



DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE RECOBRIMENTOS DE CARBONO DO TIPO DIAMANTE SOBRE POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR

Jéssica Pereira dos Santos

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr.

Rio de Janeiro

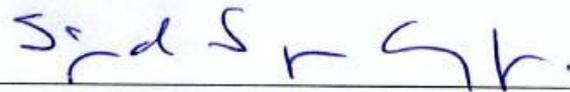
Março de 2014

DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE RECOBRIMENTOS DE CARBONO DO TIPO DIAMANTE SOBRE POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR

Jéssica Pereira dos Santos

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) 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.

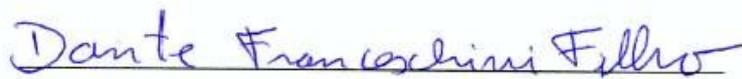
Examinada por:



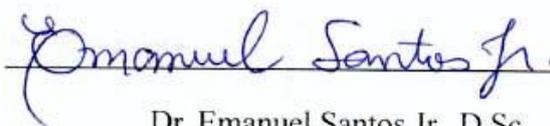
Prof. Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr., D.Sc.



Profa. Renata Antoun Simão, D.Sc.



Prof. Dante Ferreira Franceschini Filho, D.Sc.



Dr. Emanuel Santos Jr., D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2014

Santos, Jéssica Pereira dos

Deposição e caracterização de recobrimentos de carbono do tipo diamante sobre polietileno de ultra alto peso molecular/ Jéssica Pereira dos Santos. - Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

XIV, 93 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr.

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 86-93.

1. Recobrimentos de carbono tipo diamante. 2. Polietileno de ultra alto peso molecular. 3. Propriedades tribológicas. 4. Propriedades mecânicas. I. Carmargo Jr., Sérgio Álvaro de Souza. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

*Aos meus pais, Cristiane e Almir
e ao meu namorado, Wilton Kort-Kamp.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar à Deus pela saúde e força para lutar pelos meus objetivos.

Aos meus pais e avós por terem investido nos meus estudos, pela torcida, por apoiarem as minhas escolhas, pelo amor, pelo carinho, por tudo!

Ao meu amado Wilton, por seu amor, companheirismo, amizade, torcida, por ser o meu maior incentivador durante todos esses anos. Agradeço imensamente toda ajuda e apoio durante a graduação e mestrado. Se hoje sou física, mestre e uma pessoa mais sã, devo isso em grande parte a você, meu amor.

Ao professor Sérgio Camargo, pela confiança, pelas palavras de incentivo, paciência, compreensão nos momentos difíceis e por estar sempre disposto a sanar as minhas dúvidas. Agradeço pela fundamental orientação durante esse trabalho e pela contribuição para a minha formação profissional.

As Professoras, Renata Simão e Rossana Thiré por terem me recebido tão bem quando ingressei no mestrado. Pelos excelentes cursos ministrados que contribuíram tanto para a minha formação acadêmica.

Ao professor Marcelo Costa do Departamento de Física da PUC-RIO por ser tão solícito todas as vezes que precisei usar o Raman.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Recobrimentos Protetores, são eles: Sandra, Bruno, Ricardo, Rodriguinho, Patrícia, Nathália, Amal, Bonelli, Ésoly, Iveth, Emanuel, Mauro e Débora. Agradeço especialmente a Sandra por ter sido tão acolhedora comigo quando entrei no laboratório, pelos seu “meu bem, tudo dará certo”, pelos seus valiosos conselhos. Ao Bruno por todos os vácuos feitos e por me ajudar a ser menos ansiosa ignorando meus sms, mensagens no whatsapp e no celular. Brincadeiras à parte, agradeço pelos inúmeros favores prestados. Ao Emanuel por seus conselhos, disponibilidade em sanar as minhas dúvidas e pela ajuda com as nanoindentações. Ao Ricardo por sua boa vontade ímpar em ajudar, por se esforçar tanto para ser paciente comigo, por sua ajuda com o uso dos equipamentos, pelas discussões, por ouvir (ou fingir ouvir na maioria das vezes) os meus desabaços. Em suma, obrigada por sua fundamental ajuda nesse trabalho. Ao Rodrigão por toda ajuda e paciência com o uso do tribômetro no início desse trabalho. A Ésoly, Patrícia, Nathália, Amal, Rodriguinho, Bonelli, Débora, Iveth e Mauro agradeço pela torcida de sempre, pelo apoio nos momentos difíceis, pelas discussões valiosas, sejam sobre o trabalho ou sobre a vida.

Aos amigos e colegas da pós-graduação do PEMM da turma de 2008, em especial à Patrícia, Mari, Mariana, Marlon, Dani, Élber, Pedro, Paulo, Adolfo, Felipe, pela convivência, troca de conhecimento, favores prestados, conversas e etc. Agradeço muito a Mariana por ter levado os meus substrato para serem cortados no SENAC.

Aos meus amigos que a escola e a física me deram de presente: Bruna, Carla, Karícia, Tharsis, Maurício, Ana Bárbara, Pedro e José Hugo. Agradeço pela amizade e torcida de sempre, incentivo e pelos encontros sempre tão agradáveis.

Aos funcionários da METALMAT Marcus, Francisco, Paulo e Adriana por serem sempre tão solícitos em ajudar.

A Capes, FAPERJ e CNPq pelo apoio financeiro durante o mestrado.

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

DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE RECOBRIMENTOS DE CARBONO DO TIPO DIAMANTE SOBRE POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR

Jéssica Pereira dos Santos

Março/2014

Orientador: Sérgio Álvaro Camargo de Souza Jr.

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O presente trabalho visa depositar e caracterizar filmes de carbono amorfo com diferentes valores de potencial de auto polarização (*self bias*); espessura e composição de silício incorporado. Nesse trabalho os filmes foram depositados sobre o polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) utilizando a técnica de deposição química a vapor assistida por plasma com rádio frequência (rf-PACVD) e tem como principal objetivo reduzir o desgaste do material polimérico. As técnicas empregadas para caracterização dos filmes foram microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), perfilometria de contato e espectroscopia Raman. A técnica de nanoindentação instrumentada foi utilizada para obter o módulo de elasticidade e a dureza dos filmes. As propriedades tribológicas foram investigadas através de testes de desgaste utilizando um tribômetro UMT-2 no módulo esfera sobre disco (*ball on disk*). Os resultados obtidos mostraram que o aumento de silício em até 20% at. no filme melhora significativamente as propriedades mecânicas e aumenta a resistência ao desgaste do polietileno de ultra alto peso molecular. Portanto, esse é um filme promissor para a reduzir o desgaste do polímero em próteses ortopédicas.

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

DEPOSITION AND CHARACTERIZATION OF DIAMOND LIKE CARBON
COATINGS ON ULTRA HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE

Jéssica Pereira dos Santos

March/2014

Advisor: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr.

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The present work aims to deposit and characterize amorphous carbon films with different values of self-bias, thickness and composition of embedded silicon. The films were deposited on ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) using the technique of plasma enhanced chemical vapor deposition (RF - PECVD) and aims to reducing the wear of the polymeric material. The techniques employed to characterize the films were scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), contact profilometry and Raman spectroscopy. The nanoindentation technique was used to obtain the elastic modulus and hardness of the films. The tribological properties were investigated by wear tests using a UMT-2 tribometer. The results showed that the progressive increase of silicon significantly improves the mechanical properties and increases the wear resistance of UHMWPE and is a good alternative to reduce the wear of polymer in orthopedic prostheses.

ÍNDICE

i	LISTA DE FIGURAS	xi
ii	LISTA DE TABELAS	xiv
1	INTRODUÇÃO E OBJETIVO	1
2	TRIBOLOGIA	4
2.1	ATRITO.....	4
2.1.1	Leis de força para o atrito.....	5
2.1.2	O atrito do ponto de vista microcópico	6
2.1.3	Comportamento do coeficiente de atrito durante o ensaio	8
2.3	DESGASTE	9
2.4	EFEITO DA RUGOSIDADE SOBRE AS PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS	11
3	FILMES DE CARBONO AMORFO	13
3.1	O CARBONO E SEUS ALÓTROPOS.....	13
3.2	COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA DOS FILMES DE CARBONO AMORFO.....	15
3.3	TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DOS FILMES DE a-C:H.....	17
3.3.1	Técnica rf-PECVD	18
3.4	MECANISMOS DE FORMAÇÃO DOS FILMES a-C:H: SUBIMPLANTAÇÃO IÔNICA E CAMADA ADSORVIDA.....	19
3.5	PROPRIEDADES DOS FILMES DE DLC E APLICAÇÕES	22
3.5.1	Propriedades mecânicas	22
3.5.2	Propriedades tribológicas	23
3.6	FATORES PARA AUMENTAR A ADESÃO ENTRE FILME E SUBSTRATO..	25
3.6.1	Conceitos de adesão e tensão interna	25
3.6.2	Pré tratamento com plasma	25
3.6.3	Camadas intermediárias	26
3.6.4	Incorporação de elementos dopantes ao filme	27
3.6.4.1	Incorporação de Si nos filmes de a-C:H.....	27
3.7	RECOBRIMENTOS DE DLC SOBRE POLÍMERO	30
3.7.1	Polietileno de ultra alto peso molecular e aplicações.....	32
3.7.2	DLC sobre polietileno de ultra alto peso molecular.....	34

4 MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS	41
4.2 DEPOSIÇÃO DOS FILMES DE CARBONO AMORFO	41
4.3 PERFILOMETRIA POR CONTATO	43
4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	44
4.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	45
4.6 NANOIDENTAÇÃO INSTRUMENTADA	46
4.7 ENSAIOS TRIBOLÓGICOS	49
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
5.1 ESPESSURA E RUGOSIDADE MÉDIA DOS FILMES	53
5.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	56
5.3 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS.....	60
5.3.1 Coeficiente de atrito dinâmico	60
5.3.2 Avaliação do desgaste	70
5.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS	76
6 CONCLUSÃO.....	84
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

i. LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Variação da intensidade da força de atrito com a força aplicada.	5
Figura 2.2: Ilustração da interação entre as superfícies sólidas.....	6
Figura 2.3: Comportamento do coeficiente de atrito como função do tempo de ensaio: (a) curva S típica mostrando os estágios que o coeficiente de atrito pode atingir ao longo do tempo; (b) possíveis comportamentos do coeficiente de atrito.	9
Figura 2.4: Esquema do perfil de uma superfície e modo de obtenção da rugosidade média.	12
Figura 3.1: Diferentes alótropos do carbono.	14
Figura 3.2: Diagrama ternário dos materiais de carbono tipo diamante.....	16
Figura 3.3: Estrutura molecular do filme a-C:H proposto pelo modelo de aglomerados.	17
Figura 3.4: Esquema dos diferentes mecanismos associados ao crescimento de filmes de a-C:H.....	20
Figura 3.5: a- Esquema do processo de densificação; b-Esquema dos processos de subimplantação iônica direta e indireta.	21
Figura 3.6: a- teor de silício incorporado em função da fração de SiH ₄ na mistura gasosa com CH ₄	28
Figura 3.7: Relação da dureza vickers (GPa), a, e da tensão interna (GPa), b, com a concentração volumétrica de silano na mistura gasosa.	29
Figura 3.8: Comportamento do coeficiente de atrito e da taxa de desgaste para filmes de DLC-Si em relação a concentração de Si incorporado no filme.	30
Figura 3.9: Comportamento do coeficiente de atrito com o número de ciclos do ensaio ball on disk com e sem tratamento de plasma de Ar.....	31
Figura 3.10: Esquema dos componentes de uma prótese de quadril.	33
Figura 3.11: Perfil da trilha de desgaste para amostra de UHMWPE (preto) e para amostra recoberta com filmes de DLC.....	38
Figura 3.12: Comportamento do coeficiente de atrito durante o ensaio tribológico para filmes de DLC depositados sobre UHMWPE por diversas técnicas.	39
Figura 3.13: Curvas de nanoindentação para filmes de DLC depositados, por diferentes técnicas, sobre UHMWPE.....	39
Figura 4.1: Esquema de um sistema de deposição rf-PECVD.	42
Figura 4.2: Fluxograma das etapas do processo de deposição.	43
Figura 4.3: (a) Curva carregamento-descarregamento; (b) Esquema da geometria da superfície da amostra nas situações de carga máxima e após a retirada do indentedor. ...	48

Figura 4.4: Esquema do teste tribológico utilizando o módulo ball on disk.	50
Figura 5.1: Rugosidade média dos filmes produzidos.....	54
Figura 5.2: Imagens de microscopia eletrônica de varredura revelando a morfologia dos filmes de DLC sobre UHMWPE: a- filmes depositados à 600 V (ampliação de 300X); b- filmes depositados à 600 V (ampliação de 2000X); c- filmes depositados a -800 V (ampliação de 300X) e d- filmes depositados a -800 V (ampliação de 2000X)	55
Figura 5.3: Imagens de microscopia eletrônica de varredura revelando a morfologia dos filmes de DLC sobre UHMWPE: a- filmes da série C0; b- filmes da série C5; c- filmes da série C20. As imagens foram feitas com ampliação de 300X.	56
Figura 5.4: Espectro Raman dos seguintes filmes de carbono amorfo: a) filmes de carbono amorfo da série A600 (-600 V); b) filmes de carbono amorfo da série A800 (-800 V); c) filmes de carbono amorfo da série C0 (0% de Si); d) filmes de carbono amorfo da série C3 (3% de Si); e) filmes de carbono amorfo da série C5 (5% de Si); f) filmes de carbono amorfo da série C20 (20% de Si).....	58
Figura 5.5: (a) Posição do pico G para um comprimento de onda 514nm; (b) razão ID/IG como razão da porcentagem de H no filme.	60
Figura 5.6: Gráfico comparativo do comportamento do coeficiente de atrito em relação ao tempo de ensaio para o UHMWPE com carga constante de 3; 5 e 7 N.....	61
Figura 5.7: Comportamento do coeficiente de atrito durante o tempo de ensaio para os filmes da série A ₆₀₀ submetidos a 3, 5 e 7 N.....	63
Figura 5.8: Comportamento do coeficiente de atrito durante o tempo de ensaio para os filmes da série A ₈₀₀ submetidos a 3, 5 e 7 N.....	64
Figura 5.9: A- imagem de MEV (100X) feita nas esfera após os teste de desgaste para uma carga de 7 N usando o par aço inox 302/ amostras da série A ₆₀₀ . As figuras c e d são os espectros obtidos pelo EDS da região de desgaste (1) e da região da esfera que não houve desgaste (5), respectivamente.	65
Figura 5.10: As figuras a e b são imagens de MEV (100X) e o espectro obtido por EDS, respectivamente, na esfera após os teste de desgaste para uma carga de 7 N usando os filmes da série A ₈₀₀	65
Figura 5.11: Comportamento do coeficiente de atrito para uma carga de 5 N dos filmes das séries A _{600SA} (sem pré tratamento de Ar), A _{600_1} (com -600V de Ar) e A ₆₀₀ (com -200V de Ar).	66
Figura 5.12: As curvas a, b, c, e d representam, respectivamente, a evolução do coeficiente de atrito em relação ao tempo de ensaio para os filmes da série C ₀ , C ₃ , C ₅ e C ₂₀ para carregamento de 3, 5 e 7 N.	67

Figura 5.13: Estão representados a média do coeficiente de atrito para o substrato polimérico e para os filmes apresentados nesse trabalho para diferentes carregamentos, são eles: (a) 3 N; (b) 5 N e (c) 7 N.....	69
Figura 5.14: Valores da taxa de desgaste para o polímero UHMWPE e para as amostras recobertas com DLC.....	71
Figura 5.15: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (aumento de 100X) das trilhas e das esferas após o ensaio de 5 N para os filmes: a- trilha da série A ₈₀₀ ; b- trilha da série A ₈₀₀ ; c-esfera da série A ₆₀₀ ; d- esfera da série A ₆₀₀	72
Figura 5.16: Imagens de MEV (aumento de 100X) das trilhas e das esferas após o ensaio de 5 N para os filmes: a- trilha da série C ₀ ; b- esfera da série C ₀ ; c- trilha da série C ₃ ; d- esfera da série C ₃ ; e- trilha da serie C ₅ ; f- esfera da série C ₅ ; g- trilha da série C ₂₀ ; h- esfera da série C ₂₀	73
Figura 5.17: Perfil da trilha de desgaste para: (a) amostra de UHMWPE sem recobrimento e (b) amostra recoberta com filme de DLC da série C ₂₀ (20% de Si incorporado).	74
Figura 5.18: Espectro Raman das trilhas dos seguintes filmes: a) filmes de carbono amorfo da série C ₀ (0% de Si); b) filmes de carbono amorfo da série C ₃ (3% de Si); c) filmes de carbono amorfo da série C ₅ (5% de Si); d) filmes de carbono amorfo da série C ₂₀ (20% de Si).....	76
Figura 5.19: Curvas típicas de carga e descarga para: a) UHMWPE; b) filmes de carbono amorfo da série A ₆₀₀ (-600 V) e c) filmes de carbono amorfo da série A ₈₀₀ (-800 V)	77
Figura 5.20: Curvas típica de carga e descarga para: a) filmes de carbono amorfo da série C ₀ (0% de Si); b) filmes de carbono amorfo da série C ₃ (3% de Si); c) filmes de carbono amorfo da série C ₅ (5% de Si); d) filmes de carbono amorfo da série C ₂₀ (20% de Si)	78
Figura 5.21: Curvas de dureza e módulo de elasticidade versus profundidade de contato para: a) UHMWPE; b) filmes A ₆₀₀ ; c) filmes A ₈₀₀ ; d) filmes C ₀ ; e) filmes C ₃ ; f) filmes C ₅ ; g) filmes C ₂₀	79
Figura 5.22: Gráficos com os valores de: (a) nanodureza e (b) módulo de elasticidade para o UHMWPE e para o substrato recoberto com filmes de DLC	82

ii. LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Estão apresentados os valores de dureza, módulo de elasticidade, porcentagem de ligação sp^3 e de H no diamante, grafite e nos filmes a base de carbono.....	27
Tabela 4.1: Gases precursores, porcentagem de Si incorporado no filme, self bias aplicado e tempo de deposição dos filmes produzidos... ..	50
Tabela 5.1: Espessuras dos filmes de carbono amorfo obtidas por perfilometria de contato	53
Tabela 5.2: Estão dispostas as seguintes grandezas do espectro Raman dos filmes produzidos: a intensidade da banda D (I_D) e G (I_G) e a razão entre elas; a posição das bandas Ω_D e Ω_G e a largura meia altura das bandas Γ_D e Γ_G	59
Tabela 5.3: Na tabela estão dispostas as seguintes grandezas, referentes as trilhas de desgaste, do espectro Raman dos filmes produzidos: a intensidade da banda D (I_D) e G (I_G) e a razão entre elas; a posição das bandas Ω_D e Ω_G e a largura meia altura da bandas G (Γ_G) e D (Γ_D)	75

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVO

Nas últimas décadas, cresceu o número de pacientes submetidos à artroplastia, na qual se utiliza implantes artificiais que substituem parcialmente ou totalmente as articulações, sendo os implantes mais comuns os de joelhos e os de quadril. A artroplastia de quadril é a mais recorrente, sendo realizada cerca de 600 mil cirurgias na Europa e uma faixa de 300 mil procedimentos nos Estados Unidos [1].

Foi observado que durante os dez primeiros anos de uso o desempenho da prótese era satisfatório, conferindo uma boa qualidade de vida aos pacientes. Entretanto, considerando que uma quantidade significativa dessas próteses são implantados em pacientes com menos de cinquenta anos e que atualmente houve um aumento na expectativa de vida da população, há um grande interesse em aumentar a durabilidade dessas próteses em pelo menos vinte anos, evitando dessa forma submeter o paciente a muitas cirurgias de revisão. Essencialmente, existem três fatores que limitam a durabilidade dessas próteses, são eles: (a) uma baixa resistência ao desgaste dos materiais que o compõe, (b) um afrouxamento da prótese causada pelo acúmulo de partículas de desgaste em torno da prótese ou (c) devido a uma falha na fixação da prótese no paciente [1].

As próteses de quadril são formadas pelos seguintes elementos: um acetábulo (soquete), uma cabeça femoral e uma haste femoral. O polietileno de ultra-alto peso molecular (*ultra-high molecular weight polyethylene* - UHMWPE) é o material mais usado, nas últimas décadas, como acetábulo. Embora o UHMWPE possua propriedades boas para esse tipo de aplicação, o desgaste prematuro do polímero é um ponto negativo para o uso desse material. Atualmente a liberação de partículas de polímero e o acúmulo da mesma em torno da prótese (que podem levar ao processo de reabsorção óssea) é considerada pela classe médica como o principal fator que limita a durabilidade das próteses de articulação [1]. Para contornar tal quadro, cresce o número de trabalhos científicos com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas e tribológicas das próteses de articulação, sendo o DLC (*Diamond-Like carbon*) um material bastante promissor para tal finalidade [2,3].

Diamond-Like Carbon (DLC) é o nome atribuído para descrever uma variedade de filmes de carbono amorfo, de natureza metaestável e dependendo da concentração de H na sua composição e da razão relativa entre as hibridizações sp^2/sp^3 do carbono, podem

ter propriedades semelhantes às do diamante tais como: alta dureza; baixo coeficiente de atrito; resistência à corrosão e ao desgaste; inércia química. Além disso, os mesmos são biocompatíveis e hemocompatíveis [4,5]. Esses recobrimentos podem ser depositados por uma grande variedade de técnicas de deposição, onde se inclui tanto técnicas do tipo PVD (*Physical Vapor Deposition*) quanto do tipo CVD (*Chemical Vapor Deposition*). Na classe de técnicas CVD, destaca-se a deposição química em fase vapor assistida por plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition – PECVD), [6].

Nas últimas décadas, resultados da literatura mostram que os filmes de DLC depositados sobre os componentes metálicos das próteses de articulação proporcionam um menor coeficiente de atrito e maior resistência ao desgaste as mesmas. Contudo, foi observado que as próteses ortopédicas recobertas por DLC lançadas no mercado, embora tenham um bom desempenho nos primeiros anos de uso, após os mesmos, apresentam uma alta taxa de desgaste do UHMWPE e uma posterior falha da mesma [4]. Para reverter essa situação, recentemente há trabalhos onde os filmes de DLC são depositados diretamente no UHMWPE, utilizando as seguintes técnicas de deposição: arco catódico [7-9]; deposição assistida por feixe de íons (IBAD) [9]; *Magnetron sputtering* [9]; *Plasma source ion implantation*, PSII [10] e a técnica de PECVD [8, 9, 11-18]. Onde a técnica PECVD é a mais recomendado nesse caso, pois devido à baixa temperatura durante a deposição, a probabilidade do substrato polimérico sofrer alguma degradação, o que afetaria a sua estrutura e propriedades, é muito pequena [19].

Embora haja poucos trabalhos na literatura sobre o assunto, os existentes até então, mostram que o DLC depositado no polietileno de ultra-alto peso molecular é bastante promissor para reduzir o desgaste das próteses totais de quadril [16]. Além disso, esses filmes concedem uma maior dureza ao polietileno, tornando-o mais resistente ao risco [15]. Foi observado também, que filmes de DLC sobre o UHMWPE é bastante promissor para a redução da adesão de bactérias (*S. aureus* e *S. epidermidis*) na prótese. Tal fato, pode minimizar a infecção do paciente após o procedimento cirúrgico, e conseqüentemente reduz de forma significativa a necessidade de cirurgias de revisão para a troca da prótese [18].

Para aumentar a adesão entre os filmes de DLC e o UHMWPE, algumas alternativas podem ser empregadas, tais como: uma limpeza superficial do substrato utilizando ultrassom; pré- tratamento de Ar, H₂, N₂ e O₂, que além de promover uma limpeza superficial, criam sítios ativos na superfície do substrato [12, 20]; a adição de

elementos como Si, Ti, W na composição dos filmes de DLC sobre policarbonato [21]; depositar uma camada intermediária, como por exemplo de Si, entre o filme e o substrato metálico [22].

Portanto, o objetivo desse trabalho é depositar filmes de carbono amorfo, com diferentes valores de potencial de auto polarização (*self bias*); espessura e composição (serão depositados filmes a: C:H e a:C:H-Si), sobre os substratos de polietileno de ultra-alto peso molecular utilizando a técnica rf-PECVD, visando a redução do desgaste do polímero. Através de uma caracterização físico-química e das propriedades mecânicas e tribológicas das amostras, almeja-se encontrar a configuração de filme de DLC mais promissora para reduzir o desgaste do polietileno de ultra alto peso molecular.

Espera-se que com esse trabalho seja possível fornecer mais resultados para essa linha de pesquisa, de modo a orientar futuros trabalhos na área de recobrimentos de carbono amorfo em biomateriais, sobretudo em próteses ortopédicas, onde é esperado que os materiais que as constituem tenham boas propriedades mecânicas e tribológicas.

2 TRIBOLOGIA

A Tribologia consiste na ciência que estuda o atrito, o desgaste e a lubrificação entre superfícies em movimento relativo. O termo tribologia, que vem do grego Τριβο (Tribo - esfregar) e Λογος (Logos - estudo), foi utilizado pela primeira vez em um resumo feito por H. Peter Jost (1966) para o comitê inglês de ciência e tecnologia no qual foi descrito os impactos que a aplicação dos conhecimentos de tribologia acarretaria para economia [23]. Este estudo é considerado como o marco da criação da tribologia.

Os efeitos tribológicos, devido à interação das superfícies em contato, é um fenômeno bastante complexo que envolve simultaneamente processos de desgaste, atrito e mecanismos de deformação em diferentes escalas e de diversos tipos. Para compreender o processo tribológico é necessário uma análise isolado dos efeitos mecânicos em escala macro e micro; efeitos químicos e analisar se houve transferência de material ou formação de terceiro corpo [24]. Será feita uma breve discussão nas próximas seções de alguns processos importantes para o estudo das propriedades tribológicas das superfícies em contato.

2.1 Atrito

A força de atrito é definida como a componente horizontal da força de contato entre duas superfícies. Ela é sempre tangencial à superfície e tem direção oposta à tendência do movimento de um corpo em relação ao outro. O atrito pode ser observado nas mais variadas situações. Ora ele é desejável, como no simples movimento de caminhar e de dirigir (caso não houvesse o atrito iríamos escorregar e os veículos poderiam derrapar), nos pisos antiderrapantes, ou quando queremos desgastar algum material, lixando ou polindo; também é desejável em freios e embreagens. Mas, em muitas aplicações tecnológicas deseja-se evitá-lo a fim de reduzir o desgaste do material e a dissipação de energia, e/ou quebra de ligação entre moléculas, [25-26].

O atrito é um fenômeno extremamente complexo, pois ele depende de várias condições das superfícies em contato, como por exemplo: do grau de polimento, da presença ou não de lubrificantes, da oxidação das superfícies, da sua rugosidade, entre outros parâmetros [25]. Dessa forma, percebe-se que o coeficiente de atrito não é uma propriedade intrínseca do material. Portanto, para um mesmo material é possível obter vários valores para o coeficiente de atrito. O força de atrito pode ser quantificada pelas

“leis de força” para o atrito que foi formulado por Amontons e Coulomb e serão discutidas a seguir.

2.1.1 Leis de força para o atrito

Considera-se inicialmente em repouso um bloco de massa m sobre uma superfície horizontal e aplica-se sobre o bloco uma força \mathbf{F} .

Numa configuração de equilíbrio, a força peso (\mathbf{P}) se equilibra com a reação normal (\mathbf{N}) de contato do plano, ou seja: $|\mathbf{N}| = |\mathbf{P}|$. E a força de atrito (\mathbf{F}_{at}) se equilibra com \mathbf{F} ($\mathbf{F}_{at} = -\mathbf{F}$), desde que $|\mathbf{F}| < |\mathbf{F}_{atMax}|$ (força de atrito máxima).

As “leis de atrito” são descritas abaixo:

I) Quando o módulo da força $|\mathbf{F}|$ atinge o valor da força de atrito máxima ($|\mathbf{F}_{atMax}|$) o bloco começará a se movimentar e a intensidade da força será proporcional ao módulo da força normal (\mathbf{N}) de contato entre as duas superfícies, ou seja:

$$\mathbf{F}_{atMax} = \mu_e \mathbf{N} \quad (1)$$

onde μ_e corresponde ao coeficiente de atrito estático e depende da natureza das duas superfícies que estão em contato.

II) O módulo da força de atrito máxima não varia com a área de contato. Caso o bloco da figura 2.3 fosse colocado em cima de uma área menor, as forças $|\mathbf{P}|$ e $|\mathbf{N}|$ não iriam se alterar, conseqüentemente $|\mathbf{F}_{atMax}|$ também não.

III) À medida que o bloco começa a deslizar há uma redução na força de atrito e essa pode ser equilibrada por uma força $|\mathbf{F}|$ de menor intensidade, de modo que aplicando segunda lei de Newton e supondo que o bloco se mova com velocidade constante, podemos escrever:

$$|\mathbf{F}| = |\mathbf{F}_c| = \mu_c |\mathbf{N}| \quad (2)$$

onde \mathbf{F}_c é a força de atrito cinético e μ_c o coeficiente de atrito cinético.

Foi verificado experimentalmente que μ_c é aproximadamente independente da velocidade instantânea relativa entre as superfícies, supondo valores baixos de velocidade.

No gráfico abaixo, figura 2.1, observamos o comportamento da força de atrito como função da força aplicada sobre bloco. Note que para valores de $|\mathbf{F}|$ menores que a força de atrito estático máxima temos um comportamento linear. Entretanto, para o caso

no qual a força aplicada é maior que $|\mathbf{F}_{atMax}|$, observa-se uma redução da força de atrito até atingir um valor constante $|\mathbf{F}_c| < |\mathbf{F}_{atMax}|$.

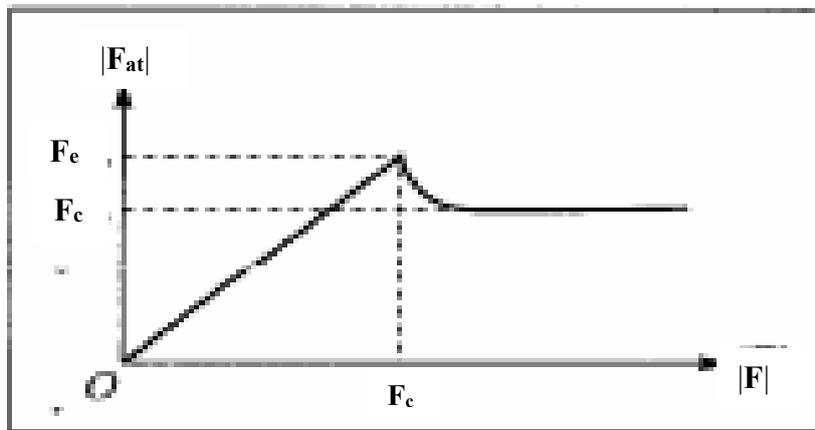


Figura 2.1: Variação da intensidade da força de atrito com a força aplicada. Adaptado da referência [26].

2.1.2 O atrito do ponto de vista microscópico

Para explicar o atrito entre duas superfícies em movimento relativo, no ponto de vista microscópico, foi proposto em 1954 por Bowden e Tabor o fenômeno de adesão entre duas superfícies sólidas metálicas, sendo esse o modelo o mais aceito para explicar o coeficiente de atrito entre essas superfícies. Segundo os autores, essas regiões de interação entre as superfícies são oriundas do contato entre as asperezas das mesmas [25]. Nessas regiões de contato, criam-se pontos de aderência (ou micro soldas) e o atrito resultaria na necessidade de “quebrar” essas soldas. O caráter dissipativo do atrito provém desse processo de ruptura de “soldas”, pois à medida que as superfícies deslizam uma em relação à outra há uma geração de excitações locais e consequentemente dissipação de energia mecânica que é convertida em forma de calor (é comum notar um aquecimento nas superfícies em contato).

Esse modelo também define a área real de contato entre as superfícies. Do ponto de vista microscópico, quando duas superfícies estão em contato as forças que originam o atrito são forças interatômicas, do tipo Van de Waals. Nem todas as regiões das superfícies estarão em contato, em geral, isso ocorre quando os átomos estão suficientemente próximos ($r \sim 10^{-10}$ m) havendo assim uma força de atração muito intensa entre os átomos dessas superfícies. A soma dessas regiões define uma área real de contato

(A_R), que é menor que a área aparente (A_a), que consiste na área geométrica da superfície [25].

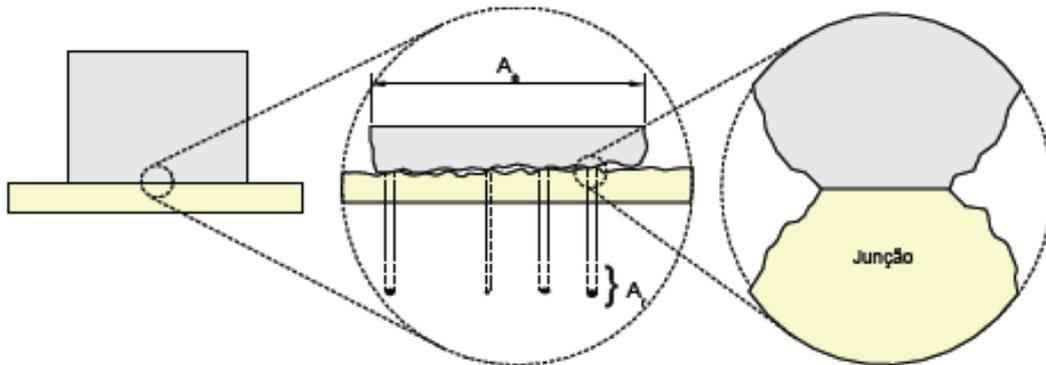


Figura 2.2: Interação entre as superfícies sólidas.

Tal como foi proposto por Bowden e Tabor, em 1954, a força de atrito (F_{at}) pode ser dividida em duas componentes, uma que é a força de adesão (F_A), devido à adesão entre duas superfícies, e a força necessária para fornecer a energia de deformação, F_D , [25].

$$F_{at} = F_A + F_D \quad (3)$$

Consequentemente o coeficiente de atrito será: $\mu = \mu_A + \mu_D$.

No entanto, o modelo da adesão possui algumas limitações. A deformação local e a magnitude do atrito é influenciada pelas propriedades físicas e químicas das superfícies interagentes, da tensão, temperatura, entre outros. Nesse modelo também não se leva em consideração o efeito da rugosidade da superfície do material no valor do coeficiente de atrito [25].

No caso das próteses ortopédicas metal/UHMWPE, valores baixos para o coeficiente de atrito ($\sim 0,1$) são importantes para o bom funcionamento das próteses de articulação. O aumento do coeficiente de atrito, não só pode acarretar no aumento das partículas produzidas pelo desgaste das próteses e danos na superfície do material, mas também pode acarretar na perda de tecido ósseo, resultando no afrouxamento da prótese (BHUSHAN, B.,2001). Contudo, para avaliar completamente as propriedades tribológicas de um material, além do coeficiente de atrito, é importante quantificar o desgaste durante o seu deslizamento sobre uma superfície.

2.1.3 Comportamento do coeficiente de atrito durante o ensaio

Durante o ensaio, alterações nas condições das superfícies em contato afetam o comportamento do coeficiente de atrito. Essencialmente, é possível observar quatro estágios em uma curva que se assemelha a letra S, figura 2.3 a. O presença de cada estágio, dependerá do tipo de material em contato e das condições do ensaio.

O primeiro estágio é denominado período “run in”. Nesse estágio, pode ocorrer redução nas asperezas; algum camada (filme de transferência, óxidos, hidretos) pode ser formada ou até mesmo pode ocorrer uma mudança estrutural nas superfícies deslizantes. Esses processos podem contribuir para um aumento ou uma redução no valor do coeficiente de atrito, como mostra a figura 2.3- a. Após a primeira estabilização no valor do coeficiente de atrito (*steady state #1*), o aumento da rugosidade superficial, assim como a transferência do filme para o contra corpo e a formação de detritos, podem aumentar o valor do coeficiente de atrito (*transition period*), até que o mesmo alcance novamente o estado estacionário (*steady state #2*), [25].

A figura 2.3- b mostra diferentes comportamentos para o coeficiente de atrito durante o deslizamento. Na curva (I), nota-se um aumento no coeficiente de atrito no estágio “run in”, o mesmo permanece constante durante um determinado tempo (primeiro patamar). Posteriormente, o coeficiente de atrito volta a aumentar lentamente até atingir novamente o estado estacionário (segundo patamar). Esse aumento está associado a um possível aumento da rugosidade superficial e na formação de partículas de desgaste, [25].

Na curva (II) o coeficiente de atrito apresenta um comportamento similar ao (I), porém aumenta mais rapidamente até atingir um valor máximo, voltando a cair posteriormente. Esse pico de coeficiente de atrito está associado a transferência de material do corpo para o contra corpo, processo típico do desgaste adesivo. Um possível amaciamento das superfícies em contato pode justificar a posterior queda no coeficiente de atrito [25].

É importante salientar que o comportamento do coeficiente de atrito dependerá dos tipos de materiais envolvidos nos testes, assim como condições (carga, velocidade, humidade, entre outros) que os ensaios serão realizado.

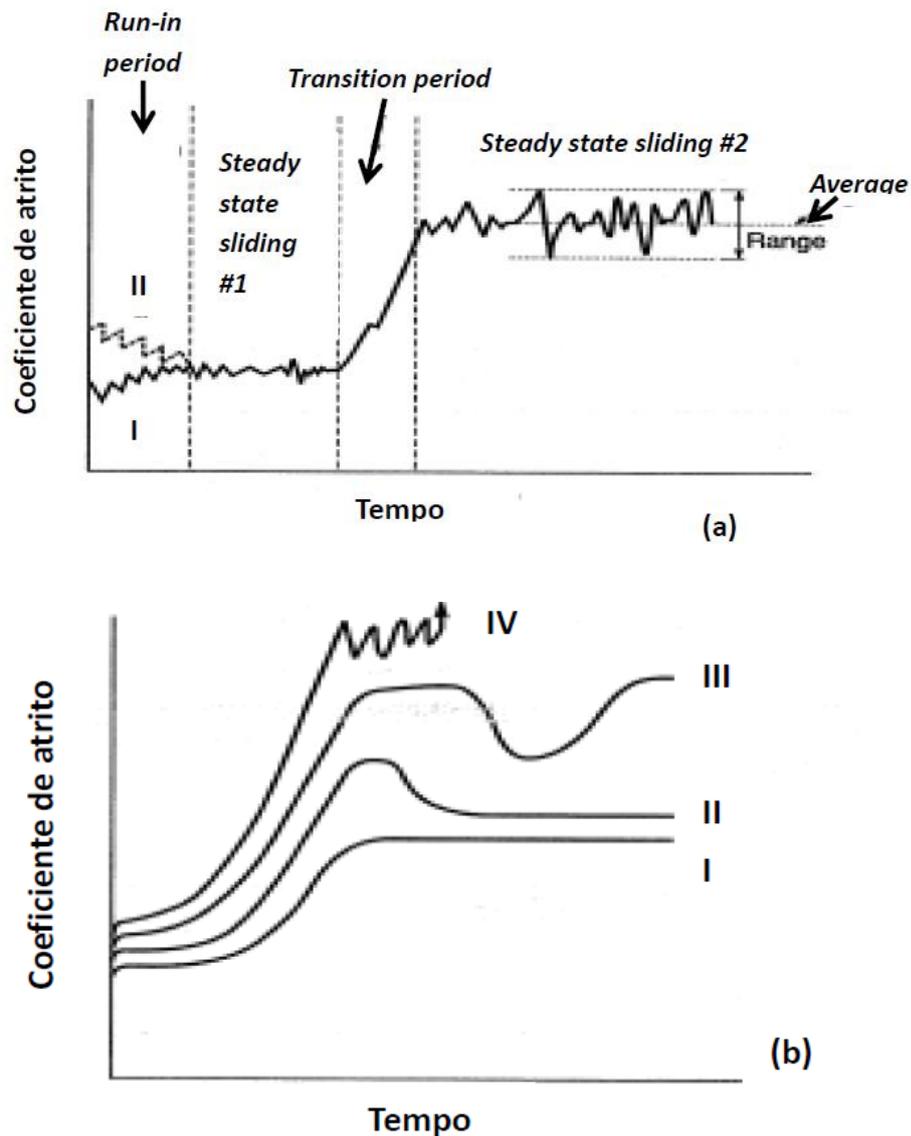


Figura 2.3: Comportamento do coeficiente de atrito como função do tempo de ensaio: (a) curva S típica mostrando os estágios que o coeficiente de atrito pode atingir ao longo do tempo; (b) possíveis comportamentos do coeficiente de atrito. Adaptado da referência [25].

2.2 Desgaste

Segundo a Organização para Cooperação Econômica e Desenvolvimento (*OECD -Organisation for Economic Co-operation and Development*) da ONU, desgaste pode ser definido como:

“Um dano progressivo que envolve a perda de material, perda a qual ocorre na superfície de um componente como resultado de um movimento relativo a um componente adjacente.”

O desgaste do material é indesejável em várias aplicações tecnológicas, uma vez que o mesmo acarreta em um prejuízo econômico além de comprometer o bom funcionamento dos equipamentos. Estatísticas mostram que nos países desenvolvidos 1 a 5% do produto interno bruto é gasto direta ou indiretamente pela ação destruidora do desgaste [28]. Tem sido ressaltada a necessidade e a importância de mais estudos fundamentais para compreender melhor o processo de desgaste. Entretanto, é importante ressaltar que evitar o processo de desgaste é praticamente impossível, mas espera-se que através de uma melhor compreensão do mesmo seja possível minimizá-lo.

Assim como o atrito, trata-se de um processo bastante complexo. Será descrito a seguir alguns mecanismos que podem levar ao processo de desgaste do material. Esses mecanismos podem ocorrer de forma independente ou simultaneamente e serão apresentados a seguir:

- **Abrasivo:** Esse mecanismo de desgaste, consiste na liberação de parte do material devido à ação de partículas duras ou por partículas de terceiro corpo (como partículas provenientes de cimento cirúrgicos, partículas ósseas e partículas oriundas do desgaste adesivo), [28].
- **Adesivo:** Em geral, esse tipo de desgaste ocorre quando duas superfícies possuem certa afinidade química e propriedades semelhantes, de modo que haja adesão entre as mesmas [28]. Nesse caso, quando as superfícies dos materiais entram em contato, ocorrem junções entre as asperezas das mesmas que podem ser tão intensas, que durante o processo de deslizamento parte de um dos materiais, em geral o de menor resistência mecânica, é transferido para a superfície do outro e nesse processo ocorre a liberação de partículas provenientes desse desgaste.
- **Fadiga:** Nesse processo parte do material é removido quando se submete o mesmo a um carregamento cíclico;
- **Erosivo:** Nesse caso, devido ao movimento relativo de uma superfície sólida em contato com fluidos que contém partículas sólidas na sua composição, pode ocorrer perda do material da superfície sólida.
- **Corrosivo:** Como consequência de reações químicas ou eletroquímicas o material pode sofrer desgaste devido à oxidação do mesmo.

O coeficiente de atrito nem sempre apresenta uma relação proporcional com o desgaste, em outras palavras, não necessariamente um aumento no valor do coeficiente de atrito do sistema resultará em um desgaste mais expressivo da superfície. Essa relação

dependerá do mecanismo de desgaste com maior predominância no sistema. Por exemplo, para o desgaste adesivo, um aumento no coeficiente de atrito pode gerar um aumento do desgaste, uma vez que esse mecanismo provém da quebras das asperezas em contato [28].

Em contrapartida, no desgaste abrasivo essas duas grandezas são inversamente proporcionais. A presença de partículas de terceiro corpo pode levar a uma redução no contato entre as asperezas das superfícies o que pode ocasionar uma redução no valor do coeficiente de atrito. Entretanto, a pressão e o deslizamento de partículas duras (muitas vezes provenientes do desgaste adesivo) sobre uma superfície mais macia pode provocar riscos (na direção do deslizamento), sulcos e remoção do material [28]. Essa relação de coeficiente de atrito e o desgaste abrasivo foi reportado por PUÉRTOLAS *et al.* [16], onde filmes de DLC foram depositados sobre substrato de polietileno de ultra alto peso molecular.

2.3 Efeito da rugosidade sobre as propriedades tribológicas

Define-se como rugosidade, uma séria de irregularidades (na escala micro e nanométrica) encontradas na superfície do material, que é caracterizada por asperezas (máximos locais) e vales (mínimos locais). O perfil de uma superfície está esquematicamente mostrado na figura 2.4. Há uma série de maneiras de quantificar a rugosidade da superfície, sendo a rugosidade média (R_a) a mais comum e a que será usada nesse trabalho.

A rugosidade média representa o módulo da média aritmética das alturas, das asperezas e vales da superfície em relação a uma linha média (ou linha de referência), [25]. Matematicamente pode-se escrever R_a , como:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |z| dx \quad (4)$$

onde L é a distância percorrida pela ponta do perfilômetro; z é distância das dos vales e picos da superfície do material à linha média.

A rugosidade da superfície afeta os mecanismos de desgaste e o coeficiente de atrito. À medida que a rugosidade crítica da superfície é alcançada, tanto o coeficiente de atrito quanto o desgaste material podem ser aumentados. Logo é muito importante que a superfície do material esteja polida de forma adequada.

Para uma faixa de rugosidade muito alta (a partir de $1,25 \mu\text{m}$), o coeficiente de atrito tende a aumentar, pois a rugosidade pode favorecer o aparecimento de vários pontos de aderência, dificultando assim o deslizamento de uma superfície sobre a outra. Tal fato, acarreta na remoção do filme, expondo o substrato a possíveis injúrias. Entretanto, para superfícies mais lisas, o aumento da área real de contato entre o filme e a esfera (contra corpo) gera uma redução na tensão de contato e pode promover uma melhor distribuição da carga. Dessa forma, a ocorrência de um desgaste prematura em uma determinada região de contato pode ser reduzida [25, 28].

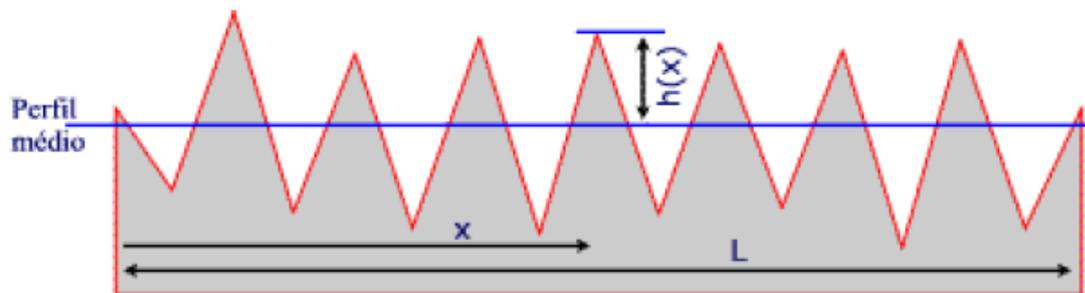


Figura 2.4: Perfil de uma superfície e modo de obtenção da rugosidade média, [29].

3 FILMES DE CARBONO AMORFO

A partir da década de 80, em paralelo com o avanço das técnicas de deposição, os filmes de carbono amorfo do tipo diamante (*diamond like carbon* - DLC) passaram a apresentar interesse dos pesquisadores pela grande variedade de propriedades, tais como: baixo coeficiente de atrito e desgaste, alta dureza, inércia química, hemocompatibilidade e biocompatibilidade quando em contato com meios biológicos, entre outras propriedades [30, 31]. Devido a essas excelentes propriedades, os filmes de DLC apresentam uma grande variedade de aplicações que vão desde o setor automobilístico, como recobrimentos em partes deslizantes de dispositivos automotivos [32], até no seu uso como recobrimentos em biomateriais [33].

3.1 O carbono e seus alótropos

O carbono é o sexto elemento mais abundante da natureza e está presente em cerca de 94% das substâncias conhecidas. Ao se ligar com um átomo de carbono vizinho, o carbono pode sofrer o processo de hibridização, que consiste basicamente, na excitação dos elétrons dos orbitais 2s para os orbitais 2p não ocupados. Tal processo pode ocorrer de três formas diferentes acarretando na formação dos seguintes orbitais híbridos: sp^1 , sp^2 e sp^3 , onde cada um apresenta uma geometria molecular distinta [30]. Como consequência desses processos de hibridização, pode-se destacar uma das principais características do carbono que é a capacidade do mesmo possuir alótropos [34].

O processo de alotropia consiste na capacidade de um elemento químico formar substâncias simples distintas. No caso do C, seus átomos podem estar ligados de formas distintas, e essas modificações estruturais, proporcionam diferentes propriedades e estruturas aos seus alótropos. Dentre os alótropos do carbono, encontram-se o diamante, o grafite, o fulereno e os nanotubos de carbono, figura 3.1, [6].

Na estrutura do diamante, os 4 elétrons da última camada do carbono se encontram no orbital sp^3 , ocorrendo a formação de 4 orbitais híbridos. Nos mesmos, cada átomo de carbono liga-se ao seu vizinho por uma ligação química forte, do tipo covalente σ (sigma), formando sólidos tridimensionais rígidos e isotrópicos, em um arranjo tetraédrico. O diamante possui a mais alta densidade atômica ($3,51 \text{ g/cm}^3$), módulo elástico (entre 910 à 1250 GPa) e dureza (entre 60 GPa à 100 GPa) dentre os materiais conhecidos. Outras propriedades do diamante é a sua alta resistividade elétrica (10^{16}

$\Omega.cm$), sendo considerado assim um excelente isolante térmico; possui um baixo coeficiente de atrito (podendo atingir valores de coeficiente de atrito de até 0,05); boa resistência ao desgaste; alto valor de gap ótico (5,5 eV), entre outras propriedades [6, 30].

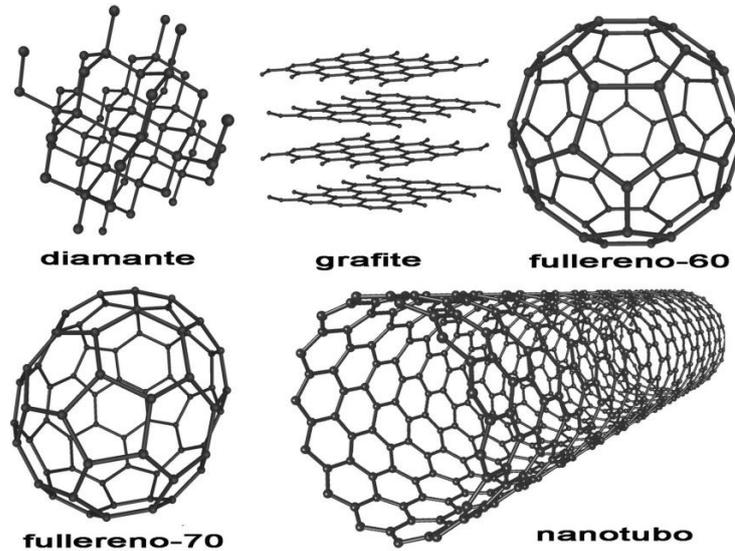


Figura 3.1: Diferentes alótropos do carbono. Adaptado da referência [6].

O grafite também é um dos alótropos do carbono. No seu caso, os 3 elétrons da última camada estão em uma configuração tetraédrica no orbital sp^2 , onde a ligação C-C é forte, do tipo ligação covalente σ . Nesse caso, um orbital p permanece inalterado, sendo o mesmo perpendicular ao plano dos orbitais híbridos. Nesse orbital, os átomos de carbono irão se ligar por ligações covalentes do tipo π na direção dos orbitais sp^2 . O grafite é um elemento formado por várias lamelas (camadas planares) constituídas de carbonos com hibridização, onde as lamelas (distância entre elas de 3,35Å) interagem por uma ligação mais fraca do tipo *Van der Waals*. Por serem ligadas por uma interação fraca, as lamelas podem deslizar facilmente umas sobre as outras e, devido a isso, ao deslizar em outra superfície, pode-se obter baixos valores de coeficiente de atrito. Devido a isso o grafite é utilizado como lubrificante sólido [25].

Devido aos avanços da tecnologia, foram sintetizadas formas alotrópicas do carbono, como é o caso dos nanotubos de carbono e do fulereno. Há também outros alótropos do carbono que não apresentam uma periodicidade na sua estrutura atômica, em outras palavras, são materiais amorfos. Como veremos a seguir, há uma série de estruturas de carbono amorfo (a-C), essas que podem apresentar estrutura e propriedades semelhantes a do diamante. E dependendo da concentração de H e da razão relativa de hibridizações sp^2 e sp^3 na sua composição esses materiais amorfos são chamados de DLC (*Diamond like carbon*), [6].

3.2 Composição e estrutura dos filmes de carbono amorfo

Como já mencionado anteriormente, o diamante possui excelentes propriedades para aplicações tecnológicas. Entretanto, o mesmo não é encontrado em grande escala na natureza, por não ser estável nas condições ambientais. Como consequência disso, surgiu o grande interesse da comunidade científica em sintetizá-lo. A partir de pesquisas nessa área, surgiu uma nova classe de materiais conhecidos como filmes de carbono amorfo do tipo diamante (“diamond-like carbon”, DLC). Os mesmos foram confeccionados pela primeira vez por Schmellenmeier em 1953, [35].

Diamond-like carbon é o nome utilizado para descrever uma variedade de filmes de carbono amorfo, de natureza metaestável. A estrutura e as propriedades semelhantes a do diamante são determinadas pela presença de H e pela razão relativa das duas hibridizações sp^2 e sp^3 (quanto maior a quantidade desse tipo de hibridização, mais semelhante ao diamante) do carbono, sendo a hibridização sp^1 negligenciável [30].

Como proposto pela primeira vez por JACOB em 1993, [36], a larga faixa de filmes com propriedade de DLC é apresentada em um diagrama de fase ternário representado na figura 3.2. O carbono amorfo com predominância de hibridização sp^2 se encontra na parte mais baixa à esquerda, ao passo que os filmes com um teor elevado de H estão à direita do diagrama. No vértice inferior à direita do triângulo, a fração de hidrogênio é tão alta que não há formação de filmes, somente de moléculas. Mais acima, nota-se a formação de polímeros de hidrocarbonetos, tais como: o polietileno $(CH_2)_n$ e o poliacetileno $(CH)_n$, que possuem cerca de 70% de hibridização sp^3 e mais de 40 % at de hidrogênio. Os filmes a-C:H apresentam predominância de hibridização sp^2 e com uma concentração intermediária de H (20-40%), [30,37].

Acima do a:C:H está o ta-C:H (*Hydrogenated tetrahedral amorphous*) que são filmes com um alto percentual de hibridização sp^3 (aproximadamente 70%) e baixo teor de hidrogênio na sua composição (25-30%). O vértice superior do diagrama corresponde a configuração do diamante. No lado esquerdo a esse vértice, estão dispostos os filmes não hydrogenados que podem ser classificados com uma predominância maior (ou menor) de hibridização sp^3 , sendo o ta-C o que possui maior porcentagem de hibridização sp^3 , cerca de 85%, [38]. No vértice esquerdo do diagrama, estão os filmes de carbono amorfo (a:C). Esses filmes apresentam uma estrutura desordenada de grafite, com uma

quantidade menor de hidrogênio (menos que 20% at) e predominância de hibridização sp^2 [30].

Os filmes de DLC podem ser dopados com elementos metálicos, nesse caso são denominados de a-C:H:Me, onde Me = W, Ti, Ag, entre outros, [31]. Quando são incorporados elementos não metálicos na sua estrutura, os filmes são chamados de a-C:H:X, onde X pode ser: silício [21], flúor [39], nitrogênio [40], entre outros. A incorporação desses elementos nos filmes de DLC é possível alterar algumas propriedades dos filmes, tais como: dureza, módulo de elasticidade, tensão interna, entre outras [41].

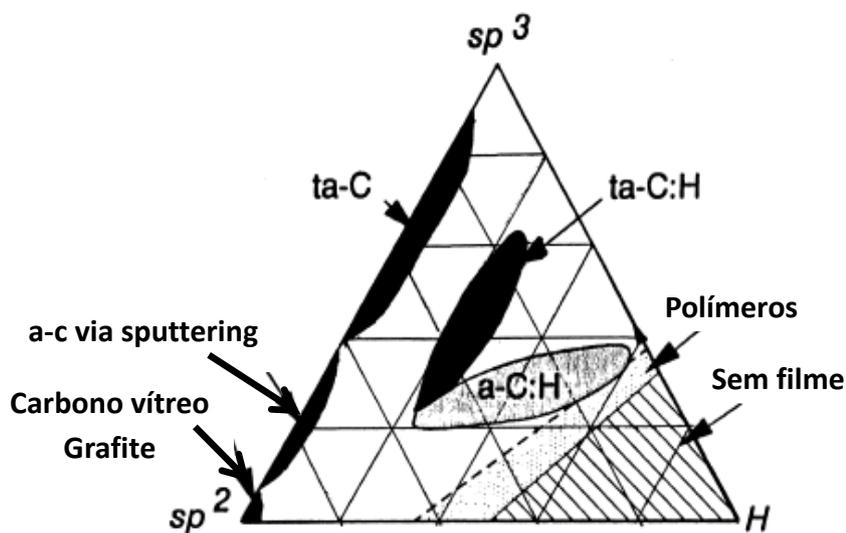


Figura 3.2: Diagrama ternário dos materiais de carbono tipo diamante. Adaptada da referência [36].

Com o desenvolvimento de novas técnicas de deposição, especialmente técnicas do tipo PVD (*Physical Vapor Deposition*) e CVD (*Chemical Vapor Deposition*), tornou-se possível a produção dos mais variados tipos de recobrimentos de carbono amorfo [6]. A escolha da técnica de deposição e combinação dos parâmetros adequados durante a confecção dos filmes, controlam o percentual de H e a razão entre o número de átomos de carbono com hibridização sp^3 e sp^2 , respectivamente. Assim torna-se possível confeccionar filmes com propriedades atraentes para o tipo de aplicação desejada.

ROBERTSON *et al.* [42], propôs um modelo para explicar a estrutura molecular dos filmes de a-C:H. Esse modelo é chamado de modelo de aglomerados (“clusters”) e descreve a estrutura do a-C:H como sendo uma matriz de átomos de C com hibridização sp^3 , ligados a *cluster* gráfiticos com hibridização sp^2 , anéis aromáticos distorcidos e

grafíticos, formando assim uma rede interconectada de carbono como mostrado na figura 3.3, [6].

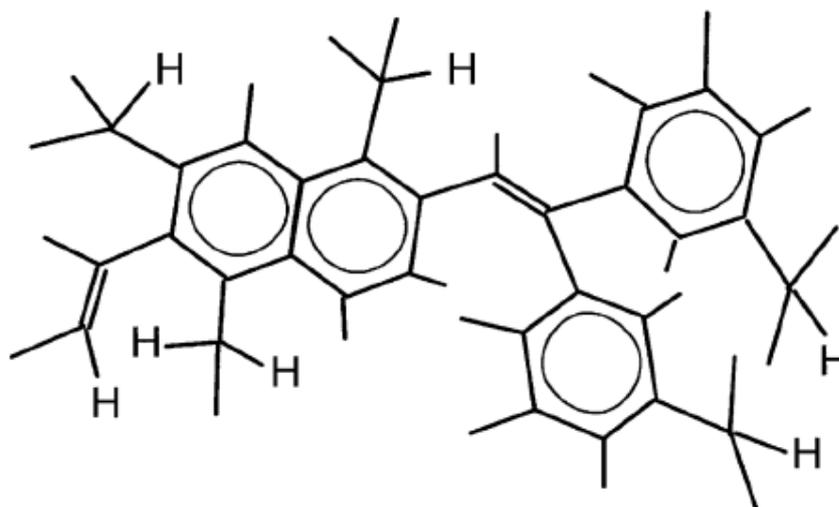


Figura 3.3– Estrutura molecular do filme a-C:H proposto pelo modelo de aglomerados. Adaptada da referência [6].

3.3 Técnicas de deposição dos filmes de a-C:H

Uma grande variedade de técnicas de deposição de filmes de carbono amorfo, do tipo PVD e CVD vem sendo encontrados na literatura. Dentre as técnicas do tipo PVD, pode-se destacar as seguintes técnicas: deposição por arco catódico filtrado (*Filtered cathodic arc deposition*), *magnetron sputtering*, feixe de íons (*Ion Beam*) e deposição por laser pulsado (*Pulsed Laser Deposition - PLD*). Na classe de técnicas CVD, a que mais se destaca é a deposição química em fase vapor assistida por plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition - PECVD*), [31].

Ao contrário das técnicas PVD, onde a deposição é realizada devido a mecanismos puramente físicos, nas técnicas do tipo CVD ocorrem uma série de reações químicas dos gases utilizados como precursores, quando submetidos a elevadas temperaturas, na superfície do substrato. Dentre essas reações químicas se enquadram processos de: dissociações térmicas de gases (pirólise), processos de oxidação, redução, hidrólise, entre outras. Tal processo de deposição se tornou bastante importante na escala industrial, sendo muito utilizado para recobrir dispositivos microeletrônicos [6].

Em geral, filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) são depositados pela técnica PECVD com fontes rf [13], dc [43] ou ECR (*electron cyclotron resonance*) [15]. Também pode ser depositado usando a técnica dc-magnetron sputtering reativo [44].

3.3.1 Técnica rf-PECVD

A técnica de Deposição química em fase vapor assistida por plasma (PECVD - *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*), também conhecido como descarga luminescente auto-polarizada (*rf-glow discharge*) é uma das técnicas mais utilizadas para a confecção de filmes de carbono amorfo que requerem uma baixa temperatura para a sua formação. Nessa técnica, a inserção de uma fonte de rádio frequência (13,56MHz) gera um campo elétrico que acarreta na formação de um plasma, que reduz a temperatura durante a deposição do filme.

Essa técnica é baseada na decomposição química de gases hidrocarbonetos (metano, acetileno, metileno, entre outros) que são introduzidos no reator. O sistema de deposição consiste em uma câmara de deposição formada por dois eletrodos (catodo e anodo). O catodo está ligado a um casador de impedância, que por sua vez está conectado a uma fonte de rádio frequência (13,56MHz), ao passo que o anodo está aterrado. Após a introdução do gás no reator a uma dada pressão, o plasma é aberto mediante a aplicação da rádio frequência, gerando assim espécies neutras e íons que irão bombardear o substrato e contribuir para a formação do filme. Em deposição de filmes de carbono, normalmente são utilizadas fontes de rádio frequência, pois o filme formado é isolante. E dessa forma é possível garantir que não haja acúmulo de cargas, o que poderia cessar o plasma.

O campo elétrico fruto da aplicação da fonte rf irá acelerar as espécies carregadas em direção aos eletrodos. Durante esse percurso, os elétrons podem colidir com espécies neutras, ionizando-as, formando (e mantendo) o plasma. Um indicativo se durante esse trajeto haverá colisão entre os elétrons e as espécies neutras é o livre caminho médio dos elétrons no interior do reator. Se o livre caminho médio não for suficientemente grande, ao colidir com as espécies neutras, os elétrons não terão energia cinética suficiente para ionizá-las. Caso contrário, as colisões entre os elétrons acelerados e as espécies da atmosfera gasosa irão se repetir, provocar novas ionizações, acarretando na manutenção do plasma.

O bombardeamento do substrato ocorre essencialmente devido a formação de um potencial negativo no catodo denominado de potencial de auto polarização ou *self bias*. A formação desse potencial é consequência dos elétrons possuírem uma velocidade maior que os íons na faixa de rádio frequência e portanto, com aplicação do sinal rf no catodo, para a metade positiva do ciclo, grande quantidade de elétrons é atraída. Uma vez que somente uma pequena corrente iônica flui na outra metade, tal fato faria com que a corrente média durante o ciclo completo fosse não nula. Entretanto isso não seria consistente, pois o sistema rf e o catodo estão ligados por um capacitor e não se pode transferir cargas através do mesmo. Para contornar esse situação, os elétrons que se acumulam sobre o catodo durante a primeira metade do ciclo polarizam negativamente o substrato, fazendo com que a corrente líquida total seja nula.

Quando o catodo está polarizado negativamente, forma-se uma região livre de elétrons, a esse processo chamamos de blindagem iônica. A medida que os íons atingem essa região, os mesmos são acelerados em direção ao substrato, acarretando no bombardeamento do mesmo e no crescimento do filme.

O potencial de auto polarização é um importante parâmetro da técnica de deposição e consiste em um potencial médio no qual os íons são acelerados, e uma vez controlado, é possível controlar a energia com que os íons são acelerados em direção ao substrato. Segundo a equação 5, pode-se notar também a dependência da energia média dos íons com a pressão no interior do reator, verifica-se que ambos são inversamente proporcionais [45].

$$\varepsilon \propto V_B P^{-1/2} \quad (5)$$

Onde ε é a energia média dos íons; V_B o *self bias* e P a pressão no interior do reator.

3.4 Mecanismo de formação dos filmes a-C:H: subimplantação iônica e camada adsorvida

O processo de formação dos filmes de carbono amorfo está associado a uma serie de mecanismos físicos e químicos que ocorrem durante a deposição, figura 3.4. Dois processos fundamentais para o crescimento dos filmes de a-c:H, são: o mecanismo da camada adsorvida e o de subimplantação iônica, ambos ocorrem simultaneamente durante a deposição do filme de carbono amorfo [6].

O mecanismo de subimplantação iônica é o principal mecanismo físico associado ao crescimento dos filmes a-C:H [6]. Esse processo está relacionado com o bombardeamento da superfície do substrato como os íons gerados pelo plasma. Caso tenham energia suficiente, esse íon irá colidir com as espécies encontradas na superfícies e penetrarão em camadas atômicas pouco abaixo da superfície do filme.

Após a primeira colisão, ocorrerá o desencademanetos de sucessivas colisões entre os átomos do filme, podendo acarretar em um processo de *sputtering* na superfície. Esse processo irá contribuir para a formação de ligações pendentes (*dangling bonds*) que consequentemente contribuirá para a adsorção de espécies neutras na superfície.

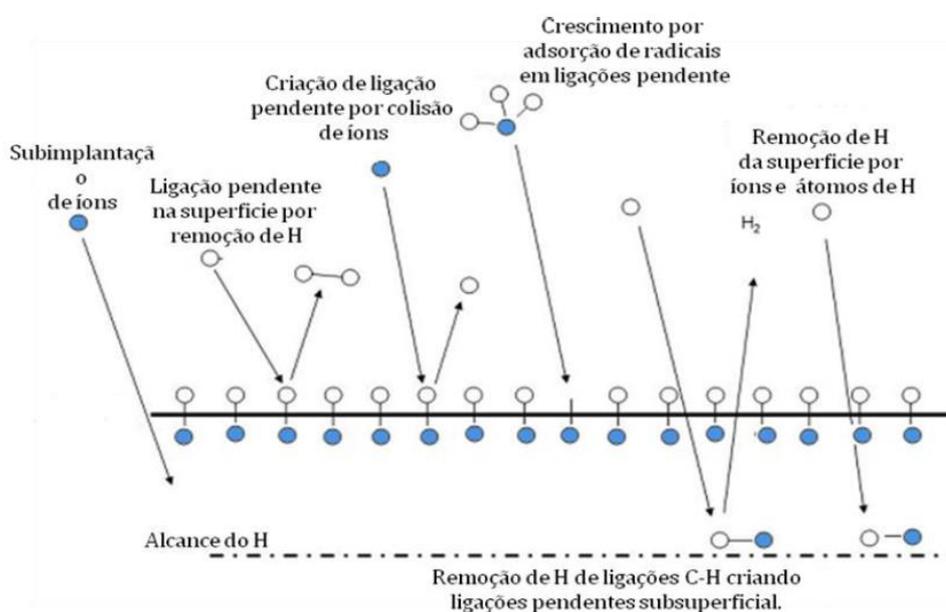


Figura 3.4: Esquema dos diferentes mecanismos associados ao crescimento de filmes de a-C:H. Adaptada da referência [6].

A figura 3.5 ilustra duas possíveis formas de subimplantação: a primeira é o processo de subimplantação direta no qual ocorre a penetração direta dos íons incidentes a superfície e o segundo trata-se da entrada indireta (ou colisão com recuo – *Knock on*), onde o íon incidente recua após a colisão. Nesse último processo, o íon ao atingir a superfície irá empurrar um íon da superfície para dentro do filme. Caso o mesmo tenha energia suficiente, irá penetrar nos espaços intersticiais, aumentando a densidade atômica da região e a fração de átomos de carbono com hibridização sp^3 . Caso contrário, o mesmo não conseguirá penetrar a superfície, permanecendo sobre esta na sua forma mais estável, formando ligações sp^2 . Portanto, o processo de hibridização está relacionado ao grau de densificação subsuperficial, no qual as ligações sp^3 ocorrem em regiões com maior

densificação, enquanto as ligações sp^2 estariam associadas as regiões de baixa densificação [6].

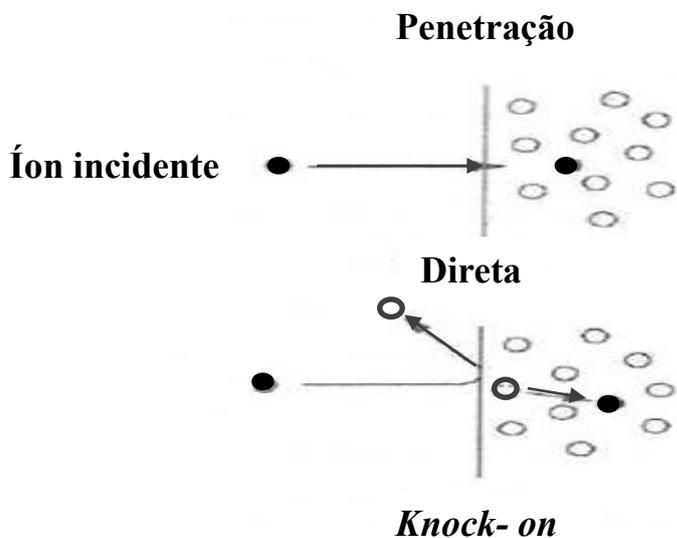


Figura 3.5: a- Esquema do processo de densificação; b-Esquema dos processos de subimplantação iônica direta e indireta. Adaptada da referência [6].

O mecanismo de camada adsorvida trata-se de um processo químico que leva em consideração a adsorção dos radicais neutros (produzidos por processos de dissociação, ionização, entre outros, que ocorrem no plasma) para o crescimento do filme. O radical formado pode ser adsorvido com maior ou menor probabilidade dependendo do seu coeficiente de adesão (*sticking coefficient*) e segundo a quantidade de ligações pendentes (*dangling bonds*). As ligações pendentes podem ocorrer, por exemplo, através da remoção do H das ligações superficiais C-H devido a incidência de um hidrogênio atômico ou de um radical CH_3 . Por exemplo, di-radicais e outras espécies insaturadas, apresentam um coeficiente de adesão bem expressivo (aproximadamente 1). Dessa forma, essas espécies podem formar uma forte interação com a superfície através de ligações C-C e C-H, [6].

Embora esse mecanismo esteja associado somente a fenômenos químicos superficiais, enquanto o de subimplantação química seja puramente físico, ambos ocorrem simultaneamente e uma auxilia o outro durante a deposição. Em síntese, o bombardeio iônica na superfície está relacionado com a estrutura do filme, ao passo que a adsorção dos radicais livres na superfície está relacionada com o crescimento do filme [6].

3.5 Propriedades dos filmes de DLC e aplicações

Como já mencionado, os filmes de DLC possuem propriedades mecânicas, tribológicas, óticas, elétricas e biológicas, que tornam esse material um recobrimento bastante promissor em várias aplicações.

Atualmente, uma das maiores aplicações do DLC é no setor automobilístico como recobrimentos nas partes deslizantes dos dispositivos automotivos, com o objetivo de reduzir o atrito e o desgaste entre as peças dos motores dos carros [32]. Destacam-se também, o uso de recobrimentos de DLC em janelas óticas; nas lâminas de barbear *Gillete Mach 3*; em dispositivos micro-eletromecânicos (MEMs) [31, 34], como barreira contra permeação de gases nas embalagens de alimentos e bebidas [46, 47].

Devido a biocompatibilidade com o organismo e a sua inércia química, os filmes de DLC são utilizados como recobrimento em biomateriais, como por exemplo: em próteses ortopédicas para redução do desgaste do UHMWPE [16] e da adesão de bactérias [17, 18] em *stents* coronários para a redução da formação de trombos; em lentes para redução da formação de biofilmes [33], entre outras aplicações.

Serão discutidas a seguir algumas propriedades do DLC que o torna um recobrimento bastante apropriado para o objetivo desse trabalho.

3.5.1 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes de DLC são de grande importância na escala industrial, tornando-o bastante utilizado como recobrimentos protetores [6]. Já foram reportados valores de dureza e módulo de elasticidade para os filmes de carbono amorfo hidrogenado depositados por PECVD de 10-45 GPa e de 300 GPa, respectivamente [30, 34]. Ao passo que o módulo de elasticidade e a dureza do diamante é de 1144 GPa e de 100 GPa, respectivamente [6].

As propriedades mecânicas dos filmes de DLC estão diretamente relacionadas com a fração de hibridização sp^2/sp^3 e a quantidade de H nos filmes, que podem variar dependendo da técnica de deposição utilizada para a confecção desses filmes e com os parâmetros utilizados nas mesmas. Devido a maior concentração de hibridização sp^3 , os valores de dureza e do módulo de elasticidade nos filmes de ta-C, podem ser mais elevados, uma vez que esses filmes terão propriedades mais semelhantes ao do diamante.

A dureza do ta-C pode estar compreendida entre 40 a 80 GPa; o módulo de elasticidade pode atingir até 757 GPa, [6]. Na tabela 3.1 estão dispostos os valores de dureza, módulo de elasticidade, porcentagem de ligação sp^3 e de H do diamante, grafite e dos filmes a base de carbono.

Tabela 3.1: Estão apresentados os valores de dureza, módulo de elasticidade, porcentagem de ligação sp^3 e de H no diamante, grafite e nos filmes a base de carbono [6, 30, 34].

Material	sp^3 (%)	H (at%)	Dureza(GPa)	E (GPa)
Diamante	100	0	100	1144
Grafite	0	0	< 5	---
ta-C	80-88	0	50-80	757
ta-C:H	70	25-30	50	300
a-C:H	40-60	20-40	10-45	60-210

Embora as excelentes propriedades mecânicas dos filmes de DLC, os mesmos apresentam elevadas valores de tensão interna compressiva, tal fato acarreta em uma diminuição da adesão do filme ao substrato e limita a espessura desses filmes. Dados da literatura revelam que os filmes de a-C:H apresentam valores de tensão interna da ordem de 3 GPa. Ao passo que para os filmes ta-C a tensão interna pode atingir valores da ordem de 7 GPa, [30].

3.5.2 Propriedades tribológicas

O DLC é um recobrimento que proporciona baixos valores de coeficiente de atrito durante o deslizamento entre duas superfícies em contato, além de conferir uma maior resistência ao desgaste ao material. Devido a tais características, as propriedades tribológicas desses filmes foram largamente estudadas durante as últimas décadas, havendo um grande número de artigos científicos sobre o assunto [31].

Pelas excelentes propriedades tribológicas, os filmes de DLC são muito utilizados em aplicações onde se requer um baixo valor para o coeficiente de atrito e alta resistência ao desgaste. Estudos mostram que o mecanismo de deslizamento que colabora para o baixo coeficiente de atrito dos recobrimentos de DLC é a formação de um filme na interface entre as superfícies inicialmente em contato [6].

No início do deslizamento há uma forte interação entre a superfície do material não revestido e do recoberto por DLC, o que resulta em um alto coeficiente de atrito. No entanto, como o deslizamento continua, o desgaste do DLC leva a transferência de parte do filme para a superfície do material inicialmente não recoberto, levando a formação de uma camada interfacial de grafite (onde essas se ligam por ligação de Van der Waals), que desliza em relação ao filme de DLC devido a uma força de cisalhamento resultante entre essas duas camadas. Com a formação desse filme de grafite na interface, nenhuma das superfícies estarão em contato, exceto no caso em que ocorra o desgaste do material [27].

Na literatura é encontrado uma grande variedade de valores para o coeficiente de atrito para os filmes de DLC (que podem variar entre 0,1 e 0,2 no ar; 0,03 em nitrogênio e entre 0,02 e 0,07 no vácuo). Tal fato é atribuído as diferentes estruturas e composições dos filmes de DLC, além das condições de ensaios, tais como: umidade relativa; carga; contra corpo; presença de lubrificantes, entre outros. Uma vez que o coeficiente de atrito não é uma propriedade intrínseca do material, todos esses parâmetros interferem no seu comportamento, [27].

Dados da literatura mostram que o coeficiente de atrito dos filmes de DLC sobre aço variam de 0,007-0,4 no vácuo (10^{-4} Pa) ou na presença de nitrogênio [48], enquanto em condições ambientais (com uma taxa de 20% à 60% de umidade) μ pode variar entre 0,05-1, [49]. Acredita-se, que com o aumento da taxa de umidade relativa, ocorre a formação de uma camada de óxido/hidretos o que desfavorece a transferência da camada de a:C:H para a outra superfície, e devido a isso, o valor para coeficiente de atrito nesse caso torna-se maior [6, 50].

A resistência ao desgaste dos filmes de DLC também é uma importante propriedade do mesmo. A taxa de desgaste para os filmes de DLC estão entre 10^{-6} - 10^{-7} $\text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$), dependendo fortemente da estrutura do filme e das condições de ensaio [50]. Como já mencionado, o desgaste pode ocorrer devido a processos de adesão, corrosão e abrasão. Dependendo da carga aplicada sobre o filme, vários processos podem ocorrer. Para baixos valores de carga, não haverá desgaste do material, a deformação do mesmo é puramente elástica, dessa forma o material retornará a sua conformação original após o descarregamento. Para cargas intermediárias e elevadas, parte do material pode ser arrancada devido a processos de deformação plástica ou abrasão, podendo ocorrer dessa forma o desgaste do filme [6].

3.6 Fatores para aumentar a adesão entre filme e substrato

3.6.1 Conceitos de adesão e tensão interna

De modo geral, o termo adesão é a capacidade do filme permanecer unido ao substrato quando o binômio é submetido a forças cisalhantes ou trativas. O filmes está mais ou menos aderido dependendo da intensidade da força necessária para romper interface filme/substrato [25]. Estão associados aos filmes de DLC com uma boa adesão, uma redução na quantidade de defeitos, uma redução na tensão interna e uma possibilidade de obter filmes mais espessos. Essas características são extremamente importantes em filmes de DLC destinados as aplicações tribológicas, mecânicas e de proteção à corrosão [6, 30].

Embora os filmes de DLC apresentem excelentes propriedades, a alta tensão interna compressiva dos mesmos (~ 3 GPa), pode afetar a adesão filme/substrato e a formação de filmes mais espessos, o que é muito interessante em aplicações tribológicas [30]. Por se tratar de um fator indesejável nos filmes de DLC, estuda-se várias alternativas para a redução da tensão interna nos filmes, alguns citados a seguir.

A alta tensão interna dos filmes pode ser consequência da diferença do processo de expansão térmica do sistema recobrimento-substrato e/ou de alterações da densidade do filme durante o crescimento do mesmo. Alguns autores defendem que as tensões internas nos filmes DLC são em sua maioria intrínsecas e possuem relação com a quantidade de carbono sp^3 dos filmes [51]. Foi observado que os filmes de DLC possuem a capacidade de incorporar, nos vazios ou lacunas encontrados no filme, Ar e outros gases, como o H, sendo um dos fatores que aumenta a tensão interna do mesmo [52].

3.6.2 Pré tratamento com plasma

Vários tipo de gases podem ser utilizados como pré- tratamento nos substratos, pode-se destacar: Ar; H_2 ; O_2 ; N, entre outros. Os gases reativos H_2 e O_2 são capazes de remover contaminantes adsorvidos ou camada de óxidos na superfície do substrato, o que poderiam dificultar o crescimento do filme. Além de promover uma limpeza superficial no substrato, tal como o *sputtering* de Ar, esses gases aumentam a energia superficial do mesmo. Uma vez que materiais poliméricos, em geral, apresentam uma baixa energia superficial, o uso desses tratamentos superficiais colaboram para uma melhora na adesão filme/substrato [53].

A ativação da superfície dos polímeros é alcançada com a exposição do material ao plasma. Essa superfície é bombardeada por partículas energéticas, ocorrendo a quebra das ligações fracas entre átomos da superfície. Tal fato, leva à formação de radicais que podem reagir com espécies ativas do plasma para formar diferentes grupos funcionais ativos na superfície do substrato. Existe uma forte evidência de que a formação desses grupos funcionais ativos seja responsável pela boa adesão entre os materiais poliméricos e os diversos filmes depositados à vácuo [53].

A exposição da superfície polimérica, por alguns minutos ao plasma, utilizando como gás o oxigênio, nitrogênio, argônio são muito frequentes. No caso do tratamento com argônio (*sputtering* de Ar), dois dos processos mais comuns são: a limpeza superficial do substrato e a formação de causam a incorporação de grupos hidrofílicos carboxílicos, carbonilas, hidroxilas e aminas oriunda da interação entre as espécies reativas do plasma e as espécies da superfície dos polímeros [20]. O tratamento de Ar é comumente realizado para a limpeza superficial e ativação da superfície do UHMWPE [16, 20], melhorando dessa forma a adesão dos filmes de DLC ao substrato.

Plasmas de oxigênio ou contendo oxigênio (ex: CO₂) também são muito utilizados para o tratamento superficial de polímeros [19]. O plasma pode reagir com uma extensa gama de polímeros e produzir vários grupos funcionais, tais como: C-O, C=O, O-C=O, CO-O e CO₃ na superfície [54]. Na interação entre as espécies ativas do plasma e a superfície do material podem ocorrer dois processos simultâneos, são eles: a formação dos grupos funcionais contendo oxigênio (citados anteriormente) na superfície do polímero e a remoção de material da superfície do substrato polimérico devido a reação do oxigênio atômico com os átomos de carbono da superfície polimérica. Foi observado que o aumento da adesão entre o DLC e o PMMA após o tratamento por plasma de oxigênio se deve a remoção de contaminantes biológicos e a formação de grupos funcionais polares, tais como C = O e C-OH sobre o substrato [19].

3.6.3 Camadas intermediárias

A deposição de camadas intermediárias (intercamadas ou multicamadas) são comumente utilizadas para aumentar a força de adesão entre os filmes de DLC e os substratos metálicos. Tal fato pode reduzir a tensão interna do filme, sendo interessante para a deposição de filmes espessos; além de aumentar a adesão, uma vez que podem contribuir para uma melhor afinidade físico - química entre ambas as interfaces [55].

A escolha por uma intercamada de silício se destaca, pois a mesma aumenta substancialmente a adesão entre o DLC e o substrato metálico e colabora para a redução da tensão interna do filme e manutenção do alto valor de dureza [2, 22]. As semelhanças químicas entre o silício e o carbono acarretam em uma maior probabilidade de ligação estável entre os mesmos. Na interface Si/filme nota-se a formação de SiC ao passo que na interface Si/metálico, o Si liga-se às espécies que compõem o metal [22].

Em relação às propriedades, a deposição de intercamadas colabora para melhorar a resistência à corrosão; aumenta a tenacidade do filme, uma vez que o processo de propagação de trincas é retardado e nota-se uma melhora nas propriedades tribológicas [2].

3.6.4 Incorporação de elementos dopantes ao filme

Devido à grande variedade de aplicações de filmes de carbono amorfo e o avanço das técnicas de deposição, na última década, vem sendo incorporados elementos químicos nos filmes de DLC, tais como: nitrogênio [40], titânio [44], silício [21], flúor [39], entre outros.

Ao dopar os filmes é possível propiciar uma melhor adesão do filme ao substrato, além de conceder melhores propriedades mecânicas, tribológicas, biológicas, térmicas e elétricas aos filmes [30]. Por exemplo, estudos comprovam que a adição de Si aos filmes de DLC (Si-DLC), concede aos mesmos menores valores para o coeficiente de atrito [56] e maior resistência ao desgaste durante o deslizamento [57]. A incorporação de Ag proporciona uma maior atividade antibactericida ao filme de carbono amorfo, tornando esse tipo de filme bastante promissor em aplicações ortopédicas e odontológicas [33].

3.6.4.1 Incorporação de Si nos filmes de a-C:H

Nesse contexto, um dos elementos mais incorporados nos filmes de DLC é o silício, nesse caso o filme é denominado DLC:Si ou a-C:H:Si. A incorporação do mesmo reduz a tensão interna compressiva, aumentando a força de adesão; propicia um aumento da taxa de deposição [58, 59]; concede maior estabilidade térmica ao filme [60]; reduz os defeitos e a rugosidade superficial do filme [61]; melhora as propriedades tribológicas do filme [56, 57], entre outras vantagens.

O silício pode ser incorporado no filme através de vários gases precursores, tais como: o $C_6H_{18}Si_2O$, o $Si(CH_3)_4$, e o SiH_4 , onde o último é um dos mais utilizados. O

gráfico da figura 3.6 relaciona, para um valor de *self bias* fixo, a porcentagem de SiH₄ na mistura com a porcentagem atômica de Si incorporado no filme e é possível notar que essa relação é de aproximadamente de 1:10 para baixa concentração volumétrica de silano na mistura, de 0,1-1 vol%, [58]. Tal fato ocorre, pois o silano possui um valor de energia de dissociação (70,9 kcal/mol) menor que o metano (98,8 kcal/mol). Além disso, no mesmo trabalho foi observado que o aumento do percentual de SiH₄ na mistura acarreta no aumento na taxa de deposição.

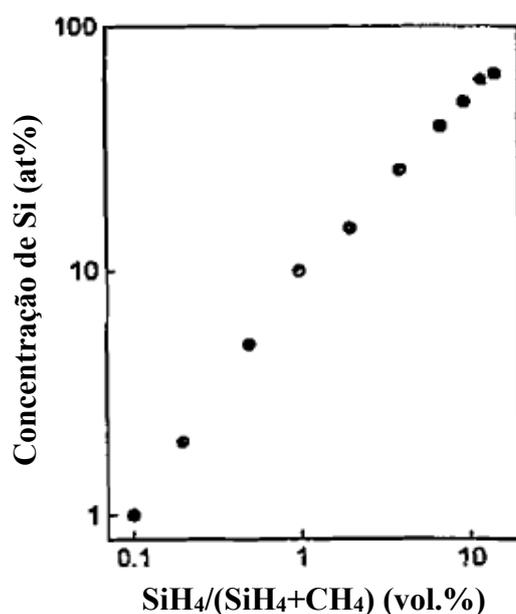


Figura 3.6: a- teor de silício incorporado em função da fração de SiH₄ na mistura gasosa com CH₄. Adaptado da referência [58].

A partir dos resultados de DAMASCENO *et al.* [59], foi possível verificar que uma incorporação de cerca de 1 at.% de Si no filme já é eficiente para reduzir a tensão interna, mantendo valores altos de dureza (~ 20 GPa), figura 3.7 a e 3.7 b. Trabalhos mostram que a adição do Si no filme colabora para o favorecimento dos sítios de ligações sp³, reduzindo estruturas aromáticas gráficas sp². Esta alteração estrutural, que pode inclusive alterar as propriedades dos filmes, foram observadas através do espectro Raman dos filmes de DLC-Si. No qual observa-se que o aumento do teor de Si incorporado desloca o pico G (gráfico) para valores de deslocamento Raman menores e segundo [58] isso é interpretado como uma redução no caráter sp² dos filmes. O mesmo comportamento foi observado por [62].

Em relação a propriedades tribológicas, há vários estudos que indicam que a incorporação de Si no filme agregam uma maior resistência ao desgaste e menores valores de coeficiente de atrito ao filme [56, 63]. No trabalho de CAMARGO Jr. *et al.* [57], filmes de DLC e DLC:Si foram depositados em anéis mecânicos de Si_3N_4 . Após testes tribológicos, foi verificado baixos valores de coeficiente de atrito e de taxa de desgaste para o sistema. Os autores mostraram que essa melhora nas propriedades tribológicas provêm da grafitização do filme e da presença de uma camada de transferência lubrificante composta por silício, oxigênio e carbono.

No trabalho de HOFMANN, *et al.* [56], filmes de DLC e DLC-Si foram depositados via magnetron sputtering. Após testes tribológicos, os filmes com Si incorporados apresentaram menores valores de coeficiente de atrito e de taxa de desgaste em comparação com os filmes de DLC. O gráfico da figura 3.8 relaciona os valores de coeficiente de atrito e da taxa de desgaste com a porcentagem de Si no filme. É possível avaliar que o coeficiente de atrito diminui com o aumento da concentração de Si, e ocorre o comportamento inverso para a taxa de desgaste, que varia de 1 à $4 \times 10^{-15} \text{ m}^3 \text{ m}^{-1} \text{ N}^{-1}$ com o aumento de Si. Os autores atribuem a redução do coeficiente de atrito a redução do H no filme e o aumento da concentração de Si. Entretanto, para entender o aumento da taxa de desgaste, será necessário estudos mais detalhados [56].

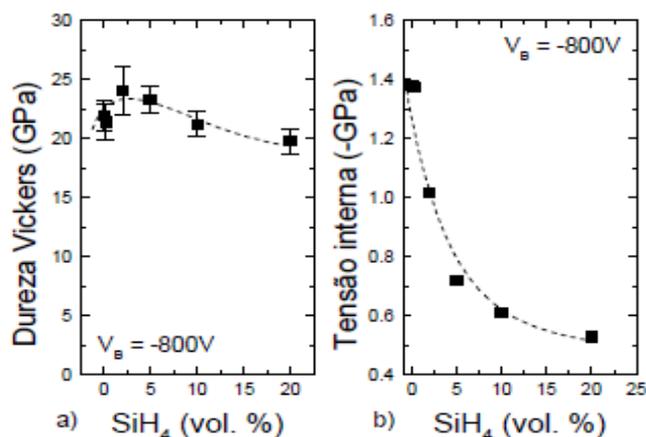


Figura 3.7: Relação da dureza vickers (GPa), **a**, e da tensão interna (GPa), **b**, com a concentração volumétrica de silano na mistura gasosa, [62].

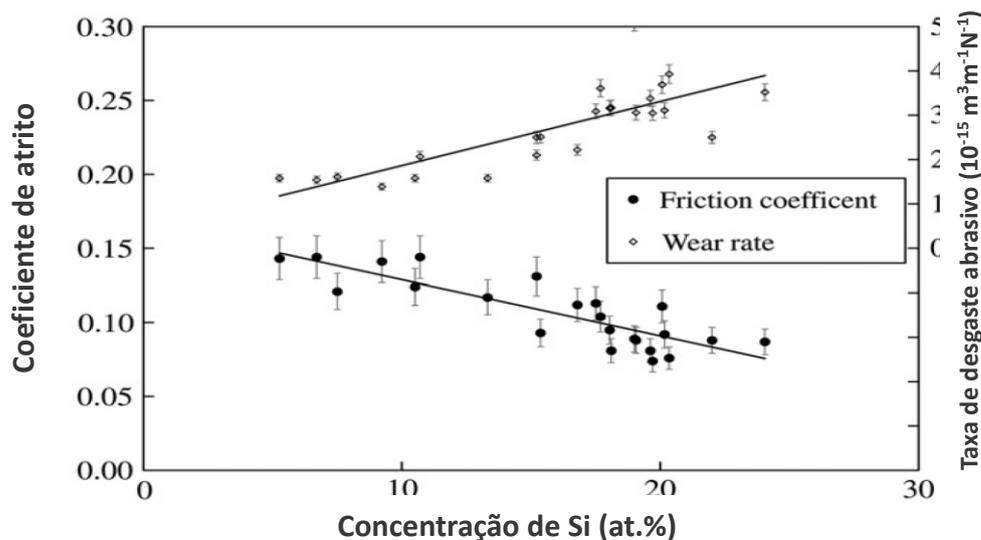


Figura 3.8: Comportamento do coeficiente de atrito e da taxa de desgaste para filmes de DLC-Si em relação a concentração de Si no filme. Adaptada da referência [56].

3.7 Recobrimentos de DLC sobre polímero

Nos últimos anos nota-se um aumento no número de trabalhos de DLC depositados em polímeros com o intuito de conceder uma maior funcionalização aos mesmos, uma vez que os filmes de DLC possuem ótimas propriedades como material protetor [47]. Serão discutidos algumas possíveis aplicações ao depositar DLC sobre polímero.

Uma das aplicações que se pode destacar quando se fala de DLC sobre polímeros é o uso desse recobrimento como barreira contra permeação de gases [47, 64]. A tecnologia usando filmes de DLC como barreira de gases foi desenvolvida pela primeira pela Kirin Brewery Co., Ltd onde foi depositado DLC sobre politereftalato de etileno (PET). Os resultados foram tão favoráveis, que posteriormente foram incorporadas garrafas PET revestidas de DLC na indústria (E. SHIMAMURA, *et al*, 1997). No trabalho de OZEKI *et al*. [46], filmes de DLC foram depositados sobre politetrafluoretileno (PTFE ou teflon) via PECVD. Os resultados revelaram que os filmes de DLC produzidos se mostraram excelentes barreiras de CO₂.

No trabalho de DAMASCENO [65], foram depositados filmes de DLC-SiO_x e DLC-Si sobre policarbonato utilizando a técnica rf-PECVD com o intuito de investigar a proteção da superfície do polímero. Os resultados revelaram que para uma faixa de *self bias* entre -100 à -600 V (valores mais negativos de *self bias* causaram danos a superfície

do polímero) é possível confeccionar filme com boa adesão ao substrato; observar uma redução de tensão interna, mas mantendo um valor relativamente alto de dureza vicker; boa resistência ao risco e transparência, sendo bastante promissores para o seu uso como recobrimentos protetores.

Para analisar as propriedades tribológicas do filme, destaca-se a deposição de DLC em polímeros elastômeros, borrachas [66-68]. No trabalho PEI *et al.* [38], filmes de DLC foram depositados sobre borracha usando a técnica DC-PECVD. A morfologia do filme mostra a formação de ilhas segmentadas nos mesmo devido à alta tensão interna dos filmes de DLC. Os resultados dos testes tribológicos mostram uma redução significativa do da borracha recoberta com DLC. Foi observado também, que o coeficiente de atrito cresce com o aumento do tamanho dos segmentados presentes no filme. Ainda nesse contexto, resultados revelaram que os filmes submetidos a um pré-tratamento de plasma de Ar (com *self bias* de -400 V) reduzem consideravelmente o coeficiente de atrito ($\sim 0,175$) e proporcionam uma maior durabilidade ao filme como pode ser observado na figura 3.9. Tal fato é atribuído ao aumento da adesão do filme ao substrato com o tratamento superficial [66].

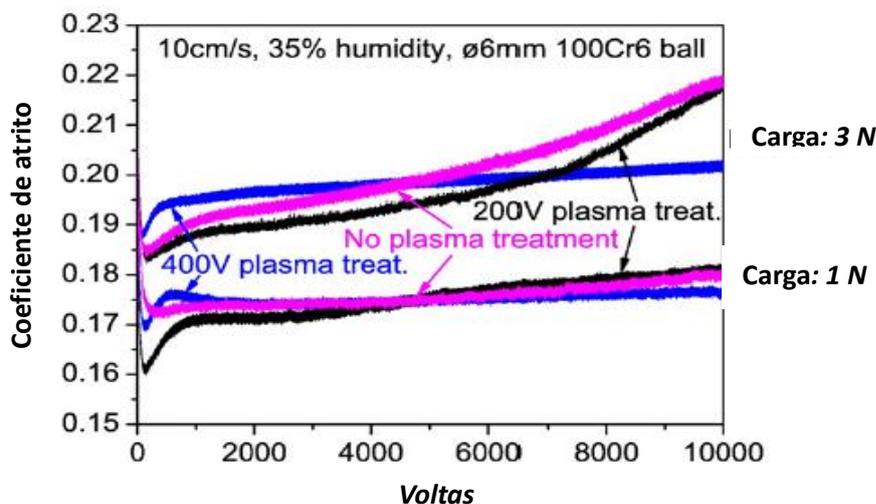


Figura 3.9: Comportamento do coeficiente de atrito com o número de ciclos do ensaio *ball on disk* com e sem tratamento de plasma de Ar. Adaptada da referência [66].

Destacam-se também a deposição de filmes de DLC sobre polimetil-metacrilato (PMMA) e polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) com o propósito de melhorar a biocompatibilidade e as propriedades biotribológicas dos mesmos. Os principais resultados de filmes de DLC/UHMWPE serão discutidos em detalhes na próxima seção.

3.7.1 Polietileno de ultra alto peso molecular e aplicações

O polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE do inglês *Ultra High Molecular Weight Polyethylene*) é um polímero termoplástico, ou seja, tem a capacidade de sofrer amolecimento pelo aumento da temperatura e ser endurecido com a diminuição da mesma por inúmeras vezes. Além disso, trata-se de um polímero semicristalino que apresenta uma matriz amorfa constituída por lamelas cristalinas conectadas por moléculas de ligação [69].

Esse polímero apresenta uma série de propriedades e características que o torna interessantes para diversas aplicações, são elas: alta resistência a abrasão, ao impacto e química; baixo coeficiente de atrito ($\sim 0,1$); absorção de ruídos; biocompatibilidade; boas propriedades mecânicas, como tenacidade e resistência a fadiga; boa resistência a corrosão; entre outras [69]. Dessa forma, o UHMWPE é utilizado em diversas aplicações na área alimentícia, no setor de bebidas, têxtil, químicas e na área biomédica [70]. Em relação a essa última área, o UHMWPE vem sendo utilizado há mais de 30 anos no acetábulo nas próteses de quadril e joelho [16].

O uso de próteses, como de joelhos, quadril ou ombros, que substituem parcialmente ou totalmente as articulações, são bastante eficientes no tratamento de doenças e fraturas ósseas. Estima-se que seja realizada uma média de 3 milhões de cirurgias desse tipo por ano em todo o mundo, onde em aproximadamente 90% dos pacientes, até 10 anos após a artoplastia, o desempenho da prótese era satisfatório, conferindo uma boa qualidade de vida ao mesmo [1].

As próteses de quadril são formadas pelos seguintes elementos: um acetábulo (soquete), uma cabeça femoral e uma haste femoral, como pode ser observado na figura 3.11. Uma das próteses mais utilizadas são constituídas por uma cabeça metálica, em geral de CoCrMo ou aço 316 L e por um acetábulo de UHMWPE. A haste por sua vez, é em geral constituída por um material metálico e é usado um cimento ósseo (polimetilmetacrilato-PMMA) para fixar o acetábulo na pélvis do paciente [71].

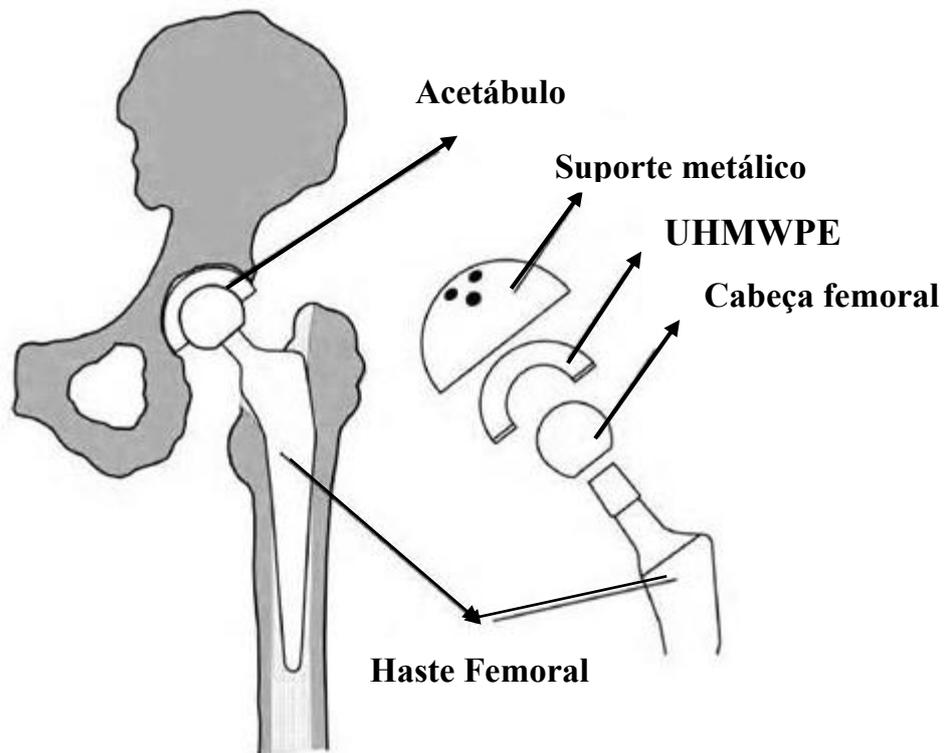


Figura 3.11: Esquema dos componentes de uma prótese de quadril. Adaptado da referência [71].

Nas últimas décadas as próteses metal/UHMWPE dominam o mercado de próteses totais de quadril. Entretanto, estudos revelam que devido ao deslizamento do UHMWPE contra a cabeça femoral da prótese, ocorre a liberação de partículas de polietileno devido a processos de desgaste, em geral adesivo e abrasivo, sendo esse último o mais recorrente e que provoca mais danos ao indivíduo [72]. O desgaste é um dos principais fatores que limita a vida útil dessas próteses, pois o acúmulo dessas partículas de UHMWPE no organismo do paciente pode induzir a osteólise (reabsorção óssea) e a uma eventual perda da prótese. Estima-se que a taxa média de desgaste do polietileno por ano seja cerca de $20\text{-}60\text{ mm}^3/\text{ano}$, o que gera cerca de $10^{10}\text{-}10^{11}$ partículas de polietileno de ultra-alto peso molecular acumulado em torno da região da prótese [73].

No caso do desgaste abrasivo nas próteses metal/UHMWPE, as partículas de terceiro corpo podem ser oriundas de pequenas partículas ósseas, cimentos ósseos ou até mesmo de partículas oriundas do desgaste adesivo. No desgaste adesivo o polímero adere na superfície metálica (devido a forças eletrostáticas, com a de Van der Waals), ocorrendo uma posterior liberação de partículas do mesmo. Esse processo pode levar ao desgaste abrasivo [72].

Para reduzir o desgaste abrasivo, por exemplo, é aconselhável o uso de materiais duros como a cerâmica, uma vez que a dureza desse material pode reduzir os riscos na superfície do material, que é característico desse tipo de desgaste. Além disso, um alto grau de limpeza durante o procedimento cirúrgico, assim como uma eficaz selagem de todos os constituintes que compõe a prótese, podem evitar a contato das partículas duras com a superfície da articulação artificial, o que também pode minimizar o desgaste abrasivo [74].

O desgaste adesivo pode ser reduzido com o uso de lubrificantes ou com o uso de recobrimentos com baixa molhabilidade. Para evitar o desgaste corrosivo a escolha do material é muito importante, em geral, escolhe-se materiais mais resistentes a corrosão [75]. Esse tipo de desgaste, além de comprometer a funcionalidade da prótese, pode acarretar na liberação de íons metálicos para o organismo do paciente, o que pode comprometer a saúde do mesmo. A probabilidade desse tipo de desgaste ocorrer nas próteses totais de quadril são bastante expressivas, devido o número de interfaces (material de fixação/ osso / líquido sinovial) existentes nas mesmas [74].

Com o objetivo de aumentar a durabilidade das próteses de quadril, cresce o número de trabalhos científicos que visam melhorar as propriedades mecânicas e tribológicas das mesmas, para que haja uma diminuição do desgaste da prótese e consequentemente na liberação de UHMWPE para o organismo do paciente. Existem alguns trabalhos que submetem o polietileno à radiação gama. Os resultados mostram que esse procedimento colabora para um aumento da resistência ao desgaste do polímero. Contudo, o processo de irradiação pode originar radicais livres, que pode produzir efeitos negativos sobre a fadiga e a tenacidade do UHMWPE [76].

Nas últimas décadas, cresceu o interesse de recobrir a superfície dos materiais que compõe a próteses ortopédicas (metais e mais recentemente o UHMWPE) com recobrimentos duros, com a finalidade de conceder melhores propriedades mecânicas e tribológicas aos mesmos. Enquadram-se nessa classe de recobrimentos duros os nitretos (TiN, TiCN, TiNbN), carbetos (TiC) e o DLC (*Diamond Like Carbon*), [2, 27].

3.7.2 DLC sobre polietileno de ultra alto peso molecular

Algumas próteses ortopédicas recobertas por DLC já foram lançadas no mercado. A companhia francesa M. I. L. SA (*Matériels Implants du Limousin SA*) comercializou próteses de tornozelo feitas de aço nitrato revestido por DLC. Em 2001, a

empresa *Implant Design AG* lançou próteses de joelho revestidas com DLC nomeadas de “Diamond Rota Gliding”. Essas próteses apresentaram um bom desempenho durante os primeiros anos de uso, porém sua durabilidade era muito aquém do desejado, só duraram cerca de 8 anos. Estima-se que cerca de 45% das cirurgias de revisão que os pacientes foram submetidos é consequência da alta taxa de desgaste do UHMWPE [4, 73].

Com o intuito de reverter essa situação, recentemente existem trabalhos na literatura, onde os filmes de DLC são depositados diretamente no UHMWPE. O primeiro trabalho sobre o assunto foi publicado por POLIAKOV *et al.* [7], seguido da dissertação de mestrado de DECHANDT [8], aluna do mesmo grupo de pesquisa. Os principais estudos na área estão relacionados com o aprimoramento das propriedades tribológicas, com o objetivo de reduzir o desgaste do polímero e a redução da formação de biofilmes na superfície do UHMWPE [18, 47]. Os resultados observados, e que serão discutidos a seguir, mostram-se satisfatórios em ambas as aplicações [15, 16].

Encontra-se na literatura filmes de DLC depositados sobre o polietileno de ultra-alto peso molecular por arco catódico [7-9]; deposição assistida por feixe de íons (IBAD) [9]; *magnetron sputtering* [9]; *plasma source ion implantation* [10] e por PECVD (com fontes RF [8,9, 11-14, 16-18] e ECR- *Electron cyclotron resonance*, [15]). A técnica PECVD permite depositar filmes de DLC em baixas temperaturas, sendo por isso a técnica mais indicada para depositá-los em polímeros, pois há uma menor probabilidade de degradar o mesmo, uma vez que os polímeros apresentam uma baixa temperatura de fusão. Além disso, resultados mostram que essa técnica concede uma boa adesão do filme ao substrato e melhora as propriedades mecânicas e tribológicas do material [19].

POLIAKOV *et al.* [7], depositaram filmes de DLC sobre o UHMWPE, usando a técnica de arco catódico. Nesse trabalho, foi realizada uma comparação das propriedades mecânicas e tribológicas dos filmes de DLC sobre o polímero com substrato de titânio.

Em relação às propriedades mecânicas, foi observado que os filmes depositados sobre o UHMWPE apresentam valores de nanodureza três vezes menor (~ 10 GPa) quando comparado com os filmes depositados sobre titânio (~ 30 GPa) para uma profundidade de ~ 100 nm. Tal fato é atribuído às diferentes propriedades mecânicas do filme e do substrato. Os filmes de DLC podem atingir valores de dureza 1000 vezes maiores que o polímero, que possui um baixo valor de dureza (0,04 GPa) e módulo de elasticidade (0,89 GPa). Nesse trabalho fica evidente a grande influência do substrato nas medidas.

Em ambos os casos, nota-se uma alta dispersão dos valores de nanodureza. Tal fato está relacionado com a alta rugosidade superficial e no fato dos filmes depositadas não serem homogêneos [7, 8].

Em relação ao coeficiente de atrito, após testes *ball on disk*, utilizando o par do par esfera 100Cr₆/DLC sobre UHMWPE, o coeficiente de atrito se estabiliza em torno 0,12 após 2000 m de deslizamento. Embora, não tenha sido feita uma análise quantitativa da taxa de desgaste das amostras, resultados qualitativos sugerem que os filmes de DLC sobre o UHMWPE são promissores para reduzir o desgaste do UHMWPE, uma vez que somente partículas do filmes foram observadas após os testes [7].

O trabalho de DECHANDT [8], trata-se de uma extensão do artigo de POLIAKOV *et al.* [7]. Neste trabalho de mestrado, [8], filmes de DLC foram depositados sobre UHMWPE utilizando as técnicas de arco catódico (PVD) e a técnica CVD com o intuito de comparar as propriedades mecânicas e tribológicas dos filmes depositados pelas diferentes técnicas. Os resultados de nanoindentação revelaram valores de dureza da ordem de 10 GPa para os filmes depositados por PVD e 0,6 GPa para os filmes via CVD. Tal fato é atribuído a maior concentração de H presentes nos filmes depositados via CVD (23-25 %) em detrimento dos filmes por PVD (5- 6%). O mesmo comportamento foi observado para o módulo de elasticidade. Para os filmes depositados por PVD o módulo de elasticidade é aproximadamente 10 vezes maior em relação ao do filme depositados por CVD, os mesmos foram da ordem de 60 GPa e 6 GPa, respectivamente.

Os ensaios de desgaste foram realizados utilizando um tribômetro linear recíproco (pino sobre placa), a seco, no qual foi utilizado esferas de 100Cr₆ como contra corpos e uma carga de 5 N. Inicialmente os filmes via CVD apresentam valores maiores de coeficiente de atrito (~ 0,20) em relação aos depositados via PVD (~ 0,15). Após 20.000 ciclos, os mesmos atingem um valor constante de ~ 0,13. Entretanto, nota-se que o valor do coeficiente de atrito para as amostras recobertas são maiores comparado ao polímero sem recobrimento (~ 0,08). Tal fato pode estar relacionado com o aumento da rugosidade das amostras com filme de DLC, [8].

Em relação a taxa de desgaste, não foi possível verificar uma redução significativa da taxa de desgaste do polímero com o recobrimento de DLC. Tanto a amostra recoberta por DLC via PVD (com espessura de 1 µm) quanto para o UHMWPE, após 20.000 ciclos, a taxa de desgaste foi da ordem de $1,5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$. Tal fato é atribuído a alguma danificação no filme durante o processo de deposição que pode ter

gerado microtrincas nos mesmo, colaborando para um maior processo de desgaste do polímero. Contudo esse trabalho [8], contribuiu de forma significativa para uma melhor compreensão de como os aspectos físico-químicos, mecânicos e as técnicas de deposição poderiam influenciar nas propriedades tribológicas do UHMWPE revestidos por DLC.

No trabalho realizado por REISEL *et al.* [13], foram averiguados como os parâmetros da técnica rf-PECVD, usando como gás precursor o acetileno (C_2H_2), influenciam nas propriedades do filme do DLC (de espessura entre 1 a 3 μm) sobre o UHMWPE. Os autores constataram que dentre os parâmetros escolhidos não se observou mudanças significativas da morfologia e da estrutura dos filmes de DLC sobre o polímero. Além disso, foi observado que os filmes depositados apresentaram uma boa adesão ao substrato, mesmo após o processo de fratura. Os resultados oriundos da espectroscopia Raman revelou uma razão I_D/I_G de aproximadamente 0,6 para todos os filmes.

No mesmo trabalho foi realizada caracterização desses filmes utilizando o MEV e AFM, e foi possível avaliar a topografia da superfície do material. Por meio dessas análises, os autores observaram que o filme sobre o polímero apresentava uma estrutura com muitas protuberâncias, semelhante a uma “couve-flor”. Essa estrutura do tipo “couve flor” não depende dos parâmetros da técnica de deposição, mas trata-se de uma característica típica de filmes de DLC depositados em substratos de UHMWPE [13].

No trabalho de XIE *et al.* [15], filmes de DLC (com espessura entre 1- 2,5 μm) foram depositados sobre UHMWPE utilizando a técnica PECVD com fonte ECR. Foi utilizado como gás precursor uma mistura de Ar/C_2H_2 , onde variou-se o fluxo da mistura. Foram usados nos testes de desgaste (*ball on disk*) esferas de SiC como contra corpo e uma carga constante de 1 N. Após 10.000 ciclos, não foi observado uma redução significativo no valor do coeficiente de atrito das amostras recobertas com DLC (0,02-0,04) em relação ao polímero (0,03). Esses valores foram significativamente menores quando comparado com outros trabalhos [8, 16]. Entretanto, o perfil da trilha de desgaste mostrou uma significativa redução da largura e profundidade para o polímero recoberto em relação ao não recoberto por DLC, figura 3.11. Essa tendência também foi observada por SHI *et al.* [14], onde foi utilizado a técnica rf-PECVD para a deposição dos filmes de DLC sobre o UHMWPE e metano como gás precursor. Nesse trabalho houve um decréscimo de 1/3 do valor da taxa de desgaste da amostra sem DLC ($3,48 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$) e recoberto com DLC ($1,11 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$).

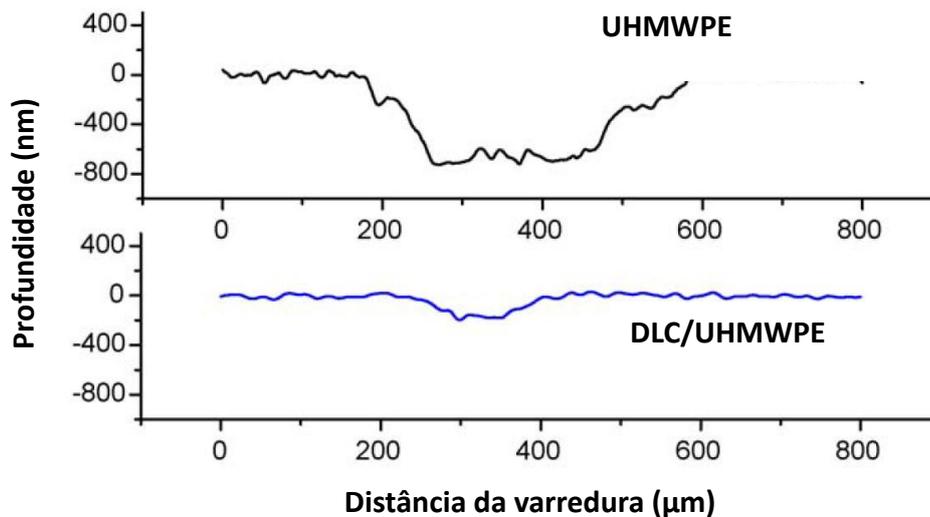


Figura 3.11: Perfil da trilha de desgaste para amostra de UHMWPE (preto) e para amostra recoberta com filmes de DLC. Adaptada da referência [14].

No trabalho de PUÉRTOLAS *et al.* [16], foram depositados filmes de DLC (entre 250 e 700 nm) sobre o UHMWPE utilizando a técnica rf-PECVD. Foram realizados testes de desgaste, na presença de soro fetal bovino, do tipo *ball on disc* a 37 °C e com um carregamento de 5 N e contra corpo de alumina. Os resultados dos testes mostraram que para o filme e utilizando soro bovino. A partir dos resultados foi observado que o filme de DLC com 700 nm conferem uma maior resistência ao desgaste ao polímero, embora o valores de coeficiente de atrito ($\sim 0,2$) neste caso sejam superiores aos encontrados para os materiais não recobertos por DLC ($\sim 0,1$).

Esses valores estão de acordo com foram observado no trabalho de MARTÍNEZ-NOGUÉS *et al.*[9], onde filmes de DLC foram depositados sobre UHMWPE tanto via PECVD quanto por técnicas PVD. Em relação a taxa de desgaste, os filmes depoistados via RF sputtering apresentaram um valor de taxa de desgaste extremamente baixo, não exibindo sinais de fragmentação ou de delaminação do filme. Entretanto esse filme foi o que obteve maior coeficiente de atrito ($\sim 0,3$), figura 3.12.

No mesmo trabalho, [9], foram realizados testes de nanoindentação nas amostras, com uma carga máxima de 2 mN, e foi confirmado uma forte influência do substrato nas propriedades mecânicas do material. Tal fato, já é esperado quando o filme e o substrato apresentam propriedades mecânicas tão distintas. Tal influência torna-se relevante quando a ponta do indentador penetra cerca de 15% da espessura do filme. Nesse trabalho foi observado o que os filmes depositados via PECVD apresentaram valores mais

altos de nanodureza, como pode ser observado na figura 3.13, o que seu opõe ao encontrado por [8]. Foram reportados valores de dureza próximos (0,3 - 2GPa) ao encontrados por [16] para os filmes de 700 nm de espessura. Esse resultado está de acordo com os resultados de espectroscopia Raman obtidos, que revelam que os filmes depositados via PECVD possuem a menor razão I_D/I_G , e portanto maior razão de ligações sp^3 , conferindo aos filmes melhores propriedades mecânicas [37].

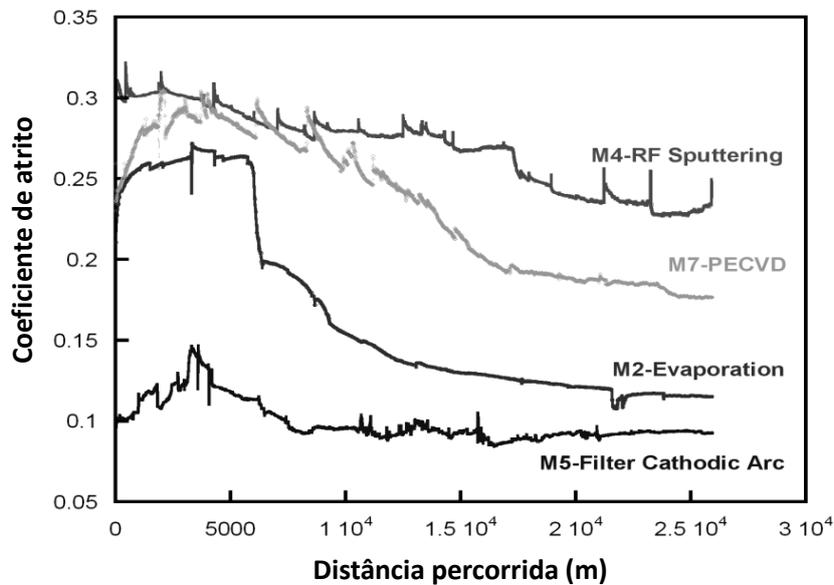


Figura 3.12: Comportamento do coeficiente de atrito durante o ensaio tribológico para filmes de DLC depositados sobre UHMWPE por diversas técnicas. Adaptado da referência [9].

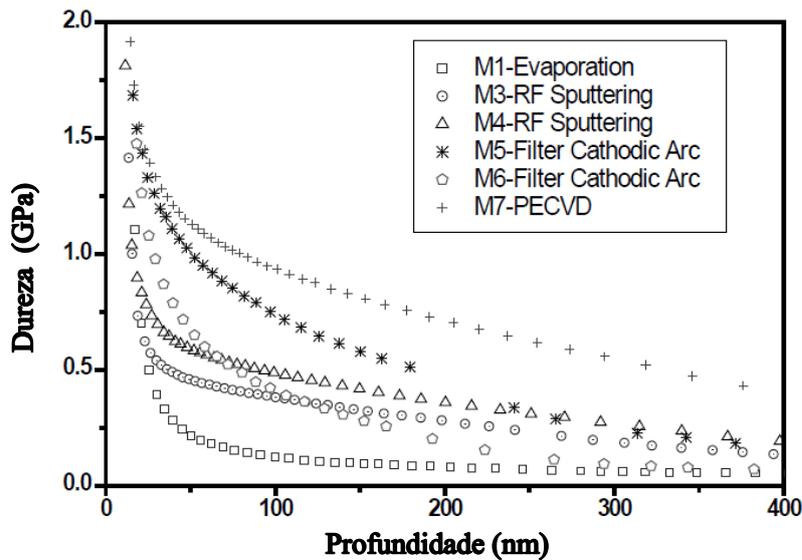


Figura 3.13: Curvas de nanoindentação para filmes de DLC depositados, por diferentes técnicas, sobre UHMWPE. Adaptado da referência [9].

OZEKI *et al.* [12], depositaram filmes de DLC por rf-PECVD, usando metano, em substratos de UHMPE e PMMA. Foi realizado um tratamento por plasma de oxigênio nos substratos antes da deposição. Utilizando o teste *ball on disc*, foi observado que quando as amostras submetidas ao pré-tratamento se mostraram mais resistentes ao desgaste devido ao aumento da adesão entre filme e substrato. A razão para esse aumento de adesão foi atribuída a um aumento da energia livre de superfície dos polímeros devido a ligação de átomos de oxigênio com os de carbono da superfície do filme. Vale salientar que a baixa energia de superfície do UHMWPE e do PMMA podem limitar a adesão do DLC ao polímero. GUO *et al.* [19], observaram que o aumento da adesão entre o DLC e o PMMA após o tratamento por plasma de oxigênio se deve a remoção de contaminantes biológicos e a formação de grupos funcionais polares, tais como C = O e C-OH sobre o substrato.

Nos trabalhos [17-18] foi avaliado as propriedades anti-bacterianas e mecânicas dos filmes de DLC e F-DLC depositados sobre UHMWPE via rf-PECVD. Os autores observaram que os filmes de DLC e F-DLC são bastante promissores para reduzir a adesão de bactérias (*S. aureus* e *S. epidermidis*), e conseqüentemente a formação de biofilmes na superfície das próteses ortopédicas durante a implantação da mesma. Embora os filmes de F-DLC se mostraram menos aderentes aos substratos quando comparados com o DLC, a incorporação do F é interessante devido as propriedades anticoagulantes dos mesmos [17, 18]. Também foram realizados testes de nanoindentação nas amostras e a partir dos mesmos, foi observado que ambos os filmes apresentaram valores semelhantes de dureza (~ 0,7 GPa) e de módulo de elasticidade (~ 5 GPa) para uma profundidade de cerca de 200 nm [18].

Todos esses trabalhos dão um forte indício que os filmes de DLC melhores propriedades de forma significativa as propriedades mecânicas, tribológicas e biológicas do UHMWPE, sendo uma alternativa bastante promissora para reduzir o desgaste do polietileno de ultra-alto peso molecular das próteses de articulação

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados, o método de deposição e as técnicas de caracterização usadas neste trabalho que irão auxiliar a interpretação e compreensão dos resultados.

4.1 Preparação dos substratos

Foi utilizado o polietileno de ultra-alto peso molecular, de grau biomédico, como substrato. Os mesmos foram comprados da empresa solidur plásticos e industriais. Os substratos foram cortados com dimensões de aproximadamente 3,0 ($\pm 0,5$) cm. O lixamento foi realizado com lixas d'água de SiC, com granulometrias de 320, 400, 600 e 1200. É importante salientar que a troca de lixas foi realizada somente quando os riscos da lixa anterior não podem mais ser observados. Além disso, no momento da troca de lixa a direção da amostra é orientada de 90° graus. Para remoção dos riscos decorrentes das lixas, os substratos foram polidos utilizando pasta de diamante com granulometria de 1 μm . Para uniformizar a superfície de todos os substratos, procurou-se realizar todo esse processo até obter uma rugosidade média de 0,24 ($\pm 0,02$) μm .

Para a limpeza das amostras, as mesmas foram submetidas a um banho de ultrassom em álcool isopropílico e água deionizada durante 15 minutos. Após a limpeza, foram secas com jato de ar medicinal comprimido e armazenadas em recipientes secos e limpos.

4.2 Deposição dos filmes de carbono amorfo

Os filmes estudados neste trabalho foram depositados sobre substratos de polietileno de ultra-alto peso molecular pela técnica de deposição rf-PECVD. O sistema de deposição utilizado (figura 4.1) encontra-se no Laboratório de Recobrimentos Protetores no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro. O mesmo consiste em um reator de eletrodos de placas paralelas separados por aproximadamente 3 cm de distância. O catodo está ligado a um casador de impedância, que por sua vez está conectado a uma fonte de rádio frequência (13,56MHz), ao passo que o anodo está aterrado. O sistema de bombeamento é composta por uma bomba mecânica acoplada a uma bomba turbomolecular.

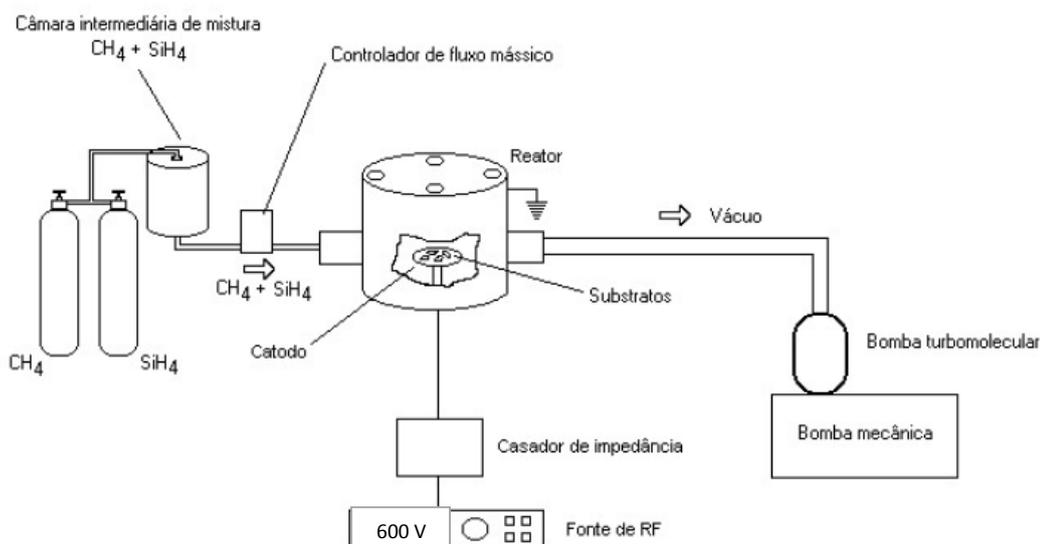


Figura 4.1: Esquema de um sistema de deposição rf-PECVD.

Após a limpeza, os substratos foram colocados sobre o catodo e foi realizado vácuo no reator até que se atingisse uma pressão igual (ou inferior) à 1×10^{-5} mbar. Para a limpeza dos substratos, foi feito um pré-tratamento de plasma de Ar durante 20 minutos. Para avaliar como o mesmo afetará as propriedades tribológicas, foram confeccionadas amostras sem pré-tratamento de argônio e com pré-tratamento utilizando valores de *self bias* de -200 e -600 V.

Para confecção dos filmes de carbono amorfo, foi utilizado como gás precursor CH_4 (metano). No caso dos filmes de carbono amorfo dopados com silício, utilizou-se uma mistura de CH_4 e SiH_4 (silano), com diferentes proporções de SiH_4 na mistura. Para uma estimativa da porcentagem de Si no filme, foram utilizados os dados da figura 3.7. O gráfico relaciona a porcentagem de SiH_4 na mistura com a porcentagem atômica de Si incorporado no filme e é possível notar que essa relação é de aproximadamente de 1:10 para baixa concentração volumétrica de silano na mistura [58].

O SiH_4 também foi utilizado para produção de uma intercamada adesiva com o intuito de melhorar a adesão do filme ao substrato. O fluxograma das etapas do processo de deposição estão explicitadas na figura 4.2.

Foram depositados filmes, onde foi variado: o *self bias* (para o caso dos filmes a-C:H); o tempo de deposição (em relação aos filmes da série A para a série C) a concentração de Si nos filmes (de 0 à 20 %) e o *self bias* utilizado no pré-tratamento de Ar. As características de cada filme, assim como, os parâmetros de deposição variados estão expostos na tabela 4.1. Outros parâmetros tais como: pressão no interior do reator e

temperatura de deposição, foram mantidos constantes durante todas as deposições com valores de $1,5 \times 10^{-2}$ mbar e 24 °C, respectivamente.

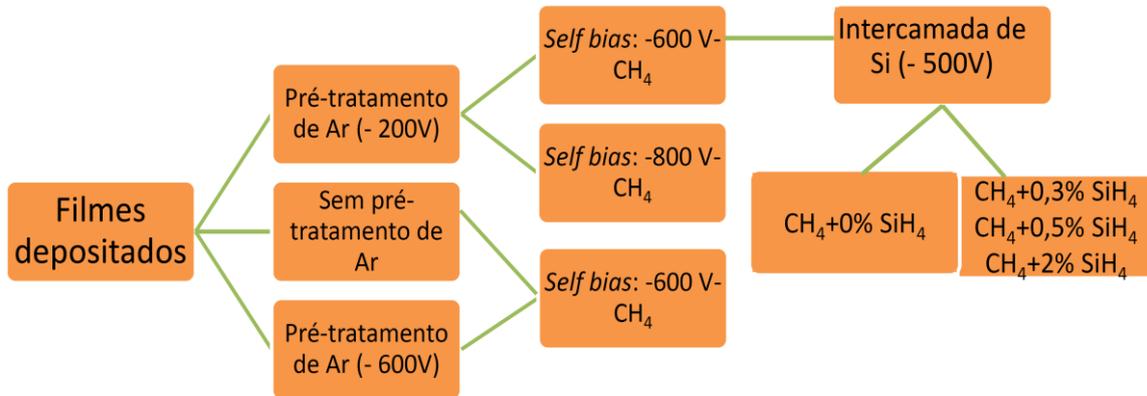


Figura 4.2: Fluxograma das etapas do processo de deposição.

É importante salientar que a seleção das condições de deposição da Tabela 4.1 foi baseada em estudos prévios realizados no decorrer desse projeto. Primeiramente foram confeccionados filmes (série A) com os seguintes valores de *self bias*: 200 ,400 ,600 e 800V.

Após testes de desgaste, notou-se que os filmes da série A listados na tabela abaixo foram os que obtiveram um melhor desempenho para redução da taxa de desgaste e maior durabilidade, em particular o filme com *self bias* de - 600V com pré-tratamento de Ar à -200 V (série A₆₀₀). Tal fato contribuiu para a manutenção do *self bias* de -600 V fixo nas deposições posteriores.

Para melhorar a adesão do filme ao substrato foi depositado uma intercamada de SiH₄. Nesse caso, o parâmetro variado foi o tempo de deposição do metano, o que gerou filmes mais espessos. Após resultados provenientes dos testes de desgaste, notou-se que os filmes com 120 minutos de deposição tiveram uma maior durabilidade. Logo, foi fixado esse tempo para a confecção dos filmes da série C, cujo objetivo foi estudar como a incorporação de Si (em diferentes concentrações) nos filmes de carbono amorfo podem alterar as propriedades as suas propriedades.

Tabela 4.1: Parâmetros de deposição dos filmes: gases precursores, porcentagem de Si incorporado no filme, *self bias* aplicado e tempo de deposição dos filmes produzidos.

Filmes	Pré- tratamento			Intercamada			Deposição			
	Gás	<i>Self bias</i> (V)	Tempo (min)	Gás	<i>Selfbias</i> (V)	Tempo (min)	Gás	SiH ₄ vol.%	<i>Self-bias</i> (V)	Tempo (min)
A ₆₀₀ SA _r	---	---	---	---	---	---	CH ₄	---	- 600	60
A ₆₀₀ _Ar	Ar	- 600	20	---	---	---	CH ₄	---	- 600	60
A ₆₀₀	Ar	- 200	20	---	---	---	CH ₄	---	- 600	60
A ₈₀₀	Ar	- 200	20	---	---	---	CH ₄	---	- 800	60
C ₀	Ar	- 200	20	SiH ₄	- 500V	3	CH ₄	---	- 600	120
C ₃	Ar	- 200	20	SiH ₄	- 500V	3	CH ₄ + SiH ₄	0,3	- 600	120
C ₅	Ar	- 200	20	SiH ₄	- 500V	3	CH ₄ + SiH ₄	0,5	- 600	120
C ₂₀	Ar	- 200	20	SiH ₄	- 500V	3	CH ₄ + SiH ₄	2,0	- 600	120

* Os índices de cada série são referentes ao parâmetro variado.

4.3 Perfilometria por contato

A técnica de perfilometria por contato é uma técnica de caracterização da topografia da superfície, na qual uma agulha fina varre toda superfície a ser investigada. À medida que ocorrem alterações na altura da superfície, as mesmas são identificadas pelo sistema mecânico e serão transmitidos como sinais elétricos para um computador que irá digitalizar e analisar essas informações, criando o perfil da superfície. Nesse trabalho, foi utilizado o perfilômetro Dektak XT da BRUKER para medir a rugosidade média (R_a) da superfície das amostras e a espessura dos filmes.

A rugosidade média foi calculada automaticamente pelo equipamento através da equação 8. Para tal, foram realizadas em cada amostra oito varreduras, sendo quatro em uma direção e as demais na direção ortogonal a esta. Cada varredura teve 2 mm de comprimento e 60 segundos de duração.

Para a medida de espessura do filme, foram feitas quatro varreduras de 2 mm cada, na região de degrau entre o filme de carbono e o substrato. O degrau foi feito colocando um lâmina de vidro sobre metade do substrato antes da deposição.

A perfilometria de contato também foi utilizada para medir a profundidade e a largura do sulco formado nas trilhas após os testes de desgaste, com o intuito de obter o volume de material desgastado.

4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras foram obtidas pelo microscópio de varredura Zeiss DSM 940 dotado de um detector EDX Link

localizado no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica e Microanálise do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (UFRJ).

Nesse trabalho a microscopia eletrônica foi utilizada para visualizar e avaliar a morfologia dos filmes depositados; a trilha de desgaste formada no filme após os ensaios tribológicos e a região desgastada das esferas de aço inox 302 após os testes. A análise química da região desgastada da esfera (e da região não desgastada para fins de comparação) foi realizada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Foram obtidas imagens com ampliação de 100 à 2000 vezes.

4.5 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva e bastante utilizada em materiais a base de carbono [37]. Nessa técnica, um laser de baixa potência é incidido sobre uma pequena região da amostra, e devido às interações do mesmo com os átomos da amostra, uma parte da radiação é espalhada inelasticamente, ou seja, a mesma terá comprimento de onda (ou frequência) diferente da radiação incidente. A diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada, corresponde à energia de vibração dos átomos na amostra analisada e a partir da frequência de vibração desses átomos pode ser feita a caracterização dessas amostras.

Como as espécies químicas não vibram na mesma frequência, a radiação espalhada inelasticamente é constituído por vários valores de frequências, onde a intensidade dessa radiação *versus* a sua energia (ou deslocamento Raman - cm^{-1}) são apresentados em um gráfico, chamado de espectro Raman. Esse espectro trata-se de uma “impressão digital” de cada espécie química.

O espectro Raman para os filmes de carbono amorfo, para um comprimento de onda no visível, é caracterizado pela presença de bandas D (de desordem) e G (de grafite) que se localizam em aproximadamente 1355 cm^{-1} e 1575 cm^{-1} , respectivamente [37]. A banda G é oriunda de pequenos domínios grafíticos presentes no filme. A Banda D está relacionado com as ligações sp^2 dos anéis aromáticos e não aparece no espectro Raman do grafite puro, por exemplo. A mesma só se torna ativa na presença de desordem devido a um efeito de distorção da rede [6].

Além da posição das bandas G e D, a partir das informações da intensidade das bandas D (I_D) e G (I_G), da razão entre essas intensidades (I_D/I_G) e da largura meia altura da banda G (Γ_G), é possível caracterizar os filmes depositados. Por exemplo, a partir da

intensidade da banda G, pode-se observar a resistência ao processo de grafitação do filme depositado [60]; a razão I_D/I_G e a largura Γ_G podem ser relacionadas com as propriedades mecânicas dos filmes, [77], e todas essas grandezas podem estar associadas ao número e ao tamanho de domínios gráfitico presentes no filme [6].

Nesse trabalho, as medidas de espectroscopia Raman foram feitas no Departamento de Física na PUC-RJ. Foi utilizado o equipamento NTegra Spectra da NT-MDT com um feixe de comprimento de onda de 514 nm em um tempo de exposição de 50 segundos. O *background* foi subtraído do espectro e para desconvolução das banda D e G foram ajustados duas curvas Gaussianas utilizando o software Origin 8.0.

4.6 Nanoindentação instrumentada

A técnica de nanoindentação é muito utilizada para avaliar as propriedades mecânicas de materiais recobertos ou que foram submetidos a um tratamento superficial, uma vez que a partir da mesma, é possível mensurar os valores de dureza (H) e o módulo de elasticidade (E) desses materiais.

A dureza do material está relacionada com a resistência que o mesmo tem a se deformar plasticamente quando submetido a uma carga normal à superfície aplicado por uma ponta feita de um material duro, como o diamante, por exemplo. Portanto, quanto maior a dureza do material menor a sua deformação plástica (permanente).

O módulo de elasticidade, por sua vez, está relacionado com a capacidade do material recuperar sua forma original após o alívio da carga. Quanto maior o módulo de elasticidade (E), maior é a rigidez do material e menor a recuperação do material durante o descarregamento.

O método de indentação consiste em aplicar uma carga (P) de modo com que a ponta de diamante do nanoindentador penetre no material. Nesse processo é importante controlar e registrar a carga aplicada e a profundidade da penetração (h) em relação ao tempo para que haja uma quantidade de dados suficiente de modo a aumentar a confiabilidade dos valores de dureza e módulo de elasticidade obtidos para as amostras. Tais valores serão obtidos a partir de uma curva carga-descarga, por um único ciclo, como ilustrado na figura 4.3 (a).

Para análise dos dados, foi utilizado o método de OLIVER e PHARR, [78]. Alguns parâmetros importantes para obter os valores de dureza e de módulo de elasticidade das

amostras por esse método, são: a carga aplicada (P); a tenacidade de contato entre o indentador e o material (S); a profundidade de contato (h_c) e a área de contato projetada (A), ou seja, a área da indentação quando $P = P_{Max}$.

Note na figura 4.3 (b), que ao se aplicar uma carga P , a ponta de diamante penetra no material a uma profundidade h , onde nessa profundidade pode-se observar deformação elástica (que é recuperado com o descarregamento) e a plástica. Quando esses processos ocorrem é formado uma impressão residual, que possui a mesma geometria da ponta e uma uma profundidade de contato h_c . Quando o valor da carga aplicada atinge o seu máximo (P_{Max}), a profundidade de penetração também atinge um valor máximo (h_{max}). Caso ocorra a deformação plástica (à medida que ocorre o descarregamento) a profundidade final será h_f , e não zero, uma vez que a deformação plástica que o material sofre não é recuperada após a retirada da carga.

Utilizando o método proposto, a curva da figura 4.3 pode ser modelada pela lei de potência descrita abaixo:

$$P = \alpha(h - h_f)^m \quad (6)$$

onde α e m são parâmetros empiricamente obtidos pelo ajuste da curva carga-descarga.

A rigidez S , pode ser determinada pela razão entre a inclinação da porção inicial da curva de descarregamento (figura 3.3 a) pela carga máxima aplicada (P_{Max}), ou seja:

$$S = \frac{1}{P_{Max}} \left(\frac{dP}{dh} \right) \quad (7)$$

A profundidade de contato (h_c), por sua vez, pode ser determinada pela seguinte equação:

$$h_c = h - \varepsilon \frac{P}{S} \quad (8)$$

onde ε dependerá da geometria da ponta do indentador, que vale 0,75 para uma ponta de diamante (piramidal de três lados) do tipo Berkovich.

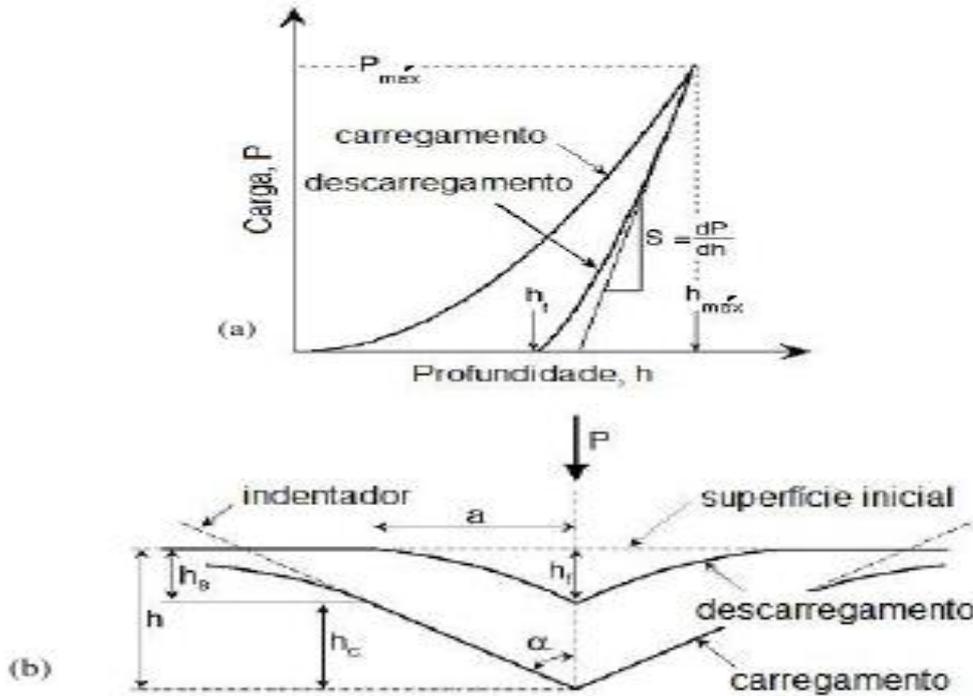


Figura 4.3: (a) Curva carregamento-descarregamento; (b) Esquema da geometria da superfície da amostra nas situações de carga máxima e após a retirada do indentador. Adaptado da referência [78].

A área de contato projetado (A) dependerá tanto da geometria da ponta do indentador quanto da profundidade de contato, onde a mesma pode ser expressa pela seguinte forma:

$$A = 24,5h_c^2 + \sum_{i=0}^7 C_i h_c^{\left(\frac{1}{2^i}\right)} \quad (9)$$

onde os valores para C_i , podem ser determinados experimentalmente, dependendo da geometria da ponta de diamante do indentador.

Logo, pode-se obter a medida de dureza (H) por esse método, pela seguinte relação:

$$H = \frac{P_{Max}}{A} \quad (10)$$

Nesse método para se obter o módulo de elasticidade, é levado em conta que os indentadores não são perfeitamente rígido, logo é definido o módulo de elasticidade reduzido (E_r):

$$E_r = \left[\frac{(1 - \nu_s^2)}{E_s} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \right]^{-1} \quad (11)$$

onde E_i e ν_i são o módulo de elasticidade e o coeficiente de Poisson para o indentador e E_s e ν_s , são para o material que está sendo caracterizado.

Pode-se ainda obter o E_r , pela relação abaixo:

$$E_r = \frac{S}{2} \sqrt{\frac{\pi}{A}} \quad (12)$$

Nesse trabalho foi utilizado o nanoindentador MTS G-200 para avaliar as propriedades mecânicas dos filmes de carbono amorfo. As medidas foram realizadas utilizando uma ponta de diamante do tipo Berkovick. Para cada amostra foram realizados 25 ensaios de nanoindentação, distribuídos em uma matriz 5x5, e com 40 μ m de distância entre si.

Foram utilizadas quatro cargas distintas, são elas: 0,125; 0,25; 0,5; 1 mN. Esses valores de carga foram escolhidos após teses anteriores que mostraram que para cargas maiores a profundidade de contato era da ordem da espessura do filme. Nesse caso, efeitos do substrato poderiam afetar as medidas da dureza e do módulo de elasticidade. O tempo de carregamento foi de 15 segundos; depois a carga máxima permaneceu constante por 10 segundos. Em seguida, ocorreu o descarregamento de 90% da carga máxima levando também 15 segundos. O material utilizado para calibração foi a sílica.

4.7 Ensaios tribológicos

Os ensaios tribológicos foram realizados utilizando um tribômetro UMT-2 fabricado pela CETR (*Center for Tribology Co.*) no módulo esfera sobre disco (*ball on disk*). Os principais objetivos desses testes são: obter a evolução do coeficiente de atrito durante um determinado tempo para pares corpo/contra corpo e realizar um posterior estudo sobre o desgaste decorrente das superfícies deslizantes.

O tribômetro utilizado é composto por um sensor de carga que é responsável por aplicar a carga determinada pelo usuário. Para a redução de vibrações, foi conectado ao sensor de carga um amortecedor. Nesse último, fixa-se um suporte vertical (onde se insere a esfera que funciona como contra corpo) que aplicará sobre a amostra um carregamento normal e constante. Finalmente, a amostra é colocada sobre um disco giratório. Um

esquema do teste pode ser observado na figura 4.4. Os parâmetros dos ensaios, tais como: carga, tempo, velocidade de rotação e raio da trilha de desgaste, podem ser escolhidos pelo usuário.

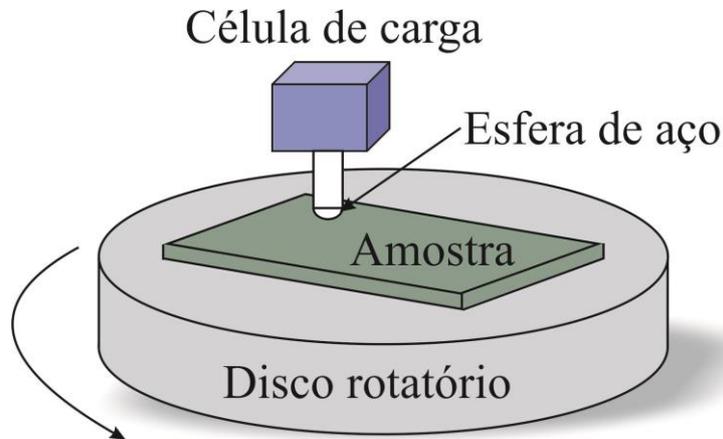


Figura 4.4: Esquema do teste tribológico utilizando o módulo *ball on disk*.

Os pares analisados nesse trabalho foram: esferas de aço inoxidável AISI 302 (com 6,3 mm de diâmetro e dureza HRC 39) contra amostras de UHMWPE e DLC/UHMWPE. Para cada ensaio, foi utilizado uma nova bilha e tanto o corpo quanto o contra corpo foram limpos em banho de ultrassom (com álcool isopropílico e água deionizada) antes dos testes. Os ensaios foram realizados a seco e foram utilizadas três valores distintos de força normal, sendo elas: 3; 5 e 7 N. Para cada valor de carga, os testes foram repetidos três vezes mantendo constante os seguintes parâmetros: velocidade de deslizamento de 0,06 m/s, raio de ensaio de 5mm, frequência angular de 120 rpm e tempo de 350-420 minutos. Os testes realizados mostraram-se reprodutíveis.

Todos os dados dos ensaios foram coletados simultaneamente e armazenados para posterior tratamento e análise gráfica. Após esses ensaios, todas as amostras e as esferas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura e óptica para avaliar os danos causados na superfície das mesmas. Além disso, utilizou-se perfilometria de contato para medir a profundidade e a largura do sulco formado.

Para mensurar a taxa de desgaste (k) das amostras foi utilizada a seguinte equação:

$$k = \frac{V_d}{P \times S_d} \quad (13)$$

onde P é a carga [N], S_d é a distância percorrida [m] e V_d é volume de material desgastado [mm³].

O volume de material desgastado foi obtido mediante as instruções do trabalho de PUÉRTOLAS *et al.* [16] e da norma ASTM-99-05, [79]. Para cada amostra, em regiões diametralmente opostas, foram obtidos quatro perfis para a trilha de desgaste. Para tal, foi usado um perfilometro para obter o perfil da trilha de desgaste, tal como a figura 3.12. A partir do mesmo pode-se obter a área da seção transversal da trilha. Ao multiplicá-la por 2πr (onde r é o raio da trilha) foi obtido o volume do material desgastado. Portanto o volume do material desgastado é 2πrA_M, onde A_M é a média da área da seção transversal.

Para o cálculo da pressão Hertziana de contato máxima aplicada sobre a amostra, foi utilizado o modelo hertziano de contato elástico do tipo esfera-esfera [25]. Segundo o modelo matemático, a pressão de contato hertziano para duas superfícies esféricas em contato é obtida a partir da seguinte relação:

$$r = \left[\frac{3PR}{4E^*} \right]^{1/3} \quad (14)$$

onde r é o raio da região de contato; P é a carga normal aplicada; R é o raio de contato relativo (entre as duas superfícies esféricas em contato de raios R₁ e R₂) e E* é o módulo de elasticidade composto. O raio de contato relativo R é dado pela seguinte relação:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad (15)$$

O módulo de contato E* está relacionado com as propriedades elásticas dos corpos em contato, no caso são esfera de aço inox 302 e DLC/UHMWPE. O mesmo é definido por:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{(1 - \nu_1^2)}{E_1} + \frac{(1 - \nu_2^2)}{E_2} \quad (16)$$

onde E₁ e E₂ são os módulos de elasticidade do material 1 e 2, respectivamente. E ν₁ e ν₂ são o coeficiente de Poisson do material. No caso desse trabalho definimos que E₁ e ν₁ está relacionando com a esfera e vale 210 GPa e 0,3, respectivamente. Ao passo que E₂ e ν₂ estão relacionado com o UHMWPE e valem 0,9 GPa e 0,4, respectivamente [80].

A partir das equações anteriores, usando a aproximação que R₂ → infinito, pode-se obter a seguinte relação para a pressão máxima de contato:

$$p_{max} = \left[\frac{3P}{2\pi r^2} \right] \quad (17)$$

Portanto, para uma carga P de 5 N e os parâmetros acima citados a pressão máxima de contato nessa situação é de aproximadamente 40 MPa, o que está dentro dos valores (≥ 30 MPa), para próteses ortopédicas que utilizam o UHMWPE para a confecção do acetábulo, [16].

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Espessura e rugosidade média dos filmes

Como já mencionado, os filmes de carbono amorfo foram depositados sobre substratos de polietileno de ultra alto peso molecular utilizando a técnica rf-PECVD em diferentes condições de *self bias*, tempo de deposição e porcentagem volumétrica de silano.

Na tabela 5.1 estão dispostos os filmes confeccionados e as espessuras medidas por perfilometria de contato. As espessuras variaram entre 0,70 e 1,88 μm , dependendo da condição de deposição dos filmes.

Tabela 5.1 – Espessuras dos filmes de carbono amorfo obtidas por perfilometria de contato.

Séries de filmes	Espessura (μm)*
A _{600_SAr}	---
A _{600_Ar}	---
A ₆₀₀	0,70 ($\pm 0,06$)
A ₈₀₀	---
C ₀	1,45** ($\pm 0,06$)
C ₃	1,62** ($\pm 0,06$)
C ₅	1,66** ($\pm 0,07$)
C ₂₀	1,88** ($\pm 0,07$)

* Média de 4 medidas;

** Essa medida engloba a camada de Si com 200 nm.

Como observado por DAMASCENO *et al.*[59], em filmes de DLC sobre policarbonato, mantendo o valor de *self bias* de -600 V, observa-se uma aumento na taxa de deposição do filme à medida que aumenta a concentração de SiH₄ na mistura gasosa.

Também utilizando a técnica de perfilometria de contato para medir os valores da rugosidade média tanta para o substrato (após a preparação do mesmo) quanto para os filmes. A média dos valores encontrados encontra-se dispostos na figura 5.1.

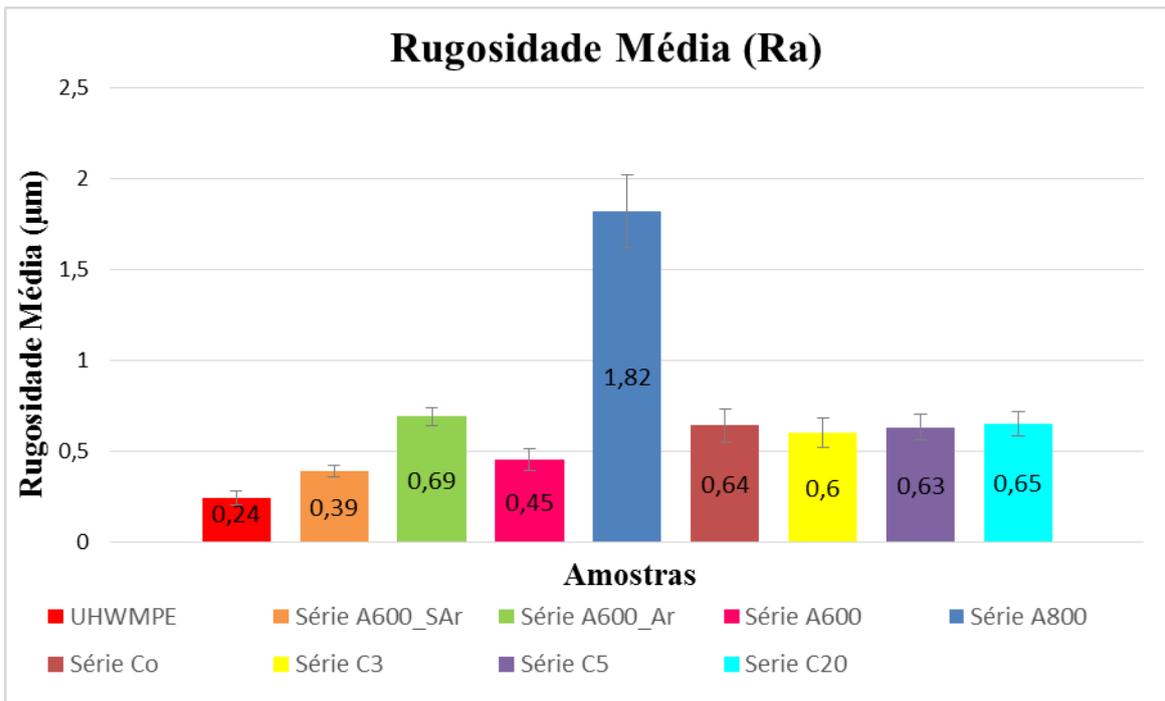


Figura 5.1 – Rugosidade média R_A dos filmes produzidos.

Como pode ser observado, há um aumento da rugosidade média de todas as séries de filme de DLC em relação ao substrato. Provavelmente esse aumento de rugosidade é decorrente do pré- tratamento de argônio realizado no substrato. Embora esse procedimento seja eficaz para a limpeza e pode melhorar a adesão do filme ao substrato, o *sputtering* de Ar remove átomos da superfície do material, o que pode acarretar no aumento da rugosidade superficial. E provavelmente os filmes de DLC acompanham o relevo formado na superfície do substrato, tendo assim um incremento no valor da rugosidade.

À medida que o potencial foi aumentado de -600 V (série A₆₀₀) para -800 V (série A₈₀₀), a rugosidade média (R_A) sofreu um aumento considerável (cerca de uma ordem de grandeza). Tal fato pode ser decorrente do elevado bombardeamento de partículas de alta energia geradas pelo plasma nessa condição de *self bias*, podendo levar ao aquecimento e até mesmo a uma possível fusão superficial das amostras [21]. Por esse motivo, foi fixado o *self bias* de -600 V para as demais deposições. Esse aumento de rugosidade pode ser notado pelas imagens feitas por microscopia eletrônica de varredura, figura 5.2, para os filmes das séries A₆₀₀ (figura 5.2 a-b, ampliação de 300x e 2000x) e A₈₀₀ (figura 5.2 c-d, ampliação de 300x e 2000x).

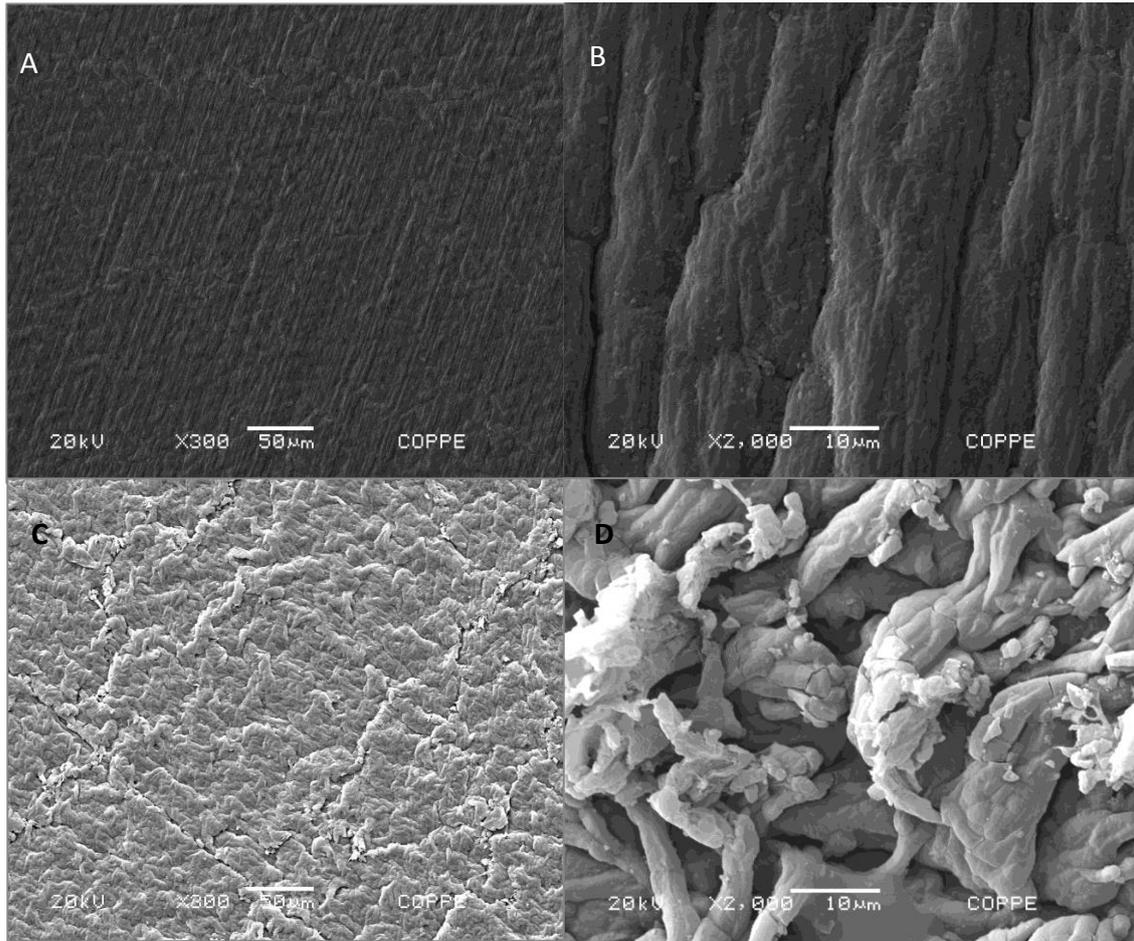


Figura 5.2 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura revelando a morfologia dos filmes de DLC sobre UHMWPE: a- filmes depositados à 600 V (ampliação de 300X); b- filmes depositados à 600 V (ampliação de 2000X); c- filmes depositados à -800 V (ampliação de 300X) e d- filmes depositados a -800 V (ampliação de 2000X).

Ao analisar os valores apresentados para rugosidade média em relação ao aumento do conteúdo de silício no filme (filmes da série C), nota-se que o valor de R_a se mantém praticamente constante e não difere muito das amostras sem Si incorporado. Tal fato pode ser observado nas imagens obtidas por MEV, figura 5.3, para os filmes da série C_0 (figura 5.3a), C_5 (figura 5.3b) e C_{20} ((figura 5.3c). Nota-se que provavelmente a rugosidade média das amostras depende da variação de *self bias* e não da composição do filme [59].

A partir da micrografia do filme da série C_5 e C_{20} é possível notar a formação de “ilhas” de filmes fragmentados, ficando mais evidente para os filmes com 20% de Si

incorporado. Tal comportamento já foi observado por AOKI *et al.*[81], onde os autores depositaram filmes de carbono amorfo sobre borracha butílica via rf-PECVD.

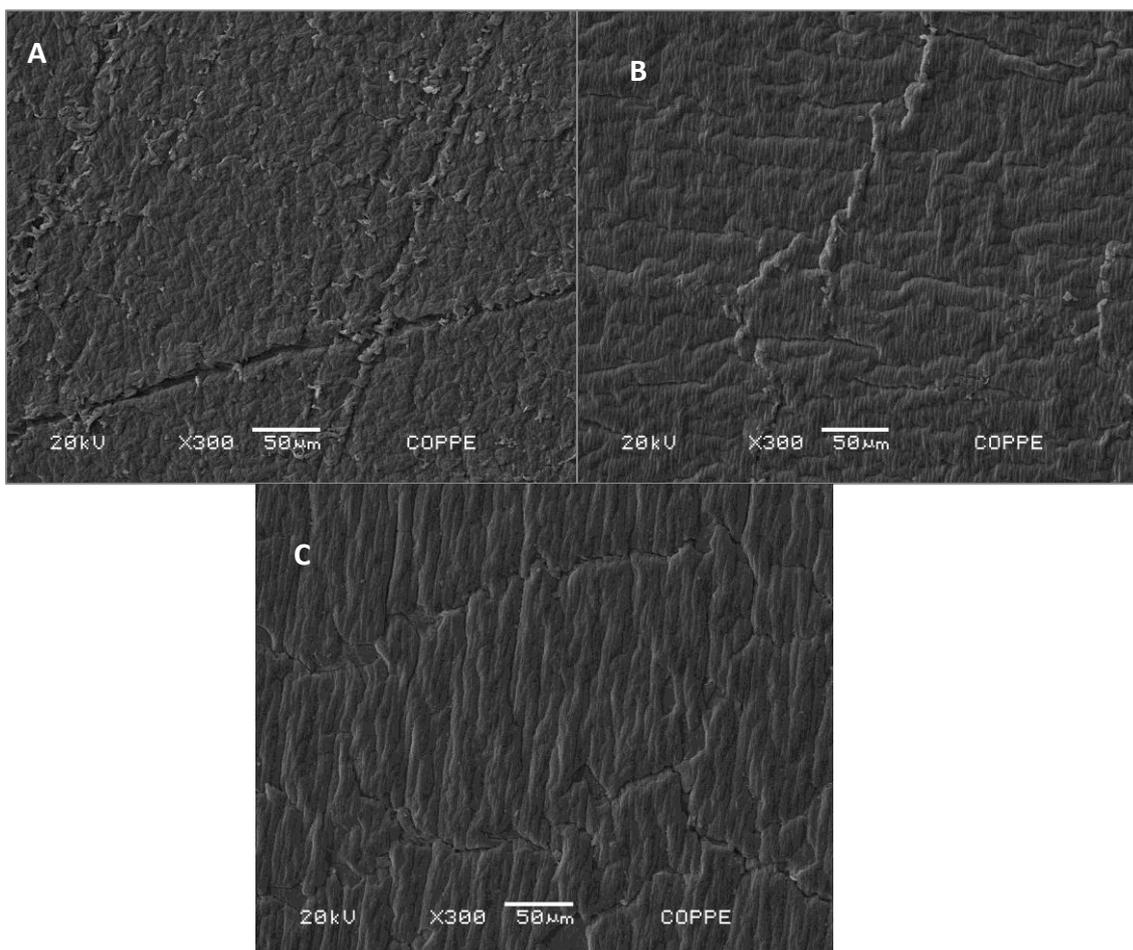


Figura 5.3 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura revelando a morfologia dos filmes de DLC sobre UHMWPE: a- filmes da série C₀; b- filmes da série C₅; c- filmes da série C₂₀. As imagens foram feitas com ampliação de 300X.

Para todos os filmes de DLC e DLC:Si sobre UHMWPE foi observado uma estrutura “enrugada”. Essa característica é comum em filmes de DLC depositado em substratos poliméricos e é causada pela alta tensão interna dos filmes de DLC e pelo fato do filme acompanhar a rugosidade do filme [14].

5.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman do filme de carbono amorfo produzidos estão dispostos na figura 5.4. As curvas gaussianas ajustadas estão associadas as bandas D e G e a partir do ajuste da mesma é possível mensurar as seguintes grandezas: a intensidade da banda D

(I_D) e G (I_G); a posição das bandas Ω_D e Ω_G e a largura à meia altura da banda G, Γ_G . Todas essas grandezas estão dispostas na tabela 5.2.

Em todas as figuras é possível observar espectros típicos do DLC, com as bandas D e G variando entre 1342-1378 cm^{-1} e 1544-1561 cm^{-1} , respectivamente, o que conferem com os valores encontrados na literatura para os filmes de DLC [6, 37]. Logo é possível concluir que os recobrimentos de carbono amorfo hidrogenados produzidos nesse trabalho possuem propriedades de filmes de DLC.

As figuras 5.4a e 5.4b tratam-se do espectro Raman dos filmes da série A_{600} (*self bias* de -600 V) e da série A_{800} (*self bias* de -800 V). A partir do espectro e dos valores da tabela 5.2, é possível observar que o aumento do *self bias* (para valores menos negativos) parece deslocar a posição das bandas D e G para valores mais altos de deslocamento Raman. Tal tendência já foi observada por SANTOS JUNIOR [44] para alterações de *self bias* de -300 para -800 V, no caso de filmes de carbono amorfo depositados em ligas de Ti por DC-Magnetron Sputtering Reativo, e por DAMASCENO, *et al.* [59] para filmes de DLC-Si depositados em Si por rf-PECVD.

Nas figuras 5.4 c-e estão dispostos os espectros Raman dos filmes série C com variação de Si de 0 à 20 %. Tal como o espectro Raman do DLC, os espectros dos filmes de DLC-Si são formados pela superposição das bandas G e D. O aumento da concentração de silício parece não acarretar em uma alteração significativa na posição da banda G, em contraste do que já foi observado na literatura. Alguns trabalhos, [21, 58, 60], notaram uma tendência na redução da intensidade e no valor de deslocamento Raman para banda G à medida que a concentração de Si do filme era aumentada.

Em relação a razão entre as intensidades dos picos D e G (I_D/I_G) através dos dados da tabela 5.2, nota-se que houve uma discreta redução dessa razão à medida que foi acrescida a concentração de Si nos filmes. Esse comportamento fica mais evidente nos filmes com 20% de Si incorporado. Tal fato pode estar associada a redução do tamanho dos aglomerados gráficos e com o aumento de hibridização sp^3 no filme [6].

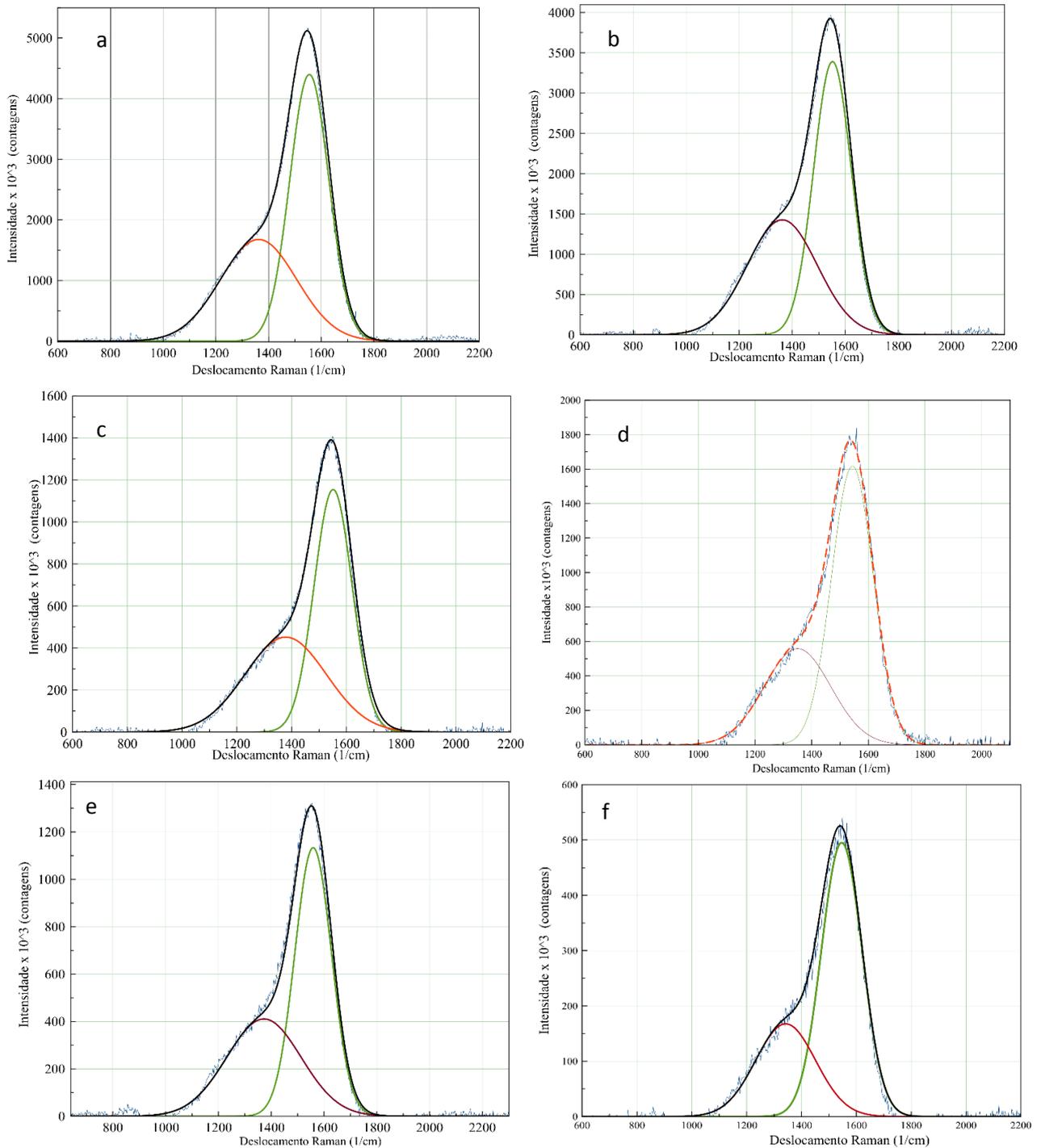


Figura 5.4 – Espectro Raman dos seguintes filmes de carbono amorfo: a) filmes de carbono amorfo da série A₆₀₀ (-600 V); b) filmes de carbono amorfo da série A₈₀₀ (-800 V); c) filmes de carbono amorfo da série C₀ (0% de Si); d) filmes de carbono amorfo da série C₃ (3% de Si); e) filmes de carbono amorfo da série C₅ (5% de Si); f) filmes de carbono amorfo da série C₂₀ (20% de Si).

Tabela 5.2: Estão dispostas as seguintes grandezas do espectro Raman dos filmes produzidos: a intensidade da banda D (I_D) e G (I_G) e a razão entre elas; a posição das bandas Ω_D e Ω_G e a largura meia altura das bandas Γ_D e Γ_G .

Amostras	BandaD			BandaG			I_D/I_G
	Ω_D (cm ⁻¹)	I_D (u.a)	Γ_D (cm ⁻¹)	Ω (cm ⁻¹)	I_G (u.a)	Γ_G (cm ⁻¹)	
Serie A ₆₀₀	1359	1679	170	1549	4350	87	0,39
Serie A ₈₀₀	1364	1427	155	1554	3391	86	0,42
Serie C ₀	1378	451	175	1561	1154	84	0,36
Serie C ₃	1350	558	138	1546	1617	86	0,34
Serie C ₅	1372	410	165	1549	1133	84	0,34
Serie C ₂₀	1342	151	148	1544	495	83	0,30

Vários autores propõe modelos para mensurar a porcentagem aproximada de hidrogênio e de hibridização sp^3 presente no filmes usando a razão I_D/I_G e a posição da banda G. Um deles, foi proposto por CASIRAGHI *et al.* [37], figura 5.5, no qual os autores ajustaram uma curva “universal” dos dados existentes na literatura para a razão I_D/I_G e para a posição da banda G em relação a porcentagem de H no filme. Portanto, a partir do figura 5.5 foi possível mensurar que os filmes desse trabalho (símbolo de estrela) possuem uma concentração de H entre 20-30 H.at.%, o que está de acordo com os valores encontrados na literatura para os filmes de a:C:H [37].

No trabalho de KAHN *et al.* [77], a razão I_D/I_G foi relacionada com as propriedades mecânicas do filmes de DLC. Os autores indicam que os valores de nanodureza e de módulo de elasticidade apresentam uma relação inversamente proporcional com a razão I_D/I_G . Foi obtido também nessa dissertação o espectro Raman das trilhas de desgaste com o intuito de avaliar os mecanismos de desgaste decorrentes dos testes tribológicos realizados. Os resultados encontrados, assim como a discussão dos mesmos serão expostos na seção 5.3 e 5.4, respectivamente.

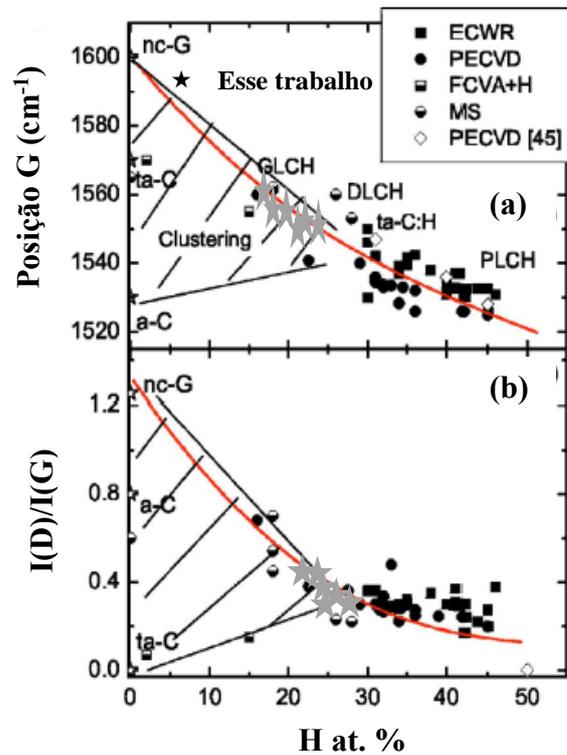


Figura 5.5 : (a) Posição do pico G para um comprimento de onda 514nm; (b) razão I_D/I_G como razão da porcentagem de H no filme. Adaptado da referência [37].

5.3 Avaliação das propriedades tribológicas

A partir de ensaios de tribologia é possível obter informações sobre o desgaste e do coeficiente de atrito dos materiais. Os ensaios do tipo esfera sobre-disco foram realizados em ar, usando três valores de carregamento, são eles: 3, 5 e 7 N. Em todos os casos, foram utilizadas bilhas de aço inoxidável AISI 302 como contra corpo.

5.3.1 Coeficiente de atrito dinâmico

Primeiramente foi avaliado o coeficiente de atrito dinâmico entre as superfícies das amostras sem e com recobrimento de carbono e esfera de aço. Na figura 5.6, são mostradas as variações dos coeficientes de atrito em função do número do tempo de ensaio para o par UHMWPE/esfera de aço 302 para carregamentos de 3, 5 e 7 N. Em todos os casos, nota-se um aumento do coeficiente de atrito ao longo do tempo de ensaio até que o mesmo atinja um valor constante. Tal fato pode estar associado com o aumento da rugosidade da amostra ao longo do teste.

Para todas as condições, os valores de coeficiente de atrito (μ) atingem um valor aproximadamente constante em 150 minutos e os mesmos são aproximadamente: 0,12; 0,14 e 0,18 para 7; 5 e 3 N, respectivamente. Para o carregamento de 5 N, o coeficiente

de atrito está coerente com a literatura [7, 16]. Nos demais casos, não foi possível fazer uma comparação.

Os resultados do gráfico revelam que à medida que a carga aplicada (P) é aumentada, ocorre uma redução no coeficiente de atrito. Tal comportamento também foi observado no trabalho de ANDRADE, [68], no caso de borracha contra aço inox 302 para cargas de 1, 3 e 5 N. De acordo com BUSHAN [25], para polímeros com uma rugosidade superficial moderada, à medida que a carga é aumentada, a deformação elástica das asperezas em contato é tão grande que as mesmas são totalmente deformadas. Portanto, pode-se dizer que o contato entre as duas superfícies passa a ser proveniente de uma única aspereza muito grande, nesse caso foi observado que $\mu \propto P^{-0,33}$, [25].

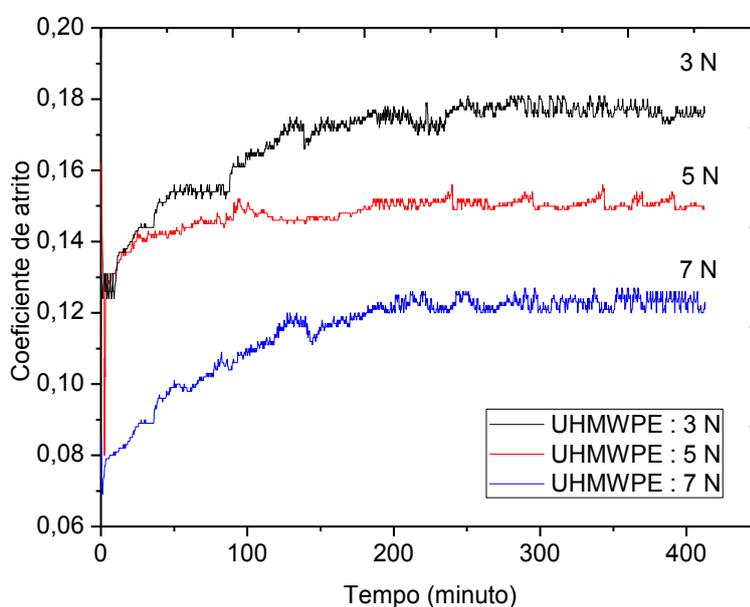


Figura 5.6 – Comportamento do coeficiente de atrito em relação ao tempo de ensaio para o UHMWPE com carga constante de 3; 5 e 7 N.

Os valores do coeficiente de atrito para as amostras recobertas com DLC são maiores quando comparados ao UHMWPE, como pode ser visto nas figuras 5.7, 5.8, 5.11 e 5.12 que ilustram o comportamento do coeficiente de atrito ao longo do ensaio para as séries de filmes depositadas nesse trabalho. Tal fato pode estar relacionado com o aumento da rugosidade das amostras recobertas com DLC, como pode ser visto na figura 5.1. As flutuações do coeficiente de atrito estão associadas à presença de detritos duros, decorrentes dos desgastes adesivos, entre as superfícies deslizantes e essas flutuações aumentam à medida que os esses detritos são maiores [82].

Na figura 5.7 e 5.8, estão apresentados os gráficos de coeficiente de atrito durante cerca de 350 minutos de ensaio dos filmes da série A₆₀₀ e A₈₀₀, respectivamente, para um carregamento de 3, 5 e 7 N. Os valores do coeficientes de atrito dos filmes de carbono produzidos em Ar/CH₄ com -600 V (série A₆₀₀) possuem um aumento suave nos primeiros 100 minutos de teste. A partir de aproximadamente 150 minutos, os valores de coeficiente de atrito se estabilizam e são da ordem de 0,3 para um carregamento de 3 e 5 N. O comportamento do coeficiente de atrito em ambos os casos se assemelha com a curva I da figura 2.3 (seção de tribologia), e possivelmente, esse aumento no coeficiente de atrito está associado com a formação de partículas de desgaste [25].

De forma distinta ao que ocorreu com as amostras não recobertas, o aumento da carga acarretou no aumento do coeficiente de atrito. Como visto pela micrografia dos filmes da série A (figura 5.2), os mesmos apresentam “fissuras” para diminuir a tensão interna da interface filme/substrato. Além disso, segundo BHUSHAN [25], o acréscimo de força normal pode colaborar para o aumento dessas “fissuras” e conseqüentemente o coeficiente de atrito.

Quando aplicado uma carga de 7 N, inicialmente o comportamento do coeficiente de atrito é similar aos demais curvas. Entretanto, em aproximadamente 250 minutos há um aumento abrupto na curva de coeficiente de atrito, evidenciando um possível deslocamento do filme o que sugere que houve transferência do filme para a esfera, processo típico do desgaste adesivo. Tal comportamento é semelhante a curva II da figura 2.3.

A partir da imagem feita por microscopia eletrônica de varredura e da análise por EDS da esfera após o ensaio de desgaste (figura 5.9), é possível observar o aumento do percentual de carbono e detritos na região do desgaste. Nota-se que após um aumento abrupto do coeficiente de atrito, há uma tendência da redução do mesmo. Tal fato pode ser explicada pois a camada transferida de filme assume um comportamento de lubrificante sólido, além disso o contato entre as asperezas das superfícies fica reduzido devido ao “bloqueio” das partículas de desgaste.

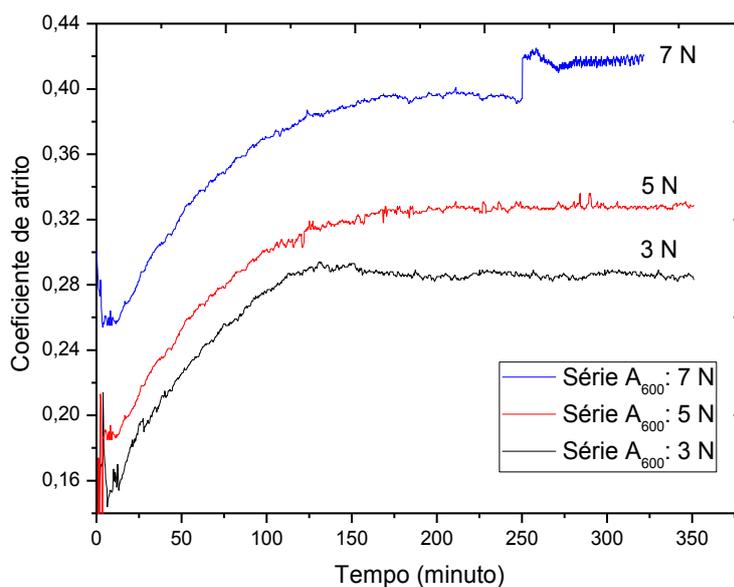


Figura 5.7: O comportamento do coeficiente de atrito durante o tempo de ensaio para os filmes da série A₆₀₀ submetidos a 3, 5 e 7 N.

Na figura 5.8 nota-se o comportamento do coeficiente de atrito, ao longo do tempo de ensaio, dos filmes de carbono amorfo em Ar/CH₄ com -800 V (série A₈₀₀). Para esses filmes foram alcançados valores de coeficiente de atrito mais elevados e com mais flutuações em comparação aos filmes da série A₆₀₀. Tal fato pode ser atribuído ao aumento da rugosidade superficial, nesses filmes a mesma é cerca de 6 vezes maior (~ 2 μm) em relação aos filmes da série A₆₀₀ (~ 0,3 μm) e o aumento do tamanho dos detritos provenientes do desgaste abrasivo.

Tal como foi verificado para as amostras da série A₆₀₀, o acréscimo da carga aplicada acarreta no aumento do coeficiente de atrito. Nos filmes submetidos a 3 e 5 N não foi observado deslocamento durante o tempo de ensaio. Nota-se que a partir de 150 minutos, em ambos os casos, o coeficiente de atrito atingiu valores da ordem de 0,28 e 0,35, respectivamente. Quando aplicado uma carga de 7 N, nota-se um aumento do coeficiente de atrito de 0,25 para 0,47 nos primeiros 50 minutos de teste. Esse pico no coeficiente de atrito pode representar o deslocamento do filme.

É possível notar pela micrografia da esfera (figura 5.10) que houve transferência de filme para a esfera de aço 302 e tal como nos filmes da série A₆₀₀, essa camada transferida assume um comportamento de lubrificante sólido colaborando para uma queda do valor do coeficiente de atrito. Além disso, é importante salientar que os filmes da série

A₆₀₀ que sofreram carregamento de 7 N duraram cerca de 200 minutos a mais que os filmes da série A₈₀₀. Tal fato revela, qualitativamente, que os filmes depositados com 600 V estão mais bem aderidos ao substrato quando comparados aos submetidos a 800 V.

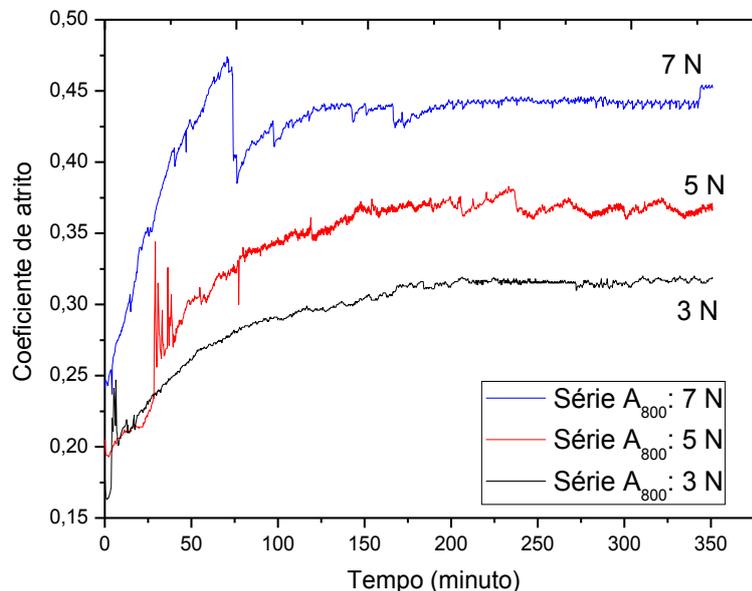


Figura 5.8: O comportamento do coeficiente de atrito durante o tempo de ensaio para os filmes da série A₈₀₀ submetidos a 3, 5 e 7 N.

As figuras 5.9 e 5.10 tratam-se de imagens feitas por microscopia eletrônica de varredura das esferas após o ensaio de 7 N para os filmes da série A₆₀₀ e da série A₈₀₀ respectivamente. Para avaliar o material depositado na esfera, foi feito um EDS do local que não houve evidências de desgaste e da região onde ocorreu o desgaste para fins comparativos. Em todas as imagens é possível notar que a região de desgaste apresenta um geometria circular/oval, com riscos e sulcos bem característicos do desgaste abrasivo.

Na figura 5.9a observa-se os riscos provenientes do desgaste na direção do deslizamento e a presença de detritos, características típicas do desgaste abrasivo. Ao analisar a imagem é notório a transferência do filme para a esfera. Tal fato é confirmado com o aumento da intensidade de carbono na região 1 (cerca de quatro vezes maior) em comparação a região 2 (região não desgastada), figura 5.9c e 5.9d, respectivamente. Exceto o oxigênio, os demais elementos estão presentes na composição do aço inox 302.

Para a esfera usada no ensaio do filme da série A₈₀₀ (figura 5.10a) nota-se na formação de sulcos e riscos mais severos que nos filmes da série A₆₀₀, nas mesmas condições de ensaio. Em ambas as séries, fica difícil afirmar se houve ou não transferência

de partículas de polímero para a esfera, uma vez que tanto o filme como o substrato são constituído de carbono. O espectro de EDS (figura 5.10 c) revela um aumento na concentração de C na região 2, onde localiza-se a marca do desgaste, em relação a região não desgastada (figura 5.9d).

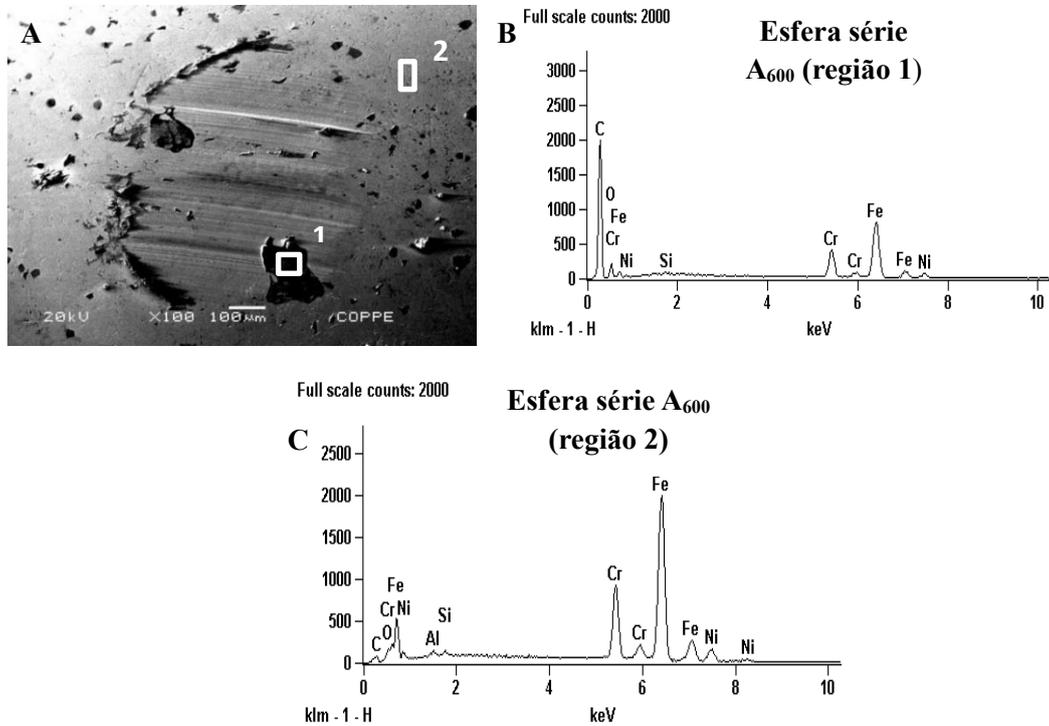


Figura 5.9: A- imagem de MEV (100X) feita nas esfera após os teste de desgaste para uma carga de 7 N usando o par aço inox 302/ amostras da série A₆₀₀. As figuras c e d são os espectros obtidos pelo EDS da região de desgaste (1) e da região da esfera que não houve desgaste (2), respectivamente.

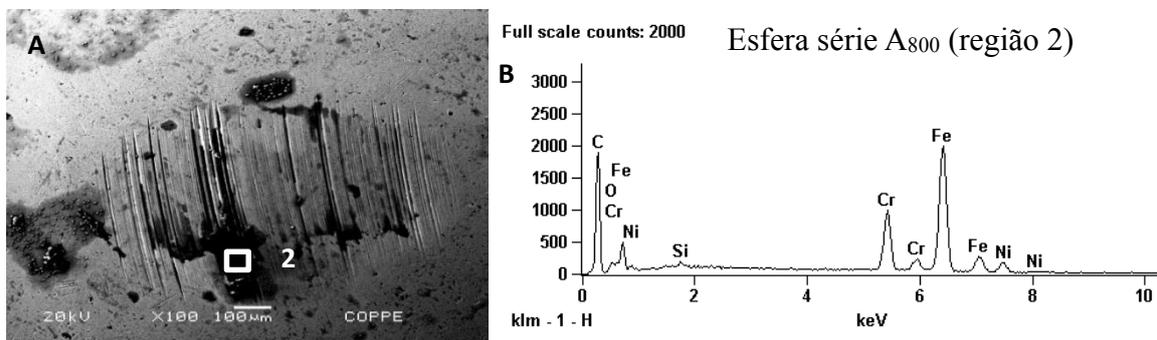


Figura 5.10: As figura a e b são imagens de MEV (100X) e o espectro obtido por EDS, respectivamente, na esfera após os teste de desgaste para uma carga de 7 N usando os filmes da série A₈₀₀.

A figura 5.11 mostra o comportamento do coeficiente de atrito para um ensaio de 5 N, das seguintes séries de filmes: A_{600_SAr} (sem pré tratamento de Ar), A_{600_Ar} (com -600V de Ar) e A_{600} (com -200V de Ar). Os filmes da série A_{600_SAr} apresentam um valor de coeficiente de atrito da ordem de 0,25, após atingir um patamar. Para os filmes da série A_{600_Ar} e A_{600} o coeficiente de atrito é de aproximadamente 0,36 e 0,32, respectivamente. Logo pode-se observar que o pré-tratamento de Ar, assim como o aumento do *self-bias* desse procedimento, colaboraram para o aumento do coeficiente de atrito dos filmes. Esse comportamento pode ser decorrente do aumento da rugosidade, como observado na figura 5.1. Entretanto, nos filmes submetidos ao pré-tratamento de Ar não foi observado o seu deslocamento durante o ensaio, mostrando-se mais bem aderidos ao substrato. Os filmes sem pré-tratamento sofreram deslocamento após 70 minutos de teste. Dessa forma pode-se concluir que o pré-tratamento de Ar embora possa está colaborando para um aumento no coeficiente de atrito propicia filmes mais bem aderidos ao substrato e mais resistentes ao processo de desgaste, como observado no trabalho de BUI *et al.* [66].

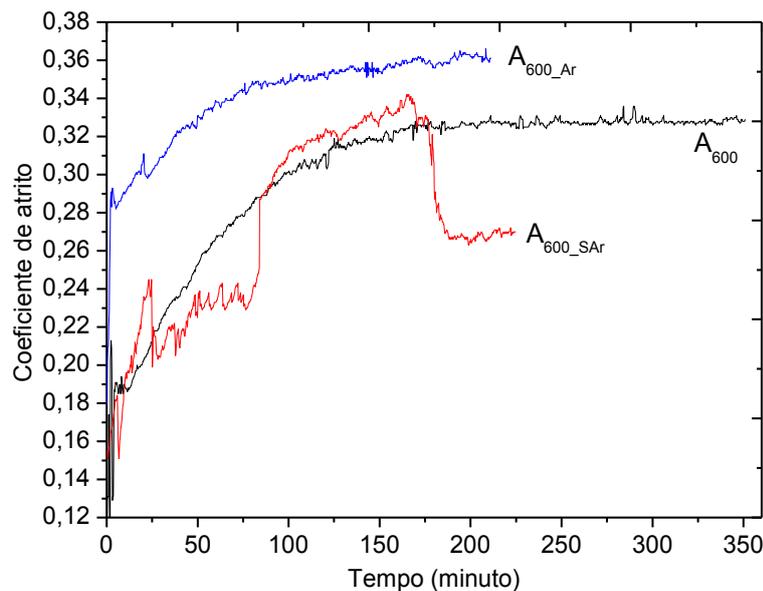


Figura 5.11: Comportamento do coeficiente de atrito para uma carga de 5 N dos filmes das séries A_{600SA} (sem pré tratamento de Ar), A_{600_1} (com -600V de Ar) e A_{600} (com -200V de Ar).

A figura 5.12 mostra o comportamento do coeficiente de atrito versus o tempo de ensaio para os filmes da série C, nos quais foram incorporados 0% (C_0); 3% (C_3); 5% (C_5) e 20 % (C_{20}) de silício. É possível notar que assim como nas séries anteriores, o coeficiente de atrito possui uma relação diretamente proporcional a força normal aplicada.

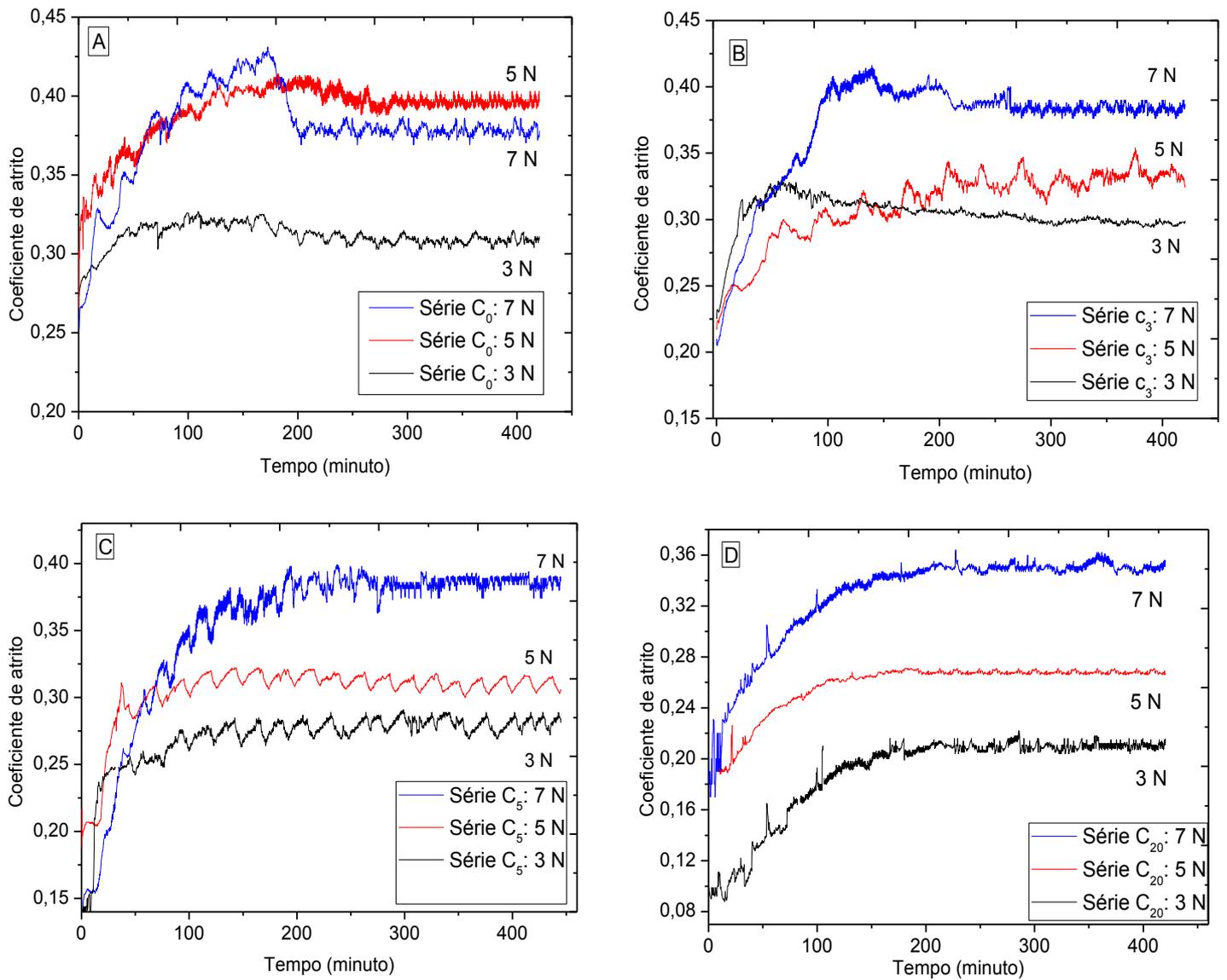


Figura 5.12: As curvas **a**, **b**, **c**, e **d** representam, respectivamente, a evolução do coeficiente de atrito em relação ao tempo de ensaio para os filmes da série C_0 , C_3 , C_5 e C_{20} para carregamento de 3, 5 e 7 N.

Na figura 5.12a nota-se a evolução do coeficiente de atrito para a série C_0 . Para uma carga de 3 N, o coeficiente de atrito se estabiliza em torno de 100 minutos e o mesmo oscila em torno de 0,3. Para um carregamento de 5 N, o coeficiente de atrito se estabiliza em torno de 200 minutos, oscilando em torno de 0,4. Em ambos os casos, não foi observado o rompimento do filme durante os 420 minutos de ensaio. Para uma carga de 7 N, houve deslocamento em torno de 150 minutos, assim como nos filmes da série A_{600} , nas mesmas condições. Após o rompimento, o coeficiente de atrito tende a diminuir

devido à camada tribológica formada entre esfera e amostra. Essa camada atua como lubrificante sólido.

Para os filmes da série C₀ é possível observar diferentes comportamentos para o coeficiente de atrito, por exemplo: para uma carga de 3 e 5 N, o comportamento é semelhante à da curva I (figura 2.3). Entretanto, para o carregamento mais baixo, o período de transição é mais curto e dessa forma o coeficiente de atrito atinge um valor constante mais rapidamente. Para uma carga de 7 N, o comportamento é semelhante ao encontrado na curva II e nas curvas dos filmes da série A, nas mesmas condições.

As figuras 5.12 b e 5.12 c mostram curvas de coeficiente de atrito para os filmes da série C₃ e C₅, respectivamente. Em ambos os casos, para os filmes submetidos à 3 N não foi observado uma alteração significativa do valor do coeficiente de atrito, em relação a série C₀. Para um ensaio utilizando uma carga de 5 N, a partir de 150 minutos, os filmes de ambas as séries oscilam em torno de 0,3. No caso dos filmes da série C₀ o valor do coeficiente de atrito atingiu valores da ordem de 0,4.

A grande diferença de comportamento entre os filmes dessas séries ocorreu quando os mesmos foram submetidos à 7 N. Para os filmes com 3 % de Si incorporado, ainda observa-se o rompimento do filme em aproximadamente 150 minutos de ensaio. Em contraponto, os filmes com 5 % de Si aparentemente possuem uma maior resistência a carga de 7 N, onde o valor do coeficiente de atrito oscila em torno de 0,4 e não foi observado uma queda abrupta no coeficiente de atrito.

Por fim, na figura 5.12d é apresentado o coeficiente de atrito versus tempo de ensaio para os filmes da série C₂₀. Para todos os carregamentos, as curvas apresentaram comportamentos similares e com menos flutuações quando comparado com as curvas das outras séries. A partir de aproximadamente 100 minutos o coeficiente de atrito para todos os carregamentos atingem um valor aproximadamente constante de: 0,2; 0,24 e 0,35 para cargas de 3; 5 e 7 N, respectivamente. E dessa forma, assim como no trabalho HOFMANN, *et al.* [56], onde foi depositado DLC sobre metal, foi possível observar que o aumento da concentração de Si no filme colaborou para a redução do coeficiente de atrito. Não foi encontrado trabalhos na literatura para DLC:Si sobre polietileno de ultra alto peso molecular para uma comparação mais direta com os nossos resultados.

Na figura 5.13 a-c encontram-se a média do coeficiente de atrito, a partir da estabilização do mesmo, para os filmes e o substrato submetido a um carregamento de 3, 5 e 7 N. Nota-se que em todos os casos as amostras recobertas apresentam coeficiente de atrito maior que o UHMWPE sem recobrimento. E dentre todos os filmes confeccionados, o que apresenta um menor valor de coeficiente de atrito, para todos os carregamentos, são os filmes da série C₂₀.

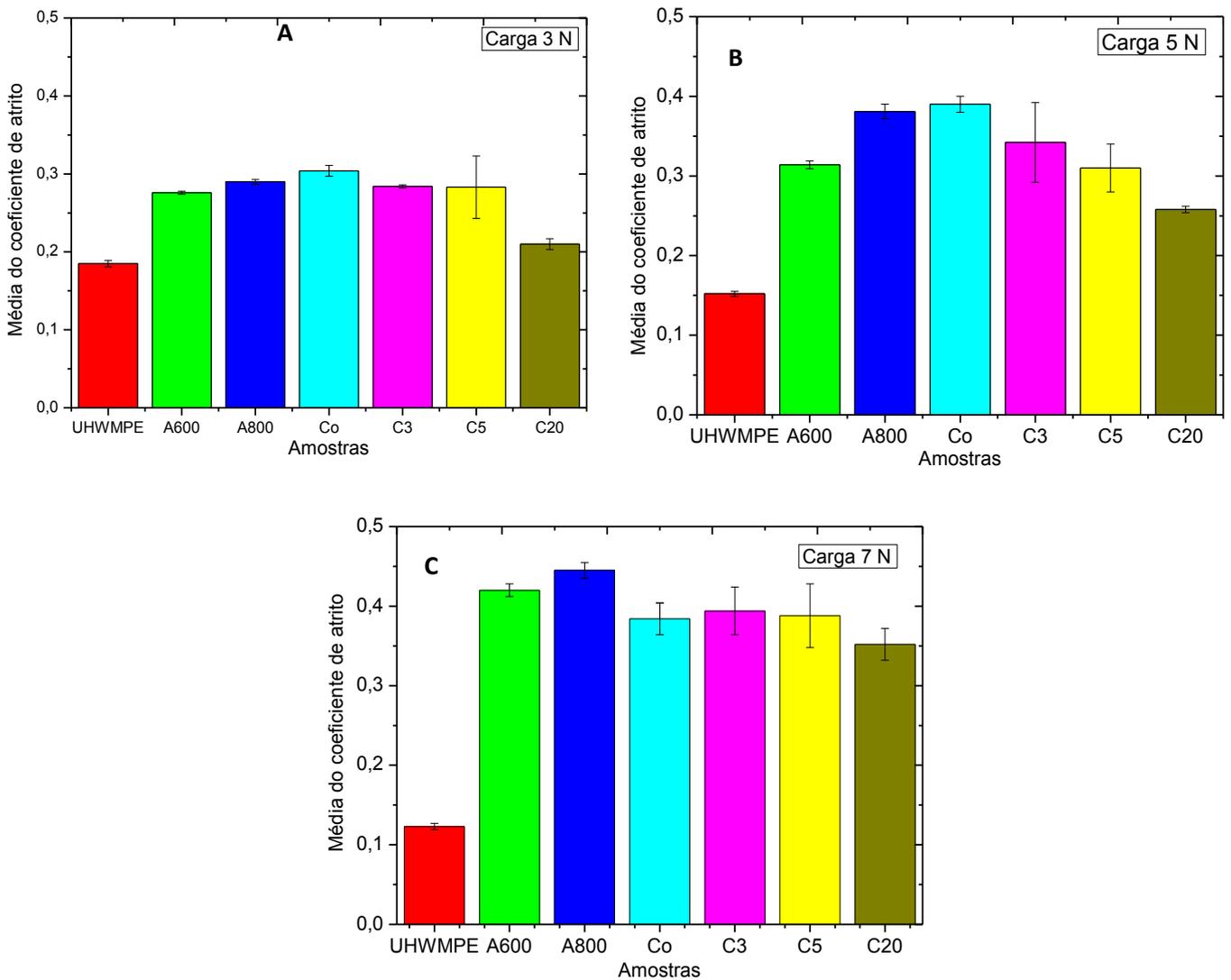


Figura 5.13: Estão representados a média do coeficiente de atrito para o substrato polimérico e para os filmes apresentados nesse trabalho para diferentes carregamentos, são eles: (a) 3 N; (b) 5 N e (c) 7 N.

5.3.2 Avaliação do desgaste

Como já descrito no capítulo de materiais e métodos foi utilizada a equação 13 para mensurar a taxa de desgaste das amostras após os ensaios. Nessa seção será apresentado o valor da taxa de desgaste para as amostras recobertas com DLC dos ensaios submetidos a 5 N. Além disso, serão analisados as imagens feitas por MEV e os espectros obtidos por EDS das esferas e das trilhas de desgaste. Por fim, serão apresentados os espectros Raman dos filmes presentes nas trilhas após o ensaio de desgaste com o intuito de avaliar o mecanismo de desgaste predominante.

Na figura 5.14 estão apresentados as médias da taxa de desgaste (k) das amostras cobertas e não recobertas com filmes de DLC. Como pode ser observado, o desvio padrão é menor do que 10% da medida, o que reflete uma boa reprodutividade das mesmas. O maior valor de k ($5,7 \pm 0,2$) $\times 10^{-5}$ $\text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$ foi encontrado para o UHMWPE não recoberto por DLC. Além disso, nota-se que todas as amostras recobertas por DLC tiveram seu valor de taxa de desgaste reduzido em relação ao substrato não recoberto. A menor redução foi para os filmes da série A, cerca de 12 % para os filmes da série A₈₀₀ e de 35 % para os filmes da série A₆₀₀. Com a progressiva incorporação do silício no filme, foi possível observar uma redução ainda maior na taxa de desgaste, que varia de 46 % para os filmes da série C₃ e atinge uma redução de cerca de 80% para os filmes da série C₂₀.

Os valores de taxa de desgaste encontrados nesse trabalho são cerca de uma ordem de grandeza superiores aos encontrados por PUÉRTOLAS *et al.* [16] para amostras de DLC/UHMWPE. Nesse trabalho os testes de desgaste foram feitos utilizando uma carga de 5 N, soro bovino como lubrificante e foi utilizado alumina com contra corpo.

É válido ressaltar que assim como o atrito, o desgaste não é uma propriedade intrínseca do material, mas uma propriedade associada ao par contra corpo/amostra, as condições de ensaios, tais como: lubrificação, carregamento, velocidade de deslizamento, tempo, entre outras. Portanto, quando alguma componente do ensaio é modificada é possível encontrar diferentes comportamentos para essas propriedades tribológicas. Logo, fica inviável uma comparação precisa. Mas é importante enfatizar que os resultados encontrados assim como os da literatura mostram que o DLC é uma eficiente alternativa para reduzir o desgaste do UHMWPE.

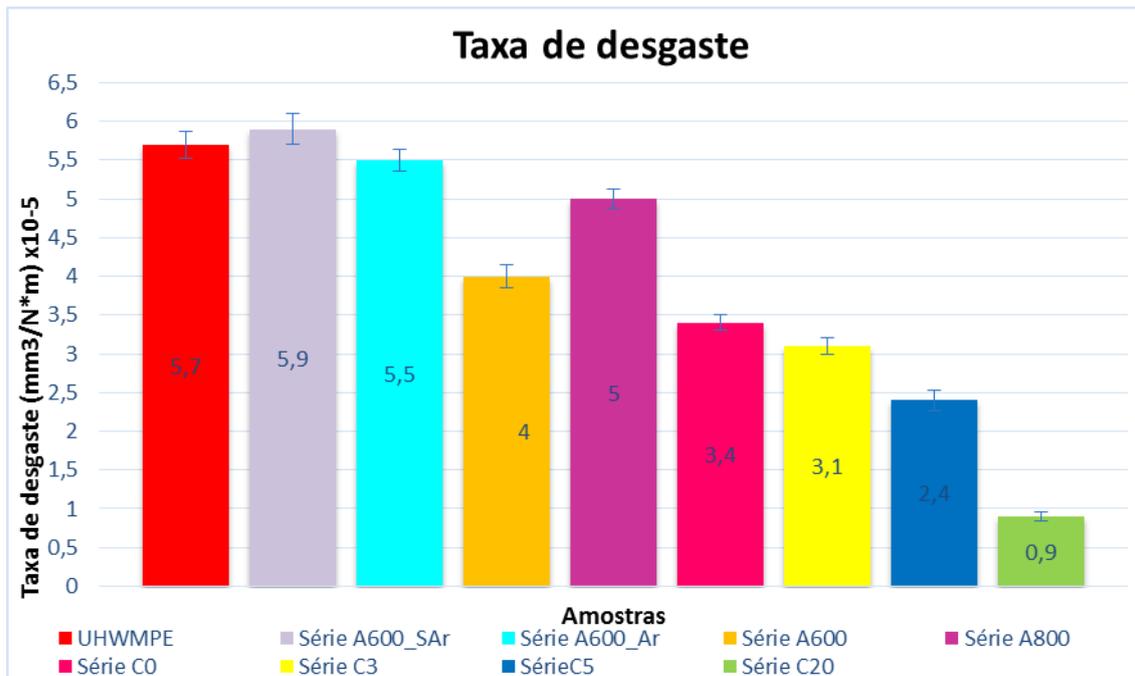


Figura 5.14: Valores da taxa de desgaste para o polímero UHMWPE e para as amostras recobertas com DLC.

As figuras 5.15 e 5.16 mostram as imagens feitas por MEV das trilhas de desgaste e das esferas de aço inox 302 utilizadas nos ensaios dos filmes da série A e C, respectivamente, após 420 minutos de ensaio e utilizando uma carga de 5 N. Em todas as amostras foram observados comportamentos típicos do desgaste abrasivo, onde na trilha de desgaste nota-se sulcos e riscos na direção paralela a direção de deslizamento [25]. O desgaste adesivo fica evidente em algumas imagens ao observar a transferência de filme para a esfera e a presença de detritos. Esses detritos podem ter desempenhado o papel de partícula de terceiro corpo, contribuindo para que ocorresse o desgaste abrasivo.

Na figura 5.15a (série A₈₀₀) nota-se uma grande remoção do filme após o tempo de ensaio, tal fato pode ser comprovado pela micrografia do contra corpo (figura 5.15b) que mostra grande transferência de filme ao mesmo, processo característico do desgaste adesivo. Entretanto, tanto a transferência de filme quanto a severidade dos sulcos na esfera de 5 N parecem ser menores quando comparado com a esfera utilizada para o ensaio de 7 N (figura 5.10). Tal fato sugere uma maior preservação do filme para o ensaio utilizando uma carga de 5 N. Ainda é possível observar na micrografia da trilha a presença de materiais provenientes de desgaste adesivo.

Para os filmes da série A₆₀₀ (figura 5.15c), nota-se uma remoção parcial do filme e os riscos provenientes do desgaste foram mais sutis, sugerindo uma maior resistência

ao desgaste quando comparado a série A₈₀₀. Tal fato pode ser comprovado ao analisar a esfera após o desgaste, figura 5.15 d. Assim como no caso dos filmes da série A₈₀₀, mesmo que em menor escala, os processos de desgaste predominantes são o adesivo e o abrasivo.

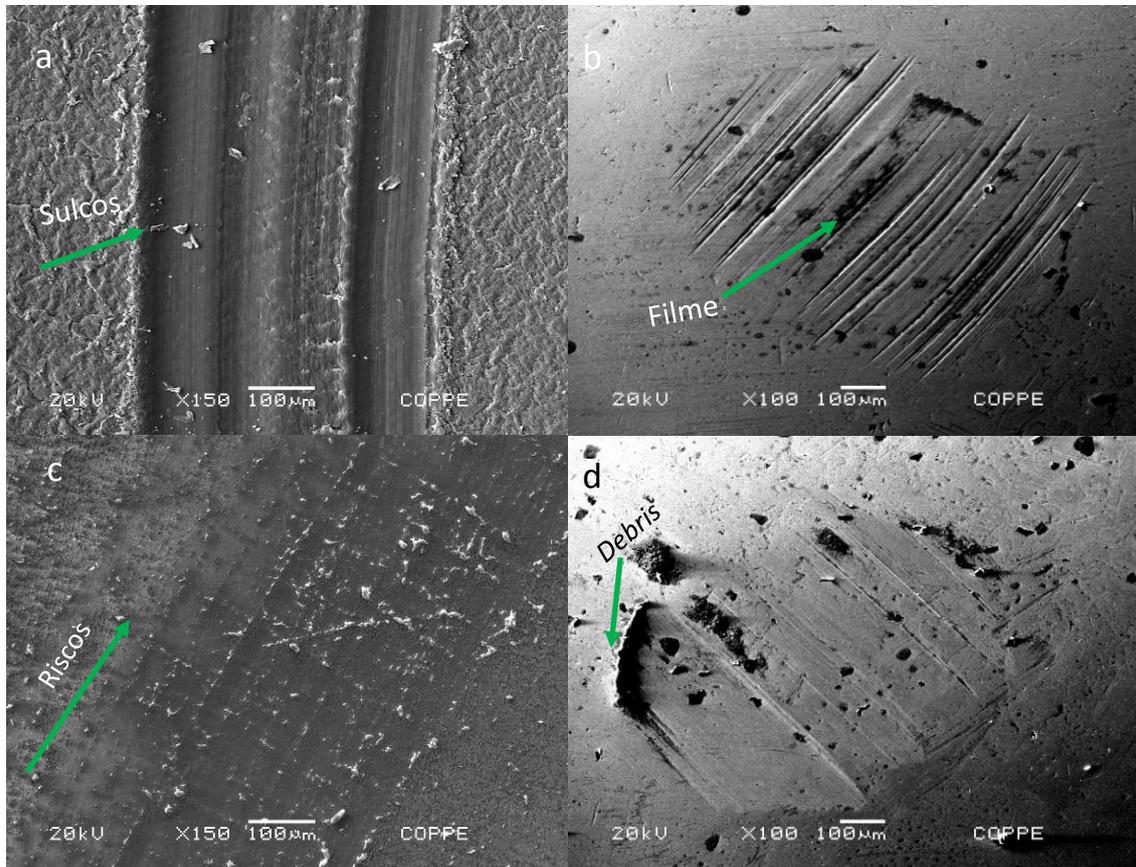


Figura 5.15: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (aumento de 100X) das trilhas e das esferas após o ensaio de 5 N para os filmes: a- trilha da série A₈₀₀; b- trilha da série A₈₀₀; c-esfera da série A₆₀₀; d- esfera da série A₆₀₀.

A figura 5.16, é referente as imagens de microscopia eletrônica das trilhas e esferas dos filmes da série C. A partir das imagens da trilha da série C₀ (figura 5.16a) fica evidente uma redução dos riscos e da transferência do filme para a esfera, o que pode ser evidenciado também pela micrografia da esfera (figura 5.15 b), quando comparado com os filmes da série A. Tal fato mostra que o aumento da espessura do filmes (cerca de 60%) colabora para uma maior resistência do filme ao desgaste [16].

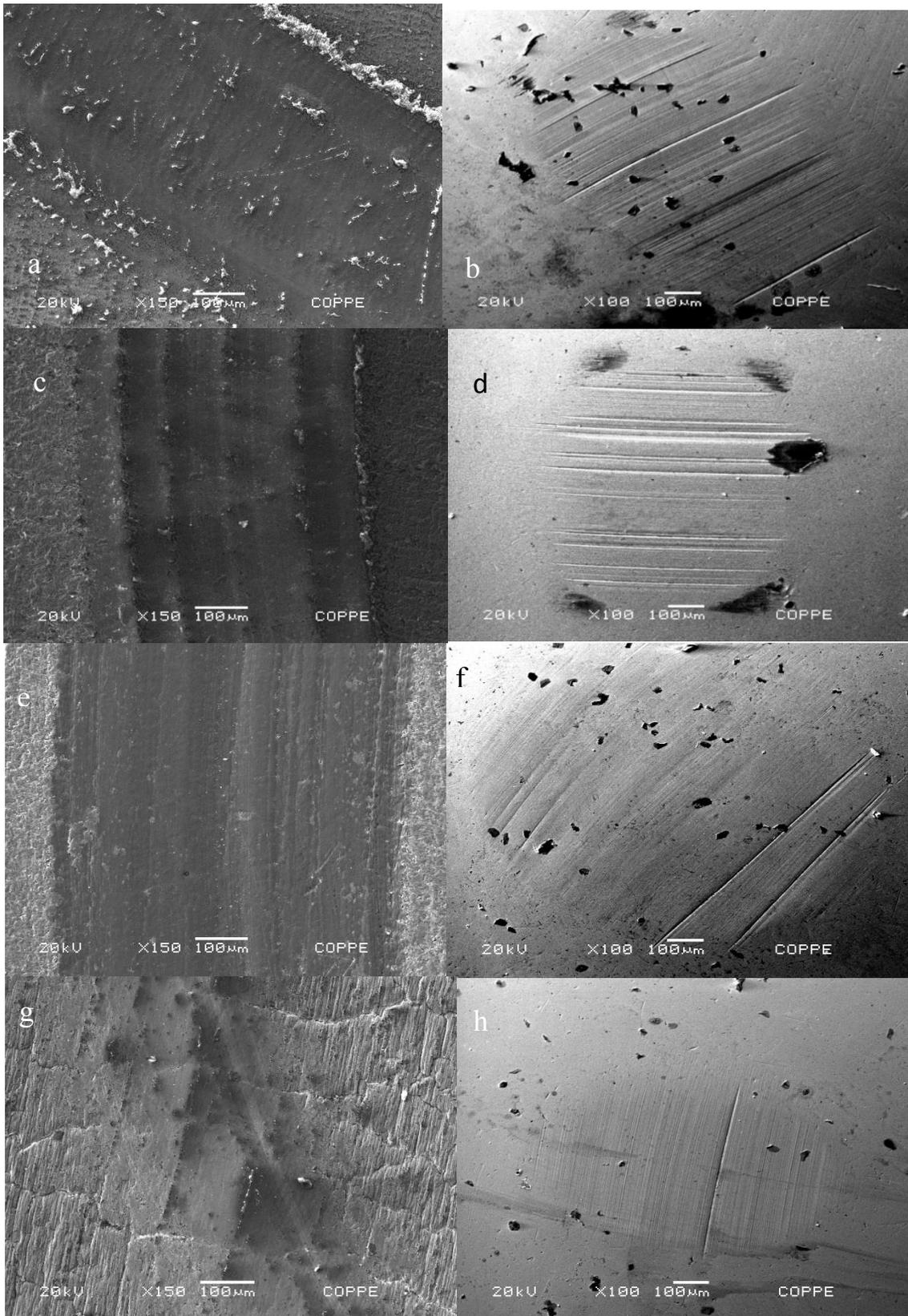


Figura 5.16: Imagens de MEV (aumento de 100X) das trilhas e das esferas após o ensaio de 5 N para os filmes: a- trilha da série C₀; b- esfera da série C₀; c- trilha da série C₃; d- esfera da série C₃; e- trilha da serie C₅; f- esfera da série C₅; g- trilha da série C₂₀; h- esfera da série C₂₀.

Para os filmes da série C₅ (figura 5.16e) ocorreu uma sutil remoção do filme e uma redução dos riscos e sulcos da trilha e da esfera (figura 5.16f), quando comparada com as imagens da série C₀ (figura 5.16a e 5.16b) e C₃ (figura 5.16c e 5.16d). O que confirma uma maior resistência ao desgaste para os filmes da série C₅, evidenciando que um pequeno acréscimo de Si (de 3 para 5%) incorporado no filme já repercute em uma redução de cerca de 20% da taxa de desgaste.

No caso da micrografia da trilha e da esfera para os filmes da série C₂₀ (figura 5.16 g e 5.16h), os sulcos e riscos são bem menos visíveis em comparação com os demais filmes, confirmando uma maior redução do desgaste dentre os demais. De fato, a análise quantitativa para a taxa de desgaste comprova que essa série de filme obteve a maior redução da taxa de desgaste, cerca de 80% em relação a amostra não recoberta.

A figura 5.17 mostra o perfil do sulco oriundo do desgaste para: (a) O UHMWPE sem recobrimento e (b) o substrato recoberto com filme da série C₂₀. O aumento da resistência ao desgaste fica evidente ao analisar esses dois perfis. Nota-se que para o UHMWPE a profundidade de desgaste é da ordem de 600 nm, enquanto para amostra recoberta com DLC essa profundidade é três vezes menor, aproximadamente 200 nm.

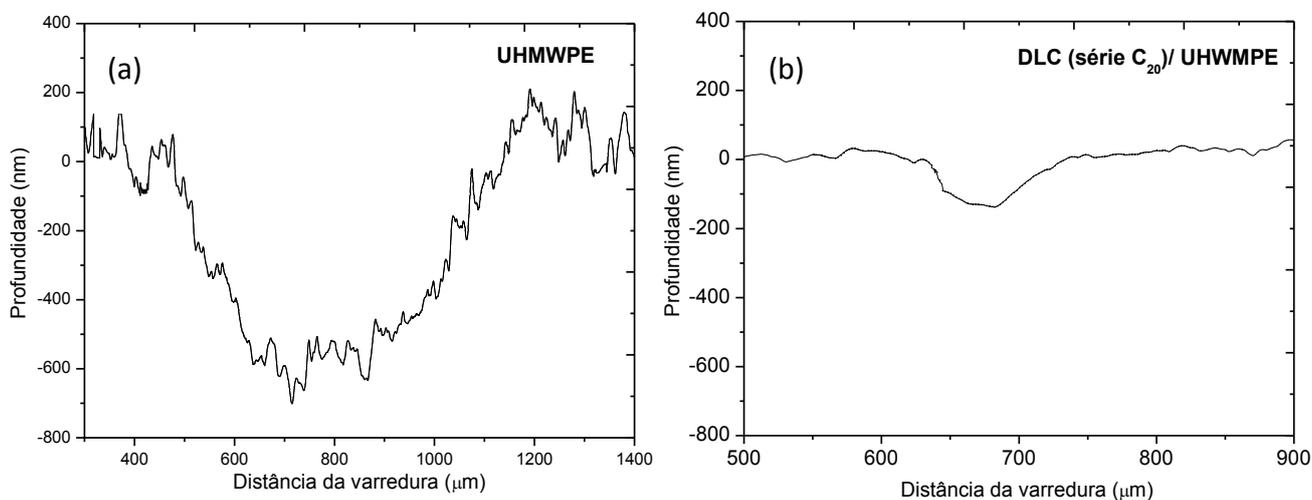


Figura 5.17: Perfil da trilha de desgaste para: (a) amostra de UHMWPE sem recobrimento e (b) amostra recoberta com filme de DLC da série C₂₀ (20% de Si incorporado).

Os resultados desse trabalho sugerem que o aumento da concentração de Si (para a faixa estudada nesse trabalho) nos filmes de DLC concedem uma maior resistência ao desgaste aos filmes. Tal fato pode ser atribuído a uma redução na tensão interna do filme e ao aumento da taxa de deposição à medida que é incorporado mais Si, como já

observado por DAMASCENO, *et al.* [59]. Além disso os filmes com Si incorporado apresentam um bom desempenho tribológico devido a formação de uma camada de lubrificante composta por silício, oxigênio e carbono, como já observado por CAMARGO JR., *et al.* [57].

Na figura 5.18 a-c estão presentes os espectros Raman das trilhas dos filmes da série C₃, C₅ e C₂₀ após o teste de desgaste. Note que assim como antes dos testes, os espectros apresentados são típicos dos filmes de DLC. Os valores encontrados para a intensidade da banda D (I_D) e G (I_G) e a razão entre elas; a posição das bandas Ω_D e Ω_G e a largura meia altura da banda G (Γ_G) para as trilhas se encontram na tabela 5.3.

Tabela 5.3: Na tabela estão dispostas as seguintes grandezas, referentes as trilhas de desgaste, do espectro Raman dos filmes produzidos: a intensidade da banda D (I_D) e G (I_G) e a razão entre elas; a posição das bandas Ω_D e Ω_G e a largura meia altura da bandas G (Γ_G) e D (Γ_D) .

Trilhas	Banda D			Banda G			I _D /I _G
	Ω_D (cm ⁻¹)	I _D (u.a)	Γ_D (cm ⁻¹)	Ω (cm ⁻¹)	I _G (u.a)	Γ_G (cm ⁻¹)	
Série C ₃	1350	688	152	1550	2025	82	0,34
Série C ₅	1371	674	165	1546	1827	80	0,37
Série C ₂₀	1342	436	142	1541	1400	81	0,31

Para os filmes da série C₅ e C₂₀ nota-se um discreto aumento da razão I_D/I_G (de 0,30- 0,31 para 0,34- 0,37) e uma redução de Γ_G (de 84- 80 para 83- 81) em relação aos filmes antes dos ensaios. O aumento dessa razão pode estar associadas ao aumento do conteúdo de ligações sp² nos filmes. Esse processo foi observado no trabalho de LUBWAMA *et al.* [83] para filmes de DLC e DLC com intercamada de Si-C depositados sobre borracha.

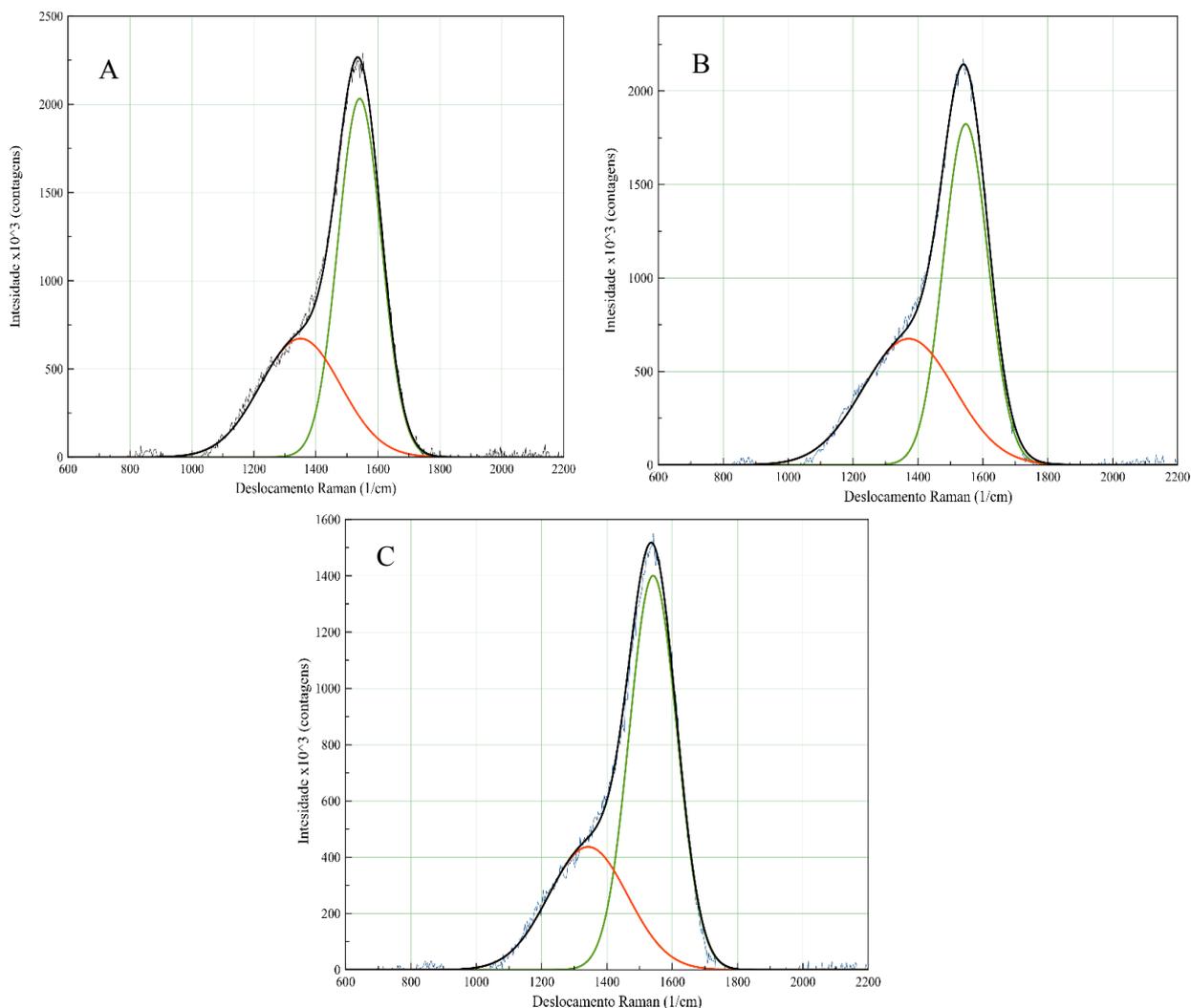


Figura 5.18 – Espectro Raman das trilhas dos seguintes filmes: a) filmes de carbono amorfo da série C₀ (0% de Si); b) filmes de carbono amorfo da série C₃ (3% de Si); c) filmes de carbono amorfo da série C₅ (5% de Si); d) filmes de carbono amorfo da série C₂₀ (20% de Si).

5.4 Propriedades mecânicas

Para avaliar a dureza e o módulo de elasticidade do polímero e dos filmes, foram realizados ensaios de nanoindentação instrumentada.. Foram utilizadas nos testes as seguintes cargas: 0,125; 0,25; 0,5 e 1 mN. Contudo, não foi possível obter resultados de dureza (H) e módulo de elasticidade (E) usando a carga mais baixa. Foi utilizado em todos os ensaios uma ponta do tipo Bercovich.

As figuras 5.19 e 5.20 apresentam curvas de carga-descarga (para todas as cargas utilizadas), para as amostras de UHMWPE e para os filmes da série A e para o filmes da

série C, respectivamente. É possível observar que as curvas em questão obedecem a lei de potência (equação 8 representada no capítulo 4) descrita pelo modelo de Oliver e Pharr. A partir dessas curvas e utilizando o modelo apresentado na seção materiais e métodos, é possível mensurar a penetração máxima atingida pela ponta durante o ensaio, a profundidade final e a profundidade de contato. Dessa forma é possível obter os valores de E e H para as amostras como já descrito no capítulo 4.

Vale ainda ressaltar, que nenhuma descontinuidade foi observada nas curvas abaixo (figura 5.19 e 5.20). Tal fato pode ser um indicador que não houve fratura dos filmes durante as indentações. Para as amostras da série C₀, C₃ e C₂₀ foram encontradas curvas que não obedeciam a lei de potência do modelo. Tal fato pode ser oriundo de irregularidades presentes na superfície das amostras. Logo, só foi possível considerar 10 nanoindentações para as amostras da Série C₀ e 16 para as amostras da Série C₂₀, em um total de 25 nanoindentações realizadas em ambos os casos.

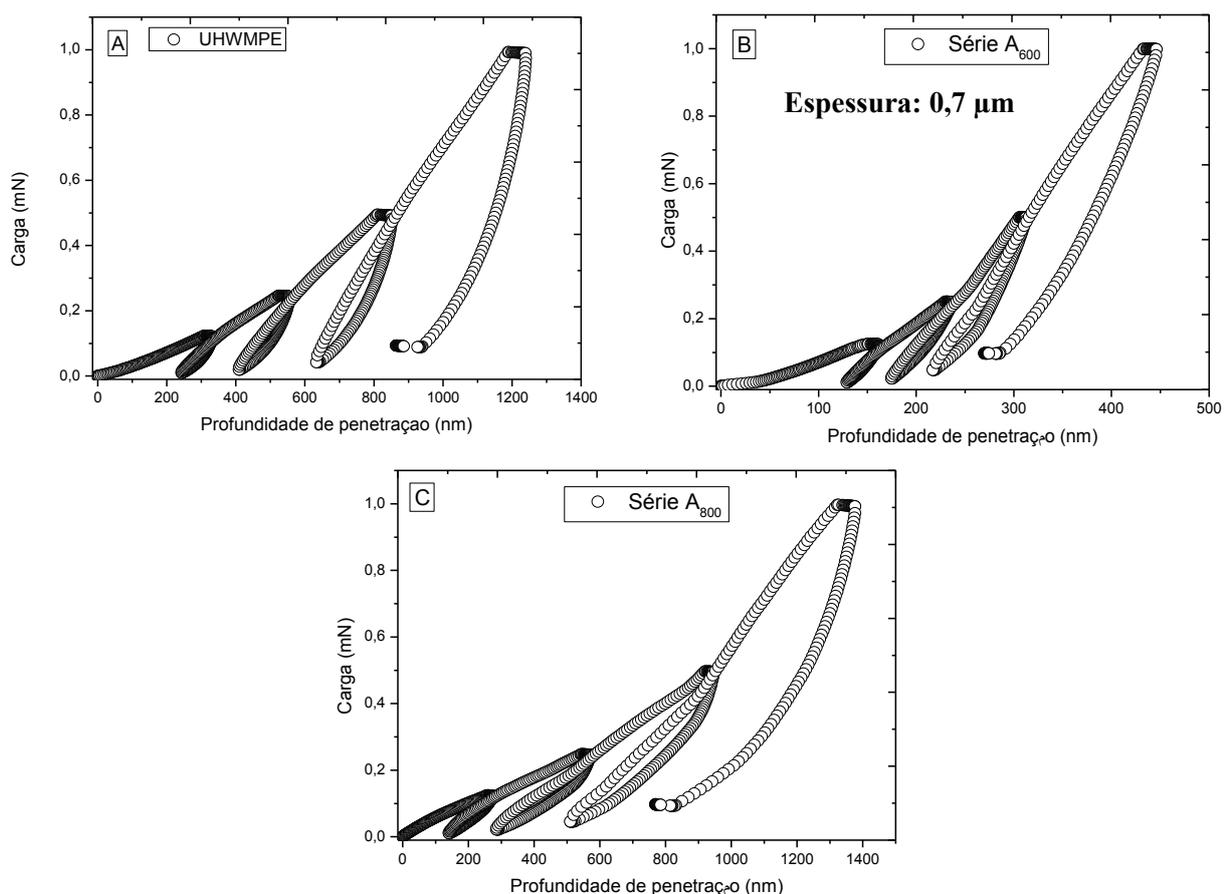


Figura 5.19: Curvas típica de carga e descarga para: a) UHMWPE; b) filmes de carbono amorfo da série A₆₀₀ (-600 V) e c) filmes de carbono amorfo da série A₈₀₀ (-800 V).

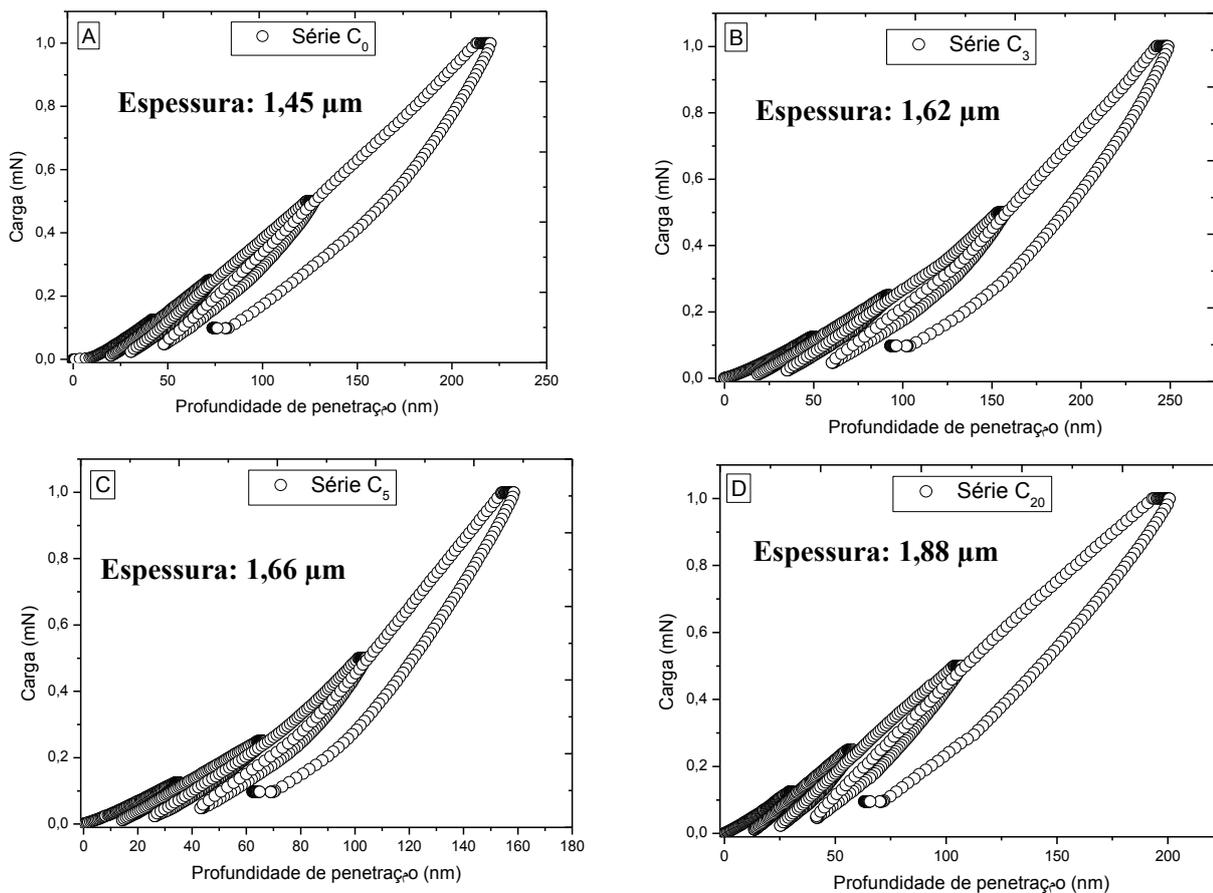


Figura 5.20: Curvas típica de carga e descarga para: a) filmes de carbono amorfo da série C₀ (0% de Si); b) filmes de carbono amorfo da série C₃ (3% de Si); c) filmes de carbono amorfo da série C₅ (5% de Si); d) filmes de carbono amorfo da série C₂₀ (20% de Si).

Nas figura 5.21 estão dispostas os gráficos de dureza e módulo de elasticidade versus profundidade de contato para as amostras com e sem filme. Para garantir uma maior confiabilidade nos resultados de E e H, a profundidade de penetração deve ser até 10% da espessura do filme. Dessa forma, somente os resultados que obedeceram esse critério foram considerados para caracterizar as amostras, minimizando assim eventuais efeitos do substrato.

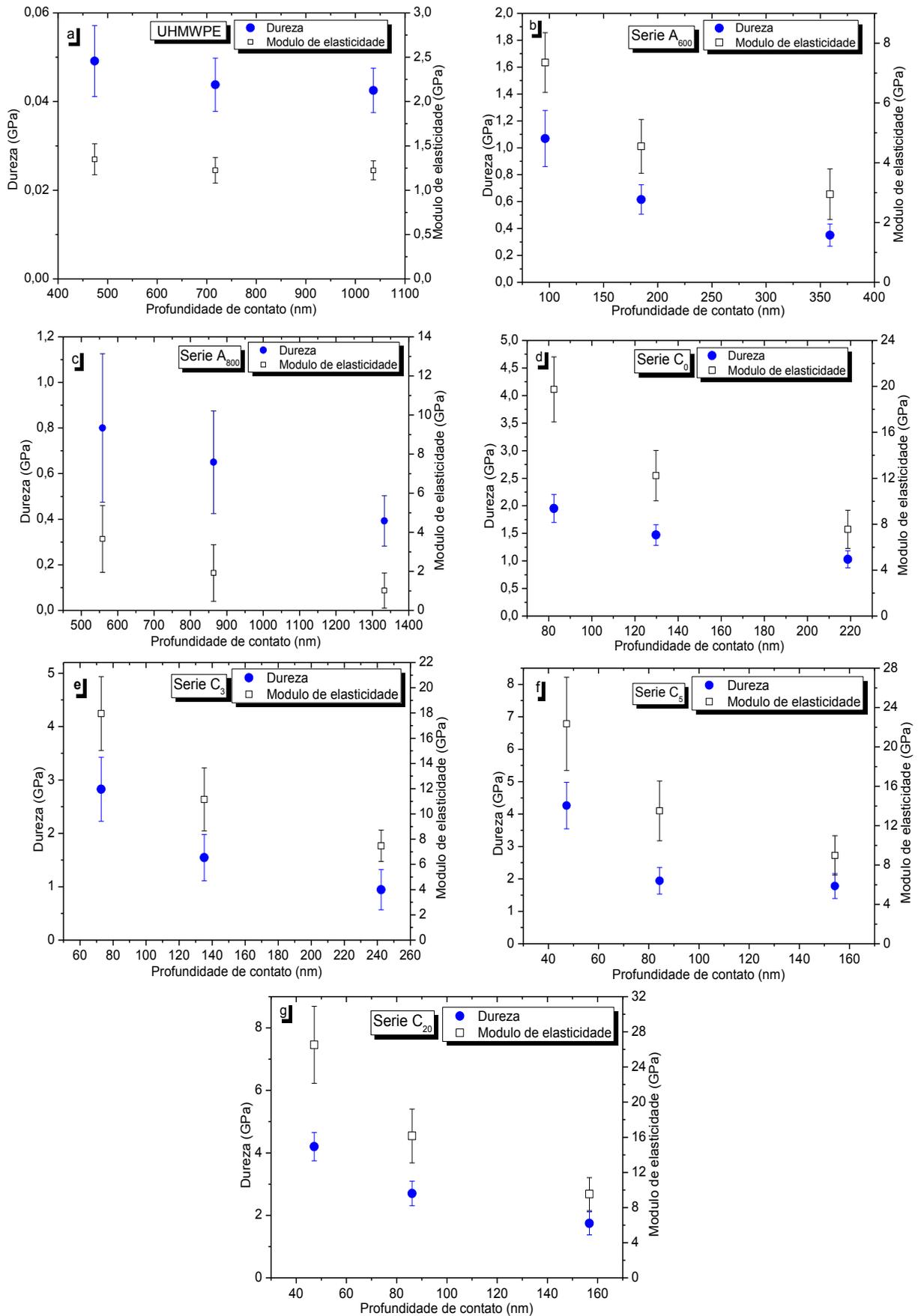


Figura 5.21: Curvas de dureza e módulo de elasticidade versus profundidade de contato para: a) UHMWPE; b) filmes A₆₀₀; c) filmes A₈₀₀; d) filmes C₀; e) filmes C₃; f) filmes C₅; g) filmes C₂₀.

A partir da figura 5.21a observa-se que o valor de dureza para o polietileno de ultra alto peso molecular é de aproximadamente 0,05 GPa para uma profundidade de 500 nm. Este valor de nanodureza é consistente com os obtidos para o UHMWPE comumente utilizado na confecção do acetábulo nas próteses ortopédicas [16].

Os resultados mostram que os valores de dureza apresentados para todas as amostras recobertas com DLC são significativamente maiores em comparação ao polímero não recoberto, para todas as cargas aplicadas. A comparação dos valores de durezas obtidos será feito em relação a carga de 0,5 mN. Com base nos dados da literatura, nota-se que os valores de dureza e módulo de elasticidade para filmes de DLC sobre polímero são menores quando comparado ao filmes de DLC sobre metal [7]. Tal fato pode ser decorrente da influência do substrato nos resultados, isto em geral é comum em filmes e substratos com propriedade mecânicas tão distintas como é o caso do DLC e do UHMWPE [16].

A partir da análise das figuras 5.21b e 5.21c é possível notar que para os filmes produzidos em Ar/CH₄ (série A) o aumento no valor do *self bias* de -600 para -800 V não alterou significante o valor da nanodureza (~ 0,6 GPa). Entretanto para os filmes depositados com *self bias* de -800 V a profundidade de contato atinge um valor de ~ 860 nm estando muito acima de 10% da espessura do filme. Nesse caso, provavelmente efeitos do substrato estão interferindo nas medidas.

Vale ainda ressaltar, que os filmes da série A₈₀₀ apresentam um desvio-padrão expressivo para as medidas de nanodureza. Tal fato pode ser relacionado a alta rugosidade superficial (~ 2 µm) desses filmes. O desvio padrão está relacionado com a à rugosidade da superfície, uniformidade dos filmes de carbono amorfo depositados, além dos erros de medição do instrumento. Superfícies mais lisas e com filmes mais uniformes tendem a apresentar barras de erro menores.

Embora POLIAKOV, *et al.* [7] tenham utilizado uma técnica de deposição do tipo PVD (a partir da qual consegue-se obter filmes mais duros) para depositar filmes de DLC sobre o UHMWPE, os valores de nanodureza obtidos nesse trabalho para os filmes foram muito elevados (20 GPa) comparando com os resultados encontrados nessa tese e em outras referência [15- 18]. No trabalho [7] foi encontrado um valor muito alto para a nanodureza do UHMWPE, cerca de 2 GPa para 500 nm. Ao passo que nesse trabalho para a mesma profundidade foi obtido um valor de aproximadamente 0,049 GPa, o que está de acordo com resultados encontrados na literatura [16, 80]. A divergência para os

valores de H para o substratos e os filmes de pode ter sido algum erro de calibração do equipamento utilizado por [7].

As figuras 5.21 d-g mostram gráficos de nanodureza em relação a profundidade de contato para as amostras da série C₀ à C₂₀. Os filmes DLC com 0% de Si (figura 5.21d) apresentam um valor de dureza de cerca de 1,5 GPa, para uma carga de 0,5 mN. Os filmes produzidos com 3% e 5% de Si incorporado, apresentam um discreto aumento na nanodureza em relação ao anterior. Esse aumento é mais expressivo para os filmes com 20% de Si, onde é possível observar que o valor da nanodureza é aproximadamente o dobro (3 GPa) do valor do filme sem adição de Si (1,5 GPa) e cerca de 60 vezes maior que o valor do substrato (0,05GPa).

A partir das medidas de nanoindentação, também foi determinado o módulo de elasticidade do substrato polimérico e dos filmes produzidos. Os resultados são apresentados na figura 5.21, onde pode-se observar que o módulo de elasticidade dos recobrimentos DLC e DLC-Si produzidos são maiores que o do substrato de polietileno de ultra alto peso molecular. Para um carregamento de 0,5 mN observa-se um módulo de elasticidade do substrato de aproximadamente 1,2 GPa, considerando a barra de erro, esse valor é consistente ao encontrado na literatura que é cerca de 0,9 GPa [80].

O aumento do potencial, e conseqüentemente uma aumento na razão I_D/I_G (tabela 5.2) pode ter reduzido o módulo de elasticidade das amostras recobertas. Os valores de módulo de elasticidade para os filmes de DLC depositados por um *self bias* de - 600 V e de -800 V são: aproximadamente 6 GPa e 0,7 GPa, respectivamente, para 0,5 mN. No trabalho de DECHAND [8] foi observado que o módulo de elasticidade pode atingir o seu valor máximo de aproximadamente 6 GPa para filmes de DLC depositados via CVD e cerca de 60 GPa para filmes depositados via PVD.

Os filmes DLC com 0% de Si (figura 5.21d) apresentam valores de módulo de elasticidade da ordem de 21 GPa, para uma carga de 0,5 mN. Para os filmes produzidos com 3% e 5% de Si, o valor de E não tem um aumento expressivo. Entretanto o seu valor para os filmes com 20% de Si é da ordem de 25 GPa, ou seja, cerca de 20% maior que nos filmes sem Si e aproximadamente 25 vezes maior que o valor do substrato.

Na figura 5.22 estão dispostos os valores de nanodureza e módulo de elasticidade, para uma carga de 0,5 mN, para os filmes depositados nesse trabalho. É possível observar um alto desvio padrão das amostra recobertas com DLC. Isso pode estar

relacionado com o fato do filme não ser homogêneo e apresentar um elevado índice de rugosidade média. Nesse último caso, seria possível a ponta Berkovich estar medindo vales ou picos de rugosidades.

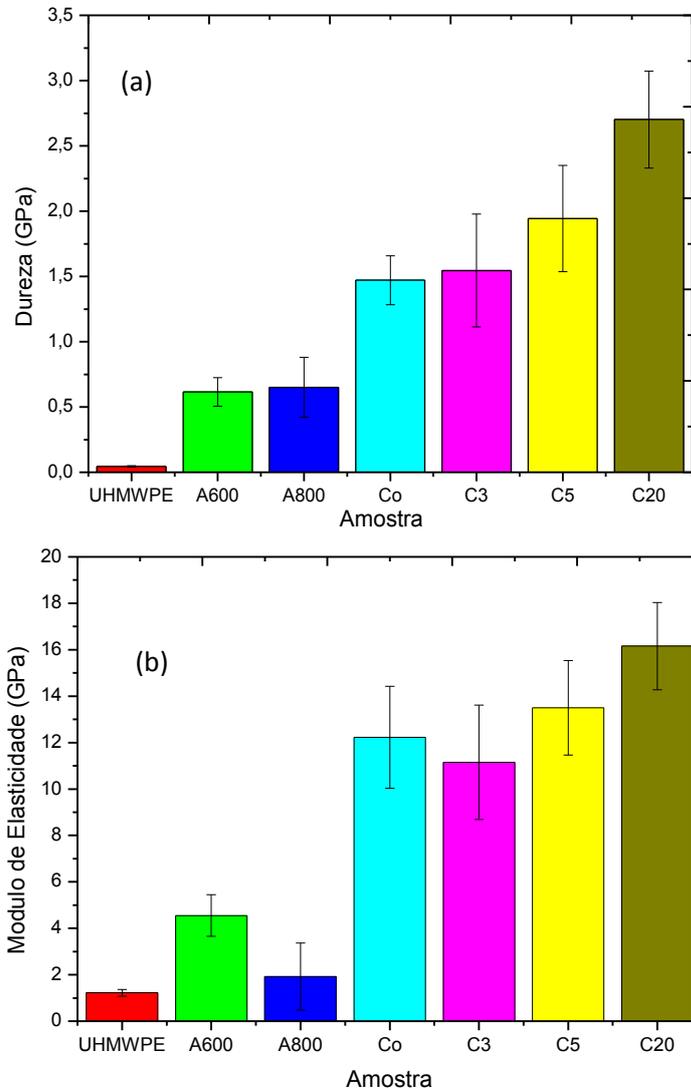


Figura 5.22: Gráficos com os valores de: (a) nanodureza e (b) módulo de elasticidade para o UHMWPE e para o substrato recoberto com filmes de DLC.

Através da espectroscopia Raman ficou comprovado que os filmes depositados tratam-se de filmes de carbono amorfo com propriedades de DLC. Em relação as propriedades mecânicas, a técnica de nanoindentação permitiu obter os valores de dureza (H) e módulo de elasticidade (E). Os valores de H e E para o substrato são 0,05 e 1 GPa, respectivamente, para uma carga de 0,5 mN. Foi observado que todos os filmes depositados aumentaram o valor de dureza e módulo de elasticidade do substrato quando

comparado ao substrato. O filme que teve o aumento mais significativo foi o com 20 % de Si incorporado, onde H e E atingiram valores de aproximadamente 3 GPa e 16 GPa, respectivamente.

Em relação as propriedades triiológicas, os filmes com 20% de silício na sua composição apresentaram uma maior redução do coeficiente de atrito para todos os carregamentos, quando comparado com os demais filmes. Entretanto, o mesmo ainda apresenta um valor de μ maior quando comparado com o polímero. Em relação a taxa de desgaste, foi observado que todas as amostras recobertas por DLC tiveram seu valor de taxa de desgaste reduzido. Com a progressiva incorporação do Si, foi possível observar uma redução ainda maior na taxa de desgaste, até que foi alcançado uma redução de cerca de 80% para os filmes da série C₂₀. Além disso, através de imagens obtidas por MEV foram observados comportamento típicos do desgaste abrasivo para todas as amostras, evidenciando que provavelmente esse é o tipo de desgaste predominante. No EDS realizado nas esferas foi observado a formação de uma camada tribológica composta por Si, O e C, o que pode ter atuado com lubrificante sólido e culminado na melhora das propriedades tribológicas.

Para afirmar se os filmes da série C₂₀ sejam promissores para o uso em próteses ortopédicas, ainda é necessário que sejam realizados testes tribológicos em meio líquido que simulem o fluido corpóreo. Entretanto, pode-se afirmar com esse trabalho que a presença e o aumento progressivo de Si, até a proporção estudada, melhora significativamente as propriedades mecânicas e a resistência ao desgaste do polietileno de ultra alto peso molecular.

6 CONCLUSÃO

O objetivo desse trabalho foi depositar e caracterizar filmes de carbono amorfo do tipo diamante sobre substratos de polietileno de ultra- alto peso molecular (UHMWPE) com o intuito de reduzir o desgaste do polímero. A técnica de deposição utilizada foi a rf-PECVD. Os filmes foram caracterizados utilizando as seguintes técnicas: espectroscopia Raman; perfilometria de contato; microscopia eletrônica de varredura (MEV); nanoindentação instrumentada e testes tribológicos utilizando um tribômetro comercial.

A partir das imagens obtidas por MEV foi possível observar “ilhas” de filmes fragmentados para as séries C₅ e C₂₀. A fragmentação do filme pode ser decorrente do fato dele não resistir às forças exercidas na interface filme /substrato.

A partir dos resultados de perfilometria de contato, foi observado um aumento da rugosidade média de todas as amostras com DLC quando comparado ao polímero não recoberto. Tal fato pode ser atribuído ao pré-tratamento de plasma de Ar, que embora contribua para a melhora da adesão, pode provocar alterações na superfície que aumentam a rugosidade. Conclui-se que o *self bias* de - 600V são mais adequados para a deposição dos filmes em detrimento do *self bias* de -800 V. Valores mais altos (em módulo) causaram um aumento considerável de rugosidade superficial e podem causar a fusão superficial do substrato polimérico devido ao aquecimento do mesmo. Para os filmes com diferentes porcentagens de Si incorporado não foi observado alterações significativas para o valor da rugosidade média. Provavelmente a rugosidade média das amostras depende da variação de *self bias* e não da composição do filme.

Em relação as propriedades tribológicas, todos os filmes (em todas as condições) apresentaram coeficiente de atrito maiores que as amostras não recobertas. Para as amostras recobertas com DLC o acréscimo da carga acarreta no aumento do coeficiente de atrito. Em contra-partida, o aumento da carga provoca a redução do coeficiente de atrito das amostras não recobertas.

Em relação à alteração de *self bias*, foi observado uma redução do coeficiente de atrito (para uma carga de 5N) dos filmes depositados com um *self bias* de - 600 V em relação - 800 V. Em ambos os casos, foi observado um deslocamento dos filmes para uma carga de 7 N. Entretanto, o tempo que os filmes da série A₆₀₀ duraram foi cerca de quatro vezes maior, comparado ao da série A₈₀₀, revelando que a resistência ao desgaste dos filmes da primeira série foi maior.

Em relação à alteração da concentração de silício no filme, nota-se uma redução do coeficiente de atrito a medida que a concentração de Si é aumentada. Essa redução fica mais evidente nos filmes submetidos à 5 N. Os filmes com 20% de Si apresentaram uma maior redução do coeficiente de atrito para todos os carregamentos. Dessa forma, pode-se afirmar que houve uma melhora da adesão filme/substrato para essas amostras e uma redução na tensão interna que pode ter melhorado as propriedades tribológicas.

Foi observado que todas as amostras recobertas por DLC tiveram seu valor de taxa de desgaste reduzido. A menor redução foi para os filmes da série A, cerca de 12 % para os filmes da série A₈₀₀ e de 35 % para os filmes da série A₆₀₀. Com a progressiva incorporação do Si foi possível observar uma redução ainda maior na taxa de desgaste, que varia de 46 % para os filmes das série C₃ e atinge uma redução de cerca de 80% para os filmes da série C₂₀. A partir das imagens das trihas e das bilhas após o ensaio, ficou evidente uma predominância do desgaste do tipo abrasivo. Foi observado, com auxílio do EDS, a formação de uma camada tribológica composta por Si, O e C, o que pode ter atuado com lubrificante sólido, contribuindo para melhorar as propriedades tribológicas dos filmes.

Como perspectiva desse trabalho, pretende-se realizar ensaios tribológicos na presença de soro bovino e avaliar o comportamento do coeficiente de atrito e da taxa de desgaste em um meio que simule o fluido corpóreo. Além disso, serão feitos ensaios mais longos com o intuito de avaliar a durabilidade do filme. Dessa forma, será possível afirmar se os filmes depositados são promissores para serem aplicados em próteses ortopédicas.

Pretende-se aumentar a incorporação de Si no filme para avaliar até que ponto esse aumento contribuirá para uma melhora na resistência ao desgaste do polímero. Será feito medidas utilizando o XPS para mensurar, com mais precisão, a porcentagem de Si incorporado no filme. Além disso, será medido a tensão interna do filme, utilizando o perfilômetro, para avaliar se o aumento da dopagem contribui para a redução da tensão interna. Para reduzir o desvio padrão dos resultados de nanoindentação, pretende-se melhorar o tratamento superficial da amostra com o objeto de diminuir a rugosidade média da superfície.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SONNTAG, R.; REINDERS, J.; KRETZER, J.P., 2012, “What’s next? Alternative materials for articulation in total joint replacement”, *Acta Biomaterialia*, v. 8, pp. 2434–2441.
- [2] HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A., 2009, *COATINGS TRIBOLOGY: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering*, 2 ed. Great Britain, Elsevier.
- [3] LOVE, C. A., COOK, R.B., HARVEY, T.J., 2013, “Diamond like carbon coatings for potential application in biological implants—a review”, *Tribology International*, v.63, pp. 141-150.
- [4] HAUERT, R., 2004, “An overview on the tribological behavior of diamond-like carbon in technical and mechanical applications,” *Tribology International*, v. 37, pp. 991-1003.
- [5] ARPS, G., DEARNALEY, J., 2005, “Biomedical applications of diamond-like carbon (DLC) coatings: a review,” *Surface & Coatings Technology*, v. 200, pp. 2518-2524.
- [6] ROBERTSON, J., 2002, “Diamond-like amorphous carbon”, *Materials Science & Engineering R-Reports*, v. 37, pp. 129-281.
- [7] POLIAKOV, V.P, SIQUEIRA, C.J. DE M., VEIGA, W., *et al*, 2004, “Physical and tribological properties of hard amorphous DLC films deposited on different substrates.”, *Diamond and Related Materials*, v. 13, pp. 1511-1515.
- [8] DECHANDT, SIMONE TOD, 2005, *Características de filmes duros de carbono amorfo DLC depositados em polietileno de peso molecular ultra alto empregado em próteses ortopédicas*. Dissertação de M.Sc., UFPR, Curitiba, PR, Brasil.
- [9] MARTÍNEZ–NOGUÉS, V., MEDEL, F. J., MARISCAL, M.D., *et al*, 2010, “Tribological performance of DLC coatings on UHMWPE”, *Journal of Physics: Conference Series*, v. 252, 012006.
- [10] BABA, K., HATADA, R., 2006, “Deposition of diamond-like carbon films on polymers by plasma source ion implantation”, *Thin Solid Films*, v. 506– 507, pp. 55 – 58.
- [11] KOBAYASHI, S., OZEKI, K., HIRAKURE, K.K., *et al.*, 2006, “Improvements of

Wear Properties DLC Coated UHMWPE and PMMA for Biomaterial”, *Key Engineering Materials*, v. 309-311, pp. 1289-1292.

[12] OZEKI, K., KOBAYASHI, S., HIRAKURI, K. K., *et al*, 2007, “Oxygen plasma pre-treatment improves the wear properties of a diamond-like carbon film coated on UHMWPE and PMMA for biomaterials”, *Bio-Medical Materials and Engineering*, v.17, pp. 175–182.

[13] REISEL, G., DORNER-REISEL, A., 2007, “Hydrogen containing DLC coatings on UHMW-PE deposited by r.f.-PECVD”, *Diamond & Related Materials*, v. 16, pp. 1370–1373.

[14] SHI, X., WANG, Q., XU, L., *et al.*, 2009, “Hydrogenated diamond-like carbon film deposited on UHMWPE by RF-PECVD”, *Applied Surface Science*, v. 255, pp. 8246-8251.

[15] XIE, D., LIU, H., DENG, X., *et al*, 2009, “Deposition of a-C:H films on UHMWPE substrate and its wear-resistance”, *Applied Surface Science*, v. 256, pp. 284-288.

[16] PUÉRTOLAS, J. A., MARTÍNEZ – NOGUÉS, V., MARTÍNEZ- MORLANESA, M.J., *et al*, 2010, “Improved wear performance of ultra high molecular weight polyethylene coated with hydrogenated diamond like carbon.”, *Wear*, v. 269, pp. 458-465.

[17] TERRIZA, A., DEL PRADO, G., ORTIZ PÉREZ, A., *et al*, 2010, “Bacterial adherence on fluorinated carbon based coatings deposited on polyethylene surfaces”, *Journal of Physics: Conference Series*, v. 252.

[18] DEL PRADO, G., TERRIZA, A., ORTIZ-PEREZ, A., *et al*, 2012, “DLC coatings for UHMWPE: Relationship between bacterial adherence,” *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, v. 100 A, pp. 2813–2820.

[19] GUO, Y. B., HONG, F. C. N., 2003, “Adhesion improvements for diamond-like carbon films on polycarbonate and polymethylmethacrylate substrates by ion plating with inductively coupled plasma”, *Diamond Related Material*, v. 12, pp. 946–952.

[20] LIUN, H., PEI, Y., XIE, D., *et al*, 2010, “Surface modification of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) by argon plasma”. *Applied Surface Science*, v. 256, pp. 3941–3945.

- [21] DAMASCENO, J.C., CAMARGO, S.S., CREMONA, M., 2002, “Deposition and evaluation of DLC–Si protective coatings for polycarbonate materials”, *Surface and Coatings technology*, v.420-21, pp. 195-199.
- [22] CAPOTE, G.; BONETTI, L.F.; SANTOS, L.V., *et al*, 2006, “Influência da intercamada de silício amorfo na tensão total e na aderência de filmes de DLC em substratos de Ti6Al4V”. *Brazilian Journal of Vacuum Applications*, v. 25 (1), pp. 5-9.
- [23] JOST, P., 1966, “Lubrication (tribology): A Report on the Present Position and Industry's Needs, Dept. of Education and Science, HMSO, London, In: BHUSHAN, B, 2002, *Introduction to Tribology*. 1 ed. New York, JOHN WILEY PROFESSIO, pp. 267.
- [24] HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A., RONKAINEN, H., 1998, “Coatings tribology-contact mechanisms and surface design”, *Tribology International*, v. 31, pp. 107–120.
- [25] BHUSHAN, B., 2002, *Introduction to Tribology*. 1 ed. New York, JOHN WILEY PROFESSIO.
- [26] NUSSENZVEIG, M., 2002, *Curso de Física Básica 1, Mecânica*. 4 ed. Brasil, EDGARD BLÜCHER.
- [27] BHUSHAN, B., 2001, *Modern Tribology Handbook*. 1 ed. Florida, TAYLOR PRINT ON DEMA.
- [28] RABINOWICZ, E., 1995, *Friction and Wear of Materials*. 2 ed. Canadá, JOHN WILEY & SONS, INC.
- [29] Disponível em: <http://www.mspc.eng.br/tecdiv/rugosid110.shtml>. Acessado dia 7 de setembro de 2012.
- [30] ERDEMIR, A., C. DONNET, C., 2006, “Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects”, *Journal of physics D: Applied Physics*, v.39, pp. 311-327.
- [31] BEWILOGUA, K., HOFMANN, D., 2014, “History of diamond-like carbon films - From first experiments to worldwide applications”, *Surface & Coatings Technology*, v. 242, pp. 214–225
- [32] KANO, M., YOSHIDA, K., 2010, “Ultra Low Friction of DLC Coating with Lubricant”, *Journal of Physics: Conference Series*, v. 258, pp. 012009.
- [33] GRILL, A., ARPS, G., 2003, “Diamond-like carbon coatings as biocompatible

- materials – an overview”, *Diamond and Related Materials*, v. 12, pp. 166-170.
- [34] ROBERTSON, J., 2008,” Comparison of diamond-like carbon to diamond for applications”, *Physics Status Solidi A*, v. 205, pp. 2233–2244.
- [35] H. SCHMELLENMEIER, 1953, *Exp. Tech. Phys*, v. 1, pp. 49.
- [36] JACOB W., MOLLER, W., 1993,”On the structure of thin hydrocarbon films”. *Applied Physics Letters*, v. 63, pp. 1771-1773.
- [37] CASIRAGHI, C., FERRARI, A. C., ROBERTSON, J., 2005, “Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons”, *Physical Review B*, v. 72, pp. 1-12.
- [38] SEDLACEK, M., PODGORNIK, B., VIZINTIN, J., 2008, “Tribological properties of DLC coatings and comparison with test results: Development of a database,” *Materials characterization*, v. 59, pp. 151-161.
- [39] SANTOS, ALEXANDRE MACHADO DOS, 2012, *Estudo de Filmes Finos de Carbono Amorfo Fluorado, Etilenodiamino e Hexametildisiloxano Depositados a Plasma em Aço Inoxidável*. Dissertação de M.S.c, UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [40] FRANCESCHINI, D.F., ACHETE, C. A., FREIRE Jr., F. L., 1993, “Structural modifications in a-H films doped and implanted with nitrogen”, *Diamond and Related Materials*, v.3, pp. 88-93.
- [41] GRISCHKE, M.; HIEKE, A.; MORGENWECK, F.; *et al*, 1998, “Variation of the wettability of DLC-coatings by network modification using silicon and oxygen”. *Diamond and Related Materials*, v. 7, pp. 454 – 458.
- [42] ROBERTSON, J., O’REILLY, E. P., 1987, “Electronic and atomic structure of amorphous carbon”, *Physical Review B*, v. 35, pp. 2946-2957
- [43] CAPOTE, G., BONETTIL, L.F., TRAVA-AIROLDIL, V. J., *et al*, 2006, “Deposition of adherent DLC films using a low- cost enhanced pulsed-DC PECVD method”, *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 25, n. 4, pp. 209-213.
- [44] SANTOS JUNIOR, E., 2009, *Recobrimentos de Carbono Amorfo Modificados com Titânio e Silício Depositados sobre Liga de Titânio*. Tese de D.S.c, UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [45] BUBENZER, A., DISCHLER, B., BRANDT, G., 1983, “rf-plasma deposited

amorphous hydrogenated hard carbon thin films: Preparation, properties, and applications,” *Journal of Applied Physics*, v. 54, pp. 4590-4595.

[46] OZEKI, K., NAGASHIMA, I., OHGOE, Y., *et al*, 2009, “Gas barrier properties of diamond-like carbon films coated on PTFE”, *Applied Surface Science*, v. 255, p.7286–7290.

[47] ASAKAWA, R., NAGASHIMA, S., NAKAMURA, Y., *et al*, 2011, “Combining polymers with diamond-like carbon (DLC) for highly functionalized materials”, *Surface & Coatings Technology*, v.206, pp. 676–685.

[48] ERDEMIR, A., ERYILMAZ, O. L., FENSKE, G., 2000, “Synthesis of diamond like carbon films with superlow friction and wear properties,” *Journal of Vacuum Science and Technology A*, v. 18, pp.1987–1992.

[49] DONNET, C., 1995, “Tribology of solid lubricant coatings,” *Condensed Matter News*, v. 4, pp. 9-24.

[50] 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*, vol. 5, p. 1264–1269, 1996.

[51] FERRARI, A.C., RODIL, S.E., ROBERTSON, J., *et al*, 2003, “Is stress necessary to stabilise sp³ bonding in diamond-like carbon”, *Diamond and Related Materials*, v. 12, pp. 944-999.

[52] RAVEH, A., MARTINU, L., HAWTHORNE, H., *et al*, 1993, “Mechanical and tribological properties of dual-frequency plasma-deposited diamond-like carbon,” *Surface Coating Technology*, v. 58, pp. 45-5.

[53] MITTAL, K. L., PIZZI, A., 1999, *Adhesion Promotion Techniques: Technological Applications (Materials Engineering)*. 1 ed. New York, Marcel Dekker, Inc.

[54] CHAN, C. M., KO, T. M., HIRAOKA, H., 1996, “Polymer surface modification by plasmas and photons”, *Surface Science Reports*, v. 24, pp.1-54.

[55] CHEHUNG, W., WANG, Y-S., TAI, F.C., *et al*, 2009, “The role of metal interlayer on thermal stress, film structure, wettability and hydrogen content for diamond like carbon films on different substrate”, *Diamond & Related Materials*, v. 18, pp. 407–412.

[56] HOFMANN, D., KUNKEL, S., BEWILOGUA, K., *et al*, 2013, “From DLC to Si-

DLC based layer system with optimized properties for tribological applications”, *Surface and Coatings Technology*, v. 215, pp. 357–363.

[57] CAMARGO Jr., S. S., GOMES, J. R., CARRAPICHANO, J. M., *et al*, 2005, “Silicon incorporated diamond-like coatings for Si₃N₄ mechanical seals”, *Thin Solid Films*, v. 482, pp. 221-225.

[58] BAIA NETO, A. L., SANTOS, R. A., FREIRE JR., F. L., *et al.*, 1997 “Relation between mechanical and structural properties of silicon-incorporated hard a-C:H films”, *Thin Solid Films*, v. 293, pp. 206-211.

[59] DAMASCENO, J. C., CAMARGO JR., S. S., FREIRE JR., F. L., *et al*, 2000, “Deposition of Si-DLC films with high hardness, low stress and high deposition rates”, *Surface and Coatings Technology*, v.133-134, pp. 247-252.

[60] CAMARGO Jr., S. S., BAIA NETO, A.L., SANTOS, R. A., *et al*, 1998, “Improved high-temperature stability of Si incorporated a-C:H films”, *Diamond and Related Materials*, v. 7, pp. 1155–1162.

[61] ONG, S. E., ZHANG, S., DU, H., *et al*, 2007, “Relationship between bonding structure and mechanical properties of amorphous carbon containing silicon”, *Diamond & Related Materials*, v. 16, pp. 1628–1635.

[62] DAMASCENO, J. C., 2000, *Produção de ligas amorfas hidrogenadas de carbono e silício com alta dureza e reduzida tensão interna*, Tese de M.S.c, UFRJ/ COPPE. Programa de Engenharia Metalúrgica, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

[63] GOMES, J. R., CAMARGO Jr., S. S., SIMÃO, R. A., *et al*, 2007, “Tribological properties of silicon nitride ceramics coated with DLC and DLC-Si against 316L stainless steel”. *Vacuum*, v. 81, pp. 1448-1452.

[64] VASQUEZ-BORUCKI, S., JACOB, W., ACHETE, C. A., 2000, “Amorphous hydrogenated carbon films as barrier for gas permeation through polymer films”; *Diamond and Related Materials*, v. 9, pp.1971-1978.

[65] DAMASCENO, J. C., 2004, *Deposição e Caracterização de Filmes de Carbono Amorfo com Silício e Oxigênio Incorporados sobre Substratos de Policarbonato*. Tese de D.S.c, UFRJ/COPPE. Programa de Engenharia Metalúrgica, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- [66] BUI, X.L., PEI, Y. T., MULDER, E.D.G., *et al*, 2009, “Adhesion improvement of hydrogenated diamond-like carbon thin films by pre-deposition plasma treatment of rubber substrate”. *Surface & Coatings Technology*, v. 203, pp. 1964-1970.
- [67] PEI, Y.T., D. MARTINEZ- MARTINEZ, J. P. VAN DER PAL, *et al*, 2012, “Flexible diamond-like carbon films on rubber: Friction and the effect of viscoelastic deformation of rubber substrates”. *Acta Materialia*, v.60, pp. 7216-7225.
- [68] ANDRADE, F. M., 2013, *Estudo de filmes de carbono tipo diamante (DLC) depositados por plasma em elastômeros*. Dissertação de M.S.c, UFF/ Departamento de Engenharia Química, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [69] CANEVAROLO Jr., S.V., 2004, *Ciência dos polímeros*. 1 ed. São Paulo, ARTLIBER.
- [70] COUTINHO, F.M.B., MELLO, I.L., MARIA, L.C.S., 2003, “Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações”. *Polímeros*, v.13, pp.1-13.
- [71] SOFUE, M., ENDO, N., 2007, *Treatment of Osteoarthritic Change in the Hip: Joint Preservation or Joint Replacement?*. 1 ed, Brasil, SPRINGER.
- [72] NEVELOS, J., 2004, “Surface engineering of prosthetic knee componentes”, *The Knee*, v. 11, pp. 163–167
- [73] DONNET, C., ERDEMIR, A., 2008, *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and applications* 1 ed., Brasil, Springer.
- [74] JIN, Z., STONE, M., INGHAM, E., *et al*, 2006, “Biotribology,” *Current Orthopaedics*, v. 20, pp. 32-40.
- [75] LAPPALAINEN, R., SANTAVIRTA, S., 2005, “Potential of coatings in total hip replacement,” *Clinical Orthopaedics and Related Research*, v. 430, pp. 72-79.
- [76] PREMNATH, V., HARRIS, W. H., JASTY, M., *et al.*, 1996, “Gamma sterilization of UHMWPE articular implants: an analysis of the oxidation problem”, *Biomaterials*, v. 17, pp. 1741-1753.
- [77] KAHN, M., PASKVALE, S., ČEKADA, M., *et al*, 2010, “The relationship between structure and mechanical properties of hydrogenated amorphous carbon films”, *Diamond & Related Materials*, v. 19, pp. 1245–1248.
- [78] OLIVER, W.C.; PHARR, G.M., 1992, "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.

[79] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G99 – 05 (2010). *Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus*, 2010.

[80] VALENZA, A.; VISCO, A.M.; TORRISI, L.; CAMPO, N., 2004, "Characterization of ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) modified by ion implantation", *Polymer*, v. 45, pp.1707 – 1715.

[81] AOKI, Y., OTHAKE, N., 2004, "Tribological properties of segment-structured diamond-like carbon films", *Tribology International*, v. 37, pp. 941-947.

[82] GUU, Y.Y.; LIN, J.F.; AI, C.F., 1997, "Correlation between three-body wear and tribological characteristics of titanium nitride, titanium carbonitride and titanium carbide coatings", *Wear*, v. 208, pp. 147-154.

[83] LUBWAMA, M., CORCORAN, B., RAJANI, K.V., *et al.*, 2013, "Raman analysis of DLC and Si-DLC films deposited on nitrile rubber", *Surface & Coatings Technology*, v. 232 , pp. 521–527