas as amostras.

4.2.8. Microscopia eletrônica de varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi utilizado para produzir imagens de alta ampliação e resolução das superfícies das amostras após a realização do teste com solução SBF com o objetivo de investigar sua morfologia. O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons de alta energia que incidem na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de elétrons retroespalhados ou, nesta interação, a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de elétrons secundários. Ocorre também a emissão de raios-X que fornece a composição química elementar de um ponto ou região da superfície a partir da espectroscopia de energia dispersiva (EDS), possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente a partir de espectros EDS.

5 Resultados e Discussão

5.1 Medidas de rugosidade média (Ra)

A tabela 8 apresenta os resultados obtidos para a rugosidade média (Ra) dos filmes DLC e DLC-Si produzidos.

Tabela 8 - Rugosidade média (Ra) dos filmes DLC e DLC-Si produzidos

SiH₄ Self bias	0%	5%	10%
- 200 V	AMOSTRA 1 $\overline{Ra} = 0,0515 \mu\text{m} \pm 0,0245$	AMOSTRA 4 $\overline{Ra} = 0,0974 \mu\text{m} \pm 0,0303$	AMOSTRA 7 $\overline{Ra} = 0,0549 \mu\text{m} \pm 0,0198$
- 400 V	AMOSTRA 2 $\overline{Ra} = 0,1421 \mu\text{m} \pm 0,0158$	AMOSTRA 5 $\overline{Ra} = 0,1440 \mu\text{m} \pm 0,0188$	AMOSTRA 8 $\overline{Ra} = 0,0884 \mu\text{m} \pm 0,0377$
- 800 V	AMOSTRA 3 $\overline{Ra} = 0,1043 \mu\text{m} \pm 0,0286$	AMOSTRA 6 $\overline{Ra} = 0,1120 \mu\text{m} \pm 0,0198$	AMOSTRA 9 $\overline{Ra} = 0,0499 \mu\text{m} \pm 0,0181$

Os valores encontrados para a rugosidade média (Ra) dos filmes foram bastante diferentes, contudo, foi observado que, para os filmes produzidos a partir da mesma concentração de SiH₄ na mistura gasosa, aqueles que foram depositados com menor valor de *self-bias* (-200 V) apresentaram menores valores para a rugosidade média (Ra). À medida que tem-se o potencial aumentado para -400V, a rugosidade média (Ra) também aumenta, no entanto, este valor é reduzido se aumentarmos o *self-bias* para -800 V. Analisando os valores apresentados para rugosidade média (Ra) em relação ao aumento do conteúdo de silano na mistura gasosa observa-se que à medida que o conteúdo de silano aumenta de 0% para 5% a rugosidade média (Ra) para os filmes também apresenta um acréscimo em seu valor, contudo, ao aumentarmos a concentração de silano para 10% o valor da rugosidade média é reduzido.

5.2. Medidas da microdureza Vickers

As fotografias, obtidas por microscópio óptico, das indentações realizadas pelo penetrador Vickers sobre o substrato de Ti-cp estão apresentadas na figura 52. Observa-se que essas indentações apresentam a mesma geometria piramidal de base quadrada do penetrador, permitindo, assim, a medida das diagonais formadas a partir das figuras das indentações produzidas para se determinar os valores da microdureza Vickers.

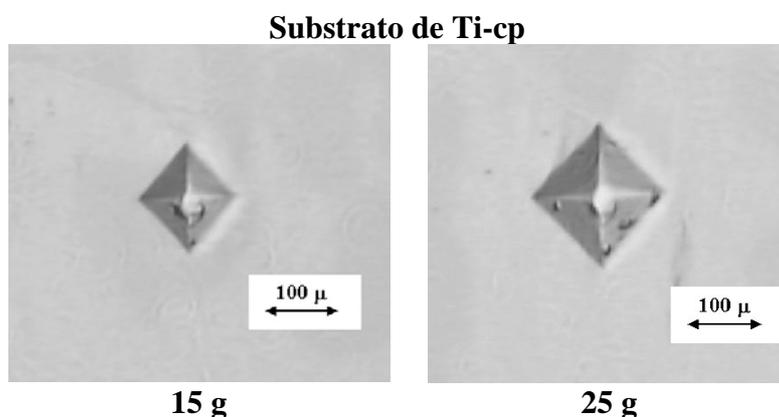


Figura 52 - Fotografias das indentações produzidas sobre o substrato de Ti-cp com os valores de cargas aplicadas de 15 g e 25 g.

Os valores obtidos para a microdureza Vickers do substrato de Ti-cp são apresentados na tabela 9. Nota-se que para o valor de carga aplicada de 15 g sobre o penetrador, o valor da dureza Vickers (H_V) é igual a 2,4 GPa, com o aumento do valor da carga aplicada para 25 g, este valor reduz-se para 2,0 GPa.

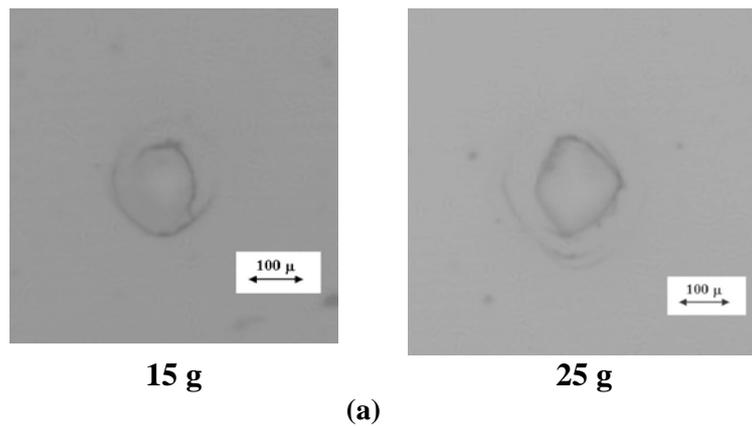
Tabela 9 – Valores obtidos para a microdureza Vickers do substrato de Ti-cp com valores cargas aplicadas de 15 g e 25 g.

Substrato de Ti-cp		
Carga aplicada	15 g	25 g
Valor de dureza Vickers	$H_V = 2,4 \text{ GPa} \pm 0,11$	$H_V = 2,0 \text{ GPa} \pm 0,06$

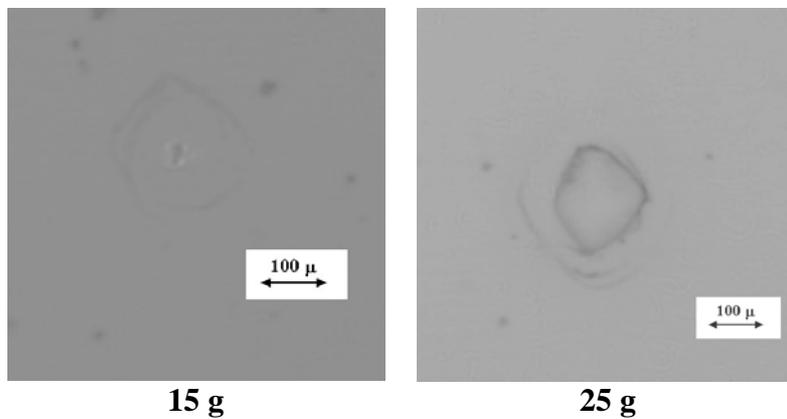
As figuras 53 (a) e (b) apresentam as fotografias, obtidas por microscópio óptico, das indentações realizadas sobre alguns dos conjuntos filmes/substratos produzidos. Nota-se que as figuras de indentação formadas não reproduziram a forma

geométrica do indentador Vickers e apresentaram trincas. Neste caso, mediu-se o diâmetro da região mais externa das figuras de indentação e utilizou-se este valor na relação (4) para o cálculo da razão carga aplicada / área de indentação dos conjuntos filmes/substratos produzidos. Os resultados obtidos para estas medidas estão apresentados nas tabelas 10 e 11.

Filme DLC



Filme DLC-Si



(b)

Figura 53 - Fotografias das indentações produzidas sobre: (a) filme DLC produzido a partir das seguintes condições de deposição: -400V e 0% SiH_4 , (b) filme DLC-Si produzidos a partir das seguintes condições de deposição: -800V e 10% SiH_4 .

Tabela 10 – Valores obtidos para a microdureza Vickres, com carga aplicada de 15 g, para os filmes DLC e DLC-Si produzidos.

SiH₄ Self bias	0%	5%	10%
- 200 V	AMOSTRA 1 $H_V = 4,0 \text{ GPa} \pm 0,48$	AMOSTRA 4 $H_V = 3,3 \text{ GPa} \pm 0,45$	AMOSTRA 7 $H_V = 4,3 \text{ GPa} \pm 0,65$
- 400 V	AMOSTRA 2 $H_V = 5,1 \text{ GPa} \pm 0,47$	AMOSTRA 5 $H_V = 4,7 \text{ GPa} \pm 0,86$	AMOSTRA 8 $H_V = 9,1 \text{ GPa} \pm 0,87$
- 800 V	AMOSTRA 3 $H_V = 3,5 \text{ GPa} \pm 0,57$	AMOSTRA 6 $H_V = 3,7 \text{ GPa} \pm 0,53$	AMOSTRA 9 $H_V = 4,0 \text{ GPa} \pm 0,42$

Tabela 11 – Valores obtidos para a microdureza Vickres, com carga aplicada de 25 g, para os filmes DLC e DLC-Si produzidos.

SiH₄ Self bias	0%	5%	10%
- 200 V	AMOSTRA 1 $H_V = 2,3 \text{ GPa} \pm 0,17$	AMOSTRA 4 $H_V = 3,5 \text{ GPa} \pm 0,89$	AMOSTRA 7 $H_V = 4,5 \text{ GPa} \pm 0,31$
- 400 V	AMOSTRA 2 $H_V = 3,6 \text{ GPa} \pm 0,30$	AMOSTRA 5 $H_V = 4,2 \text{ GPa} \pm 0,59$	AMOSTRA 8 $H_V = 4,3 \text{ GPa} \pm 0,65$
- 800 V	AMOSTRA 3 $H_V = 3,0 \text{ GPa} \pm 0,38$	AMOSTRA 6 $H_V = 3,9 \text{ GPa} \pm 0,76$	AMOSTRA 9 $H_V = 3,5 \text{ GPa} \pm 0,50$

Comparando as tabelas 9, 10 e 11, observa-se que os valores encontrados para a razão carga aplicada / área de indentação dos recobrimentos DLC e DLC-Si são maiores do que o apresentado pelo substrato de Ti-cp, indicando que estes recobrimentos apresentam maior resistência à deformação plástica do que o substrato.

Analisando os resultados obtidos para os ensaios realizados com carga aplicada de 15 g (Tabela 10), observa-se que, de uma maneira geral, as amostras produzidas a partir do mesmo valor de *self-bias* apresentam uma redução nos valores da razão carga aplicada / área de indentação quando o conteúdo de SiH₄ na mistura gasosa é elevado de 0% para 5% e um aumento quando este conteúdo é elevado para 10%. Em relação à variação do *self-bias*, as amostras produzidas a partir da mesma concentração de SiH₄

no gás, apresentaram um aumento nos valores da razão carga aplicada / área de indentação quando o potencial tem seu valor (negativo) aumentado de -200 V para -400 V e uma redução neste valor quando o *self-bias* é aumentado para -800 V. Por outro lado, para os ensaios realizados com carga aplicada de 25 g (Tabela 11), os valores obtidos para a razão carga aplicada / área de indentação de cada amostra são menores do que os obtidos para as mesmas nos ensaios realizados com carga aplicada de 15 g. Nota-se que, neste caso, as amostras produzidas a partir do mesmo valor de *self-bias* apresentam um aumento nos valores de razão carga aplicada / área de indentação com o aumento da concentração de SiH₄ na mistura gasosa e o comportamento para as amostras produzidas a partir da mesma concentração de SiH₄ no gás em função da variação do potencial, é semelhante ao observado para os ensaios realizados com cargas aplicadas de 15 g.

5.3. Medida da dureza ao risco

As figuras dos riscos produzidos durante os ensaios para a determinação da dureza ao risco sobre a superfície do substrato de Ti-cp e dos recobrimentos DLC e DLC-Si estão ilustradas na figura 54. A partir da figura 54 (a), observa-se os riscos produzidos sobre a superfície do substrato de Ti-cp para os valores de cargas aplicadas de 86 g, 172 g e 258 g, e nota-se que à medida que o valor da carga aplicada aumenta, os riscos produzidos sobre a superfície da amostra apresentam maior largura de impressão. Este comportamento também é observado para os recobrimentos produzidos, conforme pode-se observar a partir das figuras 54 (b) e (c) para a amostra 2, produzida a partir das seguintes condições de deposição: - 400 V e 0% de SiH₄ na mistura gasosa e para a amostra 7, produzida a partir das seguintes condições de deposição: -200 V e 10% de SiH₄ na mistura gasosa. No entanto, observa-se (figura 54 (c)) que a amostra 7, apresenta, em relação ao risco produzido com o valor de carga aplicada igual a 258 g, um comportamento que pode ser interpretado como a ocorrência de destacamento do filme. De acordo com os resultados obtidos para os demais recobrimentos produzidos, nota-se que a amostra 4 (condições de deposição: -800 V e 5% SiH₄), a amostra 5 (condições de deposição: -400 V e 5% SiH₄) e a amostra 8 (condições de deposição: -400 V e 5% SiH₄) também apresentaram comportamento semelhante ao da amostra 7

para a carga aplicada de 258 g.

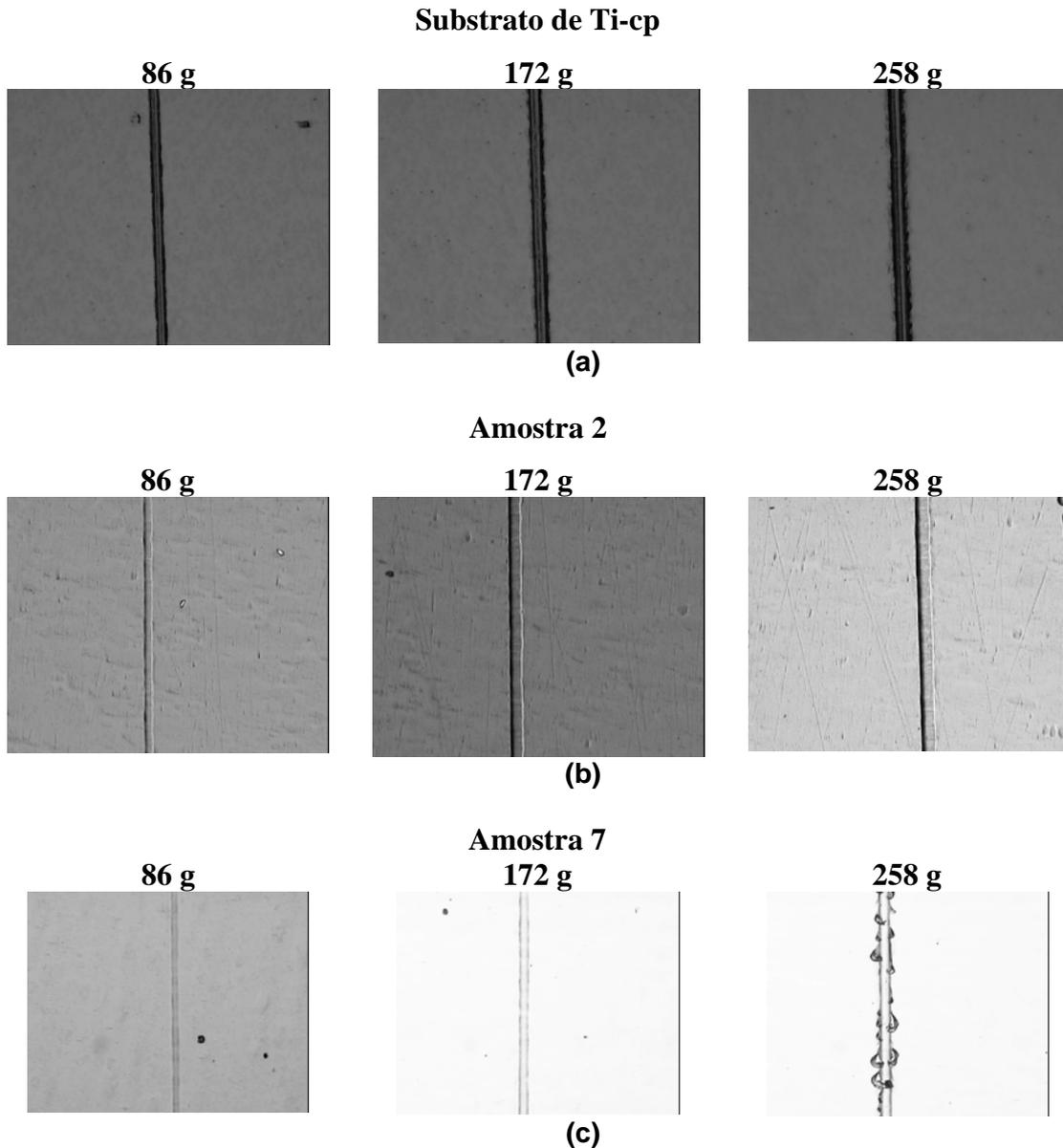


Figura 54 - Riscos produzidos sobre as superfícies: (a) do substrato de Ti-cp, (b) da amostras 2, produzida a partir das seguintes condições de deposição: -400 V e 0 % SiH₄ no gás e (c) amostra 7, produzida a partir das seguintes condições de deposição: -200 V e 10 % SiH₄, durante os ensaios para a determinação da dureza ao risco

A tabela 12 a seguir apresenta os valores obtidos para a dureza ao risco do substrato de Ti-cp e dos conjuntos filmes/substratos produzidos. O valor da dureza ao risco foi calculado para cada amostra a partir da média de três medidas realizadas para cada valor de carga aplicada, para as amostras 4, 5, 7 e 8 foram desconsiderados, para o cálculo da média os riscos produzidos com a carga aplicada de 258 g por ter sido considerado que ocorreu o destacamento do recobrimento.

Tabela 12 – Valores obtidos para dureza ao risco para: (a) substrato de Ti-cp e (b) filmes produzidos.

Substrato de Ti-cp
$H_S = 0,05 \text{ GPa} \pm 0,02$

(a)

SiH₄ Self bias	0%	5%	10%
- 200 V	AMOSTRA 1 $H_S = 0,100 \text{ GPa} \pm 0,019$	AMOSTRA 4 $H_S = 0,110 \text{ GPa} \pm 0,020$	AMOSTRA 7 $H_S = 0,11 \text{ GPa} \pm 0,017$
- 400 V	AMOSTRA 2 $H_S = 0,070 \text{ GPa} \pm 0,006$	AMOSTRA 5 $H_S = 0,120 \text{ GPa} \pm 0,023$	AMOSTRA 8 $H_S = 0,09 \text{ GPa} \pm 0,017$
- 800 V	AMOSTRA 3 $H_S = 0,070 \text{ GPa} \pm 0,006$	AMOSTRA 6 $H_S = 0,100 \text{ GPa} \pm 0,017$	AMOSTRA 9 $H_S = 0,09 \text{ GPa} \pm 0,017$

(b)

Com exceção das amostras 2 e 3, que apresentaram o valor de 0,07 GPa para a dureza ao risco, as demais amostras apresentaram valores para a dureza ao risco próximos do valor médio obtido de 0,1 GPa, praticamente o dobro do valor encontrado para a dureza ao risco do substrato de Ti-cp, indicando que os recobrimentos DLC e DLC-Si possuem maior resistência ao risco do que o substrato de Ti-cp.

5.4. Medidas de nanoindentação

Para obter a dureza dos recobrimentos DLC e DLC-Si, a partir de medidas de nanoindentação, considerou-se apenas os resultados encontrados para profundidades de penetração da ponteira do indentador em torno de 10% da espessura dos recobrimentos para evitar qualquer influência do substrato. Os resultados obtidos mostram que os

valores apresentados para a dureza dos recobrimentos são significativamente maiores do que o apresentado pelo substrato de Ti-cp. Os filmes DLC apresentam valores de dureza variando de 10 a 16 GPa, e os filmes DLC-Si, produzidos a partir de 5% de SiH₄ na mistura gasosa, têm esse valor variando de 5 a 12 GPa e para os filmes produzidos com 10% de SiH₄ no gás, a variação de dureza é de 4 a 11 GPa, enquanto que o valor de dureza apresentado pelo substrato de Ti-cp está em torno de 3 GPa, conforme ilustram as figuras a seguir. As figuras 54, 55 e 56 mostram a variação da dureza dos recobrimentos em função da concentração de SiH₄ na mistura gasosa comparada ao valor de dureza obtida para o substrato de Ti-cp. Nota-se que o aumento da quantidade de SiH₄ no gás e o conseqüente aumento de silício incorporado nos filmes, produzem uma considerável redução nos valores de dureza apresentado pelos recobrimentos. Esta redução é mais significativa para os filmes produzidos a partir de menores valores (negativos) de *self-bias*.

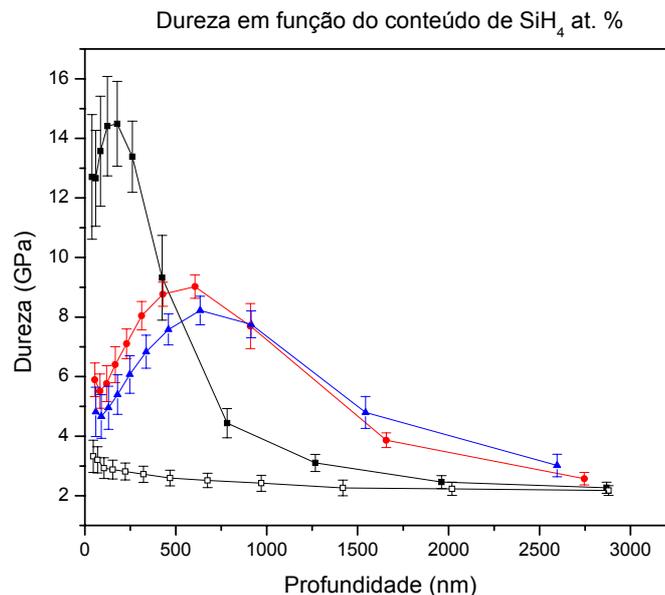


Figura 54 - Variação da dureza em função do conteúdo de SiH₄ e da profundidade para: (■) amostra 1 produzida a partir das condições de deposição de - 200 V e 5 % de SiH₄ no gás, (●) amostra 4 produzida a partir das condições de deposição de - 200 V e 5 % de SiH₄ no gás 1, (▲) amostra 7 produzida a partir das condições de deposição de - 200 V e 5 % de SiH₄ no gás e para o (□) substrato de Ti-cp.

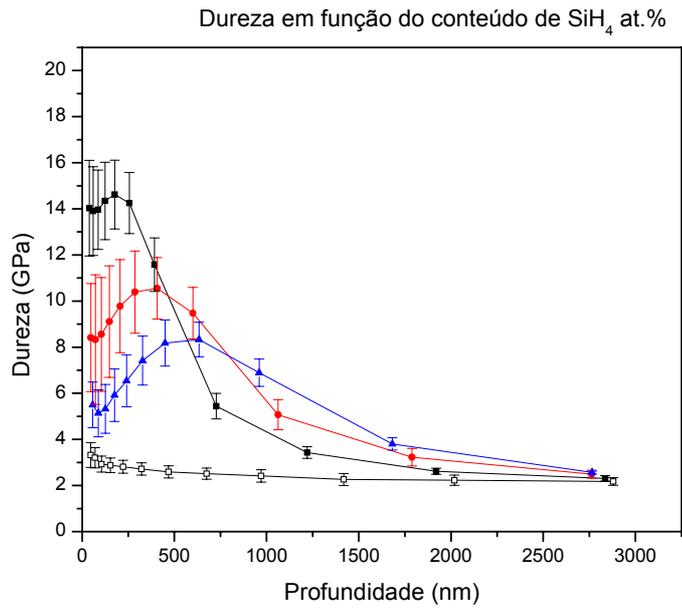


Figura 55 - Variação da dureza em função do conteúdo de SiH₄ e da profundidade para: (—■—) amostra 2 produzida a partir das condições de deposição de - 400 V e 0 % de SiH₄ no gás, (—●—) amostra 5 produzida a partir das condições de deposição de - 400 V e 5 % de SiH₄ no gás, (—▲—) amostra 8 produzida a partir das condições de deposição de - 400 V e 10 % de SiH₄ no gás e para o (—□—) substrato de Ti-cp.

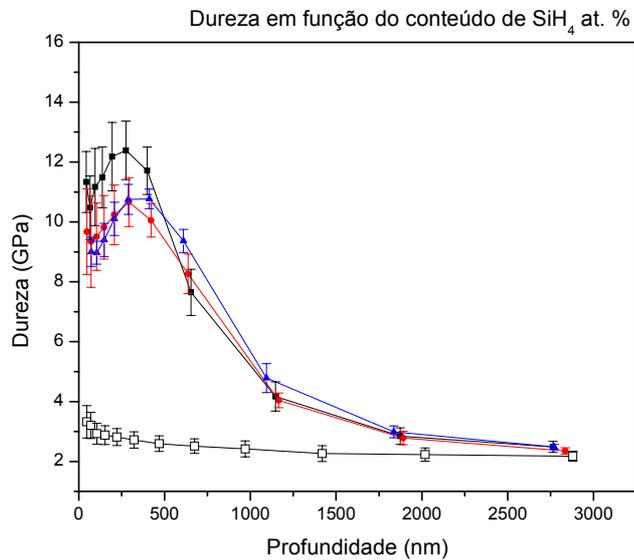


Figura 56 - Variação da dureza em função do conteúdo de SiH₄ e da profundidade para: (—■—) amostra 3 produzida a partir das condições de deposição de - 800 V e 0 % de SiH₄ no gás, (—●—) amostra 6 produzida a partir das condições de deposição de - 800 V e 5 % de SiH₄ no gás, (—▲—) amostra 9 produzida a partir das condições de deposição de - 800 V e 10 % de SiH₄ no gás e para o (—□—) substrato de Ti-cp.

As figuras 57, 58 e 59 apresentam os valores da dureza em função do *self-bias*, comparados ao valor de dureza obtido para o substrato de Ti-cp. Observa-se que para os filmes DLC, o aumento no valor (negativo) do *self-bias* produz uma redução no valor de dureza destes recobrimentos. Por outro lado, para os filmes DLC-Si o aumento do *self-bias* contribui para a elevação nos valores de dureza apresentadas por estes recobrimentos.

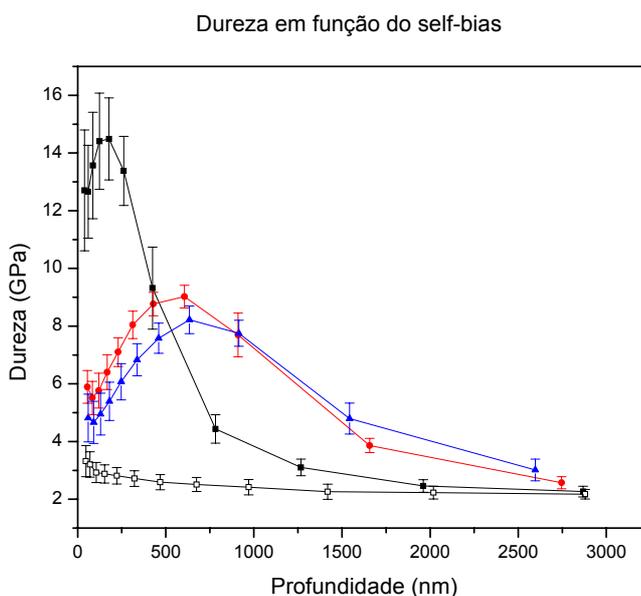


Figura 57 - Variação da dureza em função self-bias e da profundidade para: (■) amostra 1 produzida a partir das condições de deposição de - 200 V e 0% de SiH₄ no gás, (●) amostra 2 produzida a partir das condições de deposição de - 400 V e 0% de SiH₄ no gás, (▲) amostra 3 produzida a partir das condições de deposição de - 800 V e 0% de SiH₄ no gás e para o (□) substrato de Ti-cp.

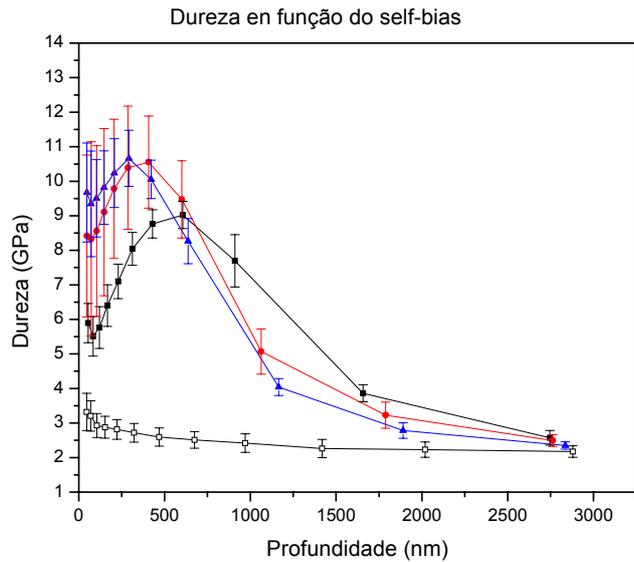


Figura 58 - Variação da dureza em função self-bias e da profundidade para: (■) amostra 4 produzida a partir das condições de deposição de - 200 V e 5 % de SiH₄ no gás, (●) amostra 5 produzida a partir das condições de deposição de - 400 V e 5% de SiH₄ no gás, (▲) amostra 6 produzida a partir das condições de deposição de - 800 V e 10% de SiH₄ no gás e para o (□) substrato de Ti-cp.

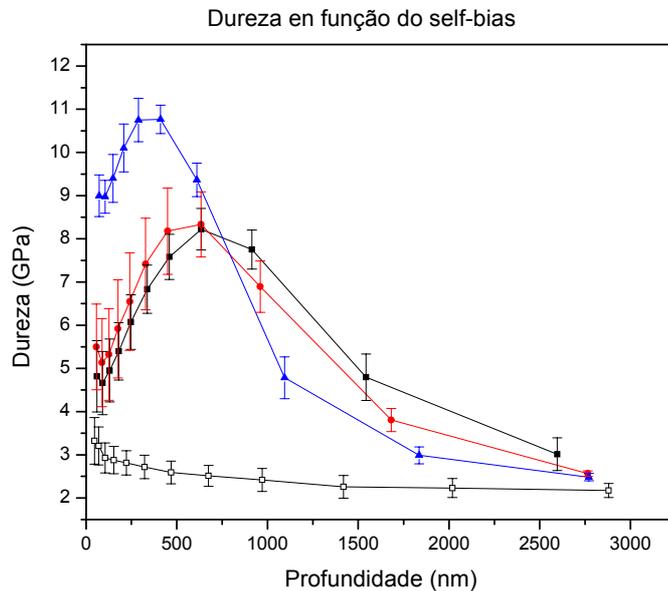


Figura 59 - Variação da dureza em função self-bias e da profundidade para: (■) amostra 7 produzida a partir das condições de deposição de - 200 V e 10% de SiH₄ no gás, (●) amostra 8 produzida a partir das condições de deposição de - 400 V e 10% de SiH₄ no gás, (▲) amostra 9 produzida a partir das condições de deposição de - 800 V e 10% de SiH₄ no gás e para o (□) substrato de Ti-cp.

Os valores obtidos para a dureza do substrato de Ti-cp a partir das medidas de nanoindentação, estão compreendidos no intervalo de 2,0 a 3,5 GPa aproximadamente. Estes resultados estão de acordo com os valores obtidos para a dureza do substrato, a partir das medidas de microdureza Vickers, que apresentou valores compreendidos no intervalo de 2,0 a 2,4 GPa. Observa-se a partir das figuras 54–59 que, com o aumento da profundidade de penetração do indentador, os valores obtidos para a dureza apresentam uma redução. Este comportamento é devido ao fato de que com o aumento da profundidade de indentação passa a ocorrer à influência do substrato sobre a medida da dureza, de forma que os valores obtidos, nesse caso, determinam a dureza do conjunto recobrimento/substrato.

A partir das medidas de nanoindentação, também foi determinado o módulo de elasticidade do substrato de Ti-cp e dos recobrimentos produzidos, esses resultados são apresentados na figura 60, de onde pode-se observar que o módulo de elasticidade dos recobrimentos DLC e DLC-Si produzidos são menores que o do substrato de Ti-cp. Quanto menor for o módulo de elasticidade de um material, maior é a sua deformação elástica em função de uma carga aplicada.

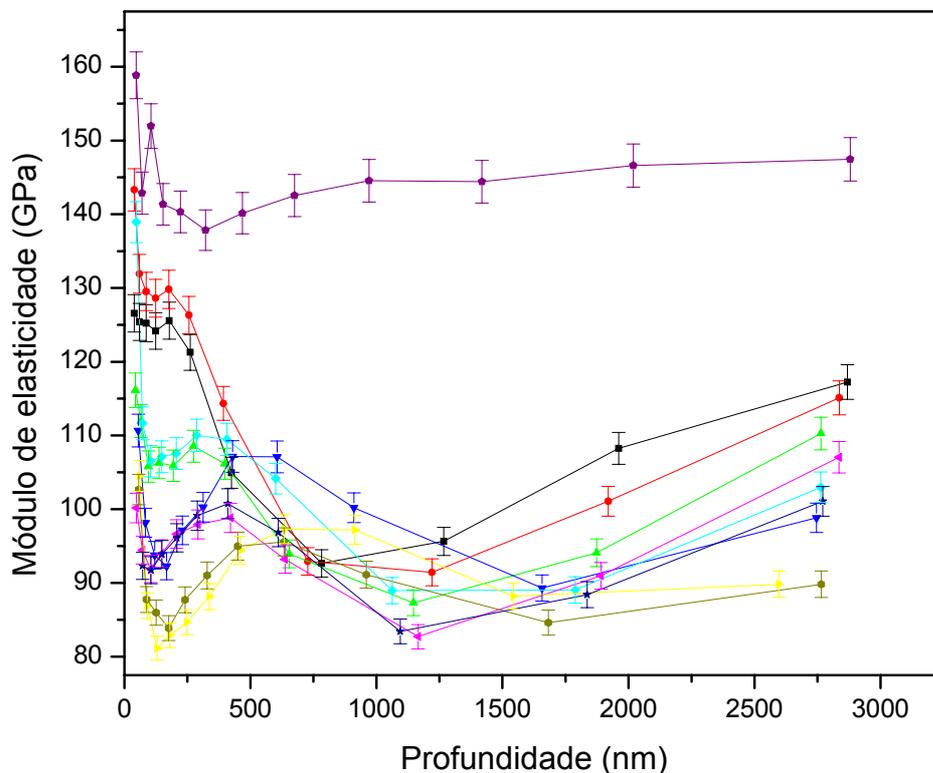


Figura 60 - Módulo de elasticidade do (—▲—) substrato de Ti-cp, (—●—) amostra 2 produzida a partir das condições de deposição de -400 V e 0% de SiH₄ no gás, (—■—) amostra 1 produzida a partir das condições de deposição de -200 V e 0% de SiH₄ no gás, (—◆—) amostra 5 produzida a partir das condições de deposição de -400 V e 5% de SiH₄ no gás, (—▲—) amostra 3 produzida a partir das condições de deposição de -800 V e 0% de SiH₄ no gás, (—▼—) amostra 4 produzida a partir das condições de deposição de -200 V e 5% de SiH₄ no gás, (—★—) amostra 9 produzida a partir das condições de deposição de -800 V e 10% de SiH₄ no gás, (—◆—) amostra 6 produzida a partir das condições de deposição de -800 V e 5% de SiH₄ no gás, (—◆—) amostra 8 produzida a partir das condições de deposição de -400 V e 10% de SiH₄ no gás e (—▲—) amostra 7 produzida a partir das condições de deposição de -200 V e 10% de SiH₄ no gás.

Analisando os resultados obtidos para o módulo de elasticidade em função do aumento *self-bias*, para as amostras produzidas a partir da mesma concentração de SiH₄ no gás, observa-se que, para as amostras produzidas com 0% e 5% de SiH₄ na mistura gasosa, os valores do módulo de elasticidade aumentam quando o potencial tem seu valor (negativo) aumentado de -200 V para -400 V, porém este valor é reduzido quando o potencial é elevado para -800 V. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Jiang *et al.* [24] e Bull [25] que, também, observaram que os valores do módulo de elasticidade são baixos para pequenos valores (negativos) de *self-bias* e decrescem para altos valores de *self-bias*. Por outro lado, para as amostras produzidas com 10 % de

SiH₄ no gás, observa-se que o valor do módulo de elasticidade não apresentou um decréscimo para altos valores de self-bias. Este resultado pode ser interpretado como sendo resultado da influência do aumento da quantidade de silício incorporado na amostra.

5.5. Avaliação da resistência ao desgaste

Os testes de avaliação da resistência ao desgaste foram realizados para os intervalos de tempo e correspondentes números de ciclos apresentados na tabela 13 . O valor da força normal aplicada sobre a superfície da amostra durante a realização dos testes foi de, aproximadamente, 0.099 N.

Tabela 13– Condições para os intervalos de tempo e correspondentes números de ciclos adotadas para o teste de avaliação da resistência ao desgaste.

Tempo (s)	Nº de Ciclos
10	42
20	90
30	132
40	175
50	221

A figura a seguir apresenta os resultados obtidos para a avaliação da resistência ao desgaste do substrato de titânio e das amostras 4 (condições de deposição: -200 V e 5 % SiH₄) e da amostra 7 (condições de deposição: -200 V e 10 % SiH₄). O comportamento das demais amostras produzidas foram semelhantes ao apresentado pela amostra 4, indicando que, para o número de ciclos realizados, ocorreu o destacamento do recobrimento durante os testes. Já para a amostra 7, não ocorreu o destacamento total do recobrimento. Estes resultados sugerem a partir de uma análise bastante qualitativa que a amostra 7 foi a que apresentou melhor resistência ao desgaste.

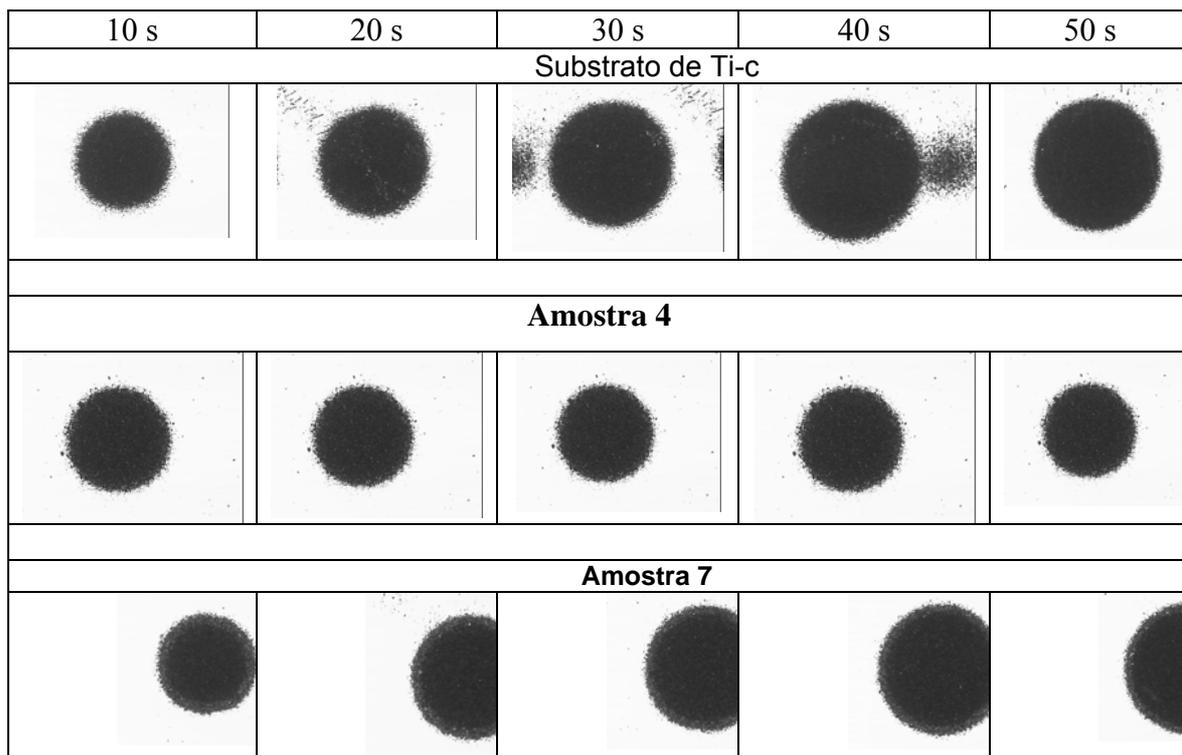


Figura 61 - Resultados obtidos para a avaliação da resistência ao desgaste do substrato de titânio e das amostras 4 e 7.

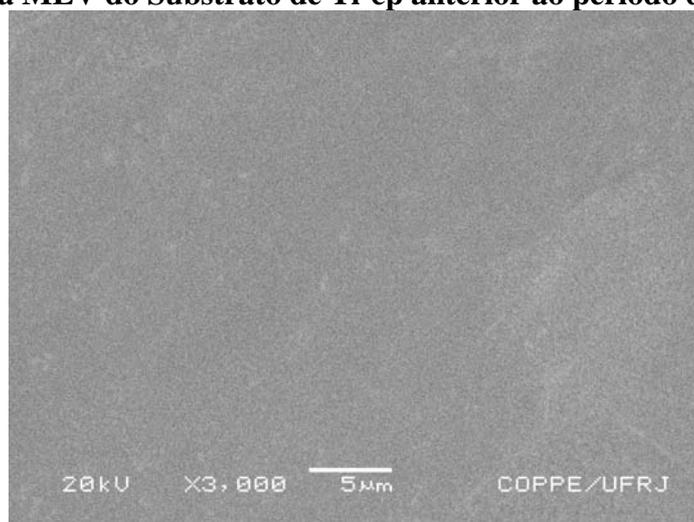
5.6. Teste *in vitro* de citotoxicidade

Os testes *in vitro* de citotoxicidade foram realizados para cada amostra em paralelo com um controle positivo (papel de antibiograma embebido em solução de Azida Sódica 20% em tampão fosfato isotônico pH neutro – PBS), um controle negativo (apenas papel de antibiograma) e um controle sem acréscimo de qualquer material, para avaliar erros na metodologia. Foram avaliadas a amostra 3 (condições de deposição: -800 V e 0% SiH₄) e a amostra 9 (condições de deposição: -800 V e 10% SiH₄) por representarem, respectivamente, a amostra sem incorporação de átomos de silício e a amostra com maior conteúdo de silício incorporado. De acordo com a convenção adotada, o material a ser testado só é aprovado no ensaio quando o resultado apresentado for igual ao do controle negativo. O resultado deste teste indicou a ausência de citotoxicidade das amostras analisadas.

5.7. Avaliação *in vitro* da bioatividade

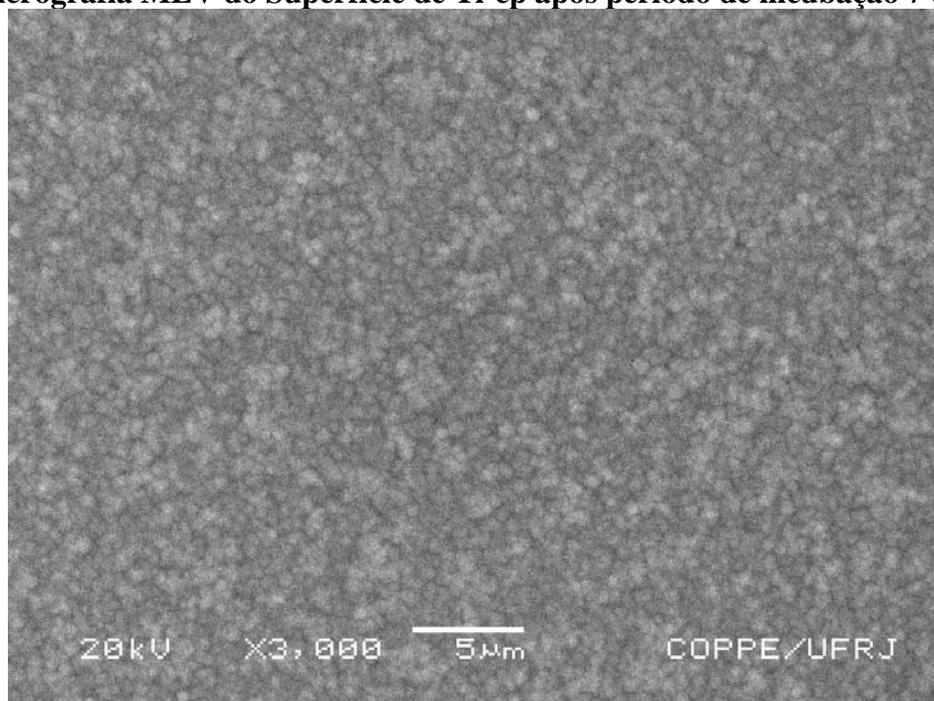
Para este ensaio, foi utilizado como controle negativo o substrato de Ti-cp (grau 2). A figura 62 apresenta as micrografias MEV da superfície do substrato de Ti-cp anterior a realização do teste com solução SBF e 7 e 14 dias após o período de incubação.

Micrografia MEV do Substrato de Ti-cp anterior ao período de incubação



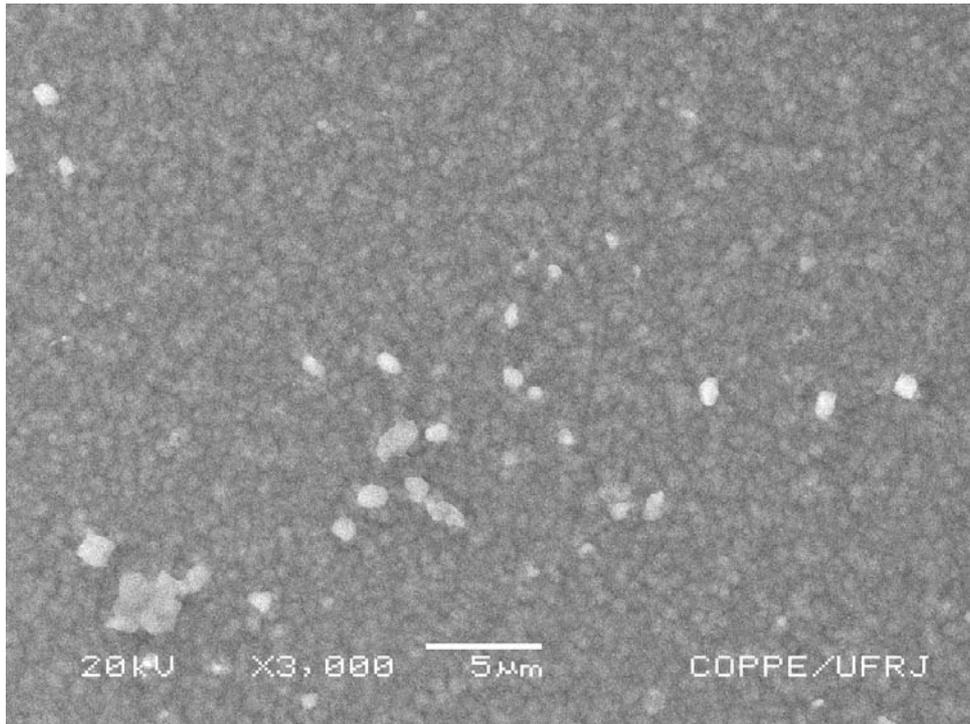
(a)

Micrografia MEV do Superfície de Ti-cp após período de incubação 7 dias



(b)

Micrografia MEV do substrato de Ti-cp após período de incubação de 15 dias

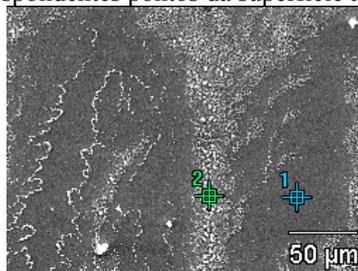


(c)

Figura 62– Micrografia MEV da superfície do substrato de Ti-cp, (a) antes do início do teste com a solução SBF, (b) 7 dias após e (c) 14 dias após.

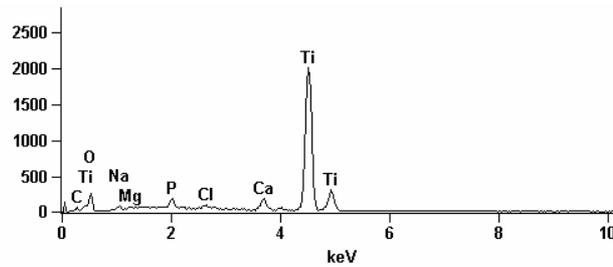
Pode-se observar que após o período de 7 dias do início do teste a análise morfológica revelou precipitação de elementos sobre toda a área da superfície do controle (Figura 62 (b)). No entanto, esta precipitação não ocorreu de forma homogênea, a análise elementar da superfície do controle por espectro EDS mostra que nas regiões onde a precipitação foi mais espessa, representada pelo ponto 2 na figura 63 (a), a intensidade de fosfato de cálcio precipitado foi maior do que no ponto 1, região de menor espessura de precipitação, conforme pode-se observar a partir dos correspondentes espectros EDS nas figuras 63 (b) e (c).

Fotografia da região e correspondentes pontos da superfície analisados por espectros EDS

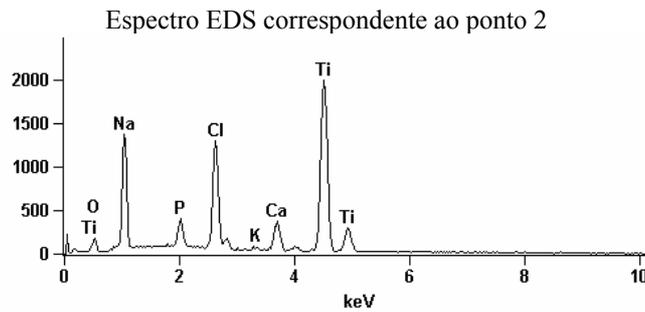


(a)

Espectro EDS correspondente ao ponto 1



(b)

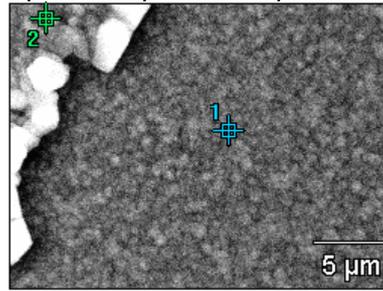


(c)

Figura 63 – (a) Fotografia, obtida por MEV, da região e correspondentes pontos da superfície do substrato de Ti-cp analisados por espectros após o período de incubação de 7 dias, (b) espectro EDS correspondente ao ponto 1 da superfície do substrato de Ti-cp analisado após o período de incubação de 7 dias e (c) espectro EDS correspondente ao ponto 2 da superfície do substrato de Ti-cp após o período de incubação de 7 dias.

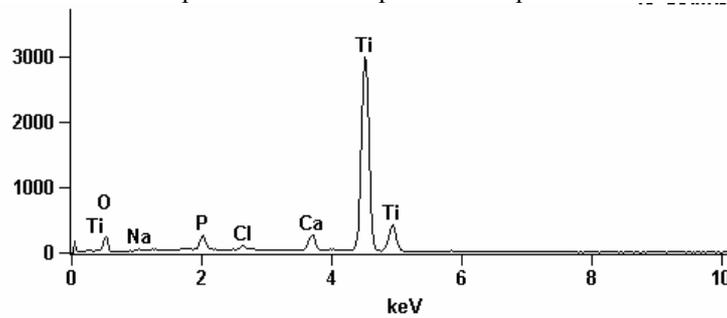
Após 14 dias de período de incubação, a precipitação de elementos sobre a superfície da amostra de Ti-cp também ocorreu sobre toda a área da amostra (figura 62 (c)), de forma não homogênea, conforme pode-se observar a partir da figura 64 (a) para os pontos 1 e 2, que representam respectivamente regiões de menor espessura de precipitação e regiões de maior espessura. Os espectros EDS para os pontos 1 e 2 (Figuras 64 (b) e (c)) revelam que para a região de menor espessura, ponto 2, ocorreu maior precipitação de fosfato de cálcio. Contudo, a intensidade de fosfato de cálcio precipitada não apresentou aumento significativo em relação aos valores obtidos para o período de 7 dias, conforme pode-se observar comparando-se os espectros EDS das figuras 64 (b) e (c) com os espectros das figuras 63 (b) e (c) e observa-se, ainda, a partir dos espectros

Fotografia da região e correspondentes pontos da superfície analisados por espectros EDS



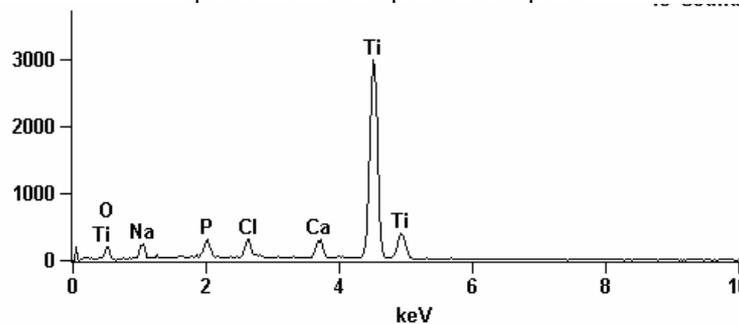
(a)

Espectro ESD correspondente ao ponto 1



(b)

Espectro ESD correspondente ao ponto 2



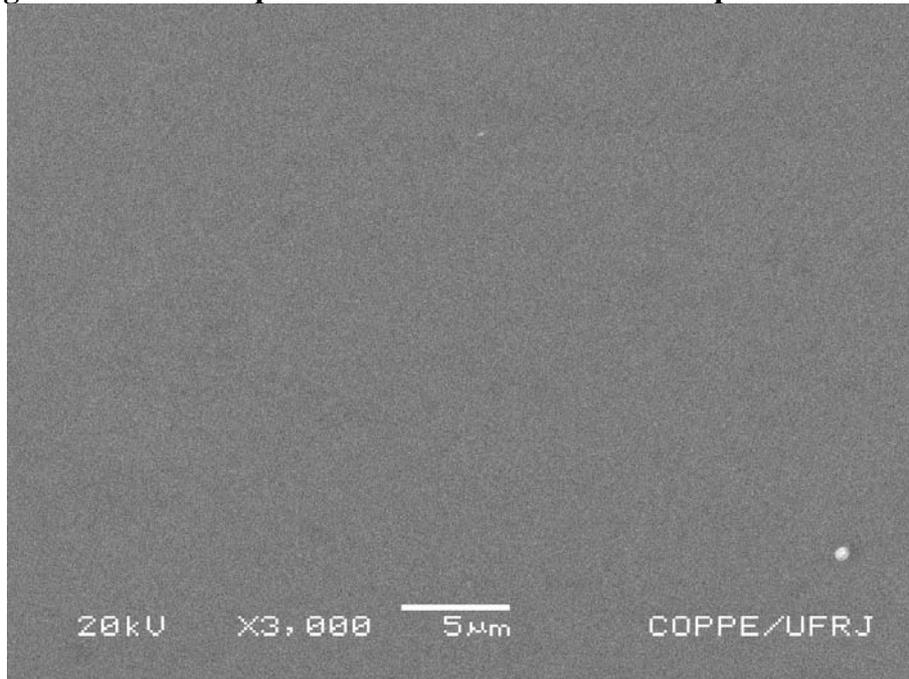
(c)

Figura 64 – (a) Fotografia, obtida por MEV, da região e correspondentes pontos da superfície do substrato de Ti-cp analisados por espectros EDS após o período de incubação de 14 dias, (b) espectro EDS correspondente ao ponto 1 da superfície do substrato de Ti-cp analisado após o período de incubação de 14 dias e (c) espectro EDS correspondente ao ponto 2 da superfície do substrato de Ti-cp analisado após o período de incubação de 14 dias.

As amostras produzidas a partir de diferentes parâmetros de deposição apresentaram, em sua maioria, comportamento semelhante ao descrito para o controle. No entanto, a amostra 1, produzida a partir das seguintes condições de deposição: - 200V e 0% de SiH₄ na mistura gasosa, apresentou um comportamento bastante

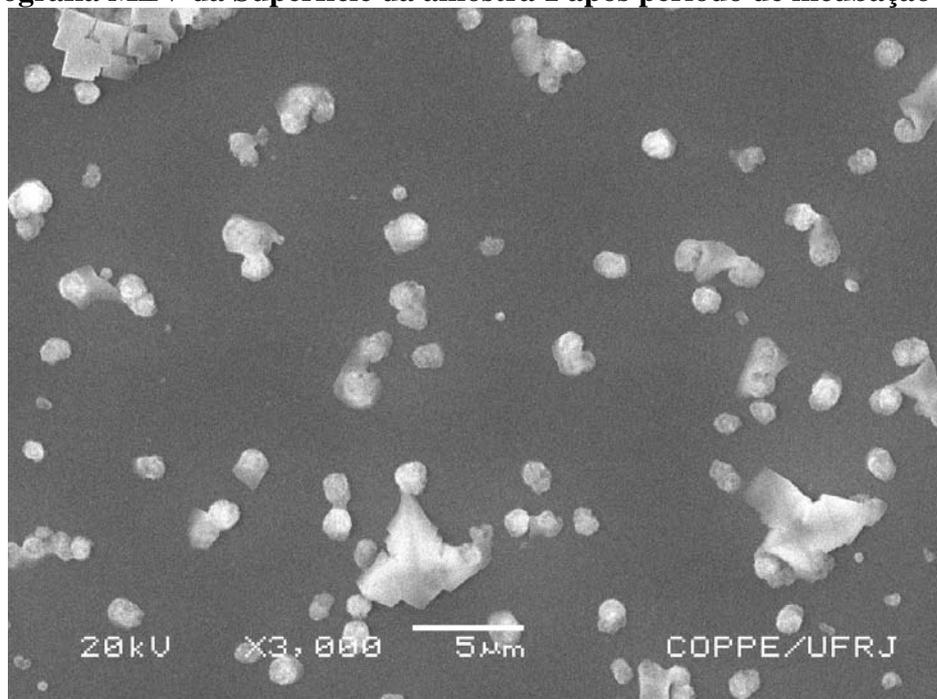
diferente. Para o período de incubação de 7 dias esta amostra apresentou regiões onde não ocorreu precipitação de elementos sobre a sua superfície, conforme podemos observar na figura 65 (b) e na figura 66 (a) para a região representada pelo ponto 1 e o seu correspondente espectro EDS (Figura 66 (b)). Por outro lado, para as regiões onde ocorreu precipitação de elementos sobre suas superfície, como a representada pelo ponto 2 na figura 66 (a), a análise elementar por espectro EDS indica a precipitação de fosfato de cálcio (figura 66 (c)). No entanto, houve uma diferença significativa nos resultados obtidos para o período de incubação de 14 dias. De acordo com a figura 65 (c), pode-se observar que para este período de incubação, a precipitação de elementos ocorreu sobre toda a superfície da amostra de forma não homogênea, conforme pode-se observar pelos pontos 1 e 2 na figura 67 (a). Contudo, a intensidade de fosfato de cálcio precipitada observada tanto para o ponto de menor espessura de precipitação quanto para o de maior espessura, é mais elevada do que a obtida para o controle (substrato de TI-cp) neste mesmo período de incubação conforme podemos observar comparando os espectros EDS da figura 67 (c) e da figura 64 (c). Observa-se, ainda, que para as regiões de precipitação mais espessas, como a representada pelo ponto 2 da figura 67 (a), a intensidade de fosfato de cálcio precipitada foi bem maior do que a comparada com a do ponto 1 da mesma figura, conforme podemos observar nos espectros EDS obtidos para essas duas regiões (Figuras 67 (b) e (c)). A presença do pico referente ao silício nos espectros EDS obtidos para a amostra 1 se dá em função de ter sido depositada entre o filme e o substrato uma camada de a-Si:H.

Micrografia MEV da Superfície da amostra 1 anterior ao período de incubação



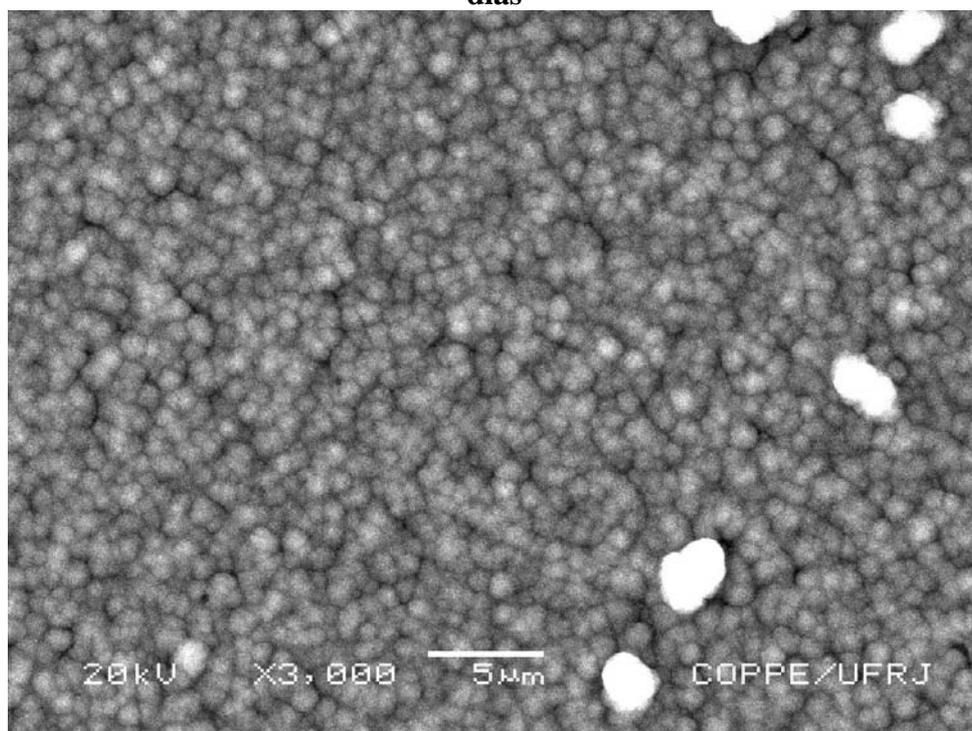
(a)

Micrografia MEV da Superfície da amostra 1 após período de incubação 7 dias



(b)

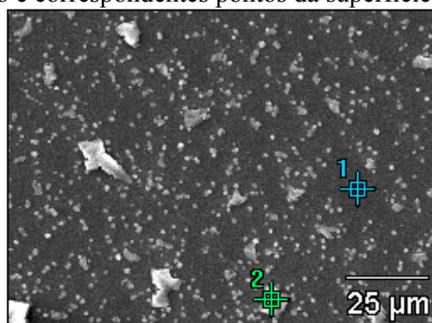
Micrografia MEV da Superfície da amostra 1 após período de incubação de 15 dias



(c)

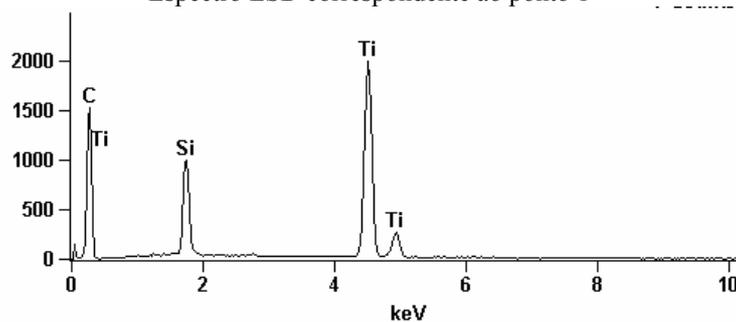
Figura 65– Micrografia MEV da superfície da amostra 1, (a) antes do início do teste com a solução SBF, (b) 7 dias após e (c) 14 dias após.

Fotografia da região e correspondentes pontos da superfície analisados por espectros EDS

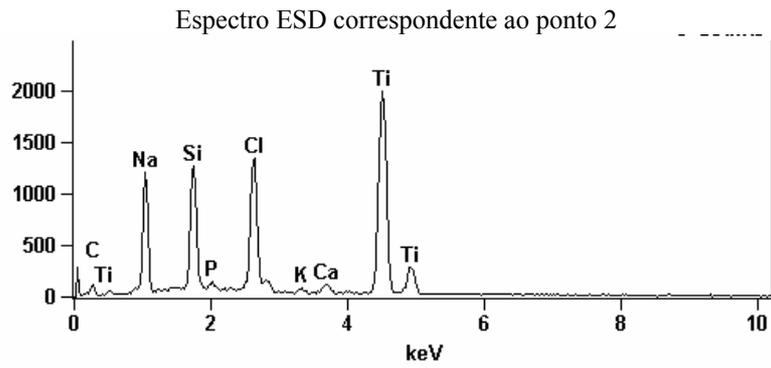


(a)

Espectro ESD correspondente ao ponto 1



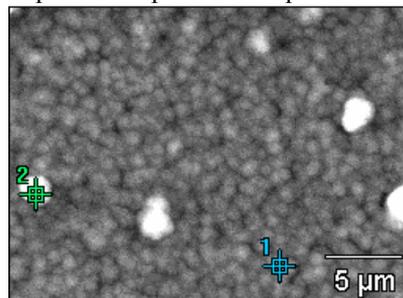
(b)



(c)

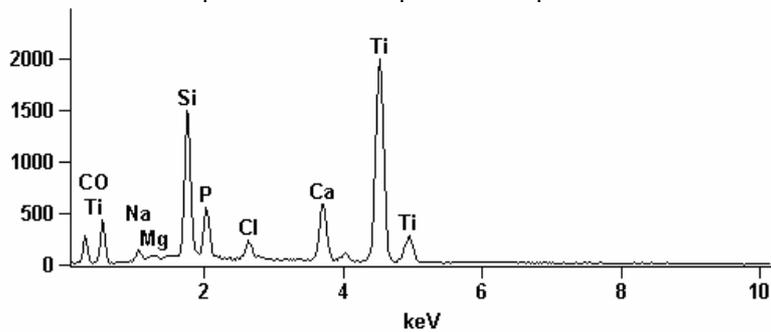
Figura 66 – (a) Fotografia, obtida por MEV, da região e correspondentes pontos da superfície da amostra 1 analisados por espectros EDS após o período de incubação de 7 dias, (b) espectro EDS correspondente ao ponto 1 da superfície da amostra 1 analisados após o período de incubação de 7 dias e (c) espectro EDS correspondente ao ponto 2 da superfície da amostra 1 após o período de incubação de 7 dias.

Fotografia da região e correspondentes pontos da superfície analisados por espectros EDS



(a)

Espectro ESD correspondente ao ponto 1



(b)

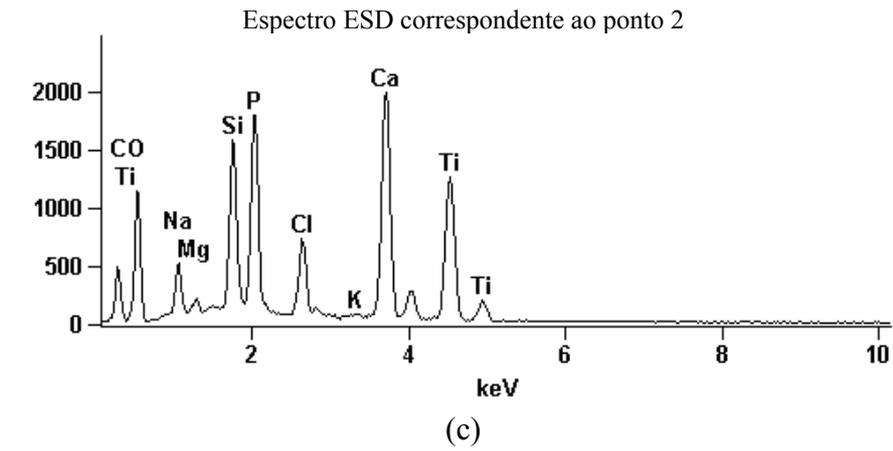


Figura 67 – (a) Fotografia, obtida por MEV, da região e correspondentes pontos da superfície da amostra 1 analisados por espectros EDS após o período de incubação de 14 dias, (b) espectro EDS correspondente ao ponto 1 da superfície da amostra 1 analisados após o período de incubação de 14 dias e (c) espectro ESD correspondente ao ponto 2 da superfície da amostra 1 analisado após o período de incubação de 14 dias.

6 Conclusões

As propriedades mecânicas dos filmes DLC e DLC-Si foram avaliadas em função dos diferentes parâmetros utilizados no processo de deposição dos filmes a partir da técnica rf-PACVD. Os resultados obtidos nos ensaios de dureza Vickers indicaram que os conjuntos filmes/substratos produzidos apresentaram maior resistência à deformação plástica localizada do que o substrato de Ti-cp. Os ensaios realizados para determinar a dureza ao risco destes conjuntos mostraram que os valores encontrados também foram maiores do que o apresentado pelo substrato de Ti-cp. A dureza dos recobrimentos produzidos, obtidos a partir de medidas de nanoindentação, apresentaram valores, significativamente, maiores do que o do substrato. Foi observado, também, que o substrato de Ti-cp apresenta menor deformação elástica, em função de uma carga aplicada, do que os filmes produzidos. Este resultado foi obtido a partir de medidas do módulo de elasticidade das amostras produzidas realizadas por nanoindentação. De forma geral, o revestimento do substrato de titânio com recobrimentos DLC e DLC-Si melhora os valores de dureza apresentados pelo substrato e oferecem uma maior proteção contra o desgaste.

Os recobrimentos produzidos não geram efeitos citotóxicos, conforme resultados obtidos a partir do teste *in vitro* de citotoxicidade. Em relação aos testes de bioatividade realizados com solução simuladora de fluido corpóreo (SBF), os resultados obtidos para as amostras do substrato de Ti-cp, utilizadas como controle negativo, indicaram a precipitação de fosfato de cálcio sobre a sua superfície, dando um indicativo de sua bioatividade. No entanto, sabe-se que o Ti-cp constitui-se um material biocompatível, porém inerte quimicamente, de forma que era de se esperar que estas amostras não apresentassem tal comportamento. Resultados semelhantes, também foram obtidos para a superfície dos recobrimentos DLC e DLC-Si analisados. Esses resultados levaram a um questionamento da solução simuladora de fluido corpóreo (SBF) utilizada e a necessidade de realizar outros experimentos *in vitro* para avaliar a bioatividade desses materiais.

7 Referências

- [1] Clinical Applications of Biomaterials. NIH Consens Statement, 1982 Nov 1-3; 4(5):1-19.
- [2] Williams, D. F., “Definitions in Biomaterials”, Amsterdam, Elsevier, 1987.
- [3] Norman L. Allinger, Michael P. Cava, Don C. De Jongh, Carl R. Johnson, Norman A. Lebel, Calvin L. Stevens, *Química Orgânica*, LTC, 1976.
- [4] ROBERTSON, J., “Diamond-Like Amorphous Carbon”, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, v. 37, pp. 129-281, 2002.
- [5] CLAY, K. J., SPEAKMAN, S. P., MORRISON, N. A., TOMOZEIU, N., MILNE, I., KAPOOR, A., “Material Properties and Tribological Performance of rf-PECVD Deposited DLC coatings”, *Diamond and Related Materials*, v. 7, pp. 1100-1107, 1998.
- [6] RODIL S.E., OLIVARES R., ARZATE H., MUHL S., “Properties of Carbon Films and Their Biocompatibility Using In-Vitro Tests”, *Diamond and Related Materials*, v.12 pp. 931-932, 2003.
- [7] GRILL A., “Diamond-like Carbon Coatings as Biocompatible Materials – an Overview”, *Diamond and Related Materials*, v. 12, pp. 166-170, 2003.
- [8] AISENBERG S., CHABOT R., “Ion-Beam Deposition of Thin Films of Diamond-Like Carbon”, *Journal of Applied Physics*, v. 42, n. 7, pp. 2953- , 1971.
- [9] CATHERINE, Y., COUDERC, P., “Electrical Characteristics and Growth Kinetics in Discharges Used for Plasma Depositions of Amorphous Carbon”, *Thin Solid Films*, v. 144, pp. 265-268, 1986.
- [10] CHU, P. K., CHEN, J. Y., WANG, L. P., HUANG, N., “Plasma-surface Modification of Biomaterials”, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, v. 36, pp. 143-206, 2002.
- [11] ZAROWIN, C. B., “Relation Between the RF Discharge Parameters and Plasma Etch Rates, Selectivity, and Anisotropy”, *Journal Vacuum Science & Technology A*, v. 2, n. 4, pp. 1537-1549, 1984.
- [12] CHATHAM, H., GALLAGHER, A., “Ion Chemistry in Silane DC Discharges”, *Journal of Applied Physics*, v. 58, n. 1, pp. 159-169, 1985.

- [13] DAMASCENO, J. C., *Produção de Ligas Amorfas Hidrogenadas de Carbono e Silício com Alta Dureza e Reduzida Tensão Interna*. Tese de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2000.
- [14] BUBENZER, A., DISCHLER, B., BRANDT, G., KOIDL, P., “RF-Plasma Deposited Amorphous Hydrogenates Hard Carbon Thin Films: Preparations. Properties and Applications”, *Journal of Applied Physics*, v. 54, n. 8, pp.4590-4595, 1983.
- [15] JACOB, W., MÖLLER, W., “On the Structure of Thin Hydrocarbon films”, *Applied Physics Letters*, v. 66, n. 13, pp. 1771-1773.
- [16] ANGUS, J. C., JANSEN, F., “Dense Diamondlike Hydrocarbons as Random Covalent Networks”, *Journal Vacuum Science & Technology*, v. A 6,n. 3, pp. 1778-1782, 1988.
- [17] PHILLIPS, J.C., “Topology of covalent non-crystalline solids I: Short-range order in chalcogenide alloys”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 34, pp. 153-181, 1979.
- [18] TORPE, M. F., “Continuous deformations in random networks” *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 57, pp. 355-370, 1983.
- [19] ROBERTSON, J., “Mechanical Properties and Coordinations of Amorphous Carbons”, *Physical Review Letters*, v. 68, n. 2, pp. 220-223, 1992.
- [20] KAPLAN, S., JANSEN, F., MACHONKIN, M., “Characterization of Amorphous Carbon-Hydrogen Films by Solid-State Nuclear Magnetic Resonance”, *Applied Physics Letters*, v. 47, n. 7, pp. 750-753, 1985.
- [21] ROBERTSON, J., O'REILLY, E. P., “Electronic and Atomic Structure of Amorphous Carbon”, *Physical Review B*, v. 35, n. 6, pp. 2946-2956, 1987.
- [22] TAMOR, M. A., VASSEL, W. C., CARDUNER, K. R., “Atomic Constraint in Hydrogenated Diamond-Like Carbon”, *Applied Physics Letters*, v. 58, n. 6, pp. 592-594, 1991.
- [23] ROBERTSON, J., “Electronic Processes in Hydrogenated Amorphous Carbons”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 198 -200, pp. 615 - 618, 1996.
- [24] JIANG, X., ZOU, J. W., REICHEL, K., *et al.*, “The Study of Mechanical Properties of a-C:H films by Brillouin Scattering and Ultralow Load Indentation”, *J. Appl. Phys.*, v. 66, pp. 4729 – 4735, 1989.
- [25] BULL, S. J., “Tribology of Carbon coatings: DLC, Diamond and Beyond”, *Diamond and Related Materials*, v. 4, pp. 827-836, 1995.
- [26] OHRING, M., “The Materials Science of Thin Films”, Academic Press , New York, USA, 1992.

- [27] MARQUES, F. C., LACERDA, R. G., ODO, G. Y., *et al.*, “On the Hardness of a-C:H Films Prepared by Methane Plasma Decomposition”, *Thin Solid Films*, v. 332, pp. 113-117, 1998.
- [28] PENG, X. L., CLYNE, T. W., “Residual Stress and Debonding of DLC Films on Metallic Substrates¹”, *Diamond and Related Materials*, v. 7, pp. 944 - 950, 1998.
- [29] ZOU, J. W., SCHIMIDT, K., REICHELT, K., *et al.*, “The Properties of a-C:H Films deposited by Plasma Decomposition of C₂H₂”, *Journal of Applied Physics*, v. 76, pp. 487 – 494, 1990.
- [30] HUANG, L., LU, J., XU, K., “Investigation of Relation Between Structure and Mechanical Properties of Hydrogenated Diamond-Like Carbon Coatings Prepared by PECVD”, *Materials Science and Engineering A*, v. 373, pp. 45 - 53, 2004.
- [31] VOEVODIN, A. A., PHELPS, A. W., ZABINSKI, J. S., *et al.*, “Friction Induced Phase Transformation of Pulsed Laser Deposited Diamond-like Carbon”, *Diamond and Related Materials*, v. 5, pp. 1264 – 1269, 1996.
- [32] ENKE, K., “Some new results on the fabrication of and the mechanical, electrical and optical properties of i-carbon layers”, *Thin Solid films*, v. 80, pp. 227-234, 1980.
- [33] BAIA NETO, A. L., SANTOS, R. A., FREIRE Jr, F. L., CAMARGO Jr, S.S., CARIUS, R., FINGER, F., “Relation between mechanical and structural properties of silicon-incorporated hard a-C:H films”, *Thin Solid Films*, v. 293, pp. 206-211, 1997.
- [34] DAMASCENO, J. C., CAMARGO Jr, S.S., CREMONA, M., “Deposition of Si-DLC films with high hardness, low stress and high deposition rates”, *Surface & Coatings technology*, v. 133-134, pp. 247-252, 2000.
- [35] DAMASCENO, J. C., “Deposição e Caracterização de Filmes de Carbono Amorfo com silício e Oxigênio Incorporados sobre substrato de Policarbonato”, Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.
- [36] WU, W-J. HON, M-H., “The Structure and Residual Stress in Si containing Diamond-like Carbon Coating”, *Thin Solid Films*, 307 (1997) 1-5.
- [37] W. C. Vassel, A. K. Gangopadhyay, T. J. Potter, M. A. Tamor, M. J. Rokosz; *Journal of Materials Engineering and Performance*; Vol. 6 (4) (1997) 426-432.
- [38] KIM, H-G., AHN, S-H., KIM, J-G., *et al.*, “Effect of Si-incorporation on Wear-corrosion Properties of Diamond-like Carbon Films”, *Thin Solid Films*, Article in Press, 2004.
- [39] RODIL, S.E., OLIVARES, R., ARZATE, H., *et al.*, “Properties of Carbon Films and Their Biocompatibility Using *In-vitro* Tests”, *Diamond and Related Materials*, v.12, pp.931-937 , 2003
- [40] Williams, D. F., “Definitions in Biomaterials”, Amsterdam, Elsevier, 1987.

- [41] FREITAS Jr., R. A., “Nanomedicine, Volume IIA: Biocompatibility”, Landes Bioscience, Georgetown, 2003
- [42] International Standard: Biological Evaluation of Medical Devices Part 5: Tests for Cytotoxicity: in vitro methods. ISO 10993-5, 1992.
<http://www.devicelink.com/mddi/archive/98/04/013.html>
- [43] NAKAMURA, M., TAKEDA, S., IMAI, K., *et al.*, “The In vitro Testing of Cytotoxicity and Cell Adhesion of Biomaterials in Dental Field”. In: *Encyclopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering*, part B: Applications, New York : Marcel Dekker, v. 2, pp.1431 – 1468, 1995.
- [44] KIM, H. M., MIYAZAKI, T., KOKUBO, T., *et al.*, “Revised Simulated Body Fluid”, In: *Proceedings of the 13th International Symposium on Ceramic in Medicine*, pp. 47 –50, Bologna, Itália, 2000.
- [45] XIONG, L., LENG, Y., “Theoretical analysis of calcium phosphate precipitation in simulated body fluid”, *Biomaterials*, v. 26, pp. 1097–1108, 2005.
- [46] CAO, W., HENCH, L. L., “Bioactive Materials”, *Ceramica International*, v. 22, pp.493-507, 1996.
- [47] ANDRADE, M. C., “Nucleação e Crescimento de Hidroxapatita em Titânio”, D. Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 1999.
- [48] GRILL, A., “Diamond-Like Carbon as Biocompatible materials”, *Diamond and Related Materials*, v.12, pp. 166 – 170, 2003.
- [49] HAUERT, R., “A Review of Modified DLC Coatings for Biological Applications”, *Diamond and Related Materials*, v.12, pp. 583 - 589, 2003.
- [50] KIM, H-G., AHN, S-H. KIM, J-G., *et al.*, “Electrochemical Behavior of Diamond-Like Carbon films for Biomedical Applications”, *Thin Solid Films*, v. 475, pp. 291 – 297, 2005.
- [51] BUTTER, R., ALLEN, A., CHANDRA, L., *et al.*, “In Vitro Studies of DLC Coatings with Silicon Intermediate Layer”, *Diamond and Related Materials*, v.4, pp. 857-861, 1995.
- [52] THONSON, L. A., LAW, F. C., RUSHTON, N., “Biocompatibility of Diamond-like Carbon Coating”, *Biomaterials*, v. 12, pp. 37-40, 1991.
- [53] LAPPALAINEN, R., HEINONEN, H., ANTTILA, A., *et al.*, “Some Relevant Issues Related to the Use of Amorphous Diamond Coatings for Medical Applications”, *Diamond and Related Materials*, v. 7, pp. 482-485, 1998.
- [54] CUI, F. Z., LI, D. J., “A Review of Investigations on Biocompatibility of Diamond-like Carbon and Nitride Films”, *Surface and Coatings Technology*, v. 131, pp. 481-487, 2000.

- [55] ALLEN, M., LAW, F., RUSHTON, N., “The effects of diamond-like carbon coatings on macrophages, fibroblasts and osteoblast-like cells in vitro”, *Clin. Mater*, v. 17, pp. 1-10, 1994.
- [56] PARKER, T. L., PARKER, K. L., McCOLL, I. R., *et al.*, “The Biocompatibility of Low Temperature Diamond-like Carbon films: a Transmissions Electron Microscopy, Scanning Electron Microscopy and Cytotoxicity Study”, *Diamond and Related Materials*, v. 3, pp. 1120-1123, 1994.
- [57] PARKER, T. L., PARKER, K. L., McCOLL, I. R., *et al.*, “Low Temperature Plasma-assisted Chemical Vapour Deposition of Amorphous Carbon Films for Biomedical-polymeric Substrates ”, *Diamond and Related Materials*, v. 3, pp. 83-87, 1994.
- [58] LU, L., JONES, M.W., WU, R.L., “Diamond-like carbon as biological compatible material for cell culture and medical application,” *Biomed. Mater. Eng.*, v.3, pp.223-228, 1993.
- [59] DOWLING, D. P., KOLA, P. V., DONNELLY, K., *et al.*, “Evaluation of Diamond-like Carbon-coated orthopaedic implants”, *Diamond and Related Materials*, v. 6, pp. 390-393, 1994.
- [60] DION, I., ROQUES, X., BAQUEY, C., *et al.*, “Hemocompatibility of diamond-like carbon coating”, *Biomed. Mater. Eng.*, v. 3, pp. 51-55, 1993.
- [61] JONES, M. I., McCOLL, I. R., GRANT, D. M., *et al.*, “Hemocompatibility of DLC and TiC-TiN Interlayers on Titanium”, *Diamond and Related Materials*, v. 8, pp. 457-462, 1999.
- [62] OLIVER, W.C., PHARR, G.M., “ An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments”, *Journal of Materials Research*, v. 7, pp. 1564-1583, 1992.
- [63] MANTE, F. K., BARAN, G. R., LUCAS, B., “Nanoindentation studies of titanium single crystals”, *Biomaterials*, v.20, pp.1051-1055, 1999.
- [64] OLIVARES, R., RODIL, S. E., ARZATE, H., “In vitro studies of the biomineralization in amorphous carbon films”, *Surface & Coatings Technology*, v.177 – 178, pp. 758–764, 2004.