



COPPE/UFRJ

RECOBRIMENTOS DE CARBONO AMORFO MODIFICADOS COM TITÂNIO E
SILÍCIO DEPOSITADOS SOBRE LIGA DE TITÂNIO

Emanuel Santos Junior

Tese de Doutorado 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 Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador(es): Sérgio Álvaro de Souza Camargo
Junior
Glória Dulce de Almeida Soares

Rio de Janeiro
Abril de 2009

RECOBRIMENTOS DE CARBONO AMORFO MODIFICADOS COM TITÂNIO E
SILÍCIO DEPOSITADOS SOBRE LIGA DE TITÂNIO

Emanuel Santos Junior

TESE 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 DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

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

Prof. Glória Dulce de Almeida Soares, D.Sc.

Prof. Carlos Maurício Lepiensi, D.Sc.

Dr. Jailton Carreteiro Damasceno, D.Sc.

Prof. Renata Antoun Simão, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

ABRIL DE 2009

Santos Junior, Emanuel

Recobrimentos de Carbono Amorfo Modificados com Titânio e Silício Depositados sobre Liga de Titânio/
Emanuel Santos Junior. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

XVIII, 122 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Junior
Glória Dulce de Almeida Soares

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2009.

Referências Bibliográficas: p. 109-122.

1. Recobrimentos. 2. Carbono amorfo. 3. Biomateriais.
I. Camargo Junior, Sérgio Álvaro de Souza et al. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Aos meus pais,
Maria José e Emanuel.

Agradecimentos

À Deus.

Ao prof. Sérgio Camargo pelo aceite no grupo de Superfícies e Filmes Finos do PEMM/COPPE e orientação deste trabalho, contribuindo de forma inequívoca para minha formação acadêmica e profissional.

À prof. Glória Soares pela orientação e apoio desde o mestrado no PEMM/COPPE. Pelo seu profissionalismo na coordenação do PEMM, quando soube discernir a relação coordenador-orientador durante o período em que assumi a representação dos alunos da pós-graduação do PEMM.

À prof. Marie-Paule Delplancke-Ogletree por aceitar o desenvolvimento deste trabalho no Lab. de Química Industrial da *Université Libre de Bruxelles* (ULB) durante o período do estágio “sanduíche”.

Aos meus pais que sempre me apoiaram em tudo que fiz.

Aos funcionários técnico-administrativos do PEMM/COPPE e da ULB, pelos auxílios nas soluções de diferentes problemas durante o desenvolvimento das atividades.

Ao Núcleo de Catálises do PEQ/COPPE, pelas análises de espectroscopia micro-Raman.

Aos amigos do Laboratório de Recobrimentos Protetores e Laboratório de Biomateriais do PEMM/COPPE, pelo apoio dispensado nos momentos difíceis durante o desenvolvimento da tese, pelas discussões (acaloradas, às vezes!) que sempre nos enriqueceram. O apoio de todos vocês foi fundamental.

Aos amigos da pós-graduação do PEMM, em especial à turma de 2005, pela união do grupo, amizade, resolução das listas de exercícios, convivência, festinhas, etc.

A todos os amigos do Lab. de Química Industrial da ULB, em especial, Vanessa Gutierrez e Vanda Godinho pela amizade e auxílios dispensados. Aos estudantes de pós-doc Diego Martínez-Martínez e Olga Kubova, pelo total apoio e auxílios prestados nas soluções dos problemas encontrados no início dos trabalhos na ULB. Ao Shaïn Ismail pela ajuda nos problemas burocráticos. Ao pesquisador Jean Dille do Depto. de Eng. Metalúrgica da ULB.

Ao CNPq pelo suporte financeiro e concessão da bolsa de doutorado “sanduíche”, propiciando o estágio na ULB durante 12 meses.

Aos familiares que torceram e rezaram por mim nesta nova etapa de minha vida.

A todos que contribuíram de alguma forma na elaboração deste trabalho e, por esquecimento, foram omitidos.

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

RECOBRIMENTOS DE CARBONO AMORFO MODIFICADOS COM TITÂNIO E
SILÍCIO DEPOSITADOS SOBRE LIGA DE TITÂNIO

Emanuel Santos Junior

Abril/2009

Orientadores: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Junior

Glória Dulce de Almeida Soares

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Neste trabalho foram produzidos e caracterizados filmes de carbono amorfo sobre substratos de Ti6Al4V para aplicações como recobrimentos em articulações de implantes metálicos. A técnica de deposição foi *dc-magnetron sputtering* reativo. As misturas gasosas utilizadas para formação dos filmes foram Ar/CH₄ e (Ar + 1%SiH₄)/CH₄ em diferentes fluxos mássicos. O alvo metálico utilizado foi Ti puro com aplicação de uma potência fixa. Desta forma, foram depositados filmes de carbono amorfo dopados com Ti e Ti + Si. Adicionalmente, diferentes potenciais negativos foram aplicados aos substratos. As caracterizações físico-químicas dos recobrimentos foram realizadas por perfilometria de contato, espectroscopias Auger e de infravermelho, difratometria de raios-X e espectroscopia Raman. As propriedades mecânicas foram obtidas por indentação instrumentada em escala nanométrica. Os ensaios de tribologia foram efetuados num equipamento do tipo esfera-sobre-disco em dois ambientes: em ar e em líquido. O lubrificante empregado foi soro fetal bovino. Os filmes dopados com Ti apresentaram melhores desempenhos nos testes de tribologia. Os resultados sugerem a aplicabilidade dos filmes de carbono amorfo produzidos como bio-recobrimentos.

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

TITANIUM AND SILICON-DOPED CARBON COATINGS DEPOSITED ON
TITANIUM ALLOY

Emanuel Santos Junior

April/2009

Advisors: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Junior

Glória Dulce de Almeida Soares

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This work is focused on production and characterization of amorphous carbon-based coatings deposited onto Ti6Al4V substrates to load bearing prostheses surfaces. Reactive *dc-magnetron sputtering* was the technique used for depositions. The gaseous mixtures Ar/CH₄ and (Ar + 1%SiH₄)/CH₄ were employed using different mass fluxes. A constant power was applied to the Ti target. Thus Ti- and (Ti + Si)-doped carbon-based coatings were produced. Further, different substrate voltage biases were applied during depositions. Physicochemical characterizations of the producing coatings were performed by contact profilometry, Auger spectroscopy (AES), infrared spectroscopy, X-ray diffraction and Raman spectroscopy. Mechanical properties were obtained by instrumented indentation at nano-scale. Tribology tests were carried out by using a ball-on-disk device in two environments: in air and liquid (lubricated). Fetal bovine serum was used as lubricated medium. Ti-doped films showed better performance in the tribology tests. Results suggest the applicability of the resulting carbon-based films as bio-coatings.

Índice Geral

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1	TECIDO ÓSSEO	4
2.2	BIOMATERIAIS METÁLICOS PARA ORTOPEDIA	7
2.3	PRÓTESE TOTAL DE QUADRIL (PTQ)	11
2.4	COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DE PRÓTESES TOTAIS DE QUADRIL.....	15
2.4.1	<i>Rugosidade</i>	16
2.4.2	<i>Atrito</i>	16
2.4.3	<i>Modos de lubrificação</i>	17
2.4.4	<i>Mecanismos de desgaste</i>	20
2.4.5	<i>Técnicas para estudo do atrito e desgaste</i>	23
2.5	CARBONO E CARBONO AMORFO TIPO DIAMANTE (DLC).....	25
2.6	TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES DE CARBONO AMORFO	31
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
3.1	PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS	36
3.2	DEPOSIÇÃO DOS FILMES DE CARBONO AMORFO MODIFICADOS	37
3.3	CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS	39
3.3.1	<i>Perfilometria por contato</i>	40
3.3.2	<i>Espectroscopia Auger</i>	40
3.3.3	<i>Espectroscopia de infravermelho</i>	41
3.3.4	<i>Difratometria de raios-X</i>	41
3.3.5	<i>Espectroscopia micro-Raman</i>	42
3.4	CARACTERIZAÇÕES MECÂNICAS E TRIBOLÓGICAS	42
3.4.1	<i>Indentação Instrumentada</i>	42
3.4.2	<i>Tribologia em escala nanométrica</i>	47
3.4.3	<i>Tribologia em escala macrométrica</i>	48

Índice Geral

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5	CONCLUSÕES	104
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	108
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109

Índice de Figuras

<i>Figura 2.1 – Estrutura geral do fêmur [DOROZHKIN, 2007].....</i>	<i>06</i>
<i>Figura 2.2 – Esquema de uma prótese total de quadril [SAIKKO & AHLROOS, 1997].....</i>	<i>12</i>
<i>Figura 2.3 – Visualização da articulação do quadril com implantação de prótese total de quadril: articulação (a) saudável e (b) danificada por desgaste [SCHMALZRIED & CALLAGHAN, 1999]</i>	<i>14</i>
<i>Figura 2.4 – Curva de Stribek, regimes de lubrificação associados aos fatores de atrito típicos [JIN et al., 2006]</i>	<i>18</i>
<i>Figura 2.5 – Esquema dos regimes de lubrificação e suas características associadas [JIN et al., 2006]</i>	<i>18</i>
<i>Figura 2.6 – Esquema de equipamentos de pino sobre disco (a) e pino sobre placa (b). W = carga (força Normal) aplicada, u = velocidade linear, Ω = velocidade angular [JIN et al., 2006]</i>	<i>24</i>
<i>Figura 2.7 – Esquema da Densidade de Estados do carbono mostrando os estados π e σ [ROBERTSON, 2002]</i>	<i>26</i>
<i>Figura 2.8 – Diagrama ternário de fase de carbonos amorfos [ROBERTSON, 2002]..</i>	<i>27</i>
<i>Figura 2.9 – (a) Variação da configuração sp^2 ao longo de 3 estágios de “amorfização” (b) Comparação esquemática da evolução do tamanho do agrupamento de sp^2 (L_a: linha preta) e quantidade de sp^3 (linha vermelha) [CASIRAGHI et al., 2007]</i>	<i>28</i>

<i>Figura 2.10 – Representação dos processos físicos envolvidos no processo de sputtering</i>	33
<i>Figura 3.1 – Esquema de uma seção em dois momentos de uma penetração</i>	43
<i>Figura 3.2 – Curva carga-descarga típica obtida nos ensaios de nano-indentação para o filme produzido com Ar + 1% SiH₄/CH₄ (190/30 sccm) em -300V</i>	46
<i>Figura 3.3 – Função deslocamento-carregamento aplicada para a ponta Berkovich nos ensaios de resistência ao risco</i>	47
<i>Figura 3.4 – Esquema da montagem experimental dos ensaios de tribologia com lubrificante. A seringa (gotejador) mantém a amostra úmida durante o experimento...</i>	51
<i>Figura 4.1 – Voltagem no alvo de Ti em função da concentração de CH₄ no gás. A denotação M corresponde à Ar ou Ar + 1%SiH₄ na mistura gasosa. Potência no alvo fixa em 100W</i>	53
<i>Figura 4.2 – Taxas de deposição dos filmes de carbono amorfo produzidos com (a) fluxo de 190/30 sccm dos gases precursores; (b) potencial -300V aplicado ao substrato. Fluxo total dos gases mantido fixo em 220 sccm</i>	55
<i>Figura 4.3 – Tensões internas residuais dos filmes de carbono depositados (a) com fluxo dos gases de 190/30 sccm; (b) com potencial -300V aplicado ao substrato. Filmes depositados sobre substrato de silício</i>	58
<i>Figura 4.4 – Espectroscopia Auger: filmes depositados em Ar/CH₄ com fluxo de 190/30 sccm (a), e em potencial de -300V (b); filmes depositados em (Ar + 1%SiH₄)/CH₄ com fluxo de 190/30 sccm (c), e em potencial de -300V (d). Ti* é o pico-referência do titânio para cálculos de concentração</i>	60

Figura 4.5 – Composições químicas dos filmes determinadas a partir da espectroscopia Auger. Filmes depositados em Ar/CH₄ (a) fluxo do gás de 190/30 sccm sob diferentes potenciais aplicados ao substrato; (b) potencial constante de -300V em diferentes fluxos de gás62

Figura 4.6 – Composições químicas dos filmes determinadas a partir da espectroscopia Auger. Filmes depositados em (Ar + SiH₄)/CH₄ (a) fluxo do gás de 190/30 sccm sob diferentes potenciais aplicados ao substrato; (b) potencial constante de -300V em diferentes fluxos de gás63

Figura 4.7 – Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) no modo Reflexão Total Atenuada (ATR) dos filmes de carbono depositados em (Ar + 1%SiH₄)/CH₄ (a) fluxo do gás de 190/30 sccm sob diferentes potenciais aplicados ao substrato; (b) potencial constante de -300V em diferentes fluxos de gás65

Figura 4.8 – Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) no modo Reflexão Total Atenuada (ATR) do filme de carbono depositado em Ar/CH₄ (170/50 sccm) e potencial -300V67

Figura 4.9 – Difratomia de raios-X dos filmes de carbono depositados em Ar/CH₄ (a) fluxo do gás de 190/30 sccm sob diferentes potenciais aplicados ao substrato; (b) potencial constante de -300V em diferentes fluxos de gás68

Figura 4.10 – Difratomia de raios-X dos filmes de carbono depositados em (Ar + 1%SiH₄)/CH₄ (a) fluxo do gás de 190/30 sccm sob diferentes potenciais aplicados ao substrato; (b) potencial constante de -300V em diferentes fluxos de gás70

Figura 4.11 – Espectroscopia micro-Raman dos filmes de carbono depositados em Ar/CH₄ (a) fluxo do gás de 190/30 sccm sob diferentes potenciais aplicados ao substrato; (b) potencial constante de -300V em diferentes fluxos de gás. Espectros excitados por laser He-Ne ($\lambda = 632\text{nm}$)72

Figura 4.12 – Dureza e Módulo Elástico versus Profundidade de contato em filmes de carbono amorfo depositados em: (a) Ar/CH₄ (190/30 sccm) sob diferentes potenciais aplicados ao substrato; (b) (Ar + 1%SiH₄)/CH₄ (-300V) em diferentes fluxos de gás. Carga máxima aplicada 5000μN, substrato Ti6Al4V76

Figura 4.13 – Dureza e Profundidade de contato dos filmes de carbono amorfo depositados em Ar/CH₄ e (Ar + SiH₄)/CH₄: (a) potencial -300V em diferentes fluxos de gás; (b) fluxo de 190/30 sccm em diferentes potenciais. Carga aplicada ~2500μN78

Figura 4.14 – Dureza dos filmes de carbono amorfo depositados sobre Ti6Al4V e Si (110) com (Ar + SiH₄)/CH₄: (a) potencial -300V em diferentes fluxos de gás; (b) fluxo de 190/30 sccm em diferentes potenciais. Carga aplicada ~2500μN80

Figura 4.15 – Módulo Elástico dos filmes de carbono amorfo depositados em Ar/CH₄ e (Ar + SiH₄)/CH₄: (a) potencial -300V em diferentes fluxos de gás; (b) fluxo de 190/30 sccm em diferentes potenciais. Carga aplicada ~2500μN81

Figura 4.16 – Recuperação Elástica e razão H/E versus Profundidade de contato em filmes de carbono amorfo depositados em: Ar/CH₄ (a) fluxo 190/30 sccm sob diferentes potenciais aplicados e (b) potencial de -300V em diferentes fluxos de gás; (Ar + 1%SiH₄)/CH₄ (c) fluxo 190/30 sccm sob diferentes potenciais aplicados e (d) potencial de -300V em diferentes fluxos de gás. Carga máxima aplicada 5000μN83

Figura 4.17 – Coeficiente de atrito e perfil da superfície antes (pré-ensaio), durante (ensaio) e após (pós-ensaio) ensaio de resistência ao risco em função do comprimento do risco e força normal aplicada no filme de carbono amorfo preparado em (Ar + SiH₄)/CH₄ (190/30) sccm (-300V)84

Figura 4.18 – Coeficiente de atrito e Profundidade de contato versus Comprimento do risco dos ensaios de resistência ao risco em filmes de carbono amorfo depositados em: Ar/CH₄ (a) fluxo 190/30 sccm sob diferentes potenciais aplicados e (b) potencial de -300V em diferentes fluxos de gás; (Ar + 1%SiH₄)/CH₄ (c) fluxo 190/30 sccm sob diferentes potenciais aplicados e (d) potencial de -300V em diferentes fluxos de gás
.....85

Figura 4.19 – Coeficiente de atrito versus número de ciclos em ensaios de esfera-sobre-disco dos filmes de carbono amorfo depositados em Ar/CH₄: (a,b) fluxo 190/30 sccm sob diferentes potenciais aplicados, (c,d) potencial de -300V em diferentes fluxos de gás
.....89

Figura 4.20 – Microscopia óptica das esferas de aço dos ensaios de esfera-sobre-disco em ar dos filmes preparados em Ar/CH₄ em diferentes potenciais. Número de ciclos 50.000. Imagens com aumento de 20X91

Figura 4.21 – Microscopia óptica das esferas de aço dos ensaios de esfera-sobre-disco em ar dos filmes preparados com potenciais no substrato de -300V em diferentes fluxos de Ar/CH₄ (sccm). Número de ciclos 50.000. Imagens com aumento de 20X92

Figura 4.22 – (a) Coeficiente de atrito versus número de ciclos em ensaios de esfera-sobre-disco dos filmes de carbono amorfo depositados em Ar/CH₄ (190/30) sccm sob diferentes potenciais aplicados; (b) Microscopia óptica da esfera de aço após ensaio em ar no filme preparado em Ar/CH₄ (190/30 sccm) -100V. Imagem com aumento de 20X
.....93

Figura 4.23 – Resultados do ensaio de desgaste esfera-sobre-disco em ar na superfície do filme preparado em Ar/CH₄ (190/30 sccm) -100V: (a) microscopia óptica com aumento de 10X; (b) MEV com aumento de 1500X; (c) EDS na região indicada na figura b. As setas na figura a indicam o acúmulo de material de desgaste em torno da pista94

Figura 4.24 – Microscopia óptica das pistas de desgaste formadas durante os ensaios de esfera-sobre-disco em ar nos filmes preparados em Ar/CH₄ em diferentes potenciais. Número de ciclos 50.000. Imagens com aumento de 10X95

Figura 4.25 – Microscopia óptica das pistas de desgaste formadas durante os ensaios de esfera-sobre-disco em ar nos filmes preparados sob potenciais no substrato de -300V em diferentes fluxos de Ar/CH₄ (sccm). Número de ciclos 50.000. Imagens com aumento de 10X96

Figura 4.26 – Microscopia óptica das pistas de desgaste sobre o filme depositado em Ar/CH₄ (210/10 sccm) -300V nos testes de desgaste esfera-sobre-disco em diferentes meios. Imagens com aumento de 10X97

Figura 4.27 – Microscopia óptica das pistas de desgaste formadas durante os ensaios de esfera-sobre-disco com lubrificante (soro fetal bovino) nos filmes preparados em Ar/CH₄ em diferentes potenciais. Número de ciclos 50.000. Imagens com aumento de 10X99

Figura 4.28 – Microscopia óptica das pistas de desgaste formadas durante os ensaios de esfera-sobre-disco com lubrificante (soro fetal bovino) nos filmes preparados sob potenciais no substrato de -300V em diferentes fluxos de Ar/CH₄ (sccm). Número de ciclos 50.000. Imagens com aumento de 10X100

Figura 4.29 – Coeficiente de atrito versus número de ciclos em ensaios de esfera-sobre-disco dos filmes de carbono amorfo depositados em (Ar + 1% SiH₄)/CH₄: (a) fluxo 170/50 sccm sob potencial de -300V; ensaios em ar e com lubrificante, (b) fluxo de 190/30 sccm sob potenciais de 0 e -100V; ensaios com lubrificante101

Figura 4.30 – Microscopia óptica das pistas de desgaste formadas durante os ensaios de esfera-sobre-disco do filme preparado em (Ar + SiH₄)/CH₄ 170/50 sccm sob potencial no substrato de -300V. Número de ciclos 50.000. Imagens com aumento de 20X102

Índice de Tabelas

<i>Tabela 2.1 – Propriedades representativas do osso cortical e trabecular [GRIMM, 2004]</i>	<i>7</i>
<i>Tabela 2.2 – Algumas características dos materiais ortopédicos metálicos [LONG & RACK, 1998]</i>	<i>10</i>
<i>Tabela 2.3 – Níveis de metais de várias combinações de articulação em soro após 1×10^5 ciclos [SCHMALZRIED & CALLAGHAN, 1999; BUFORD & GOSWAMI, 2004]</i>	<i>22</i>
<i>Tabela 3.1 – Gases precursores, fluxos gasosos e potenciais aplicados aos substratos e tempos das deposições dos filmes de carbono amorfo por DC-magnetron sputtering reativo</i>	<i>38</i>
<i>Tabela 3.2 – Condições dos ensaios de tribologia (esfera-sobre-disco) em ar e com lubrificante</i>	<i>50</i>
<i>Tabela 4.1 – Espessuras dos filmes de carbono amorfo obtidas por perfilometria de contato</i>	<i>57</i>
<i>Tabela 4.2 – Posições e intensidades dos picos (E, D e G) e razão I_D/I_G obtidos pela espectroscopia micro-Raman para filmes de carbono amorfo dopados com Ti</i>	<i>73</i>
<i>Tabela 4.3 – Resultados de espectroscopia micro-Raman para filmes de carbono amorfo depositados em (Ar + 1%SiH₄)/CH₄</i>	<i>75</i>
<i>Tabela 4.4 – Recuperação Elástica em diferentes carregamentos em ensaios de resistência ao risco dos filmes de carbono amorfo produzidos em Ar/CH₄</i>	<i>87</i>

Tabela 4.5 – Recuperação Elástica em diferentes carregamentos em ensaios de resistência ao risco dos filmes de carbono amorfo produzidos em (Ar + 1%SiH₄)/CH₄
.....87

I INTRODUÇÃO

Atualmente os implantes ortopédicos, em especial as próteses totais de quadril (PTQ), são considerados um caso de saúde pública no âmbito mundial. O envelhecimento da população e os traumas provenientes de guerras e acidentes demandam produtos mais confiáveis e com maior durabilidade. Um exemplo disso é o aumento do número de implantações de PTQ em pacientes jovens (abaixo de 60 anos). Nos Estados Unidos, somente em 2002 foram realizadas mais de 700 mil intervenções cirúrgicas de substituição parcial ou total de quadril, alcançando gastos em torno de 2,5 bilhões de dólares [HALLAB *et al.*, 2004]. Anualmente são catalogadas naquele país cerca de 280 mil fraturas de quadril, 700 mil de vértebras e 250 mil fraturas de colo de fêmur [HOLLINGER *et al.*, 2000]. Cerca de 400.000 cirurgias da articulação do quadril são realizadas anualmente no mundo, e até 2001 em torno de 25.000.000 pacientes foram submetidos à substituição parcial ou total do quadril [TIAINEN, 2001].

No Brasil, o setor de produtos médicos foi responsável no ano 2000 pela movimentação em torno de 3 bilhões de dólares, colocando o país na sétima posição mundial [AZEVEDO & HIPPERT, 2002]. A demanda no Sistema Único de Saúde (SUS) por próteses de substituição parcial ou total de quadril é crescente, atingindo o montante 40 milhões de reais somente em 2004. A metade deste valor foi aplicada somente em procedimentos de artroplastia total de quadril [DATASUS, 2005].

As próteses não-cimentadas e próteses híbridas são recomendadas para pacientes jovens e usam como mecanismo de fixação a integração da haste femoral metálica com o osso circunvizinho. As próteses mais empregadas hoje são as próteses do tipo metal-polietileno com a haste e a cabeça femoral metálicas e o acetábulo polimérico. Entretanto, estas próteses têm como desvantagem o desgaste, muitas vezes prematuro, do componente polimérico. Segundo WILLMANN (2001), o polietileno deveria ser eliminado da artroplastia total de quadril, mas ainda não existe amplo consenso sobre esta questão. Isso é reconhecido pelos médicos, como a principal falha das próteses em

uso no país, independente de sua procedência. O uso de recobrimentos na cabeça femoral poderia reduzir o desgaste e é também uma opção no caso de próteses do tipo metal-metal, que vem sendo fortemente resgatadas como uma alternativa aos sistemas metal-polímero ou metal-cerâmico [BUFORD & GOSWAMI, 2004; TIPPER *et al.*, 2005].

A substituição total do quadril é um dos maiores desafios de implantes humanos do ponto de vista da ciência dos materiais. As técnicas desenvolvidas para melhorar este tipo de prótese podem ser naturalmente aplicadas para outras articulações. O corpo humano pode impor elevados esforços sobre os recobrimentos, os quais deveriam suportar um maior tempo de duração. O tempo de vida de uma prótese total de quadril é de 5 - 15 anos devido ao desgaste, esforço mecânico, corrosão e reações teciduais adversas que levam a falha mecânica e perda da prótese. Atualmente a utilização de recobrimentos pode melhorar o desempenho tribológico e aumentar a longevidade das próteses para substituição total do quadril usando novas tecnologias de tratamento de superfícies.

Neste contexto a aplicação de recobrimentos de filmes de carbono amorfo em cabeças femorais de PTQ do tipo metal-metal torna-se uma alternativa bastante atraente. Estes filmes já são comercializados em mídias magnéticas para armazenagem de dados, garrafas plásticas para bebidas, lâminas de barbear, indústrias automotiva, alimentícia e farmacêutica [GRILL, 1999; HAUERT, 2004; ABBAS *et al.*, 2005; SHIRAKURA *et al.*, 2006; CASIRAGHI *et al.*, 2007].

No âmbito de materiais médicos, os recobrimentos de carbono amorfo são encontrados em *stents* cardíacos, implantes de ombro e tornozelo [HAUERT, 2003]. Em 2001, a comercialização de implantes de joelho recobertos com filmes de carbono amorfo tipo diamante (DLC – *Diamond-like Carbon*) da empresa Implant Design AG foi proibida pela Agência Nacional de Saúde Pública da Suíça. Além da falta de testes preliminares e permissão para comercialização, 190 implantes apresentaram problemas de desgaste e foram substituídos [HAUERT, 2003].

Dentro da diversidade de filmes de carbono amorfo existentes, os filmes de DLC são materiais que apresentam características semelhantes ao diamante, ou seja, são quimicamente inertes, duros e com baixo coeficiente de atrito [ROBERTSON, 2002; GRILL, 2003]. Além disso, os filmes de DLC são bem tolerados por macrófagos, fibroblastos e osteoblastos, os três tipos de células típicas de tecidos vizinhos às articulações [THOMSON *et al.*, 1991]. A natureza amorfa do DLC possibilita a adição de elementos como Ti, Si, F, N e O para alterar algumas das propriedades do filme [HAUERT & MULLER, 2003; SHIRAKURA *et al.*, 2006]. Desta forma, o fato dos filmes de carbono amorfo permitirem a adição destes elementos, amplia infinitamente a possibilidade de produção de recobrimentos para aplicações biomédicas com propriedades específicas para esta finalidade.

O objetivo deste trabalho é produzir e caracterizar diferentes recobrimentos de carbono amorfo modificados pela incorporação de Ti e Si, utilizando como substratos a liga Ti6Al4V. A técnica de deposição física à vapor empregada foi DC-*magnetron sputtering* reativo. As caracterizações dos filmes foram concentradas nas propriedades físico-químicas, mecânicas e tribológicas. A dureza, módulo elástico e coeficiente de atrito foram medidos em escala nanométrica. As caracterizações de tribologia, como atrito e resistência ao desgaste, foram realizadas num equipamento do tipo esfera-sobre-disco. É esperado que os resultados obtidos possam orientar futuros trabalhos na área de recobrimentos de carbono amorfo para aplicações tribológicas, especialmente os biomateriais para ortopedia.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção é apresentada uma breve revisão da literatura especializada sobre os temas pertinentes ao desenvolvimento deste trabalho.

2.1 Tecido Ósseo

Os materiais metálicos têm sido amplamente empregados pela indústria de produtos ortopédicos. Em parte, o uso deste tipo de material deve-se ao suporte mecânico (resistência) necessário para aplicações nesta área médica. No entanto, para que os produtos metálicos sejam projetados e capazes de suprir as necessidades de cirurgiões e pacientes, alguns conhecimentos sobre o tecido ósseo são desejáveis.

O osso é o material natural responsável pela função estrutural do esqueleto, proteção de órgãos, servindo de base para formação de alguns tecidos moles. Além disso, ele mantém o equilíbrio de cálcio e produção de hemácias a partir das células da medula [DOROZHKIN, 2007]. As primeiras intervenções médicas para reparo ou substituição óssea datam do tempo dos Astecas, os quais já usavam ouro e prata como materiais de reparo ou substituição de pequenas partes do osso. Por volta de 5.000 anos atrás, os egípcios antigos documentaram o fato da auto-cicatrização do osso ou regeneração óssea. No entanto, a fisiologia do osso continua sob investigação até hoje. As complexas e importantes funções dos componentes celulares do osso, que constituem uma pequena fração do tecido, são ainda extensivamente estudadas. Embora as propriedades gerais dos ossos, ligamentos, tendões e cartilagens tenham sido bem caracterizados desde o início do século passado, o conhecimento como estas propriedades podem ser mimetizadas ou aproveitadas para promover regeneração tecidual permanece ainda em estágio embrionário [GRIMM, 2004]. O tecido ósseo está sujeito a esforços mecânicos diários e processos patológicos e de traumas. Muitas destas patologias e injúrias necessitam de intervenção cirúrgica que pode ser efetuada com o

uso de materiais de engenharia, que podem ser sintéticos ou naturais [GRIMM, 2004; DOROZHKIN, 2007].

Do ponto de vista estrutural, o osso é essencialmente um compósito de componentes orgânicos (fibras de colágeno do tipo I) e inorgânicos (cristais de hidroxiapatita). O colágeno é uma proteína que apresenta alta resistência à tensão e propriedades visco-elásticas, enquanto que hidroxiapatita é um composto de fosfato de cálcio com propriedades similares às cerâmicas. O colágeno produz um suporte onde o mineral é depositado, e ao mesmo tempo fornece a resistência à tensão necessária para balancear a fragilidade do mineral [LARSSON *et al.*, 2001]. As fibras colagênicas são organizadas em planos paralelos formando círculos concêntricos com orientações variadas das fibras entre as camadas. As dimensões das camadas diferem conforme o tipo de osso. As células encontradas no tecido ósseo são de diferentes tipos; osteoblastos, osteócitos e osteoclastos, onde os dois primeiros tipos são células provenientes de células mesenquimais, chamadas de osteoprogenitoras [LARSSON *et al.*, 2001]. Os osteoblastos são responsáveis pela síntese e secreção do componente orgânico da matriz extracelular do novo tecido (osteóide), e quando aprisionados na matriz mineralizada são chamados de osteócitos. Aqueles osteoblastos que não ficam presos no interior do novo tecido ósseo, assumem ao final da atividade osteogênica uma forma achatada e migram para a superfície externa do osso [LARSSON *et al.*, 2001]. Os osteoclastos são células multinucleadas originadas provavelmente de macrófagos e monócitos e estão envolvidos na re-absorção associada à remodelação do osso [LARSSON *et al.*, 2001]. O osso lamelar é composto de sucessivas camadas com uma estrutura altamente organizada, admitindo duas distintas formas: osso compacto ou cortical, e osso esponjoso ou trabecular. O osso cortical é uma camada densa e protetora do tecido encontrada na parte externa de todos os ossos. A comunicação dos osteócitos dá-se por canais existentes no interior do tecido, denominados “canais de Havers” (longitudinais) e “canais de Volkmann” (transversais), os quais contêm ainda vasos, nervos e tecido conjuntivo frouxo [LARSSON *et al.*, 2001].

O osso trabecular possui uma forma esponjosa com orifícios de diâmetros da ordem de 150 - 300 μ m encontrada na parte interna dos ossos [GRIMM, 2004;

DOROZHKIN, 2007]. A cavidade medular está diretamente conectada ao osso trabecular.

A Figura 2.1 mostra a estrutura geral do fêmur e seus principais constituintes.

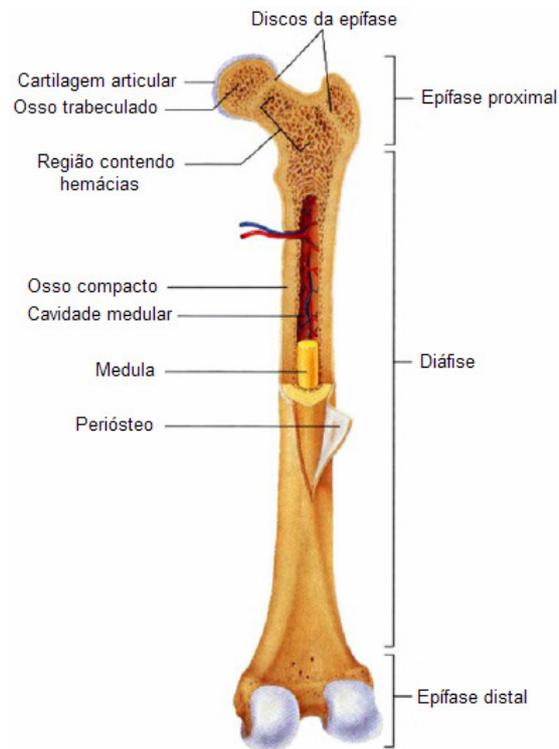


Figura 2.1 – Estrutura geral do fêmur [DOROZHKIN, 2007].

A camada mais externa do osso é recoberta pelo perióstio. Ele é formado por duas camadas: a mais externa é densa e fibrosa, enquanto que a camada mais interna é menos densa, mais vascularizada e celular. As células mais internas auxiliam a formação do calo ósseo durante o processo de cicatrização de fraturas. Com o envelhecimento, a espessura do perióstio diminui, mesmo assim, suas células continuam formando matriz óssea durante toda a vida. As fibras da camada externa têm papel importante nos ossos, pois regulam e provém o primeiro local para nucleação e crescimento dos cristais de hidróxiapatita. As fibras de colágeno do tipo I são formadas por proteínas não-colagênicas, as quais regulam e influenciam o crescimento e deposição mineral [LARSSON *et al.*, 2001].

As propriedades mecânicas do osso têm sido bem caracterizadas na literatura. A Tabela 2.1 mostra algumas destas propriedades. É interessante observar que estas propriedades (tensão e módulo) podem variar de acordo com indivíduos, local anatômico, idade e processos patológicos. As variações também podem ser uma função das mudanças na estrutura do tecido (número de trabéculas presentes e modo de organização) ou no material do tecido (propriedades do composto colágeno-mineral). Em tecidos saudáveis, o material ósseo altera muito pouco. Algumas patologias podem afetar diretamente o colágeno ou os componentes minerais ósseos, alterando profundamente as propriedades do material ósseo [GRIMM, 2004].

Tabela 2.1 – Propriedades representativas do osso cortical e trabecular [GRIMM, 2004].

Osso	Resistência à compressão, MPa	131-224 longitudinal
		106-133 transversal
Cortical	Resistência à tração, MPa	80-172 longitudinal
		51-56 transversal
	Módulo Elástico, GPa	11-20 longitudinal
Osso	Resistência à compressão, MPa	0,5-50
Trabecular	Módulo Elástico, MPa	5-150

2.2 Biomateriais Metálicos para Ortopedia

Em muitos casos, tecidos naturais podem ser usados para substituir o tecido danificado, mas inúmeras patologias necessitam de materiais sintéticos. Estes materiais de engenharia substituem uma porção do tecido ou aumentam a estrutura tecidual, com intervenções permanentes ou temporárias. Para a seleção de um material para aplicação biomédica, tanto a função do implante quanto a biocompatibilidade do material devem ser considerados [GRIMM, 2004]. Entretanto, o sucesso clínico não depende somente da escolha correta do material, mas também do projeto do implante, técnica cirúrgica, do uso adequado e condições de saúde do paciente.

O maior uso dos biomateriais refere-se à substituição total ou parcial do tecido ósseo no tratamento de injúrias, particularmente fraturas. Uma pequena porção dos implantes é utilizada para tratamento de doenças do osso. A substituição total de

articulações, como quadril, joelhos ou ombros, pode ser usada no tratamento de fraturas ósseas e doenças articulares [GRIMM, 2004].

Devido à função estrutural do osso, os metais – com alta resistência mecânica e módulo elástico – são escolhidos para substituição do tecido ósseo. O ouro foi o primeiro metal usado para reparos de defeitos cranianos na pré-história. Além de possuir um dos menores módulos elásticos entre os metais, este metal mostrou-se ser útil para este tipo de aplicação porque ele é inerte com o organismo. No século XIX, outros metais começaram a ser empregados como materiais de síntese (suporte, fixação), como por exemplo: fios de prata, fixadores de ferro e placas de aço galvanizado. No caso dos metais susceptíveis à oxidação, como aço e ferro, o processo corrosivo levou a falhas mecânicas prematuras e reações adversas severas. Em 1912, Sherman desenvolveu uma liga de aço contendo vanádio e cromo, a qual possuía alta resistência mecânica e ductilidade. Posteriormente, vários estudos mostraram o potencial citotóxico dos metais utilizados em implantes, chamando atenção ao ouro, chumbo, alumínio e alguns aços específicos [GRIMM, 2004].

Em 1940 foi introduzida a primeira prótese de quadril metálica, produzida com uma liga de cobalto e cromo [RANG, 2000]. Assim como o aço inoxidável, esta liga tornou-se padrão um de material para substituição de articulações e fixação interna. Ambos materiais apresentaram boa biocompatibilidade e excelentes propriedades estruturais [GRIMM, 2004]. Vários aços inoxidáveis de grau médico foram desenvolvidos e padronizados, incluindo a formulação mais usada atualmente – 316L (contendo ferro, cromo, níquel, molibdênio, e pouca quantidade de manganês, com elementos de traço adicionais). Adicionalmente à liga Co-30Cr-6Mo, uma liga Co-20Cr-10Ni-15Ta forjada foi introduzida, possuindo melhor resistência mecânica e ductilidade do que a liga Cr-Co anterior [GRIMM, 2004].

Um dos fatores da biocompatibilidade química do aço inoxidável e das ligas à base de Co-Cr é a formação de uma camada passiva *in vivo*, diminuindo a corrosão do implante. Entretanto, ao passo que a resistência mecânica destes materiais reduziu o risco de falha do implante, seus módulos elásticos são uma ordem de grandeza superior ao do tecido ósseo saudável [GRIMM, 2004]. Isto gera concentração de tensão mecânica

na interface osso-implante e concomitantemente a perda óssea em muitos pacientes [LONG & RACK, 1998; GRIMM, 2004].

Por volta de 1940 a indústria aeroespacial desenvolveu as ligas de titânio. A baixa razão peso-resistência e comparativamente baixo módulo atraiu a atenção de cirurgiões, engenheiros e projetistas de próteses. O titânio também provou ser quimicamente biocompatível, formando sua camada passiva ao ar antes da implantação e reduzindo as reações químicas que ocorrem entre a interface e o implante [GRIMM, 2004]. Apesar do alto custo e dificuldade para manufaturá-las, as ligas de titânio têm sido uma escolha efetiva para vários tipos de substituições articulares, bem como para fixação de próteses [WANG, 1996; LONG & RACK, 1998; WINDLER & KLABUNDE, 2001]. A liga mais comum de titânio usado em ortopedia é a Ti-6Al-4V. A resistência mecânica desta liga é maior que a do titânio puro, e mantém a boa biocompatibilidade do titânio [GRIMM, 2004]. O titânio tem promovido boa aposição óssea, e superfícies porosas são receptivas ao crescimento do tecido ósseo. Nenhuma destas duas características é apresentada pelas ligas à base de Fe e Co [GRIMM, 2004].

No início dos anos de 1980, foram encontradas partículas (ou detritos) com elevados níveis de Ti, Al e V nos tecidos vivos circundantes aos implantes sob condições severas de desgaste, como joelho e componentes modulares da cabeça femoral [WANG, 1996]. Desta maneira concluiu-se que a liga Ti6Al4V não é muito adequada ao uso em próteses de joelhos e quadris sem algum recobrimento ou tratamento de superfície [WANG, 1996]. Atualmente têm sido desenvolvidas ligas à base de Ti sem vanádio e com diferentes elementos na composição, almejando ligas com alta resistência mecânica e baixo módulo elástico, como por exemplo, Ti-12Mo-6Zr-2Fe, Ti-13Zr-13Nb, Ti-15Mo, Ti-9Hf-15-Nb, Ti-6Al-7Nb, Ti-5Al-2,5Fe [WANG, 1996; LONG & RACK, 1998; WINDLER & KLABUNDE, 2001]. Novas ligas de Ti do tipo *beta* com módulo elástico de 85 GPa e com propriedades mecânicas favoráveis, como resistência à tração, têm sido desenvolvidas [WINDLER & KLABUNDE, 2001].

A Tabela 2.2 sintetiza as principais propriedades de materiais metálicos amplamente empregados em ortopedia, isto é, aço inoxidável 316L, ligas à base de Co e Ti e suas ligas.

Tabela 2.2 - Algumas características dos materiais ortopédicos metálicos [LONG & RACK, 1998].

	Aço Inoxidável 316L	Ligas de Co	Ti e suas ligas
Principais elementos da liga (% peso)	Fe (bal.)	Co (bal.)	
	Cr (17-20)	Cr (19-30)	Ti6Al4V
	Ni (12-14)	Mo (0-10)	Ti6Al7Nb
	Mo (2-4)	Ni (0-37)	
Vantagens	Custo	Resistência ao desgaste	Biocompatibilidade
	Processamento	Resistência à corrosão	Corrosão
		Resistência à fadiga	Módulo baixo
			Resistência à fadiga
Desvantagens	Resistência à corrosão	Módulo alto	Resistência ao desgaste
	Módulo alto	Biocompatibilidade	menor
Aplicações Primárias	Dispositivos temporários (placas, parafusos, hastes de fixação);	Odontologia, hastes de próteses, componentes de deslizamento ou rolamento.	Usado em próteses de quadril com cabeças femoral modular, dispositivos permanentes.
	Hastes de próteses na Inglaterra (com H).		

A escolha do tipo de material a ser empregado depende significativamente do tipo de prótese total de quadril na qual será utilizado. A literatura especializada ainda não dispõe de dados criteriosos quanto ao melhor material para cada tipo de implante. Desta forma, alguns autores defendem o uso das ligas de Co [BUFORD & GOSWAMI, 2004; TIPPER *et al.*, 2005], enquanto outros citam a utilização de ligas à base de Ti, incluindo a Ti6Al4V [WANG, 1996; LONG & RACK, 1998]. Por outro lado, o desempenho dos materiais em implantes para substituição de articulações pode melhorar com o uso de recobrimentos [WANG, 1996; LAPPALAINEN & SANTAVIRTA, 2005]. Neste campo da pesquisa, vários tipos de recobrimentos têm sido desenvolvidos e apresentado resultados satisfatórios dependendo da finalidade de uso, como carbono amorfo tipo diamante (DLC), hidroxiapatita, nitreto de titânio, óxido de titânio e óxido de zircônio [LAPPALAINEN & SANTAVIRTA, 2005]. Estes recobrimentos são usados principalmente para formação óssea sobre a superfície, minimização de atrito, desgaste e corrosão, e melhora da biocompatibilidade de próteses totais de quadril. Além disso, os recobrimentos devem assegurar dois principais requisitos: não delaminar

em ambientes bioquímicos e biomecânicos, e apresentar proteção suficiente à corrosão do substrato [LAPPALAINEN & SANTAVIRTA, 2005].

Na área de materiais porosos para engenharia tecidual, o tântalo tem sido um metal bastante estudado ultimamente. O benefício do tântalo é a habilidade de produzi-lo em estruturas tipo esponja, com um aspecto similar ao osso trabecular, provendo arcabouço para crescimento do osso [GRIMM, 2004]. As propriedades mecânicas deste material dependem da sua porosidade e estrutura, mas são suficientes para suporte mecânico durante o período de osseointegração [ZARDIACKAS *et al.*, 2001]. Estas combinações de propriedades são interessantes para aplicações em soquetes (acetábulo) e peças (*cages*) para coluna vertebral [GRIMM, 2004].

2.3 Prótese Total de Quadril (PTQ)

A artroplastia de substituição total de articulações é reconhecida como a maior realização em cirurgias ortopédicas [LONG & RACK, 1998]. O sucesso da substituição de articulações naturais pela artroplastia tem sido o objetivo dos cirurgiões ortopédicos. Artroplastia é definida como uma técnica cirúrgica que substitui todas as articulações naturais degeneradas por materiais artificiais, cessando a dor e melhorando a mobilidade da articulação [LONG & RACK, 1998].

Avanços significativos entre os anos de 1950 e 1960 foram notados para a artroplastia com as contribuições de G.K. McKee e J. Charnley. O primeiro introduziu a PTQ do tipo metal-metal (cabeça femoral e soquete metálicos) com componentes feitos de aço inoxidável e logo substituídos pela liga de Co-Cr-Mo para diminuir o atrito e perda do implante de aço inoxidável [HUO & COOK, 2001]. Entretanto, este efeito não foi notado, pois as superfícies de deslizamento não eram adequadamente projetadas e com acabamento impróprio provocam atrito e posterior desgaste. Assim, Charnley desenvolveu o conceito de artroplastia de baixo atrito introduzindo um novo projeto de prótese do tipo metal-polímero, que consiste de uma cabeça femoral metálica com diâmetro menor que desliza contra um soquete polimérico (polietileno de ultra-alto peso molecular). O sucesso inicial deste tipo de prótese tem prevalecido durante 30 anos, embora seja observado o desgaste do polietileno em função do deslizamento contra a

cabeça femoral metálica [LONG & RACK, 1998]. Desta forma, acredita-se que o componente polimérico deve ser eliminado ou substituído [WILLMANN, 2001].

A princípio, as próteses totais de quadril são implantes relativamente simples, mas um estudo minucioso revela que diversos aspectos são importantes para o sucesso a longo prazo do dispositivo implantado. Os componentes básicos de uma PTQ são: haste femoral, cabeça femoral e soquete (acetábulo). A Figura 2.2 mostra um esquema de uma PTQ e sua localização anatômica.

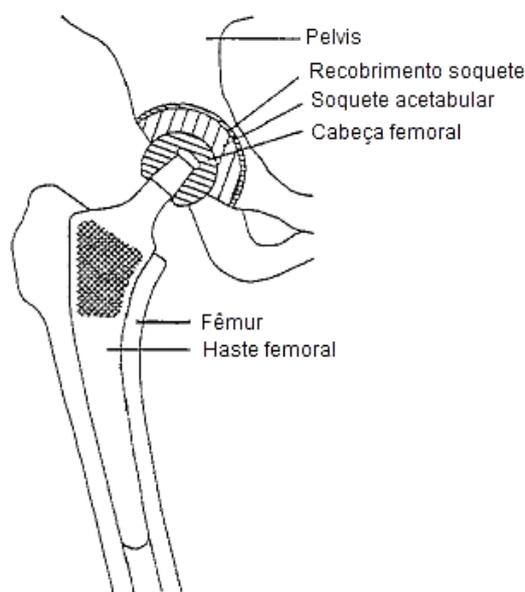


Figura 2.2 – Esquema de uma prótese total de quadril [SAIKKO & AHLROOS, 1997].

Existem próteses totais de quadril de variadas configurações, com relação ao material empregado, projeto e tamanho. Algumas ainda são modulares, possibilitando diferentes ajustes entre a cabeça femoral e a haste metálica. Apesar dos avanços da ciência dos materiais, especialmente com o desenvolvimento de novas ligas metálicas, os materiais mais aplicados comercialmente na haste metálica e cabeça femoral são ainda as ligas Cr-Co e Ti-Al-V [WINDLER & KLABUNDE, 2001]. O mercado brasileiro é um grande consumidor também de próteses produzidas em aço inoxidável 316L, por ser um material de menor custo e mais disponível (produzido) no país. Como as mudanças no mercado internacional e tampouco no mercado nacional não ocorrem com a mesma intensidade das pesquisas, o uso da liga Ti-Al-V e aço inoxidável 316L será possivelmente comum por longo tempo.

As hastes femorais podem ser fixadas com polimetacrilato de metila (cimento ósseo) ou não [HUO & MULLER, 2004]. As hastes cimentadas são, portanto ligadas ao tecido ósseo com a interposição do cimento polimérico. Geralmente as hastes não-cimentadas recebem algum tratamento de superfície para que ocorra a osseointegração entre o material e o osso vizinho, ou seja, ligação química sem interposição de uma camada fibrosa. A escolha de próteses quanto à forma de fixação é ainda motivo de controvérsias, pois não existem resultados suficientes e conclusivos mostrando qual a melhor técnica [HUO & COOK, 2001; HUO & MULLER, 2004]. Por outro lado, a fixação dos soquetes (acetábulo) sem utilização de cimento ósseo permanece como melhor opção de fixação [HUO & MULLER, 2004].

O uso de soquete e cabeça femoral cerâmicos (óxido de alumina ou óxido de zircônio) também são uma alternativa aos materiais metálicos. No entanto, problemas como a baixa resistência mecânica das cerâmicas não foram superados.

Cerca de 1/3 das intervenções em articulações do quadril são cirurgias de revisão. O motivo mais comum para uma cirurgia de revisão é o afrouxamento aséptico ou mecânico do implante, isto é, a interface entre a prótese e o osso fratura [TIAINEN, 2001]. Se o cimento ósseo é usado para fixação, a falha pode ocorrer nas interfaces osso-cimento e/ou cimento-implante. Este fenômeno doloroso pode causar afrouxamento da PTQ ou perda óssea antes da cirurgia de revisão.

As razões para perda aséptica da prótese são variadas. As partículas de detritos de desgaste provenientes do implante ou cimento ósseo são fagocitados e estimulam a produção de citocinas, as quais desencadeiam a osteólise. A osteólise é um termo usado em referência à re-absorção óssea que ocorre em associação com a resposta do organismo aos corpos estranhos, como as partículas oriundas da PTQ [SCHMALZRIED & CALLAGHAN, 1999]. A Figura 2.3a mostra o espaço efetivo da articulação do quadril, o qual inclui as regiões que são acessíveis ao fluido sinovial. O procedimento cirúrgico altera a anatomia natural da articulação. Em PTQ e próteses de joelho, o osso e as interfaces osso-implante podem ser expostos dentro de um novo espaço articular. A contração muscular e mudanças na posição da articulação podem alterar o volume

efetivo do espaço da articulação, resultando em mudanças na pressão da cápsula de fluido [SCHMALZRIED & CALLAGHAN, 1999].

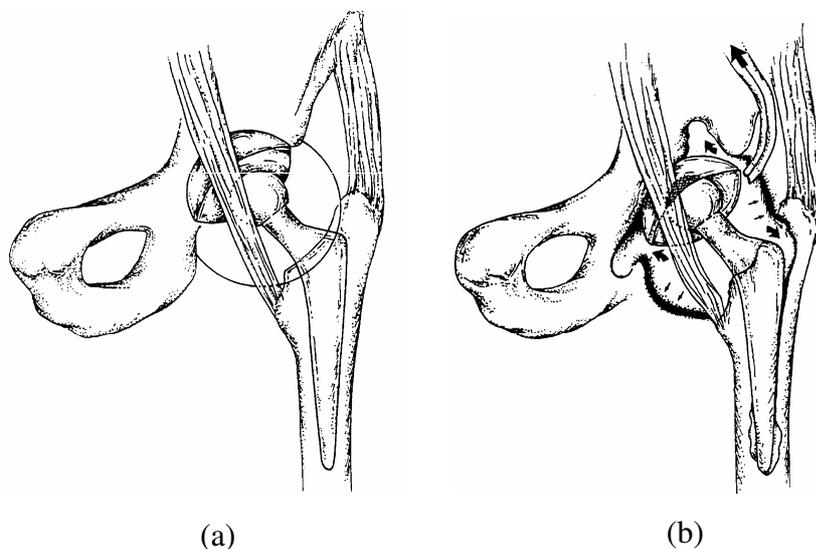


Figura 2.3 – Visualização da articulação do quadril com implantação de prótese total de quadril: articulação (a) saudável e (b) danificada por desgaste [SCHMALZRIED & CALLAGHAN, 1999].

A Figura 2.3b esquematiza o desgaste, a liberação de detritos na região articular e a osteólise. O tecido capsular tem capacidade de transportar partículas por meio do sistema linfático. No espaço da articulação, o fluido sinovial e partículas de desgaste seguem o caminho de resistência mínima, o qual é dependente de detalhes da prótese e anatomia de cada reconstrução específica. A pseudo-cápsula torna-se mais espessa por causa da fagocitose das partículas de desgaste e formação de granulomas de corpo estranho. O espaço efetivo da articulação pode estender-se ao longo dos planos interfaciais, expandindo-se dentro do osso ou dentro de tecidos moles, como mostra a Figura 2.3b [SCHMALZRIED & CALLAGHAN, 1999].

Outro motivo importante é a osteólise causada pela distribuição irregular de força na interface osso-implante. O torque na torção nas superfícies de fixação devido ao alto atrito ou contato equatorial da cabeça femoral com o soquete estão correlacionados com a probabilidade de perda do soquete ou haste [TAINEN, 2001; TIPPER *et al.*, 2005]. Outras razões de perda aséptica da PTQ são as reações imunológicas que são usualmente relacionadas ao desgaste mecânico ou químico do

implante, porém, esta inter-relação nem sempre é clara. Estima-se que em torno de 75% das perdas de PTQ são asépticas [TIAINEN, 2001]. Para melhor compreensão da forma como ocorrem os desgastes mecânico e químico é importante o estudo do comportamento tribológico das PTQ.

2.4 Comportamento Tribológico de Próteses Totais de Quadril

Tribologia é uma ciência definida como o estudo do atrito, desgaste e lubrificação entre superfícies em movimento relativo. A denominação biotribologia é dada aos estudos de tribologia aplicados em sistemas biológicos [JIN *et al.*, 2006]. Alguns exemplos comuns são os estudos sobre a lubrificação da articulação sinovial natural, projeto, produção e desempenho de várias formas de substituições totais de articulações. Também tem sido investigado o desgaste em próteses e restaurações odontológicas, o atrito da pele que afeta o conforto de roupas, meias e calçados, o desgaste em válvulas cardíacas, o desgaste em parafusos e placas para reparação óssea, a lubrificação de bombas em corações artificiais, dentre outros inúmeros estudos [JIN *et al.*, 2006].

A tribologia em PTQ do tipo metal-metal depende de vários fatores incluindo metalurgia, projeto e geometria da prótese, lubrificação das superfícies e regime de carregamento que a prótese está sujeita [TIPPER *et al.*, 2005]. Outro fator importante para redução do tempo de vida do implante, e que leva muitas vezes às cirurgias de revisão, são as partículas de desgaste que geram re-absorção óssea localizada na parte proximal do fêmur (osteólise) e reações teciduais adversas [SCHMALZRIED & CALLAGHAN, 1999].

O volume de desgaste em próteses de quadril do tipo metal-metal é substancialmente menor do que em próteses do tipo metal-polietileno [HUO & COOK, 2001]. Entretanto, o tamanho de partículas metálicas produzidas é muito menor [JIN *et al.*, 2006], podendo levar a reações diferentes daquelas observadas com detritos de polietileno. Os tamanhos destes detritos provenientes dos materiais implantados também estão relacionados de alguma forma com a resposta das células.

2.4.1 Rugosidade

A rugosidade da superfície é um elemento importante para o estudo de atrito e desgaste. O parâmetro mais comum usado para caracterizar a rugosidade de superfície é a rugosidade média (R_a). Ela representa a média dos módulos das alturas dos picos e vales em relação a uma linha média, sendo determinada pela seguinte equação:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |z| dx \quad (\text{Eq. 2.1})$$

onde L é a distância percorrida pela ponta do perfilômetro e z é a distância da ponta do perfilômetro à linha média da superfície [WHITEHOUSE, 1994].

A “rugosidade composta” para superfícies de rolamento, como a PTQ (cabeça femoral + soquete), é relacionada à rugosidade da cabeça femoral e do soquete pela seguinte equação:

$$R_a = \sqrt{(R_{a_{\text{cabeça}}})^2 + (R_{a_{\text{soquete}}})^2} . \quad (\text{Eq. 2.2})$$

A rugosidade composta é utilizada para determinação teórica do modo de lubrificação. Próteses metal-metal da liga CoCrMo possuem cabeça femoral e soquete com R_a entre $0,005 - 0,025 \mu\text{m}$ cada, e R_a composta de $0,0071 - 0,035 \mu\text{m}$ [JIN *et al.*, 2006].

2.4.2 Atrito

A força de atrito (F) é uma medida da resistência ao movimento e é diretamente proporcional à força aplicada (W), não depende da área de contato e da velocidade de deslize entre as superfícies da cabeça femoral e soquete de próteses totais de quadril. O coeficiente de atrito (μ) depende significativamente dos tipos das superfícies, particularmente na presença de fluidos biológicos. O coeficiente é definido como:

$$\mu = \frac{F}{W} . \quad (\text{Eq. 2.3})$$

O coeficiente de atrito e o desgaste são os dois principais parâmetros usados para descrever o desempenho de um sistema tribológico. Do primeiro parâmetro (μ), é possível obter o consumo de energia do movimento na interação entre dois corpos, enquanto que o desgaste descreve o tempo de vida dos materiais e a quantidade de produtos de desgaste produzida [HAUERT, 2004].

A maioria dos implantes metal-metal pode falhar rapidamente devido ao contato equatorial entre os componentes (cabeça femoral e soquete), alto atrito e torque de fricção gerado. O baixo atrito é desejado para que ocorra redução da força transmitida para a interface de fixação da prótese [JIN *et al.*, 2006]. Deste modo, além do coeficiente de atrito, o diâmetro da cabeça femoral também deve ser reduzido. Estes dois princípios da artroplastia de baixo atrito (torque) foram inicialmente propostos por J. Charnley [JIN *et al.*, 2006]. O torque de atrito (T) é medido em ensaios mecânicos específicos e também utilizado para o cálculo do fator de atrito (f):

$$f = \frac{T}{RW}, \quad (\text{Eq. 2.4})$$

onde R é o raio da cabeça femoral. Este fator é usado para comparar o efeito de diferentes variáveis, como combinação de material, tamanho do implante, lubrificação, carga e movimento.

2.4.3 Modos de lubrificação

Alguns parâmetros citados acima são relacionados conforme o número de Sommerfeld (z), assim:

$$z = \frac{\eta u R}{W}, \quad (\text{Eq. 2.5})$$

onde η é a viscosidade do lubrificante e u é a velocidade de deslizamento entre as superfícies de rolamento. A Figura 2.4 é a curva de Stribek e mostra a variação do fator de atrito (f) *versus* o número de Sommerfeld (z) indicando o modo de lubrificação [JIN *et al.*, 2006]. Na curva de Stribek com f constante e z crescente, o regime de lubrificação é o de contato máximo (*boundary*). Quando f diminui e z aumenta o regime é de

lubrificação mista, ao passo que com o aumento de f e z , a lubrificação é feita pelo filme de fluido (sem contato direto entre as superfícies de deslize).

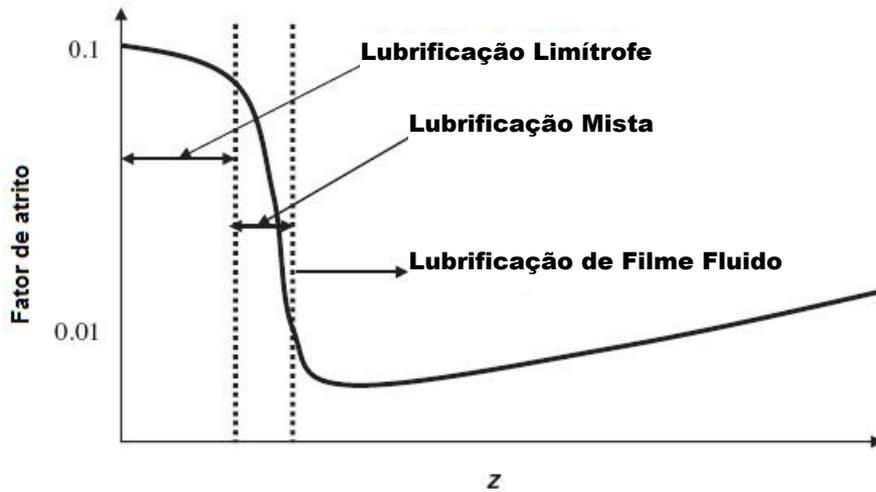


Figura 2.4 – Curva de Stribek, regimes de lubrificação associados aos fatores de atrito típicos [JIN *et al.*, 2006].

A lubrificação refere-se à adição de um lubrificante entre duas superfícies de deslizamento para controlar o atrito e desgaste, podendo desempenhar um papel importante na geração de detritos em próteses do tipo metal-metal [TIPPER *et al.*, 2005; JIN *et al.*, 2006]. Os regimes de lubrificação são esquematizados na Figura 2.5.

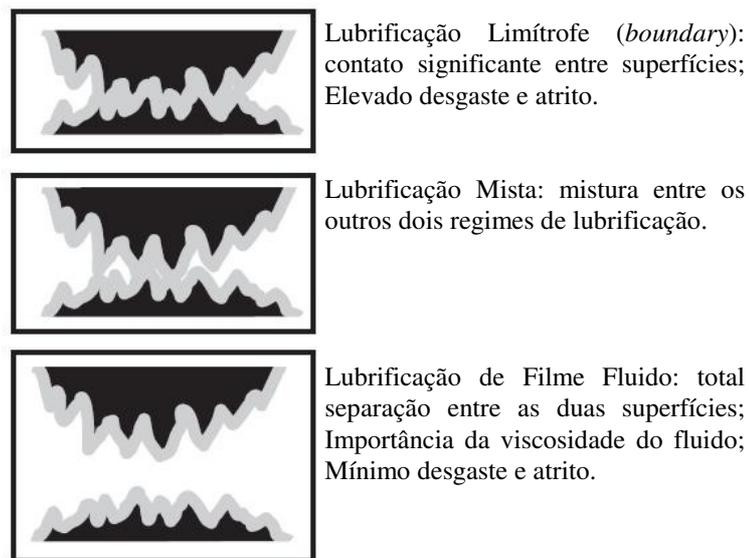


Figura 2.5 – Esquema dos regimes de lubrificação e suas características associadas [JIN *et al.*, 2006].

Na Figura 2.5 observa-se que para minimizar o desgaste o regime de lubrificação ideal seria o terceiro tipo (de filme fluido). É interessante notar que o desgaste não pode ser completamente eliminado, pois em determinadas ocasiões o terceiro tipo de lubrificação pode cessar. Em próteses totais de quadril, isto ocorre durante a partida e término da marcha (passos do paciente). Além disso, outros fatores podem levar ao desgaste, como erosão e fadiga. Portanto, não é necessário que duas superfícies estejam em contato direto para o desencadeamento do fenômeno de desgaste.

A partir de estudos teóricos é possível supor o tipo de lubrificação que ocorrerá para um determinado par de superfícies em rolamento, pela análise da razão λ :

$$\lambda = \frac{h_{\min}}{\sqrt{(Ra_{\text{cabeça}})^2 + (Ra_{\text{soquete}})^2}}, \quad (\text{Eq. 2.6})$$

onde h_{\min} é a espessura mínima do filme para o par de rolamento [JIN *et al.*, 2006]. Para razões λ menores que 1 temos o regime de lubrificação limítrofe (*boundary*). Por exemplo, as próteses do tipo metal-metal (CoCrMo) e cerâmica-cerâmica (alumina) apresentam valores típicos para λ em torno de 1,7 e 2,12, respectivamente. Ambas estão sujeitas ao regime de lubrificação mista. Por outro lado, as próteses de CoCrMo com soquete polimérico apresentam valores de λ até 0,62, indicando o regime de contato máximo. Outros fatores não mostrados aqui também influenciam o cálculo de λ : diâmetros do soquete e cabeça femoral, o espaço entre a cabeça femoral e o soquete (*clearance*), velocidade angular da cabeça femoral e módulos elásticos dos materiais [JIN *et al.*, 2006]. Portanto, os tamanhos dos componentes de deslize das próteses totais de quadril também contribuem ao atrito e desgaste. É interessante notar que as proteínas do fluido corpóreo também podem ter efeitos significativos em relação ao atrito e desgaste entre estes componentes da articulação [SAIKKO & AHLROOS, 1997; AHLROOS, 2001; JIN *et al.*, 2006].

A literatura apresenta vários lubrificantes utilizados em ensaios de desgaste em escala laboratorial em materiais recobertos com filmes de carbono amorfo tipo diamante (DLC). São encontrados como lubrificantes: água [DORNER *et al.*, 2001; AHLROOS, 2001; ANDERSSON *et al.*, 2003; TANAKA *et al.*, 2004], solução de Ringer, solução

de NaCl [LAPPALAINEN *et al.*, 1998a], fluido sinovial natural [AHLROOS, 2001], soro fetal bovino [AHLROOS, 2001; BRIZUELA *et al.*, 2002; SHI *et al.*, 2003; FISHER *et al.*, 2004], soro fetal caprino [SAIKKO *et al.*, 2001c] e ambientes gasosos [ANDERSSON *et al.*, 2003]. Os ensaios de desgaste que utilizam soro fetal bovino ou caprino obtêm resultados comparáveis às situações clínicas em relação ao volume de desgaste das próteses totais de quadril [AHLROOS, 2001]. O desgaste linear do componente polimérico é estimado entre 0,10 – 0,20 mm/ano, e aumenta após 10 anos de uso [TIAINEN, 2001]. Em PTQ do tipo metal-metal o desgaste é de 1 mm³/milhão de ciclos, enquanto que em PTQ metal-polietileno é de 30 – 100 mm³/milhão de ciclos [FISHER *et al.*, 2004].

2.4.4 Mecanismos de desgaste

Em artroplastia o desgaste é definido como a remoção de material, com a formação de partículas ou detritos, resultante do movimento relativo entre as superfícies sob carregamento [SCHMALZRIED & CALLAGHAN, 1999]. A importância do estudo do desgaste na área da ortopedia não é somente para prolongar o tempo de uso das próteses e reduzir custos de cirurgias de revisões, mas também diminuir os efeitos adversos provocados pelos detritos (metálicos, cerâmicos ou poliméricos) produzidos durante o uso. Os detritos causam osteólise (re-absorção óssea) e, conseqüentemente, perda da prótese [LAPPALAINEN & SANTAVIRTA, 2005].

Os mecanismos de desgaste podem ser divididos em cinco tipos [RABINOWICZ, 2004]:

- *Abrasivo*: liberação/remoção de material por partículas duras;
- *Adesivo*: transferência de material de uma superfície para outra durante o movimento relativo, geralmente a partir do material menos resistente;
- *Fadiga*: remoção de material devido a carregamentos cíclicos;
- *Erosivo*: perda de material de uma superfície sólida devido ao movimento relativo em contato com fluidos que contém partículas sólidas;

- *Corrosivo*: processos ocorridos devido a reações químicas ou eletroquímicas, como desgaste por oxidação.

Deve-se notar que apenas o desgaste corrosivo ocorre por ação química, os demais tipos são devidos à ação mecânica. Além disso, todos os tipos mencionados acima podem ocorrer simultaneamente ou sequencialmente. Desgaste por pite e delaminação são termos frequentemente empregados, sendo classificados como desgaste por fadiga, ao passo que o termo riscamento (formação de riscos, *scratching*) é classificado como desgaste abrasivo. Este tipo de desgaste pode ser minimizado utilizando superfícies lisas e duras, enquanto que o desgaste por fadiga depende do projeto da prótese e materiais empregados [JIN *et al.*, 2006]. Já o desgaste adesivo pode ser minimizado com aplicação de recobrimentos com características de baixa molhabilidade [LAPPALAINEN & SANTAVIRTA, 2005].

Devido às várias interfaces existentes entre os componentes, materiais de fixação, osso e fluido sinovial, as próteses totais de quadril estão muito susceptíveis ao processo corrosivo [LAPPALAINEN & SANTAVIRTA, 2005]. O desgaste corrosivo depende principalmente da escolha dos materiais, e por esta razão, geralmente são empregados materiais metálicos similares em próteses do tipo metal-metal [JIN *et al.*, 2006]. Além da perda da qualidade do material, a corrosão desencadeia a liberação de íons metálicos para os tecidos vizinhos, comprometendo, até certo ponto, o tempo de vida das próteses [CHASSOT *et al.*, 2004].

A Tabela 2.3 mostra os níveis de íons metálicos liberados em soro bovino após 10^5 ciclos de diversas combinações de materiais empregados em próteses totais de quadril [SCHMALZRIED & CALLAGHAN, 1999; BUFORD & GOSWAMI, 2004]. A maior liberação de íons é notada no caso do par aço inoxidável SS 316L e polietileno.

Tabela 2.3 – Níveis de metais de várias combinações de articulação em soro após 1×10^5 ciclos [SCHMALZRIED & CALLAGHAN, 1999; BUFORD & GOSWAMI, 2004].

Material cabeça femoral	Material soquete	Fe (ng/ml)	Ni (ng/ml)	Cr (ng/ml)	Co (ng/ml)	Ti (ng/ml)	Al (ng/ml)
Aço 316	Polietileno	236	54	30	-	-	-
Co-Cr-Mo	Polietileno	-	-	47	154	-	-
Co-Cr-Mo	Co-Cr-Mo	-	-	2420	11110	-	-
Ti-Al-V	Polietileno	-	-	-	-	< 330*	< 2,5*

* limite de detecção.

Os desgastes por adesão, abrasão e fadiga são fatores responsáveis pela ocorrência de diferentes modos de desgaste, detalhados abaixo, os quais são usados para classificar o desgaste em função do tempo de vida do implante [SCHMALZRIED & CALLAGHAN, 1999; MCKELLOP *et al.*, 2001]. Eles são agrupados em quatro categorias:

- *Modo 1*: desgaste resultante do movimento natural entre as superfícies de contato;
- *Modo 2*: o desgaste relacionado com o movimento indesejado de uma das superfícies. Por exemplo, quando a cabeça femoral penetra o soquete polimérico;
- *Modo 3*: interação das superfícies com interposição de partículas. As superfícies podem ser permanentemente desgastadas por estas partículas (abrasão);
- *Modo 4*: refere-se ao desgaste provocado pelo deslocamento indesejado de uma das superfícies. Por exemplo, movimentação da interface haste femoral-cimento ou osso-cimento, corrosão das conexões. Os detritos produzidos podem induzir reação inflamatória e também provocar o modo 3 de desgaste. Este modo também inclui desgaste por oxidação.

As partículas de desgaste ou detritos, referenciados no modo 3 de desgaste, são provenientes do osso, cimento ósseo, óxidos, carbeto ou nitreto das superfícies dos metais [LAPPALAINEN & SANTAVIRTA, 2005]. Uma camada passiva de óxido é

sempre formada sobre as superfícies das ligas de Cr-Co, Ti e aço inoxidável. Estes filmes possuem espessura aproximadamente de 2 a 5 nm e são danificados facilmente por partículas de desgaste (modo 3) ou fraturados sob pressão. O processo de desgaste cíclico, devido à repetição de quebra e re-passivação do filme, é denominado desgaste por oxidação em metais [LAPPALAINEN & SANTAVIRTA, 2005].

Outro fator importante que minimiza o desgaste é a limpeza durante a cirurgia, a qual produz partículas de cimento ósseo frequentemente deixadas pelo cirurgião na região entre a cabeça femoral e o soquete, induzindo o modo 3 de desgaste.

2.4.5 Técnicas para estudo do atrito e desgaste

Uma grande variedade de equipamentos tem sido empregada para estudar os mecanismos de desgaste e atrito em materiais candidatos para aplicação em próteses totais de quadril. Os aparatos mais comuns são os de pino sobre disco e pino sobre placa que possibilitam o controle da força aplicada, velocidade angular e ambiente [LAPPALAINEN *et al.*, 1998a; LAPPALAINEN *et al.*, 1998b; PLATON *et al.*, 2001; BRIZUELA *et al.*, 2002; JIN *et al.*, 2006]. Os equipamentos de pino-sobre-placa não apresentam movimento circular (velocidade angular), mas simulam a ação recíproca associada à articulação do quadril. Recentemente, com o progresso dos estudos da área, aumentou a demanda pela adição de mais movimentos a estes equipamentos mais simples, produzindo-se equipamentos com movimentos multi-direcionais, como os simuladores de articulações de joelhos e quadris [AHLROOS & SAIKKO, 1997; AHLROOS, 2001; MCKELLOP *et al.*, 2001; SAIKKO *et al.*, 2001b; SAIKKO *et al.*, 2001c; CALONIUS, 2002]. Estes simuladores de articulações são equipamentos comerciais desenvolvidos para atender múltiplas finalidades, tornando-os bastante caros. Estas máquinas mais sofisticadas são capazes de simular os movimentos de flexão e extensão, translações posterior e anterior (marcha), e rotações em distintas direções [SAIKKO *et al.*, 2001a]. Por outro lado, os equipamentos de pino-sobre-disco e pino-sobre-placa são mais simples, baratos e possibilitam uma primeira avaliação do desgaste entre os materiais testados. Estes sistemas estão esquematizados na Figura 2.6 [JIN *et al.*, 2006].

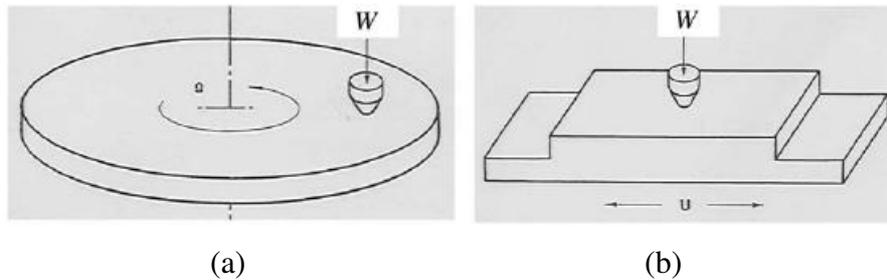


Figura 2.6 – Esquema de equipamentos de pino sobre disco (a) e pino sobre placa (b). W = carga (força Normal) aplicada, u = velocidade linear, Ω = velocidade angular [JIN *et al.*, 2006].

LAPPALAINEN *et al.* (1998) estudaram o desgaste do aço 316L, e das ligas Ti6Al4V e CoCrMo recobertos com filmes de DLC em aparatos de pino-sobre-disco imersos em solução de NaCl. Os resultados dos testes mostraram que o desgaste foi diminuído quando comparado aos metais sem recobrimento. Além disso, a taxa de corrosão destes materiais em solução de HCl foi diminuída por um fator de 10.000 – 15.000 vezes, e nenhum dano foi observado após 6 meses de imersão. Com o uso de um simulador de quadril com soro bovino como lubrificante, o volume de desgaste do par de materiais DLC/DLC foi substancialmente menor que para os pares aço 316L/polietileno e CoCrMo/CoCrMo [LAPPALAINEN *et al.*, 2003]. Recentemente, PLANTON *et al.* (2001) utilizaram equipamentos de pino-sobre-disco e esfera-sobre-disco como primeira alternativa aos simuladores de articulações. Neste estudo foram testados vários pares de materiais, como: aço inoxidável-polietileno, liga de titânio-polietileno, alumina-alumina, e também recobrimentos de carbono amorfo sobre os materiais metálicos. Os testes possibilitaram os estudos do desempenho tribológico dos materiais em ensaios de curto tempo e em ambiente seco. Todos os resultados mostraram a superioridade dos materiais recobertos com filmes de DLC, independente do equipamento de desgaste empregado [PLANTON *et al.*, 2001]. Em estudos com utilização de soro fetal bovino, os filmes de DLC também apresentaram bons resultados contra o aço 440C e as ligas Ti6Al4V e CoCrMo não recobertas em ensaios com equipamentos de pino-sobre-disco [BRIZUELA *et al.*, 2002; SHI *et al.*, 2003].

A literatura especializada ainda fornece resultados contraditórios referentes à efetividade de filmes de DLC, embora exista certo consenso de que os filmes de DLC possuem propriedades realmente interessantes para aplicações em PTQ

[LAPPALAINEN *et al.*, 1998b; TIAINEN, 2001; WINDLER & KLABUNDE, 2001; BRIZUELA *et al.*, 2002; SHI *et al.*, 2003; GRILL, 2003; FISHER *et al.*, 2004]. Alguns resultados mostram que filmes de DLC parecem não ser muito efetivos contra o desgaste quando ensaiados contra superfícies metálicas e poliméricas [DOWLING *et al.*, 1997; WILLMANN, 2001; TAEGER *et al.*, 2003]. Segundo TIAINEN (2001), filmes de DLC reduzem o desgaste do polietileno por um fator de 10 – 600. O volume de desgaste entre superfícies recobertas com DLC é $10^5 - 10^6$ vezes menor que o desgaste entre metais sem recobrimento [TIAINEN, 2001]. É interessante mencionar que a disparidade dos resultados existentes na literatura pode estar ligada ao fato de que as características finais dos filmes de DLC dependem dos diferentes processos e parâmetros de deposição. A falta de padronização dos ensaios tribológicos mais específicos também contribuem para estas discrepâncias [HAUERT, 2003].

2.5 Carbono e Carbono Amorfo tipo Diamante (DLC)

O carbono é um elemento capaz de formar uma grande variedade de estruturas cristalinas e desordenadas devido à sua possibilidade de hibridização em três distintas formas: sp^3 , sp^2 , e sp^1 . Na configuração sp^3 , como no diamante, os 4 elétrons da camada de valência do átomo de carbono estão dispostos de forma tetragonal no orbital sp^3 , fazendo ligações fortes do tipo sigma com os átomos vizinhos. Na hibridização sp^2 , como no grafite, 3 dos 4 elétrons de valência entram de forma trigonal nos orbitais sp^2 , os quais formam ligações *sigma* num plano. O quarto elétron do átomo sp^2 fica num orbital *pi*, na direção normal ao plano das ligações *sigma*. Este orbital *pi* forma uma ligação mais fraca com um orbital *pi* de outro átomo da vizinhança. Na configuração sp^1 , 2 dos 4 átomos da camada de valência entram nos orbitais *sigma*, cada um formando uma ligação *sigma* ao longo do eixo = $x/-x$, e os outros 2 elétrons ficam nos orbitais *pi* nas direções y e z . As ligações do tipo *sigma* de todos os átomos de carbono do sítio e ligados ao hidrogênio (C-H) formam estados *sigma* ocupados na banda de valência e estados *sigma** vazios na banda de condução, separados por uma larga faixa de energia $\sigma - \sigma^*$, conforme mostra a Figura 2.7. As ligações *pi* dos sítios sp^2 e sp^1 formam estados ocupados *pi* e vazios *pi**, com uma faixa de energia $\pi - \pi^*$ muito mais estreita. Um modelo simples para entender as ligações em carbonos amorfos é baseado nas propriedades das ligações *sigma* e *pi*, que afirma que a maximização da

energia de ligação π tende formar sítios sp^2 para formar agrupamentos com ligações π dentro de uma matriz de átomos sp^3 . Os tamanhos e formatos dos agrupamentos dão informação sobre a banda proibida de energia (*band gap*) [ROBERTSON, 2002].

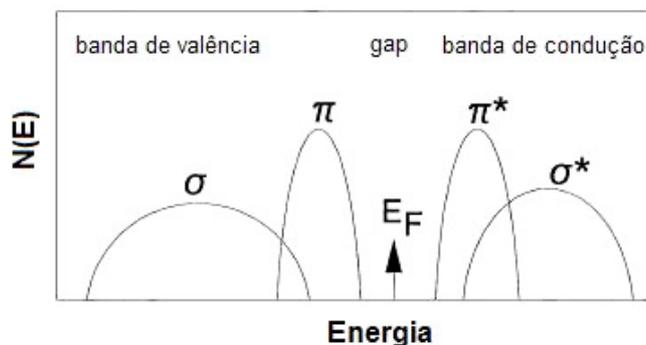


Figura 2.7 – Esquema da Densidade de Estados do carbono mostrando os estados π e σ [ROBERTSON, 2002].

As duas formas alotrópicas do carbono são o diamante e o grafite. O diamante consiste de uma estrutura coordenada de sítios de C sp^3 . Suas extremas propriedades físicas derivam de suas fortes e direcionais ligações *sigma*. O diamante tem o maior módulo entre todos os materiais, maior densidade de átomos, maior condutividade térmica em temperatura ambiente e baixo coeficiente de expansão térmica. O grafite é formado por camadas planares de átomos de carbono sp^2 . Ele apresenta ligações fortes *sigma* entre os átomos de C que formam as camadas, e ligações de van der Waals fracas entre suas camadas [GRILL, 1999; ROBERTSON, 2002].

Carbono tipo diamante (*DLC – diamond-like carbon*) é um nome atribuído a uma variedade de materiais de carbono amorfo. Estes materiais amorfos são formados por átomos de carbono ligados principalmente em hibridizações dos tipos sp^2 e sp^3 . Alguns contêm até cerca de 50% at. de hidrogênio (a-C:H), outros contêm menos que 1% at. de hidrogênio (a-C). O carbono tipo diamante é um semiconductor de baixa mobilidade, com um *band gap* entre 1 eV e 4 eV, apresenta fotoluminescência em temperatura ambiente e baixa afinidade eletrônica. Os filmes de carbono tipo diamante contêm significantes frações de ligações de C tipo sp^3 , originando atrativas propriedades físicas e mecânicas que podem ser bastante similares às do diamante. Dentre as propriedades destacam-se: dureza mecânica, inércia química e eletroquímica, e uma

larga faixa da banda proibida de energia. Estes filmes podem ter frações sp^3 até cerca de 40%, enquanto que filmes a-C podem atingir frações de sp^3 até 87% [GRILL, 1999].

O termo “DLC” (*diamond-like carbon*) é geralmente utilizado para designar a forma hidrogenada do carbono tipo diamante (a-C:H), enquanto que o termo “ta-C” (carbono tetraédrico) é usado para carbono amorfo não-hidrogenado (a-C). Este segundo tipo de carbono amorfo possui a quantidade máxima de ligações C – C sp^3 [CASIRAGHI *et al.*, 2007]. A Figura 2.8 é um diagrama de fase ternário que mostra as composições de várias formas de C-H amorfos [ROBERTSON, 2002].

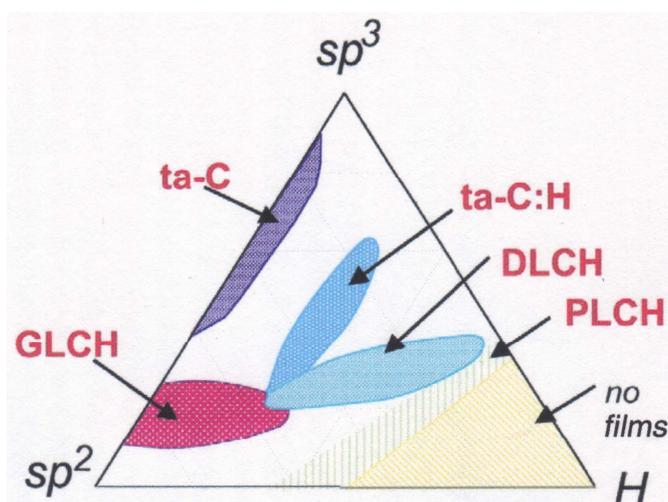


Figura 2.8 – Diagrama ternário de fase de carbonos amorfos [ROBERTSON, 2002].

O diagrama da Figura 2.8 mostra claramente que dois parâmetros determinam a estrutura e as propriedades dos materiais de carbono tipo diamante; a fração de sítios de C sp^3 e a quantidade de hidrogênio. A caracterização estrutural do DLC depende fortemente destes parâmetros, ao passo que a fração de sítios de C sp^2 é um fator mais interessante para propriedades eletrônicas [ROBERTSON, 2002]. No esquema apresentado na Figura 2.9, ta-C não contém H e tem um conteúdo C – C sp^3 maior que 60%; PLCH (*polymer-like*) contém mais de 40% at. de H e quantidade sp^3 até 70%; DLCH (*diamond-like*) contém H entre 20 – 40% at.; GLCH (*graphite-like*) com menos de 20% at. de H e quantidade de sp^3 inferior a 20%; ta-C:H pode conter até 70% de sp^3 com H entre 25 – 35% at. [CASIRAGHI *et al.*, 2007].

Os parâmetros chave para classificação da família de carbonos amorfos são: (i) conteúdo de sp^3 ; (ii) agrupamento da fase sp^2 ; (iii) orientação da fase sp^2 ; (iv) dimensão da nano-estrutura; e (v) conteúdo de H ou N. O conteúdo de sp^3 controla principalmente as constantes elásticas, mas filmes com a mesma quantidade sp^3 e H com diferentes agrupamentos sp^2 , orientação de fase sp^2 ou secção transversal da nano-estrutura podem apresentar diferentes propriedades ópticas e eletrônicas [CASIRAGHI *et al.*, 2007].

A Figura 2.9a mostra a evolução dos tipos de carbonos amorfos, da estrutura gráfitica altamente ordenada para grafite nano-cristalino (nc-G), carbono amorfo (a-C) e, finalmente carbono tetraédrico (ta-C).

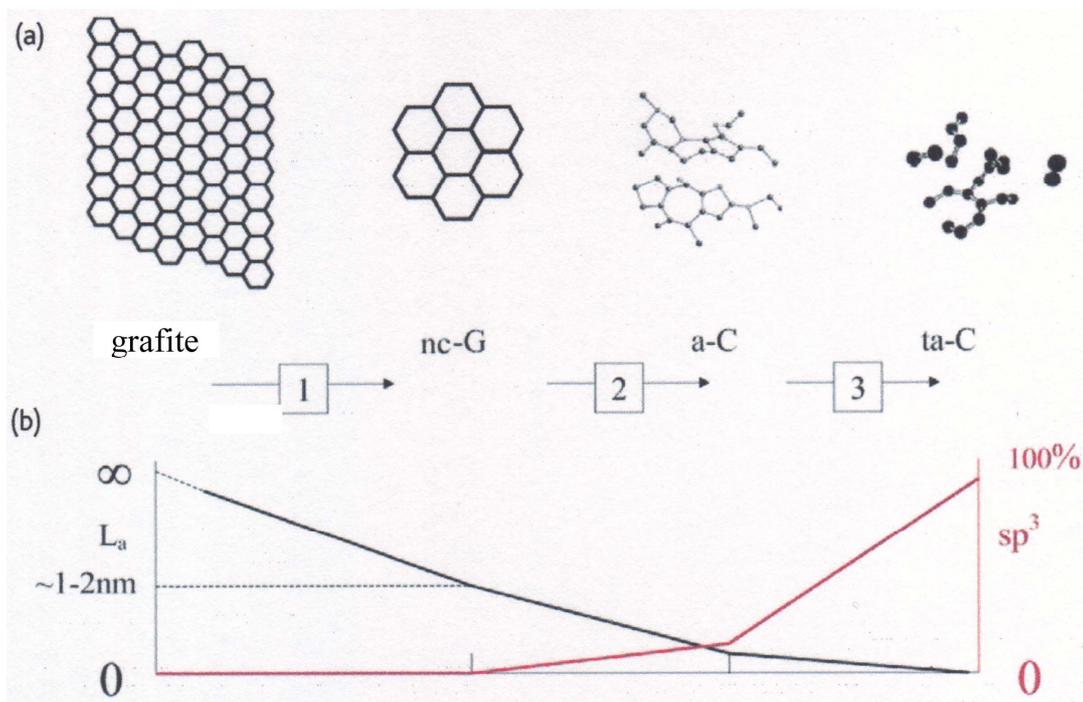


Figura 2.9 – (a) Variação da configuração sp^2 ao longo de 3 estágios de “amorfização”; (b) Comparação esquemática da evolução do tamanho do agrupamento de sp^2 (L_a : linha preta) e quantidade de sp^3 (linha vermelha) [CASIRAGHI *et al.*, 2007].

Conforme o esquema mostrado na Figura 2.9a, os grupos sp^2 tornam-se menores, desordenados e mudam da configuração de anéis para cadeias. Este comportamento dos grupos da fase sp^2 pode ser representado pela trajetória de “amorfização” na Figura 2.9b [CASIRAGHI *et al.*, 2007]. Nos estágios 1 e 2, o tamanho do agrupamento sp^2 diminui

fortemente e um pequeno aumento de sp^3 é notado. Contrariamente, o comportamento oposto é observado no estágio 3.

DLC e ta-C são materiais metaestáveis e devem ser preparados sob bombardeamento de íons para efetivo crescimento dos filmes. Estudos sobre DLC têm sido extensivamente realizados desde 1971 por Aisenberg e Chabot [AISENBERG & CHABOT, 1971], e o campo de estudo tem alcançado maturidade referente aos mecanismos de crescimento, propriedades e aplicações industriais. Os filmes de ta-C estão num estágio menos avançado de desenvolvimento e aplicações práticas ainda precisam ser elaboradas [GRILL, 1999].

Os filmes de DLC modificados são aqueles que admitem em suas estruturas outros elementos de adição, por exemplo, Si, N, F, O e Ca [HAUERT & MULLER, 2003; GRILL, 2003; SHIRAKURA *et al.*, 2006]. Diferentes propriedades dos filmes, tais como tribológicas, condutividade elétrica, energia de superfície e reações biológicas com células, podem portanto ser adaptadas para valores desejados. Por exemplo, a dopagem do filme com F tem criado superfícies mais compatíveis com o sangue, hidrofóbicas e quimicamente estáveis [SHIRAKURA *et al.*, 2006]. Além disso, tem sido reportado que a adição de F reduz a energia de superfície e a dureza do filme, preservando outras propriedades do filme. A presença ou não de hidrogênio nos filmes de DLC provoca diferenças estruturais, interferindo na dureza dos filmes. Os filmes hidrogenados geralmente apresentam dureza menor do que os filmes não-hidrogenados. O uso de uma camada intermediária a-Si:H possivelmente auxilia a redução do risco de falha ou quebra do filme em aplicações médicas [SHIRAKURA *et al.*, 2006] e aumenta a adesão do filme quando comparado ao DLC puro. A adição de Ca-O ao DLC diminui a dureza do filme, o ângulo de contato e a razão de carbonos sp^3/sp^2 [DORNER-REISEL *et al.*, 2003]. Em relação ao DLC puro, os filmes dopados com Ca-O mostraram maior viabilidade celular e um aumento no número de células [HAUERT, 2003].

A incorporação de Si aos filmes de DLC reduz a tensão interna do filme, melhora a adesão e aumenta a transparência de filmes depositados por deposição química à vapor por plasma assistido (PECVD – *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*). Além disso, a taxa de deposição do filme aumenta com a adição de Si na

mistura gasosa [BAIA NETO *et al.*, 1997]. Ensaios de indentação instrumentada revelam que filmes de DLC incorporados com Si apresentam menor dureza e módulo elástico comparado ao DLC puro [ZHAO *et al.*, 2001]. Em filmes preparados por rf-PECVD, quando O e Si são adicionados ao DLC, formando DLC-SiO_x, os filmes tornam-se mais hidrofóbicos que o DLC puro [DAMASCENO & CAMARGO, 2006]. Em relação à hemocompatibilidade, a adição de Si:O diminuiu as reações inflamatórias [NEERICK *et al.*, 1998]. Filmes de ta-C com adição de pequenas quantidades de Si, preparados por deposição física à vapor (PVD – *Plasma Vapor Deposition*) por arco catódico, apresentaram redução da tensão interna e manteve a alta dureza característica dos filmes ta-C. O coeficiente de atrito tem relação com a quantidade de Si para elevadas cargas (> 300μN) sobre estes filmes [MONTEIRO & DELPLANCKE-OGLETREE, 2003]. A incorporação de silício também pode diminuir a energia de superfície em medidas de ângulo de contato [GRISCHKE *et al.*, 1998].

Em aplicações onde células e bactérias não devem aderir à superfície do filme de carbono amorfo, como cateteres, sensores e implantes temporários, superfícies que inibem a proliferação e diferenciação celular são requeridas. Filmes de DLC contendo diferentes quantidades de elementos citotóxicos, como prata, cobre ou vanádio [FRANCZ *et al.*, 1999] podem ser produzidos para aquela finalidade [HAUERT, 2003]. A adição de Ti ao filme de a-C:H melhorou a diferenciação de osteoblastos (células responsáveis pela formação da matriz óssea) e reduziu a atividade dos osteoclastos (células responsáveis pela remodelação óssea), evidenciando resultados interessantes para recobrimentos em implantes osseointegráveis [FRANCZ *et al.*, 1999].

Materiais projetados para implantes devem apresentar nenhuma ou mínima resposta citotóxica. Geralmente os testes *in vitro* são efetuados com cultura de células sobre os materiais candidatos. Os filmes à base de carbono amorfo são tolerados por macrófagos, fibroblastos e osteoblastos [THOMSON *et al.*, 1991; MITURA *et al.*, 1994; FRANCZ *et al.*, 1999; TESSIER *et al.*, 2003; MAGUIRE *et al.*, 2005; POPOV *et al.*, 2006; UZUMAKI *et al.*, 2006b]. Recobrimentos de DLC para *stents* cardíacos reduzem a liberação de íons metálicos, a ativação de plaquetas e formação de trombos [GUTENSOHN *et al.*, 2000]. Resultados de ensaios *in vivo* corroboram os resultados de testes *in vitro*, mostrando que o DLC é um material biocompatível [MITURA *et al.*,

1994; TANG *et al.*, 1995; DOWLING *et al.*, 1997; ALLEN *et al.*, 2001; UZUMAKI *et al.*, 2006a].

A resistência à corrosão em fluidos corpóreos é outro requisito importante que os recobrimentos devem atender, especialmente para uso clínico de longa duração [LAPPALAINEN *et al.*, 1998b]. Devido às várias interfaces existentes entre os componentes, materiais de fixação, osso e fluido sinovial, as PTQ estão muito susceptíveis ao processo corrosivo [LAPPALAINEN & SANTAVIRTA, 2005]. Como já mencionado anteriormente, a corrosão provoca a liberação de íons metálicos do substrato para os tecidos circundantes à prótese [CHASSOT *et al.*, 2004], levando aos mecanismos de falha e posterior cirurgia de revisão. Os processos corrosivos em filmes de DLC têm sido avaliados por técnicas eletroquímicas, como a técnica de potenciometria. Os recobrimentos de DLC são úteis para redução da corrosão na superfície em fluidos biológicos, conforme as respostas aos ensaios eletroquímicos [MAGUIRE *et al.*, 2005; KIM *et al.*, 2005; SUI *et al.*, 2006].

2.6 Técnicas de Deposição de Filmes de Carbono Amorfo

O sucesso do carbono pirolítico como um material compatível com o sangue e sua limitação de alta temperatura de deposição, resultou no interesse do carbono tipo diamante como um potencial biomaterial, o qual pode ser produzido por CVD ou PVD a baixa temperatura [THULL & GRANT, 2001].

Vários métodos de CVD e PVD têm sido empregados para obtenção de filmes metaestáveis de DLC para diversas finalidades. As técnicas de PVD mais empregadas são as baseadas em *sputtering*, feixes de íons, laser pulsado e corrente contínua [DORNER *et al.*, 2001; PLATON *et al.*, 2001; TIAINEN, 2001; BRIZUELA *et al.*, 2002; LOIR *et al.*, 2004; DAHM & DEARNLEY, 2005]. No modo CVD, a técnica mais utilizada é a deposição por plasma assistido (PECVD) [FRANCZ *et al.*, 1999; PLATON *et al.*, 2001; TESSIER *et al.*, 2003; HUANG *et al.*, 2004b; DAHM & DEARNLEY, 2005; ZHANG & HUAN, 2005].

O PVD é um método de deposição versátil e capaz de preparar filmes finos com estrutura controlada em nível atômico e nanométrico pelo controle cuidadoso das condições de deposição [TJONG & CHEN, 2004]. O método envolve a produção de espécies na fase gasosa através de evaporação, *sputtering* ou feixe de íons. O modo de evaporação é realizado em vácuo, entre 0,1- 1 Pa, onde os átomos evaporados passam por um transporte sem colisões antes da condensação sobre o substrato [OHRING, 1991; LIU *et al.*, 2004]. No modo de feixe de íons, os materiais são vaporizados como na evaporação, mas eles passam através de uma descarga luminescente gasosa em direção ao substrato para aumentar a ionização [LIU *et al.*, 2004]. No processo de *sputtering*, íons de um gás inerte (positivos) produzidos numa descarga luminescente bombardeiam o material alvo (catodo) levando os átomos a entrar na fase de vapor que são depositados sobre o substrato [OHRING, 1991]. A pressão típica neste método é 2 - 15 Pa com taxas de deposição de 25 – 1000 nm/min, sendo menor que a evaporação [LIU *et al.*, 2004]. Os processos e parâmetros importantes no PVD são: (1) geração de partículas do material alvo; (2) transporte e crescimento do filme; (3) densidade e energia da partícula, temperatura do substrato e propriedades do gás reativo [LIU *et al.*, 2004].

A Figura 2.10 mostra a representação das interações entre os íons incidentes e a superfície do alvo no processo de *sputtering*. De forma simples e resumida, como resultados destas interações, temos a reflexão de íons incidentes que podem ser neutralizados no plasma. Também a ejeção de elétrons secundários provenientes do material do alvo, bem como, a implantação esporádica de íons no interior do alvo. Por último, a colisão dos íons na superfície do alvo pode provocar uma reação de colisões em cascata dos átomos no alvo pela transferência de momento. Este mecanismo pode gerar a ejeção de átomos do alvo, sendo denominado de *sputtering* (desbaste).

Na técnica de *dc-magnetron sputtering* reativo, o plasma é induzido por uma corrente contínua e confinado por um campo magnético. O gás também reage com o material oriundo do alvo na deposição do filme. Os ímãs são responsáveis pelo aprisionamento dos elétrons, aumentando a densidade de íons no plasma, os quais são gerados pelas colisões dos átomos com os elétrons. Esta técnica propicia a deposição de filmes com composições diferentes da composição do alvo com a utilização de um gás

reativo, CH₄ por exemplo. Além das reações de formação do filme sobre o substrato, outras reações ocorrem na superfície do alvo, formando um filme sobre o alvo (envenenamento). Este material também é desbastado e depositado no substrato [KULIKOVSKY *et al.*, 1997].

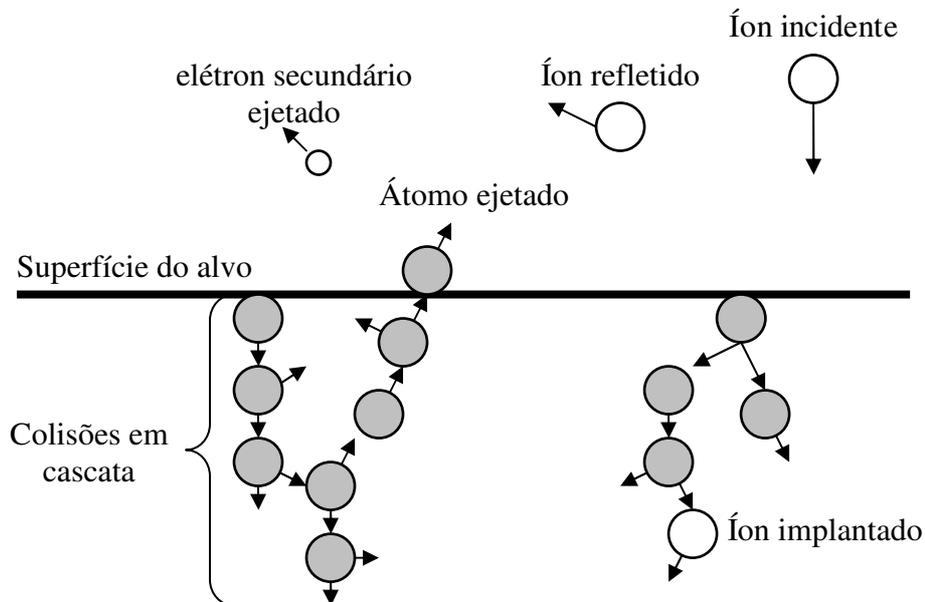


Figura 2.10 – Representação dos processos físicos envolvidos no processo de *sputtering*.

TANG *et al.* (1995) estudaram a biocompatibilidade de filmes de DLC produzidos por CVD. Os resultados *in vitro* e *in vivo* indicaram que a adesão celular foi menor sobre as superfícies de DLC comparados aos substratos de titânio e aço inoxidável 316. A quantidade de fibrinogênio sobre o DLC foi similar aos substratos. Isto indica que estes filmes podem ser usados para diferentes aplicações biomédicas. No estudo de MAGUIRE *et al.* (2005), diferentes filmes de DLC foram preparados sobre *stents* de aço inoxidável por 3 diferentes técnicas: PECVD (rf planar), PECVD (rf coaxial) e PVD (arco catódico filtrado). Com os métodos de PECVD foram obtidos filmes a-C:H, enquanto que o último método produziu filmes não-hidrogenados (ta-C) com ligações $sp^3 > 80\%$. As espessuras dos filmes foram de 50–100nm. A incorporação de Si melhorou a resistência à corrosão dos filmes produzidos, porém a imersão em fluido biológico reduziu a força de adesão interfacial em 75%. Também houve diminuição da ancoragem (*attachment*) de células endoteliais sobre os filmes

dopados com silício. A resposta de macrófagos indicou que os filmes de ta-C induzem menor resposta inflamatória.

A mistura de N₂ ao metano na deposição de CVD por microondas produziu filmes de DLC com estrutura nano-cristalina de baixo coeficiente de atrito e boa adesão sobre substratos de silício [KULISCH *et al.*, 2004; POPOV *et al.*, 2006]. A dureza dos filmes ficou em 40 GPa e módulo elástico em 390 GPa. Testes *in vitro* indicaram resposta negativa para citotoxicidade [POPOV *et al.*, 2006].

KIM *et al.* (2005) estudaram o comportamento eletroquímico de filmes de DLC depositados por rf-PECVD sobre substratos de aço inoxidável 316L usando mistura gasosa de benzeno (C₆H₆) e silano (SiH₄). Estes resultados mostraram que os filmes produzidos em -800 V e com Si incorporados têm melhor resistência à corrosão em ensaios com eletrólito de NaCl [KIM *et al.*, 2005].

O uso da técnica de descarga de arco pulsado filtrado produziu filmes de ta-C com resultados promissores em testes de desgaste em simulador de articulação do quadril [TIAINEN, 2001; LAPPALAINEN *et al.*, 2003]. Estes filmes de carbono amorfo sobre CoCrMo tiveram desgaste em torno de 10⁵ – 10⁶ vezes menor que os pares metal-polietileno e metal-metal sem recobrimento. Outro estudo produziu filmes de DLC por *magnetron sputtering* (PVD) com espessura de 3,4 µm sobre discos de CoCrMo [BRIZUELA *et al.*, 2002]. Os desempenhos dos filmes em testes de desgaste (pino sobre disco) foram superiores aos materiais não recobertos nas condições à seco e úmida (soro fetal bovino). O coeficiente de atrito (0,12) também foi bastante reduzido com o uso de pino de Ti6Al4V.

LOIR *et al.* (2004) reportou a produção de filmes de ta-C usando deposição por laser pulsado sobre substratos de aço inoxidável 316L. Estes filmes apresentaram dureza moderada (20 – 30 GPa) e alta resistência ao desgaste contra uma esfera de aço não-recoberta, os quais podem ser favoráveis para acomodação do movimento entre as superfícies de contato das próteses de quadril [LOIR *et al.*, 2004].

Em testes de desgaste (esfera sobre placa) com filmes de DLC preparados por dc-PVD, a estrutura do filme parece influenciar o desempenho tribológico. A falha ocorreu para todos filmes com 0,7, 1,5 e 3,0 µm de espessura sob carregamento de 35N. O aspecto do desgaste era bastante heterogêneo, o qual pode ser atribuído às diferenças estruturais [DORNER *et al.*, 2001].

CAMARGO *et al.* (2005) depositaram filmes de carbeto de silício e a-C:H:Si por PECVD sobre substratos de nitreto de silício e estudaram o comportamento destes materiais no equipamento de pino-sobre-disco usando um pino de aço inoxidável. Os ensaios foram conduzidos em ambiente seco. Os filmes apresentaram baixo coeficiente de atrito (0,1 – 0,2) e taxas de desgaste reduzidas, em torno de 5×10^{-6} mm³/Nm [CAMARGO *et al.*, 2005].

HUANG e colaboradores (2004) produziram filmes de DLC pela técnica PVD de implantação de íons por imersão em plasma (PIII). Os filmes são compatíveis com o sangue e podem ser aplicados em *stents* cardíacos. Também é sugerido que possam ser usados em próteses de quadril, pois apresentaram coeficiente de atrito menor que superfícies não-recobertas.

Filmes de DLC também podem ser obtidos com aplicação de PVD e PECVD num mesmo material. Camadas de DLC foram depositadas por PECVD sobre camadas previamente preparadas por PVD sobre aço inoxidável e Ti6Al4V [PLATON *et al.*, 2001]. Os resultados indicaram melhor desempenho destes materiais recobertos com DLC em ensaios com equipamentos de esfera-sobre-disco e pino-sobre-disco.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia empregada para produção e caracterização dos recobrimentos de carbono amorfo é apresentada nesta seção.

3.1 Preparação dos Substratos

Os substratos de Ti6Al4V foram confeccionados nos tamanhos de 10x10 mm e 20x20 mm com espessuras de 1,5 mm. O lixamento foi realizado com lixas de SiC com granulometrias de 400, 600, 800 até 1200. Para o polimento foi usada a solução abaixo para remoção dos riscos provenientes das lixas:

- 40g de ácido oxálico;
- 400ml de água destilada;
- 100ml de alumina com granulometria de 1 μ m.

Em seguida, as amostras foram cuidadosamente polidas com o pano de polimento OP-Chem[®] da Struers usando a seguinte solução lubrificante:

- 260ml de suspensão de sílica coloidal (OPS) da Struers;
- 40ml H₂O₂;
- 1,0ml HNO₃;
- 0,5ml HF.

Após o polimento as superfícies das amostras ficaram lisas e espelhadas, e foram analisadas por microscopia óptica para observação de possíveis riscos grosseiros ainda presentes. Todas as amostras foram lavadas em banho de ultra-som em álcool isopropílico, álcool etílico e água destilada durante 15 minutos em cada banho para remoção de impurezas e gordura. Foram secas com jato de ar medicinal comprimido e armazenadas em recipientes secos e limpos.

3.2 Deposição dos Filmes de Carbono Amorfo Modificados

Os recobrimentos de carbono amorfo foram depositados por Deposição Física à Vapor (PVD) em DC-*Magnetron Sputtering* Reativo com o equipamento comercial Leybold-Heraeus no Laboratório de Química Industrial da *Université Libre de Bruxelles* (ULB).

Os substratos metálicos foram submetidos a uma nova limpeza em banho de ultra-som em acetona por 10 minutos para colocação no porta-amostras do reator.

Um alvo de Ti (pureza 99,9%) foi empregado na técnica de deposição para incorporação de Ti nos filmes de carbono. Os gases utilizados foram Ar puro, CH₄ puro e a mistura gasosa Ar + 1%SiH₄. Basicamente, o Ar foi responsável pelo desbaste no alvo de Ti, enquanto que CH₄ foi o gás formador dos filmes de carbono. A mistura gasosa de Ar e SiH₄ foi utilizada para incorporação de Si em alguns recobrimentos. Portanto, foram produzidos filmes de carbono amorfo dopados com Ti e Ti + Si.

Os parâmetros de deposição que foram variados estão mostrados na Tabela 3.1, configurando as diferentes condições aplicadas. É interessante notar que o fluxo total dos gases foi mantido em 220 sccm (ou cm³/s). A seleção das condições de deposição da Tabela 3.1 foi baseada em estudos prévios realizados para todos os fluxos gasosos e potenciais aplicados aos substratos. A partir destes resultados, a escolha do fluxo de 190/30 sccm foi decidida para aplicação em 4 potenciais diferentes. Por outro lado, o potencial de -300V foi escolhido para variação dos fluxos dos gases em 4 diferentes configurações. Desta forma foi possível estudar a influência do potencial para diferentes fluxos gasosos (e vice-versa) sobre as propriedades finais dos filmes produzidos.

Os tempos de deposição foram ajustados para produção de filmes com espessuras em torno 300nm, no entanto, algumas variações de espessura foram obtidas, conforme será apresentado da seção *Resultados e Discussão*.

Tabela 3.1 – Gases precursores, fluxos gasosos e potenciais aplicados aos substratos e tempos das deposições dos filmes de carbono amorfo por DC-magnetron sputtering reativo.

Mistura gasosa	Fluxos gases (sccm) ¹	Potencial substrato (V)	Tempo (min)
Ar/CH ₄	170/50	-300	59
		0	44
	190/30	-100	60
		-300	88
		-800	145
	200/20	-300	79
	210/10	-300	91
(Ar + 1%SiH ₄)/CH ₄	170/50	-300	44
		0	39
	190/30	-100	47
		-300	66
		-800	41
	200/20	-300	50
	210/10	-300	39

¹fluxo total de 220 sccm.

Após a introdução dos substratos no reator, foi produzido um plasma de Ar (*etching*) aplicando-se um fluxo de 160 sccm e pressão na câmara em torno de $4,4 \times 10^{-3}$ mbar durante 5 minutos para remoção da contaminação superficial. Em seguida, o alvo de Ti também foi limpo num plasma de Ar aplicando-se uma potência de 200W ao alvo, fluxo de Ar de 160 sccm e pressão na câmara por volta de $4,4 \times 10^{-3}$ mbar durante 5 minutos. Assim, os efeitos da contaminação provenientes dos substratos, do alvo e dos gases residuais na câmara deveriam ser reduzidos.

Camadas intermediárias (substrato/filme) de Ti foram depositadas independentemente da condição de deposição (Tabela 3.1). Estas camadas têm a função de melhorar a adesão do filme de carbono ao substrato metálico, pois formariam um gradiente de Ti e C entre o substrato e o filme. O tempo total de deposição destas camadas intermediárias foi de 15 minutos para todos os filmes. Nos primeiros 5 minutos foi aplicado um plasma com fluxo de Ar conforme a condição final de deposição do filme. Isto é, se o fluxo gasoso da condição de deposição é 190/30 sccm, o fluxo de Ar aplicado ao plasma foi de 190 sccm. Para criação do plasma de Ar, a potência no alvo de

Ti ficou em 100 W ($\sim 1,7 \text{ W/cm}^2$) e não foi aplicada diferença de potencial ao substrato nesta primeira etapa. Em seguida, aplicou-se a diferença de potencial ao substrato de acordo com a condição de deposição do filme (Tabela 3.1). Na segunda parte da deposição, incrementou-se o fluxo de CH_4 até atingir o valor desejado durante 10 minutos. Ao final destas etapas, todas as variáveis de deposição (fluxos dos gases, potencial aplicado ao substrato e potência no alvo) já estavam ajustadas. Para os filmes dopados com Ti + Si, a primeira parte da deposição da camada intermediária foi realizada com Ar puro. O uso da mistura Ar + 1% SiH_4 foi iniciada na segunda parte da deposição, isto é, nos 10 minutos finais.

A deposição dos filmes de carbono amorfo modificados foi iniciada logo após o término da produção da camada intermediária, sem interrupção do sistema. A potência aplicada ao alvo de Ti continuou em $\sim 1,7 \text{ W/cm}^2$, enquanto que a pressão câmara atingiu valores em torno de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mbar}$. Ao final do processo de deposição, a temperatura no interior do reator não ultrapassou 100°C . Para cada lote de deposição foram confeccionadas 5 amostras com dimensões de $10 \times 10 \text{ mm}$ ou 2 amostras de $20 \times 20 \text{ mm}$ sobre substratos de Ti6Al4V. Outro substrato de Si (110) com dimensões variáveis também foi usado em cada lote de deposição. Portanto, foram preparados filmes de carbono amorfo sobre substratos Ti6Al4V e Si (110).

Após o término das deposições dos recobrimentos de carbono, as amostras foram deixadas no interior da câmara com fluxo de Ar (100 sccm) para resfriamento durante 30 minutos, no mínimo. Em seguida, foram retiradas do reator e limpas em banho de ultra-som com acetona por 10 minutos.

3.3 Caracterizações Físico-Químicas

Em relação às propriedades físico-químicas, os filmes à base de carbono amorfo dopados com Ti e Ti + Si foram caracterizados com as técnicas e condições descritas abaixo.

3.3.1 Perfilometria por contato

A técnica de perfilometria por contato foi realizada num equipamento Dektak IIA para medidas de espessura e curvatura dos filmes. Foram feitas 6 varreduras paralelas com 15,0mm de comprimento sobre cada filme no substrato de silício para determinação da tensão interna residual. Os valores para as tensões internas (σ_c) dos filmes foram determinados a partir da equação de Stoney expressa pela Eq. 3.1. As curvaturas medidas nos substratos de Si (sem filme) foram desprezíveis quando comparadas com as curvaturas dos filmes depositados neste mesmo substrato.

$$\sigma_c = -\frac{4}{3} \frac{E_s h_s^2 D}{(1-\nu_s) h_c L^2} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

onde E_s , h_s e ν_s são o módulo de Young (113 GPa), espessura (0,55 mm) e coeficiente de Poisson (0,42) do substrato de silício (110), respectivamente. A variável h_c é a espessura do recobrimento, ao passo que D e L representam a altura da curvatura (obtida pela perfilometria) e comprimento de varredura, respectivamente [CLYNE, 2001].

Para medidas da espessura, foram realizadas 5 varreduras de 2 mm cada na região do degrau formado entre o substrato (silício) e o filme de carbono.

3.3.2 Espectroscopia Auger

A análise química dos filmes de carbono amorfo foi estimada pela espectroscopia Auger. As amostras foram analisadas num equipamento da Physical Electronics. Um desbaste com íons de Ar foi realizado por 70 minutos com emissão de 2 keV numa região de 6,0x6,0 mm para remoção da contaminação no filme. A pressão na câmara foi mantida em $5,0 \times 10^{-8}$ torr durante o desbaste iônico. Em seguida, as medidas foram efetuadas com feixe de elétrons com energia de 3 keV e cinco varreduras na região de energia cinética 30 – 600 eV. Após a aplicação da função derivada nas curvas obtidas, foram estimadas as concentrações relativas dos elementos presentes nos filmes de carbono. Os cálculos foram realizados com auxílio de uma tabela dos coeficientes de sensibilidade para cada elemento químico [DAVIS *et al.*, 1976].

3.3.3 Espectroscopia de infravermelho

O equipamento utilizado para espectroscopia por infravermelho foi um espectrômetro da Perkin-Elmer modelo Spectrum 100. O modo de coleta de dados foi reflexão total atenuada. Para a calibração inicial do equipamento, foram realizadas medidas em ar atmosférico (sem amostra) para obtenção do espectro “branco”. Para cada amostra foram efetuadas 32 varreduras na faixa entre 530 e 4000 cm^{-1} . Para verificar e desconsiderar possíveis contribuições do substrato (Ti6Al4V) sobre os espectros obtidos, foram realizadas medidas somente no substrato. Todas as medidas foram efetuadas no mesmo dia sob mesmas condições ambientes. As bandas de infravermelho foram identificadas com base em resultados da literatura [DELPLANCKE *et al.*, 1991; KIM & LEE, 1996; KULIKOVSKY *et al.*, 1997; CHOI *et al.*, 1998; VARMA *et al.*, 1999; EVANS *et al.*, 2002; SWAIN, 2006].

3.3.4. Difratometria de raios-X

As medidas foram realizadas num equipamento Bruker D500 com radiação de Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1,5106 \text{ \AA}$) e ângulo rasante com 1° de incidência. Foram analisados os filmes depositados sobre o substrato de Ti6Al4V. Os picos presentes nos difratogramas e referentes ao Ti e TiC foram identificados com auxílio dos cartões JCPDS (Ti hexagonal n°01-1198 e TiC n°32-1383).

Os tamanhos dos cristais (L_{hkl}) de TiC foram estimados pela equação de Scherrer [KLUG & ALEXANDER, 1988]:

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{(\cos \theta_{hkl})\Delta 2\theta_{hkl}} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

onde K é a constante de Scherrer ($\sim 0,9$), λ é o comprimento de onda da radiação, $2\theta_{hkl}$ é o ângulo de Bragg do plano e $\Delta 2\theta_{hkl}$ é a largura à meia altura do pico de difração. Esta última variável foi obtida pela deconvolução dos picos de difração em curvas lorentzianas. Este método tem sido utilizado para determinar os tamanhos de nanocristais de TiC em filmes de carbono amorfo [ZEHNDER *et al.*, 2004; POLYCHRONOPOULOU *et al.*, 2008; MARTINEZ-MARTINEZ *et al.*, 2009].

3.3.5 Espectroscopia micro-Raman

A espectroscopia Raman é uma excelente técnica para caracterizar os agrupamentos (*clusters*) e arranjo das estruturas de átomos de carbono em materiais à base de carbono [IRMER & DORNER-REISEL, 2005]. A técnica foi realizada no equipamento LabRaman Horiba HR-UV 800 do NUCAT/COPPE/UFRJ. Foi utilizado um feixe de laser He-Ne = 632 nm com tempo de exposição de 150s e 2 acumulações por espectro para cada amostra analisada. Os espectros foram ajustados com curvas gaussianas e com subtração de fundo (*background*). Todos os parâmetros do ajuste (altura, largura e posição) foram usados para caracterizar os filmes de carbono amorfo.

3.4 Caracterizações Mecânicas e Tribológicas

3.4.1 Indentação Instrumentada

A nanoindentação é uma técnica muito versátil que pode ser utilizada para medir propriedades elásticas e plásticas em escalas muito pequenas. A técnica consiste em fazer penetrar uma ponta de diamante no material, controlando e registrando a carga e a profundidade de penetração que é feita em escala nanométrica produzindo uma grande quantidade de dados. Estes dados colocados num diagrama força-deslocamento descrevem curvas denominadas carregamento-descarregamento e servem para caracterizar as amostras. É uma ferramenta muito útil para medir propriedades mecânicas de materiais com superfícies modificadas, filmes finos ou recobrimentos.

Como ilustrado na Figura 3.1, numa superfície de um material penetrada por uma ponta carregada com uma força P , o indentador é dirigido para dentro do material resultando numa profundidade de penetração h . Nessa profundidade ocorre deformação elástica e plástica levando à formação de uma figura de impressão, que tem a forma do penetrador para qualquer profundidade de contato, h_c . Quando o penetrador é retirado, somente a porção elástica do deslocamento é recuperada [LEPIENSKI & FOERSTER, 2003].

Grandezas como o módulo de elasticidade e a dureza são obtidos a partir de um ciclo completo de aplicação e alívio de cargas. Durante a indentação, a carga P e a

profundidade de penetração h são registradas em função do tempo, desse modo é obtida a relação carga-profundidade.

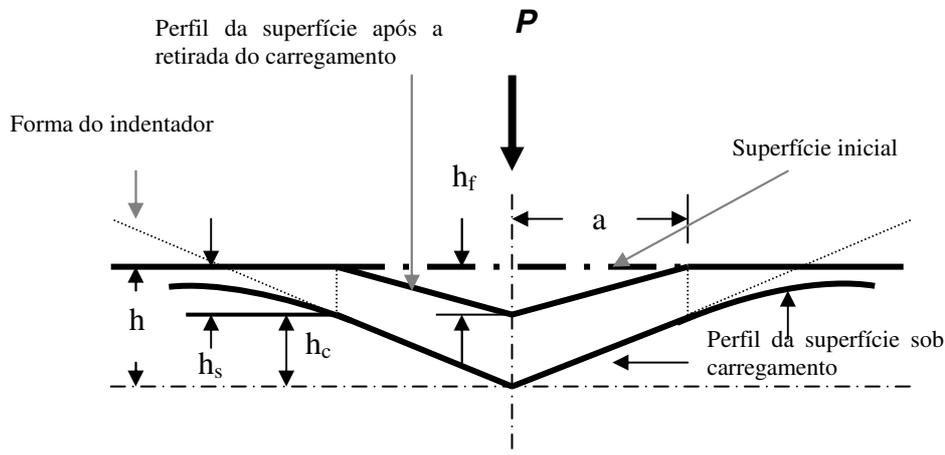


Figura 3.1 - Esquema de uma seção em dois momentos de uma penetração [LEPIENSKI & FOERSTER, 2003].

Um registro de experimento da indentação geralmente consiste de um único ciclo de carregamento-descarregamento. Quando o espécime é carregado a uma carga máxima P_{max} , a profundidade da indentação aumenta até um máximo h . Se ocorrer deformação plástica, uma curva diferente é seguida até o final do descarregamento e a profundidade final não será zero, mas algum valor finito h_f , devido à deformação plástica do material durante a indentação.

Vários tipos de penetradores podem ser utilizados. Os mais usados são os piramidais, mas esféricos e cônicos também são usados. Em testes de indentações de recobrimentos, os penetradores pontiagudos são preferidos, pois eles permitem que as propriedades de revestimentos bem finos sejam medidas. Por essa razão, um tipo de ponta muito utilizada é a Berkovich, feita de diamante, que possui a forma de uma pirâmide de três lados.

Além da carga (P) do indutor, outros três parâmetros são necessários para a obtenção do módulo de elasticidade e dureza dos materiais: a tenacidade de contato (S) entre o indutor e o material, a profundidade de contato corrigida (h_c) e a área de

contato projetada (A). A tenacidade S pode ser determinada pela curvatura inicial da curva de descarregamento:

$$S = \frac{1}{P_{\text{máx}}} \left(\frac{dP}{dh} \right) \quad (\text{Eq. 3.3})$$

onde $P_{\text{máx}}$ é a força máxima aplicada [OLIVER & PHARR, 1992].

A profundidade de contato h_c é menor que a profundidade de penetração total (h) do indentador, e a profundidade corrigida é obtida a partir da seguinte relação:

$$h_c = h - \varepsilon \frac{P}{S}, \quad (\text{Eq. 3.4})$$

onde ε é a constante geométrica associada à forma do indentador. Para a ponta tipo Berkowich piramidal de três lados $\varepsilon = 0,75$ [OLIVER & PHARR, 1992].

A dureza H é obtida da relação:

$$H = \frac{P}{A}, \quad (\text{Eq. 3.5})$$

onde a área projetada A é expressa como uma função da forma:

$$A = 24,5h_c^2 + \sum_{i=0}^7 C_i h_c^{(1/2^i)}. \quad (\text{Eq. 3.6})$$

Os coeficientes C_i da Equação 3.6 são determinados experimentalmente para cada tipo de ponta de diamante [OLIVER & PHARR, 1992].

O módulo de elasticidade do material (E_s) pode ser calculado como segue:

$$E_r = \left[\frac{(1-\nu_s^2)}{E_s} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \right]^{-1}, \quad (\text{Eq. 3.7})$$

onde E_i e ν_i são o módulo de elasticidade e o coeficiente de Poisson para o indentador de diamante (i), e E_s e ν_s são os coeficientes do material de ensaio [OLIVER & PHARR, 1992]. Como o módulo de elasticidade determinado diretamente da curva força-profundidade de contato é um módulo misto (E_r), composto pelo indentador e material testado, esta variável presente na Equação 3.7 pode ser calculada pela seguinte fórmula [OLIVER & PHARR, 1992]:

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A}. \quad (\text{Eq. 3.8})$$

Os filmes de carbono amorfo produzidos foram caracterizados quanto à dureza e ao módulo elástico pela técnica de indentação instrumentada num equipamento Triboindenter Hysitron do Lab. de Química Industrial da ULB. A ponta de diamante utilizada foi do tipo Berkovich. A calibração foi realizada com indentações sobre amostra-padrão de quartzo com cargas de até 5.000 μ N (5mN). Os valores aproximados de dureza e módulo elástico obtidos para o quartzo foram 9,5 GPa e 70 GPa, respectivamente. Estes valores estão de acordo com o manual do equipamento fornecido pelo fabricante.

Sobre cada amostra foram efetuadas 80 indentações (5 matrizes 4x4) em diferentes regiões com carregamentos normais de 500 até 5.000 μ N. Cada indentação foi distanciada de 50 μ m entre si. O coeficiente de Poisson (ν) usado para carbono amorfo tipo diamante é 0,25 [XU & ROWCLIFFE, 2002]. No início e ao final de cada lote de medidas, foram efetuadas indentações sobre a amostra-padrão para comparação das medidas e manutenção da calibração do equipamento. Após a análise de cada curva carga-descarga, os dados foram compilados em arquivos do aplicativo *Excel* para determinação da dureza e módulo elástico dos filmes em relação à carga normal aplicada.

A Figura 3.2 apresenta uma curva típica carga-descarga obtida nos ensaios de indentações para um filme de carbono amorfo. O modelo matemático utilizado para tratamento dos dados experimentais foi o método desenvolvido por Oliver e Pharr [OLIVER & PHARR, 1992]. Na curva da Figura 3.2 é possível mensurar a penetração máxima atingida pela ponta durante o ensaio, a profundidade final (após ensaio) e a profundidade de contato calculada a partir do modelo matemático. Descontinuidades na curva poderiam indicar mecanismos de fratura no filme durante o ensaio de indentação [LEPIENSKI & FOERSTER, 2003].

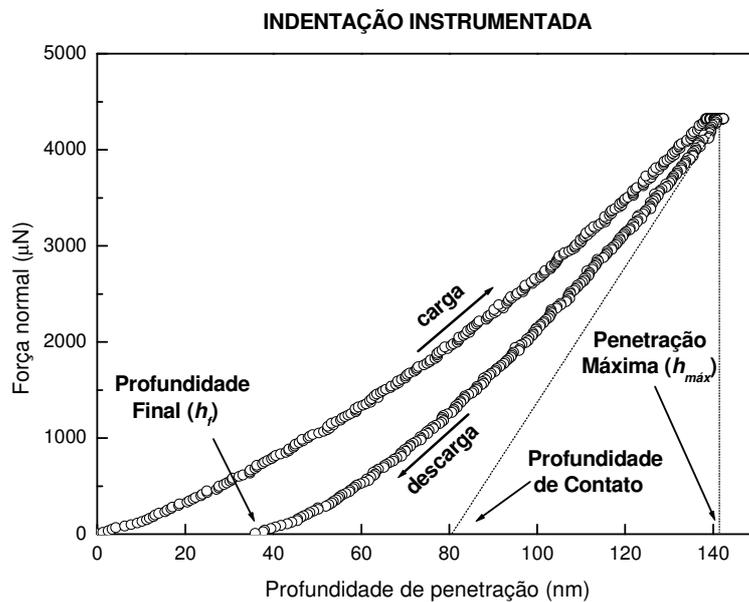


Figura 3.2 – Curva carga-descarga típica obtida nos ensaios de nano-indentação para o filme produzido com (Ar + 1% SiH₄)/CH₄ (190/30 sccm) em -300V.

A partir destes ensaios também foi possível determinar a recuperação elástica (RE) do filme de carbono após a remoção da carga. Esta propriedade foi calculada conforme a seguinte fórmula:

$$RE (\%) = \frac{(h_{m\acute{a}x} - h_f)}{h_{m\acute{a}x}} \quad (\text{Eq. 3.9})$$

onde $h_{m\acute{a}x}$ é a profundidade máxima atingida durante a indentação e h_f é a profundidade final após alívio da carga.

3.4.2 Tribologia em escala nanométrica

O equipamento Triboindenter Hysitron também foi utilizado para ensaios de resistência ao risco em escala nanométrica. A Figura 3.3 mostra a função deslocamento-carregamento (movimentação e carregamento da ponta) aplicada aos ensaios. Conforme mostra a figura, inicialmente a ponta tipo Berkovich percorreu a distância de 500 nm com uma carga normal mínima no intervalo entre 8 e 18s para registro do perfil superfície inicial. Em seguida, a ponta retornou o mesmo trajeto com força normal variando de 0 a 5.000 μN para formação do risco, conforme indica o trecho C na Figura 3.3. Isto significa que o carregamento máximo aplicado foi de 5.000 μN . Após o descarregamento indicado pelo trecho D na Figura 3.3, a ponta varreu novamente 500nm com carga mínima para registro do efeito do ensaio sobre o filme de carbono (novo perfil da superfície). Desta forma, foram obtidos os perfis das superfícies antes, durante e após os ensaios de resistência ao risco. Para as transições de sentido dos movimentos da ponta foram adicionados tempos de repouso de 3s para estabilização dos componentes do equipamento. Sobre cada amostra foram realizados 5 riscos de 500 nm com distanciamento de 10 μm entre cada um.

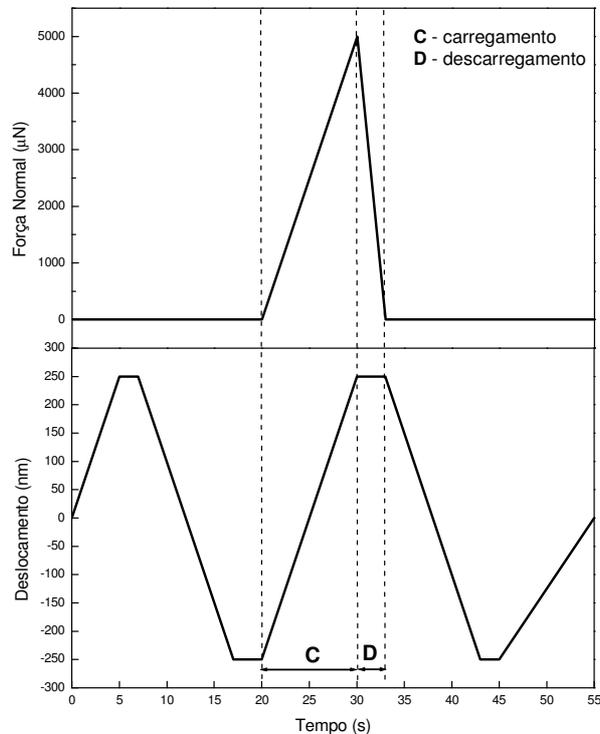


Figura 3.3 – Função deslocamento-carregamento aplicada para a ponta Berkovich nos ensaios de resistência ao risco.

Os resultados dos ensaios de resistência ao risco possibilitaram a determinação do coeficiente de atrito μ :

$$\mu = \frac{FL}{FN} \quad (\text{Eq. 3.10})$$

onde FL é a força lateral medida pelo equipamento e FN a força normal aplicada durante os ensaios.

Além disso, foram obtidas as curvas da variação do coeficiente de atrito em função de força normal aplicada. A partir de curvas profundidade de penetração *versus* comprimento do risco também foram estimadas as recuperações elásticas (RE) dos filmes de carbono.

3.4.3 Tribologia em escala macrométrica

Os recobrimentos foram submetidos aos ensaios para avaliação do desempenho tribológico em duas condições distintas, em ar e meio líquido em temperatura ambiente. Os ensaios foram realizados num tribômetro CSEM na configuração esfera-sobre-disco. Este equipamento determina o coeficiente de atrito entre as superfícies deslizantes em função do tempo (ou número de ciclos) do ensaio.

Na extremidade do pino foi fixada uma esfera em aço AISI420 com 6,0 mm de diâmetro, a qual atua como contra-face nos ensaios de desgaste. Para determinação da força normal que seria aplicada aos testes, foi utilizado o modelo hertziano de contato elástico do tipo esfera-esfera [BHUSHAN, 2000] para uma prótese total de quadril do tipo metal-metal (Ti6Al4V). Segundo o modelo matemático, a pressão de contato hertziano para duas superfícies esféricas em contato é obtida a partir da relação:

$$a = \left(\frac{3 PR}{4 E^*} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{Eq. 3.11})$$

onde a é o raio da região em contato, P é a força normal, R representa uma relação entre os raios das superfícies esféricas e E^* é o módulo elástico composto (das duas superfícies de contato). Para R temos que:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad (\text{Eq. 3.12})$$

onde R_1 e R_2 são os raios das superfícies esféricas em contato. Se uma das superfícies é plana (superfície 2, por exemplo), $R_2 \rightarrow \infty$. Logo, a Eq. 3.12 pode ser expressa na seguinte forma:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1}. \quad (\text{Eq. 3.13})$$

A variável E^* é definida como

$$\frac{1}{E^*} = \frac{(1-\nu_1)}{E_1} + \frac{(1-\nu_2)}{E_2} \quad (\text{Eq. 3.14})$$

onde E_1 e E_2 são os módulos de Young, ν_1 e ν_2 são os coeficientes de Poisson das duas superfícies em contato.

A pressão de contato hertziano entre uma superfície plana e outra esférica é calculada pelas Eq. 3.11, 3.13 e 3.14. Assim, a pressão de contato máxima ($p_{m\acute{a}x}$) fica [BHUSHAN, 2000]:

$$p_{m\acute{a}x} = \frac{3}{2} \frac{P}{\pi \cdot a^2}. \quad (\text{Eq. 3.15})$$

Para uma prótese com cabeça femoral de 28,0 mm de diâmetro e acetábulo (contra-face) de 28,12 mm [PLATON *et al.*, 2001; JIN *et al.*, 2006], têm-se que $p_{m\acute{a}x}$ é de aproximadamente 59,8 MPa. Para a força normal de 1N, o par de superfícies deslizantes aço – Ti6Al4V (esférica-plana) apresenta $p_{m\acute{a}x}$ de 536 MPa, portanto, uma

ordem de grandeza maior que no caso de uma prótese. Desta forma, ficou determinado o uso da força normal de 1N em todos os experimentos de desgaste. Outros parâmetros determinados foram o raio, número de ciclos e velocidade linear a partir de um rápido levantamento na literatura [PLATON *et al.*, 2001; REUTER *et al.*, 2006; RAHMAN *et al.*, 2007; SEDLACEK *et al.*, 2008]. A Tabela 3.2 mostra os parâmetros dos ensaios de tribologia aplicados neste trabalho.

As amostras (20 x 20mm) e esferas de aço foram limpas em ultra-som em banho de acetona por 5 minutos antes de cada experimento. Após o ensaio em ar, as amostras foram analisadas por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. As esferas também foram observadas por estas técnicas, uma vez que para cada ensaio uma nova esfera de aço foi utilizada.

Tabela 3.2 – Condições dos ensaios de tribologia (esfera-sobre-disco) em ar e com lubrificante.

	Teste em ar	Teste com lubrificante
Raio da pista (mm)	6,0	3,0
Força Normal (N)	1,0	1,0
Veloc. Linear (m/s)	~ 0,07	~ 0,07
Nº de Ciclos	50.000	50.000
Frequência (Hz)	1,86	3,72
Lubrificante (15ml)	Não	Soro bovino
Temperatura	Ambiente	Ambiente
Umidade relativa (%)	50 - 60	50 - 60

Para os ensaios com lubrificante foi acoplado ao equipamento o acessório para testes em meio líquido, bem como um sistema constituído por uma bomba peristáltica para circulação do lubrificante durante o ensaio. Desta forma, o gotejamento do lubrificante sobre a amostra foi constante mantendo-a sempre úmida. A Figura 3.4 mostra o esquema experimental destes ensaios em meio líquido.

O lubrificante utilizado foi o soro fetal bovino F7524 da Sigma-Aldrich com 43,0 mg/ml de proteínas totais. Para obtenção de uma solução com 20 mg/ml de

proteínas, o soro in-natura foi diluído em água bi-destilada em temperatura ambiente. A solução de soro bovino foi mantida resfriada em geladeira. Para utilização nos experimentos, foi separado 15 ml da solução de soro bovino, e aguardado atingir a temperatura ambiente antes de iniciar os testes.



Figura 3.4 – Esquema da montagem experimental dos ensaios de tribologia com lubrificante. A seringa (gotejador) mantém a amostra úmida durante o experimento.

As amostras e as esferas de aço foram secas em ar após os ensaios em meio líquido para posterior análise por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura.

O *software* utilizado na interface para coleta dos dados forneceu curvas dos coeficientes de atrito em função do tempo de experimento. Estas curvas foram tratadas no aplicativo *Origin 6.0* com a aplicação do recurso *smooth*. Desta forma, as curvas apresentadas representam a média dos pontos obtidos.

Tanto para os ensaios em meio líquido, quanto para os ensaios em ar, foram realizados experimentos sobre 2 amostras para cada condição de deposição. De um modo geral, os experimentos foram reprodutíveis, sobretudo em meio líquido. Para uma mesma condição de deposição, algumas amostras apresentaram resultados ligeiramente diferentes entre si nos ensaios em ar. Isto é, coeficientes de atrito maiores ou menores em função do número de ciclos. Porém, esta pequena variação não interferiu nos resultados globais, ou seja, nas tendências de aumento ou diminuição conforme o tipo de filme de carbono. Ademais, a discussão dos resultados está apresentada de forma qualitativa, pois não foi possível a aferição exata dos riscos (ou sulcos) formados sobre

os filmes. Infelizmente a técnica de perfilometria por contato disponível não foi capaz de fornecer os dados necessários para os cálculos de volume de desgaste.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Brevemente, os filmes à base de carbono amorfo foram depositados utilizando-se duas diferentes misturas gasosas em distintas proporções, são elas: Ar com CH_4 (Ar/ CH_4) e Ar, SiH_4 com CH_4 , denotada por (Ar + 1% SiH_4)/ CH_4 . O argônio foi o responsável pela ejeção de partículas (*sputtering*) do alvo metálico (Ti) para incorporação de Ti nos filmes depositados. Por outro lado, o metano foi o gás formador do filme de carbono pela dissociação dos átomos de C e H no plasma. Além da presença do Ti oriundo do alvo, alguns filmes também foram dopados com Si com a utilização da mistura Ar + 1% SiH_4 (volume de SiH_4 referente ao volume total de gás na garrafa). Portanto, foram depositados filmes de carbono amorfo dopados com Ti e Ti + Si.

A Figura 4.1 apresenta a variação da voltagem no alvo de Ti em função da concentração de CH_4 na mistura gasosa para filmes preparados com Ar e Ar + 1% SiH_4 . A potência aplicada ao alvo foi mantida em 100W, enquanto que o potencial aplicado aos substratos manteve-se em -300V.

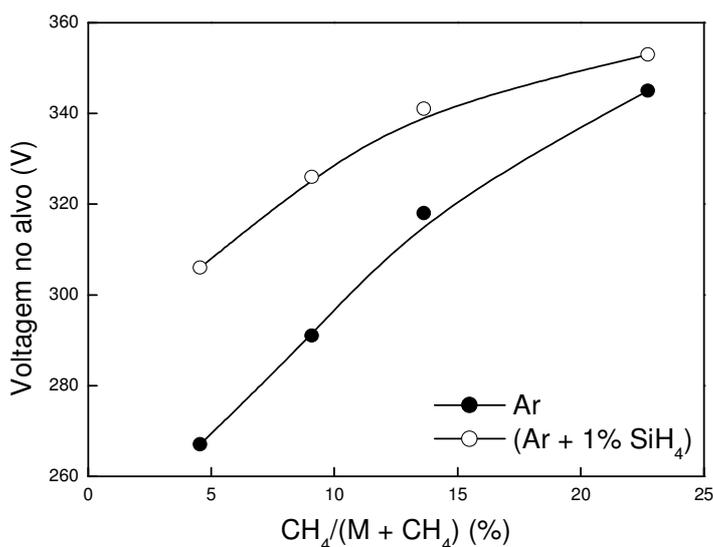


Figura 4.1 – Voltagem no alvo de Ti em função da concentração de CH_4 no gás. A denotação M corresponde à Ar ou Ar + 1% SiH_4 na mistura gasosa. Potência no alvo fixa em 100W.

Na figura acima é observado o crescimento da voltagem no alvo com o aumento da concentração de CH₄ na mistura gasosa. O comportamento da voltagem no alvo (U) em função da concentração de CH₄ no gás pode ser interpretado considerando que a potência P constante é igual a:

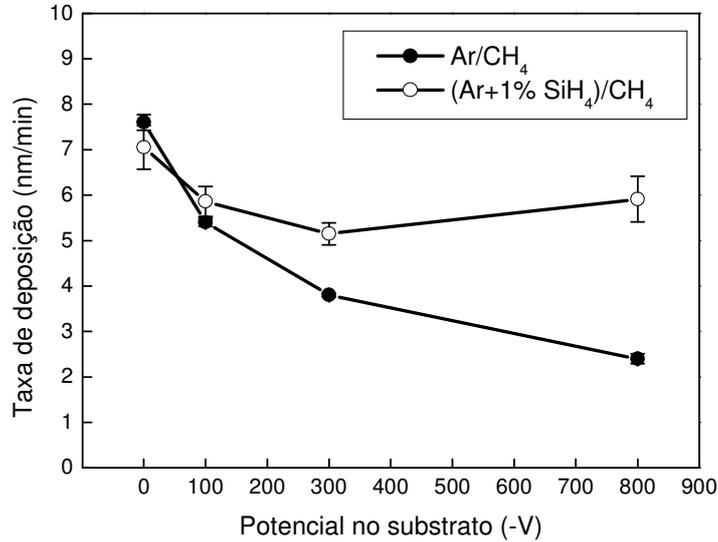
$$P = i \cdot U(1 + \gamma_i), \quad \text{Eq. 4.1}$$

onde γ_i é o coeficiente de emissão de elétrons secundários da superfície do alvo, i a corrente elétrica e U o potencial elétrico. Então, a mudança da voltagem no alvo está associada ao coeficiente γ_i , o qual depende da composição da superfície do alvo [KULIKOVSKY *et al.*, 1997]. A voltagem no alvo não alterou com o aumento do potencial aplicado ao substrato para o mesmo fluxo de gás, uma vez que estas variáveis são independentes. Segundo KULIKOVSKY *et al.* (1997), na técnica de *magnetron sputtering* reativo também existe a deposição das espécies ionizadas no plasma sobre o alvo de Ti, pois ocorre a reação entre Ti e CH_x. Esta deposição modifica a superfície do alvo, alterando o coeficiente de emissão de elétrons secundários da superfície, que por sua vez, modifica a voltagem no alvo. Ainda de acordo com estes autores, a composição química do filme depositado sobre o substrato depende da composição do filme formado sobre o alvo [KULIKOVSKY *et al.*, 1997]. Outros eventos pertinentes aos mecanismos de deposição por *magnetron sputtering* são discutidos adiante.

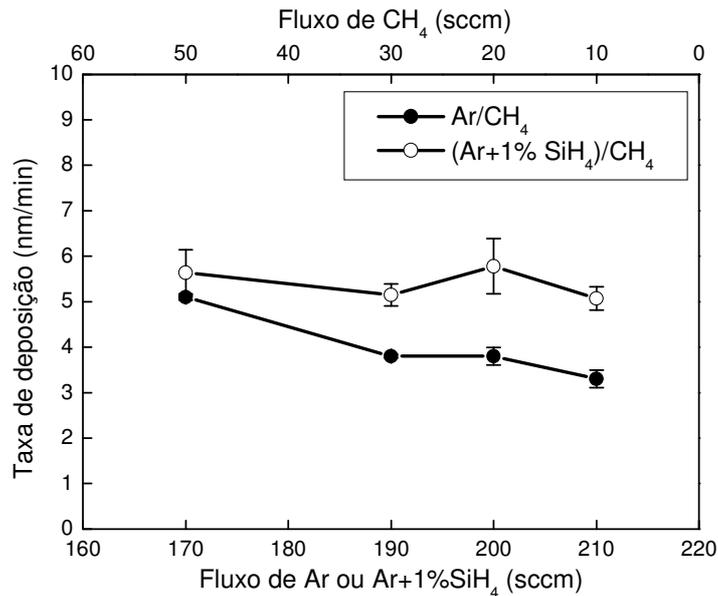
As taxas de deposição dos filmes produzidos estão mostradas na Figura 4.2. Nos filmes produzidos sem Si, a taxa de deposição varia de acordo com potencial aplicado ao substrato e fluxos dos gases. Para um mesmo fluxo gasoso Ar/CH₄ (190/30 sccm) o aumento do potencial diminui a taxa de deposição, conforme Figura 4.2a. Com aplicação de um potencial ao substrato, a energia cinética das espécies químicas ionizadas é aumentada promovendo um leve desbaste iônico no filme além da própria deposição do composto formado sobre o alvo e carbono. Adicionalmente, esta coexistência dos processos de desbaste no filme e deposição é dependente da pressão e composição da mistura gasosa [KULIKOVSKY *et al.*, 1997].

A Figura 4.2b mostra a ligeira redução da taxa de deposição quando o fluxo de argônio é aumentado para um mesmo potencial (-300V). Este efeito poderia ser

compreendido pelo fato de haver menor quantidade de carbono no fluxo total do gás e aumento da taxa de desgaste no alvo de Ti, uma vez que este o fluxo total foi mantido constante em 220 sccm em todas as deposições.



(a)



(b)

Figura 4.2 – Taxas de deposição dos filmes de carbono amorfo produzidos com (a) fluxo de 190/30 sccm dos gases precursores; (b) potencial -300V aplicado ao substrato. Fluxo total dos gases mantido fixo em 220 sccm.

Conforme mencionado anteriormente, durante o processo de deposição ocorre a formação de TiC e CH_x na superfície do alvo de Ti. Quando a taxa de deposição cresce

com o aumento de CH_4 no gás, uma pequena parte do alvo de Ti (a zona de erosão) é composta por TiC, enquanto que a maior parte da superfície do alvo é composta por CH_x [KULIKOVSKY *et al.*, 1997]. Portanto, podemos assumir que CH_x possui maiores taxas de desbaste e coeficiente de emissão de elétrons secundários que o TiC devido ao aumento da taxa de deposição (Figura 4.2b) e diminuição da voltagem no alvo (Figura 4.1) [KULIKOVSKY *et al.*, 1997].

Quando é adicionada uma pequena quantidade de SiH_4 ao Ar, o comportamento da taxa de deposição em função dos parâmetros de deposição foi alterado. Na Figura 4.2a a taxa de deposição decresce com o aumento do potencial como descrito anteriormente, exceto para -800V. Além disso, as diferenças entre as taxas de deposição são menores para os filmes com Si quando comparadas com os filmes dopados somente com Ti. Para o potencial de -300V o aumento do fluxo da mistura gasosa Ar+ SiH_4 não parece alterar significativamente a taxa de deposição, como notado para os filmes sem Si (Figura 4.2b). Este fato pode estar relacionado com a maior taxa de dissociação do Si e H no plasma e deposição destas espécies químicas, contrabalanceando a diminuição da quantidade de carbono disponível no plasma. Com a aplicação de um potencial ao substrato as taxas de deposição aumentaram com a presença de Si no gás em relação à mistura Ar/ CH_4 , efeito já mostrado na literatura para filmes Si-C:H depositados por PECVD [DAMASCENO *et al.*, 2000].

A Tabela 4.1 mostra as espessuras dos filmes de carbono medidas por perfilometria de contato. As espessuras variaram entre 200 e 350 nm, dependendo da condição de deposição dos filmes.

Tabela 4.1 – Espessuras dos filmes de carbono amorfo obtidas por perfilometria de contato.

Mistura gasosa	Fluxo gás (sccm)	Potencial substrato (V)	Espessura ¹ (nm)
Ar/CH ₄	170/50	-300	348 ± 29
		0	333 ± 32
	190/30	-100	324 ± 19
		-300	341 ± 31
		-800	356 ± 16
	200/20	-300	340 ± 30
	210/10	-300	290 ± 42
(Ar + 1%SiH ₄)/CH ₄	170/50	-300	248 ± 22
		0	275 ± 19
	190/30	-100	275 ± 16
		-300	340 ± 16
		-800	242 ± 20
	200/20	-300	289 ± 31
	210/10	-300	198 ± 10

¹n = 5 medidas.

A forma como os átomos de carbono e os elementos dopantes (e contaminantes) estão organizados e ligados entre si na matriz amorfa pode originar uma tensão interna residual no filme. Conforme o grau da tensão interna residual, os filmes tornam-se frágeis e pouco aderentes ao substrato. Com o intuito de diminuir este efeito, foram depositadas camadas intermediárias de Ti que teriam a função de criar um gradiente de Ti e C entre substrato e filme. Ao passo que se afasta do substrato em direção ao filme, a quantidade de Ti diminuiria e de C aumentaria até atingir a concentração (fluxo) planejada. As tensões internas foram calculadas baseadas no modelo de Stoney, o qual considera o módulo de Young, a curvatura e espessura do filme e substrato medidos por perfilometria de contato. As curvaturas medidas sobre os substratos de silício foram desprezíveis comparadas às curvaturas dos filmes de carbono depositados sobre este mesmo substrato. A Figura 4.3 mostra os resultados de tensões internas residuais obtidas para os filmes de carbono dopados com Ti e Ti + Si.

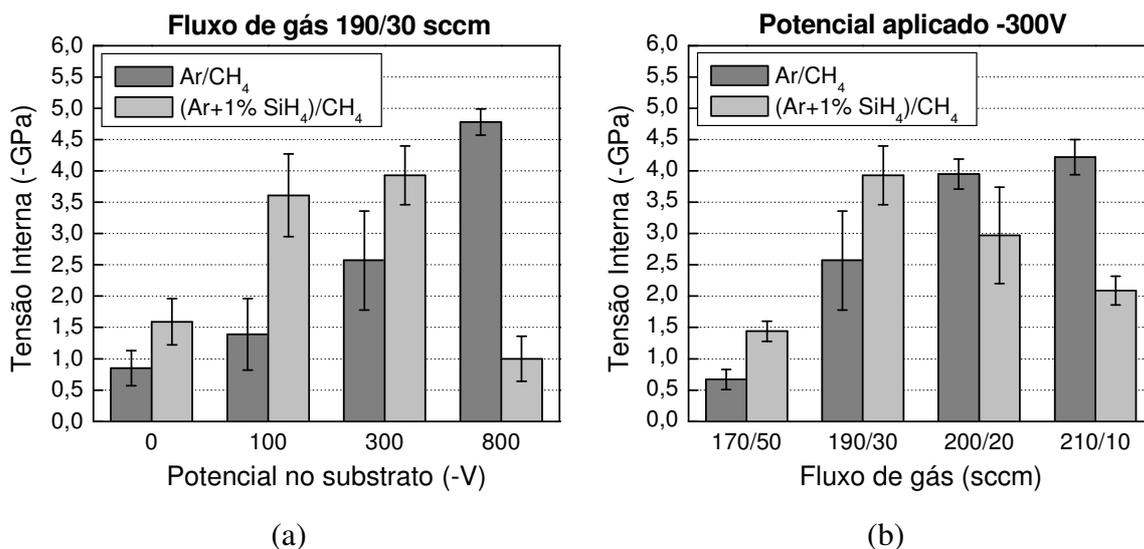


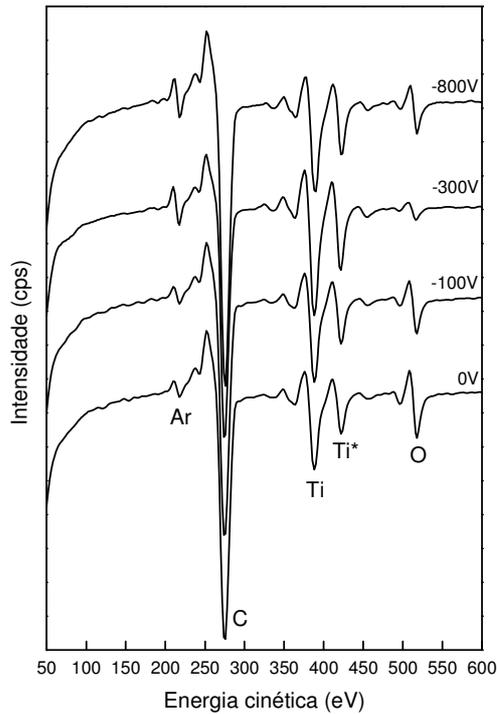
Figura 4.3 – Tensões internas residuais dos filmes de carbono depositados (a) com fluxo dos gases de 190/30 sccm; (b) com potencial -300V aplicado ao substrato. Filmes depositados sobre substrato de silício.

Os filmes de carbono produzidos apresentaram tensões internas com valores variando entre -0,6 e -4,8 GPa. A tensão interna cresceu com o aumento do potencial aplicado, exceto para o filme dopado com Ti + Si a -800V (Figura 4.3a). O incremento de energia das espécies incidentes aumenta a tensão residual do filme. A presença de Si também aumentou a tensão interna, divergindo de alguns resultados da literatura para filmes depositados por PECVD [CAMARGO *et al.*, 1998]. De acordo com CAMARGO *et al.* (1998), a adição de pequenas quantidades de Si reduziu a tensão interna dos filmes de carbono amorfo em filmes preparados por PECVD. Esta divergência pode estar relacionada com a presença de Ti e Si nos filmes, bem como a técnica de deposição empregada. Em filmes de carbono amorfo depositados por PECVD, a tensão interna residual varia de acordo com o potencial aplicado ao substrato [DAMASCENO *et al.*, 2000]. A tensão interna aumenta com o aumento do potencial aplicado ao substrato até atingir um valor máximo, decrescendo para maiores valores de potenciais a partir do ponto máximo. Além disso, este comportamento também depende da natureza do gás empregado, ou seja, a região de máximo pode deslocar-se em direção aos menores ou maiores valores de potenciais aplicados aos substratos. Portanto, o efeito observado para o filme dopado com Ti + Si a -800V (Figura 4.3a) provavelmente está associado ao comportamento da tensão interna em função do tipo de gás utilizado.

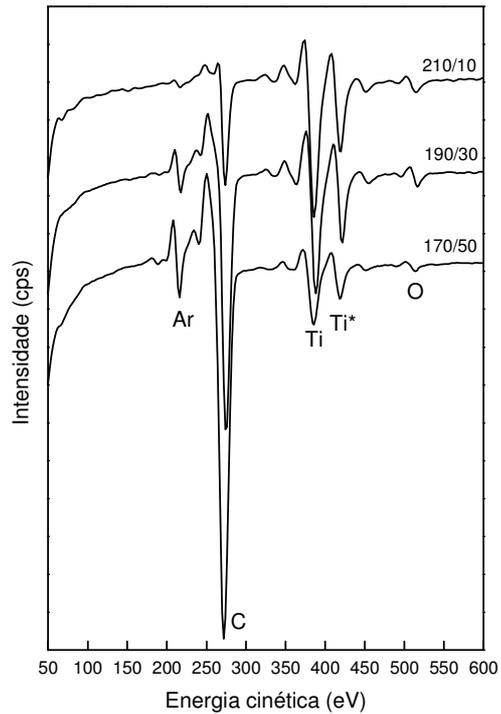
A Figura 4.3b mostra uma tendência de crescimento da tensão interna residual com o aumento do fluxo de Ar para os filmes dopados somente com Ti. Este comportamento não é válido aos filmes com Ti + Si. A partir de determinado fluxo da mistura Ar + 1%SiH₄ a tensão interna diminui. O carbono e silício parecem contra-atuar em relação à tensão interna, ou seja, a partir de determinada razão C/Si a tensão tende a reduzir. Os diferentes teores de Ti e O nos filmes de carbono também poderiam exercer alguma influência sobre a tensão interna dos filmes. Em filmes Ti-C:H e a-C:H preparados por *magnetron sputtering* reativo com Ar + CH₄, a degradação do filme com o tempo de exposição ao ar também pode ser originada pela incorporação de oxigênio ou moléculas de água na região de interface filme-substrato [KULIKOVSKY *et al.*, 2001]. Todos os filmes de carbono produzidos parecem apresentar boa adesão ao substrato, apesar dos altos valores encontrados para a tensão interna residual.

A Figura 4.4 apresenta os espectros obtidos por espectroscopia Auger dos filmes depositados em Ar/CH₄ e (Ar + 1% SiH₄)/CH₄. Os espectros apresentam os picos dos elementos presentes nos filmes com suas energias cinéticas características: Si (~93 eV), Ar (~217 eV), C (~275 eV), Ti (~387 e 420 eV) e O (~512 eV) [DAVIS *et al.*, 1976]. O pico referente ao Ti com energia cinética de 420 eV (Ti*) é o pico utilizado para estimativa da composição química dos filmes [DAVIS *et al.*, 1976]. Os elementos argônio e oxigênio são considerados contaminantes. A presença de Ar está relacionada ao gás utilizado na deposição do filme e ao processo de desbaste iônico com Ar⁺ aplicado para realização das medidas. O controle da incorporação de oxigênio em filmes dopados com Ti é difícil [SOTO, 2004] devido à alta reatividade destes elementos.

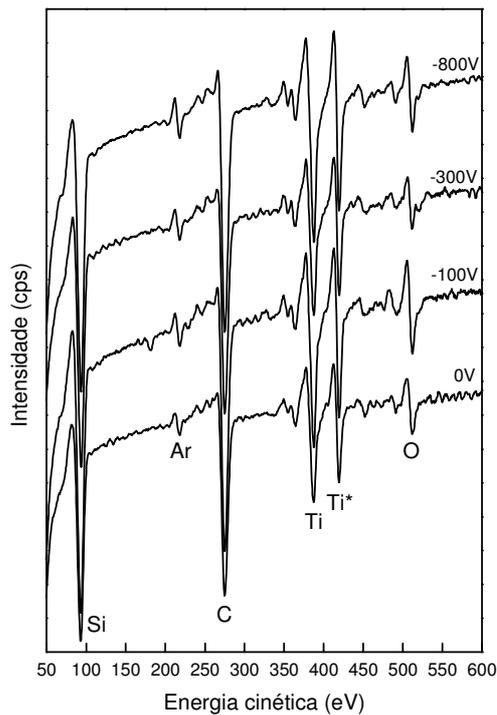
O espectro do filme de carbono preparado em (Ar + 1%SiH₄)/CH₄ (210/10 sccm) mostra a presença de Al (68,0 eV), indicado na Figura 4.4d. No entanto, a detecção deste elemento é oriunda do material do substrato (Ti6Al4V). A presença de gás residual na câmara e impurezas (O₂, por exemplo) nos gases de reação poderiam ser responsáveis pela presença de oxigênio nos filmes de carbono amorfo (Figura 4.4).



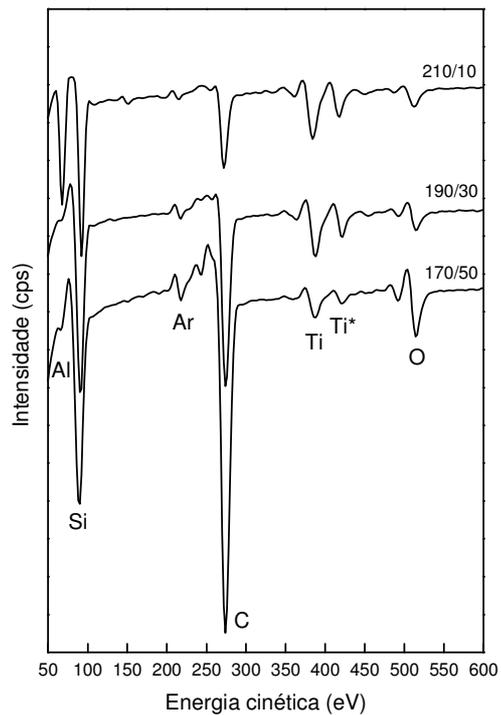
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.4 – Espectroscopia Auger: filmes depositados em Ar/CH₄ com fluxo de 190/30 sccm (a), e em potencial de -300V (b); filmes depositados em (Ar + 1%SiH₄)/CH₄ com fluxo de 190/30 sccm (c), e em potencial de -300V (d). Ti* é o pico-referência do titânio para cálculos de concentração.

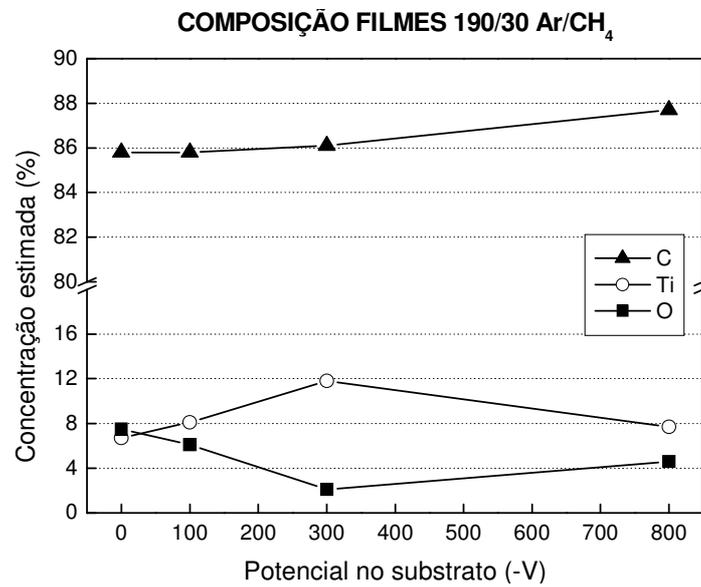
A partir da espectroscopia Auger foram estimadas as composições químicas dos filmes de carbono amorfo, apesar do hidrogênio não ser detectado por esta técnica. A avaliação do comportamento (ou variação) das concentrações dos elementos em função dos fluxos dos gases e potencial aplicado ao substrato foi obtida a partir dos espectros. Para efeito de cálculo, a presença de Ar foi desprezada. Os cálculos aplicados para estimativa da composição química consideram basicamente as amplitudes relativas dos picos em estudo e os coeficientes de sensibilidade para medidas realizadas com feixe de elétrons de 3 keV de energia [DAVIS *et al.*, 1976].

As Figuras 4.5 e 4.6 mostram os resultados obtidos para as composições químicas dos filmes depositados em Ar/CH₄ e (Ar + 1% SiH₄)/CH₄, respectivamente. Conforme a Figura 4.5a, a quantidade percentual de carbono presente no filme não varia com o aumento do potencial aplicado ao substrato. Por outro lado, a quantidade de Ti parece aumentar com o acréscimo do potencial aplicado, exceto para -800V. Além da redução da taxa de deposição, o aumento do potencial aplicado leva ao crescimento da quantidade do metal (do alvo) incorporado no filme [KULIKOVSKY *et al.*, 1997]. A quantidade de oxigênio mantém-se baixa. Para um mesmo potencial o aumento do fluxo de Ar diminui a quantidade de carbono e aumenta a presença de Ti no filme, como mostrado na Figura 4.5b. Evidentemente o aumento do fluxo de argônio aumenta o desgaste no alvo de Ti, promovendo maior disponibilidade de Ti⁴⁺ no plasma, ao passo que a quantidade de carbono oriundo do CH₄ diminui.

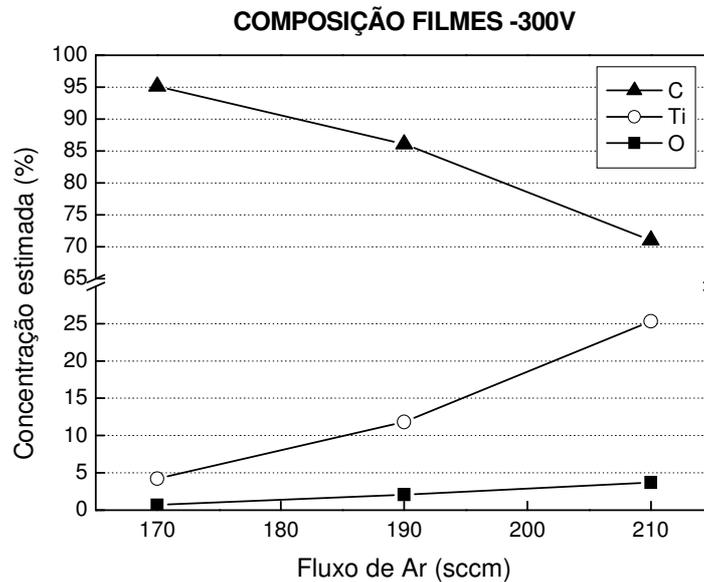
Quando adicionado SiH₄ ao gás Ar, o comportamento da composição não se alterou com o incremento do potencial aplicado ao substrato (Figura 4.6a). Isto parece contrariar o efeito do potencial aplicado em relação à deposição do Ti no filme, como verificado para o caso da Figura 4.5a e também reportado na literatura [KULIKOVSKY *et al.*, 1997]. A quantidade estimada de carbono ficou em torno de 50%, de silício em 30%, de titânio em 15% e oxigênio abaixo de 8%.

Uma variação das quantidades de C, Si e Ti são observadas para filmes produzidos em -300V com diferentes fluxos de gás, conforme mostra a Figura 4.6b. Novamente o acréscimo do fluxo de Ar + 1%SiH₄ diminuiu a quantidade de C e aumentou Si e Ti presentes no filme. Com o fluxo de CH₄ de 10 sccm a quantidade de

Si é maior que C, característica contrária observada nos demais filmes. A quantidade de oxigênio ficou por volta de 5%.

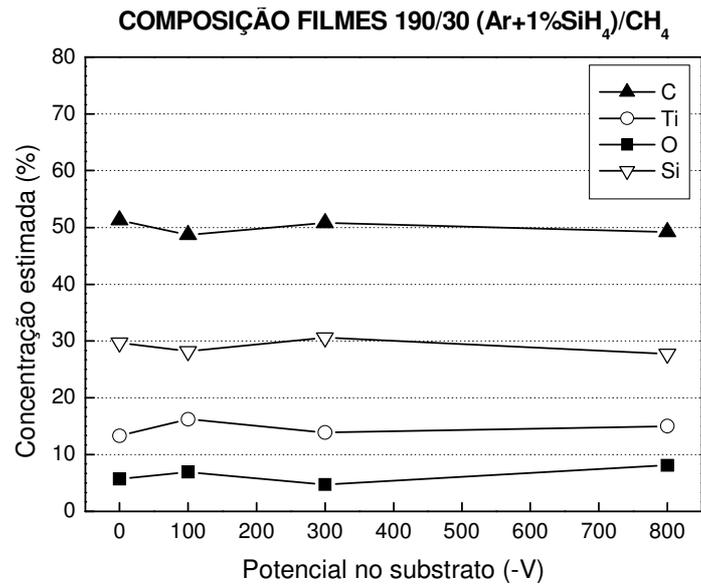


(a)

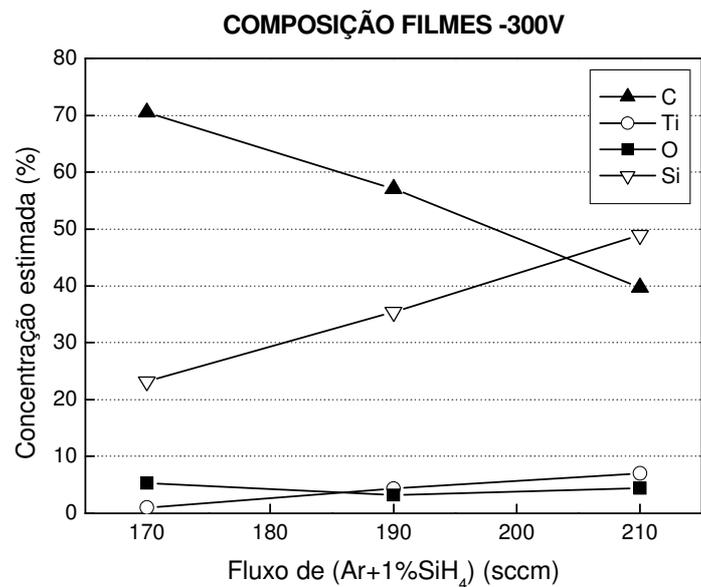


(b)

Figura 4.5 – Composições químicas dos filmes determinadas a partir da espectroscopia Auger. Filmes depositados em Ar/CH₄ (a) fluxo do gás de 190/30 sccm sob diferentes potenciais aplicados ao substrato; (b) potencial constante de -300V em diferentes fluxos de gás.



(a)



(b)

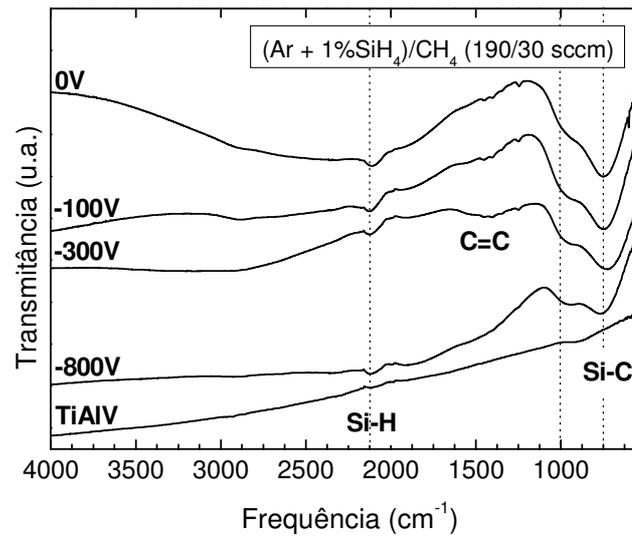
Figura 4.6 – Composições químicas dos filmes determinadas a partir da espectroscopia Auger. Filmes depositados em (Ar +1% SiH₄)/CH₄ (a) fluxo do gás de 190/30 sccm sob diferentes potenciais aplicados ao substrato; (b) potencial constante de -300V em diferentes fluxos de gás.

Comparando as Figuras 4.5b e 4.6b notamos que o Si inibiu fortemente a incorporação de Ti, bem como a quantidade do próprio carbono nos filmes. Por outro lado, o silício aumentou a taxa de deposição em relação aos filmes dopados somente

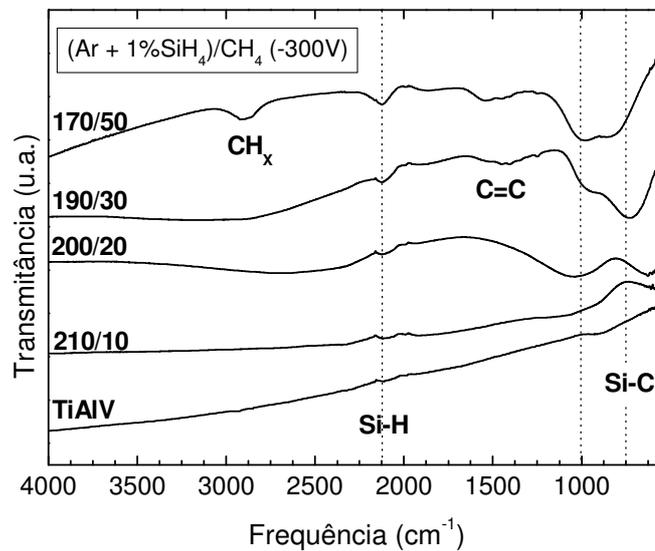
com Ti (Figura 4.2b). Este efeito do Si sobre a taxa de deposição de filmes de carbono amorfo parece concordar com outros trabalhos [DAMASCENO *et al.*, 2000], embora as técnicas de deposição empregadas sejam diferentes.

A Figura 4.7 mostra os resultados obtidos por espectroscopia de infravermelho operado no modo de reflexão total atenuada para os filmes de carbono dopados com Ti + Si.

Pela espectroscopia de infravermelho foram detectados os tipos de ligações químicas nos filmes, como aquelas que envolvem o hidrogênio. Algumas regiões dos espectros já são conhecidas na literatura [DELPLANCKE *et al.*, 1991; KULIKOVSKY *et al.*, 1997; EVANS *et al.*, 2002; SWAIN, 2006]. Conforme visto na Figura 4.7, as ligações observadas são: Si-C ($\sim 780\text{ cm}^{-1}$), C = C ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$), Si-H ($\sim 2160\text{ cm}^{-1}$) e CH ($2800 - 3000\text{ cm}^{-1}$). A banda na região de 1000 cm^{-1} está relacionada às ligações, Si - CH_x ou Si - CH₂ - Si [KIM & LEE, 1996; CHOI *et al.*, 1998; VARMA *et al.*, 1999; SWAIN, 2006]. Estudos realizados com silicatos mostram que a região entre $900 - 1300\text{ cm}^{-1}$ é associada a Si - OH e Si - O - Si [AGUIAR *et al.*, 2009]. Outro trabalho afirma que, para filmes de DLC dopados com SiO_x, a banda em $1080 - 1100\text{ cm}^{-1}$ representa as ligações Si - O - Si [RANDENIYA *et al.*, 2009]. Para os filmes de carbono amorfo preparados com fluxo de (Ar + 1%SiH₄)/CH₄ em 190/30 sccm, Figura 4.7a, a banda relacionada à Si-C parece diminuir quando o potencial aplicado ao substrato aumenta até -800V, embora a concentração de Si seja mantida em $\sim 30\%$ para todos os potenciais (Figura 4.6a). Adicionalmente, a banda de infravermelho localizada em 1000 cm^{-1} evidencia-se com o aumento do potencial. Este efeito pode sugerir que ocorra a preferência da reação Si - O em relação à Si - C com a elevação do potencial aplicado ao substrato. Por outro lado, o pico referente à ligação Si - H (2160 cm^{-1}) não foi significativamente alterado com a mudança do potencial aplicado ao substrato. A curva para o espectro do substrato de Ti6Al4V apresenta uma sutil banda exatamente na região referenciada como ligações Si - H nos filmes de carbono. Isto é devido, provavelmente, à interferência do ar atmosférico nas medidas. Com isso, ocorre uma sobreposição destas bandas nos espectros dos filmes de carbono, mas não inviabiliza os resultados discutidos para as ligações Si - H.



(a)



(b)

Figura 4.7 – Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) no modo Reflexão Total Atenuada (ATR) dos filmes de carbono depositados em (Ar + 1%SiH₄)/CH₄ (a) fluxo do gás de 190/30 sccm sob diferentes potenciais aplicados ao substrato; (b) potencial constante de -300V em diferentes fluxos de gás.

Quando são comparados os resultados obtidos para os filmes preparados em -300V com diferentes fluxos das misturas gasosas, diferentes bandas de infravermelho também são notadas nos espectros (Figura 4.7b). Os espectros dos filmes preparados

com fluxos de 200/20 sccm e 210/10 sccm apresentam uma forma muito diferente dos demais filmes analisados. Isto pode estar relacionado a algum efeito de interferência nas medidas.

Nos filmes depositados com maiores fluxos de CH₄ (170/50 e 190/30 sccm) são observadas algumas características semelhantes às aquelas apresentadas na Figura 4.7a. Na Figura 4.7b, a banda do infravermelho da ligação Si – C aumenta quando o fluxo da mistura gasosa Ar + 1%SiH₄ é aumentado de 170 para 190 sccm. Ao contrário, o aumento deste fluxo gasoso provocou a diminuição das bandas em 1000 cm⁻¹ e 2160 cm⁻¹. O aumento da banda de Si – O – Si acompanhado pela redução da banda de Si – C foi novamente observado, como na Figura 4.7a. A banda de ligações do tipo C = C (~1500 cm⁻¹) aparece sutilmente nos filmes com maiores fluxos de CH₄ na Figura 4.7. Além disso, o filme produzido com fluxo de 170/50 sccm possui ligações do tipo CH_x (2800 – 3000 cm⁻¹) em sua matriz de carbono amorfo. A presença desta banda em 2800 cm⁻¹ e os efeitos de diminuição das bandas em 1000 cm⁻¹ e 2160 cm⁻¹ sugerem, indiretamente, que o filme preparado em 170/50 sccm é mais hidrogenado. A partir dos resultados de espectroscopia de infravermelho para os filmes dopados com Si e Ti parece que, a hidrogenação dos filmes foi influenciada pelo fluxo de metano na mistura gasosa. De fato, o aumento do fluxo de CH₄ provém maior quantidade de hidrogênio disponível para ionização no plasma e posterior deposição.

Para os filmes depositados sem silício (Ar/CH₄) a espectroscopia de infravermelho utilizada não foi capaz de detectar as bandas relativas às ligações entre C – H e C – C, exceto para o filme preparado com fluxo de 170/50 sccm (Figura 4.8). As diferentes estruturas dos filmes e, provavelmente, baixa concentração de hidrogênio podem ter sido responsáveis pelos diferentes espectros obtidos. A literatura mostra que filmes com maiores quantidades de TiC na matriz de carbono amorfo apresentaram baixa transmissão em infravermelho, possivelmente influenciado pelas mudanças na estrutura interna dos filmes devido ao bombardeamento de íons [KULIKOVSKY *et al.*, 1997].

Para o filme depositado em 170/50 sccm (Ar/CH₄), as bandas relacionadas à CH_x (~2900 cm⁻¹) e C = C (~1450 cm⁻¹) são evidenciadas. Comparando com o espectro

do substrato de Ti6Al4V, notamos o efeito anteriormente mencionado para a banda de infravermelho na região de 2160 cm^{-1} .

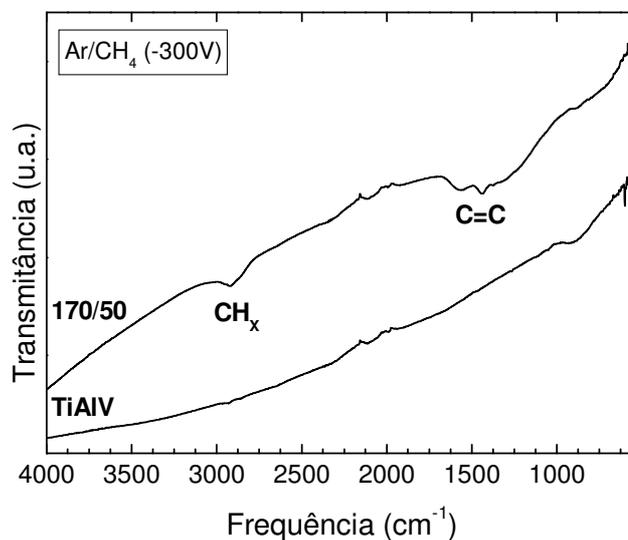
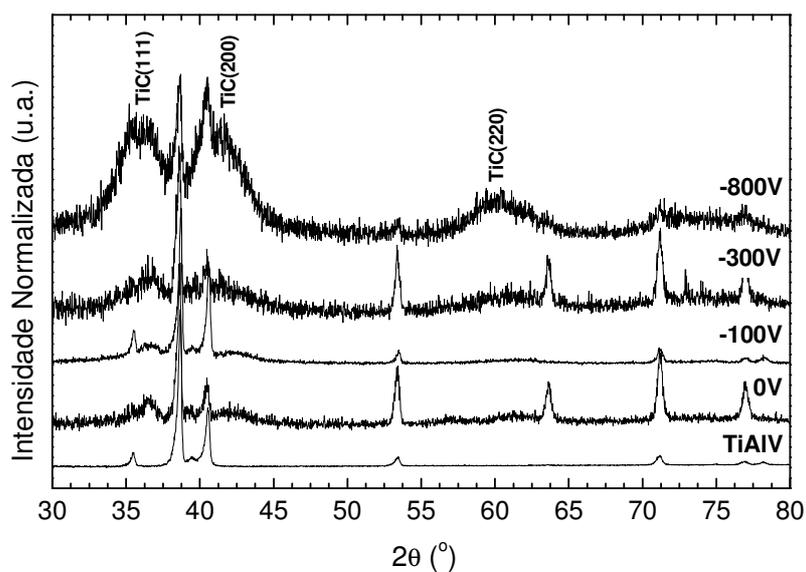


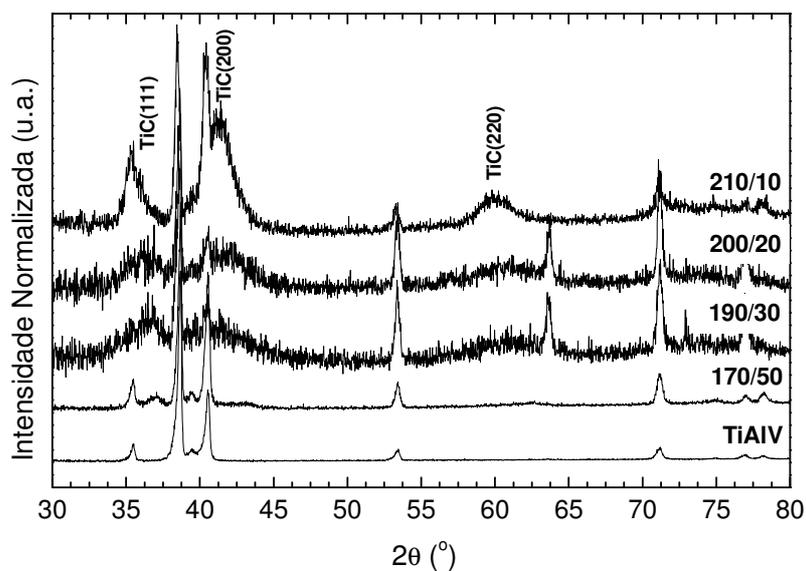
Figura 4.8 – Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) no modo Reflexão Total Atenuada (ATR) do filme de carbono depositado em Ar/CH₄ (170/50 sccm) e potencial -300V.

Os difratogramas de raios-X obtidos com ângulo rasante de 1° para os filmes depositados em Ar/CH₄ estão mostrados na Figura 4.9. Além dos picos relacionados ao substrato Ti6Al4V, para potenciais mais elevados observa-se a presença de TiC nos espectros da Figura 4.9. Os filmes depositados em -300V e -800V possuem cristais de TiC na matriz de carbono amorfo (Figura 4.9a). A presença das diferentes orientações cristalográficas TiC (111) em $35,9^\circ$, TiC (200) em $41,7^\circ$ e TiC (220) em $60,4^\circ$, mostra a formação de TiC com estrutura policristalina.

Os cristais de TiC possuem tamanhos nanométricos, os quais foram estimados pela equação de Scherrer (Eq. 3.2). Para o filme depositado em -300V da Figura 4.9a, os nano-cristais de TiC com orientação cristalográfica (111) possuem tamanhos em torno de 5,5 nm, TiC (200) com tamanho $\sim 3,0$ nm e TiC (220) com cristais de aproximadamente 2,6 nm. Já para o filme depositado em -800V, os tamanhos dos nano-cristais de TiC estimados são os seguintes: TiC (111) em torno de 4,5 nm, TiC (200) de 2,7 nm e TiC (220) com tamanho $\sim 1,9$ nm.



(a)



(b)

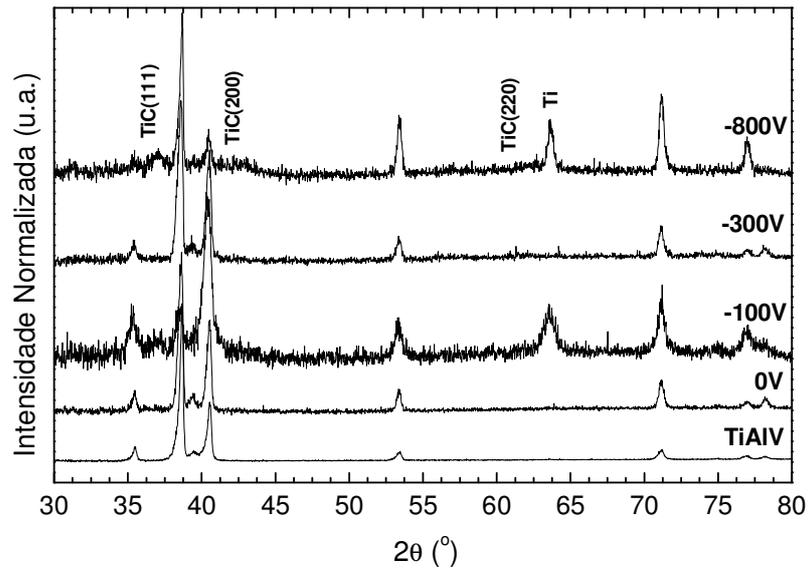
Figura 4.9 – Difratomia de raios-X dos filmes de carbono depositados em Ar/CH₄ (a) fluxo do gás de 190/30 sccm sob diferentes potenciais aplicados ao substrato; (b) potencial constante de -300V em diferentes fluxos de gás.

O aumento da intensidade de um pico está relacionado ao aumento da quantidade de fase cristalina no material. Para os filmes preparados com fluxos de 190/30 sccm, é claramente notado que a intensidade dos picos aumenta com o

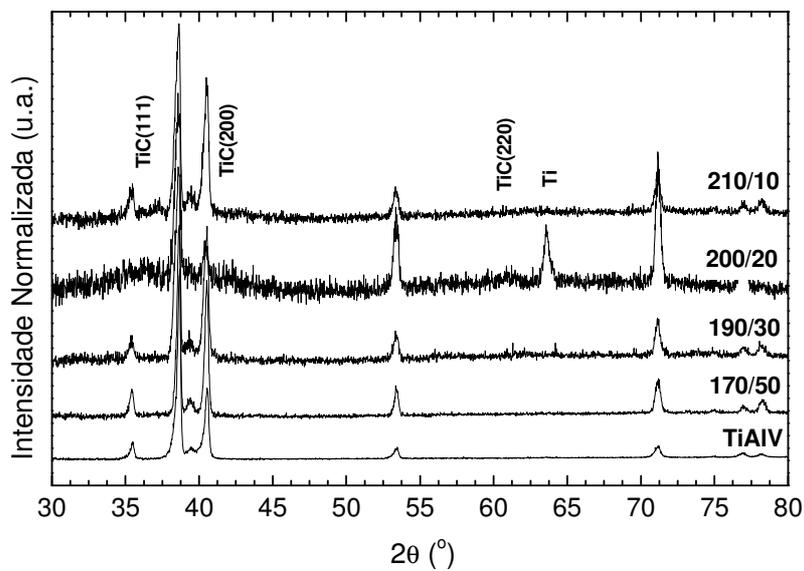
incremento do potencial aplicado até -800V. Na Figura 4.5a a quantidade de Ti aumenta com o potencial (exceto em -800V), possivelmente responsável pela maior cristalização do TiC, embora a quantidade de C não altere entre os diferentes potenciais. De fato, os tamanhos dos nano-cristais de TiC (111), (200) e (220) parecem aumentar com o aumento da concentração de Ti no filme comparando os filmes preparados em -300V e -800V da Figura 4.9a. Este efeito do aumento do tamanho dos cristais de TiC com o incremento da concentração de Ti em filmes de carbono amorfo corrobora resultados publicados anteriormente [ZHANG *et al.*, 2005].

O crescimento de nano-cristais de TiC também foram observados por difratometria de raios-X para os filmes depositados em diferentes fluxos de Ar/CH₄ e potencial constante de -300V (Figura 4.9b). Para o filme depositado fluxo de 210/10 sccm (Ar/CH₄), os nano-cristais de TiC (111) apresentam tamanhos em torno de 6,2 nm, TiC (200) com ~ 4,5 nm e TiC (220) com tamanhos de 3,8 nm, desconsiderando os efeitos de alargamento. É observado também que o decréscimo do fluxo de CH₄ aumenta a intensidade dos picos de TiC, ou seja, aumenta a quantidade de TiC na fase cristalina disperso na matriz de carbono amorfo. Os resultados obtidos por espectroscopia Auger mostram exatamente que o aumento do fluxo de Ar aumenta a quantidade de Ti e diminui a quantidade de C presentes nos filmes (Figura 4.5b). Novamente, pela comparação entre os filmes preparados com fluxos de Ar/CH₄ de 190/30 e 210/10 sccm, o aumento da concentração de Ti promoveu o crescimento dos cristais de TiC imersos na matriz amorfa de carbono. Estes resultados estão em concordância com a literatura para filmes TiC/a-C:H preparados por *magnetron sputtering* [ZHANG *et al.*, 2005; LEWIN *et al.*, 2006].

A Figura 4.10 mostra os difratogramas de raios-X para os filmes de carbono amorfo preparados em (Ar + 1%SiH₄)/CH₄. Ao contrário dos resultados discutidos anteriormente para filmes depositados em Ar/CH₄, a adição de SiH₄ ao Ar inibiu a formação de cristais de TiC. Mesmo o decréscimo da razão C/Ti com o aumento do fluxo de Ar + 1%SiH₄ mostrado na Figura 4.6b, não foi capaz de promover a formação de TiC cristalino na matriz de carbono amorfo.



(a)



(b)

Figura 4.10 – Difratometria de raios-X dos filmes de carbono depositados em (Ar + 1%SiH₄)/CH₄ (a) fluxo do gás de 190/30 sccm sob diferentes potenciais aplicados ao substrato; (b) potencial constante de -300V em diferentes fluxos de gás.

Os difratogramas também não apresentaram os picos de Ti_xSi_x e TiSi_xC_x cristalinos, como reportados na literatura em filmes depositados por *magnetron sputtering* [LOPES *et al.*, 2007]. Entretanto, a matriz de carbono pode ainda conter Ti_xSi_x, TiSi_xC_x e/ou TiC em fase amorfa, bem como SiC_x conforme sugere a Figura 4.7.

Aliás, para as maiores concentrações de Si, o filme poderia ser composto por uma matriz de SiC_x amorfo dopado com Ti. Num estudo do sistema Ti-Si, concentrações de Si maiores que 12% formaram filmes amorfos [AIHARA *et al.*, 2000], enquanto que outro trabalho mostra a formação de nano-cristais de TiC imersos numa matriz de SiC_x amorfo em filmes depositados por *magnetron sputtering* sobre substratos aquecidos [RESTER *et al.*, 2006].

A espectroscopia micro-Raman foi realizada em algumas amostras previamente selecionadas. Aplicando a função gaussiana, a maior parte dos espectros foram melhores ajustados com curvas resultantes da soma de 3 outras curvas, como mostra a Figura 4.11. Os espectros apresentaram 3 picos, a saber: E ($\sim 1150 \text{ cm}^{-1}$), D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) e G ($\sim 1540 \text{ cm}^{-1}$).

No entanto, o pico denominado E não surge em medidas efetuadas com radiação na faixa do visível. De acordo com a literatura [GILKES *et al.*, 1997; FERRARI & ROBERTSON, 2001; FERRARI, 2008] o pico na região de 1100 cm^{-1} aparece quando as medidas são realizadas com excitações na faixa do ultravioleta devido às vibrações C – C sp^3 [GILKES *et al.*, 1997]. Mas os espectros para filmes preparados em Ar/ CH_4 (Figura 4.11) apresentaram os picos E's bem sutis ou pouco definidos em alguns casos na região entre 1120 e 1180 cm^{-1} . Estes achados parecem concordar com outros resultados reportados na literatura [ZEHNDER *et al.*, 2004]. Estes autores produziram filmes de a-C:H com nano-cristais de TiC na matriz amorfa, e apresentaram espectros de espectroscopia micro-Raman (laser He-Ne, $\lambda = 632,8 \text{ nm}$) ajustados como a soma de 4 curvas gaussianas. O pico na região de 1130 cm^{-1} foi atribuído aos carbonos com hibridização sp^3 [ZEHNDER *et al.*, 2004]. Além disso, dois picos posicionados em 265 e 420 cm^{-1} são identificados como TiC [VITU *et al.*, 2008; POLCAR *et al.*, 2009], mas os espectros obtidos e mostrados na Figura 4.11 não abrangeram esta faixa da espectroscopia micro-Raman.

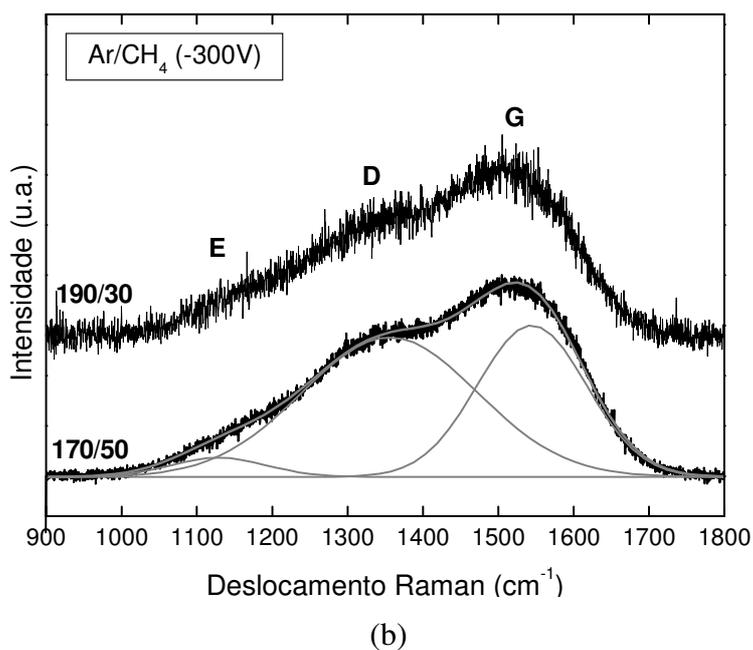
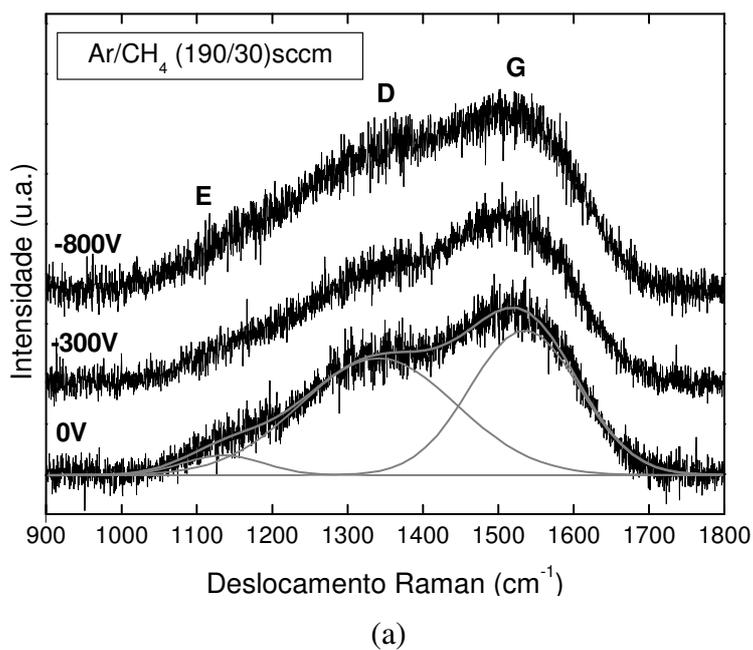


Figura 4.11 – Espectroscopia micro-Raman dos filmes de carbono depositados em Ar/CH₄ (a) fluxo do gás de 190/30 sccm sob diferentes potenciais aplicados ao substrato; (b) potencial constante de -300V em diferentes fluxos de gás. Espectros excitados por laser He-Ne ($\lambda = 632\text{nm}$).

Alguns espectros também foram ajustados somente com 2 curvas gaussianas, como normalmente encontrado na literatura para filmes a-C:H [YOSHIKAWA *et al.*,

1988; TAMOR & VASSELL, 1994; IRMER & DORNER-REISEL, 2005; FERRARI, 2008], mas as posições e intensidades dos picos D e G sofreram apenas pequenas modificações em relação ao ajuste anterior (com 3 picos), não influenciando as discussões gerais destes resultados. Por outro lado, no caso do filme preparado em -800V (Figura 4.11a), não foi possível realizar um melhor ajuste como a soma de 2 curvas gaussianas.

A região entre 1200 e 1400 cm^{-1} nos espectros apresenta o pico D, o qual é característico de ligações C sp^2 desordenadas. O pico posicionado mais à direita, com maior deslocamento Raman, refere-se ao carbono grafítico (pico G) e ligações sp^2 ordenadas [TAMOR & VASSELL, 1994; IRMER & DORNER-REISEL, 2005; FERRARI, 2008]. Na Tabela 4.2 estão mostradas as posições e intensidades dos picos (E, D e G), bem como as razões I_D/I_G para alguns filmes preparados na mistura gasosa Ar/CH₄.

Tabela 4.2 – Posições e intensidades dos picos (E, D e G) e razão I_D/I_G obtidos pela espectroscopia micro-Raman para filmes de carbono amorfo dopados com Ti.

Filme		Pico E	Pico D		Pico G		I_D/I_G
Fluxo Ar/CH ₄ (sccm)	Potencial no substrato (V)	Posição (cm^{-1})	Intensidade (u.a.)	Posição (cm^{-1})	Intensidade (u.a.)	Posição (cm^{-1})	
170/50	-300	1128	0,719	1357	0,765	1545	0,939
	0	1135	0,699	1342	0,856	1535	0,816
190/30	-300	1140	0,668	1349	0,794	1533	0,841
	-800	1183	0,783	1378	0,726	1546	1,078

Com o aumento do potencial aplicado e do fluxo de Ar, o pico denominado E desloca-se em direção aos maiores valores do deslocamento Raman. O aumento do potencial aplicado também parece deslocar as posições dos picos D e G para direita dos espectros, conforme descreve a literatura [TAMOR *et al.*, 1989; TAMOR & VASSELL, 1994; OGWU *et al.*, 1999], exceto para -300V. Para o potencial de -300V o acréscimo do fluxo de Ar provocou o deslocamento dos picos D e G para menores valores do deslocamento Raman.

O aumento da razão I_D/I_G indica que o filme de carbono é mais amorfo, isto é, a matriz de carbono torna-se mais desordenada. Neste caso, podemos atribuir indiretamente um acréscimo de ligações sp^3 no material. A partir dos dados apresentados na Tabela 4.2, verificamos que a razão I_D/I_G cresce com o aumento do potencial aplicado ao substrato, estando em concordância com a literatura [TAMOR *et al.*, 1989; OGWU *et al.*, 1999]. Por outro lado, o aumento do fluxo de CH_4 no gás também aumentou a razão I_D/I_G para o potencial de -300V. Isto poderia ser explicado pelo aumento da cristalização de TiC (Figura 4.9b) e que a incorporação de grãos de TiC na matriz de carbono amorfo promove o aumento da quantidade de C sp^2 nos filmes [VOEVODIN *et al.*, 1997a]. Em filmes a-C:H depositados por CVD, o acréscimo da quantidade de H está correlacionada com o aumento da quantidade de C sp^3 . O hidrogênio satura as ligações C=C, convertendo sítios C sp^2 em sítios =CH₂ e ≡CH sp^3 , ao invés de aumentar o número de ligações C-C, como ocorre quando a-C sp^2 torna-se tetraédrico (ta-C) [ROBERTSON, 2002]. Os sítios sp^2 nestes materiais são ainda predominantemente organizados em anéis aromáticos [ROBERTSON, 2002].

Para os filmes preparados em (Ar + 1%SiH₄)/CH₄ a espectroscopia micro-Raman foi efetuada nas mesmas condições dos filmes preparados em Ar/CH₄, isto é, número de acumulações dos espectros, potência do laser e tempo de exposição. No entanto, os espectros obtidos apresentaram maior nível de ruídos. Estes efeitos impossibilitaram a verificação da existência de um terceiro pico (pico E) como nos casos anteriores, ou seja, os ajustes foram realizados como a soma de apenas duas curvas gaussianas, as quais representam os picos D e G. A Tabela 4.3 apresenta os resultados obtidos a partir das deconvoluções dos espectros de micro-Raman para filmes dopados com Si e Ti.

Tabela 4.3 – Resultados de espectroscopia micro-Raman para filmes de carbono amorfo depositados em (Ar + 1%SiH₄)/CH₄.

Filme		Pico E	Pico D		Pico G		I _D /I _G
Fluxo M/CH ₄ (sccm)	Potencial no substrato (V)	Posição (cm ⁻¹)	Intensidade (u.a.)	Posição (cm ⁻¹)	Intensidade (u.a.)	Posição (cm ⁻¹)	
170/50	-300	1151	0,324	1294	0,987	1461	0,329
	0		0,417	1318	0,966	1463	0,432
190/30	-300		0,326	1335	0,979	1468	0,333
	-800		0,395	1358	0,850	1475	0,465

M = (Ar + 1%SiH₄).

Similar aos resultados dos filmes sem Si, o aumento do potencial aplicado ao substrato provocou o deslocamento dos picos D e G em direção aos maiores valores do deslocamento Raman. Para o mesmo potencial de -300V, o aumento do fluxo de CH₄ também deslocou as posições dos picos D e G para menores valores de deslocamento Raman.

A razão I_D/I_G também cresceu com o aumento do potencial aplicado, exceto para -300V. Ao contrário do efeito observado acima, o aumento do fluxo de CH₄ diminuiu a razão I_D/I_G para o potencial de -300V. De acordo com a Figura 4.6b, a quantidade de Si incorporado no filme aumenta com o fluxo de Ar + 1%SiH₄, o que poderia explicar o efeito da diminuição da razão I_D/I_G. Uma vez que o filme preparado com fluxos de 190/30 sccm possui mais Si incorporado em sua matriz, a taxa de formação das ligações de carbono sp² é diminuída.

Comparando os valores das razões I_D/I_G apresentadas nas Tabelas 4.2 e 4.3, com a adição de Si ao filme de a-C:H os picos D diminuíram de intensidade em relação aos respectivos picos G. De fato, o aumento da concentração de Si nestes filmes produz este efeito, sugerindo que o silício tende a estabilizar a estrutura tipo diamante em filmes preparados por PECVD [BAIA NETO *et al.*, 1997].

A variação da razão I_D/I_G também está relacionada à dureza do material. Com maior quantidade de ligações sp³, o material possui características mais próximas ao diamante daquele material com razão I_D/I_G menor. De fato, resultados apresentados na

literatura mostram este efeito em filmes a-C:H:Si depositados sobre silício [ZHAO *et al.*, 2001]. O aumento da razão I_D/I_G também diminuiu o módulo de elástico dos filmes de DLC [ZHAO *et al.*, 2001].

A dureza, módulo elástico e coeficiente de atrito de filmes finos são importantes propriedades mecânicas que estão relacionadas ao estudo de atrito, lubrificação e desgaste dos materiais. Estas propriedades foram medidas por indentação instrumentada em escala nanométrica com força normal máxima aplicada de $5000\mu\text{N}$. Em geral, a profundidade de contato foi 80 – 100 nm para os filmes de carbono amorfo produzidos, conforme ilustra a Figura 4.12 para filmes preparados em Ar/CH₄ (190/30)sccm com diferentes potenciais no substrato, e filmes depositados em diferentes fluxos de (Ar + 1%SiH₄)/CH₄ com potencial de -300V sobre substratos de Ti6Al4V. Em todos os casos, nas curvas carga-descarga (como mostra a Figura 3.2) não foram observadas discontinuidades durante o carregamento. Isto indicaria que, para as forças normais aplicadas, não houve mecanismos de fraturas (*pop-in* ou *pop-up*) durante as indentações.

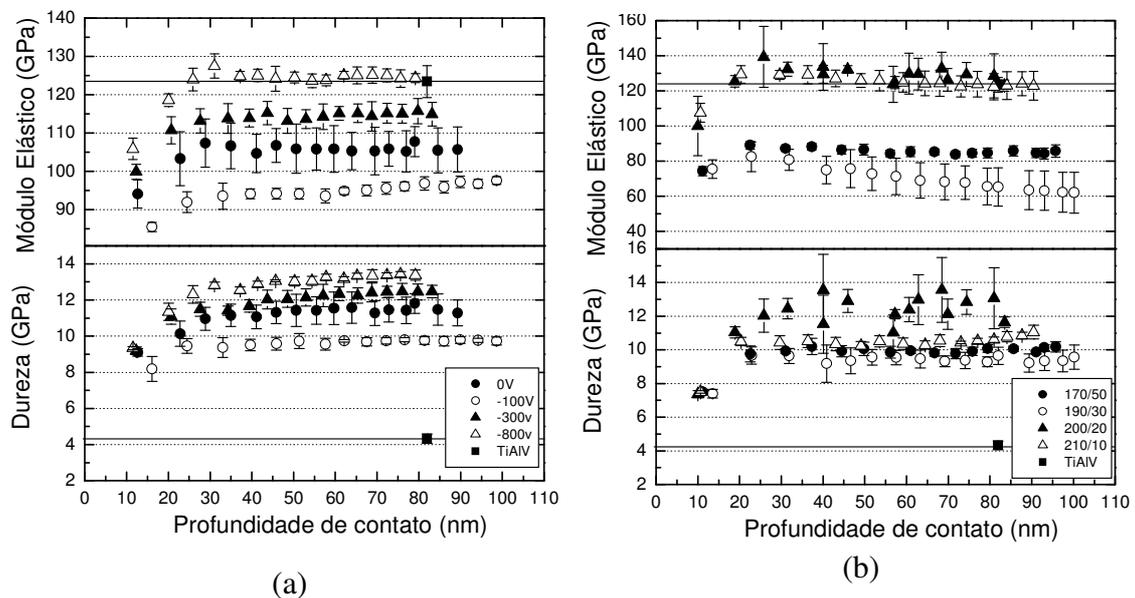


Figura 4.12 – Dureza e Módulo Elástico *versus* Profundidade de contato em filmes de carbono amorfo depositados em: (a) Ar/CH₄ (190/30 sccm) sob diferentes potenciais aplicados ao substrato; (b) (Ar + 1%SiH₄)/CH₄ (-300V) em diferentes fluxos de gás. Carga máxima aplicada $5000\mu\text{N}$, substrato Ti6Al4V.

Para a maioria dos filmes, a partir de profundidades de 20 nm, os valores da dureza tendem a estabilizar-se até atingir o valor máximo para profundidade em torno de 90 nm. Além da espessura do filme e influência do substrato, a uniformidade do filme e a rugosidade da superfície são fatores que também influenciam as medidas, representados pelas barras de erro observadas em diversas medidas. As curvas acima também possibilitam uma visão geral da variação da dureza conforme a condição de deposição do filme de carbono amorfo modificado. Os filmes de carbono amorfo produzidos são, no mínimo, duas vezes mais duros que o substrato e também podem apresentar menores módulos elásticos (Figura 4.12). As barras de erro (desvio-padrão) são relacionadas à rugosidade da superfície, uniformidade dos filmes de carbono depositados, bem como, aos erros de medição do instrumento. Superfícies mais lisas com filmes mais uniformes tendem a apresentar barras de erro menores. Os valores de dureza (~ 4 GPa) e módulo elástico (~ 120 GPa) para o substrato de Ti6Al4V polido estão de acordo com a literatura [LONG & RACK, 1998]. Para comparação dos valores de durezas obtidos foi selecionada a carga única em torno de 2500 μ N, conforme apresenta a Figura 4.13.

Para filmes produzidos em Ar/CH₄ observa-se que o aumento do fluxo de Ar (diminuição do fluxo de CH₄) tende a aumentar a dureza. Adicionalmente, a dureza também aumentou quando o potencial foi incrementado até -800V. Já para os filmes dopados com Si e Ti, a dureza não variou significativamente com as diferentes condições de deposição. Neste caso, os valores flutuaram em torno de 10 GPa para a carga de 2500 μ N. Para o caso de filmes dopados somente com Ti, a dureza mínima foi de ~9 GPa (170/50 sccm -300V e 190/30 sccm -100V) enquanto que o valor máximo atingiu ~16 GPa (210/10 sccm -300V). A profundidade de contato máxima observada ficou em torno de 70 nm, estando acima de 10% da espessura total dos filmes. No entanto, os resultados parecem não sofrer influência significativa do substrato (Ti6Al4V), como discutido posteriormente. Além disso, as medidas das espessuras apresentadas na Tabela 4.1 podem conter um erro associado devido às curvaturas dos filmes depositados. Ou seja, o degrau formado entre o filme e o substrato pode não estar bem definido.

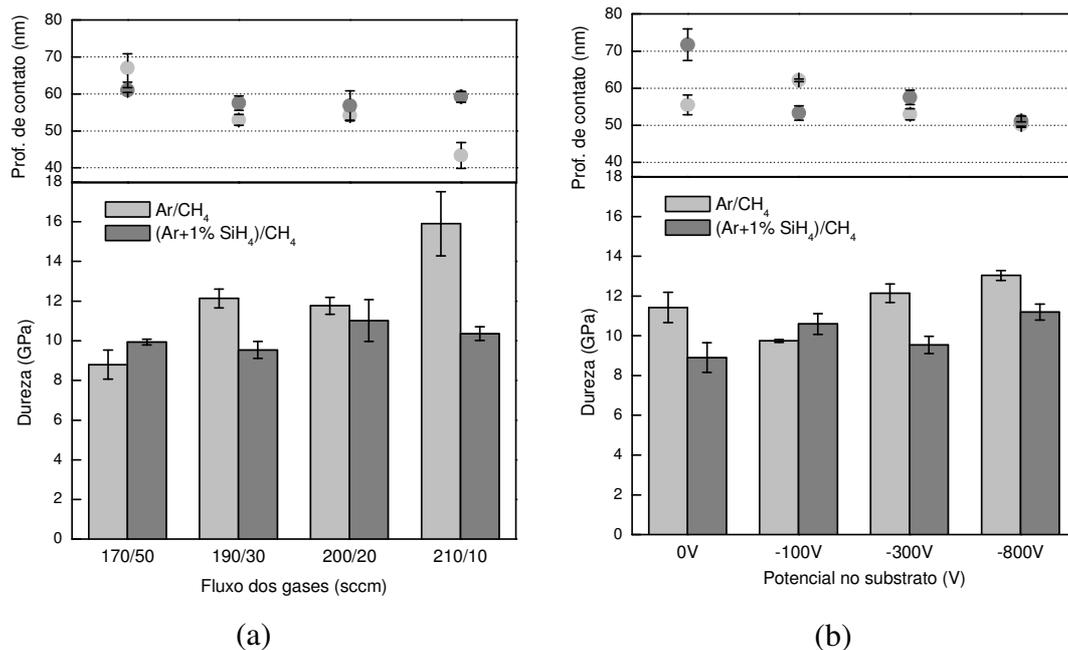


Figura 4.13 – Dureza e Profundidade de contato dos filmes de carbono amorfo depositados em Ar/CH₄ e (Ar + 1%SiH₄)/CH₄: (a) potencial -300V em diferentes fluxos de gás; (b) fluxo de 190/30 sccm em diferentes potenciais. Carga aplicada ~2500μN.

De acordo com a Tabela 4.2, o aumento do potencial aplicado ao substrato promoveu o crescimento da razão I_D/I_G obtida por espectroscopia micro-Raman. De fato, a Figura 4.13b mostra esta tendência de aumento da dureza com a razão I_D/I_G em filmes dopados somente com Ti. Além da implicação do aumento da desordem da estrutura da matriz de carbono em razões I_D/I_G maiores, podemos também atribuir o aumento da dureza devido à presença de TiC em fase nano-cristalino disperso na matriz de carbono (Figura 4.9a). Com a presença destes nano-cristais de TiC o filme torna-se um recobrimento nano-compósito, modificando as propriedades dos recobrimentos em relação àqueles sem TiC em fase cristalina.

Recentemente, a nano- e micro-estrutura de filmes TiC/a-C crescidos por *magnetron sputtering* tem sido discutida como mais um fator de influência sobre as propriedades mecânicas, em especial, a dureza [ZEHNDER & PATSCHEIDER, 2000; ZEHNDER *et al.*, 2004; MARTINEZ-MARTINEZ *et al.*, 2009]. A dureza é controlada pela nano-estrutura do filme, isto é, pelo tamanho dos cristais de TiC e o espaçamento entre eles na matriz de carbono [ZEHNDER & PATSCHEIDER, 2000; ZEHNDER *et al.*, 2004]. De acordo com MARTINEZ-MARTINEZ *et al.* (2009), conforme o teor de

carbono amorfo (a-C) do filme, a estrutura pode apresentar basicamente 4 tipos diferentes de estrutura. Para filmes de TiC policristalino (0% a-C) a estrutura é do tipo colunar, ao passo que o aumento de carbono amorfo (50 – 60%) a estrutura é formada por pilares com pequenos (~ 5nm) cristais de TiC na vizinhança da matriz. Filmes com 70 – 80% de a-C já apresentam uma estrutura mais compacta com cristais de TiC menores e mais dispersos na matriz de carbono amorfo. Já para filmes de carbono amorfo puros (sem TiC) a estrutura é compacta com maior quantidade de C sp^3 [MARTINEZ-MARTINEZ *et al.*, 2009]. Para os filmes depositados em Ar/CH₄ é interessante notar que os maiores valores de dureza foram obtidos para aqueles que apresentam os picos de difratometria de raios-X referente ao TiC mais estreitos e intensos (Figura 4.9). Isto mostra que a dureza pode estar sendo influenciada pelo grau de cristalização e quantidade de TiC no nano-compósito. Os resultados reportados por MARTINEZ-MARTINEZ *et al.* (2009) mostraram que filmes compósitos TiC/a-C com menores tamanhos de cristais de TiC, e mais distantes entre si na matriz de carbono, apresentaram menores valores de dureza.

Como os filmes de carbono depositados em (Ar +1%SiH₄)/CH₄ não apresentaram a cristalização de TiC por difratometria de raios-X (Figura 4.10), a dureza deveria estar mais relacionada aos aspectos químicos do filme, por exemplo, tipos de ligações químicas entre os diferentes elementos ligantes e concentrações destes elementos. Apesar das prováveis diferenças físico-químicas, o aumento da concentração de Si (Figura 4.6b) e formação de SiC_x (Figura 4.7) não promoveram significativa variação da dureza, como apresentada na Figura 4.13a. Os resultados da Tabela 4.3 parecem não ser coerentes com os valores de dureza obtidos (Figura 4.13). Para estes filmes não foi possível visualizar uma correlação entre medidas de espectroscopia micro-Raman (razão I_D/I_G) e dureza. Alguns fatores, como a relação entre espessura do filme e profundidade de contato, podem ter dificultado a identificação da correlação entre a razão I_D/I_G e dureza, conforme sugerido pela literatura [IRMER & DORNER-REISEL, 2005; FERRARI, 2008]. Além disso, a composição e micro-estrutura dos filmes devem ter influenciado também os valores de dureza, como mostrado por MARTINEZ-MARTINEZ e colaboradores (2009).

A Figura 4.14 compara os valores de dureza obtidos para filmes de carbono depositados a partir de $(Ar + 1\%SiH_4)/CH_4$ sobre diferentes substratos, Ti6Al4V e silício (110). De um modo geral, os filmes depositados sobre Si apresentaram valores ligeiramente inferiores daqueles depositados sobre Ti6Al4V, exceto o filme preparado com fluxo gasoso de 190/30 sccm e potencial -300V. Apesar das profundidades de contato (Figura 4.13) serem maiores que 10% da espessura total dos filmes (Tabela 4.1), os resultados da Figura 4.14 mostram pouca influência do substrato sobre as medidas da indentação instrumentada para cargas em torno de 2500 μN . Portanto, as discussões referentes à Figura 4.13 são válidas, pois as mesmas tendências do comportamento da dureza são mantidas em ambos os casos. Adicionalmente, para filmes depositados sobre Si (110) ficou evidenciado o aumento da dureza quando o potencial aplicado ao substrato foi aumentado.

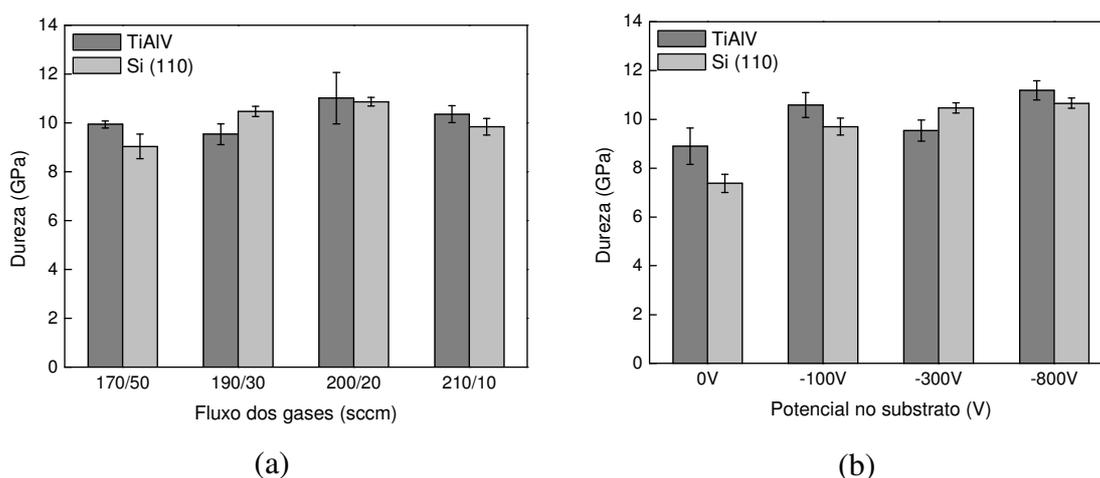


Figura 4.14 – Dureza dos filmes de carbono amorfo depositados sobre Ti6Al4V e Si (110) com $(Ar + 1\%SiH_4)/CH_4$: (a) potencial -300V em diferentes fluxos de gás; (b) fluxo de 190/30 sccm em diferentes potenciais. Carga aplicada $\sim 2500\mu N$.

Os módulos elásticos dos filmes carbono amorfo também foram obtidos por indentação instrumentada. Os mesmos parâmetros de análise da dureza foram adotados ao módulo elástico. A Figura 4.15 mostra os resultados obtidos para o módulo elástico de filmes produzidos a partir de Ar/CH_4 e $(Ar + 1\%SiH_4)/CH_4$.

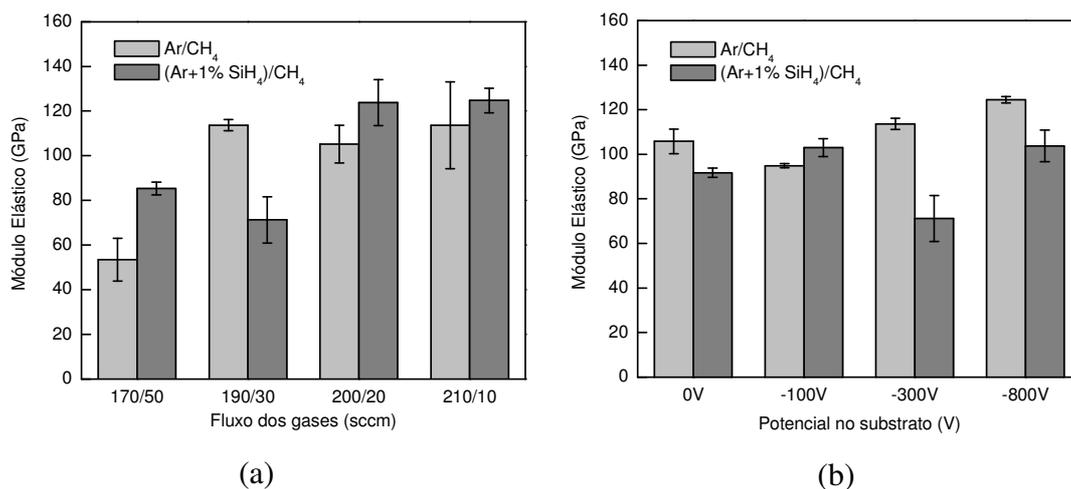


Figura 4.15 – Módulo Elástico dos filmes de carbono amorfo depositados em Ar/CH₄ e (Ar + 1%SiH₄)/CH₄: (a) potencial -300V em diferentes fluxos de gás; (b) fluxo de 190/30 sccm em diferentes potenciais. Carga aplicada ~2500μN.

Para carregamentos em torno de 2500 μN os filmes apresentaram módulo elástico mínimo de ~ 50 GPa e máximo ~ 120 GPa. Assim como para dureza, o aumento do potencial aplicado ao substrato aumentou os valores dos módulos elásticos dos filmes preparados em Ar/CH₄ (Figura 4.15b). Estes resultados não evidenciam claramente a correlação entre módulo elástico e parâmetros de deposição aplicados. As propriedades de dureza e módulo elástico obtidos podem estar sob influência do conteúdo de H nos filmes, presença de nano-cristais de TiC na matriz de carbono amorfo e micro-estrutura dos filmes. Estes fatores devem atuar sinergicamente, dificultando a identificação da contribuição de cada um sobre as medidas realizadas por indentação instrumentada. A literatura apresenta valores de módulo elástico para filmes de carbono amorfo em até 200 GPa sobre substratos de Si [ZHAO *et al.*, 2001; GARRELIE *et al.*, 2003] e metálicos [HUANG *et al.*, 2004a]. Outros trabalhos reportam resultados com valores de até 500 GPa para filmes de carbono amorfo depositados sobre diferentes substratos metálicos [XU & ROWCLIFFE, 2002; POLIAKOV *et al.*, 2004; ZHANG & HUAN, 2005].

A partir dos resultados de indentação instrumentada também foi possível determinar a recuperação elástica (RE) do filme após a indentação. De acordo com a definição de RE, maiores valores de RE estão associados à maior elasticidade dos materiais testados. A Figura 4.16 mostra os resultados obtidos para recuperação elástica

dos filmes preparados em Ar/CH₄ e (Ar + 1% SiH₄)/CH₄ para diversas profundidades de contato (e cargas). Mesmo para profundidades de contato (h_c) maiores, teoricamente sob maior influência do substrato, os filmes apresentaram excelentes valores para RE (acima de 60%). Para o mesmo potencial de -300V, o aumento do fluxo de Ar diminuiu a recuperação elástica dos filmes (Figuras 4.16b, d). Para profundidades de contato em torno de 40 nm, os valores de recuperação elástica (~ 80%) concordam com outros trabalhos [CHOWDHURY *et al.*, 2004]. Outros trabalhos sugerem que um bom valor para recuperação elástica seria em torno de 60% [VOEVODIN *et al.*, 1997b; VOEVODIN & ZABINSKI, 1998].

Existem evidências que o módulo elástico pode exercer uma importante influência sobre o processo de desgaste, em particular, a tenacidade, a qual está relacionada à razão entre dureza (H) e módulo elástico (E) [MARTINEZ-MARTINEZ *et al.*, 2009]. A tenacidade, compreendida como a energia absorvida pelo material nos regimes elástico e plástico, pode ser um parâmetro mais útil para análise da resistência ao desgaste do que apenas a dureza do material [LEYLAND & MATTHEWS, 2000]. Também é evidente que a razão H/E descrita em termos de ‘índice de plasticidade’ são amplamente citados como importantes parâmetros na determinação no comportamento elástico de superfícies em contato, o qual é importante à resistência ao desgaste [HALLING & NURI, 1985].

Os filmes de carbono amorfo apresentaram valores entre 0,07 e 0,18 para a razão H/E, conforme mostra a Figura 4.16. Este parâmetro parece não depender dos potenciais aplicados ao substrato nem dos fluxos de gás empregados, uma vez que não foi encontrada uma correlação direta entre E e os parâmetros de deposição (Figura 4.15). Alguns trabalhos também obtiveram valores para H/E até 0,14 para diferentes filmes de carbono amorfo produzidos por *magnetron sputtering* [CHOWDHURY *et al.*, 2004; MARTINEZ-MARTINEZ *et al.*, 2009].

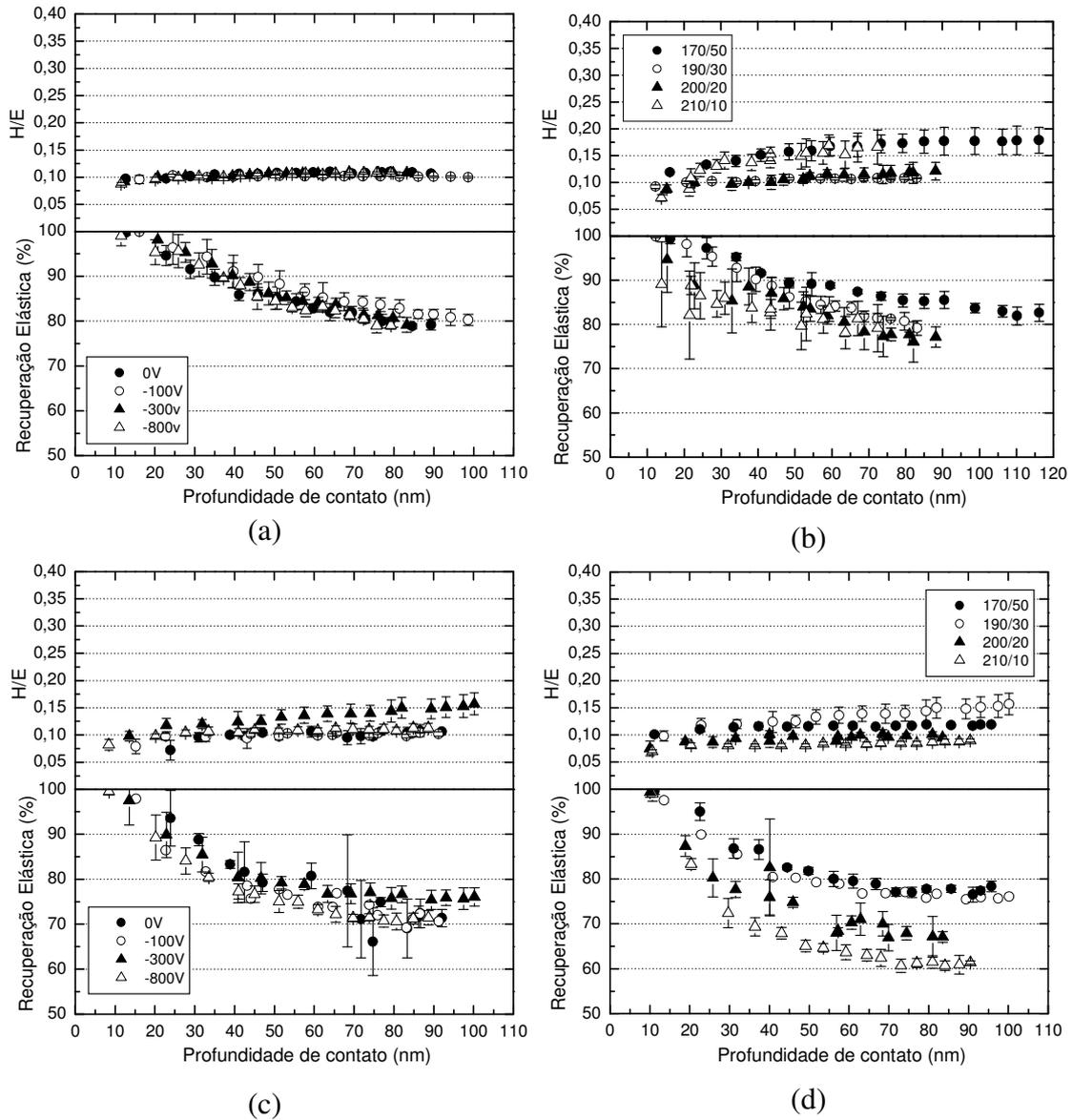


Figura 4.16 – Recuperação Elástica e razão H/E *versus* Profundidade de contato em filmes de carbono amorfo depositados em: Ar/CH₄ (a) fluxo 190/30 sccm sob diferentes potenciais aplicados e (b) potencial de -300V em diferentes fluxos de gás; (Ar + 1%SiH₄)/CH₄ (c) fluxo 190/30 sccm sob diferentes potenciais aplicados e (d) potencial de -300V em diferentes fluxos de gás. Carga máxima aplicada 5000 μ N.

Os coeficientes de atrito dinâmico dos filmes de carbono amorfo foram obtidos por ensaios de resistência ao risco em escala nanométrica. Esta propriedade é dependente dos pares ensaiados (filme-ponta de diamante), aspereza das superfícies em contato, espessura do filme e condições de lubrificação do meio. É também um parâmetro utilizado nas ciências e engenharia de filmes e recobrimentos. A Figura 4.17

mostra o comportamento do coeficiente de atrito e perfil da superfície antes, durante e após o ensaio em função do comprimento do risco e força normal aplicada sobre o filme preparado em (Ar + SiH₄)/CH₄ (190/30) sccm (-300V).

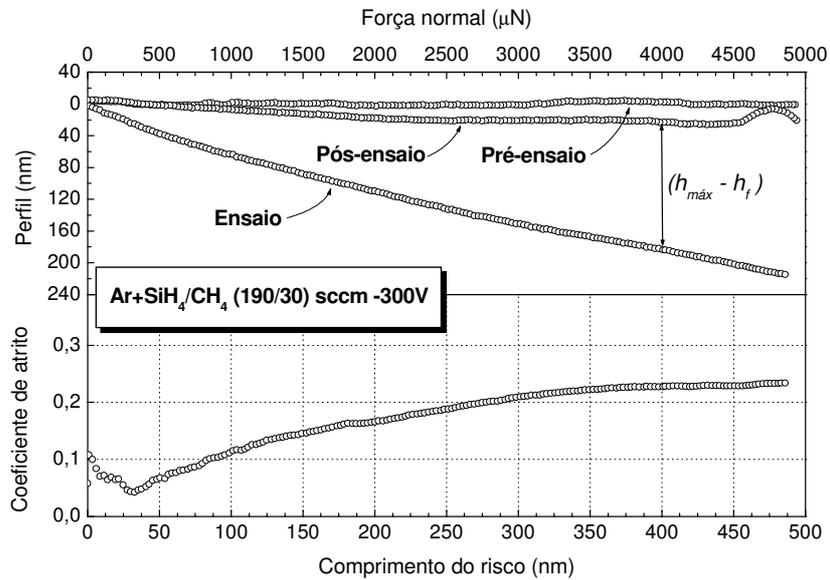


Figura 4.17 – Coeficiente de atrito e perfil da superfície antes (pré-ensaio), durante (ensaio) e após (pós-ensaio) ensaio de resistência ao risco em função do comprimento do risco e força normal aplicada no filme de carbono amorfo preparado em (Ar + 1%SiH₄)/CH₄ (190/30) sccm (-300V).

Para cada ensaio realizado foram construídas curvas como mostrado na Figura 4.17. Como foram efetuados 5 riscos sobre cada amostra, as médias dos coeficientes de atrito e profundidades (perfil) foram calculadas para cada força normal aplicada. A compilação destes resultados é encontrada na Figura 4.18.

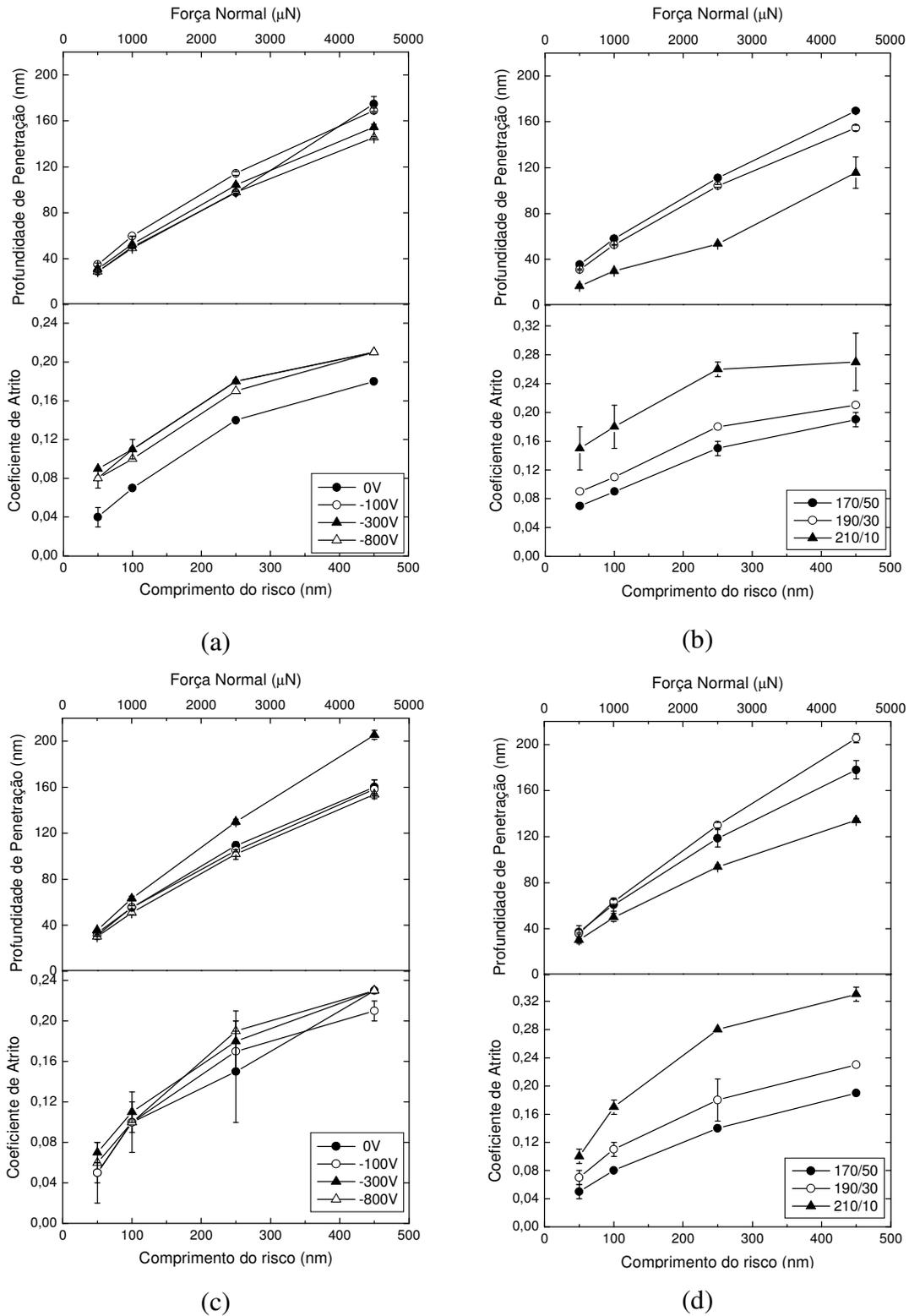


Figura 4.18 – Coeficiente de atrito e Profundidade de contato *versus* Comprimento do risco dos ensaios de resistência ao risco em filmes de carbono amorfo depositados em: Ar/CH₄ (a) fluxo 190/30 sccm sob diferentes potenciais aplicados e (b) potencial de -300V em diferentes fluxos de gás; (Ar + 1%SiH₄)/CH₄ (c) fluxo 190/30 sccm sob diferentes potenciais aplicados e (d) potencial de -300V em diferentes fluxos de gás.

Conforme observamos nas Figuras 4.17 e 4.18, o coeficiente de atrito aumentou quando a força normal aplicada também foi aumentada. Para maiores carregamentos ($\sim 4500 \mu\text{N}$) os filmes preparados em Ar/CH₄ apresentaram valor máximo do coeficiente de atrito de 0,27 (210/10 sccm -300V), concordando com alguns resultados publicados para filmes TiC/a-C:H [POLYCHRONOPOULOU *et al.*, 2008]. Já os filmes depositados a partir de (Ar + 1%SiH₄)/CH₄ apresentaram valores de coeficiente de atrito um pouco mais elevados, com valor máximo de 0,33 para carregamento de 4500 μN (210/10 sccm -300V). A propósito, as Figuras 4.18b e 4.18d mostram o crescimento do coeficiente de atrito quando o fluxo de Ar (ou Ar + 1%SiH₄) é aumentado de 170 para 210 sccm. Este efeito pode estar diretamente associado à variação do conteúdo de Ti (e/ou Si) quando o fluxo de Ar (ou Ar + 1%SiH₄) foi aumentado, mesmo que em pequena quantidade (Figuras 4.5b e 4.6b). Como a fase C sp^2 (matriz de carbono amorfo) é responsável pelo efeito de lubrificação sólida, a incorporação de diferentes elementos na fase sp^2 aumenta ou diminui a quantidade de C sp^3 no filme, interferindo nos valores de coeficiente de atrito.

A partir dos resultados da Figura 4.18 também podemos observar que a formação de cristais de TiC no filme não foi responsável pela mudança do coeficiente de atrito, sugerindo ele é dependente das propriedades tribológicas da matriz de carbono amorfo. De um modo geral, apesar dos possíveis diferentes tamanhos e distanciamento entre os cristais de TiC, eles estão sempre envoltos por camadas de a-C:H, as quais são responsáveis pela auto-lubrificação e, conseqüentemente, pelo coeficiente de atrito dos filmes. Estes achados corroboram trabalhos recentemente publicados [ZEHNDER *et al.*, 2004; MARTINEZ-MARTINEZ *et al.*, 2009].

Comparando os filmes dopados com Ti e dopados com Ti + Si, a incorporação de Si na matriz de carbono amorfo parece ter aumentado levemente os valores dos coeficientes de atrito para as diferentes forças aplicadas. Isto também reforça o fato do coeficiente de atrito ser influenciado pela estrutura e resistência ao desgaste dos filmes de carbono amorfo com TiC [MARTINEZ-MARTINEZ *et al.*, 2009].

Apesar das elevadas profundidades alcançadas em relação às espessuras dos filmes em maiores carregamentos, não foram observadas fraturas provenientes dos

ensaios de resistência ao risco. Nas Tabelas 4.4 e 4.5 estão mostrados alguns valores da recuperação elástica (RE) dos filmes para diferentes carregamentos. Estes valores de RE também foram calculados pela Eq. 3.9 para uma determinada força normal ou carregamento (500, 1000, 2500 e 4500 μN). Os altos valores encontrados, acima de 80 %, podem explicar a falta de fraturas ao longo do risco. Baseado nos resultados obtidos para RE em ensaios de indentação (Figura 4.16) e resistência ao risco (Tabelas 4.4 e 4.5) em escala nanométrica, os filmes de carbono amorfo dopados com Si e/ou Ti apresentam propriedades elásticas satisfatórias, isto é, um elevado índice de recuperação elástica após os ensaios.

Tabela 4.4 – Recuperação Elástica em diferentes carregamentos em ensaios de resistência ao risco dos filmes de carbono amorfo produzidos em Ar/CH₄.

Fluxo Ar/CH ₄ (sccm)	Potencial (V)	Recuperação Elástica (%) ¹			
		500 μN	1000 μN	2500 μN	4500 μN
170/50	-300	94,4 ± 3,3	90,5 ± 1,3	85,3 ± 0,7	83,7 ± 2,0
	0	92,7 ± 4,3	85,5 ± 2,8	83,3 ± 8,8	96,8 ± 2,3
190/30	-300	85,0 ± 4,7	81,4 ± 2,8	81,3 ± 1,2	82,6 ± 1,2
	-800	94,0 ± 4,7	87,0 ± 3,8	82,4 ± 2,5	86,4 ± 6,0
210/10	-300	88,7 ± 11,7	76,1 ± 4,9	75,5 ± 5,5	92,8 ± 5,4

¹n = 5 medidas.

Tabela 4.5 – Recuperação Elástica em diferentes carregamentos em ensaios de resistência ao risco dos filmes de carbono amorfo produzidos em (Ar + 1%SiH₄)/CH₄.

Fluxo M/CH ₄ (sccm)	Potencial (V)	Recuperação Elástica (%) ¹			
		500 μN	1000 μN	2500 μN	4500 μN
170/50	-300	96,8 ± 3,6	90,4 ± 4,6	88,1 ± 8,1	90,0 ± 6,7
	0	88,5 ± 6,5	85,1 ± 10,	85,2 ± 11,	89,7 ± 8,1
190/30	-300	86,5 ± 10,8	81,9 ± 2,7	84,2 ± 9,0	87,9 ± 7,5
	-800	88,1 ± 9,4	83,2 ± 3,2	78,6 ± 2,7	82,6 ± 0,9
210/10	-300	82,0 ± 10,7	76,8 ± 9,7	84,7 ± 9,7	91,5 ± 6,0

M = (Ar + 1%SiH₄), ¹n = 5 medidas.

A partir de ensaios de tribologia é possível obtermos informações a respeito do coeficiente de atrito e desgaste dos materiais, por exemplo. Os ensaios do tipo esfera-sobre-disco foram realizados em dois ambientes distintos: em ar e com lubrificante (soro fetal bovino). A mesma metodologia de ensaio foi aplicada em ambos os casos

(ver seção *Materiais e Métodos*). O experimento com utilização de soro fetal bovino é um estudo primário do desempenho tribológico dos recobrimentos de carbono amorfo num ambiente mais próximo ao sistema biológico encontrado nas articulações, apesar de não haver controle de temperatura em 37°C. É importante notar que ensaios mais sofisticados, como os simuladores de articulações, são os equipamentos apropriados para uma avaliação conclusiva em relação ao desempenho de um material numa prótese articulada [CALONIUS, 2002]. No entanto, os testes do tipo esfera-sobre-disco podem orientar quanto à seleção dos materiais para posteriores ensaios em equipamentos que melhor mimimizam o ambiente biológico, incluindo os diferentes tipos de movimentos possíveis nas articulações.

Os resultados obtidos por testes de esfera-sobre-disco possibilitaram uma avaliação qualitativa do desempenho tribológico dos filmes de carbono produzidos. A primeira propriedade estudada foi o coeficiente de atrito dinâmico entre as superfícies do filme de carbono e esfera de aço. Na Figura 4.19 são mostradas as variações dos coeficientes de atrito em função do número de ciclos para os filmes preparados em Ar/CH₄. As curvas mostradas representam médias dos coeficientes de atrito medidos durante os ensaios. Primeiramente serão discutidos os resultados dos ensaios realizados em ar e num segundo momento, o efeito do uso de lubrificante (soro bovino) no desempenho tribológico dos filmes produzidos.

Nos testes realizados em ar, os coeficientes de atrito dos filmes de carbono produzidos em Ar/CH₄ variaram entre 0,1 e 0,35, exceto para o filmes preparado em 210/10 sccm (-300V), como mostram as Figuras 4.19a e 4.19c. Para o filme depositado em 210/10 sccm, o coeficiente de atrito aumentou abruptamente (> 1,0) logo após ~ 500 ciclos. Este filme mostrou-se mais frágil quando submetido ao teste, pois houve quebra e deslocamento do filme, possibilitando a esfera de aço deslizar contra o substrato de Ti6Al4V nos ciclos restantes. Por este motivo a curva da variação do coeficiente de atrito em função do número de ciclos não foi apresentada na Figura 4.19c. Resultados semelhantes foram reportados para recobrimentos com alto teor de TiC [POLCAR *et al.*, 2009].

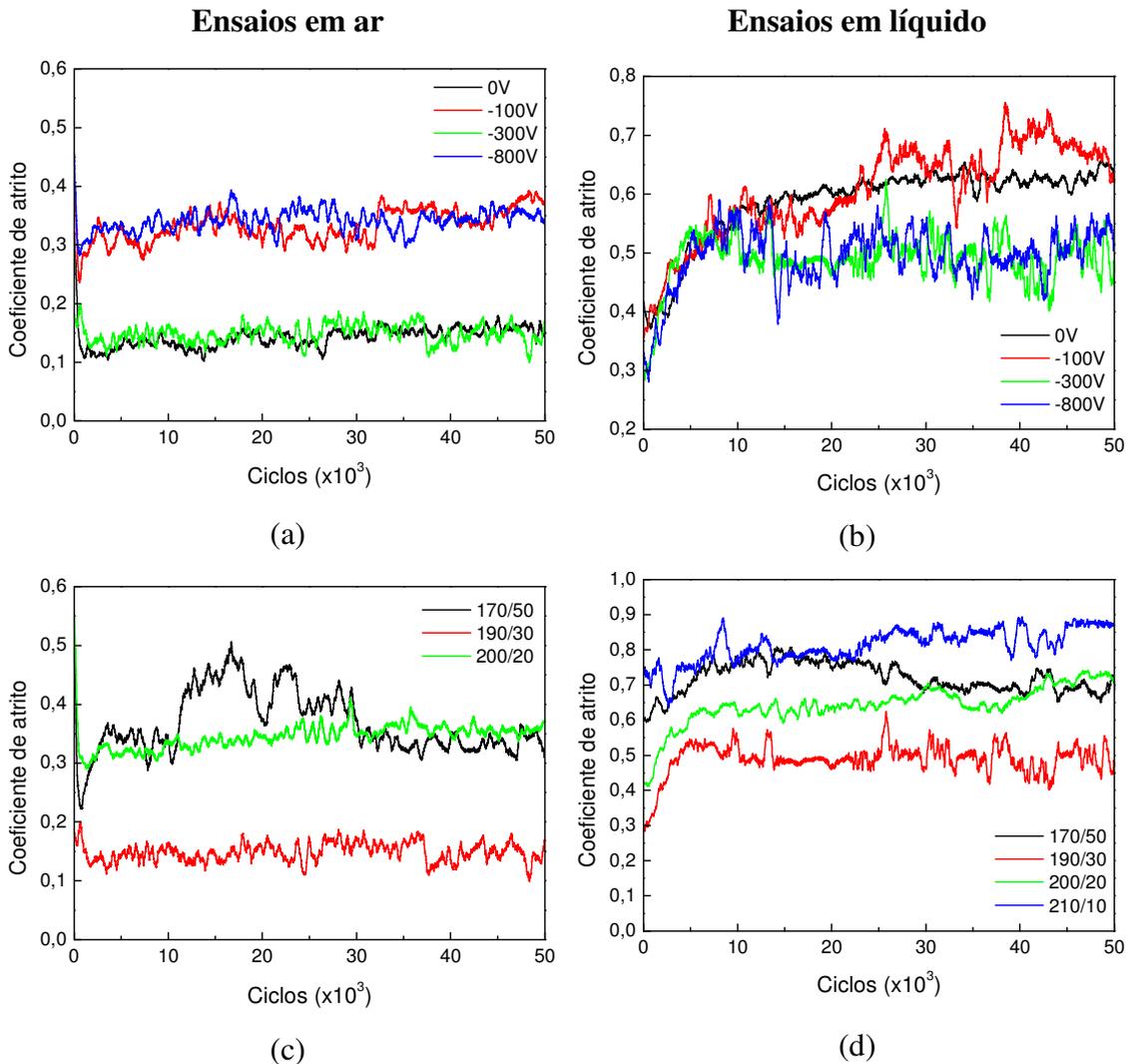


Figura 4.19 – Coeficiente de atrito *versus* número de ciclos em ensaios de esfera-sobre-disco dos filmes de carbono amorfo depositados em Ar/CH₄: (a,b) fluxo 190/30 sccm sob diferentes potenciais aplicados, (c,d) potencial de -300V em diferentes fluxos de gás.

Nos demais casos, após um determinado número de ciclos (5.000, por exemplo) os coeficientes de atrito parecem variar em torno de um valor fixo, considerando que a curva representa uma média dos pontos medidos. As flutuações do coeficiente de atrito (Figura 4.19) estão associadas à presença de detritos duros entre as superfícies de deslizamento [GUU *et al.*, 1997]. Adicionalmente, GUU *et al.* (1997) mostraram que as flutuações aumentam quando os detritos duros formados são maiores. Para a condição de ensaio em ar, os filmes que apresentaram menores coeficientes de atrito foram os depositados com fluxos de Ar/CH₄ de 190/30 sccm com potenciais aplicados aos substratos de 0 e -300V. Embora os filmes possuam espessuras em torno de 300nm,

outros fatores que podem ter influenciado os resultados obtidos são as rugosidades do filme e da esfera. A adesão do filme ao substrato e as características químico-mecânicas dos filmes são outras propriedades relevantes ao desempenho tribológico. Até certa extensão, a rugosidade pode estar associada à aspereza de uma superfície qualquer, e quanto maior a rugosidade das superfícies de contato, maior o coeficiente de atrito. Como foram testados diferentes filmes, depositados em diferentes condições, a rugosidade deve ter exercido influência sobre os resultados apresentados. É esperado que a influência da adesão filme-substrato tenha sido reduzida, pois em todas as deposições foram confeccionadas camadas intermediárias de Ti e Ti + CH_x, justamente com a intenção de minimizar este efeito.

Não está claro a influência dos potenciais aplicados aos substratos nos resultados apresentados na Figura 4.19a. POLCAR e colaboradores (2009) também não perceberam a relação entre composição do filme e coeficiente de atrito ou taxa de desgaste para filmes TiC/a-C:H numa larga faixa da razão Ti/C. Por outro lado, para teores de carbono mais elevados o coeficiente de atrito diminuiu. Na Figura 4.19c o coeficiente de atrito parece diminuir quando o fluxo de CH₄ é aumentado, exceto para o filme 170/50 sccm (Ar/CH₄). Entretanto, não foi observada uma relação direta da redução do coeficiente de atrito devido à natureza do nano-compósito TiC/a-C:H, como reportado por outros autores [ZEHNDER & PATSCHEIDER, 2000].

Um resultado interessante é mostrado na Figura 4.20, onde imagens de microscopia óptica das esferas de aço sugerem que o tamanho da área de desgaste aumenta com o coeficiente de atrito (Figuras 4.19a, c).

Para os recobrimentos depositados em potenciais de 0 e -300V, visualmente a área de desgaste é menor sobre as esferas após 50.000 ciclos. A Figura 4.19a mostra exatamente que estes filmes apresentaram menores valores de coeficiente de atrito. Da mesma maneira, os filmes preparados em -100 e -800V possuem maiores coeficientes de atrito e, por sua vez, maiores áreas de desgaste na esfera de aço (Figura 4.20). Estes efeitos também foram observados para filmes depositados com potenciais de -300V em diferentes fluxos de Ar/CH₄, apresentados na Figura 4.21. Com o aumento do fluxo de Ar, a área de desgaste sobre as esferas de aço parecem aumentar, exceto para o filme

preparado em 170/50 sccm (-300V). Para o aumento de 20X, não foi possível observar os limites da área de desgaste da esfera utilizada no filme preparado em 210/10 sccm.

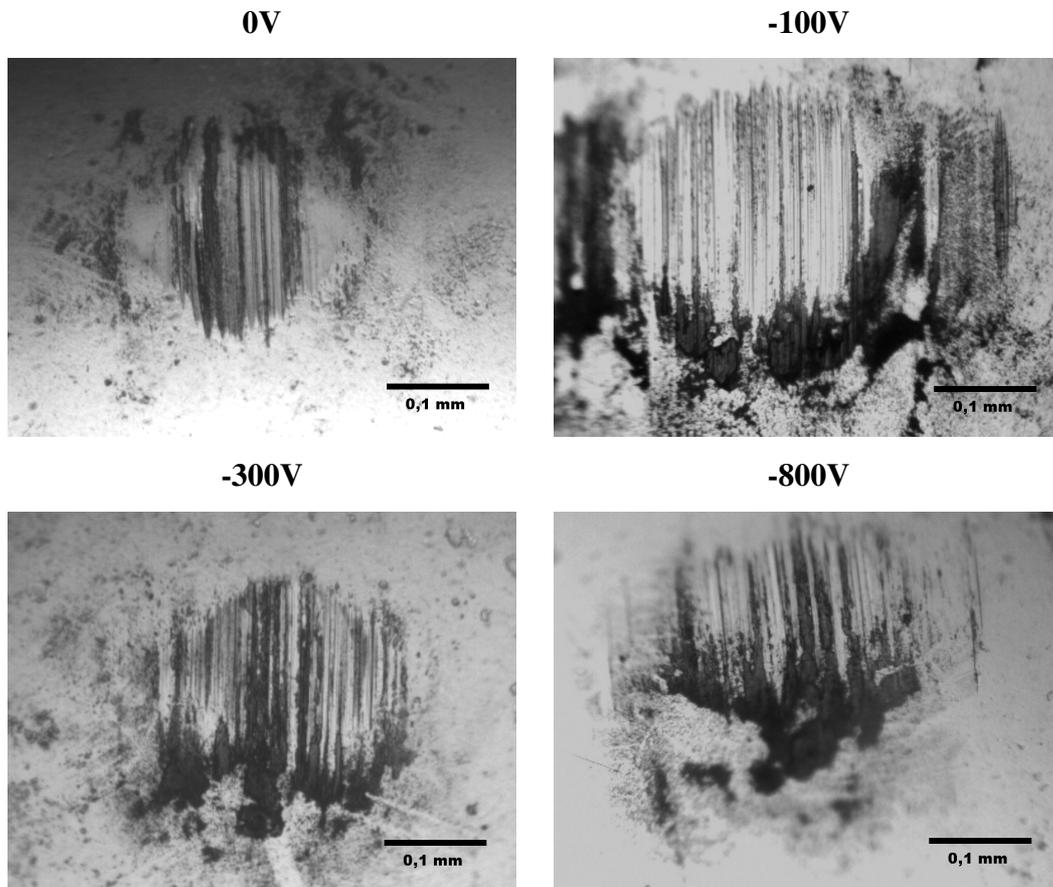


Figura 4.20 – Microscopia óptica das esferas de aço dos ensaios de esfera-sobre-disco em ar dos filmes preparados em Ar/CH₄ em diferentes potenciais. Número de ciclos 50.000. Imagens com aumento de 20X.

De certa forma, os diâmetros dos círculos formados nas esferas estão diretamente ligados ao volume final do desgaste dos pares de deslizamento esfera-filme. Para os cálculos do volume de desgaste são considerados tanto o diâmetro do círculo formado na esfera, quanto a largura e profundidade dos riscos (sulcos) formados no filme/substrato. No entanto, as medidas das profundidades obtidas por perfilometria de contato dos riscos não foram úteis para estes cálculos, devido à limitação do equipamento. Na maioria dos casos, a região da pista de desgaste nos filmes é irregular com riscos ou sulcos em diferentes profundidades. Com isso, não foi possível uma exata determinação da área transversal das pistas de desgaste nos recobrimentos. SHI e colaboradores (2003) determinaram o volume de desgaste na esfera (contra-face) em

ensaios de desgaste de esfera-sobre-disco em diferentes pares de materiais. O material do disco que menos sofreu ação de desgaste (formação de sulcos) foi àquele em que a esfera apresentou menor volume de desgaste [SHI *et al.*, 2003].

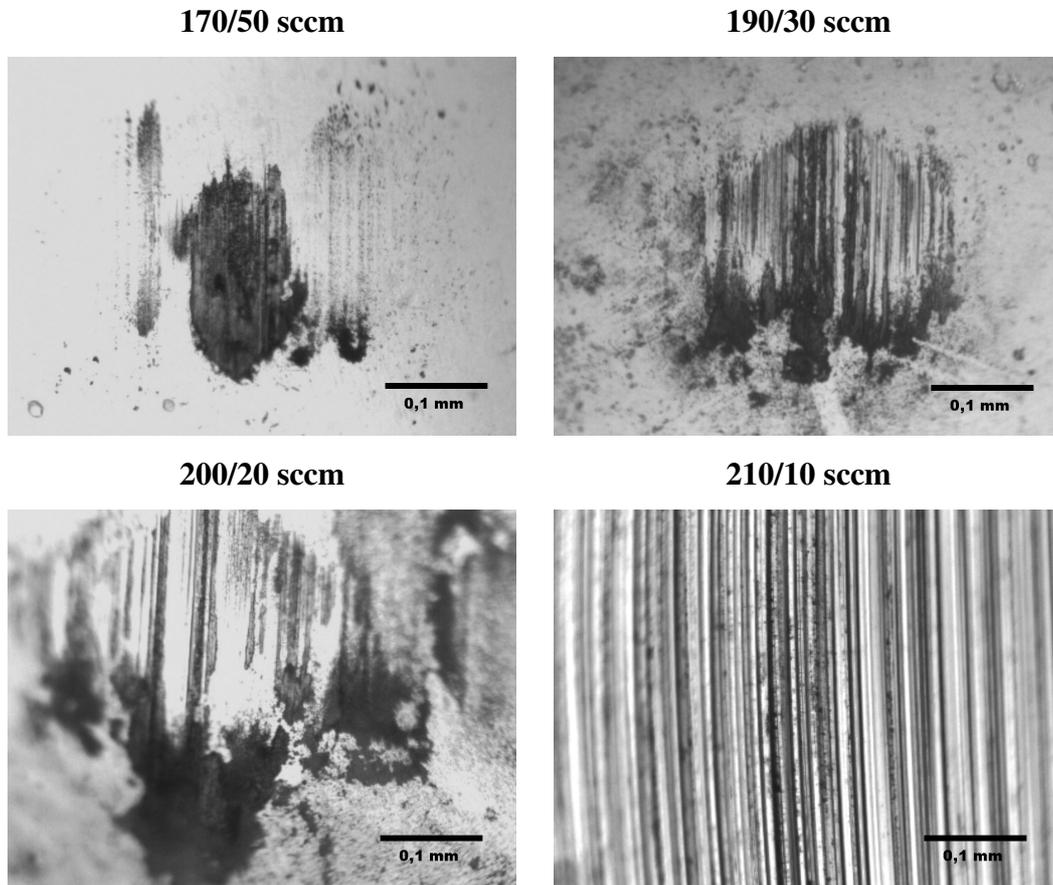


Figura 4.21 – Microscopia óptica das esferas de aço dos ensaios de esfera-sobre-disco em ar dos filmes preparados com potenciais no substrato de -300V em diferentes fluxos de Ar/CH₄ (sccm). Número de ciclos 50.000. Imagens com aumento de 20X.

A Figura 4.22a apresenta os mesmos resultados da Figura 4.19a, mas com número de ciclos reduzidos, ou seja, até 2.000 ciclos. Desta forma, podemos observar com mais detalhes a variação do coeficiente de atrito para menores números de ciclos, isto é, a etapa inicial do ensaio.

Para os recobrimentos preparados em Ar/CH₄ (190/30 sccm) em 0 e -100V é mais evidente a diminuição do coeficiente de atrito até ~ 600 ciclos, embora também ocorra nos outros filmes. Este efeito deve estar associado ao modo de desgaste provocado nesta etapa inicial. É durante este estágio que ocorre a formação de uma

camada de transferência de carbono sobre a superfície da esfera de aço, caracterizando o desgaste do tipo adesivo.

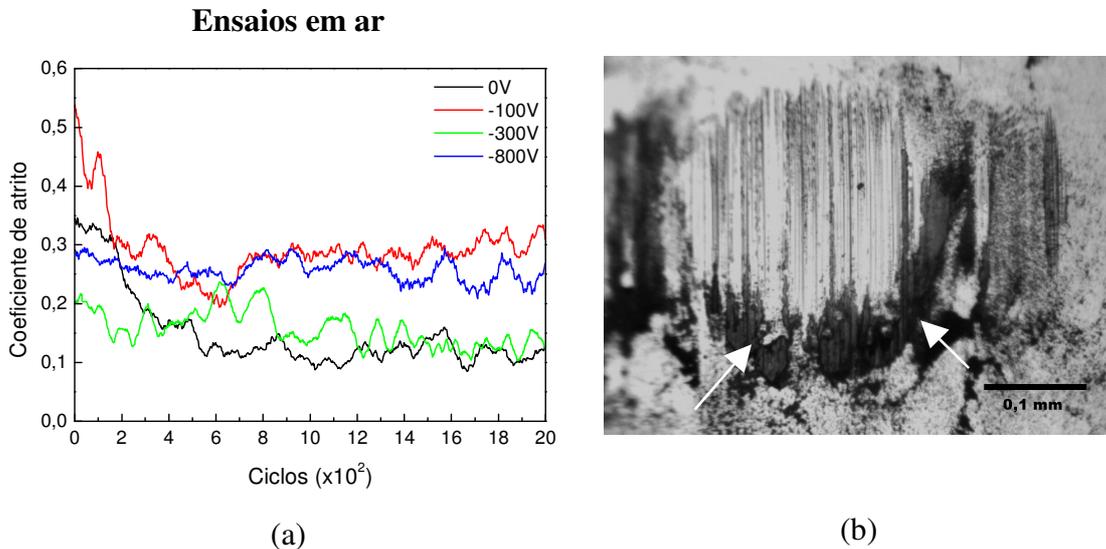


Figura 4.22 – (a) Coeficiente de atrito *versus* número de ciclos em ensaios de esfera-sobre-disco dos filmes de carbono amorfo depositados em Ar/CH₄ (190/30) sccm sob diferentes potenciais aplicados; (b) Microscopia óptica da esfera de aço após ensaio em ar no filme preparado em Ar/CH₄ (190/30 sccm) -100V. Imagem com aumento de 20X.

Mesmo após 50.000 ciclos, a camada de transferência formada pode ser observada sobre a superfície da esfera, como mostra a imagem da Figura 4.22b. Esta figura corresponde ao filme preparado em -100V, e apresenta um padrão de desgaste observado em todas as amostras. Isto é, um desgaste em forma circular/oval com riscos paralelos ao movimento relativo da esfera e uma região mais escura ao redor, a qual corresponderia à camada de transferência (indicada pelas setas). Por se tratar de ensaios realizados em ar, três mecanismos de desgaste possivelmente atuaram simultaneamente durante os ensaios. Como dito anteriormente, o desgaste adesivo foi responsável pela formação da camada de transferência sobre a esfera de aço no estágio inicial dos testes. Em seguida, o desgaste abrasivo gerou detritos de desgaste (Figuras 4.23a, b). Estes detritos, por sua vez, atuaram como agentes de desgaste e provocaram um desgaste do tipo erosivo.

A imagem de microscopia óptica na Figura 4.23a mostra o desgaste típico apresentado por todas as amostras nos ensaios realizados em ar. Na região central

concentram-se sulcos ou riscos paralelos ao movimento relativo da esfera. Estes sulcos são originados pelos desgastes abrasivo e/ou erosivo, enquanto que a região lateral apresentou depósitos de material de desgaste, ou seja, detritos formados durante os ensaios. Estes detritos foram analisados por EDS acoplados ao MEV, conforme apresentam as Figuras 4.23b e 4.23c. Podemos observar no espectro de EDS (Figura 4.23c) que na região delimitada pelo quadrado na Figura 4.23b não estão presentes os elementos Fe e Cr, os quais seriam provenientes do material da esfera de aço. Este resultado típico mostra somente a presença dos elementos do recobrimento (C, Ti, Ar, O) e Al, ou seja, os detritos são originários do próprio filme de carbono amorfo.

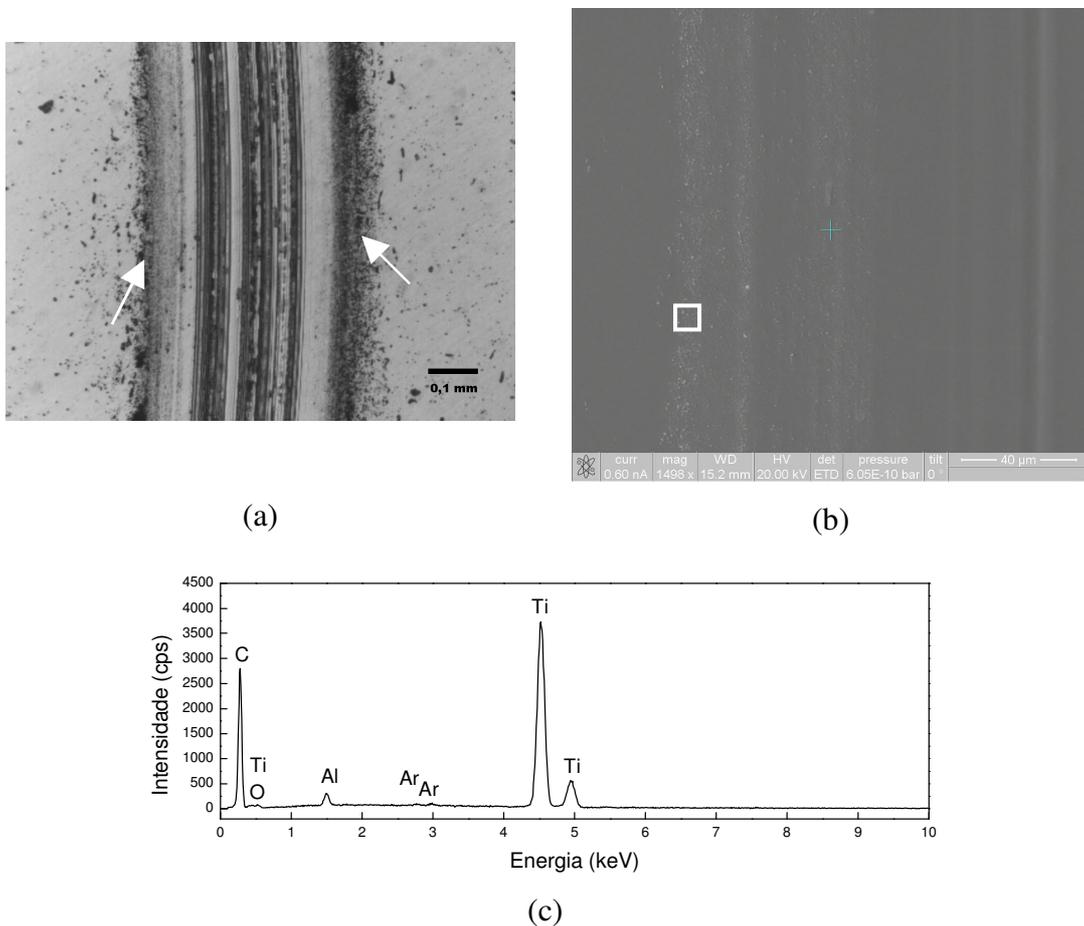


Figura 4.23 – Resultados do ensaio de desgaste esfera-sobre-disco em ar na superfície do filme preparado em Ar/CH₄ (190/30 sccm) -100V: (a) microscopia óptica com aumento de 10X; (b) MEV com aumento de 1500X; (c) EDS na região indicada na figura b. As setas na figura a indicam o acúmulo de material de desgaste em torno da pista.

Conforme explicado anteriormente, não foi possível obter bons resultados nas medidas dos perfis dos sulcos formados durante os ensaios sobre os filmes de carbono, impossibilitando a análise do volume de desgaste de forma quantitativa. No entanto, visualmente podemos notar diferenças entre as pistas de desgaste formadas sobre os filmes. A Figura 4.24 apresenta imagens de microscopia óptica das pistas de desgaste dos filmes de carbono amorfo preparados em diferentes fluxos de Ar/CH₄.

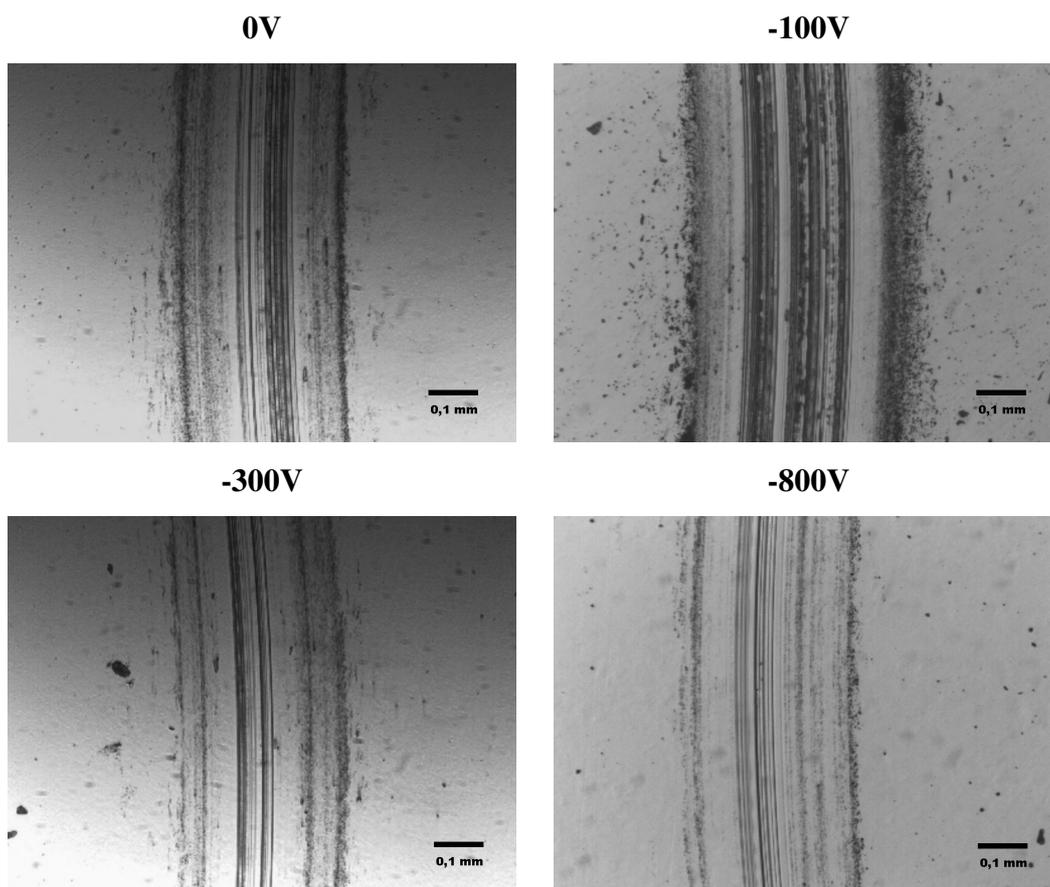


Figura 4.24 – Microscopia óptica das pistas de desgaste formadas durante os ensaios de esfera-sobre-disco em ar nos filmes preparados em Ar/CH₄ em diferentes potenciais. Número de ciclos 50.000. Imagens com aumento de 10X.

A partir da Figura 4.24 podemos avaliar qualitativamente que a superfície do filme depositado em potencial de -100V sofreu maior desgaste. A Figura 4.20 também mostra que para este caso, a esfera foi mais danificada. Isto sugere que o filme preparado em Ar/CH₄ (190/30 sccm) sob potencial de -100V apresentou maior volume de desgaste nos ensaios em ar, comparando filmes depositados em diferentes potenciais. Por outro lado, é difícil notar qual filme teve melhor desempenho tribológico, isto é,

menor volume de desgaste. Os outros 3 tipos de filmes apresentaram sulcos estreitos, dificultando a mensuração visual. Quando comparamos os filmes depositados sob potencial de -300V em diferentes fluxos gasosos, qualitativamente, parece existir uma correlação. As imagens de microscopia óptica da Figura 4.25 parecem sugerir que o desgaste aumenta com fluxo de Ar na mistura Ar/CH₄. As pistas de desgaste tornam-se mais largas e com maior número de sulcos quando o fluxo de Ar cresceu de 170 para 210 sccm. Para o filme depositado com fluxo Ar/CH₄ de 210/10 sccm, ocorreu a exposição do substrato ao final do teste, evidenciando a baixa qualidade do recobrimento à resistência ao desgaste em ar. Vale à pena enfatizar que, para resultados mais conclusivos e seguros seriam necessárias medidas de perfilometria (ou microscopia óptica) que forneçam medidas precisas das profundidades dos sulcos.

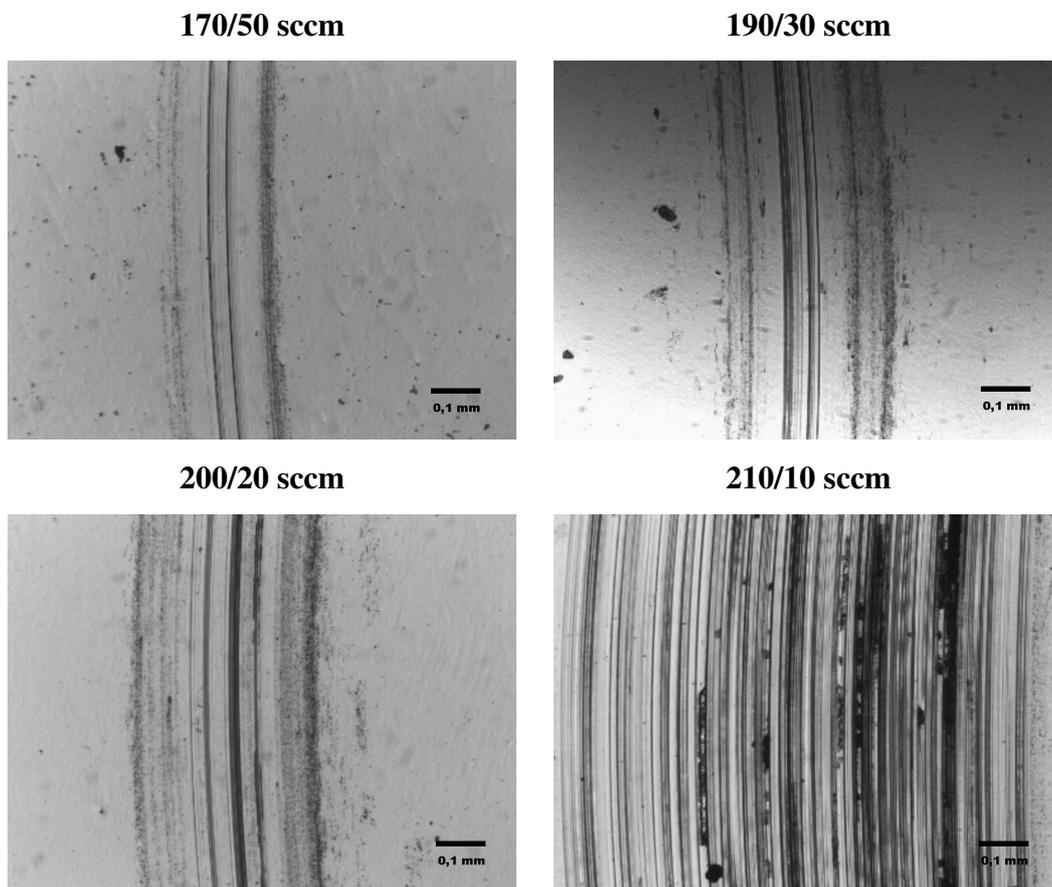


Figura 4.25 – Microscopia óptica das pistas de desgaste formadas durante os ensaios de esfera-sobre-disco em ar nos filmes preparados sob potenciais no substrato de -300V em diferentes fluxos de Ar/CH₄ (sccm). Número de ciclos 50.000. Imagens com aumento de 10X.

Nos ensaios de desgaste com o equipamento esfera-sobre-disco em meio lubrificado, a variação dos coeficientes de atrito é diferente daquela observada nos testes realizados em ar. Nas Figuras 4.19b e 4.19d podemos observar que o coeficiente de atrito cresce inicialmente com o número de ciclos até atingir um determinado patamar. O estágio inicial é diferente daquele notado nos testes em ar, como apresentado também por outros autores [VITU *et al.*, 2008]. Nestes ensaios, os menores coeficientes de atrito ficaram entre 0,4 e 0,5 para os filmes depositados em Ar/CH₄ (190/30 sccm) com potenciais de -300 e -800V. Comparando estes resultados com os testes em ar, verificamos que os coeficientes de atrito aumentaram nos ensaios efetuados com lubrificante, exceto para o filme 210/10 sccm (-300V). Neste caso, o desgaste do filme foi menor em meio líquido, danificando menos a superfície do filme, conforme mostram as imagens da Figura 4.26. A pista de desgaste formada nos ensaios com soro fetal bovino é mais estreita, indicando indiretamente uma maior resistência ao desgaste neste meio líquido, uma vez que a força normal aplicada e velocidade angular foram idênticas para ambos os ensaios.

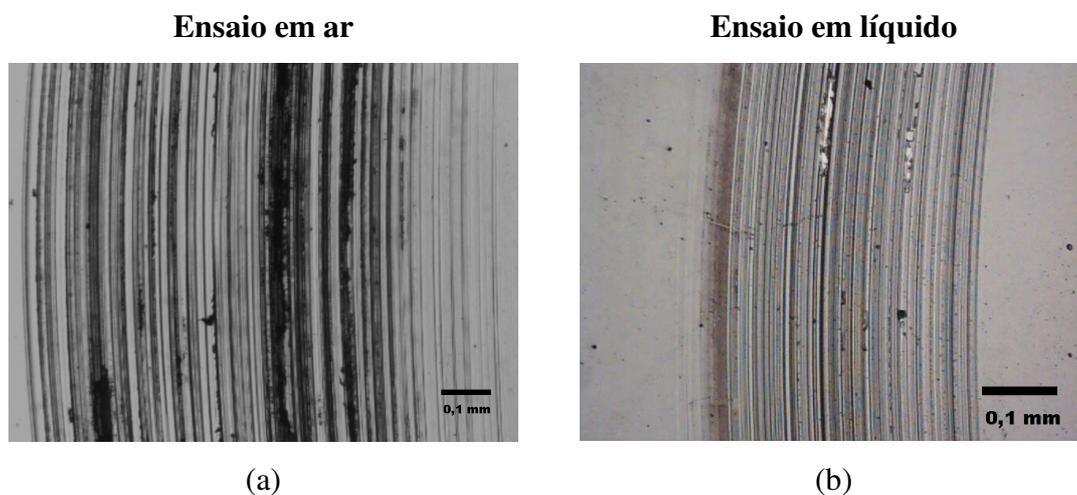


Figura 4.26 – Microscopia óptica das pistas de desgaste sobre o filme depositado em Ar/CH₄ (210/10 sccm) -300V nos testes de desgaste esfera-sobre-disco em diferentes meios. Imagens com aumento de 10X.

Este aumento do coeficiente de atrito em meio líquido deve-se à presença de materiais particulados e/ou detritos de desgaste dispersos na solução de soro fetal bovino. Alguns autores também atribuem o aumento do coeficiente de atrito às proteínas presentes no soro fetal [LAPPALAINEN & SANTAVIRTA, 2005], talvez pelas reações

tribo-químicas envolvidas em ensaios com longos tempos de duração. Apesar disso, o desgaste final das superfícies dos filmes de carbono pareceu diminuir em relação aos testes em ar, como mostrado na Figura 4.26.

Conforme observamos na Figura 4.26b, não houve o acúmulo de detritos em torno da pista. Ou seja, este material foi incorporado pelo líquido lubrificante, atuando no mecanismo de desgaste. O sistema de captação e circulação do soro fetal bovino durante os ensaios inibiu o acúmulo de resíduos (detritos, materiais de desgaste) no suporte da amostra. Desta forma, o soro bovino e resíduos formaram o líquido lubrificante gotejado sobre a amostra durante todo o ensaio. Este procedimento foi uma tentativa para mimitizar o efeito que ocorreria *in vivo* no fluido sinovial corpóreo.

De acordo com a classificação sugerida na curva de Stribek (Figuras 2.4 e 2.5), o regime de lubrificação experimentado nestes ensaios parece ser do tipo lubrificação mista, pois a interposição do fluido líquido entre as superfícies de contato gerou particulados de desgaste e ranhuras sobre as superfícies dos filmes.

Como realizado para ensaios em ar, uma análise qualitativa do desgaste sobre as superfícies dos filmes também é possível para os ensaios em meio líquido. As pistas de desgaste possuem menor definição em relação aos testes efetuados em ar, conforme mostra a Figura 4.27.

De um modo geral, são observadas ranhuras mais sutis (menos profundas) e mais estreitas em comparação às imagens da Figura 4.24. Também, os filmes preparados sob potencial de -100V parecem ter o maior desgaste ao término do ensaio. Ainda, em algumas regiões parece ocorrer o deslocamento do filme, indicado pela seta na Figura 4.27. Já os filmes depositados sob potenciais de 0 e -800V apresentaram ranhuras menos definidas, indicando que, possivelmente, sofreram menor desgaste ao ensaio. A Figura 4.28 apresenta as imagens de microscopia óptica das pistas de desgaste em meio líquido para os filmes depositados em diferentes fluxos de Ar/CH₄ sob potencial de -300V.

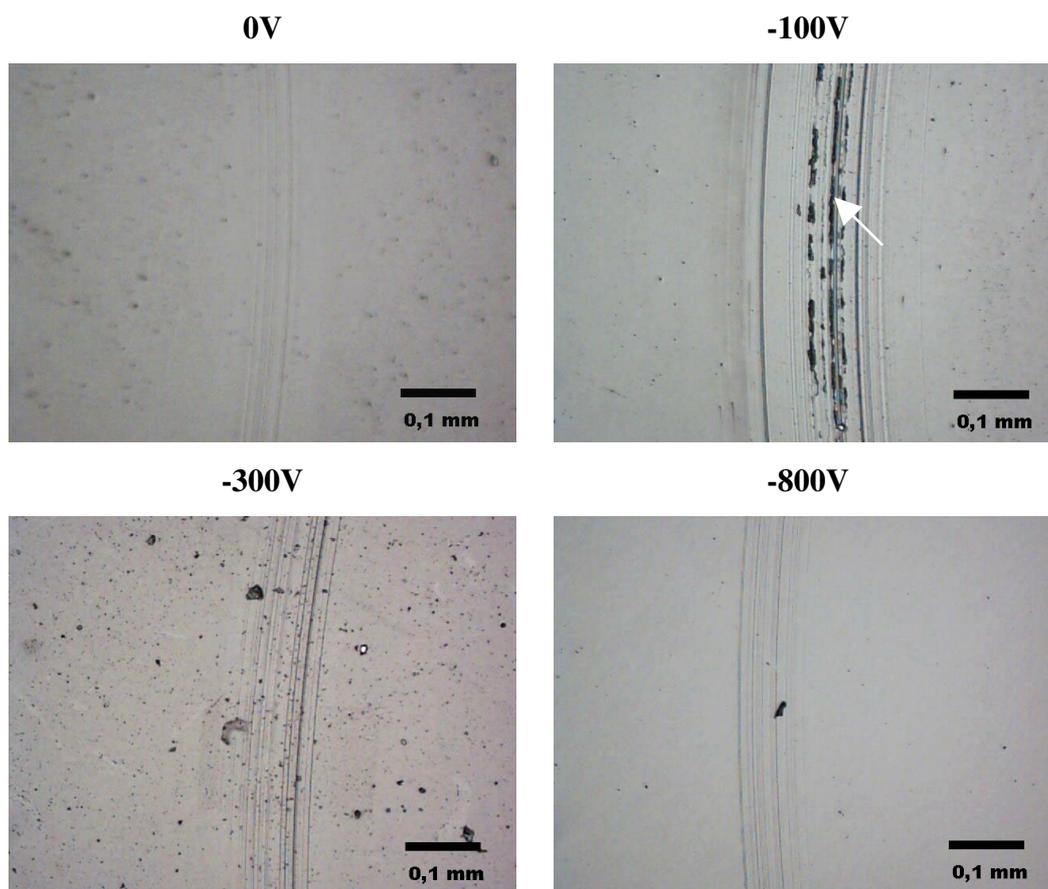


Figura 4.27 – Microscopia óptica das pistas de desgaste formadas durante os ensaios de esfera-sobre-disco em líquido (soro fetal bovino) nos filmes preparados em Ar/CH₄ em diferentes potenciais. Número de ciclos 50.000. Imagens com aumento de 10X.

As imagens da Figura 4.28 evidenciam melhor as diferenças das larguras das pistas de desgaste entre as diferentes amostras. A diminuição do fluxo de carbono provocou o alargamento da pista de desgaste e, provavelmente, as profundidades das ranhuras. Com o lubrificante utilizado, maiores fluxos de carbono e menores potenciais aplicados aos substratos parecem contribuir para obtenção de filmes mais resistentes ao desgaste. Entretanto, deve-se considerar que esta afirmação é qualitativa e uma melhor caracterização é ainda necessária. Outra questão que deve ser considerada são as pequenas variações de espessuras dos filmes, as quais influenciam os resultados de tribologia. Com estas considerações, a presença de cristais de TiC na matriz de carbono amorfo pareceu não contribuir de forma significativa à melhora do desempenho dos recobrimentos nos ensaios em ambiente lubrificado.

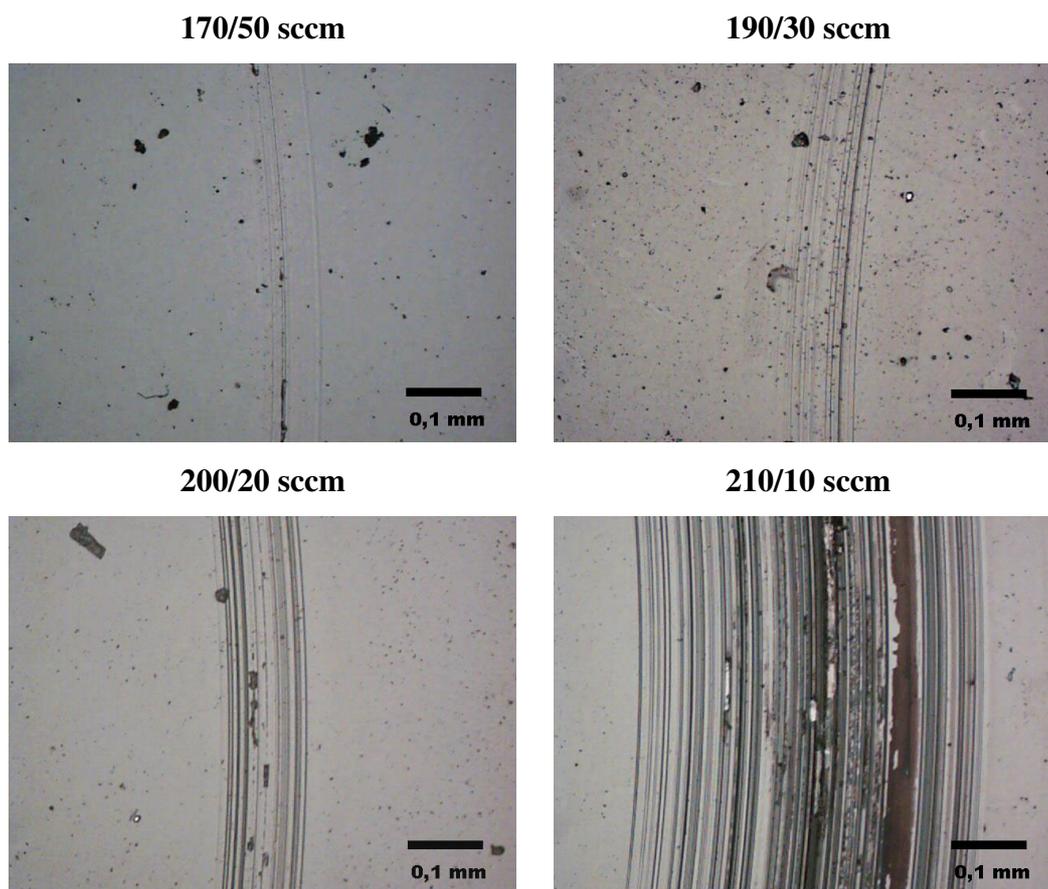


Figura 4.28 – Microscopia óptica das pistas de desgaste formadas durante os ensaios de esfera-sobre-disco em líquido (soro fetal bovino) nos filmes preparados sob potenciais no substrato de -300V em diferentes fluxos de Ar/CH₄ (sccm). Número de ciclos 50.000. Imagens com aumento de 10X.

A partir deste ponto serão discutidos os resultados obtidos pela tribologia para filmes depositados na mistura gasosa (Ar + 1%SiH₄)/CH₄. Nas curvas dos coeficientes de atrito em função do número de ciclos foi observado que, a partir de um determinado número de ciclos, o coeficiente oscila de forma intermitente e abrupta para diversos filmes. Isto indica a fratura do filme e exposição do substrato à contra-face (esfera de aço). Este efeito indesejado ocorreu para as seguintes amostras em ambos testes em ar e com lubrificante: 190/30 sccm (-300 e -800V), 200/20 sccm (-300V) e 210/10 sccm (-300V). Já para os filmes preparados em 190/30 sccm (0 e -100V) foram observados efeitos semelhantes somente para testes em ar. Portanto, estes casos serão desconsiderados nas análises posteriores, uma vez que a fratura total dos filmes foi um mecanismo pouco observado nos filmes depositados em Ar/CH₄ e inoportuno às aplicações propostas.

A Figura 4.29 mostra os coeficientes de atrito em função dos ciclos experimentados pelas amostras nos ensaios de tribologia para alguns filmes preparados em $(\text{Ar} + 1\% \text{SiH}_4)/\text{CH}_4$.

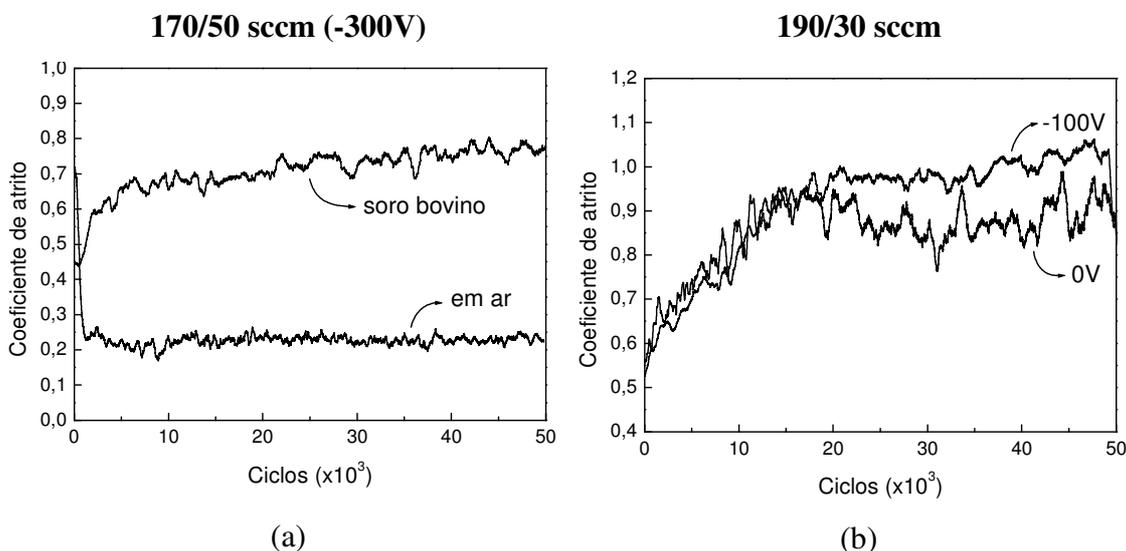


Figura 4.29 – Coeficiente de atrito *versus* número de ciclos em ensaios de esfera-sobre-disco dos filmes de carbono amorfo depositados em $(\text{Ar} + 1\% \text{SiH}_4)/\text{CH}_4$: (a) fluxo 170/50 sccm sob potencial de -300V; ensaios em ar e com lubrificante, (b) fluxo de 190/30 sccm sob potenciais de 0 e -100V; ensaios com lubrificante.

O único tipo de filme de carbono amorfo que apresentou resistência à fratura tanto nos ensaios em ar, quanto nos ensaios com soro bovino, foi àquele depositado com fluxos de 170/50 sccm (-300V), ou seja, o filme que apresentou a menor razão Si/C (Figura 4.6). Estes resultados indicam que um maior decréscimo da razão Si/C poderia produzir filmes mais resistentes aos ensaios tribológicos.

Na Figura 4.29a observamos o efeito do aumento do coeficiente de atrito nos ensaios em meio líquido, como reportado para os filmes depositados em Ar/CH_4 . Nos ensaios em ar, o coeficiente de atrito ficou em torno de 0,25, enquanto que nos testes com soro bovino o coeficiente de atrito é aproximadamente 0,70. Como dito anteriormente, no caso lubrificado os detritos de desgaste ficaram dispersos no líquido e contribuíram para o aumento do coeficiente de atrito. Estes detritos podem ter atuado na região de interposição entre a superfície do filme e esfera de aço, elevando o coeficiente de atrito. Para o filme preparado com fluxo gasoso de 170/50 sccm, a incorporação de Si

parece diminuir levemente o coeficiente de atrito nos testes em ar quando comparamos as Figuras 4.19c e 4.29a.

Não houve variação do coeficiente de atrito nos ensaios com soro bovino entre os filmes depositados em 190/30 sccm sob potenciais de 0 e -100V, conforme ilustra a Figura 4.29b. Isto também ocorreu para os recobrimentos preparados em Ar/CH₄ para o mesmo fluxo de gás e potenciais aplicados ao substrato (Figura 4.19b).

A Figura 4.30 apresenta imagens de microscopia óptica das pistas de desgaste típicas resultantes dos ensaios em ar e com lubrificante para o filme depositado em 170/50 sccm (-300V).

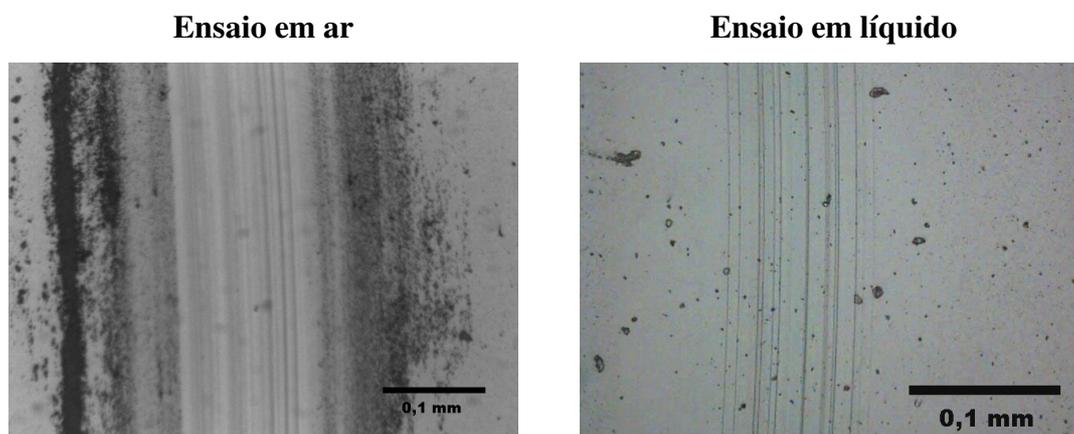


Figura 4.30 – Microscopia óptica das pistas de desgaste formadas durante os ensaios de esfera-sobre-disco do filme preparado em (Ar + 1%SiH₄)/CH₄ 170/50 sccm sob potencial no substrato de -300V. Número de ciclos 50.000. Imagens com aumento de 20X.

As ranhuras (ou sulcos) produzidas sobre o filme parecem mais sutis para o teste de tribologia realizado com soro bovino. Isto pode ser o indício de uma menor taxa de desgaste comparado ao ensaio em ar. Este mesmo efeito foi observado para os filmes depositados em Ar/CH₄ (Figuras 4.24, 4.25, 4.27 e 4.28).

Os recobrimentos para aplicações em implantes metálicos articulados devem apresentar principalmente resistência ao desgaste mecânico, resistência à corrosão e baixa resposta de citotoxicidade. A etapa inicial de produção dos recobrimentos é de

suma importância, pois as técnicas de deposição possuem diversas variáveis que devem ser definidas e controladas, que por sua vez, irão determinar as propriedades físico-químicas e mecânicas finais dos filmes depositados.

Com os parâmetros empregados nas deposições dos filmes à base de carbono amorfo, esperava-se obter recobrimentos resistentes aos ensaios tribológicos. Apesar da formação dos sulcos nos filmes em ensaios com soro bovino, alguns filmes apresentaram estas ranhuras sutis, como observados pela microscopia óptica. Vale à pena lembrar que o experimento de tribologia desenvolvido em ambiente líquido deve ser aceito como um primeiro estudo devido às limitações deste experimento. Estes resultados podem não ser reproduzidos em equipamentos mais sofisticados, como os simuladores de articulações. No entanto, servem para orientar quais filmes poderiam ser usados nestes simuladores após a adoção de critérios de escolha. A incorporação de Ti + Si nos filmes de carbono não pareceu melhorar o desempenho dos filmes em relação aos ensaios tribológicos. Contudo, os filmes depositados com fluxo de 170/50 sccm (Ar/CH₄ ou (Ar + 1%SiH₄)/CH₄) tiveram melhor desempenho em ensaios com soro bovino. Os resultados apresentados neste estudo sugerem que um aumento do fluxo de CH₄ (70 sccm, por exemplo) e a não-aplicação de potencial (0V) ao substrato produzam filmes com maior resistência ao desgaste. Ou seja, o aumento da concentração de carbono e diminuição de Si e/ou Ti nos filmes poderia produzir recobrimentos mais adequados, ou melhores, às aplicações inicialmente propostas. O único tipo de filme de carbono amorfo dopado com Si que apresentou resistência à fratura tanto nos ensaios em ar, quanto nos ensaios com soro bovino, foi àquele depositado com fluxos de 170/50 sccm (-300V), ou seja, o filme que apresentou a menor razão Si/C (Figura 4.6). De outra forma, estes resultados indicam que um maior decréscimo da razão Si/C poderia também formar filmes mais resistentes aos ensaios tribológicos.

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados podemos concluir que:

- A utilização de SiH_4 na mistura gasosa aumentou as taxas de deposição dos filmes de carbono comparado àqueles preparados em Ar/CH_4 . A menor energia de dissociação do SiH_4 em relação ao CH_4 no plasma pode ter sido responsável por este aumento das taxas de deposição. De modo geral, o aumento do potencial aplicado ao substrato diminuiu a taxa de deposição dos filmes. Provavelmente, o aumento da energia cinética das espécies químicas provocou um *sputtering* no filme, além da própria deposição. O aumento do fluxo de CH_4 com redução do fluxo de Ar ou $\text{Ar} + 1\%\text{SiH}_4$ elevou as taxas de deposição, uma vez que o fluxo total dos gases foi fixado em 220 sccm;

- A tensão interna residual dos filmes dopados com Ti cresce com o aumento do potencial aplicado ao substrato e do fluxo de Ar. Isto está relacionado ao aumento da energia cinética das espécies químicas formadoras dos filmes e redução da concentração de C na mistura gasosa. Já para os filmes de carbono dopados com Si + Ti, a tensão interna residual parece aumentar até um valor máximo (não determinado), e diminuir quando um potencial de -800V foi aplicado ao substrato. Da mesma forma, a tensão interna atinge um valor máximo num fluxo de $(\text{Ar} + \text{SiH}_4)/\text{CH}_4$ (190/30 sccm), diminuindo para menores fluxos de CH_4 ;

- Para os filmes à base de carbono depositados em Ar/CH_4 (190/30 sccm), o incremento do potencial aplicado ao substrato tende a aumentar a concentração de Ti no filme até um determinado valor de potencial. Quando um maior potencial foi aplicado (-800V) a concentração de Ti no filme de carbono diminuiu. Por outro lado, com a utilização da mistura $(\text{Ar} + 1\%\text{SiH}_4)/\text{CH}_4$ a elevação do potencial não alterou as concentrações dos elementos C, Si e Ti nos filmes de carbono. Nos recobrimentos depositados em -300V com diferentes fluxos de Ar/CH_4 , o aumento do fluxo de Ar

provocou o aumento da concentração de Ti e redução de C nos filmes. O aumento de concentração de Ar no gás aumenta a taxa de desbaste no alvo de Ti, elevando a incorporação de Ti no filme de carbono amorfo. Quando foram empregados diferentes fluxos de $(\text{Ar} + 1\%\text{SiH}_4)/\text{CH}_4$ sob potencial de -300V , o incremento do fluxo de $\text{Ar} + 1\%\text{SiH}_4$ aumentou a incorporação de Si e Ti, além da redução da concentração de C. Comparando os filmes de carbono dopados com Ti e Ti + Si e depositados sob potencial de -300V , a incorporação de Ti foi menor naqueles preparados com SiH_4 . Portanto, os átomos de Si parecem substituir o Ti na matriz de carbono amorfo;

- Nos filmes com Ti + Si incorporados na matriz de carbono, o incremento do potencial no substrato reduziu a formação de SiC , ao passo que ocorreu o aumento de ligações $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$. Do mesmo modo, com a diminuição do fluxo de CH_4 ocorreram o aumento de SiC e redução de $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ nos filmes depositados com SiH_4 . Por outro lado, o aumento do fluxo de CH_4 parece aumentar a hidrogenação nos filmes dopados com Ti + Si com o surgimento da banda na região de 2900cm^{-1} do infravermelho;

- A difratometria de raios-X mostrou que os filmes depositados em Ar/CH_4 possuem TiC policristalinos com cristais nanométricos dispersos na matriz de carbono amorfo. A elevação da concentração de Ti no filme aumentou os tamanhos dos nanocristais de TiC . A incorporação de silício inibiu a cristalização de TiC na matriz de carbono amorfo dos filmes depositados na mistura $(\text{Ar} + 1\%\text{SiH}_4)/\text{CH}_4$;

- Na espectroscopia Raman, as curvas dos filmes preparados em Ar/CH_4 apresentaram um terceiro pico (E, em 1150cm^{-1}), além dos picos D e G. Este pico E surge, possivelmente, devido à hibridização sp^3 do carbono. A identificação do pico E foi menos evidente nos filmes dopados com Ti + Si. A razão I_D/I_G cresceu com o aumento do potencial aplicado ao substrato, exceto para o filme dopado com Ti + Si depositado em -300V . O crescimento desta razão I_D/I_G indica o aumento da desordem na matriz de carbono amorfo. Para os filmes dopados somente com Ti, o incremento do fluxo de CH_4 provocou o aumento da razão I_D/I_G . Isto pode estar relacionado à incorporação e cristalização de TiC na matriz de carbono amorfo. Já para os filmes dopados com Ti + Si, o incremento do fluxo de CH_4 diminuiu a razão I_D/I_G devido à presença de Si, o qual seria responsável pela elevação da taxa de hibridização do C sp^2 .

A intensidade do pico D diminuiu em relação ao pico G com a incorporação de Si nos filmes de carbono amorfo;

- A dureza dos filmes depositados em Ar/CH₄ tende a crescer com o aumento do fluxo de Ar para um mesmo potencial aplicado ao substrato. Estes valores variam de 9 à 16 GPa para carregamentos em torno de 2500μN. O aumento do potencial aplicado também aumentou a dureza dos filmes dopados somente com Ti. Para os filmes dopados com Ti + Si não foi possível observar uma correlação entre os parâmetros de deposição e dureza. Os filmes preparados em Ar/CH₄ são mais duros do que àqueles depositados em (Ar + 1%SiH₄)/CH₄. Houve pouca influência do substrato sobre as medidas realizadas por indentação instrumentada;

- Para o módulo elástico dos filmes não foi evidenciada uma relação entre os valores obtidos e parâmetros de deposição. Os valores foram de 50 até 120 GPa para carregamentos de 2500μN. Tanto para a dureza quanto para o módulo elástico, os valores obtidos podem estar sob influência da micro-estrutura dos filmes (não apresentada), além dos aspectos químicos que influenciam as medidas;

- O coeficiente de atrito máximo medido em testes de resistência ao risco em escala nanométrica foi de 0,27 (carga de 4500μN) para filmes depositados em Ar/CH₄. Para àqueles dopados com Ti + Si, o coeficiente de atrito máximo encontrado foi em torno de 0,33. Em ambos os casos, o coeficiente de atrito aumentou com a redução do fluxo de CH₄, podendo estar ligado à variação da concentração dos elementos dopantes (Ti e/ou Si) na matriz de carbono amorfo;

- Tanto nos ensaios de indentação instrumentada como nos ensaios de resistência ao risco, os filmes produzidos apresentaram excelente recuperação elástica (> 60%) em escala nanométrica;

- Nos ensaios de esfera-sobre-disco em ar, os filmes depositados em Ar/CH₄ apresentaram, de forma geral, coeficientes de atrito baixos (< 0,35). O desgaste foi indiretamente estimado de modo qualitativo, sugerindo que os filmes preparados em 0 e

-300V (190/30 sccm) apresentaram maior resistência ao desgaste. O incremento do fluxo de Ar também provocou o aumento do desgaste nos filmes de carbono. Não foi possível identificar a influência dos nano-cristais de TiC sobre os resultados obtidos nos ensaios de tribologia. A incorporação de Si na matriz de carbono amorfo fragilizou a maior parte dos filmes depositados;

- Os coeficientes de atrito obtidos nos ensaios de tribologia em ambiente líquido foram superiores aos valores encontrados nos testes em ar. Este aumento foi provocado pela interposição das partículas de desgaste dispersas na solução de soro bovino. Apesar disso, a formação de pistas de desgaste mais estreitas nos ensaios em líquidos é um indício da redução do desgaste em relação aos testes em ar. As quantidades de Si incorporadas à matriz de carbono dos filmes foram, na maior parte, ineficazes em relação à resistência ao desgaste no sistema de esfera-sobre-disco.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Baseando-se nos resultados apresentados, sugerimos para futuros trabalhos:

- Estudar sistematicamente o comportamento da tensão interna residual dos filmes de carbono em relação ao potencial aplicado ao substrato;
- Avaliar a influência da microestrutura dos filmes sobre as propriedades mecânicas, isto é, dureza, módulo elástico e tenacidade;
- Produzir filmes com maiores teores de carbono na matriz amorfa, e avaliar o desempenho tribológico destes filmes;
- Realizar experimentos com uma análise quantitativa da resistência ao desgaste dos filmes submetidos aos testes do tipo esfera-sobre-disco em diferentes ambientes;
- Avaliar o desempenho do desgaste nos filmes à base de carbono com nanocristais de TiC em sistemas mais representativos, como simuladores de articulações.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBAS, G.A.; PAPAKONSTANTINOU, P.; OKPALUGO, T.I.T. *et al.*, 2005, "The improvement in gas barrier performance and optical transparency of DLC-coated polymer by silicon incorporation", *Thin Solid Films*, v. 482, pp. 201 - 206.
- AGUIAR, H.; SERRA, J.; GONZÁLEZ, P. *et al.*, 2009, "Structural study of sol-gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies", *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 355, pp. 475 - 480.
- AHLROOS, T., 2001, "*Effect of lubricant on the wear of prosthetic joint materials*", Tese de Doutorado, Universidade de Tecnologia de Helsink, Helsink, Finlândia.
- AHLROOS, T.; SAIKKO, V., 1997, "Wear of prosthetic joint materials in various lubricants", *Wear*, v. 211, pp. 113 - 119.
- AIHARA, T.; AKIYAMA, E.; AOKI, K. *et al.*, 2000, "Formation of Ti-Based Amorphous Alloys by Sputtering and Their Physical Properties", In: Inoue, A. and Hashimoto, K., "Amorphous and Nanocrystalline Materials: Preparation, Properties and Applications", Springer, Tokyo.
- AISENBERG, S.; CHABOT, R., 1971, "Ion-beam deposition of thin films of diamond-like carbon", *Journal of Applied Physics*, v. 42, pp. 2953 -
- ALLEN, M.; MYER, B.; RUSHTON, N., 2001, "In vitro and in vivo investigations into the biocompatibility of diamond-like carbon (DLC) coatings for orthopedic applications", *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 58, pp. 319 - 328.
- ANDERSSON, J.; ERCK, R.A.; ERDEMIR, A., 2003, "Friction of diamond-like carbon films in different atmospheres", *Wear*, v. 254, pp. 1070 - 1075.

- AZEVEDO, C.R.F.; HIPPERT, E., 2002, "Failure analysis of surgical implants in Brazil", *Engineering Failure Analysis*, v. 9, pp. 621 - 633.
- BAIA NETO, A.L.B.; SANTOS, R.A.; FREIRE, 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.
- BHUSHAN, B., 2000, "*Modern Tribology Handbook*", CRC Press.
- BRIZUELA, M.; GARCIA-LUIS, A.; VIVIENTE, J.L. *et al.*, 2002, "Tribological study of lubricious DLC biocompatible coatings", *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, v. 13, pp. 1129 - 1133.
- BUFORD, A.; GOSWAMI, T., 2004, "Review of wear mechanisms in hip implants: Paper I - General", *Materials & Design*, v. 25, pp. 385 - 393.
- CALONIUS, O., 2002, "*Tribology of prosthetic joints - Validation of wear simulation methods*", Tese de Doutorado, Universidade de Tecnologia de Helsinki, Helsinki, Finlândia.
- CAMARGO, 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.
- CAMARGO, S.S.; SANTOS, R.A.; NETO, A.L.B. *et al.*, 1998, "Structural modifications and temperature stability of silicon incorporated diamond-like a-C : H films", *Thin Solid Films*, v. 332, pp. 130 - 135.
- CASIRAGHI, C.; ROBERTSON, J.; FERRARI, A.C., 2007, "Diamond-like carbon for data and beer storage", *Materials Today*, v. 10, pp. 44 - 53.
- CHASSOT, E.; IRIGARAY, J.L.; TERVER, S. *et al.*, 2004, "Contamination by metallic elements released from joint prostheses", *Medical Engineering & Physics*, v. 26, pp. 193 - 199.
- CHOI, W.K.; ONG, T.Y.; TAN, L.S. *et al.*, 1998, "Infrared and x-ray photoelectron spectroscopy studies of as-prepared and furnace-annealed radio-frequency

- sputtered amorphous silicon carbide films", *Journal of Applied Physics*, v. 83, pp. 4968 - 4973.
- CHOWDHURY, S.; LAUGIER, M.T.; RAHMAN, I.Z., 2004, "Characterization of DLC coatings deposited by rf magnetron sputtering", *Journal of Materials Processing Technology*, v. 153-54, pp. 804 - 810.
- CLYNE, T.W., 2001, "Residual Stresses in Thick and Thin Surface Coatings", In: Wiithers, P. J., "Encyclopaedia of Materials: Science and Technology", Elsevier,
- DAHM, K.L.; DEARNLEY, P.A., 2005, "Abrasion response and abrasion-corrosion intractions for a coated biomedical stainless steel", *Wear*, v. 259, pp. 933 - 942.
- DAMASCENO, J.C.; CAMARGO, S.S., 2006, "DLC-SiO_x nanocomposite films deposited from CH₄ : SiH₄ : O₂ gas mixtures", *Surface & Coatings Technology*, v. 200, pp. 6279 - 6282.
- DAMASCENO, J.C.; CAMARGO, S.S.; FREIRE, F.L. *et al.*, 2000, "Deposition of Si-DLC films with high hardness, low stress and high deposition rates", *Surface & Coatings Technology*, v. 133, pp. 247 - 252.
- DATASUS, 2005, Departamento de Informação do SUS (<http://www.datasus.gov.br>), acesso em 15/12/2005.
- DAVIS, L.E.; MACDONALD, N.C.; PALMBERG, P.W. *et al.*, 1976, "*Handbook of Auger Electron Spectroscopy*", 2a. edição ed, Physical Electronics Ind., EUA.
- DELPLANCKE, M.P.; POWERS, J.M.; VANDENTOP, G.J. *et al.*, 1991, "Preparation and Characterization of Amorphous Sic-H Thin-Films", *Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces and Films*, v. 9, pp. 450 - 455.
- DORNER, A.; SCHURER, C.; REISEL, G. *et al.*, 2001, "Diamond-like carbon-coated Ti6Al4V: influence of the coating thickness on the structure and the abrasive wear resistance", *Wear*, v. 249, pp. 489 - 497.

- DORNER-REISEL, A.; SCHURER, C.; KLEMM, V. *et al.*, 2003, "Nano- and microstructure of diamond-like carbon films modified by Ca-O incorporation", *Diamond and Related Materials*, v. 12, pp. 1030 - 1033.
- DOROZHKIN, S.V., 2007, "Calcium orthophosphates", *Journal of Materials Science*, v. 42, pp. 1061 - 1065.
- DOWLING, D.P.; KOLA, P.V.; DONNELLY, K. *et al.*, 1997, "Evaluation of diamond-like carbon-coated orthopaedic implants", *Diamond and Related Materials*, v. 6, pp. 390 - 393.
- EVANS, R.D.; DOLL, G.L.; MORRISON, P.W. *et al.*, 2002, "The effects of structure, composition, and chemical bonding on the mechanical properties of Si-aC : H thin films", *Surface & Coatings Technology*, v. 157, pp. 197 - 206.
- FERRARI, A.C., 2008, "Non-destructive Characterisation of Carbon Films", In: Donnet, C. and Erdemir, A., "Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications", Springer,
- FERRARI, A.C.; ROBERTSON, J., 2001, "Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon", *Physical Review B*, v. 64,
- FISHER, J.; HU, X.Q.; STEWART, T.D. *et al.*, 2004, "Wear of surface engineered metal-on-metal hip prostheses", *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, v. 15, pp. 225 - 235.
- FRANCZ, G.; SCHROEDER, A.; HAUERT, R., 1999, "Surface Analysis and bioreactions of Ti- and V-containing a-C:H", *Surface and Interface Analysis*, v. 28, pp. 3 - 7.
- GARRELIE, F.; LOIR, A.S.; DONNET, L.C. *et al.*, 2003, "Femtosecond pulsed laser deposition of diamond-like carbon thin films for tribological applications", *Surface & Coatings Technology*, v. 163, pp. 306 - 312.
- GILKES, K.W.R.; SANDS, H.S.; BATCHELDER, D.N. *et al.*, 1997, "Direct observation of sp(3) bonding in tetrahedral amorphous carbon using ultraviolet Raman spectroscopy", *Applied Physics Letters*, v. 70, pp. 1980 - 1982.

- GRILL, A., 2003, "Diamond-like carbon coatings as biocompatible materials - an overview", *Diamond and Related Materials*, v. 12, pp. 166 - 170.
- GRILL, A., 1999, "Diamond-like carbon: state of the art", *Diamond and Related Materials*, v. 8, pp. 428 - 434.
- GRIMM, M.J., 2004, "Orthopedic Biomaterials", In: "Standard Handbook of Biomedical Engineering and Design", McGraw-Hill,
- 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.
- GUTENSOHN, K.; BEYTHIEN, C.; BAU, J. *et al.*, 2000, "In vitro analyses of diamond-like carbon coated stents: Reduction of metal ion release, platelet activation, and thrombogenicity", *Thrombosis Research*, v. 99, pp. 577 - 585.
- 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.
- HALLAB, N.J.; JACOBS, J.J.; KATZ, J.L., 2004, "chapter title", In: Ratner, B. D., Hoffman, A. S., Schoen, F. J., and Lemons, J. E., "Biomaterials Science: an introduction to materials in medicine", Elsevier, London.
- HALLING, J.; NURI, K.A., 1985, "The Elastic Contact of Rough Surfaces and Its Importance in the Reduction of Wear", *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part C-Journal of Mechanical Engineering Science*, v. 199, pp. 139 - 144.
- HAUERT, R., 2004, "An overview on the tribological behavior of diamond-like carbon in technical and medical applications", *Tribology International*, v. 37, pp. 991 - 1003.
- HAUERT, R., 2003, "A review of modified DLC coatings for biological applications", *Diamond and Related Materials*, v. 12, pp. 583 - 589.

- HAUERT, R.; MULLER, U., 2003, "An overview on tailored tribological and biological behavior of diamond-like carbon", *Diamond and Related Materials*, v. 12, pp. 171 - 177.
- HOLLINGER, J.O.; WINN, S.; BANNADIO, J., 2000, "Options for tissue engineering to address challenges of the ageing skeleton", *Tissue Engineering*, v. 6, pp. 341 - 350.
- HUANG, L.Y.; LU, H.; XU, K.W., 2004a, "Elasto-plastic deformation and fracture mechanism of a diamond-like carbon film deposited on a Ti-6Al-4V substrate in nano-scratch test", *Thin Solid Films*, v. 466, pp. 175 - 182.
- HUANG, N.; YANG, P.; LENG, Y.X. *et al.*, 2004b, "Surface modification of biomaterials by plasma immersion ion implantation", *Surface & Coatings Technology*, v. 186, pp. 218 - 226.
- HUO, M.H.; COOK, S.M., 2001, "What's new in hip arthroplasty", *Journal of Bone and Joint Surgery-American Volume*, v. 83A, pp. 1598 - 1610.
- HUO, M.H.; MULLER, M.S., 2004, "What's new in hip arthroplasty", *Journal of Bone and Joint Surgery-American Volume*, v. 86A, pp. 2341 - 2353.
- IRMER, G.; DORNER-REISEL, A., 2005, "Micro-Raman studies on DLC coatings", *Advanced Engineering Materials*, v. 7, pp. 694 - 705.
- JIN, Z.M.; STONE, M.; INGHAM, E. *et al.*, 2006, "Biotribology", *Current Orthopaedics*, v. 20, pp. 32 - 40.
- KIM, D.S.; LEE, Y.H., 1996, "Room-temperature deposition of a-SiC:H thin films by ion-assisted plasma-enhanced CVD", *Thin Solid Films*, v. 283, pp. 109 - 118.
- KIM, H.G.; AHN, S.H.; KIM, J.G. *et al.*, 2005, "Electrochemical behavior of diamond-like carbon films for biomedical applications", *Thin Solid Films*, v. 475, pp. 291 - 297.
- KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E., 1988, "X-ray Diffraction Procedures", Wiley, Londres.

- KULIKOVSKY, V.; BOHAC, P.; FRANC, F. *et al.*, 2001, "Degradation and stress evolution in a-C, a-C : H and Ti-C : H films", *Surface & Coatings Technology*, v. 142, pp. 702 - 706.
- KULIKOVSKY, V.Y.; FENDRYCH, F.; JASTRABIK, L. *et al.*, 1997, "Study of formation and some properties of Ti-C:H films prepared by dc magnetron sputtering", *Surface & Coatings Technology*, v. 91, pp. 122 - 130.
- KULISCH, W.; POPOV, C.; BOYCHEVA, S. *et al.*, 2004, "Mechanical properties of nanocrystalline diamond/amorphous carbon composite films prepared by microwave plasma chemical vapour deposition", *Diamond and Related Materials*, v. 13, pp. 1997 - 2002.
- LAPPALAINEN, R.; ANTTILA, A.; HEINONEN, H., 1998a, "Diamond coated total hip replacements", *Clinical Orthopaedics and Related Research*, pp. 118 - 127.
- LAPPALAINEN, R.; HEINONEN, H.; ANTTILA, A. *et al.*, 1998b, "Some relevant issues related to the use of amorphous diamond coatings for medical applications", *Diamond and Related Materials*, v. 7, pp. 482 - 485.
- LAPPALAINEN, R.; SANTAVIRTA, S.S., 2005, "Potential of coatings in total hip replacement", *Clinical Orthopaedics and Related Research*, pp. 72 - 79.
- LAPPALAINEN, R.; SELENIUS, M.; ANTTILA, A. *et al.*, 2003, "Reduction of wear in total hip replacement prostheses by amorphous diamond coatings", *Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials*, v. 66B, pp. 410 - 413.
- LARSSON, C.; ESPOSITO, M.; LIAO, H. *et al.*, 2001, "The titanium-bone interface in vivo", In: Brunette, D. M., Tengvall, P., Textor, M., and Thomsen, P., "Titanium in Medicine", Springer-Verlag, Berlin.
- LEPIENSKI, C.M.; FOERSTER, C.E., 2003, "Nanomechanical properties by nanoindentation", In: Nalwa, H. S., American Scientific Publishers,
- LEWIN, E.; WILHELMSSON, O.; JANSSON, U., 2006, "Nanocomposite nc-TiC/a-C thin films for electrical contact applications", *Journal of Applied Physics*, v. 100,

- LEYLAND, A.; MATTHEWS, A., 2000, "On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour", *Wear*, v. 246, pp. 1 - 11.
- LIU, X.; CHU, P.K.; DING, C., 2004, "Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications", *Materials Science & Engineering R-Reports*, v. 47, pp. 49 - 121.
- LOIR, A.S.; GARRELIE, F.; DONNET, C. *et al.*, 2004, "Deposition of tetrahedral diamond-like carbon thin films by femtosecond laser ablation for applications of hip joints", *Thin Solid Films*, v. 453-54, pp. 531 - 536.
- LONG, M.; RACK, H.J., 1998, "Titanium alloys in total joint replacement - a materials science perspective", *Biomaterials*, v. 19, pp. 1621 - 1639.
- LOPES, C.; PARREIRA, N.M.G.; CARVALHO, S. *et al.*, 2007, "Magnetron sputtered Ti-Si-C thin films prepared at low temperatures", *Surface & Coatings Technology*, v. 201, pp. 7180 - 7186.
- MAGUIRE, P.D.; MCLAUGHLIN, J.A.; OKPALUGO, T.I.T. *et al.*, 2005, "Mechanical stability, corrosion performance and bioreponse of amorphous diamond-like carbon for medical stents and guidewires", *Diamond and Related Materials*, v. 14, pp. 1277 - 1288.
- MARTINEZ-MARTINEZ, D.; LOPEZ-CARTES, C.; FERNANDEZ, A. *et al.*, 2009, "Influence of the microstructure on the mechanical and tribological behavior of TiC/a-C nanocomposite coatings", *Thin Solid Films*, v. 517, pp. 1662 - 1671.
- MCKELLOP, H.A.; ROSTLUND, T.; EBRAMZADEH, E. *et al.*, 2001, "Wear of titanium 6-4 alloy in laboratory tests and in retrieved human joint replacements", In: Brunette, D. M., Tengvall, P., Textor, M., and Thomsen, P., "Titanium in Medicine", Springer-Verlag, Berlin.
- MITURA, E.; MITURA, S.; NIEDZIELSKI, P. *et al.*, 1994, "Diamond-like carbon coatings for biomedical applications", *Diamond and Related Materials*, v. 3, pp. 896 - 898.

- MONTEIRO, O.R.; DELPLANCKE-OGLETREE, M.P., 2003, "Investigation of non-hydrogenated DLC : Si prepared by cathodic arc", *Surface & Coatings Technology*, v. 163, pp. 144 - 148.
- NEERICK, D.; PERSOONE, P.; SERCU, M. *et al.*, 1998, *Thin Solid Films*, v. 317, pp. 402 - 404.
- OGWU, A.A.; LAMBERTON, R.W.; MAGUIRE, P.D. *et al.*, 1999, "The effect of the substrate bias on the Raman spectra and thermal stability of diamond-like carbon (DLC) and silicon-modified DLC films prepared by plasma-enhanced chemical vapour deposition (PECVD)", *Journal of Physics D-Applied Physics*, v. 32, pp. 981 - 987.
- OHRING, M., 1991, "*The materials science of thin films*", Academic Press, San Diego, EUA.
- 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.
- PLATON, F.; FOURNIER, P.; ROUXEL, S., 2001, "Tribological behaviour of DLC coatings compared to different materials used in hip joint prostheses", *Wear*, v. 250, pp. 227 - 236.
- POLCAR, T.; VITU, T.; CVRCEK, L. *et al.*, 2009, "Tribological behaviour of nanostructured Ti-C:H coatings for biomedical applications", *Solid State Sciences*, v. *em impressão*,
- POLIAKOV, V.P.; DE SIQUEIRA, C.J.; 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.
- POLYCHRONOPOULOU, K.; REBHOLZ, C.; BAKER, M.A. *et al.*, 2008, "Nanostructure, mechanical and tribological properties of reactive magnetron sputtered TiCx coatings", *Diamond and Related Materials*, v. 17, pp. 2054 - 2061.

- POPOV, C.; KULISCH, W.; JELINEK, M. *et al.*, 2006, "Nanocrystalline diamond/amorphous carbon composite films for applications in tribology, optics and biomedicine", *Thin Solid Films*, v. 494, pp. 92 - 97.
- RABINOWICZ, E., 2004, "*Friction and Wear of Materials*", 2° ed, Wiley Interscience, London.
- RAHMAN, M.; DUGGAN, P.; DOWLING, D.P. *et al.*, 2007, "Continuously deposited duplex biomedical coatings", *Surface & Coatings Technology*, v. 201, pp. 5310 - 5317.
- RANDENIYA, L.K.; BENDAVID, A.; MARTIN, P.J. *et al.*, 2009, "Molecular structure of SiOx-incorporated diamond-like carbon films; evidence for phase segregation", *Diamond and Related Materials*, v. em impressão,
- RANG, M., 2000, "*The Story of Orthopaedics*", Saunders, Filadélfia, EUA.
- RESTER, M.; NEIDHARDT, J.; EKLUND, P. *et al.*, 2006, "Annealing studies of nanocomposite Ti-Si-C thin films with respect to phase stability and tribological performance", *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, v. 429, pp. 90 - 95.
- REUTER, S.; WESSKAMP, B.; BUSCHER, R. *et al.*, 2006, "Correlation of structural properties of commercial DLC-coatings to their tribological performance in biomedical applications", *Wear*, v. 261, pp. 419 - 425.
- ROBERTSON, J., 2002, "Diamond-like amorphous carbon", *Materials Science & Engineering R-Reports*, v. 37, pp. 129 - 281.
- SAIKKO, V.; AHLROOS, T., 1997, "Phospholipids as boundary lubricants in wear tests of prosthetic joint materials", *Wear*, v. 207, pp. 86 - 91.
- SAIKKO, V.; AHLROOS, T.; CALONIUS, O., 2001a, "A three-axis knee wear simulator with ball-on-flat contact", *Wear*, v. 249, pp. 310 - 315.
- SAIKKO, V.; AHLROOS, T.; CALONIUS, O., 2001b, "A three-axis knee wear simulator with ball-on-flat contact", *Wear*, v. 249, pp. 310 - 315.

- SAIKKO, V.; AHLROOS, T.; CALONIUS, O. *et al.*, 2001c, "Wear simulation of total hip prostheses with polyethylene against CoCr, alumina and diamond-like carbon", *Biomaterials*, v. 22, pp. 1507 - 1514.
- SCHMALZRIED, T.P.; CALLAGHAN, J.J., 1999, "Wear in total hip and knee replacements", *Journal of Bone and Joint Surgery-American Volume*, v. 81A, pp. 115 - 136.
- 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.
- SHI, B.; AJAYI, O.O.; FENSKE, G. *et al.*, 2003, "Tribological performance of some alternative bearing materials for artificial joints", *Wear*, v. 255, pp. 1015 - 1021.
- SHIRAKURA, A.; NAKAYA, M.; KOGA, Y. *et al.*, 2006, "Diamond-like carbon films for PET bottles and medical applications", *Thin Solid Films*, v. 494, pp. 84 - 91.
- SOTO, G., 2004, "Spectroscopic characterization of TiCx films produced by pulsed laser deposition in CH4 environments", *Applied Surface Science*, v. 230, pp. 254 - 259.
- SUI, J.H.; CAI, W.; LIU, L.H. *et al.*, 2006, "Surface characteristics and electrochemical corrosion behavior of NiTi coated with diamond-like carbon", *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, v. 438, pp. 639 - 642.
- SWAIN, B.P., 2006, "The analysis of carbon bonding environment in HWCVD deposited a-SiC:H films by XPS and Raman spectroscopy", *Surface and Coatings Technology*, v. 201, pp. 1589 - 1593.
- TAEGER, G.; PODLESKA, L.E.; SCHMIDT, B. *et al.*, 2003, "Comparison of diamond-like-carbon and alumina-oxide articulating with polyethylene in total hip arthroplasty", *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, v. 34, pp. 1094 - 1100.

- TAMOR, M.A.; HAIRE, J.A.; WU, C.H. *et al.*, 1989, "Correlation of the Optical Gaps and Raman-Spectra of Hydrogenated Amorphous-Carbon Films", *Applied Physics Letters*, v. 54, pp. 123 - 125.
- TAMOR, M.A.; VASSELL, W.C., 1994, "Raman Fingerprinting of Amorphous-Carbon Films", *Journal of Applied Physics*, v. 76, pp. 3823 - 3830.
- TANAKA, A.; SUZUKI, M.; OHANA, T., 2004, "Friction and wear of various DLC films in water and air environments", *Tribology Letters*, v. 17, pp. 917 - 924.
- TANG, L.; TSAI, C.; GERBERICH, W.W. *et al.*, 1995, "Biocompatibility of chemical-vapour-deposited diamond", *Biomaterials*, v. 16, pp. 483 - 488.
- TESSIER, P.Y.; PICHON, L.; VILLECHAISE, P. *et al.*, 2003, "Carbon nitride thin films as protective coatings for biomaterials: synthesis, mechanical and biocompatibility characterizations", *Diamond and Related Materials*, v. 12, pp. 1066 - 1069.
- THOMSON, L.A.; LAW, F.C.; RUSTHON, N. *et al.*, 1991, "Biocompatibility of diamond-like carbon coating", *Biomaterials*, v. 12, pp. 37 - 40.
- THULL, R.; GRANT, D., 2001, "Physical and chemical vapor deposition and plasma-assisted techniques for coating titanium", In: Brunette, D. M., Tengvall, P., Textor, M., and Thomsen, P., "Titanium in Medicine", Springer-Verlag, Berlin.
- TIAINEN, V.M., 2001, "Amorphous carbon as a bio-mechanical coating - mechanical properties and biological applications", *Diamond and Related Materials*, v. 10, pp. 153 - 160.
- TIPPER, J.L.; INGHAM, E.; JIN, Z.M. *et al.*, 2005, "The science of metal-on-metal articulation", *Current Orthopaedics*, v. 19, pp. 280 - 287.
- TJONG, S.C.; CHEN, H., 2004, "Nanocrystalline materials and coatings", *Materials Science & Engineering R-Reports*, v. 45, pp. 1 - 88.
- UZUMAKI, E.T.; LAMBERT, C.S.; BATISTA, N.A. *et al.*, 2006a, "Tissue response in the femur of rats after implantation of diamondlike carbon coatings on Ti-13Nb-

- 13Zr produced by plasma immersion", *Bioceramics 18, Pts 1 and 2*, v. 309-311, pp. 783 - 786.
- UZUMAKI, E.T.; LAMBERT, C.S.; BONUGLI, L.O. *et al.*, 2006b, "Morphology of fibroblastic cells cultured on diamond-like carbon coatings produced by plasma immersion using AFM and SEM", *Bioceramics 18, Pts 1 and 2*, v. 309-311, pp. 713 - 716.
- VARMA, A.; PALSHIN, V.; MELETIS, E.I. *et al.*, 1999, "Tribological behaviour of Si-DLC coatings", *Surface Engineering*, v. 15, pp. 301 - 306.
- VITU, T.; POLCAR, T.; CVRCEK, L. *et al.*, 2008, "Structure and tribology of biocompatible Ti-C:H coatings", *Surface & Coatings Technology*, v. 202, pp. 5790 - 5793.
- VOEVODIN, A.A.; CAPANO, M.A.; LAUBE, S.J.P. *et al.*, 1997a, "Design of a Ti/TiC/DLC functionally gradient coating based on studies of structural transitions in Ti-C thin films", *Thin Solid Films*, v. 298, pp. 107 - 115.
- VOEVODIN, A.A.; PRASAD, S.V.; ZABINSKI, J.S., 1997b, "Nanocrystalline carbide amorphous carbon composites", *Journal of Applied Physics*, v. 82, pp. 855 - 858.
- VOEVODIN, A.A.; ZABINSKI, J.S., 1998, "Load-adaptive crystalline-amorphous nanocomposites", *Journal of Materials Science*, v. 33, pp. 319 - 327.
- WANG, K., 1996, "The use of titanium for medical applications in the USA", *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, v. 213, pp. 134 - 137.
- WHITEHOUSE, D.J., 1994, "*Handbook of Surface Metrology*", Institute of Physics Publishing, Bristol.
- WILLMANN, G., 2001, "Improving bearing surfaces of artificial joints", *Advanced Engineering Materials*, v. 3, pp. 135 - 141.

- WINDLER, M.; KLABUNDE, R., 2001, "Titanium for hip and knee prostheses", In: Brunette, D. M., Tengvall, P., Textor, M., and Thomsen, P., "Titanium in Medicine", Springer-Verlag, Berlin.
- XU, Z.H.; ROWCLIFFE, D., 2002, "Nanoindentation on diamond-like carbon and alumina coatings", *Surface & Coatings Technology*, v. 161, pp. 44 - 51.
- YOSHIKAWA, M.; KATAGIRI, G.; ISHIDA, H. *et al.*, 1988, "Raman-Spectra of Diamondlike Amorphous-Carbon Films", *Journal of Applied Physics*, v. 64, pp. 6464 - 6468.
- ZARDIACKAS, L.D.; PARSELL, D.E.; DILLON, L.D. *et al.*, 2001, "Structure, metallurgy, and mechanical properties of a porous tantalum foam", *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 58, pp. 180 - 187.
- ZEHNDER, T.; PATSCHEIDER, J., 2000, "Nanocomposite TiC/a-C:H hard coatings deposited by reactive PVD", *Surface and Coatings Technology*, v. 133-134, pp. 138 - 144.
- ZEHNDER, T.; SCHWALLER, P.; MUNNIK, F. *et al.*, 2004, "Nanostructural and mechanical properties of nanocomposite nc-TiC/a-C : H films deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering", *Journal of Applied Physics*, v. 95, pp. 4327 - 4334.
- ZHANG, S.; BUI, X.L.; JIANG, J. *et al.*, 2005, "Microstructure and tribological properties of magnetron sputtered nc-TiC/a-C nanocomposite", *Surface & Coatings Technology*, v. 198, pp. 206 - 211.
- ZHANG, T.H.; HUAN, Y., 2005, "Nanoindentation and nanoscratch behaviors of DLC coatings on different steel substrates", *Composites Science and Technology*, v. 65, pp. 1409 - 1413.
- ZHAO, J.F.; LEMOINE, P.; LIU, Z.H. *et al.*, 2001, "A study of microstructure and nanomechanical properties of silicon incorporated DLC films deposited on silicon substrates", *Diamond and Related Materials*, v. 10, pp. 1070 - 1075.

