

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LUCIANE YUMI SUZUKI DE OLIVEIRA

**MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE $\text{D}_{0.1}\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ COM TRATAMENTO SMAT E
REVESTIMENTO DLC: ESTUDOS TRIBOLÓGICOS E CARACTERIZAÇÃO DE
FRAGMENTOS**

CURITIBA

2013

LUCIANE YUMI SUZUKI DE OLIVEIRA

**MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO Ti6Al4V COM TRATAMENTO SMAT E
REVESTIMENTO DLC: ESTUDOS TRIBOLÓGICOS E CARACTERIZAÇÃO DE
FRAGMENTOS**

Tese apresentada como requisito para obter o título de Doutora em Engenharia Mecânica do Curso de Doutorado em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, na área de concentração Manufatura.

Orientador: Prof. Dr. Carlos José de Mesquita Siqueira.

CURITIBA

2013

TERMO DE APROVAÇÃO

LUCIANE YUMI SUZUKI DE OLIVEIRA

MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO Ti6Al4V COM TRATAMENTO SMAT E REVESTIMENTO DLC: ESTUDOS TRIBOLÓGICOS E CARACTERIZAÇÃO DE FRAGMENTOS

Tese aprovada como requisito parcial à obtenção de grau de Doutor em Engenharia Mecânica, área de concentração Engenharia de Superfície, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Cleudmar Amaral de Araújo
UFU
Examinador externo

Prof. Dr. Ricardo Emílio F. Q. Nogueira
UFC
Examinador externo

Prof^a. Dr^a. Beatriz Luci Fernandes
PUC-PR
Examinador externo

Prof. Dr. Sinésio Domingues Franco
UFU
Examinador externo

Prof^a. Dr^a. Neide Kazue Kuromoto
UFPR
Examinador interno

Prof. Dr. Carlos José de Mesquita Siqueira
UFPR
Presidente

Curitiba, 06 de Fevereiro de 2013.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que direta ou indiretamente auxiliaram para que este trabalho fosse possível.

A meus familiares, de modo especial a meus pais Ney e Edwiges, a vó Maria e a meus irmãos Eduardo e Flávio. A Carolina e Walter pela paciência e compreensão neste trajeto.

Gostaria de agradecer a meu orientador Prof. Dr. Carlos José de Mesquita Siqueira, pelo apoio e incentivo ao longo desta caminhada.

Agradeço a empresa Neortho Produtos Ortopédicos S.A. – Dr. Geninho Thomé e Sr. Irineu Vitor Leite pelo auxílio prestado nesta jornada.

Agradeço também ao apoio da pesquisadora Delphine Restraint e Bruno Guelort pelas orientações a respeito do tratamento SMAT e acompanhamento na execução dos ensaios realizados na Université de Technologie de Troyes.

Agradeço ao Dr. Ronaldo Ruas pela realização do revestimento de DLC juntamente com a empresa Brasimet Bodycote.

Agradeço a todos os professores e colaboradores dos diversos laboratórios relacionados aos ensaios efetuados: Sr. Valdair Pimentel – Bosch Curitiba, Prof.^a Lucimara Stolz Roman e Daniel – Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados UFPR; Prof. Carlos Maurício Lepiensi e Sara Blunk – Laboratório de Propriedades Nanomecânicas UFPR; Prof. Evaldo Ribeiro – Laboratório de Propriedades Ópticas – UFPR; Laiz Valgas, Giselle Ribas e Alexander Golin – LIM Laboratório Integrado de Materiais; Adriano Kerecz e Rodrigo Felipe Ribeiro – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC; Prof. Aldo Zarbin - Grupo de Química de Materiais – UFPR; Prof. Marco Grassi - Grupo de Química Ambiental – UFPR; Prof.^a Ana Sofia C. M. d' Oliveira – Laboratório de Engenharia de Superfícies – UFPR.

Enfim, meu muito obrigado a todos!

RESUMO

O titânio e suas ligas são muito utilizados na confecção de implantes e próteses ortopédicas principalmente devido à sua biocompatibilidade e baixa tendência à corrosão. Há possibilidade de aprimorar suas características biotribológicas através de tratamentos e revestimentos superficiais, aumentando a vida útil dos implantes e próteses e submetendo os pacientes a uma menor quantidade de cirurgias de revisão. No presente trabalho estudou-se a modificação da superfície do titânio liga Ti6Al4V utilizando-se o tratamento SMAT (*Surface Mechanical Attrition Treatment*) e revestimento de DLC (*Diamond-like Carbon*). As amostras foram submetidas a ensaios mecânicos e de composição química, rugosidade, espectroscopia Raman, indentação instrumentada em nanoescala, riscamento e adesão. Foram efetuados ensaios com uso de um tribômetro linear recíproco para verificação das características tribológicas. Os resultados dos ensaios tribológicos demonstraram que o revestimento de DLC aumentou as propriedades do titânio liga estudado. Houve uma maior resistência ao desgaste, um coeficiente de atrito menor e uma diminuição na quantidade de fragmentos gerados. Os resultados obtidos indicam que o tratamento SMAT anterior aumenta a resistência ao desgaste do revestimento de DLC em, no mínimo, 23%. Os fragmentos obtidos do ensaio de desgaste foram observados por meio de microscopia eletrônica de varredura, verificando-se que as amostras submetidas ao tratamento SMAT e revestimento com DLC produziram fragmentos com maior esfericidade (razão de Feret).

Palavras-chave: Ti6Al4V. Fragmentos de desgaste. DLC. SMAT.

ABSTRACT

Titanium and titanium alloys are used in orthopedic implants and prostheses due to its biocompatibility and low corrosion rate. It's possible to increase its tribological properties using superficial treatments and coatings, increasing the lifetime of implants and prostheses and thus allowing patients to be submitted to less revision surgeries. In this work samples of titanium-alloy (Ti6Al4V) are submitted to SMAT (Surface Mechanical Attrition Treatment) and DLC (Diamond-like Carbon) coating. Samples were submitted to mechanical and chemical tests, roughness, Raman spectroscopy, nanoindentation, surface scratch and adhesion tests. A reciprocating linear tribometer was used to access the tribological behavior. The tribological tests showed that the DLC coating increased the properties of the titanium alloy, increasing the wear resistance, lowering the coefficient of friction and generating less debris. Results show that a previous SMAT increase the wear resistance in 23%, at least. Debris was analyzed using scanning electronic microscopy and it was verified that samples treated with SMAT and coated with DLC produced debris with increased roundness (Ferret ratio).

Keywords: Ti6Al4V. Wear debris.DLC. SMAT.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Ilustração de uma superfície de titânio sem tratamento e com tratamentos superficiais (DIVYA RANI <i>et al.</i> , 2012). | 21 |
| Figura 2: Ilustração do osso, cartilagem e líquido sinovial (DOWSON, 1998). | 22 |
| Figura 3: Próteses existentes. Fonte: http://veja.abril.com.br/saladeaula/280905/p_04.html , 2012, com alterações. Acesso realizado em 13 de agosto de 2012. | 23 |
| Figura 4: Componentes de interesse de uma prótese de quadril. Fonte: http://www.extera.com.br , 2012. Acesso realizado em 17 de agosto de 2012. | 24 |
| Figura 5: Mecanismos de desgaste e atrito e sua relação com adesão, sulcamento e histerese (HOLMBERG. K. 2007). | 27 |
| Figura 6: Parâmetros que afetam o comportamento tribológico do material e do revestimento (HOLMBERG, 2007). | 28 |
| Figura 7: Configurações típicas de ensaios de desgaste. (BAYER, 1985). | 29 |
| Figura 8: O desgaste abrasivo é caracterizado por uma aspereza dura (a) ou por fragmentos (b) que deformam uma superfície resultando em fraturas, trincas ou geração de fragmentos (HOLMBERG, 2007). | 30 |
| Figura 9: Desgaste por fadiga. No momento t1 há a formação de uma trinca. No momento t2 a trinca propaga-se à superfície. No momento t3 há a formação de um fragmento e o desgaste da superfície (BAYER, 1985). | 31 |
| Figura 10: Trincas formadas abaixo da superfície de uma amostra (WU et al., 2003). | 31 |
| Figura 11: Técnicas para desenvolvimento de uma camada superficial nanoestruturada | 33 |
| Figura 12: Corpo de prova a ser submetido a tratamento SMAT (ROLAND, 2006). | 37 |
| Figura 13: Processo SMAT (ARIFVIANTO et al., 2011). | 37 |
| Figura 14: Deformação plástica localizada na camada superficial induzida pelo impacto da esfera (Lu et al., 2011). | 38 |
| Figura 15: Etapas da formação da estrutura nanocristalina durante o tratamento SMAT | 40 |
| Figura 16: Estrutura cristalina do diamante (BHUSHAN, 1999). | 42 |
| Figura 17: Tipo de hibridações presentes no carbono (BHUSHAN, 1999). | 43 |
| Figura 18: Diagrama de fase ternário relacionando as principais regiões de ocorrência das ligas de carbono amorfo e hidrogênio (ROBERTSON, 2002). | 44 |
| Figura 19: Propriedades que devem ser consideradas em cada uma das camadas de uma superfície revestida (YELDOSE e RAMAMMORTHY, 2008). | 44 |

| | |
|---|----|
| Figura 20: esferas de próteses de quadril revestidas com DLC (DORNER et al., 2001). | 46 |
| Figura 21: Representação esquemática do método de deposição híbrida de plasma e laser pulsado (WEN et al., 2007). | 48 |
| Figura 22: Método de deposição por sputtering (a) impacto ideal (b) impactos atingindo mais de um átomo (YELDOSE e RAMAMMORTHY, 2008). | 51 |
| Figura 23: Próteses de quadril (a) articulação metal-polietileno (b) articulação metal-metal (c) articulação cerâmica-polietileno (d) articulação cerâmica-cerâmica | 54 |
| Figura 24: Fragmentos de titânio (SPRECHER et al., 2005). | 57 |
| Figura 25: Fragmentos de titânio (WOOD, 1993). | 57 |
| Figura 26: Fragmentos de Ti em implante inserido em animal (MARTINI et al., 2003). | 58 |
| Figura 27: Comparação entre o tamanho médio de fragmentos de alguns materiais e células e componentes celulares (SARGEANT e GOSWAMI, 2006). | 59 |
| Figura 28: Amostra de Ti6Al4V + SMAT 15 min. | 63 |
| Figura 29: Equipamento para tratamento SMAT em amostras. | 63 |
| Figura 30: Detalhes do equipamento: (a) dispositivo para fixação do porta-amostra; (b) esferas de 100Cr6; (c) porta-amostras e amostras. | 64 |
| Figura 31: Equipamento utilizado nos ensaios - Tribômetro Linear Recíproco. | 69 |
| Figura 32: Amostra sendo ensaiada em cuba de alumínio. | 71 |
| Figura 33: Sistema de filtragem dos fragmentos. | 72 |
| Figura 34: Fragmentos em fita de carbono. | 73 |
| Figura 35: Fragmentos em fita de cobre sob o MEV. | 73 |
| Figura 36: (a) recipiente de alumínio utilizado para ensaio, com o depósito de fragmentos; (b) mapeamento para análise de MEV. | 74 |
| Figura 37: Exemplos de fragmentos obtidos nas amostras de Ti + SMAT 15 min. | 75 |
| Figura 38: Ilustração dos diâmetros de Feret. | 76 |
| Figura 39: Resultados de ensaio de Espectroscopia Raman. (a) Espectro do Ti6Al4V; (b) espectro do Ti6Al4V + SMAT 15min, região clara; (c) espectro do Ti6Al4V + SMAT 15min, região escura. | 80 |
| Figura 40: Resultados de ensaio de Espectroscopia Raman: (a) Ti6Al4V+DLC; (b) Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC; (c) Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC, detalhe de ponto da amostra. | 82 |
| Figura 41: MEV da seção transversal das amostras estudadas. Sendo: (a) Ti6Al4V; (b) Ti6Al4V + SMAT 15 min; (c) Ti6Al4V+DLC; (d) Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC. | 84 |

| | |
|--|-----|
| Figura 42: MEV da superfície das amostras estudadas. Sendo: (a) Ti6Al4V; (b) Ti6Al4V + SMAT 15 min; (c) Ti6Al4V+DLC; (d) Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC..... | 85 |
| Figura 43: Dureza das amostras de Ti6Al4V e Ti6Al4V tratada com SMAT 15 min..... | 86 |
| Figura 44: Dureza das amostras: Ti6Al4V e Ti6Al4V tratado com SMAT 15 min e revestidas com DLC..... | 87 |
| Figura 45: Detalhe da indentação na seção transversal da amostra de Ti6Al4V + SMAT 15 min..... | 88 |
| Figura 46: Dureza da seção transversal da amostra de Ti6Al4V + SMAT 15 min. | 88 |
| Figura 47: Módulo de Elasticidade Ti6Al4V e Ti6Al4V tratado com SMAT 15 min. | 89 |
| Figura 48: Módulo de Elasticidade Ti6Al4V, Ti6Al4V+DLC e Ti6Al4V + SMAT 15 min+DLC. | 90 |
| Figura 49: Valores do módulo de elasticidade da seção transversal da amostra de Ti6Al4V + SMAT 15 min. | 91 |
| Figura 50: Teste de riscamento para destacamento do revestimento de DLC nas amostras: Ti6Al4V+DLC e Ti6Al4V +SMAT+DLC..... | 92 |
| Figura 51: Trilhas obtidas no teste de riscamento: (a) e (b) Ti6Al4V+DLC, (c) e (d) Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC. | 93 |
| Figura 52: Evidências das primeiras falhas do teste de riscamento da amostra de Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC: (a) primeira falha (b) segunda falha (c) início do descolamento do revestimento. | 94 |
| Figura 53: (a) Pontos indicativos onde foram realizados EDS na amostra de Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC, (b) EDS do ponto 1, (c) EDS do ponto 2..... | 95 |
| Figura 54: (a) Pontos indicativos onde foram realizados EDS na amostra de Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC, (b) EDS do ponto 1, (c) EDS do ponto 2..... | 96 |
| Figura 55: Microscopia ótica da impressão da indentação nas amostras. (a) detalhe de Ti6Al4V + DLC, aumento de 50 vezes; (b) detalhe de Ti6Al4V + DLC, aumento de 100 vezes; (c) detalhe de Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC, aumento de 50 vezes; (d) detalhe de Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC, aumento de 100 vezes. | 97 |
| Figura 56: MEV da marca de indentação da amostra Ti6Al4V+DLC..... | 98 |
| Figura 57: MEV da marca de indentação da amostra Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC..... | 99 |
| Figura 58: MEV das trincas observadas após ensaio de adesão. Aumento: 1000x. | 100 |
| Figura 59: (a) Taxa de desgaste das amostras de Ti6Al4V e Ti6Al4V com SMAT; (b) trilha de desgaste Ti6Al4V; (c) trilha de desgaste Ti6Al4V + SMAT 15 min. | 101 |

| | |
|--|-----|
| Figura 60: (a) Taxa de desgaste das amostras de Ti6Al4V + DLC e Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC; (b) trilha de desgaste Ti6Al4V + DLC; (c) trilha de desgaste Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC..... | 103 |
| Figura 61: Taxa de desgaste das amostras de Ti6Al4V, Ti6Al4V + SMAT, Ti6Al4V+DLC e Ti6Al4V + SMAT+DLC. | 104 |
| Figura 62: Trilhas de desgaste do ensaio realizado com tribômetro linear recíproco (a) Ti6Al4V + SMAT 15 min; (b) Ti6Al4V+DLC | 107 |
| Figura 63: Coeficiente de atrito para as amostras de Ti6Al4V, Ti6Al4V + SMAT 15 min, Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC e Ti6Al4V+DLC, ensaiadas contra esfera de WC. | 107 |
| Figura 64: Fragmentos obtidos com o ensaio de desgaste da amostra de Ti6Al4V. (a) e (b) vista geral, (c) detalhe de (b) e (d) EDS da imagem analisada..... | 109 |
| Figura 65: Fragmentos obtidos com o ensaio de desgaste da amostra de Ti6Al4V. (a) e (b) vista geral, (c) e (d) detalhe de (b) e (e) EDS da imagem analisada..... | 110 |
| Figura 66: Fragmentos das amostras de Ti6Al4V + SMAT 15 min. (a) e (b) vista geral. (c) detalhe de (b) e (d) EDS da região analisada..... | 111 |
| Figura 67: Fragmentos das amostras de Ti6Al4V + SMAT 15 min. (a) e (b) vista geral. (c) e (d) detalhe de (b) e (e) EDS da região analisada. | 112 |
| Figura 68: (a), (b), (c) e (d) Detalhes dos fragmentos obtidos nas amostras de Ti6Al4V+DLC (aumento de 500x) e (e) EDS dos elementos encontrados. | 113 |
| Figura 69: (a-f) Detalhes dos fragmentos obtidos nas amostras de Ti6Al4V+DLC e (g) EDS dos elementos encontrados. | 114 |
| Figura 70: (a), (b) e (c): Detalhes dos fragmentos obtidos nas amostras de Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC analisadas e (d) EDS dos fragmentos considerados. | 116 |
| Figura 71: (a) a (e) Detalhes dos fragmentos obtidos nas amostras de Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC analisadas e (f) EDS dos fragmentos considerados. | 117 |
| Figura 72: Fragmentos das amostras de Ti6Al4V+DLC. | 119 |
| Figura 73: Fragmentos das amostras de Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC..... | 120 |
| Figura 74: Fragmentos das amostras de Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC..... | 121 |
| Figura 75: Diâmetro médio, mínimo e máximo dos fragmentos das amostras. | 122 |
| Figura 76: Área média, mínima e máxima das amostras. | 123 |
| Figura 77: Razão de Feret média, mínima e máxima das amostras..... | 123 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 1: Grupos de amostras de estudo. | 62 |
| Tabela 2: Parâmetros utilizados no tratamento SMAT. | 64 |
| Tabela 3: Parâmetros de aplicação do processo DLC.. | 65 |
| Tabela 4: Composição química do Ti6Al4V conforme a norma ASTM F136.. | 66 |
| Tabela 5: Valores especificados para os requisitos mecânicos conforme a norma ASTM F136..... | 67 |
| Tabela 6: Parâmetros dos testes tribológicos..... | 70 |
| Tabela 7: Composição química da liga de Ti6Al4V..... | 77 |
| Tabela 8: Resultados obtidos nos ensaios mecânicos..... | 78 |
| Tabela 9: dados de rugosidade das amostras..... | 78 |
| Tabela 10: dados de rugosidade das amostras..... | 91 |
| Tabela 11: dados de rugosidade das amostras..... | 104 |
| Tabela 12: Categorização de fragmentos para a amostra de Ti6Al4V+DLC. | 125 |
| Tabela 13: Categorização de fragmentos para a amostra de Ti6Al4V+SMAT+DLC..... | 126 |

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

| | |
|---------------------------------|---|
| AISI | <i>American Iron and Steel Institute</i> |
| Al ₂ O ₃ | Óxido de Alumínio |
| ASTM | <i>American Society for Testing and Materials</i> |
| (CH ₂) _n | Polietileno |
| (CH) _n | Poliacetileno |
| COF | <i>Coefficient of Friction</i> |
| CVD | <i>Chemical Vapor Deposition</i> |
| DIN | <i>Deutsches Institut für Normung e. V.</i> |
| DLC | <i>Diamond like carbon</i> |
| EDS | Espectroscopia de Energia Dispersiva |
| ELI | <i>Extra Low Interstitial</i> |
| h | Espessura do revestimento de DLC |
| I | Proporção entre rugosidade do substrato e espessura do revestimento |
| ISO | <i>International Organization for Standardisation</i> |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| PVD | <i>Physical Vapor Deposition</i> |
| Ra | Rugosidade Média |
| SMAT | <i>Surface Mechanical Attrition Treatment</i> |
| Ti6Al4V | Liga de titânio, alumínio e vanádio |
| TNF | <i>Tumor Necrosis Factor</i> |
| UHMWPE | Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular |
| VDI | <i>Association of German Engineers</i> |
| WC | Carbeto de Tungstênio |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS | 15 |
| 1.1 INTRODUÇÃO | 15 |
| 1.2 OBJETIVOS | 17 |
| 1.2.1 Objetivo geral | 17 |
| 1.2.2 Objetivos Específicos | 17 |
| 1.3 HIPÓTESE DE TRABALHO | 17 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 19 |
| 2.1 BIOMATERIAIS | 19 |
| 2.2 TITÂNIO | 20 |
| 2.3 ARTICULAÇÕES E PRÓTESES | 22 |
| 2.4 INTERAÇÕES DE FRAGMENTOS COM OS TECIDOS | 25 |
| 2.5 BIOTRIBOLOGIA | 26 |
| 2.6 MATERIAIS NANOESTRUTURAIS | 32 |
| 2.7 TRATAMENTO POR ATRITO MECÂNICO NA SUPERFÍCIE (<i>SURFACE MECHANICAL ATTRITION TREATMENT - SMAT</i>) | 34 |
| 2.8 REVESTIMENTO DE <i>DIAMOND LIKE CARBON</i> (DLC) | 41 |
| 2.9 MÉTODOS DE SÍNTESE DE DLC | 48 |
| 2.10 INTERAÇÕES COM OS REVESTIMENTOS DLC | 51 |
| 2.11 FRAGMENTOS | 54 |
| 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 61 |
| 3.1 MATERIAIS | 62 |
| 3.1.1 Amostras | 62 |
| 3.1.2 Tratamento SMAT | 63 |
| 3.1.3 DLC | 65 |
| 3.2 ENSAIOS REALIZADOS | 65 |
| 3.2.1 Determinação da Composição Química | 65 |
| 3.2.2 Caracterização Mecânica | 66 |
| 3.2.3 Rugosidade superficial | 67 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 3.2.4 | Espectroscopia Raman..... | 67 |
| 3.2.5 | Ensaio de Dureza e Módulo de Elasticidade | 68 |
| 3.2.6 | Ensaio de riscamento do revestimento de DLC..... | 68 |
| 3.2.7 | Adesão do Revestimento..... | 69 |
| 3.2.8 | Ensaio Tribológicos..... | 69 |
| 3.2.9 | Análise do Coeficiente de Atrito..... | 71 |
| 3.2.10 | Isolamento dos fragmentos de desgaste | 71 |
| 3.2.11 | Análise da morfologia dos fragmentos por Microscopia Eletrônica de Varredura | 75 |
| 3.2.12 | Comparação dos fragmentos gerados em relação a diâmetro, área e razão de Feret | 76 |
| 4 | APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS | 77 |
| 4.1 | DETERMINIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA | 77 |
| 4.2 | CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA..... | 77 |
| 4.3 | RUGOSIDADE SUPERFICIAL | 78 |
| 4.4 | ESPECTROSCOPIA RAMAN | 79 |
| 4.4.1 | Microscopia Eletrônica de Varredura da Seção Transversal | 83 |
| 4.4.2 | Ensaio de dureza..... | 85 |
| 4.4.3 | Módulo de Elasticidade..... | 89 |
| 4.4.4 | Ensaio de riscamento do revestimento de DLC..... | 92 |
| 4.4.5 | Ensaio de adesão do revestimento..... | 96 |
| 4.4.6 | Taxa de desgaste | 100 |
| 4.4.7 | Análise do Coeficiente de Atrito..... | 107 |
| 4.4.8 | Análise dos fragmentos obtidos..... | 108 |
| 5 | CONCLUSÃO | 128 |
| 6 | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 130 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 131 |

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

As cirurgias de substituição de articulações tornaram-se as cirurgias prostéticas mais frequentes nas últimas décadas por obterem sucesso em restaurar o movimento de pacientes desabilitados. Estima-se que mais de um milhão de cirurgias de substituição de articulações são realizadas mundialmente por ano. Estas operações, entretanto, podem levar a complicações, por exemplo, com má-fixação da prótese ou infecções (BERNARD *et al.*, 2004). A otimização da vida útil destes componentes pode ser feita por meio do uso adequado de materiais e/ou modificação da superfície.

O titânio é um material bastante utilizado para a confecção de próteses e implantes, com milhares de próteses implanto-suportadas de quadril e dentárias sendo implantados todos os anos (GOODMAN, 2007). Suas características de alta resistência à corrosão, baixos valores de módulo de Young e baixa densidade são relevantes para a sua escolha. O titânio comercialmente puro e algumas de suas ligas também apresentam uma alta biocompatibilidade, permitindo que as próteses e implantes possuam uma vida útil significativa sem causar respostas negativas do sistema imunológico do paciente. Entre as ligas de titânio mais utilizadas, a liga de titânio Ti6Al4V apresenta a melhor combinação de corrosão e resistência ao desgaste se comparado ao titânio puro (BRUNETTE *et al.*, 2001).

Inúmeras pesquisas estão sendo conduzidas na área de aplicação dos biomateriais avançados em próteses artificiais, em particular na articulação de quadril (REN *et al.*, 2011).

Estas pesquisas buscam minimizar os problemas apresentado pela liga de titânio Ti6Al4V quando utilizada na confecção de próteses. Entre eles, pode ser destacado que o desgaste tribológico faz com que fragmentos sejam gerados. Estes fragmentos provocam reação do corpo humano, levando à diminuição da vida útil da prótese no paciente. Isto faz com que cirurgias de revisão sejam necessárias, com todo o risco inerente apresentado por cada cirurgia. Assim, o principal objetivo é minimizar as complicações biomecânicas, especificamente o desgaste excessivo e

os processos de corrosão dos materiais implantados (HUANG, LU e TROYON, 2006).

Entre as modificações de superfície possíveis para o aprimoramento de características tribológicas está à aplicação de revestimentos de alta dureza sobre a liga de titânio. Neste trabalho o material de referência – titânio liga (Ti6Al4V) – foi revestido com DLC (*Diamond-like carbon*). Os revestimentos de DLC apresentam alta dureza, baixo coeficiente de atrito, baixa taxa de desgaste e são quimicamente inertes. Estas características permitem que haja um aumento na vida útil das próteses e implantes sem que haja uma resposta do paciente (NIBENNANOUNE *et al.*, 2012). A citocompatibilidade do DLC é uma característica desejável em aplicações biomédicas (CHAI *et al.*, 2008).

Também é possível aumentar as propriedades tribológicas das ligas de titânio por meio de tratamentos superficiais que promovam alterações em sua estrutura. Um tratamento possível é denominado SMAT (*Surface Mechanical Attrition Treatment*). Este tratamento permite que as alterações ocorram em escala nanométrica, refinando os grãos da estrutura superficial e promovendo o aumento de algumas propriedades tribológicas como dureza da superfície e resistência ao desgaste (HUANG, LU e TROYON, 2006 e ZHU *et al.*, 2004). Após o tratamento SMAT os grãos do material são encontrados em uma variação de tamanho conforme a profundidade de deformação gerada pelo tratamento, o que pode aumentar as propriedades superficiais até uma profundidade desejada (AN *et al.*, 2013; YANG e LU, 2013). O tratamento SMAT é aplicado com sucesso em titânio liga Ti6Al4V para promover o aumento da dureza da superfície (KUMAR *et al.*, 2013).

Estes dois tratamentos podem ser combinados para promover um aumento maior das características desejadas. O presente trabalho estuda o comportamento do titânio liga Ti6Al4V revestido com DLC, tratado com SMAT e submetido a tratamento SMAT com posterior revestimento de DLC. Desta forma, pode-se verificar se a execução dos dois tratamentos, sucessivamente, propicia um aumento das características tribológicas de maneira mais acentuada do que seria obtido com apenas um dos tratamentos.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem por objetivo verificar o comportamento tribológico e mecânico do titânio liga (Ti6Al4V) tratado com SMAT (*Surface Mechanical Attrition Treatment*), posteriormente revestido com DLC (*Diamond-like carbon*) e a caracterização morfológica dos fragmentos gerados.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Verificar as propriedades da superfície modificada com os dois processamentos (SMAT e DLC) por meio de ensaios de caracterização mecânica e de composição química da liga de titânio (Ti6Al4V), ensaios de indentação instrumentada em nanoescala, rugosidade, espectroscopia Raman, riscamento e adesão do revestimento de DLC;
- Caracterizar por ensaios de desgaste e determinação do coeficiente de atrito as amostras de Ti6Al4V e Ti6Al4V tratado com SMAT e Ti6Al4V revestido com DLC e Ti6Al4V tratado com SMAT e revestido com DLC;
- Desenvolver método para obtenção e análise de fragmentos de desgaste;
- Evidenciar a influência do tratamento SMAT na adesão do revestimento de DLC à superfície;
- Caracterizar os fragmentos gerados pelo desgaste quanto à morfologia e dimensões.

1.3 HIPÓTESE DE TRABALHO

A hipótese do trabalho considerado é que as propriedades tribológicas do titânio liga Ti6Al4V podem ser melhoradas por meio de um revestimento de DLC, gerando assim um menor desgaste por atrito das superfícies. O DLC apresenta baixo coeficiente de atrito e alta resistência ao desgaste, decorrente das proporções de hibridações sp^2 e sp^3 do carbono.

Acredita-se que um aumento da adesão entre a liga Ti6Al4V e o DLC pode ser conseguido por meio de um tratamento nanoestrutural na superfície do primeiro sendo o SMAT um dos tratamentos possíveis.

Acredita-se ainda que a combinação do tratamento SMAT com revestimento de DLC sobre o Ti6Al4V influencie diretamente a morfologia dos fragmentos.

Com isso espera-se verificar as propriedades tribológicas do Ti6Al4V com influência do tratamento SMAT e revestimento de DLC e a nestas propriedades, verificando-se a viabilidade de suas utilizações como modificadores de superfície.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será feita uma revisão bibliográfica. Inicialmente será tratado o assunto de biomateriais e titânio. Em seguida serão abordados os assuntos de próteses, interações de fragmentos com os tecidos e aspectos da biotribologia. A seguir será abordado o tratamento SMAT e o revestimento de DLC, finalizando com considerações sobre fragmentos e sua relevância para a aplicação em próteses ortopédicas.

2.1 BIOMATERIAIS

A natureza dos biomateriais tem sido intensamente estudada nas últimas décadas. O conceito de biomaterial foi redefinido recentemente como sendo mais abrangente do que simplesmente um material projetado para minimizar respostas indesejáveis dos tecidos vivos adjacentes. Recentemente passou-se a considerar uma definição mais representativa dos avanços da tecnologia e estabelece que biomaterial é uma substância que foi desenvolvida para assumir uma forma que, isoladamente ou em parte de um sistema complexo, é empregada para garantir a evolução de qualquer procedimento terapêutico ou diagnóstico, através do controle de interações com componentes de sistemas vivos. Desta forma, traumas que são causados a uma pessoa podem ser minimizados ou eliminados com o uso de dispositivos implantáveis temporários ou permanentes que auxiliarão na recuperação do paciente (WILLIAMS, 2008 e FRANZ *et al.*, 2011).

Os biomateriais têm sido utilizados para melhorar a vida humana, por exemplo, na substituição de um fêmur disfuncional, reparação de tecidos lesados, ou em qualquer outra aplicação que envolva a substituição do órgão ou membro afetado. Conforme a vida média da população cresce ocorre a necessidade de se substituir ou reparar tecidos moles e duros, como ossos, vasos sanguíneos ou órgãos inteiros (HOLZAPFEL *et al.*, 2012).

Os estudos da interação de materiais, de origem artificial ou natural, com sistemas biológicos referenciam-se à biocompatibilidade. A resposta das interações de como os materiais se relacionam com ambientes biológicos é denominado de desempenho biológico (BLACK e HASTINGS, 1998).

A resposta do corpo humano é diferente em relação ao biomaterial implantado. Resumidamente, diversas células (monócitos, leucócitos e plaquetas) aderem à superfície do biomaterial levando a um processo inflamatório. E como o implante é muito maior que os macrófagos que aderiram à sua superfície não é possível que eles fagocitem o corpo estranho. Surge uma inflamação crônica e os macrófagos se fundem formando células gigantes multinucleadas que persistem durante toda a vida do implante, revestindo o mesmo com um tecido fibroso de cerca de 50-200µm de espessura (RATNER, SHERROD e LICHLYTER, 1997).

Os materiais metálicos são muito utilizados em produtos médicos devido à sua boa resistência ao desgaste e propriedades mecânicas elevadas, tais como dureza e ductilidade. As ligas de titânio não possuem uma boa integração ao osso se comparadas ao titânio puro (BRUNETTE *et al.*, 2001). No entanto, são largamente utilizadas devido à sua alta resistência mecânica, por exemplo, resistência à torção (WILCHES, URIBE e TORO, 2008).

2.2 TITÂNIO

A presença de titânio na maioria dos minerais da crosta terrestre passou despercebida durante séculos, em virtude da semelhança de suas propriedades com as propriedades do silício (COLLINGS e WELSCH, 1994).

Um composto de titânio foi descoberto em 1791 pelo inglês William Gregor, que investigava uma terra negra da Cornualha. Em 1795, Martin Heinrich Klaproth encontrou-o no rutilo e deu-lhe o nome atual. Em 1825, o elemento foi isolado puro por Jöns Jacob Berzelius e, em 1887, pelos suecos Sven Otto Pettersson e Lars Fredrik Nilson. Em 1910, Matthew A. Hunter obteve-o puro, com teor de 99% pela redução de cloreto de titânio com sódio num recipiente de aço (DONACHIE, 2000).

O titânio é um elemento químico pertencente ao grupo dos elementos de transição (IVb), de símbolo Ti. Possui número atômico 22, peso atômico 47,90g/mol e densidade de 4,45g/cm³. É cinza prateado, lustroso, mas maleável quando aquecido e dúctil quando puro. É um metal com uma baixa densidade, boa resistência, é facilmente fabricado, e tem excelente resistência à corrosão. Não existe em estado livre, mas, combinado a outros elementos. Representa o nono

elemento em abundância na crosta terrestre. Está presente em praticamente todas as rochas, areias, argilas e outros tipos de solos e nos meteoritos (COLLINGS e WELSCH, 1994).

Uma das ligas de titânio utilizadas comercialmente é a liga de titânio Ti6Al4V. Esta liga representa a mais comum das ligas de titânio. Este material pode ser aplicado em qualquer aplicação biomédica, particularmente para os componentes implantáveis, devido à sua biocompatibilidade e boa resistência à fadiga. Pode também ser considerada para qualquer aplicação em que se deseja alta resistência mecânica, leveza, resistência à corrosão e dureza elevada. Algumas aplicações típicas onde esta liga tem sido usada com sucesso incluem a substituição de articulações, dispositivos de fixação óssea, clips cirúrgicos, vasos criogênicos e em outras aplicações, como a indústria aeronáutica, bélica e mecânica. Existem diversos tratamentos que podem ser realizados na superfície de uma peça. A figura 1 destaca algumas modificações em escala nanométrica na superfície de peças de titânio (DONACHIE, 2000).

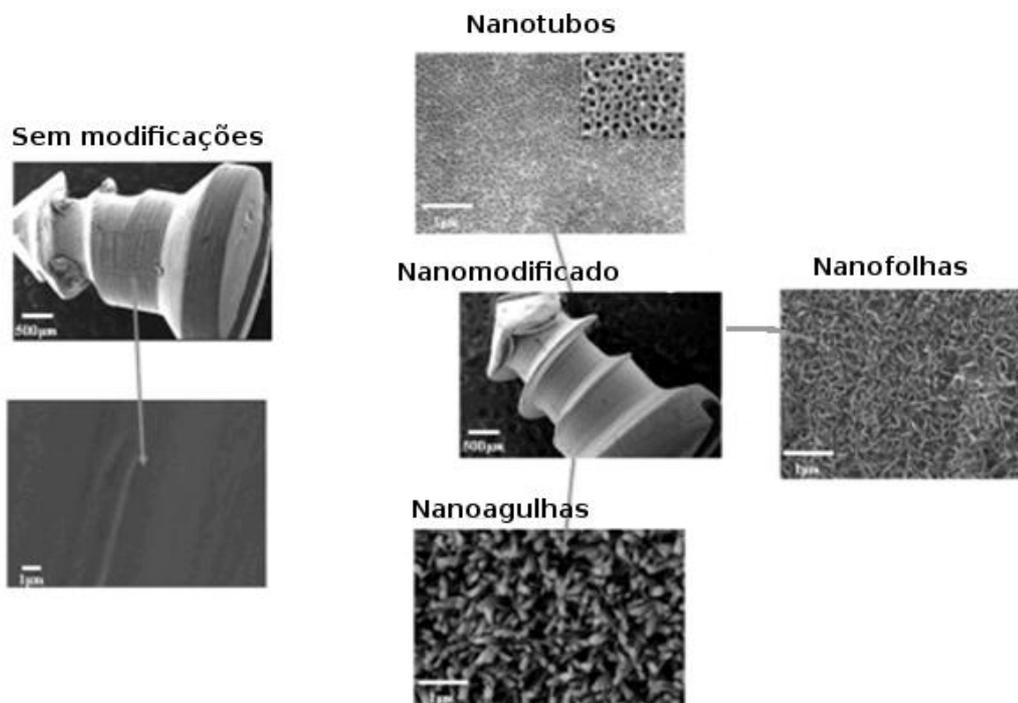


Figura 1: Ilustração de uma superfície de titânio sem tratamento e com tratamentos superficiais (DIVYA RANI *et al.*, 2012).

2.3 ARTICULAÇÕES E PRÓTESES

O corpo humano se movimenta a partir de interações complexas entre articulações e músculos. Os músculos realizam os movimentos de contração, distensão e outros, produzindo os movimentos nas articulações (MAY-LISOWSKI e KING, 2008).

A figura2 ilustra uma articulação, destacando os elementos ósseos, a cartilagem da articulação e o líquido sinovial.

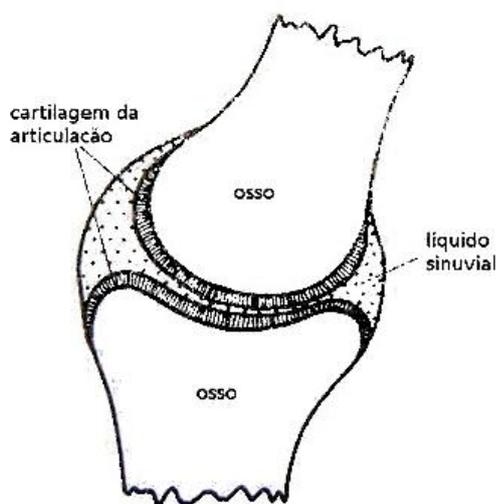


Figura 2: Ilustração do osso, cartilagem e líquido sinovial (DOWSON, 1998).

Em alguns traumas existe perda destes movimentos, seja porque o músculo foi lesado, seja por haver dano na articulação. Em alguns casos, o dano sofrido na articulação não permite que o próprio organismo se recupere, sendo possível, em algumas vezes, a substituição da articulação por uma prótese.

Próteses são componentes implantados no organismo com a função de substituir uma parte que não exerce mais a função proposta no organismo. Usualmente, as próteses são empregadas em tecidos ósseos como o quadril, joelho, disco intervertebral e úmero proximal. A figura3 ilustra as próteses mais comumente utilizadas em cirurgias, como próteses de substituição de articulação femoral no quadril, reconstrução facial por meio da substituição de mandíbula, entre outras.

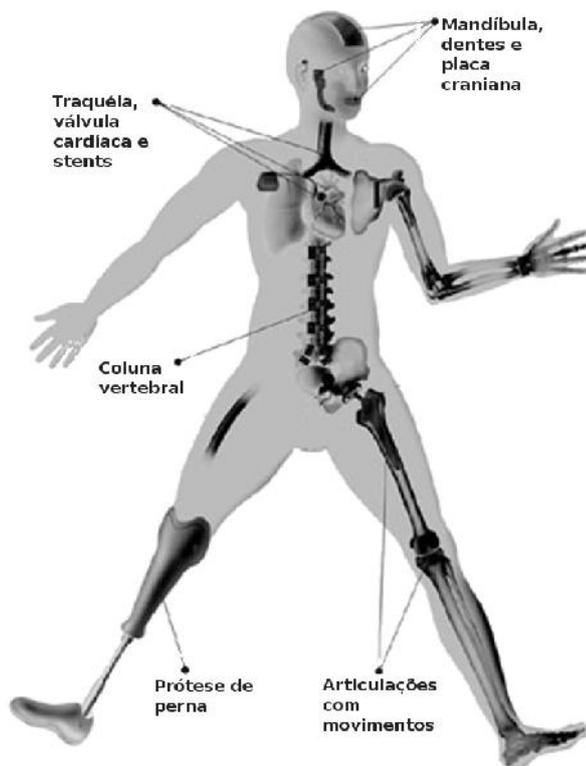


Figura 3: Próteses existentes. Fonte: http://veja.abril.com.br/saladeaula/280905/p_04.html, 2012, com alterações. Acesso realizado em 13 de agosto de 2012.

As próteses ortopédicas utilizadas na substituição da articulação da pélvis são formadas pelos seguintes componentes básicos: a haste femoral, a esfera, a taça acetabular e o agente de fixação (CANALE, 2002 e WINDLER e KLABUNDE, 2001).

- Haste femoral e esfera: a haste femoral consiste na região que será inserida no interior do osso para posterior sustentação dos demais componentes implantados.

A esfera é o componente que conectará a haste femoral e a taça acetabular, realizando os movimentos necessários para substituir a cabeça do osso femoral.

As hastes e esferas das primeiras próteses eram fabricadas em aço inoxidável. Posteriormente, outras ligas metálicas passaram a ser utilizadas (CoNiCrMo, CoCrMo e Ti6Al4V) por apresentarem uma menor suscetibilidade à corrosão ou uma maior resistência à fadiga e à tração. A

liga de titânio é bastante utilizada por sua característica de alta biocompatibilidade.

- Acetábulo ou taças acetabulares: as taças acetabulares são fabricadas a partir de ligas biocompatíveis ou óxido de alumínio. Atualmente materiais poliméricos são amplamente empregados, destacando-se o UHMWPE – Polietileno de ultra-alto peso molecular. Este material destaca-se por ser virtualmente inerte no ambiente do corpo humano e possuir excelentes características de resistência ao desgaste. Possui também um coeficiente de atrito muito baixo quando está em contato com outros materiais usados na esfera.

No par esfera – acetábulo é onde ocorre o desgaste da prótese pelo atrito, sendo que uma falha em um destes dois componentes poderá requerer a intervenção cirúrgica com substituição total ou parcial da prótese.

Afigura4 mostra os componentes protéticos em uma prótese total de quadril.

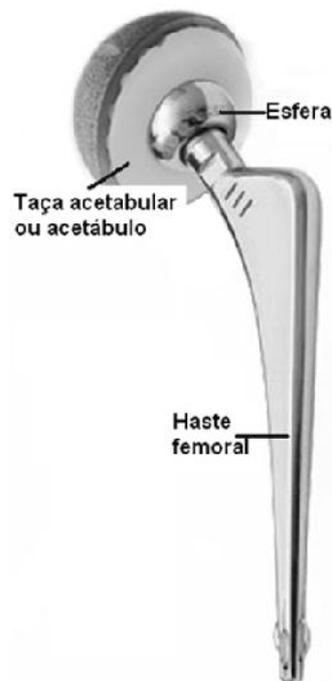


Figura 4:Componentes de interesse de uma prótese de quadril. Fonte: <http://www.extera.com.br>, 2012. Acesso realizado em 17 de agosto de 2012.

Em alguns casos, as próteses falham antes do fim da sua vida útil, causando traumas graves para os pacientes. Estas falhas estão relacionadas com

danos na superfície das peças em contato, em geral, representada como o desgaste dos polímeros e de corrosão das ligas (WILCHES, URIBE e TORO, 2008).

Após o implante, a prótese é exposta a diversos fatores de desgaste que interferem em sua vida útil (REN *et al.*, 2011). A constante submissão a um regime de deslizamento com lubrificação irregular proporciona um desgaste constante. O fato de estar em contato contínuo com fluidos fisiológicos de maneira constante também é um fator a ser considerado. O plasma, por exemplo, é constituído por uma mistura de lipídios, proteínas e aminoácidos, sendo que os dois últimos aceleram os processos corrosivos dada a sua composição iônica (KOWANDY, MAZOUZ e RICHARD, 2006).

As próteses de quadril são utilizadas com sucesso para a substituição total da articulação femoral, mas apresentam um aumento no número de falhas significativo após 15 a 20 anos (REN *et al.*, 2011). Há dificuldade em se verificar o desgaste da prótese implantada no corpo humano, pois uma cirurgia de revisão apresenta riscos para o paciente. Assim, as próteses costumam ser analisadas após terem sido retiradas do paciente por algum motivo. A análise destas próteses mostra que o desgaste sofrido pelo metal ou pelo UHMWPE, por exemplo, não são tão significativos, sendo mais relevantes os efeitos biológicos causados nos tecidos ao redor da prótese. Por exemplo, próteses de metal (aço inoxidável) – polietileno possuem um desgaste linear anual de 100 a 300 μ m e as de metal (CoCr) – metal (CoCr) apresentam desgaste linear anual de 2 a 5 μ m (HOSEINI, JEDENMALM e BOLDIZAR, 2008; WINDLER e KLABUNDE, 2001).

2.4 INTERAÇÕES DE FRAGMENTOS COM OS TECIDOS

O desgaste da prótese leva à liberação de milhões de fragmentos nos tecidos adjacentes, o que pode causar reações em um tempo curto e também a longo prazo. A escolha do material na fabricação da prótese deve levar este fato em consideração. Por exemplo, a ocorrência de reações nos tecidos pelos fragmentos gerados pode levar a processos inflamatórios que, por sua vez, causarão a perda de estabilidade de fixação da prótese. Conforme o tamanho dos fragmentos, o corpo humano reagirá com mecanismos de fagocitose (pelas células denominadas histócitos) ou com o desenvolvimento de tecido que circunde o fragmento liberado,

isolando-o de contato com outros tecidos (KOWANDY, MAZOUZ e RICHARD, 2006; BARRIL, MISCHLER e LANDOLT, 2004; WINDLER e KLABUNDE, 2001).

Assim, a reação do organismo depende da composição dos fragmentos, de seu tamanho e volume. Há importância também na taxa de geração destes fragmentos, que pode ocasionar uma resposta apenas eventual do corpo humano ou o desenvolvimento de um mecanismo de defesa mais consistente, ou seja, que produza uma resposta mais intensa do organismo (KOWANDY, MAZOUZ e RICHARD, 2006).

Em geral a caracterização dos fragmentos é feita através da medida da razão de Feret ou pela medida da área do fragmento. O formato do fragmento é, em regra, analisado de forma apenas qualitativa. Considera-se, também, que fragmentos menores que 1 μ m são facilmente fagocitados e que os fragmentos mais arredondados geram um impacto menor do que fragmentos que sejam alongados (BILLI *et al.*, 2009).

O formato e a morfologia superficial dos fragmentos contêm informações sobre o processo de desgaste envolvido em sua formação, mas não há um procedimento fácil de retirar estes fragmentos de um organismo que tenha uma prótese implantada (BILLI *et al.*, 2009). Por exemplo, um desgaste suave e constante tende a produzir fragmentos arredondados ou elipsoidais enquanto um mecanismo mais agressivo de desgaste produzirá fragmentos mais irregulares e maiores (KOWANDY, MAZOUZ, RICHARD, 2006).

2.5 TRIBOLOGIA

Desgaste é geralmente definido como a perda e deslocamento progressivo de material de uma superfície como resultado de um movimento relativo com alguma outra (BAYER, 1985).

Historicamente sempre houve preocupação no estabelecimento dos mecanismos nos quais o desgaste ocorre. Eyre (1978) definiu que o desgaste reduz a eficiência operacional e aumenta a necessidade de substituição de componentes. O desgaste não é uma propriedade intrínseca do material, mas sim uma característica do sistema de engenharia, sendo que qualquer alteração na carga,

velocidade ou ambiente pode causar uma mudança significativa na taxa de desgaste em uma ou em ambas as superfícies em contato (EYRE, 1978).

O desgaste é relacionado ao atrito e à lubrificação. O estudo destas três áreas denomina-se de tribologia. No início, a maior parte dos estudos de tribologia se concentrava no estudo do atrito. Atrito é a resistência tangencial oferecida ao movimento de um corpo em relação ao outro, sendo resultado de diversos fatores, por exemplo, ligação das asperezas de uma superfície seguida de delaminação, ligação seguida de deformação plástica, adesão seguida de delaminação, atração intermolecular, efeitos eletrostáticos etc. A figura 5 ilustra os mecanismos de atrito e desgaste (FUREY, 2000; BAYER, 1985).

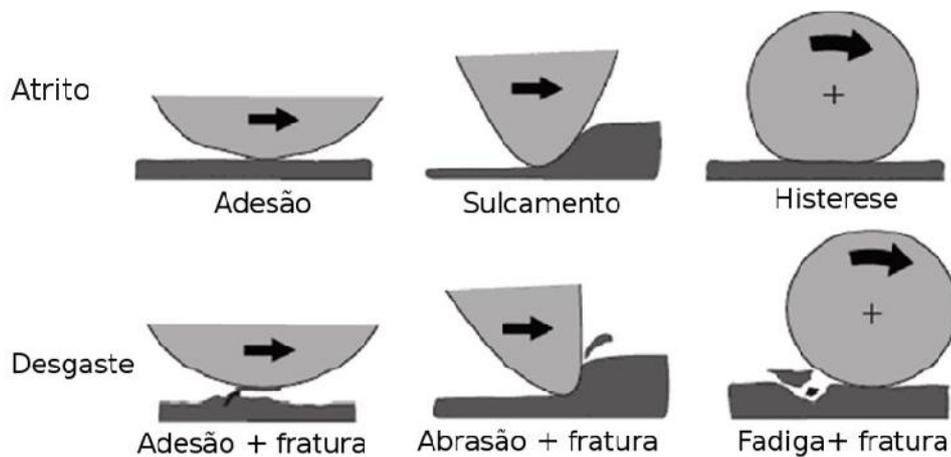


Figura 5: Mecanismos de desgaste e atrito e sua relação com adesão, sulcamento e histerese (HOLMBERG. K. 2007).

Diversos parâmetros influenciam os mecanismos de desgaste:

- parâmetros dos materiais: composição, tamanho de grão, dureza, entre outros.
- parâmetros de projeto: formato, carga, tipo de movimento e rugosidade, entre outros.
- parâmetros ambientais: umidade, temperatura, contaminação, etc.
- parâmetros de lubrificação: existência de lubrificação, tipo de lubrificante, etc.

O desgaste é um processo de separação e/ou deslocamento do material de uma superfície e é diferente do atrito, pois não está ocorrendo em um momento, mas sim durante um período de tempo em que as superfícies estão em movimento relativo. A separação do material pode ocorrer devido a: (HOLMBERG *et al.* 2007).

- adesão + fratura: no qual um processo adesivo causa uma alta deformação e uma deformação de cisalhamento na superfície que supera a resistência do material e resulta no crescimento de uma trinca com a separação do material.
- abrasão + fratura: no qual uma superfície dura se move através de uma superfície mais mole e a deforma até o ponto que uma alta tensão de cisalhamento é atingida e excede a resistência do material, resultando no crescimento de uma trinca, fratura, e separação do material.
- fadiga + fratura: uma força compressiva deforma a superfície até que a tensão de cisalhamento supera a resistência do material e a trinca aumenta até o material se separar. O processo de crescimento da trinca pode ocorrer devido à repetição de ciclos.

Fratura é um processo que se inicia com a perda da coesão entre as estruturas de ligação do material e continuam com a propagação de uma trinca até resultar em fragmentos sendo liberados da superfície.

Quando um revestimento está envolvido no processo de desgaste, existe a influência da dureza do revestimento e da sua espessura sobre o tipo de fragmentos produzidos. A figura ilustra os parâmetros que afetam o comportamento tribológico do material e do revestimento.

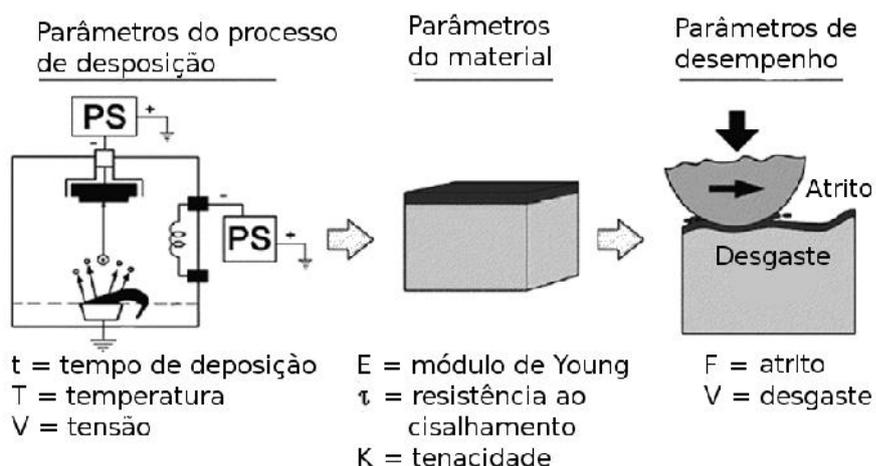


Figura 6: Parâmetros que afetam o comportamento tribológico do material e do revestimento (HOLMBERG, 2007).

Os quatro mecanismos básicos de desgaste são: adesão, abrasão, fadiga e oxidação (ASKELAND, 1994).

O desgaste por adesão resulta de uma atração intermolecular entre os sólidos. Quando dois sólidos são colocados em contato sob uma carga a atração ou adesão poderá ser considerável em pequenas regiões. Se esta junção for mais resistente que um dos sólidos, poderá ocorrer o cisalhamento em algum dos materiais quando houver um movimento relativo entre estes. A figura 7 ilustra alguns mecanismos de ensaio de desgaste (ASKELAND, 1994; BAYER, 1985).

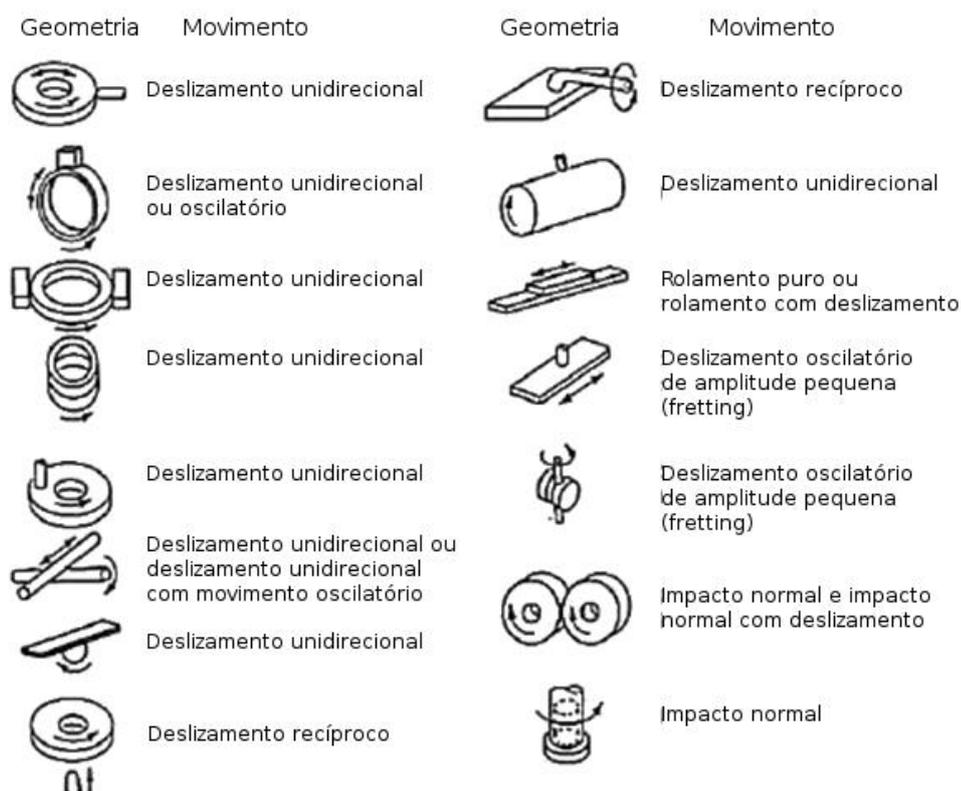


Figura 7: Configurações típicas de ensaios de desgaste. (BAYER, 1985).

Em geral, quanto maior a similaridade dos materiais ou quanto maior o grau de limpeza das superfícies, maior a probabilidade de ocorrência do desgaste por adesão. De acordo com o conceito de desgaste adesivo, a dissimilaridade deveria ser procurada na escolha dos pares sólidos que estarão em contato tribológico, por exemplo, o contato entre aço inoxidável - aço inoxidável deveria ser evitado (ASKELAND, 1994).

O desgaste por abrasão acontece quando uma protuberância rígida de uma superfície deforma plasticamente ou corta outra superfície como resultado de um movimento. Este mecanismo é ilustrado na figura 8.

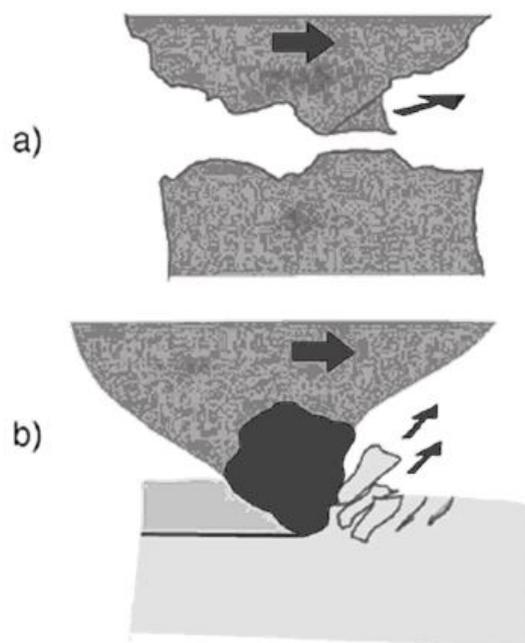


Figura 8: O desgaste abrasivo é caracterizado por uma aspereza dura (a) ou por fragmentos (b) que deformam uma superfície resultando em fraturas, trincas ou geração de fragmentos (HOLMBERG, 2007).

O volume do desgaste em geral aumenta linearmente com a carga e distância do movimento. Desvios desta linearidade são geralmente devida à redução do tamanho do fragmento ou obstrução da superfície. Um fator que também influencia o desgaste abrasivo é o quanto que o fragmento está fixo em alguma superfície. Por exemplo, uma abrasão de dois corpos é maior que a abrasão de três corpos porque o fragmento (terceiro corpo) possui uma liberdade relativa de movimento (STACHOWIAK, BATCHELOR e STACHOWIAK, 2004). Acredita-se que a abrasão na interação entre dois corpos é superior entre duas a três ordens de grandeza que à abrasão a três corpos (VERSPUI *et al.*, 1995).

Outro fator que influencia o desgaste abrasivo é a diferença de dureza entre as superfícies (ZUM GAHR, 1987). Quando uma superfície possui maior dureza que a outra, a abrasão é maior (HUTCHINGS, 1992).

O desgaste abrasivo pode ser descrito de acordo com três características: (GATES, 1998).

- situação: descrição das condições macroscópicas que produzem o desgaste;
- mecanismos: processos microscópicos pelos quais os fragmentos de desgaste são gerados;

- manifestação: observação de fenômenos como a taxa de desgaste, características da superfície desgastada dos fragmentos.

O desgaste por fadiga de contato ocorre pela remoção de fragmentos devido à fadiga que surge nas variações de tensões cíclicas em um processo tribológico. A fadiga de contato requer múltiplas interações com uma superfície experimentando diversos ciclos de tensão até o surgimento de trincas. O número de ciclos necessários para produzir a falha depende do nível de tensão. Alguns dos movimentos nos átomos da superfície são transferidos para a subsuperfície causando a ruptura das ligações interatômicas e criando um dano na subsuperfície. Eventualmente microtrincas são formadas e, quando as trincas se unem, há a formação de um fragmento de desgaste. Em geral, a fadiga de contato resulta em taxas de desgaste menores que a abrasão ou adesão. Este mecanismo é ilustrado nas figuras 9 e 10 (LAMBRECHTS *et al.*, 2006, BAYER, 1985).

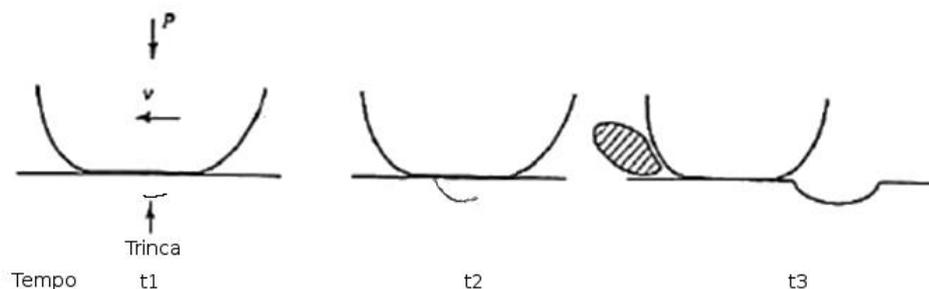


Figura 9: Desgaste por fadiga. No momento t1 há a formação de uma trinca. No momento t2 a trinca propaga-se à superfície. No momento t3 há a formação de um fragmento e o desgaste da superfície (BAYER, 1985).

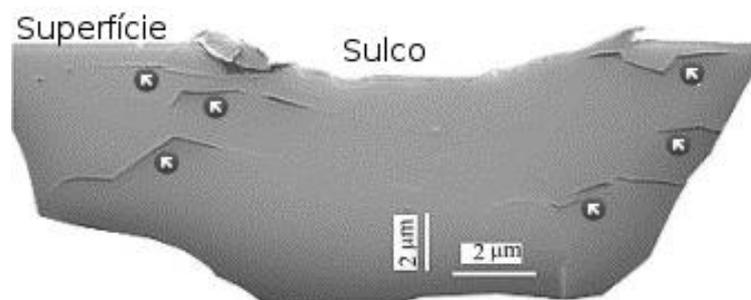


Figura 10: Trincas formadas abaixo da superfície de uma amostra (WU *et al.*, 2003).

No desgaste oxidativo a superfície do material é alterada quimicamente por fatores ambientais formando uma camada superficial com propriedades

diferentes do substrato. Conseqüentemente, esta camada se desgasta de maneira diferente, podendo gerar uma fratura na interface entre a camada superficial e o substrato resultando na remoção da camada superficial inteira. A formação de uma camada superficial não significa necessariamente que haverá um aumento do desgaste, pois alguns óxidos possuem uma excelente resistência ao desgaste (BAYER, 1985).

2.6 MATERIAIS NANOESTRUTURAIS

A maior parte das falhas dos materiais tem origem em sua superfície como as fraturas por fadiga de contato, desgaste e corrosão (ROLAND *et al.* 2006). A melhora nas propriedades da superfície é uma maneira de maximizar a vida útil dos materiais. Uma abordagem possível é o processo de tratamentos superficiais nanoestruturados. Estes tratamentos buscam a alteração da superfície pela criação de uma camada superficial nanoestruturada que apresente maior dureza e resistência mecânica, melhores propriedades tribológicas e características físicas melhoradas em relação ao material original (LU e LU, 2004).

Há mais de 25 anos que Herbert Gleiter apresentou pela primeira vez o conceito do desenvolvimento de materiais nanocristalinos com propriedades especiais. Os materiais nanocristalinos são os materiais que possuem grãos com tamanho inferior a 100nm. Uma variedade de técnicas de sintetização foi desenvolvida para a produção de materiais nanocristalinos, por exemplo, a cristalização de precursores amorfos, eletrodeposição e deformação plástica severa. A microestrutura de grãos finos resultantes fornece um aumento significativo na resistência a altas e baixas temperaturas, e nas propriedades tribológicas. Entretanto, existem dois obstáculos principais ao desenvolvimento de materiais nanocristalinos (WEI *et al.*, 2008).

O primeiro é a dificuldade na manufatura de amostras livres de porosidade e de contaminação. O segundo é que as técnicas atuais para a sintetização de materiais nanocristalinos possuem limitações em relação a tamanho da amostra e ao custo para a produção em escala industrial. De fato, a maior parte dos modos de falha dos materiais de engenharia, tais como as fraturas por fadiga, desgaste e corrosão são muito sensíveis à microestrutura e às propriedades da

superfície dos materiais e, na maior parte dos casos, as falhas ocorrem na superfície. Consequentemente, a otimização da microestrutura superficial de materiais pode efetivamente aumentar o desempenho dos materiais em serviço (WEI *et al.*, 2008).

Uma camada superficial nanoestruturada pode ser obtida por meio de várias técnicas de deposição e revestimento, tais como: Deposição Física a Vapor (PVD - *Physical Vapor Deposition*), Eletrodeposição e Aspersão por Plasma. O material de escolha para o revestimento pode ser o mesmo do substrato ou material diferente do mesmo, devendo em qualquer um dos casos haver uma boa adesão entre a camada de revestimento e o substrato (LU e LU, 2004).

Uma abordagem alternativa é transformar a camada superficial do material, composta por grãos grosseiros, em uma camada nanoestruturada, composta por grãos de tamanho nanométricos. Desta forma é possível manter a mesma composição e as mesmas fases do material ao mesmo tempo em que são obtidas as propriedades desejáveis da camada nanoestruturada (LU e LU, 2004).

Existem três técnicas para desenvolvimento de uma camada superficial nanoestruturada, conforme mostrado na figura 11.

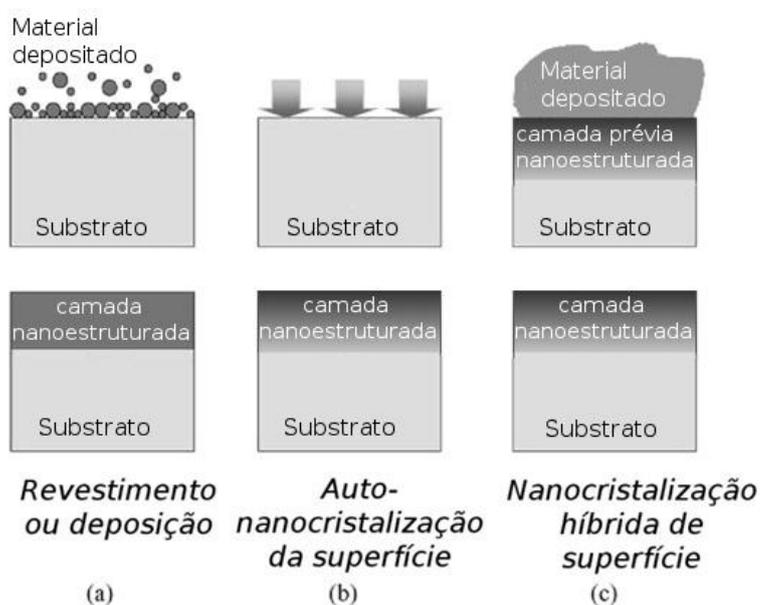


Figura 11: Técnicas para desenvolvimento de uma camada superficial nanoestruturada (LU e LU, 2004).

A primeira técnica, ilustrada na figura 11(a), envolve o uso de nanomateriais e a sua deposição na superfície. O material depositado deve manter seus nanofragmentos ou deverá ser criada uma camada que possua nanogrãos.

A segunda técnica, na figura 11 (b), é denominada de auto-nanocristalização da superfície. Os grãos são transformados em nanogrãos através de processos que criem defeitos e interfaces na estrutura superficial. Entre os processos utilizados nesta técnica estão a moagem, deformação plástica severa e desgaste por deslizamento.

A terceira técnica, na figura 11 (c), é denominada de nanocristalização híbrida de superfície. Nesta técnica há uma camada nanoestruturada do material do substrato e, posteriormente, é feita a deposição de outro material, formando uma nova camada nanoestruturada sobre a anterior ou misturando-se a esta. Há uma nucleação de cristais na superfície do material através do recozimento ou ativação mecânica (LU e LU, 2004).

Um tratamento superficial por atrito mecânico para a criação de superfície nanoestruturada desenvolvido em 1999 é conhecido como *Surface Mechanical Attrition Treatment* (SMAT). O SMAT não apenas pode formar uma nanoestrutura livre de porosidade e contaminação, mas também evita uma interface de ligação entre a superfície nanocristalina e a matriz. Se o processo SMAT for combinado com outras técnicas de tratamento superficial é esperado que ocorra um aumento na resistência mecânica da superfície do material, evitando falhas em serviço e prolongando a vida útil do componente mecânico (WEI *et al.*, 2008).

2.7 TRATAMENTO POR ATRITO MECÂNICO NA SUPERFÍCIE (SURFACE MECHANICAL ATTRITION TREATMENT - SMAT)

O SMAT tem, recentemente, recebido atenção devido a sua capacidade de melhorar as propriedades mecânicas de materiais metálicos através da formação de nanoestrutura na sua camada superficial (ARIFVIANTO *et al.*, 2011). Isto ocorre devido a impactos múltiplos de esferas que refinam o tamanho do grão a uma escala nanométrica e reduzem as tensões residuais na superfície e na subsuperfície (ZHU *et al.*, 2004). Devido à natureza exclusivamente mecânica, não há alteração da composição química da superfície do material tratado (LALEH e KARGAR, 2011; ROLAND *et al.*, 2007).

Esta tecnologia já foi empregada em materiais como: ferro puro, titânio puro, cobre puro, cobalto puro, níquel puro, alumínio liga e aço inoxidável, para a produção de materiais com nanogrãos (LU *et al.*, 2011; LALEH e KARGAR, 2011).

O objetivo de realizar um tratamento superficial de nanocristalização é introduzir diversas transformações através da produção de imperfeições e/ou interfaces na camada superficial. Desta forma, há um processo de refinamento de grãos, reduzindo-os a uma nanoescala enquanto a estrutura do substrato permanece inalterada (LU e LU, 2004).

Outra vantagem da nanocristalização superficial é que existe uma melhoria na difusão dos átomos. Por exemplo, a temperatura de nitretação do Ferro é reduzida em 200°C em relação à temperatura normalmente utilizada neste processo de nitretação (LIU, CHU e DING, 2010).

As propriedades térmicas da camada superficial do titânio puro com grãos ultrafinos produzidos pelo SMAT são diferentes do titânio não tratado. A superfície nanoestruturada tem uma condutividade térmica inferior, que depende fortemente do tamanho do grão (GUO *et al.*, 2004).

A aplicação de SMAT na superfície do aço inoxidável 316L leva a uma tensão de escoamento 141% maior, tensão de ruptura 50% maior e microdureza da superfície nanocristalizada 225% maior que os valores do material original (ROLAND *et al.*, 2007).

As propriedades de resistência do titânio submetido a SMAT foram investigadas e foi verificado que a baixa temperatura de deformação e a alta taxa de deformação suprimem a recuperação dinâmica do SMAT e resultam em uma maior densidade de discordâncias facilitando o refinamento dos grãos de titânio da superfície para aproximadamente 30nm (WEN *et al.*, 2008).

O tratamento SMAT torna a superfície quimicamente ativa, possibilitando que processos posteriores como, por exemplo, a nitretação, possam ser aplicados com eficácia (RÉVÉSZ e TAKACS, 2007).

O SMAT também é eficaz na produção de uma camada intermediária entre o material do substrato e um revestimento superficial. Por exemplo, o processo de deposição de DLC gera tensões elevadas na superfície do substrato e sua adesão pode ser prejudicada. O SMAT pode aliviar estas tensões superficiais melhorando a adesão e evitando o destacamento do revestimento (REUTER. *et al.*, 2006).

A camada superficial nanoestruturada conseguida pelo SMAT pode ter até 50µm de espessura com o tamanho dos grãos variando de poucos

nanômetros até 100nm. Abaixo existe uma camada de estrutura refinada de até 100µm de espessura. Em camadas mais profundas encontram-se grãos grosseiros com algumas deformações, por exemplo, paredes densas de discordâncias e células de discordâncias (LU e LU, 2004). A espessura da camada superficial nanoestruturada e da camada refinada dependem do material tratado e dos parâmetros utilizados (tamanho da esfera, frequência de vibração, temperatura etc.) (ROLAND *et al.*, 2006). Uma camada superficial nanoestruturada de até 50µm de espessura pode ser produzida em titânio comercialmente puro utilizando-se SMAT (HUANG, LU e TROYON, 2006; ZHU *et al.*, 2004).

A diminuição do encruamento do titânio nanocristalino pode ser atribuída ao tamanho do grão com uma densidade de discordâncias quase saturada. O titânio tratado com SMAT apresenta boas propriedades mecânicas que combinam o aumento da resistência do titânio nanocristalino e o encruamento do material do substrato (LIU, CHU e DING, 2010).

O tratamento SMAT provoca a formação de nanoporos no titânio. Em um experimento, uma placa de titânio comercial foi submetida a SMAT por 1h e depois imerso em H₂O₂ por 24h e 48h em temperatura ambiente. O titânio com SMAT teve uma melhora na cinética de oxidação em relação a uma mesma amostra de titânio puro não submetida a SMAT. A estrutura nanoporosa foi mantida mesmo após um aquecimento a 600°C. Esta estrutura formada por nanoporos pode melhorar a bioatividade de implantes ósseos de titânio e acelerar a osteointegração (WEN *et al.*, 2008).

Existem poucos trabalhos publicados que relacionam o tratamento SMAT com aplicações biomédicas. Muitos estudos ainda precisam ser realizados para se avaliar as propriedades biológicas de biocompatibilidade, bioatividade e interação entre superfícies nanoestruturadas e as células, proteínas e fluídos corpóreos (LIU, CHU e DING, 2010).

O processo mecânico do tratamento SMAT consiste, basicamente, em uma câmara cilíndrica a vácuo que contém a peça a ser tratada superficialmente e esferas de aço de 1 a 10 mm de diâmetro, polidas para obtenção de superfícies de uma determinada rugosidade (ZHANG *et al.*, 2003). Há um gerador de alta frequência que provoca ressonância nas esferas de metal, lançando-as

aleatoriamente contra a amostra. A velocidade das esferas encontra-se na faixa de 1 a 20m/s (LU e LU,2004; ARIFVIANTO e MAHARDIKA, 2012).

Afigura12 mostra a peça de interesse e as esferas do tratamento SMAT e afigura13o processo de tratamento.

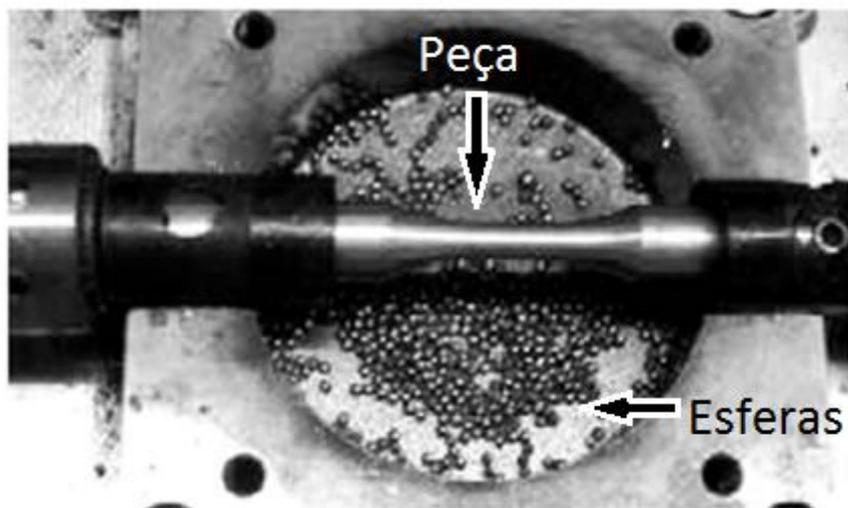


Figura 12:Corpo de prova a ser submetido a tratamento SMAT (ROLAND, 2006).

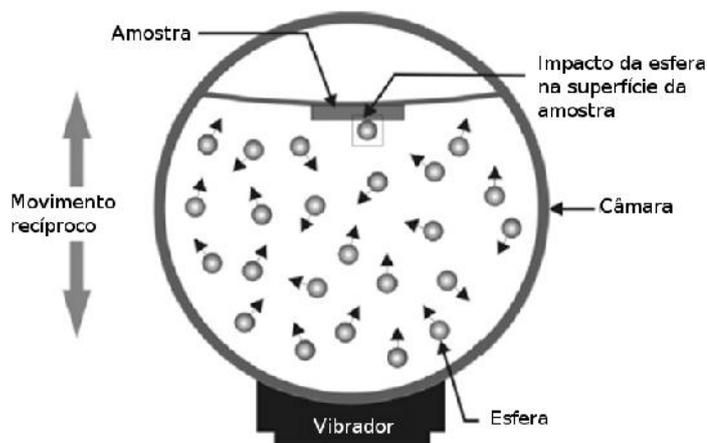


Figura 13: Processo SMAT (ARIFVIANTO *et al.*, 2011).

Cada impacto da esfera com a superfície da peça induz a deformação plástica, em alta taxa, na camada superficial. Os impactos repetidos multidirecionais geram uma deformação plástica severa na superfície da peça, como ilustrado na figura 14, e o refinamento dos grãos até uma escala nanométrica(LU e LU,2004; ARIFVIANTO e MAHARDIKA, 2012; ZHANG *et al.*, 2003).

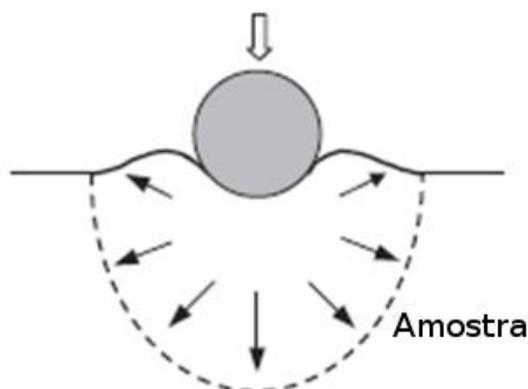


Figura 14: Deformação plástica localizada na camada superficial induzida pelo impacto da esfera (Luet *et al.*, 2011).

Com os impactos, a temperatura na superfície da amostra aumenta. Na superfície do ferro esta temperatura chega a 100°C. Os parâmetros que podem ser controlados neste processo são frequência de vibração, atmosfera de contato, tamanho das esferas, distância entre as esferas e a superfície da peça (LU e LU, 2004; ARIFVIANTO e MAHARDIKA, 2012; ZHANG *et al.*, 2003).

Embora o SMAT possua semelhança com o tratamento superficial de *shot peening*, existem diferenças importantes entre os mesmos que devem se evidenciar: (ARIFVIANTO *et al.*, 2011).

- O SMAT utiliza esferas com diâmetro variando entre 1 a 10 mm enquanto as esferas do *shot peening* possuem diâmetro de 0,2 a 1 mm. Esferas com diâmetros maiores provocam uma maior deformação;
- O *shot peening* pode utilizar esferas com uma rugosidade maior e o SMAT deve ser feito com esferas de superfície polida, pois esferas rugosas causarão desgaste na camada superficial nanoestruturada;
- A velocidade das esferas no SMAT é menor que a do tratamento *shot peening*;
- *Shot peening* é geralmente direcional, enquanto que no SMAT o impacto das esferas ocorre em direção aleatória.

Alguns autores estudaram o mecanismo de refinamento de grãos que acontece no titânio comercialmente puro durante o processo de SMAT (ZHU *et al.*, 2004).

Com base na característica da microestrutura e observações nas várias profundidades e vários níveis de deformação na camada superficial, as seguintes mudanças ocorrem na microestrutura do titânio durante o processo de SMAT: (ZHU *et al.*, 2004).

1. Começo de maclação e interseção das maclas;
2. A formação de uma lâmina desorientada de baixa angulação com uma alta densidade de discordâncias;
3. Subdivisão das microbandas em blocos e a formação de grãos da ordem do micron, poligonais;
4. Subsequente quebra desses grãos poligonais em nanogrãos.

A deformação do titânio mostra que a maclagem ocorre primeiro e que a deformação por deslizamento acontece com altos níveis de deformação. Nos demais metais citados, a principal forma de deformação é por deslizamento seguido de maclagem quando a deformação aumenta (ZHU *et al.*, 2004).

O carregamento repetitivo multidirecional e o aumento da deformação facilita a iniciação de diferentes sistemas de maclagem levando a sua interseção. Como o movimento atômico relativo é limitado na deformação por macla, a maior parte da deformação plástica é devido ao movimento de discordâncias. A deformação por macla ocorre primeiramente e significa menos de 15% da deformação plástica total. Com o aumento da deformação a densidade de discordâncias aumenta e há início da formação de lâminas (ZHU *et al.*, 2004).

Zhu *et al.* (2004) sugerem que em certo nível de deformação as discordâncias são rearranjadas para minimizar a energia total do sistema. Possivelmente as células de discordâncias são a origem da formação de contornos de subgrão que serão convertidos em blocos de baixo ângulo desorientados, antes de se tornarem grãos poligonais. A acomodação adicional de deformação é alcançada pela subdivisão sucessiva dos grãos. A formação de nanogrãos equiaxiais foi observada próxima à região mais externa da superfície tratada. A mudança no padrão em formato de anéis de difração de elétrons revela um aumento gradual na rotação dos contornos dos grãos. É provável que os nanogrãos resultem da evolução dos grãos submicrométricos devido à elevada deformação e taxa de deformação no topo da superfície tratada. Devido às características estruturais dos

nanogrãos é assumido que o processo de recristalização possui influência na sua formação, sendo um processo dinâmico que ocorre durante o processo de SMAT. É sugerido que a rotação dos contornos de grãos no processo de recristalização tenha um papel fundamental no mecanismo de refinamento final dos grãos durante o SMAT.

ZHU *et al* (2004) realizaram experimentos de tratamento SMAT em titânio comercialmente puro e observaram que uma camada nanoestrutural de aproximadamente 50 μm foi formada contendo grãos de 50-250 nm de tamanho. Na camada imediatamente abaixo foi observada uma microestrutura de nanogrãos equiaxiais de 100-300 nm de tamanho e a 150 μm abaixo da superfície foram encontradas lâminas paralelas entre 100-300 nm divididas em uma série de blocos. Os autores conseguiram ilustrar as etapas de formação da estrutura nanocristalina, conforme pode ser visto na figura 15.

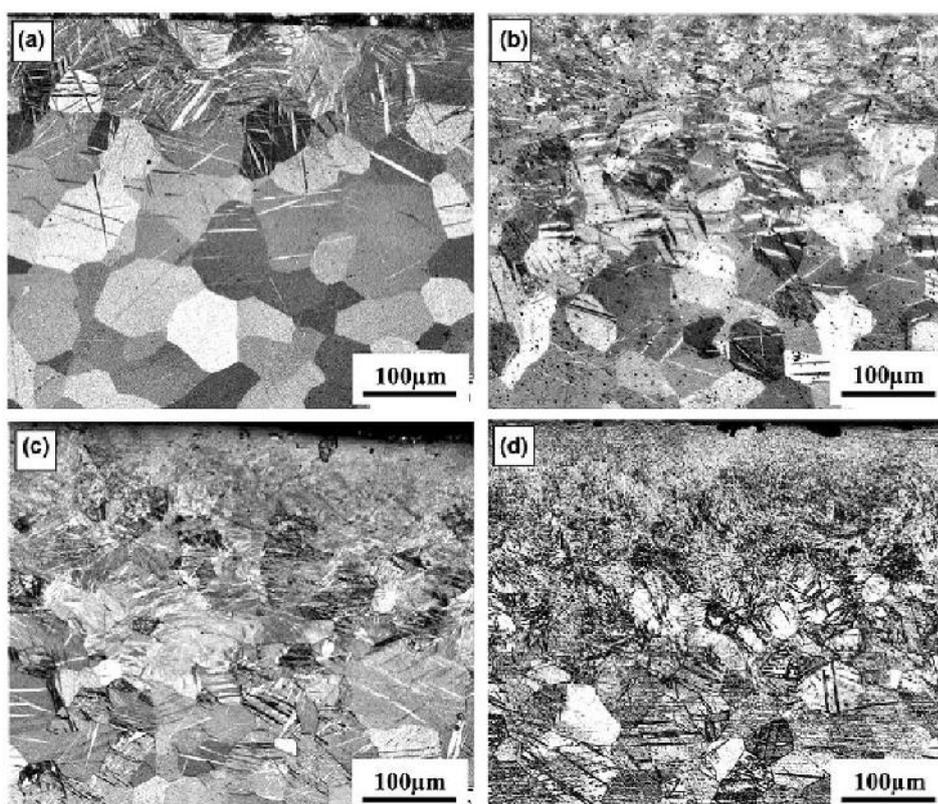


Figura 15: Etapas da formação da estrutura nanocristalina durante o tratamento SMAT (ZHU *et al.*, 2004).

Na figura 15(a) a amostra foi submetida a tratamento SMAT durante 10 minutos com uma amplitude de vibração de 50%. Com estes parâmetros há a

formação de uma camada deformada com diversas maclas que são mais densas perto da superfície da amostra.

Na figura15(b) a amostra foi submetida ao tratamento durante 16 minutos com uma amplitude de 100%. A camada deformada tornou-se mais espessa e há a formação de lamelas muito finas próximas à superfície tratada.

Na figura15 (c) a amostra foi submetida ao tratamento durante 30 minutos com amplitude de 100%. Há início de formação de uma camada submicrométrica na superfície com grãos de tamanho inferior à resolução de um microscópio óptico.

Finalmente, na figura15(d) a amostra foi submetida ao tratamento durante 60 minutos com amplitude de 100%. Observa-se que há aumento da espessura da camada submicrônica e da estrutura laminar. Também é possível observar que conforme a profundidade analisada aumenta, há uma variação no gradiente da taxa de deformação e da deformação aplicada, sendo possível observar toda a faixa de alterações estruturais que ocorrem durante o tratamento (ZHU *et al.*, 2004).

Huang, Lu e Troyon (2006) verificaram que a dureza na superfície de amostras de Ti aumentou em aproximadamente 35% após o tratamento SMAT.

Wen *et al* (2012) estudaram o efeito do tratamento SMAT na distribuição de fases em uma liga de Ag-Cu e verificaram que a camada superficial foi transformada em um compósito com fases Cu isoladas dispersas em Ag.

Petit *et al* (2012) realizaram tratamento SMAT em aço inoxidável 316L e estudaram o comportamento constitutivo de cada camada por meio de ensaios de tração. Um modelo para reproduzir a resposta mecânica em escala macroscópica foi proposto, sendo consistente em prever a deformação na qual ocorre a estricção do corpo de prova.

2.8 REVESTIMENTO DE DIAMOND-LIKE CARBON (DLC)

O carbono é um dos elementos mais abundantes na Terra, sendo o sexto elemento mais encontrado. É também um dos elementos da tabela periódica com maior número de aplicações que se conhece, presente em mais de 90% de todas as substâncias químicas conhecidas e é o elemento que contém o maior número de alótropos (ERDEMIR e DONNET, 2006).

Os materiais sólidos à base de carbono tanto podem apresentar excelentes propriedades, como elevada dureza e condutividade térmica do diamante, como podem ser muito frágeis e ter boas propriedades lubrificantes, como é o caso da grafita (DONNET e ERDEMIR, 2004).

O carbono pode ser encontrado na natureza de diversas formas estruturais ou alotrópicas, como por exemplo: diamante, carbono e fulereno. De acordo com as formas alotrópicas do carbono, suas propriedades ópticas, mecânicas, eletrônicas são alteradas (ERDEMIR e DONNET, 2006).

O diamante representa uma das formas cristalinas de carbono puro. Consiste integralmente de átomos com hibridização do tipo sp^3 , disposta em uma rede cúbica. A figura 16 mostra as ligações no diamante, onde estas formam uma estrutura tridimensional rígida. O diamante possui alta dureza, em torno de 100GPa e baixo coeficiente de atrito.

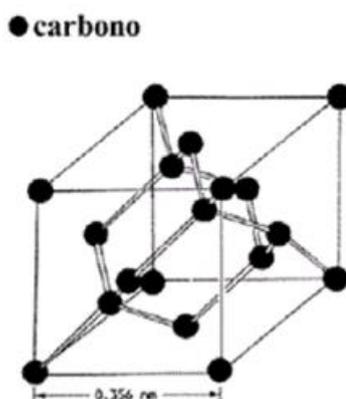


Figura 16: Estrutura cristalina do diamante (BHUSHAN, 1999).

Os revestimentos de carbono tipo *Diamond-like carbon*, ou seja, carbono do tipo diamante (DLC) são uma forma metaestável de carbono amorfo e pode apresentar hibridações sp^1 , sp^2 e sp^3 , mostradas na figura 17.

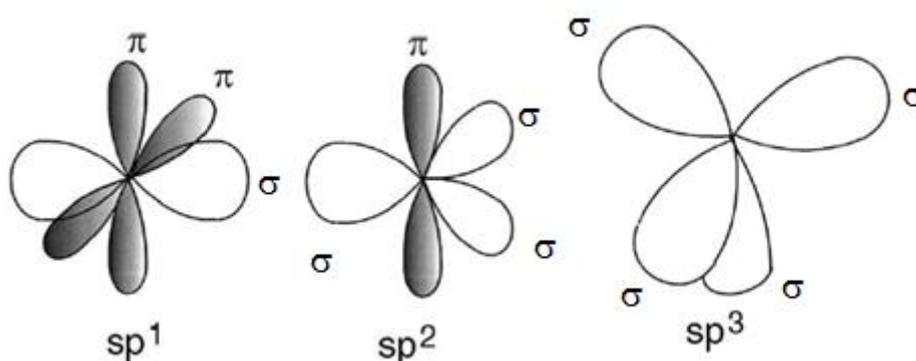


Figura 17: Tipo de hibridações presentes no carbono (BHUSHAN, 1999).

O carbono forma quatro orbitais na configuração sp^3 , ligando-se fortemente aos átomos adjacentes. Na configuração sp^2 são formados três orbitais para realizar as ligações e o quarto orbital forma uma ligação com o átomo vizinho. Para a hibridização tipo sp^1 , há duas ligações ao longo do eixo x e duas ligações nas direções y e z.

O revestimento de DLC é utilizado em várias aplicações, como rolamentos, engrenagens, ferramentas para corte de materiais, componentes automotivos, discos rígidos magnéticos e implantes e próteses artificiais (OUYANG *et al.*, 2009).

Devido à variedade de aplicações, a família de revestimento de DLC é amplamente estudada. Estes revestimentos foram primeiramente descobertos em 1950 por Schmallenmeier.

Para os revestimentos de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) e de carbono amorfo (a-C) ocorrem hibridações sp^3 e sp^2 , podendo até ocorrer do tipo sp^1 (ROBERTSON, 2002).

As várias formas amorfas de carbono podem ser observadas no diagrama ternário de ligas de C-H conforme observado na figura 18. Este diagrama mostra na parte esquerda, próximo ao canto inferior: carbono vítreo e revestimentos de a-C que apresentam algumas estruturas gráficas pouco ordenadas. Em uma faixa à direita da região inferior tem-se os polímeros polietileno $(CH_2)_n$ e poliacetileno $(CH)_n$, além de ligações C-C onde não se tem a formação de revestimentos, somente de moléculas. Finalmente, no vértice superior do triângulo está o diamante.

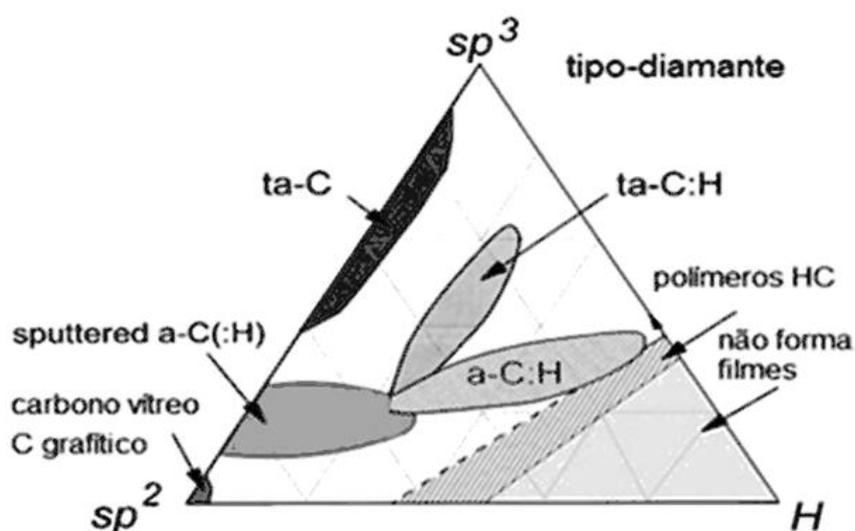


Figura 18: Diagrama de fase ternário relacionando as principais regiões de ocorrência das ligas de carbono amorfo e hidrogênio (ROBERTSON, 2002).

Recentes avanços tecnológicos permitem a deposição de revestimentos finos com propriedades direcionadas à aplicação desejada, como os revestimentos metaestáveis de multicamadas com boas propriedades mecânicas e químicas. Além das propriedades dos materiais do substrato e do revestimento, um aspecto importante a ser considerado é a característica da interface entre ambos. A figura 19 ilustra as propriedades do substrato, do revestimento e da interface que devem ser consideradas quando se aplica um revestimento (YELDOSE e RAMAMMORTHY, 2008).

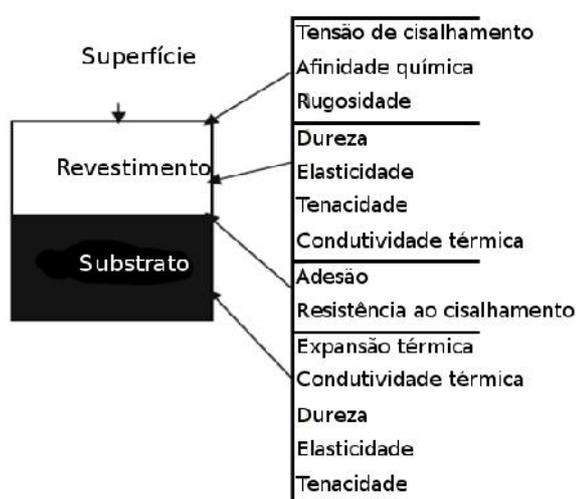


Figura 19: Propriedades que devem ser consideradas em cada uma das camadas de uma superfície revestida (YELDOSE e RAMAMMORTHY, 2008).

O revestimento de DLC é uma forma metaestável de carbono amorfo contendo altas porcentagens de ligações sp^3 , possuindo elevada dureza, baixo coeficiente de atrito e excepcional resistência ao desgaste, sendo também quimicamente inerte e opticamente transparente (TSAI *et al.* 2008; LIU, CHARITIDIS, 2010; PASTEWKA, MOSER e MOSELER, 2010).

Devido a essas características estes revestimentos têm sido considerados em materiais biocompatíveis como titânio para uso em aplicações biomédicas (SHEEJA, TAY e NUNG, 2004; KIM *et al.*, 2002).

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

Os revestimentos de carbono hidrogenados amorfos são considerados os mais biocompatíveis entre os diferentes tipos de revestimentos de DLC. As superfícies de DLC são hidrofóbicas, o que é considerado um indicador de citocompatibilidade do material (CHAI *et al.*, 2008).

Estudos de biocompatibilidade do DLC são realizados desde 1990 com estudos *in vitro* utilizando-se células de ratos. Os estudos morfológicos confirmaram que não ocorrem danos às células, reações inflamatórias nem danos à integridade celular dos macrófagos. Portanto, por não haver resposta tóxica ou inflamatória aos macrófagos e fibroblastos de ratos, há interesse no estudo de aplicações de revestimento de DLC (THOMSON, LAW e RUSHTON, 1991).

O DLC tem melhor biocompatibilidade e resistência ao desgaste se comparados ao aço inoxidável, titânio e suas ligas, ligas de cobalto-cromo e alumina (WEN *et al.*, 2007). A maior resistência ao desgaste garante menor liberação de fragmentos, um requisito de grande importância em próteses articulares (REUTER *et al.*, 2006; SHEEJA, TAY e NUNG, 2004)

Joska *et al* (2012) estudaram as propriedades da utilização do DLC em aplicações médicas em Ti e Ti6Al4V, materiais utilizados frequentemente devido às propriedades tribológicas. O melhor comportamento em relação à corrosão foi evidenciado nas amostras de Ti6Al4V revestidas com DLC.

Love *et al* (2012) evidenciaram que falhas de implantes de quadril são causadas pela produção de partículas de desgaste e seu efeito tribológico. Busca-se o aumento da longevidade dos implantes, sendo fatores importantes o aumento da resistência ao desgaste e à corrosão. Os revestimentos de DLC possuem potencial para aumentar esta resistência, conforme o estudo retrospectivo feito pelos autores sobre o uso do filme de DLC em aplicações médicas.

Manhabosco *et al* (2013) estudaram a biocompatibilidade de amostras com revestimento de DLC depositados sobre amostras de titânio, sendo apresentados resultados melhores em comparação com as amostras não revestidas.

A figura 20 mostra cabeças de fêmur em Ti6Al4V revestidas com DLC utilizadas em prótese de quadril (DORNER *et al.*, 2001).



Figura 20: esferas de próteses de quadril revestidas com DLC (DORNER *et al.*, 2001).

O DLC exibe um comportamento bioinerte (HAUERT, 2003). A elevada resistência química e baixa permeabilidade fazem dos revestimentos de DLC potenciais candidatos a inibidores de corrosão em implantes metálicos (DORNER *et al.*, 2001; DU *et al.*, 2009).

Portanto, é possível afirmar que as propriedades tribológicas favoráveis do revestimento de DLC aplicados a próteses articulares, especialmente a resistência ao desgaste e o baixo coeficiente de atrito, impedem a formação de fragmentos que podem gerar reações adversas do organismo produzindo inflamações e outras reações severas. A formação de uma camada bioinerte impede que a prótese seja atacada (por se tratar de um corpo estanho) e ao mesmo tempo

favorece o aparecimento de uma camada que estimula a integração óssea (ERDEMIR e DONNET, 2006).

Kim e Kim (2013) realizaram ensaios tribológicos para investigar os efeitos da velocidade de deslizamento e da carga normal nas características tribológicas de um revestimento de DLC para elementos de máquina. Os resultados mostram que os coeficientes de atrito diminuem com o aumento da velocidade de deslizamento e de carga normal. O aumento da velocidade de deslizamento conduz inicialmente para o aumento da taxa de desgaste, até um valor máximo. Em seguida, estes diminuem com o aumento da velocidade de deslizamento acima de um valor específico que corresponde ao máximo da taxa de desgaste. Foi possível observar a formação de uma camada de transferência na superfície de desgaste do revestimento de DLC, havendo um comportamento grafitico que influencia as propriedades tribológicas.

Fu *et al* (2012) verificaram que ensaios de adesão de amostras de aço 304 tratadas com SMAT 15 min + DLC e apenas SMAT 15 min apresentaram diâmetro de indentação e deformação plástica semelhantes. As amostras que foram submetidas a tratamento SMAT 15 min + DLC, entretanto, apresentaram uma densidade menor de trincas, com as trincas também possuindo um comprimento e espessura menores que as observadas na amostra não revestida com DLC.

Fojt (2012) realizou um trabalho para comparar as propriedades de duas modificações de superfície em Ti6Al4V. No primeiro caso, uma nanoestrutura foi formada eletroquimicamente sob condições definidas e no segundo caso, a liga foi revestida com uma camada DLC. Após análise das amostras ambos os tratamentos de superfície levaram a um aumento das propriedades biológicas na liga analisada.

Zhang *et al* (2012) estudaram revestimentos de DLC aplicados em liga de titânio Ti6Al4V. O foco desta pesquisa foi incorporar partículas de nanodiamante para que houvesse uma formação de uma camada intermediária composta de diamante/DLC para aumentar a adesão de DLC sobre o substrato de Ti6Al4V. Após análises de superfície, os resultados indicaram que houve uma melhora da adesão interfacial entre o filme de DLC e o substrato Ti6Al4V.

2.9 MÉTODOS DE SÍNTESE DE DLC

O revestimento de DLC pode ser depositado por *ion plating*, reação de evaporação ativada, deposição por arco catódico, deposição por *bias sputter*, deposição assistida por feixe, *sputtering* por duplo feixe e por métodos híbridos, por exemplo, deposição a laser pulsado e a plasma (ERDEMIR e DONNET, 2006).

A representação do método deposição híbrida de plasma e laser pulsado na figura 21 (WEN *et al.*, 2007).

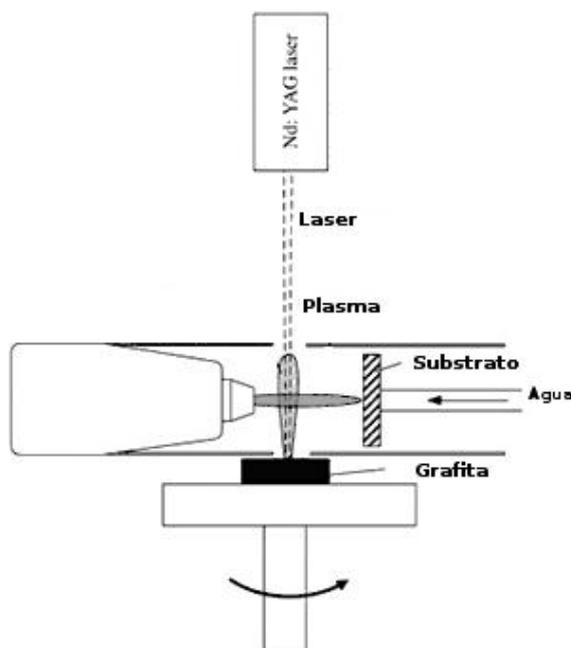


Figura 21: Representação esquemática do método de deposição híbrida de plasma e laser pulsado (WEN *et al.*, 2007).

Mais de 10 técnicas de deposição de DLC são relatadas na literatura, e cada uma das técnicas, dependendo das condições do revestimento, produz diferentes frações de sp^2 , sp^3 e teores de hidrogênio no revestimento. Entre todas as técnicas de deposição conhecidas, a deposição por vapor químico auxiliado por plasma DC (PACVD DC) é o que melhor possibilita uma deposição em escala industrial de revestimentos hidrogenados de carbono amorfo (a-C:H). A deposição por arco filtrado (FAD) é conhecido por produzir uma maior fração de ligação sp^3 e baixos teores de hidrogênio (WEN *et al.*, 2007).

Estes diferentes métodos de deposição permitem que haja uma flexibilidade na escolha de diversos parâmetros como temperatura de deposição

(variando-se desde abaixo de 0°C até 400°C), pressão de deposição, tensão de *bias*, etc. (ERDEMIR e DONNET, 2006).

Também é possível efetuar a deposição do revestimento de DLC em uma variedade de materiais, sendo que deverá ser observado apenas se a composição química destes materiais proporcionaria uma adesão forte com o revestimento de DLC. Esta forte adesão interfacial é obtida facilmente entre DLC e substratos que formam carbetos ou silicatos (por exemplo: Si, Ti, W, Cr). A adesão com outros materiais metálicos ou cerâmicos não é tão forte, mas pode ser melhorada com uma deposição prévia de Si, Ti, W, Cr e Nb. Estes elementos reagem quimicamente com os átomos do substrato formando um revestimento que depois se ligará ao DLC. Idealmente estas camadas de interface devem ser depositadas na mesma câmara de deposição e imediatamente antes do início da deposição do DLC, minimizando o surgimento de defeitos e impurezas químicas (ERDEMIR e DONNET, 2006).

Nos processos de deposição por descarga de gás em plasma, normalmente um gás hidrocarboneto (como metano ou acetileno) é usado como precursor do carbono. Logo, os revestimentos derivados destes gases contêm carbono e uma quantidade considerável de hidrogênio em suas microestruturas e o DLC resultante é chamado de revestimento de DLC hidrogenado. É possível introduzir mais gás hidrogênio na descarga do plasma e aumentar a hidrogenação do revestimento de DLC. Comparado com os DLC livres de hidrogênio, estes revestimentos são menos duros, mas exibem os menores coeficientes de atrito e desgaste. Os átomos de hidrogênio possuem um papel relevante nas ligações tetraédricas sp^3 , promovendo a estabilidade das ligações encontradas tipicamente em diamante (LIU, ERDEMIR e MELETIS, 1996).

Por outro lado, quando a deposição é feita a partir de materiais de carbono sólido (como grafita) poderá ocorrer uma grande quantidade de átomos de carbono com ligações sp^2 e incrustação de fragmentos de tamanho nano ou micrométrico de carbono em seu estado natural (LIU, ERDEMIR e MELETIS, 1996).

Os revestimentos hidrogenados de DLC não possuem alta dureza e alta tensão interna, o que permite a deposição de camadas mais espessas sem que ocorram problemas de adesão ou trincas. Como a estrutura do revestimento depende da energia do choque, os parâmetros do plasma de tensão de *bias* e pressão do gás influenciam a temperatura do substrato de deposição do

revestimento e a proporção de ligações sp^3 . Quando há uma energia de impacto pequena, o precursor gasoso não é decomposto adequadamente e se obtém um revestimento de carbono parecido com um polímero. Em uma energia de impacto intermediária, o conteúdo de hidrogênio é reduzido e as ligações do tipo sp^3 são favorecidas, gerando estrutura parecida com o diamante. E se a energia de impacto for aumentada, é obtida uma rede de carbono parecida com grafita devido às ligações desordenadas do tipo sp^2 (ERDEMIR e DONNET, 2006).

Sputtering é um processo de vaporização não térmico no qual os átomos da superfície são ejetados fisicamente pela transferência a partir de um bombardeamento energético da espécie. Este método possui diversas vantagens sobre outros métodos de deposição de revestimentos finos, como por exemplo, a deposição de diversas espécies de materiais, a deposição com alta energia produzindo uma alta densidade de empacotamento e um alto nível de adesão do revestimento, deposição a baixa temperatura, deposição de revestimentos com multicomponentes. Durante o processo de *sputtering*, os átomos possuem energia suficiente para limpar e para remover camadas de óxidos da superfície do substrato. O *sputtering* é o processo desenvolvido para a deposição de diversos revestimentos que possuam interesse industrial e por meio da variação dos parâmetros do processo as propriedades do revestimento podem variar, bem como sua espessura. As condições de deposição são influenciadas pela pressão do gás, não dependendo da geometria do substrato. O processo de *sputtering* é ilustrado na figura 22 (YELDOSE e RAMAMMORTHY, 2008).

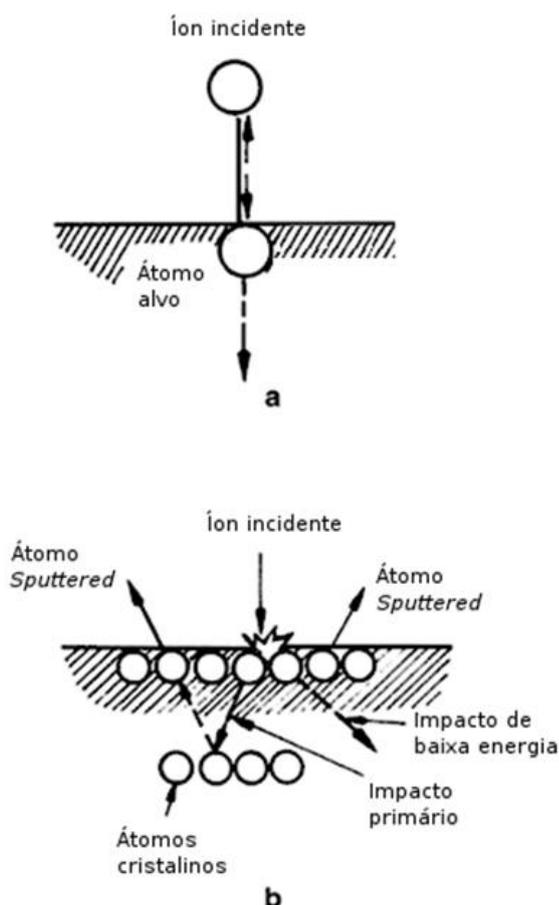


Figura 22: Método de deposição por sputtering (a) impacto ideal (b) impactos atingindo mais de um átomo (YELDOSE e RAMAMMORTHY, 2008).

2.10 INTERAÇÕES COM O REVESTIMENTO DLC

Uma das vantagens dos revestimentos DLC é que se variando o método de deposição é possível obter valores de coeficiente de atrito de 0,001-0,7, representando a maior faixa de variação a um único material, comparando-se a outros materiais e revestimentos. A diferença entre os extremos do coeficiente de atrito e taxa de desgaste dependem de fatores intrínsecos como composição química e estrutural, mas também de fatores extrínsecos, ou seja, da natureza do substrato e do material da esfera de testes, pressão de contato, velocidade, natureza do movimento e da temperatura ambiente durante o teste (YELDOSE e RAMAMMORTHY, 2008).

A principal causa do atrito nos revestimentos DLC é a proporção entre ligações sp^2 e sp^3 e as quantidades de hidrogênio e outros materiais na estrutura ou na superfície deslizante. A rugosidade física da superfície do revestimento de

DLC também pode ter uma influência no atrito e desgaste. Se a superfície for muito rugosa, uma grande quantidade de bloqueio mecânico leva a grandes perdas por atrito, principalmente durante os primeiros estágios do teste de deslizamento. Alguns estudos sistemáticos demonstraram a existência de uma correlação quase linear entre a rugosidade da superfície e os coeficientes de atrito e taxas de desgaste (ERDEMIR e DONNET, 2006; BHUSHAN e GUPTA, 1994).

Isto ocorre porque a maioria dos revestimentos DLC são estruturalmente amorfos e reproduzem a rugosidade original dos materiais do substrato. É difícil controlar a rugosidade que será obtida após o revestimento de DLC amorfo. Na deposição por PVD convencional e por arco, inúmeros fragmentos de escala micro e nanométrica são injetados a partir da fonte sólida de carbono, depositando-se na superfície do substrato juntamente com o revestimento de DLC. Outro fator que influencia o atrito das superfícies de DLC é a extensão das interações químicas e adesivas (BHUSHAN e GUPTA, 1994).

A superfície de contato deslizante é quimicamente estável e não participa de grandes interações químicas com sólidos ou líquidos que estejam em contato direto. É possível, entretanto, que haja interação quando os contatos estão em deslizamento dinâmico e isto afeta o comportamento do atrito do DLC. Esta descoberta sugere que uma interação gás-superfície é possível e talvez, essa seja a principal causa de flutuações no atrito. Como algumas espécies gasosas são polares (como as moléculas de água), podem interagir fisicamente com os átomos de carbono da superfície do revestimento de DLC para formar uma camada de espécies hidratadas. A taxa de formação destas camadas é extremamente elevada, mesmo com a remoção mecânica durante o deslizamento estas podem ser reformadas rapidamente e mudar o comportamento do atrito destes revestimentos (ERDEMIR, 1992; HEIMBERG *et al.*, 2001).

HEIMBERG *et al* (2001) mostraram a dependência da velocidade do ensaio de deslizamento com o coeficiente de atrito de revestimentos DLC. A partir de ensaios em ambiente controlado, alguns autores concluíram que quanto maior o tempo de exposição da trilha de desgaste entre dois passos de deslizamento subsequentes, maior o atrito dos revestimentos DLC. As moléculas de água e oxigênio possuem maior efeito no comportamento do atrito e desgaste dos revestimentos DLC. É possível obter coeficiente de atrito inferior a 0,01 com alguns

tipos de revestimentos DLC em atmosfera a vácuo ou com gás inerte. Com a inserção de umidade ou oxigênio, os coeficientes de atrito alcançam valores superiores a 0,1. Se o deslizamento ocorre em um meio líquido o comportamento do atrito dos revestimentos DLC são dominados por aspectos físicos (viscosidade) e químicos (tamanho da molécula e polaridade) (HEIMBERG *et al.*, 2001).

A incorporação de certos elementos de liga nos revestimentos DLC pode induzir efeitos significativos nos mecanismos triboquímicos dos revestimentos. A reatividade de alguns elementos atômicos (por exemplo, silício) com o oxigênio ou vapor de água durante o deslizamento podem induzir a uma maior inércia da rede de carbono através da formação de hidróxido de silício. Como consequência, o coeficiente de atrito se torna menos sensível à umidade relativa do ambiente (GILMORE e HAUERT, 2001; ERDEMIR e DONNET, 2006).

O comportamento do atrito dos revestimentos DLC pode ser influenciado ainda pela presença de um terceiro corpo na superfície deslizante. A composição da esfera de teste também influencia na formação deste terceiro corpo, e materiais formadores de carbeto (titânio, ferro, tungstênio e silício) geram compostos que possuem uma ligação mais intensa. Estes terceiros corpos ficam presos nas interfaces de contato deslizante, formando um revestimento fino na esfera. Na maior parte dos revestimentos DLC os fragmentos e as camadas transferidas possuem uma microestrutura desordenada, semelhante à grafita desordenada (WU, PAI e HON, 1998).

Com cargas elevadas e maiores velocidades de deslizamento, um revestimento contínuo de transferência é formado na superfície das esferas de aço com uma composição similar ao revestimento de DLC original. Com cargas baixas e pequenas velocidades de deslizamento, os fragmentos se assemelham a fibras encontradas na grafita (ROBERTSON, 2002).

O revestimento de DLC depositado pelo processo de Deposição Química de Vapor (CVD) apresenta uma baixa taxa de desgaste contra o polietileno quando comparado com revestimentos tradicionais de Al_2O_3 e CoCr em ensaios de próteses de quadril e joelho. Os fragmentos de desgaste do DLC mostram propriedades semelhantes às da grafita, formando uma camada de transferência na contraparte. Isto fornece um efeito de alta lubrificação que protege a parte menos dura e permite que a superfície dura do DLC se desgaste a uma taxa extremamente baixa.

Entretanto, resultados *in vitro* tem mostrado uma baixa adesão do DLC ao substrato (SONNTAG, REINDERS e KRETZER, 2012).

2.11 FRAGMENTOS

Aproximadamente 500.000 próteses de quadril são implantadas a cada ano nos Estados Unidos. A vida média de um implante é de aproximadamente 15 anos. Isto representa um problema para pacientes mais jovens, que são mais ativos e requerem um número maior de cirurgias de revisão em sua vida. Cerca de 11% das cirurgias são feitas em pessoas com idade inferior a 40 anos e muitas destas pessoas precisarão realizar uma nova cirurgia para a substituição da sua prótese durante a sua vida. A figura 23 ilustra diversas combinações de materiais utilizados em próteses de quadril (SARGEANT e GOSWANI, 2006).

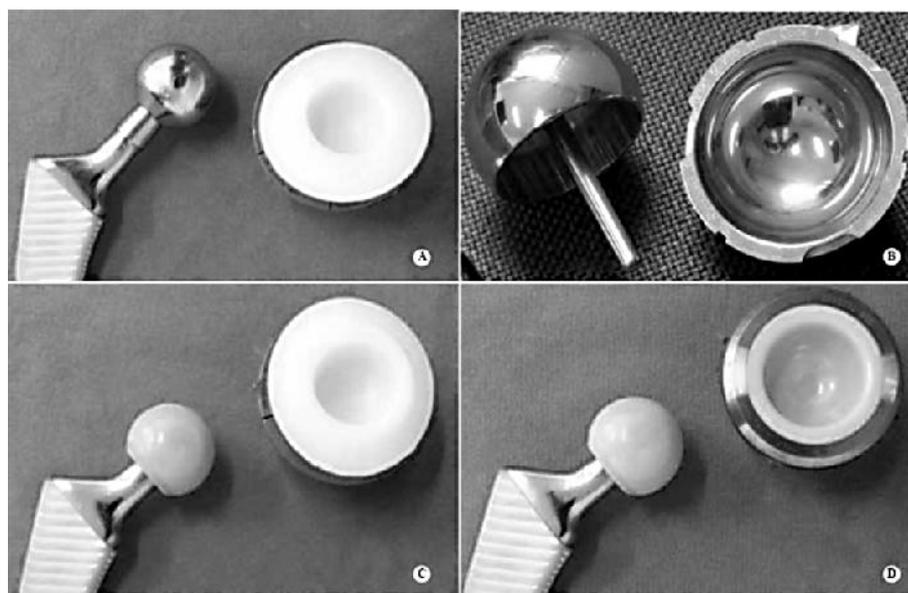


Figura 23: Próteses de quadril (a) articulação metal-polietileno (b) articulação metal-metal (c) articulação cerâmica-polietileno (d) articulação cerâmica-cerâmica (Schwartzmann *et al.*, 2012).

Fraturas por fadiga e desgaste têm sido identificadas como os maiores problemas associadas a falhas de implantes em aplicações biomédicas. A seleção de biomateriais resistentes ao desgaste não pode seguir o roteiro convencional de usar cerâmicas apenas pelo baixo coeficiente de atrito e alto módulo de elasticidade, pois fraturas frágeis podem ser catastróficas em implantes médicos. O material usado na prótese possui um papel importante conforme sua biofuncionalidade e biocompatibilidade. O material determina a rigidez, características de corrosão e

receptividade dos tecidos ao implante (TEOH, 2000; SARGEANT e GOSWANI, 2006).

Uma das principais razões para a preocupação com a fadiga dos biomateriais em próteses e implantes é que há resposta adversa do corpo humano aos fragmentos de desgaste gerados. O mecanismo de defesa natural do corpo é provocar resposta imunológica e inflamatória. Esta resposta induz que leucócitos, macrófagos e células gigantes atuem nos fragmentos resultando em problemas de interface entre o implante e os tecidos do corpo humano. Considerando que os fragmentos liberados pelo desgaste não sejam tóxicos poderá ocorrer uma das três reações: (EVERITT *et al.*, 2009).

- as células tentarão digerir os fragmentos estranhos lançando enzimas e substâncias químicas para dissolvê-las e em seguida absorvê-las, possibilitando a eliminação através do sistema circulatório sanguíneo e linfático, sendo que estes levam os fragmentos para os rins e fígado, que são órgãos excretórios;
- o corpo tentará excretar os fragmentos através de outros mecanismos, por exemplo, fragmentos que estejam alojados na cavidade oral de próteses dentárias poderão ser eliminados pelo sistema digestivo;
- ocorrerá a formação de uma cápsula formada por tecido fibroso ao redor dos corpos estranhos, com a intenção de isolá-los.

Esta última apresentará problemas, pois a resistência interfacial entre o implante e o tecido diminuirá e poderá haver falha por corrosão por microabrasão (EVERITT *et al.*, 2009).

A morfologia (tamanho e geometria) dos fragmentos de desgaste possui um grande efeito na resposta biológica. Uma nomenclatura unificada foi desenvolvida pela *American Society for Testing Materials* (ASTM) e publicada na norma técnica ASTM F1877 *Standard Practice for Characterization of Particles*, para auxiliar a interpretação das respostas biológicas aos fragmentos liberados pelos biomateriais no organismo (TEOH, 2000; EVERITT *et al.*, 2009).

Os fragmentos de desgaste são uma fonte importante de informação sobre o processo de desgaste, pois sua composição, tamanho e morfologia são indicativos do mecanismo de desgaste que levou a sua formação. O tamanho e o

número dos fragmentos de desgaste determinam se componentes que se encontram em movimento relativo podem continuar com seus movimentos livres, por exemplo, superfícies de articulação de implantes artificiais (STACHOWIAK, BATCHELOR e STACHOWIAK, 2004).

A classificação da morfologia dos fragmentos de desgaste é executada em dois passos: primeiro o fragmento é caracterizado por parâmetros superficiais como rugosidade, homogeneidade, periodicidade e, em seguida o fragmento é atribuído a uma classe específica usando estes parâmetros (PODSIADLO e STACHOWIAK, 2005).

Uma complicação no pós-operatório em muitas artroplastias totais de quadril são os fragmentos de desgaste. Em um ensaio *in vivo*, CHANG *et al* (2004) separaram fragmentos de titânio em dois grupos: os de tamanho inferior a 5µm e aquelas de tamanho entre 5-15 µm. Aproximadamente um milhão de fragmentos, representando metade de cada um dos dois grupos foi colocada em uma solução estéril e injetada em coelhos. Após 12 semanas foram realizadas necropsias e nenhuma reação adversa foi observada ao redor dos locais de injeção dos fragmentos. Os autores observaram que as respostas biológicas aos fragmentos de titânio foram mínimas, não sendo encontrada fibrose, necrose ou formação de granuloma em nenhum tecido. Alguns fragmentos foram encontrados sem estarem associadas a células inflamatórias. Foram encontrados fragmentos em alguns outros tecidos: rins, fígado, baço, cérebro e pulmões (CHANG *et al.*, 2004).

Os fragmentos resultantes do desgaste da articulação entre a cabeça femoral e o acetábulo possuem relevância clínica por terem tamanho entre 0,1 e 10µm, o que provoca a ativação dos macrófagos. Os fragmentos considerados biologicamente ativos possuem tamanho de 0,1-10µm, passíveis de serem ingeridas pelos macrófagos (SARGEANT e GOSWANI, 2006).

Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura de fragmentos de titânio obtidos a partir do desgaste são exibidas nas figuras 24 e 25.



Figura 24: Fragmentos de titânio (SPRECHER *et al.*, 2005).

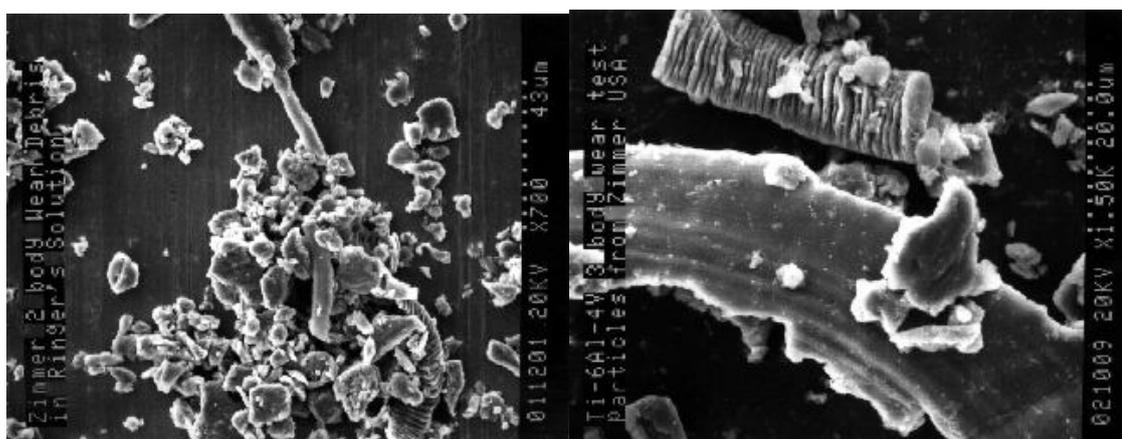


Figura 25: Fragmentos de titânio (WOOD, 1993).

Na figura 26 é possível visualizar fragmentos de titânio de um implante inserido na tíbia de uma ovelha. As setas indicam fragmentos de titânio que se desprenderam e estão em contato com os tecidos ao redor da tíbia.

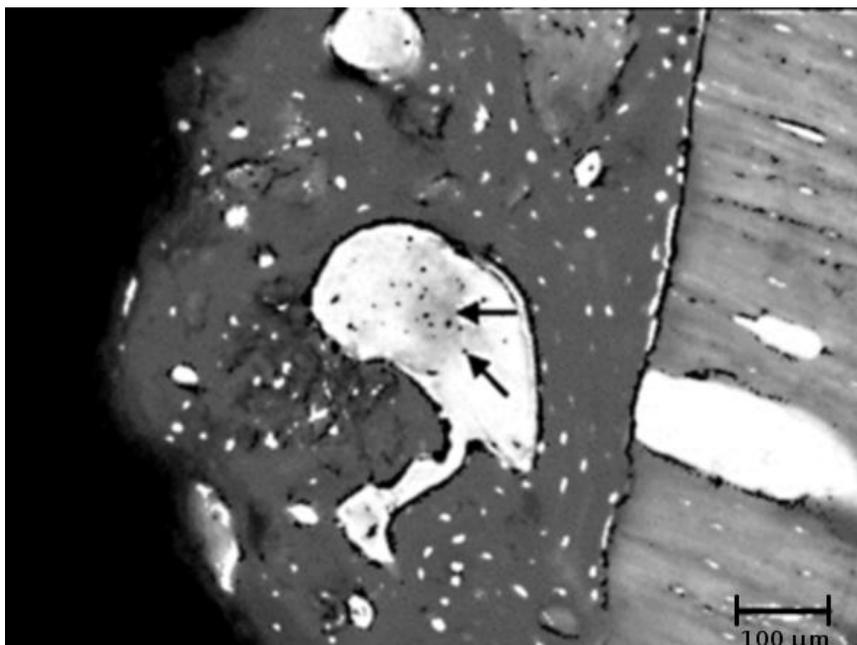


Figura 26: Fragmentos de Ti em implante inserido em animal (MARTINI *et al.*, 2003).

De acordo com alguns estudos, a maior parte dos fragmentos encontrados nos tecidos ao redor de próteses de quadril possuem um tamanho inferior a $1\mu\text{m}$ (KOBAYASHI *et al.*, 1994).

O volume e o tamanho dos fragmentos são críticos para a ativação dos macrófagos, pois um grande volume de corpos estranhos em uma área causa um recrutamento maior de macrófagos para a região, e as restrições físicas do tamanho dos macrófagos induzem que o tamanho dos fragmentos seja crítico para sua ativação. Na figura 27 são exibidos os tamanhos médios de diversos componentes celulares e de fragmentos de alguns materiais (SARGEANT e GOSWANI, 2006). É possível observar que a faixa biologicamente ativa possui tamanho compreendido entre $0,1$ e $10\mu\text{m}$, inferior ao tamanho médio de células animais.

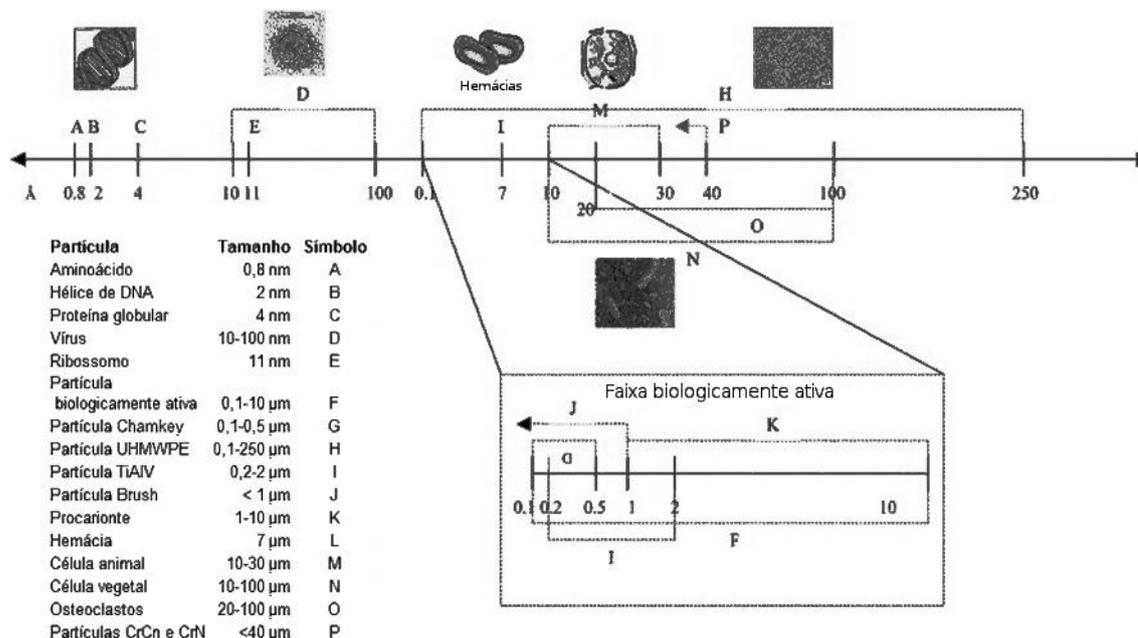


Figura 27: Comparação entre o tamanho médio de fragmentos de alguns materiais e células e componentes celulares (SARGEANT e GOSWAMI, 2006).

Hallab e Jacobs (2009) estudaram as reações a fragmentos de implantes ortopédicos e verificaram que os fragmentos mais alongados produzem mais reações inflamatórias do que os fragmentos arredondados, e que para obter a ativação inflamatória em ensaios *in vitros* são necessários fragmentos inferiores a 10µm, que é o tamanho médio máximo fagocitável.

Ingham e Fisher (2000) estudaram as reações biológicas a fragmentos de UHMWPE de próteses de quadril e observaram que a resposta imunológica é pouco dependente da quantidade de fragmentos liberados, sendo mais relevante para a ativação de macrófagos a quantidade de fragmentos que possuem um tamanho crítico entre 0,2 e 0,8µm.

Wright e Goodman (2002) relataram que o tamanho, concentração, material e forma de fragmentos de desgaste são características significativas em termos de reações biológicas adversas associadas a falhas em próteses de substituição óssea. A maioria dos fragmentos de desgaste nos tecidos possuem tamanhos em escala micrométrica e nanométrica, sendo que o tamanho crítico para a ativação de macrófagos é estimado de 0,2-10µm. Para uma mesma proporção em quantidade de fragmentos, aqueles menores que 20 µm respondem com uma reação inflamatória superior aos fragmentos de tamanho entre 50-350 µm, estimulando a liberação do fator de necrose tumoral (TNF – *tumor necrosis factor*) e prostaglandina E2.

A habilidade dos fragmentos para migrar para outros tecidos é inversamente proporcional a seu tamanho. Acredita-se que os fragmentos são transportados quando os macrófagos os removem carregando-os para o sistema linfático ou quando há a difusão destes fragmentos nos fluidos corpóreos extracelulares. Fragmentos de tamanho superior a 10 μ m não são transportados por macrófagos, permanecendo nos tecidos adjacentes de onde são formados, cercados por células gigantes multinucleares (SARGEANT e GOSWANI, 2006).

As aplicações biomédicas necessitam de um melhor controle sobre os fragmentos de desgaste, pois materiais resistentes ao desgaste podem produzir fragmentos excessivamente grandes quando comparados aos materiais que se desgastam mais rapidamente. Isto pode ser importante, por exemplo, quando fragmentos muito grandes levam à obstrução de capilares em válvulas cardíacas artificiais. Em articulações artificiais (próteses de quadril e joelho) é considerado que fragmentos de UHMWPE em tamanho inferiores a 1 μ m podem introduzir reações celulares mais severas, o que é evitado com fragmentos maiores (STACHOWIAK, BATCHELOR e STACHOWIAK, 2004).

Os fragmentos de titânio, alumínio e vanádio apresentam uma toxicidade baixa mesmo em altas concentrações, enquanto os fragmentos de cobalto-cromo possuem toxicidade elevada. No entanto, o volume de fragmentos pode ser um fator importante para desencadear a reação do tecido (CHANG *et al.*, 2004).

Quando articulado com o UHMWPE, o DLC produz fragmentos de tamanho médio inferior a 1 μ m e, portanto, biologicamente ativas, e em baixo volume (FIRKINS *et al.*, 1998).

As propriedades tribológicas das ligas de titânio em próteses articuladas contra acetábulo de UHMWPE são inferiores às encontradas em ligas de cobalto-cromo. Por este motivo, é importante que sejam feitos tratamentos superficiais tais como deposição por vapor de plasma ou tratamentos térmicos de endurecimento de superfície (TEOH, 2000).

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão abordados ensaios relevantes para alcançar os objetivos propostos.

Os ensaios realizados são enumerados a seguir.

Estudos de caracterização do material de referência Ti6Al4V:

- ensaio mecânico;
- ensaio de composição química.

Estudos de caracterização de amostra:

- rugosidade;
- espectroscopia Raman;
- ensaio de dureza e módulo de elasticidade da superfície;
- ensaio de dureza e módulo de elasticidade da seção transversal;
- ensaio de riscamento (*scratch test*);
- ensaio de adesão.

Estudos Tribológicos:

- análise do coeficiente de atrito;
- observação das trilhas de desgaste obtidos por Microscopia Eletrônica de Varredura;
- análise da taxa de desgaste.

Caracterização dos fragmentos:

- observação dos fragmentos gerados em ensaio tribológico por Microscopia Eletrônica de Varredura;
- comparação dos fragmentos gerados em relação a diâmetro, área e razão de Feret.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Amostras

Utilizou-se neste trabalho como substrato a liga de titânio (Ti6Al4V), com especificação conforme a norma técnica ASTM F136.

As amostras analisadas foram divididas em 4 grupos de acordo com o tratamento superficial a que foram submetidas, como definido na tabela 1. Foram preparadas 27 amostras de cada grupo.

Tabela 1: Grupos de amostras de estudo

| Grupo | Amostras | Características |
|------------|---|---|
| Referência | Ti6Al4V  | Material processado com os mesmos parâmetros que são utilizados para a fabricação de implantes ortopédicos. |
| 1 | Ti6Al4V tratada com SMAT  | Realizado tratamento SMAT durante 15 minutos |
| 2 | Ti6Al4V tratada com SMAT e revestida com DLC  | Realizado tratamento SMAT durante 15 minutos e revestida com DLC |
| 3 | Ti6Al4V revestida com DLC  | Amostras sem tratamento SMAT e revestidas com DLC |

As amostras de Ti6Al4V foram confeccionadas em forma de pastilhas, com 15,88 mm de diâmetro por 5 mm de espessura, utilizando-se equipamentos de usinagem. O tratamento SMAT e o revestimento de DLC foram aplicados no centro da amostra, em uma área circular com 12mm de diâmetro, conforme mostrado na figura 28.



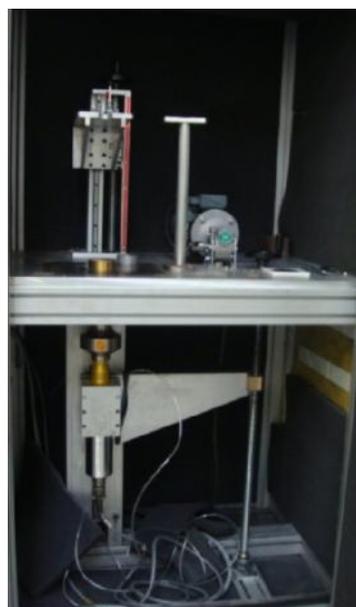
Figura 28: Amostra de Ti6Al4V + SMAT 15 min

3.1.2 Tratamento SMAT

O tratamento SMAT foi realizado no laboratório *Institut Charles Delaunay LASMIS*, na *Université de Technologie de Troyes*. Alguns detalhes do equipamento são mostrados na figura 29 (a) câmara de processamento SMAT e na figura 29 (b) detalhes do dispositivo.



(a)



(b)

Figura 29: Equipamento para tratamento SMAT em amostras.

Na figura 30 são mostrados detalhes do equipamento e das amostras. Na figura30(a) é possível observar o porta-amostras e a haste de fixação da câmara. Na figura30 (b) é mostrado o recipiente onde as esferas de aço são acondicionadas, bem como as esferas de 2mm utilizadas. A figura30 (c) exibe o porta-amostras com 5 corpos de prova.

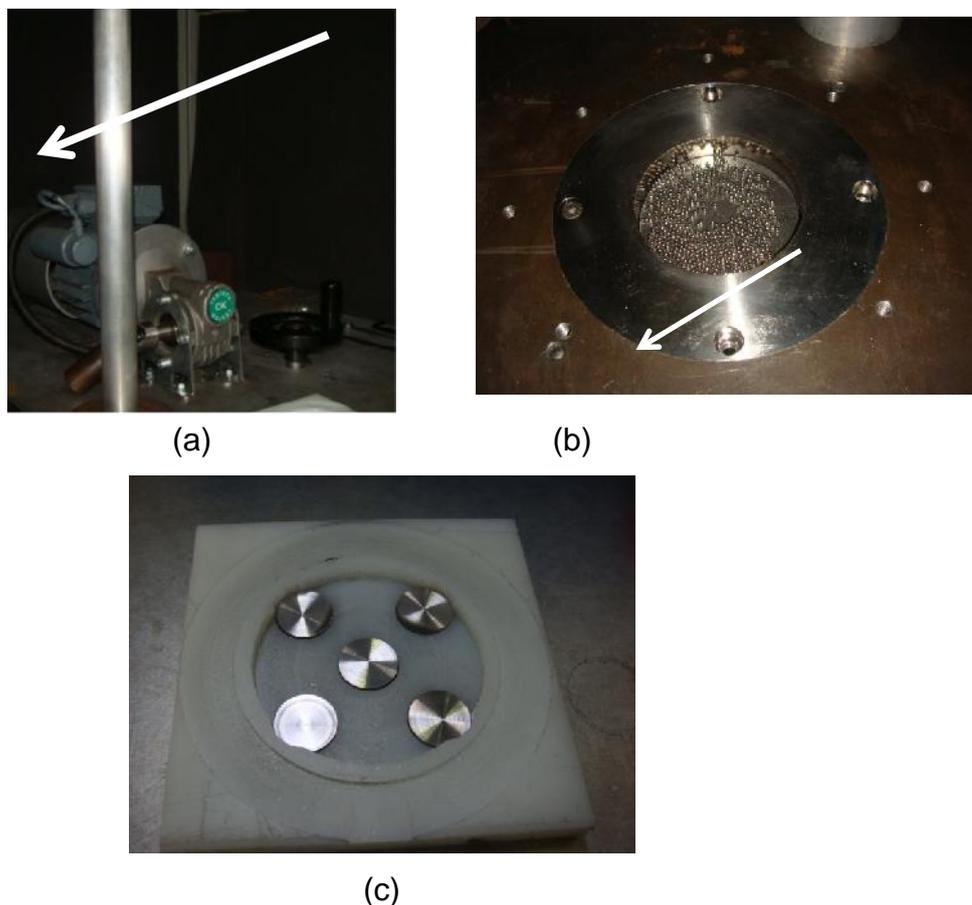


Figura 30: Detalhes do equipamento: (a) dispositivo para fixação do porta-amostra; (b) esferas de 100Cr6; (c) porta-amostras e amostras.

Os parâmetros utilizados no tratamento SMAT são mostrados na tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros utilizados no tratamento SMAT

| | |
|---------------------|------------|
| Diâmetro da esfera | 2mm |
| Material da esfera | 100Cr6 |
| Tempo de tratamento | 15min |
| Frequência | 20 kHz |
| Amplitude | 50 μ m |

Foi escolhido o tempo de tratamento SMAT de 15 minutos para as amostras a partir das experiências obtidas no laboratório da *Université de Technologie de Troyes*, parceiro de pesquisa deste estudo, pois se considerou que para o material estudado (titânio liga Ti6Al4V) este tempo era adequado a produzir os efeitos nanoestruturais desejados sem que uma rugosidade excessiva impedisse uma adesão adequada do revestimento de DLC que seria depositado posteriormente.

3.1.3 DLC

O revestimento de DLC foi aplicado pela empresa *Bodycote Brasimet Santo Amaro* com os parâmetros mostrados na tabela3.

Tabela 3: Parâmetros de aplicação do processo DLC.

| | |
|--------------------------------|-------------------------------------|
| Processo | <i>Sputtering</i> |
| Corrente | Contínua |
| Potência | 5kW |
| Gases utilizados | Argônio, N ₂ e Acetileno |
| Temperatura | 180-200°C |
| Tamanho da câmara de deposição | 650 x 900mm |
| Dureza da camada | 7-11GPa |
| Espessura de camada | 2-3µm |
| Deposição de gradiente | Potência do catodo, vazão dos gases |
| Tempo total de deposição | 10–15horas |
| Estrutura do revestimento | <i>Multilayer</i> – Nanoestruturado |

Fonte: Empresa Bodycote Brasimet Santo Amaro

3.2 ENSAIOS REALIZADOS

3.2.1 Determinação da Composição Química

A determinação da composição química do material de referência Ti6Al4V tem por objetivo verificar a porcentagem em massa dos elementos Carbono, Hidrogênio, Oxigênio, Nitrogênio, Alumínio, Ferro, Vanádio e Titânio, presentes na liga.

A porcentagem de carbono foi determinada via combustão. Os componentes gasosos foram determinados via Composição Química de Gases e os elementos Alumínio, Ferro, Vanádio e Titânio por Análise Quantitativa por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X. Foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Carbono: Analisador de C e S Via Combustão e Balança analítica.
- Oxigênio, Nitrogênio, Hidrogênio: Analisador de Gases (ONH).
- Titânio, Alumínio, Vanádio, Ferro: Fluorescência de RX EDX-720.

A porcentagem em massa dos elementos deve obedecer aos requisitos mínimos e máximos conforme norma técnica ASTM F136 *Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401)*, apresentados na tabela 4.

Tabela 4: Composição química do Ti6Al4V conforme a norma ASTM F136.

| Elemento | Composição, % |
|------------------|---------------|
| Hidrogênio, máx. | 0,05 |
| Carbono, máx. | 0,08 |
| Hidrogênio, máx. | 0,012 |
| Ferro, máx. | 0,25 |
| Oxigênio, máx. | 0,13 |
| Alumínio | 5,5 - 6,0 |
| Vanádio | 3,5 - 4,5 |
| Titânio | Balanço |

3.2.2 Caracterização Mecânica

O ensaio de mecânico - tração foi realizado para a determinação das propriedades mecânicas do material de referência Ti6Al4V que devem obedecer aos valores fornecidos pela norma técnica ASTM F136 – *Standard Specification for Wrought Titanium – 6Aluminum – 4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401)*, mostrados na tabela 5.

Tabela 5: Valores especificados para os requisitos mecânicos conforme a norma ASTM F136

| Propriedade Mecânica | Valor Especificado (mín.) |
|----------------------------|---------------------------|
| Tensão máxima (MPa) | 860 |
| Tensão de Escoamento (MPa) | 795 |
| Alongamento (%) | 10 |
| Redução de Área (%) | 25 |

Os corpos de prova foram confeccionados obedecendo a critérios da norma E8M - *Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials*. O equipamento utilizado foi uma Máquina Universal de Ensaio EMIC DL-6000. Os ensaios de caracterização do material de referência Ti6Al4V foram realizados no Laboratório Grupo LABMAT – Análises e Ensaios, Piracicaba-SP.

3.2.3 Rugosidade superficial

O ensaio de rugosidade teve por objetivo determinar o parâmetro Ra após a execução do tratamento SMAT e tratamento SMAT+DLC. O parâmetro de rugosidade Ra foi escolhido por ser o comumente utilizado em análises de rugosidade de próteses.

As medições foram efetuadas, em cada amostra, em três direções: perpendicular, paralela e inclinada a 45° em relação a uma linha arbitrária tangencial à amostra. Estas medições foram repetidas em três diferentes amostras.

3.2.4 Espectroscopia Raman

O objetivo deste ensaio foi a caracterização do revestimento de DLC e a verificação da ocorrência de alguma alteração do padrão DLC quando é realizado o tratamento SMAT antes da sua deposição.

O ensaio de Espectroscopia Raman das amostras foi realizado no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná.

Foi utilizado um equipamento Witec da empresa Focus Innovations. Os parâmetros utilizados foram:

- Padrão: Silício
- Comprimento de onda: 532 nm

- Integração: 5s
- Acumulações: 10x

3.2.5 Ensaio de Dureza e Módulo de Elasticidade

O objetivo deste ensaio foi verificar a influência do conjunto titânio referência Ti6Al4V, Ti6Al4V + SMAT, Ti6Al4V+DLC e Ti6Al4V +SMAT +DLC.

Os ensaios de dureza e módulo de elasticidade foram realizados na Universidade Federal do Paraná, no LABNANO: Laboratório de Propriedades Nanomecânicas, Curitiba-PR. Foi utilizado o equipamento Nanoindenter XP, do fabricante MTS Systems.

Foram realizados ensaios na superfície da amostra e também em sua seção transversal para o caso da amostra de Ti6Al4V + SMAT 15 min.

Foram utilizados os seguintes parâmetros para ensaio:

- Carga máxima: 400 mN
- 8 carregamentos
- Tempo de manutenção de força máxima: 15s

3.2.6 Ensaio de riscamento do revestimento de DLC

O objetivo deste ensaio era verificar a adesão do revestimento de DLC. Foram feitos ensaios em 3 amostras.

Este ensaio foi realizado no laboratório C2, da empresa Robert Bosch Limitada, em Curitiba-PR. Utilizou-se um equipamento modelo Revetest, do fabricante CSM Instruments.

Os parâmetros utilizados foram:

- Carga variada: 5-60N
- Comprimento do risco: 8mm
- Tempo total: 3,18min
- Indentador Rockwell C de diamante
- Raio da ponta do indentador: 200 μ m
- Ângulo da ponta do indentador: 120°

3.2.7 Adesão do Revestimento

A adesão de um revestimento pode ser analisada conforme a norma *VDI 3824 – Quality Assurance of PVD and CVD hard coating – Inspection planning of hard coatings*.

O objetivo deste ensaio era verificar qualitativamente a adesão do revestimento depositado sobre a amostra.

O ensaio de adesão foi realizado no laboratório C2 da empresa *Robert Bosch Limitada*, em Curitiba-PR. O equipamento utilizado foi o modelo BRIRO-R, fabricante Reicherter Stiefelmayer. O indentador utilizado foi um Rockwell DIN EN ISO 6508-1.

3.2.8 Ensaio Tribológicos

O objetivo deste ensaio foi caracterizar a taxa de desgaste para a elucidação do comportamento tribológico das superfícies consideradas.

Os ensaios tribológicos de determinação do desgaste foram realizados em tribômetro linear recíproco, fabricante *CSM Instruments*, mostrado na figura 31. Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Tribologia e Revestimentos Triboro, na Universidade Federal do Paraná, Curitiba- PR.



Figura 31: Equipamento utilizado nos ensaios - Tribômetro Linear Recíproco.

Os parâmetros para o ensaio de desgaste com o fim de obtenção de fragmentos foram adotados a partir do trabalho de Österle *et al* (2008) no qual foi

utilizada uma frequência de 2Hz. Foram ensaiadas 5 amostras de cada um dos grupos estudados efetuando-se 3 riscos em cada uma das amostras.

Para as amostras de Ti6Al4V sem DLC foi utilizada uma carga de 5N.

A mesma carga, 5N, foi inicialmente usada nas amostras revestidas com DLC, mas foi insuficiente para a obtenção de uma quantidade de fragmentos suficientes para serem isolados e analisados.

Verificou-se que a carga de 10N sobre as amostras, com ou sem tratamento SMAT, era suficiente para a produção de fragmentos.

Os parâmetros utilizados são mostrados na tabela 6.

Tabela 6: Parâmetros dos testes tribológicos.

| Variável | Parâmetro |
|--------------------|--|
| Número de ciclos | 5000 ciclos |
| Esfera | Carbeto de Tungstênio (WC) |
| Diâmetro da esfera | 6mm |
| Carga | Para as amostras de Ti6Al4V e Ti6Al4V + SMAT utilizou-se uma carga de 5N. Para as amostras de Ti6Al4V+DLC e Ti6Al4V + SMAT+DLC utilizou-se a carga para 10N. |
| Frequência | 2Hz |
| Amplitude | 4mm |

O perfil das trilhas de desgaste obtido foi analisado utilizando-se um perfilômetro, modelo Veeco Dektak 150, no Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados, na Universidade Federal do Paraná, Curitiba- PR.

Calculou-se a área da seção transversal e a taxa de desgaste por meio do *TRIBOX Software*, versão 2.0.

As trilhas de desgaste foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura. Utilizou-se uma ampliação de 70x para observação da trilha de desgaste na região central.

3.2.9 Análise do Coeficiente de Atrito

O coeficiente de atrito foi obtido por meio do software TRIBOX, versão 2.0, que foi utilizado para a aquisição de dados durante o ensaio em tribômetro linear recíproco.

Com isto é possível determinar a influência dos tratamentos de superfície sobre o coeficiente de atrito dos pares tribológicos.

3.2.10 Isolamento dos fragmentos de desgaste

Este tópico aborda os procedimentos utilizados para o isolamento dos fragmentos liberados durante os ensaios tribológicos. Em um primeiro momento comenta-se sobre os procedimentos iniciais que, embora não tenham sido exitosos, são importantes como conhecimento adquirido e suporte para trabalhos futuros.

Os primeiros ensaios de desgaste foram realizados com as amostras imersas em soro fisiológico ($H_2O + 0,9\% NaCl$), conforme ilustrado na figura 32. Esperava-se desta forma uma melhor reprodução das situações que são encontradas *in vivo* e que os fragmentos produzidos estivessem dispersos no líquido lubrificante, possibilitando sua extração posterior.

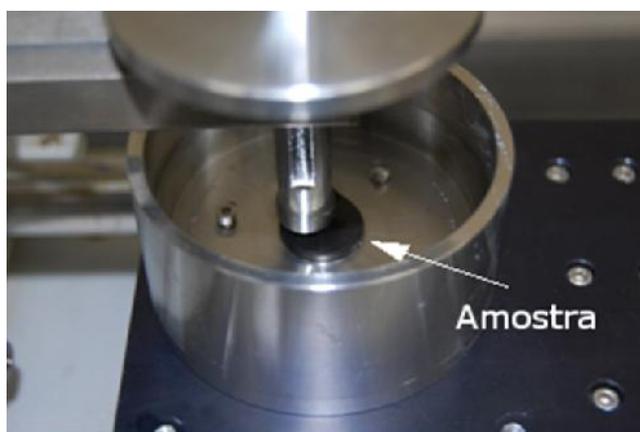


Figura 32: Amostra sendo ensaiada em cuba de alumínio.

Esta abordagem mostrou-se infrutífera porque houve reação do soro fisiológico, produzindo uma deposição de sais que impediam a separação adequada dos fragmentos de Ti6Al4V.

Em uma segunda abordagem foi construída uma cuba de aço inoxidável 316 para evitar a reação com o soro fisiológico. Foram experimentadas amostras de Ti6Al4V e Ti6Al4V revestido com DLC, com 200.000, 400.000, 600.000, 800.000 e

1.000.000 ciclos. O número de ciclos escolhidos mostrou-se excessivo pois o revestimento de DLC era retirado integralmente, o que prejudicaria a análise dos fragmentos obtidos. O soro fisiológico foi recuperado para a filtragem e isolamento dos fragmentos.

Como não havia conhecimento prévio do tamanho dos fragmentos que seriam obtidos, optou-se em realizar a filtragem com filtros de Millipore de $0,45\mu\text{m}$ e $0,25\mu\text{m}$ com o uso de uma bomba de vácuo. Os equipamentos utilizados são apresentados na figura 33.

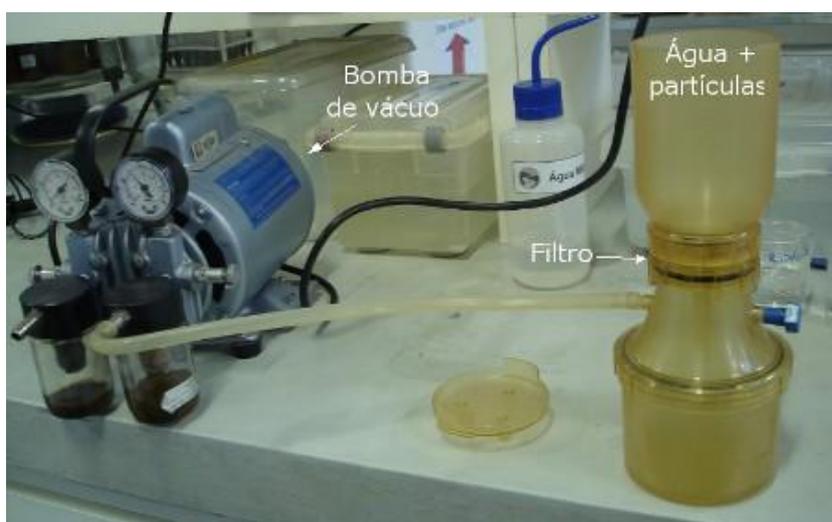


Figura 33: Sistema de filtragem dos fragmentos.

Esta tentativa também não produziu os resultados esperados porque os fragmentos não permaneciam no filtro.

Passou-se, então, a realizar experimentos não lubrificados, de maneira que os fragmentos gerados permanecessem sobre as amostras. Este procedimento é justificado porque não era objetivo do trabalho verificar a influência de um lubrificante no desgaste.

Os fragmentos obtidos desta maneira foram capturados em fita de cobre ou de carbono. Após a conclusão de um ciclo de desgaste, a fita era pressionada suavemente contra a amostra para a captura de fragmentos. Em seguida a fita era levada ao MEV para análise.

No entanto, a aglomeração dos fragmentos na fita, conforme pode ser visto na figura 34, não permitiu a análise, tornando inviável o estudo morfológico. Na figura 34 (a) são mostrados os fragmentos obtidos imediatamente acima da trilha de desgaste, na figura 34 (b) são mostrados fragmentos com uma ampliação de 500

vezes, na figura34 (c) são mostrados os mesmos fragmentos com uma ampliação de 25 vezes e na figura34 (d) são mostrados fragmentos ampliados 1000x.

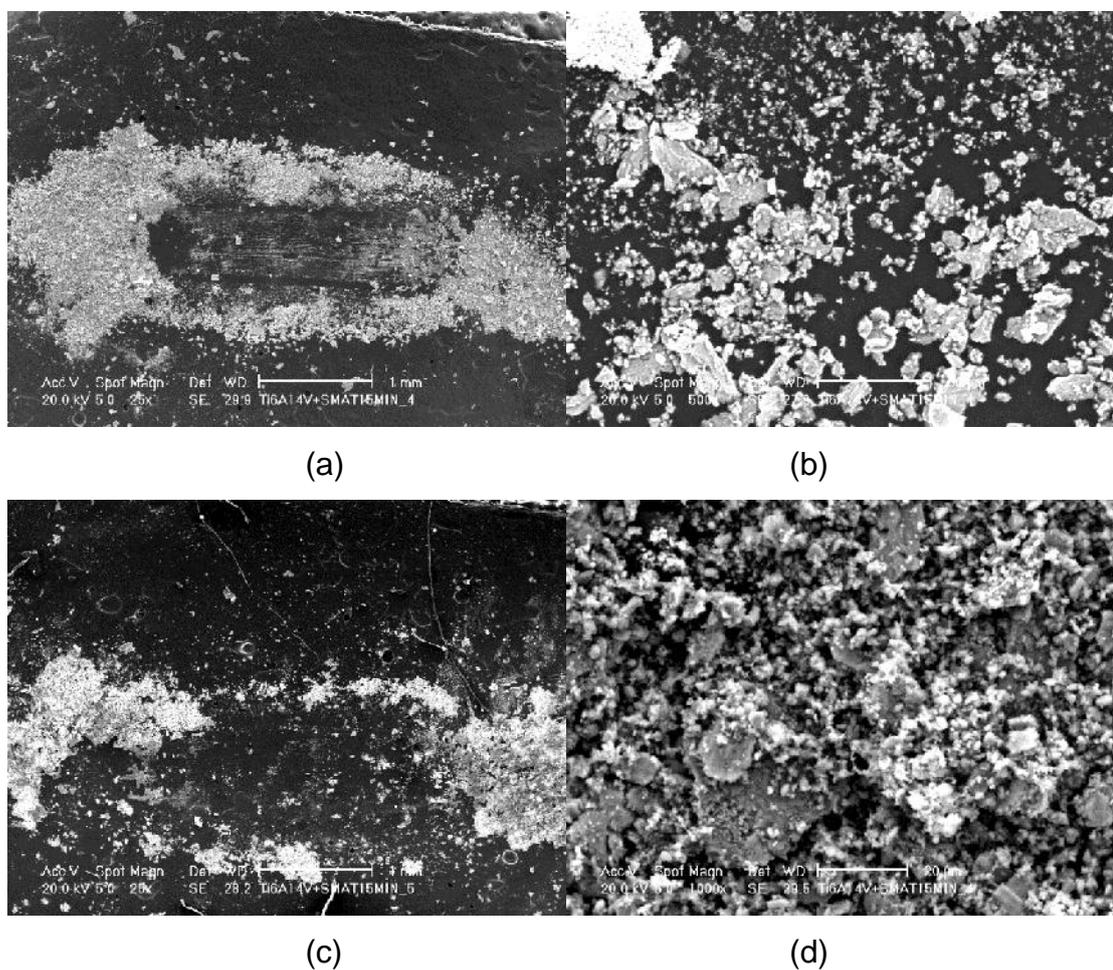


Figura 34: Fragmentos em fita de carbono.

Além disto, a fita de cobre possui uma camada de material adesivo para a fixação do material a ser analisado. O material adesivo da fita se deteriorava quando exposto ao feixe de elétrons do MEV, dificultando a sua análise, conforme pode ser visto na figura35.

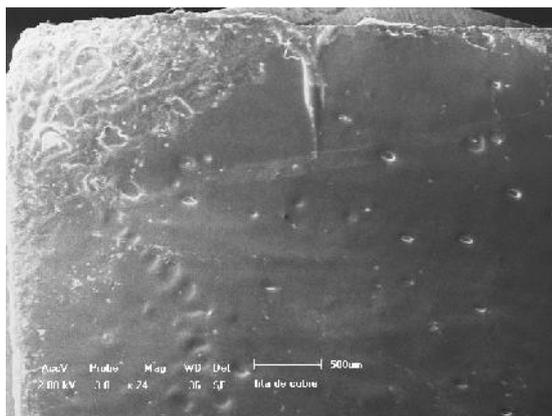


Figura 35: Fragmentos em fita de cobre sob o MEV.

Os resultados adequados foram conseguidos quando as amostras foram submetidas ao ensaio de desgaste e, em seguida, inseridas em um recipiente de alumínio, possuindo 30mm de diâmetro e 20 mm de altura, como mostra a figura 36.

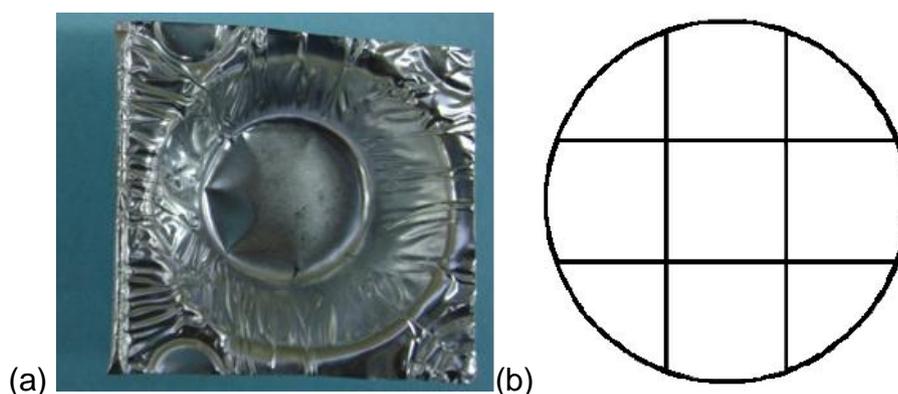


Figura 36:(a) recipiente de alumínio utilizado para ensaio, com o depósito de fragmentos; (b) mapeamento para análise de MEV.

Após a deposição da amostra dentro deste recipiente, a mesma foi lavada com um líquido para retirar os fragmentos que ainda estivessem aderidos à sua superfície. Os líquidos usados, separadamente, foram o álcool isopropílico, acetona e água com detergente biológico que foram, posteriormente, evaporados. Não houve diferenças significativas entre a acetona e o álcool isopropílico. O detergente biológico, no entanto, deixou resíduos após a sua evaporação. Optou-se, então, pela utilização de acetona comercialmente pura como líquido para lavagem da amostra e coletas dos fragmentos.

Antes de proceder à evaporação da acetona, o sistema era levado a um equipamento de ultrassom por 50min para desaglomeração dos fragmentos. A amostra era retirada e o recipiente contendo o líquido com os fragmentos em

suspensão era deixado para evaporação em estufa. Após a completa evaporação, os fragmentos ficavam depositados no fundo do recipiente.

3.2.11 Análise da morfologia dos fragmentos por Microscopia Eletrônica de Varredura

Os fragmentos obtidos foram analisados por meio de imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura.

As análises de MEV foram realizadas no LACTEC – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, Curitiba – PR, em um equipamento Philips, modelo XL30, e no centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, em um equipamento Jeol JSM-6360 LV. Efetuaram-se também análises elementares semi-quantitativas utilizando o detector de energia dispersiva de raios X, fabricante EDAX.

Utilizou-se um aumento para as amostras de 100x, 200x, 500x e 1000x e uma aceleração de tensão variável de 20kV e 15kV, dependendo do tamanho do fragmento obtido.

Para as amostras de Ti6Al4V e Ti6Al4V com tratamento SMAT, verificou-se que os fragmentos se concentravam em nichos na superfície do recipiente de alumínio. A microscopia foi realizada nestes pontos, obtendo-se imagem de diversos fragmentos aglomerados como pode ser visto na figura 37. Na figura 37 (a) é mostrada uma ampliação de 50 vezes e na figura 37 (b) é mostrada uma ampliação de 200 vezes.

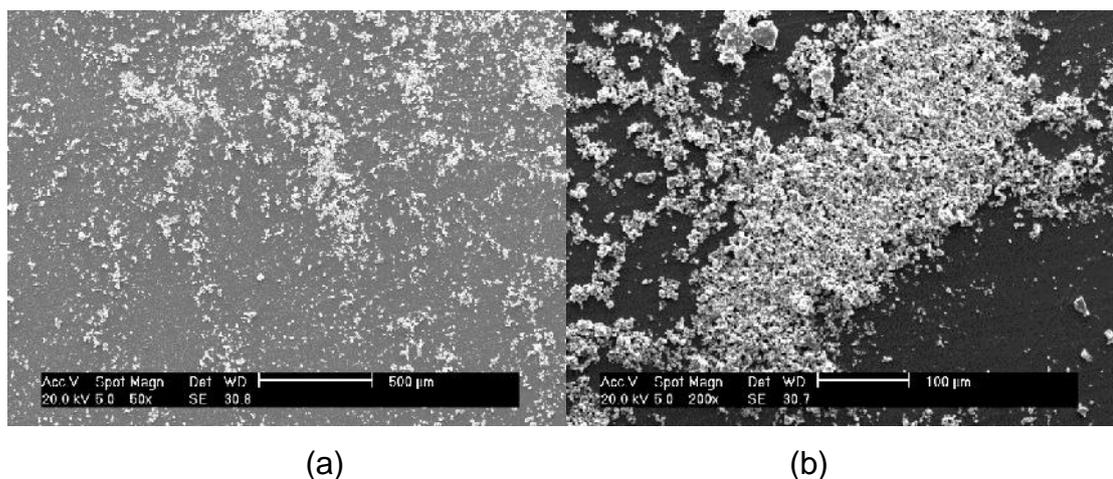


Figura 37: Exemplos de fragmentos obtidos nas amostras de Ti + SMAT 15 min

Para as amostras de Ti6Al4V com revestimento de DLC e Ti6Al4V com tratamento SMAT e revestimento de DLC não foi possível visualizar os fragmentos

com a mesma facilidade. Utilizou-se então, o MEV para efetuar uma varredura na superfície do recipiente de alumínio. Adotou-se a divisão do recipiente em 9 áreas com uma ampliação de 20x obtendo-se então as imagens dos fragmentos gerados.

3.2.12 Comparação dos fragmentos gerados em relação a diâmetro, área e razão de Feret

Após a obtenção das imagens dos fragmentos por MEV utilizou-se um Microscópio Ótico para análise destes parâmetros. Os valores de diâmetro, área e razão de Feret foram calculados pelo *software* Carl Zeiss Axionvision.

A medida do diâmetro é obtida a partir de um círculo de área equivalente ao fragmento analisado. A medida da área é obtida a partir da área do fragmento analisado.

A razão de Feret é o resultado da divisão do menor diâmetro de Feret pelo maior diâmetro de Feret medido em um fragmento. O maior diâmetro de Feret é obtido medindo-se a maior distância entre dois pontos do contorno do fragmento e o menor diâmetro é uma perpendicular ao maior diâmetro de Feret, obtido medindo-se a distância entre dois pontos do contorno do fragmento, conforme ilustrado na figura 38. A razão de Feret sempre tem resultado compreendido entre 0 e 1, e valores mais próximos a 1 indicam que o fragmento medido possui um formato mais arredondado.

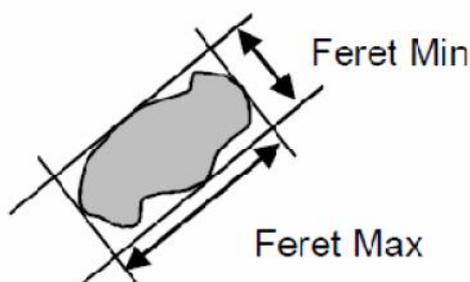


Figura 38: Ilustração dos diâmetros de Feret.

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios efetuados.

4.1 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A composição química é apresentada na tabela 7 mostrando os valores obtidos nas análises.

Tabela 7: Composição química da liga de Ti6Al4V

| Elemento | Especificado (% em peso) | Obtido (% em peso) |
|-------------------|-------------------------------------|-------------------------------|
| Carbono (máx.) | 0,08 | 0,0060 |
| Hidrogênio (máx.) | 0,012 | 0,0037 |
| Oxigênio (máx.) | 0,13 | 0,1151 |
| Nitrogênio (máx.) | 0,05 | 0,0066 |
| Alumínio | 5,5-6,5 | 6,13 |
| Ferro (máx.) | 0,25 | 0,18 |
| Vanádio | 3,5-4,5 | 3,97 |
| Titânio | -- | Base |

A composição química obtida atende as exigências especificadas na norma ASTM F136.

4.2 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

As propriedades determinadas foram o limite de resistência mecânica, ao escoamento, alongamento e redução de área. Os resultados são mostrados na tabela 8.

Tabela 8: Resultados obtidos nos ensaios mecânicos

| Propriedades | Resultados Obtidos | Valores especificados (mínimo) | Incerteza |
|---------------------------------|--------------------|--------------------------------|-----------|
| Limite de Resistência (MPa) | 1029 | 860 | ±2,6 |
| Limite de Escoamento 0,2% (MPa) | 917 | 795 | ±2,6 |
| Alongamento até fratura (%) | 12,0 | 10,0 | ±0,17 |
| Redução de área até fratura (%) | 50,0 | 25,0 | ±0,17 |

Pela análise das propriedades de tração, os valores obtidos foram superiores aos mínimos especificados pela norma técnica ASTM F136.

4.3 RUGOSIDADE SUPERFICIAL

Os resultados obtidos no ensaio de rugosidade são apresentados na tabela 9 a seguir.

Tabela 9: dados de rugosidade das amostras.

| Amostra | Ra médio (μm) | Desvio padrão |
|-----------------------------|----------------------------|---------------|
| Ti6Al4V | 0,04 | 0,013 |
| Ti6Al4V + DLC | 0,14 | 0,015 |
| Ti6Al4V + SMAT 15 min | 0,72 | 0,076 |
| Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC | 1,15 | 0,147 |

A amostra de referência (titânio liga Ti6Al4V) foi processada com os mesmos parâmetros que são utilizados para a fabricação de implantes ortopédicos, obtendo-se a rugosidade Ra de 0,04 μm .

O processamento SMAT proporciona aumentada rugosidade da superfície já que há o impacto aleatório das esferas causando deformações superficiais. Como pode ser verificado no resultado deste ensaio, as amostras submetidas a SMAT apresentaram uma rugosidade maior do que a amostra de referência.

A rugosidade aumenta com a deposição do revestimento de DLC. Os resultados obtidos mostram que as amostras submetidas a tratamento SMAT e posterior deposição de revestimento de DLC apresentaram os maiores valores de

rugosidade Ra, com um aumento de aproximadamente 59% da rugosidade Ra em relação à amostra submetida ao tratamento SMAT por 15 minutos.

Arifvianto *et al* (2011) efetuaram estudos sobre a rugosidade da superfície de amostras de aço AISI 316L e verificaram que o tratamento SMAT provocou um aumento de aproximadamente 20 vezes na rugosidade Ra. Os autores também verificaram que esta rugosidade é influenciada por diversos parâmetros do tratamento, por exemplo, pelo tempo de exposição ao tratamento, velocidade de impacto das esferas, tamanho e quantidade das esferas, e outros fatores.

É possível verificar que a rugosidade da amostra referência (titânio liga Ti6Al4V) aumentou 18 vezes com a realização do tratamento SMAT, o que é coerente com os resultados encontrados por Arifvianto *et al* (2011).

Vladimirovet *al* (2000) estudaram a relação entre a taxa de desgaste e a adesão do revestimento de DLC, para ensaios realizados a seco, em relação à rugosidade do substrato onde era feita a deposição. Os autores afirmam que há uma melhor resistência ao desgaste em relação a cargas externas quando o revestimento de DLC é depositado em superfícies com uma maior rugosidade. No entanto, a adesão do revestimento diminui quando a rugosidade aumenta. Os autores concluíram que há um valor ótimo para a resistência do revestimento de DLC em relação às cargas externas, o qual é dado pela razão entre a rugosidade do substrato e a espessura do revestimento, de acordo com a equação 1.

$$I = \frac{Ra}{h} \quad (1)$$

Sendo I a proporção entre rugosidade do substrato e espessura do revestimento, Ra é a média da rugosidade inicial do substrato e h é a espessura do revestimento de DLC depositado. O valor ideal de I é aproximadamente 0,2 a 0,3.

4.4 ESPECTROCOPIA RAMAN

Os resultados da Espectroscopia Raman são mostrados na figura 39. A espectroscopia Raman foi efetuada nas amostras de titânio liga Ti6Al4V (amostra de referência) e Ti6Al4V+SMAT15 min. Tomou-se o cuidado de efetuar o ensaio em pontos claros e escuros das amostras para verificar as possíveis diferenças entre as duas situações.

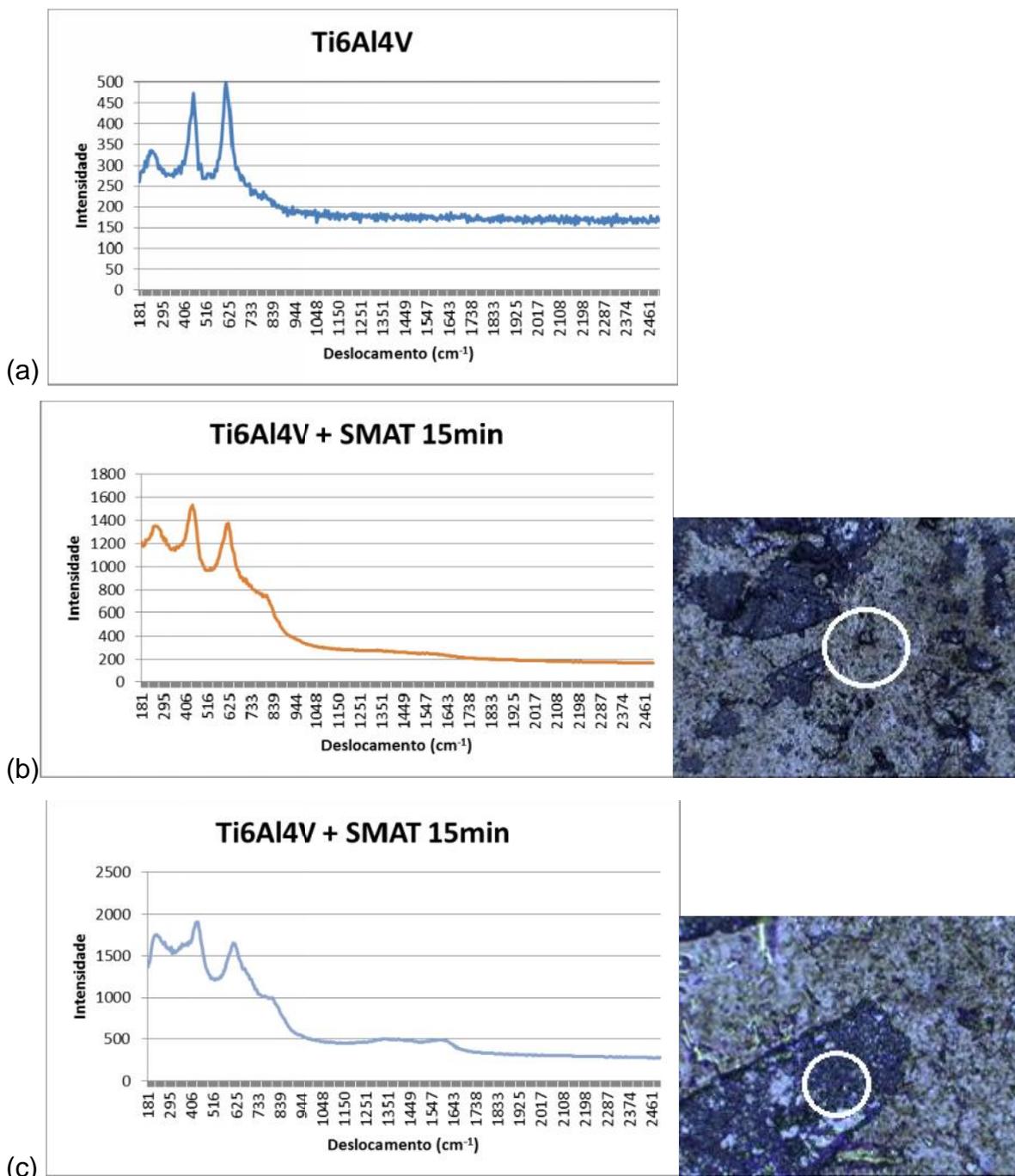


Figura 39: Resultados de ensaio de Espectroscopia Raman. (a) Espectro do Ti6Al4V; (b) espectro do Ti6Al4V + SMAT 15min, região clara; (c) espectro do Ti6Al4V + SMAT 15min, região escura.

Afigura40 (a) mostra o espectro do Ti6Al4V. A figura39 (b) mostra o espectro do Ti6Al4V + SMAT 15 min, região clara. A figura39 (c) mostra o espectro do Ti6Al4V + SMAT 15 min, região escura.

Na espectroscopia Raman da região escura é possível verificar um pequeno pico na região de 1300 a 1560 cm^{-1} , correspondente à presença de carbono, conforme Leng *et al* (2003).

Um ensaio de EDS foi realizado para identificar a diferença na composição química entre a região clara e a região escura. Verificou-se que a região clara apresenta os elementos Ti, Al e V, e a região escura apresentou os mesmos elementos e traços de carbono. Conforme mencionam An *et al* (2013), é possível ocorrer a transferência de elementos químicos das esferas utilizadas no tratamento SMAT para a amostra tratada, e isto pode ter gerado a contaminação da amostra de Ti6Al4V com Carbono oriundo das esferas de aço 100Cr6.

Conforme mencionam Mändl *et al* (2000), a espectroscopia Raman de amostras de óxido de titânio possui picos em aproximadamente 450 cm^{-1} e 625 cm^{-1} , o que é coerente com os resultados mostrados na figura 39.

Liet *al* (2006) estudaram uma liga de titânio com implantação de oxigênio por meio de implantação de íons baseada em plasma. Os resultados encontrados mostram picos em 244 , 440 e 610 cm^{-1} . Estes achados também são bastante semelhantes aos resultados mostrados anteriormente.

Na figura40 são mostrados os resultados do ensaio de espectroscopia Raman para as amostras que foram submetidas à deposição de revestimento de DLC.

Pelos resultados apresentados, observa-se que a figura40 (a) e (b) tem a influência dos picos da liga de titânio Ti6Al4V e do revestimento de DLC. A figura40 (c) mostra um resultado de espectroscopia Raman focalizando-se um ponto da amostra, comprovando-se assim a presença do carbono neste ponto.

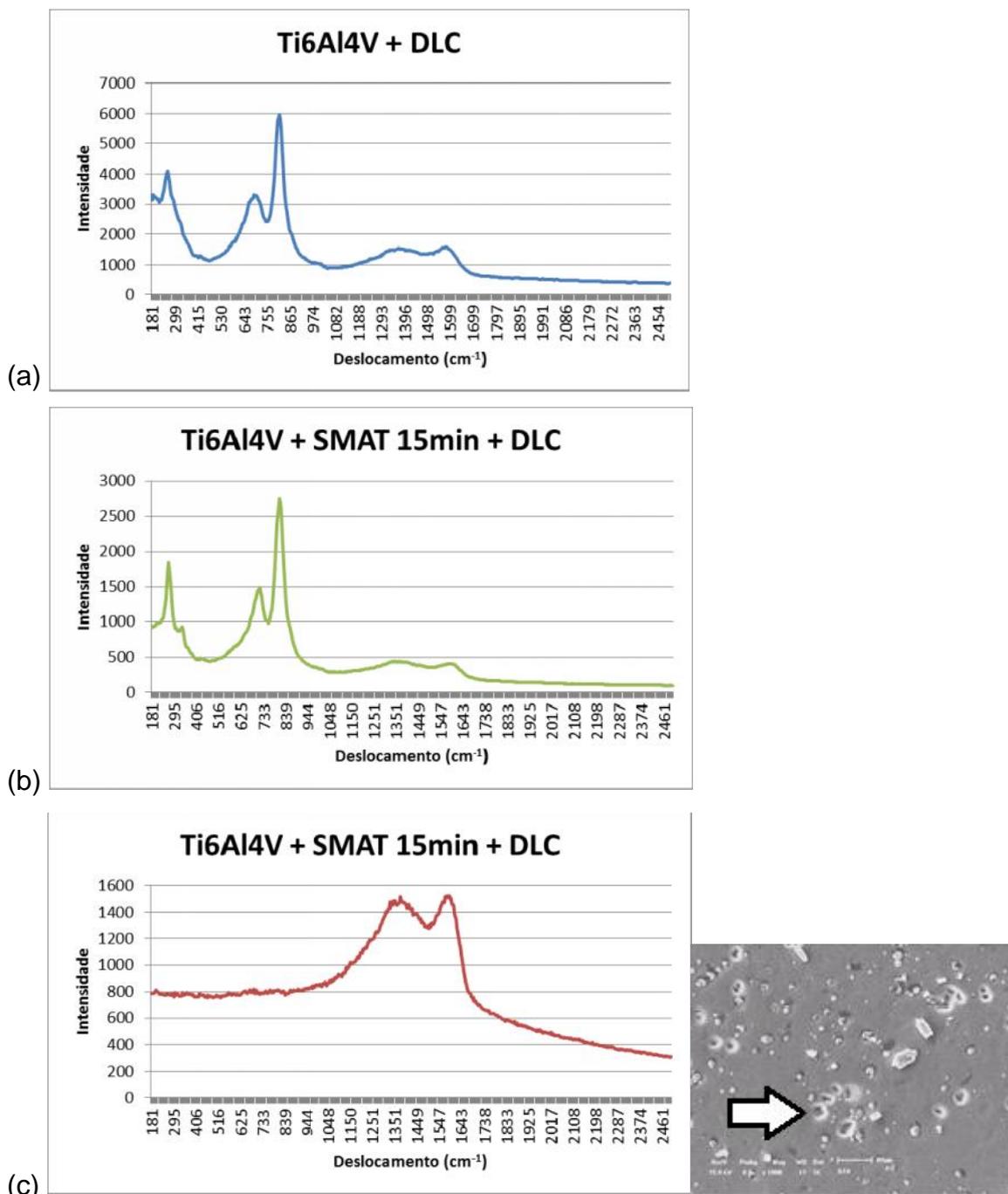


Figura 40: Resultados de ensaio de Espectroscopia Raman (a) Ti6Al4V+DLC; (b) Ti6Al4V + SMAT15min + DLC; (c) Ti6Al4V + SMAT 15min + DLC, detalhe de ponto da amostra.

Arslan, Totik e Efeoglu (2012) mostram que a espectroscopia Raman de um revestimento de DLC possui picos de deslocamento em 1350 cm^{-1} e 1560 cm^{-1} , o que é coerente com os resultados obtidos e mostrados acima, indicando que uma camada de DLC foi formada.

Conforme citam Irmer e Dorner-Reisel (2005) a espectroscopia Raman é uma técnica muito utilizada para obter informação a respeito do grau de desordem

do revestimento de DLC, ou seja, arranjo das estruturas de átomos de carbono em materiais à base de carbono. O diamante possui uma banda característica centrada em 1322 cm^{-1} . Um cristal de grafite tem uma linha centralizada em 1580 cm^{-1} , denominada "G". O grafite desordenado tem uma segunda banda em aproximadamente 1350 cm^{-1} , denominada de "D". Esta última está relacionada à desordem do material.

Capote *et al* (2006) estudaram a influência da camada de silício amorfo na tensão e aderência de revestimentos de DLC em substrato de Ti6Al4V. O espectro Raman obtido, nesse caso, foi característico de um revestimento de DLC, apresentando as duas bandas largas parcialmente superpostas, localizadas em torno de 1350 e 1560 cm^{-1} .

Leng *et al* (2003) estudaram as propriedades mecânicas e comportamento de adesão em revestimentos de DLC e o espectro Raman obtido também é sustentado pelos valores de 1530 e 1350 cm^{-1} , aproximadamente.

Pelos resultados obtidos, obtiveram-se picos de carbono de aproximadamente 1380 e 1570 cm^{-1} , comprovando-se a presença deste elemento baseado na literatura disponível.

4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura da Seção Transversal

Foi efetuada a análise com microscopia eletrônica de varredura da seção transversal das amostras. As imagens obtidas são mostradas na figura 41.

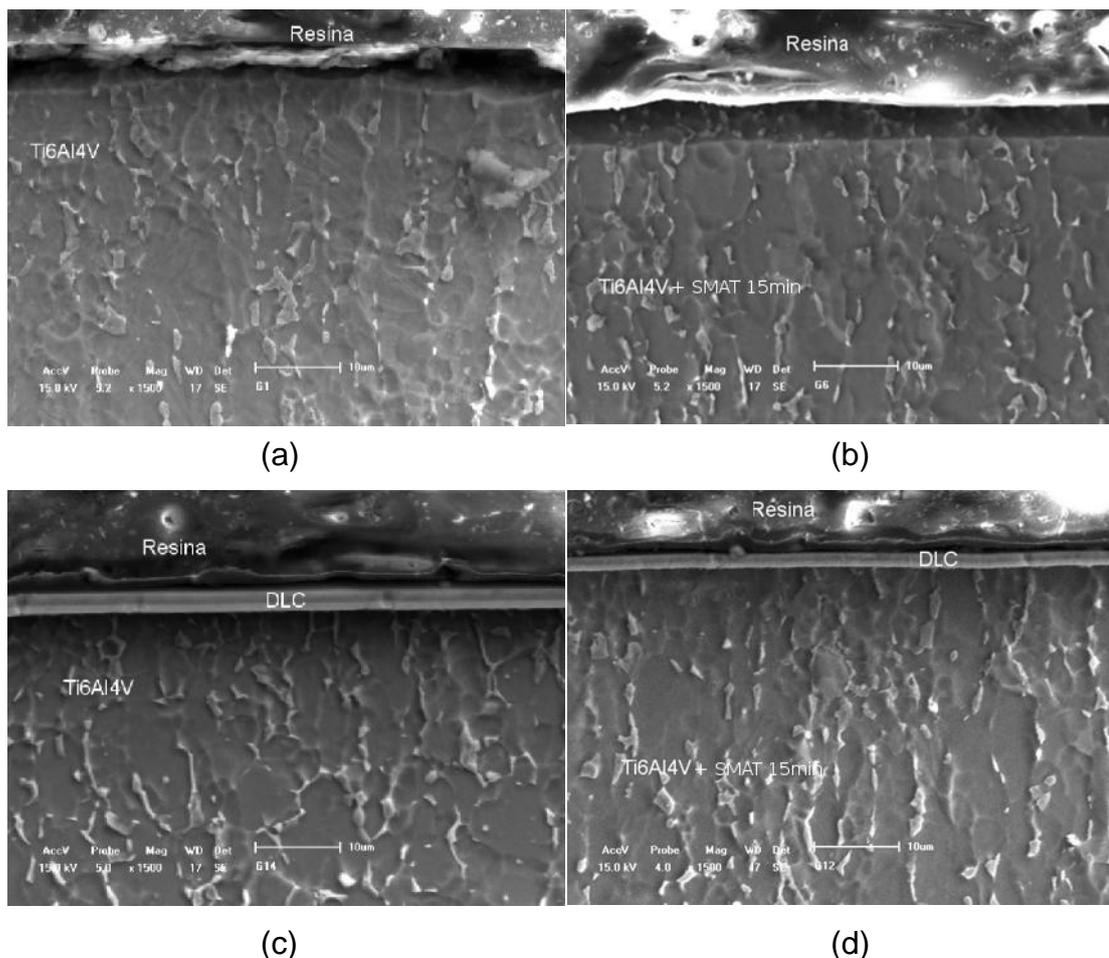


Figura 41: MEV da seção transversal das amostras estudadas. Sendo:(a) Ti6Al4V; (b)Ti6Al4V + SMAT 15 min; (c) Ti6Al4V+DLC; (d) Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC.

Observa-se na figura 41(a) e (b) os aspectos das seções transversais, respectivamente, do Ti6Al4V e Ti6Al4V + SMAT 15 min.

As estruturas do Ti6Al4V + DLC e Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC são evidenciadas na figura 41(c) e (d), respectivamente. A camada de DLC depositada sobre o Ti6Al4V foi de aproximadamente $2,5\mu\text{m}$ e sobre o Ti6Al4V + SMAT 15 min foi de aproximadamente $2,4\mu\text{m}$. A espessura das camadas obtidas está dentro da tolerância do fornecedor e pode ser explicada por pequenas variações dos parâmetros de deposição, tais como temperatura da deposição e posicionamento da amostra dentro da câmara de deposição. Também há influência dos pontos escolhidos para a realização da medida da espessura da camada, pois tanto o substrato (Ti6Al4V) como o revestimento depositado apresentam rugosidade.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras estudadas são apresentadas na figura 42.

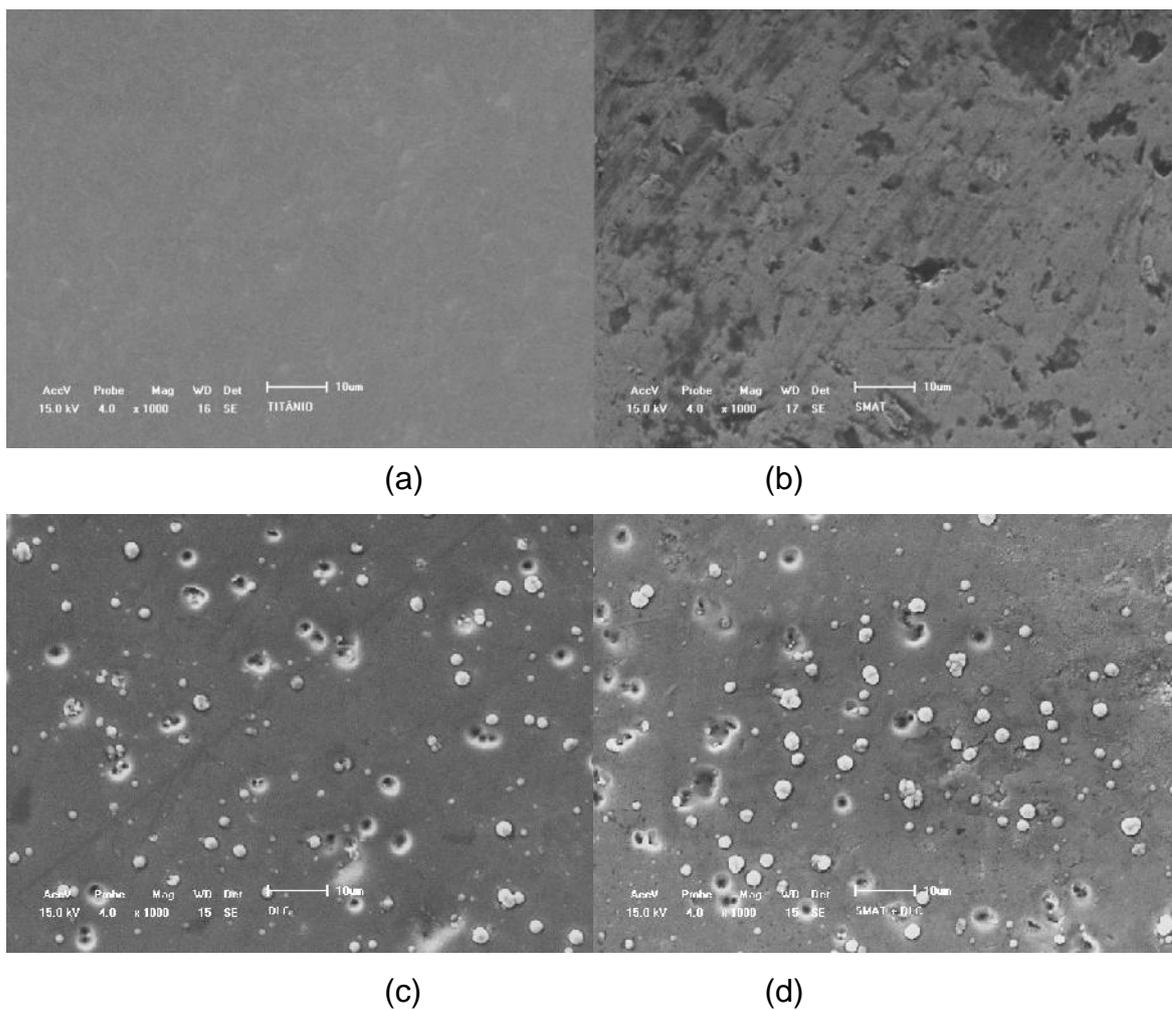


Figura 42: MEV da superfície das amostras estudadas. Sendo: (a) Ti6Al4V; (b) Ti6Al4V + SMAT 15 min; (c) Ti6Al4V+DLC; (d) Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC.

4.4.2 Ensaio de dureza

Para cada amostra foi determinada a dureza sobre a superfície e na sua seção transversal.

Afigura43mostra os valores de dureza na superfície das amostras de Ti6Al4V com e sem tratamento prévio de SMAT.

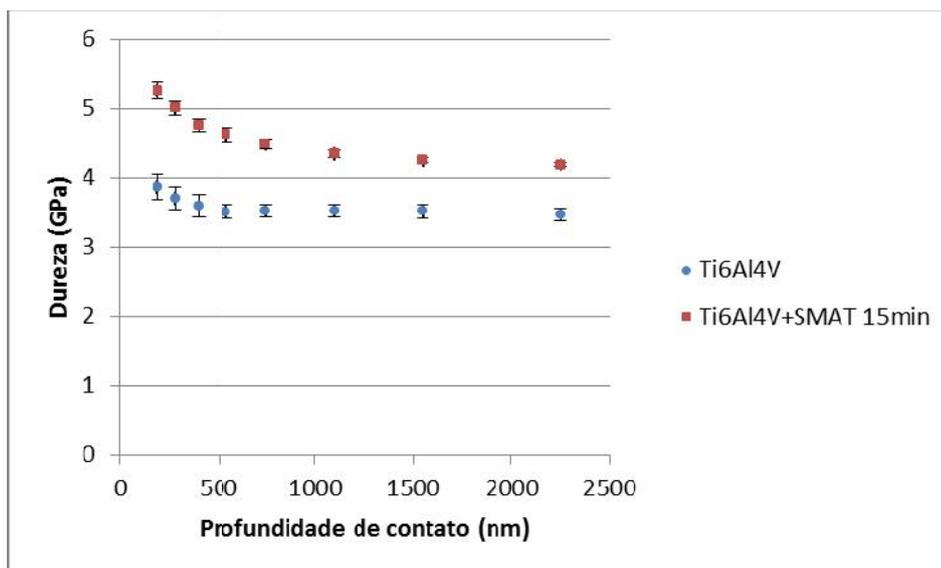


Figura 43: Dureza das amostras de Ti6Al4V e Ti6Al4V tratada com SMAT 15 min.

As amostras de Ti6Al4V tratadas com SMAT por 15 min apresentaram uma dureza superior ao titânio liga em qualquer profundidade de contato.

Observa-se uma diminuição nos valores de dureza de acordo com o aumento da profundidade de indentação. Este comportamento pode ser justificado pela influência do encruamento no material Ti6Al4V quando é efetuado o polimento.

A dureza apresentou valores médios de 3,5 GPa para a amostra de Ti6Al4V e de 4,3 GPa para a amostra de Ti6Al4V + SMAT 15 min. O aumento da dureza após o tratamento SMAT foi de aproximadamente 22%. Sun (2013) explica que a característica comum dos tratamentos SMAT é o aumento da dureza da superfície devido à alta taxa de deformação plástica em nanoescala.

Rocha *et al* (2006) encontraram uma dureza do titânio liga Ti6Al4V de 3,3 GPa. Este valor é aproximado ao valor obtido para o substrato de Ti6Al4V sem tratamento SMAT.

Conforme citam Arifvianto *et al* (2011) em um trabalho cujo material analisado era o aço 316L, a dureza apresenta valores mais elevados na superfície tratada com SMAT. O mesmo foi verificado por Kumar, Raman e Narayanan (2012) em um trabalho cujo material era uma superliga de níquel 718.

A figura 44 mostra os valores de dureza da superfície do Ti6Al4V +DLC e Ti6Al4V + SMAT 15 min+ DLC estudados.

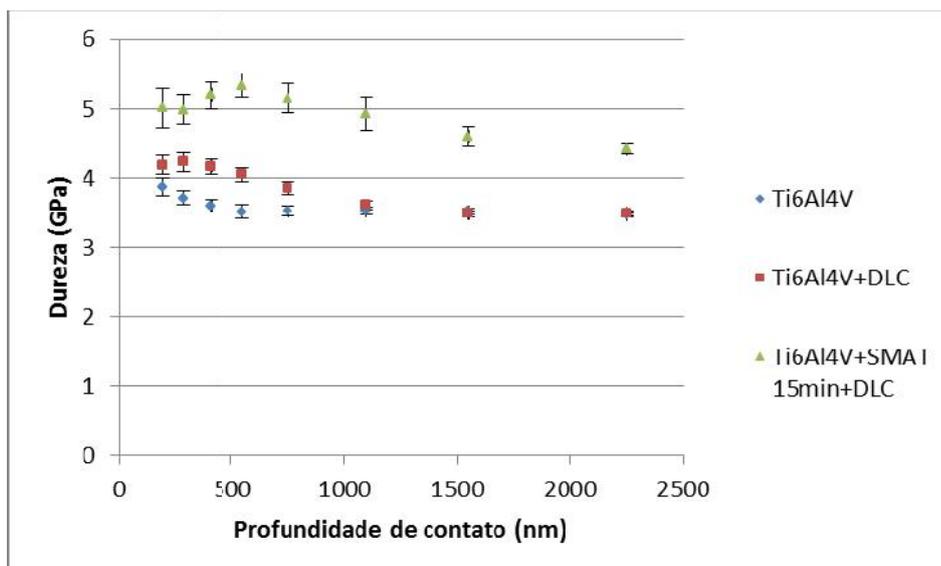


Figura 44: Dureza das amostras: Ti6Al4V e Ti6Al4V tratado com SMAT 15 min revestidas com DLC.

Observa-se que a dureza média das amostras revestidas com revestimento de DLC é de 3,5GPa. Esta dureza é maior na superfície da amostra e decresce para valores próximos aos encontrados no substrato, conforme o ensaio é realizado em maior profundidade de contato.

Saha e Nix (2002) evidenciaram em ensaios de indentação realizados sobre revestimentos que ocorre a influência do substrato nas medidas de dureza. Esta observação é válida quando o campo de deformações plásticas ultrapassa a espessura do revestimento. Segundo Tsui e Pharr (1999) e Fischercripps (2004), profundidades de penetração maiores que 10% da espessura do revestimento já acarretam em influência do substrato nas medidas de dureza, sendo na realidade calculados valores para o composto revestimento+substrato. Como a espessura do revestimento era de aproximadamente 2.500nm, os resultados obtidos para maiores profundidades de contato são coerentes com observações feitas pelos autores mencionados.

Na amostra onde houve o tratamento SMAT antes da deposição do revestimento de DLC a dureza média da superfície encontrada é de aproximadamente 4,6GPa. Conforme mencionado anteriormente, o tratamento SMAT realizado aumentava a dureza para aproximadamente 4,3GPa. A deposição do revestimento de DLC proporcionou um aumento na dureza em aproximadamente 9%.

A dispersão encontrada nas amostras de Ti6Al4V + SMAT 15min + DLC pode ser explicada pelas características de deposição do SMAT e pela aplicação dos tratamentos à amostra.

Da mesma forma foi realizado ensaio de indentação instrumentada em nanoescala da seção transversal das amostras.

Como a espessura do revestimento de DLC é de aproximadamente $2,5\mu\text{m}$, não é possível medir a sua dureza em uma seção transversal, dado o tamanho da ponta do indentedor e a localização do revestimento na borda da amostra, conforme pode ser observado na figura 45.

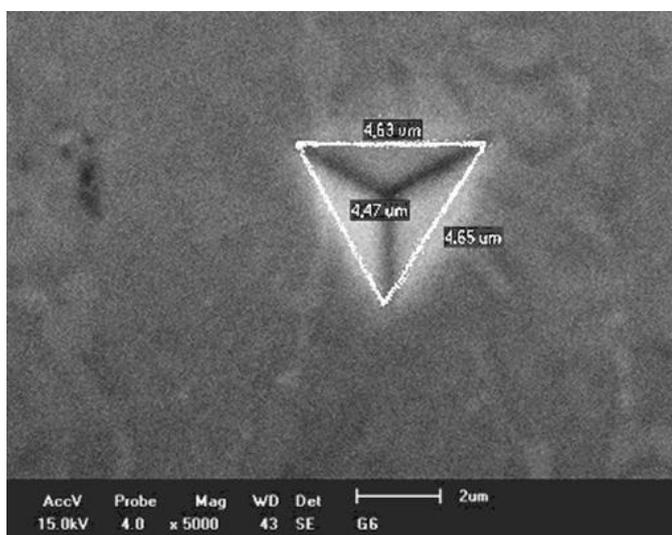


Figura 45: Detalhe da indentação na seção transversal da amostra de Ti6Al4V + SMAT 15 min.

Na figura 46 são apresentados os resultados de dureza obtidos.

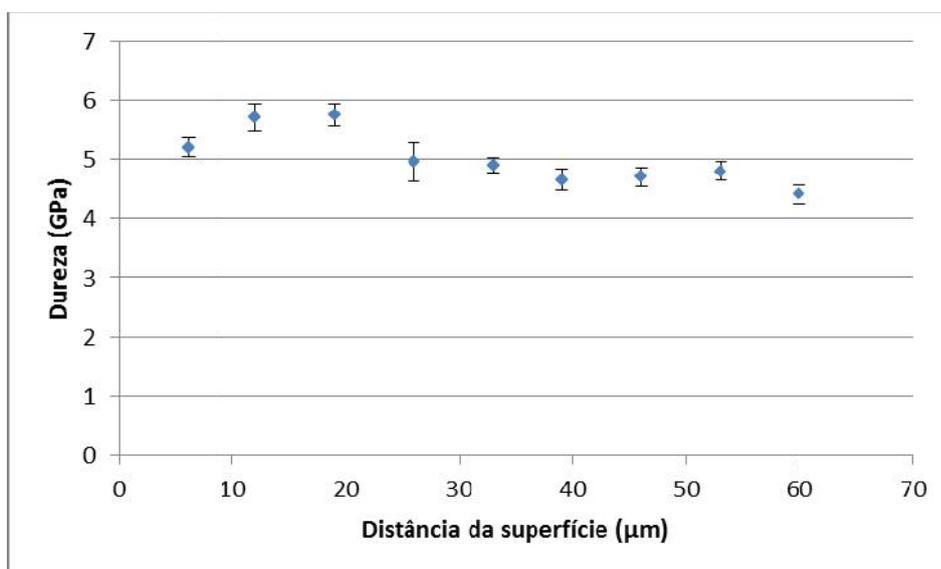


Figura 46: Dureza da seção transversal da amostra de Ti6Al4V + SMAT 15 min.

É possível verificar que a dureza mais próxima à superfície é levemente maior do que a dureza do substrato. Como o tratamento SMAT proporciona alterações nanoestruturais maiores na superfície de impacto das esferas, há um gradiente de variação de dureza conforme aumenta a distância da superfície para o interior do material. Observa-se uma diferença de aproximadamente 31% no valor de dureza a 60 μ m a partir da superfície. Este valor é coerente com a dureza da superfície apresentada anteriormente para as amostras de referência de titânio liga e para a amostra submetida a tratamento SMAT.

Kumaret *al* (2013) obtiveram um aumento na dureza do titânio liga em aproximadamente 55% após a realização de tratamento SMAT com parâmetros diferentes dos utilizados neste trabalho.

Huang, Lu e Troyon (2006) realizaram ensaios de indentação instrumentada em nanoescala e obtiveram um aumento na dureza de aproximadamente 35% após a realização do tratamento SMAT em uma amostra de titânio puro.

4.4.3 Módulo de Elasticidade

Os ensaios de módulo de elasticidade foram realizados na superfície e na seção transversal, da mesma forma como foram realizados os ensaios de dureza.

Nafigura47 são mostrados os resultados obtidos para a superfície.

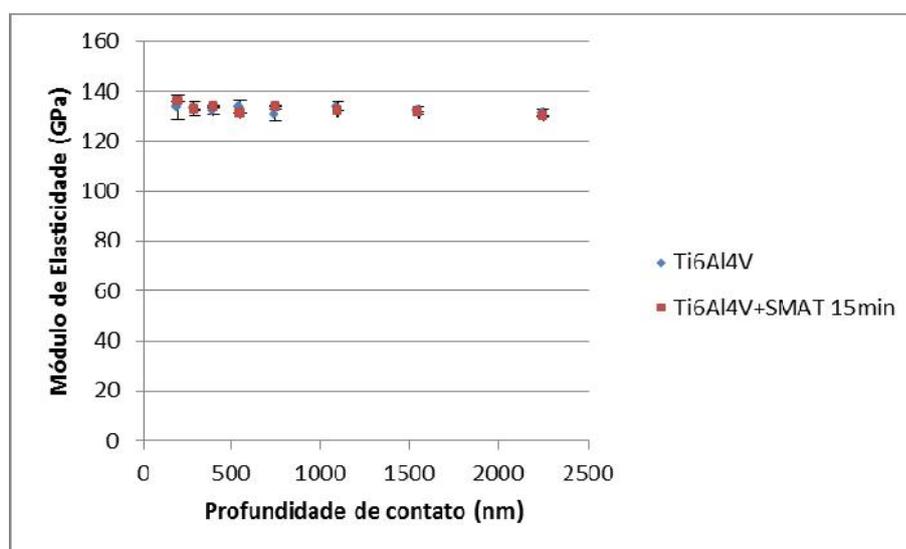


Figura 47: Módulo de Elasticidade Ti6Al4V e Ti6Al4V tratado com SMAT 15 min.

As amostras de Ti6Al4V e Ti6Al4V + SMAT 15 min apresentaram valores aproximados do módulo de elasticidade de 132 GPa. O módulo de elasticidade da liga Ti6Al4V é de aproximadamente 120 GPa (ASM Handbook, 2012). Conforme citam Niinomi (1998) e Geetha *et al* (2001) o valor de módulo de elasticidade do Ti6Al4V encontra-se entre 110 e 114 GPa. A diferença entre o valor encontrado no ensaio e os valores mencionados na literatura citada pode ser devido às características de fabricação.

Na figura 48 são mostrados os resultados do módulo de elasticidade para as amostras de Ti6Al4V, Ti6Al4V+DLC e Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC.

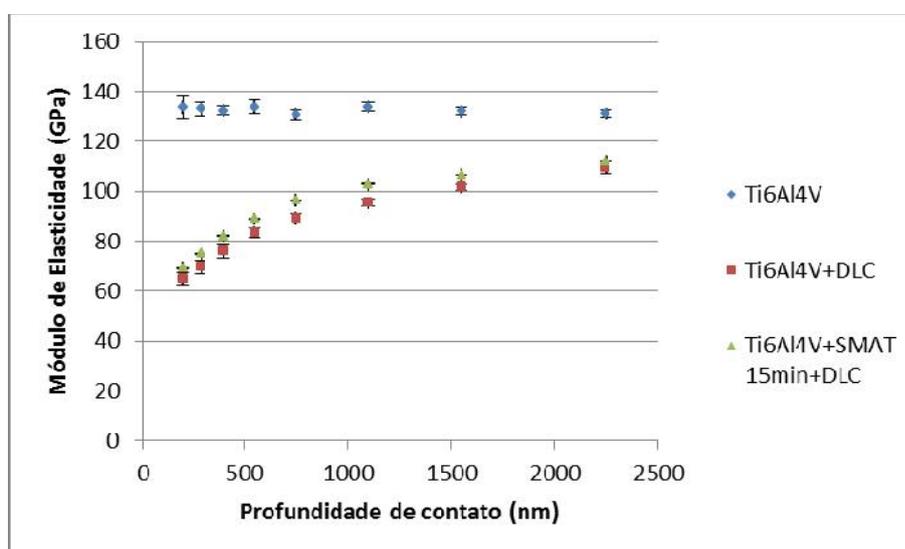


Figura 48: Módulo de Elasticidade Ti6Al4V, Ti6Al4V+DLC e Ti6Al4V + SMAT 15min+DLC.

Observa-se que o módulo de elasticidade da amostra de Ti6Al4V possui pouca variação com a profundidade, enquanto na amostra de Ti6Al4V revestida com DLC, o módulo de elasticidade é menor na superfície e aumenta com a profundidade. A amostra de Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC apresentou um valor superior em aproximadamente 6%.

Conforme Schultrich *et al* (1996) o revestimento de DLC possui grande variabilidade de módulo de elasticidade, principalmente devido à proporção de frações sp^2 e sp^3 do revestimento. São possíveis valores inferiores a 100 GPa até valores superiores a 500 GPa. Os valores obtidos no ensaio são coerentes com os mencionados por este autor.

A figura 49 mostra valores do módulo de elasticidade ao longo da seção transversal da amostra de Ti6Al4V + SMAT 15 min.

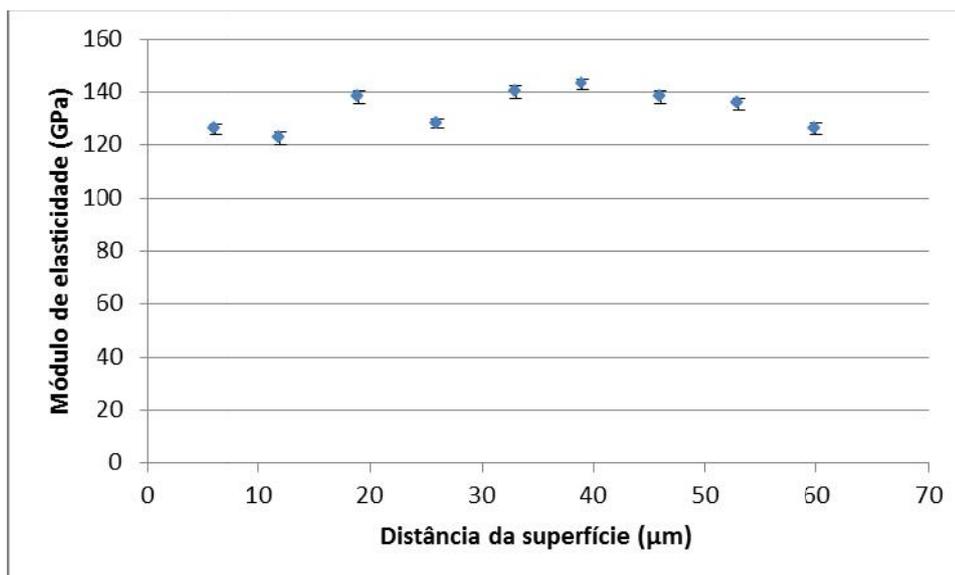


Figura 49: Valores do módulo de elasticidade da seção transversal da amostra de Ti6Al4V + SMAT 15 min.

Observa-se que o valor médio do módulo de elasticidade é de aproximadamente 132GPa e os valores medidos apresentam uma dispersão muito pequena. Observa-se que este valor é próximo ao obtido no ensaio de módulo de elasticidade da superfície.

Na tabela 10 são mostrados alguns resultados comparativos de dureza e de módulo de elasticidade para os grupos de amostras estudados, em relação à profundidade de contato de 190 e 1500 nm.

Tabela 10: dados de rugosidade das amostras.

| Amostra | Profundidade de contato (nm) | Dureza (GPa) | Módulo de elasticidade (GPa) |
|-----------------------------|------------------------------|--------------|------------------------------|
| Ti6Al4V | 190 | 3,9 | 133,6 |
| | 1500 | 3,5 | 132,1 |
| Ti6Al4V + DLC | 190 | 5,3 | 135,9 |
| | 1500 | 4,2 | 131,6 |
| Ti6Al4V + SMAT 15 min | 190 | 4,2 | 65,1 |
| | 1500 | 3,5 | 101,5 |
| Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC | 190 | 5,0 | 69,2 |
| | 1500 | 4,6 | 106,7 |

4.4.4 Ensaio de riscamento do revestimento de DLC

O objetivo do ensaio de riscamento é avaliar a aderência do revestimento de DLC ao substrato, verificando-se qual a carga necessária para que ocorra o descolamento do revestimento depositado sobre a amostra com o consequente alcance do substrato.

Foram efetuados ensaios nas amostras de Ti6Al4V+DLC e Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC. A média de carga dos ensaios efetuados é mostrada na figura 50.

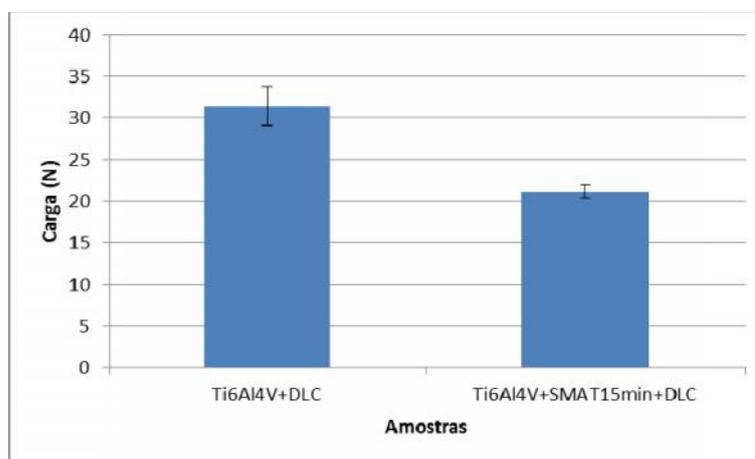


Figura 50: Teste de riscamento para destacamento do revestimento de DLC nas amostras: Ti6Al4V+DLC e Ti6Al4V +SMAT+DLC

A figura 51 apresenta o início do aparecimento do substrato e o comportamento do revestimento de DLC em relação ao teste realizado.

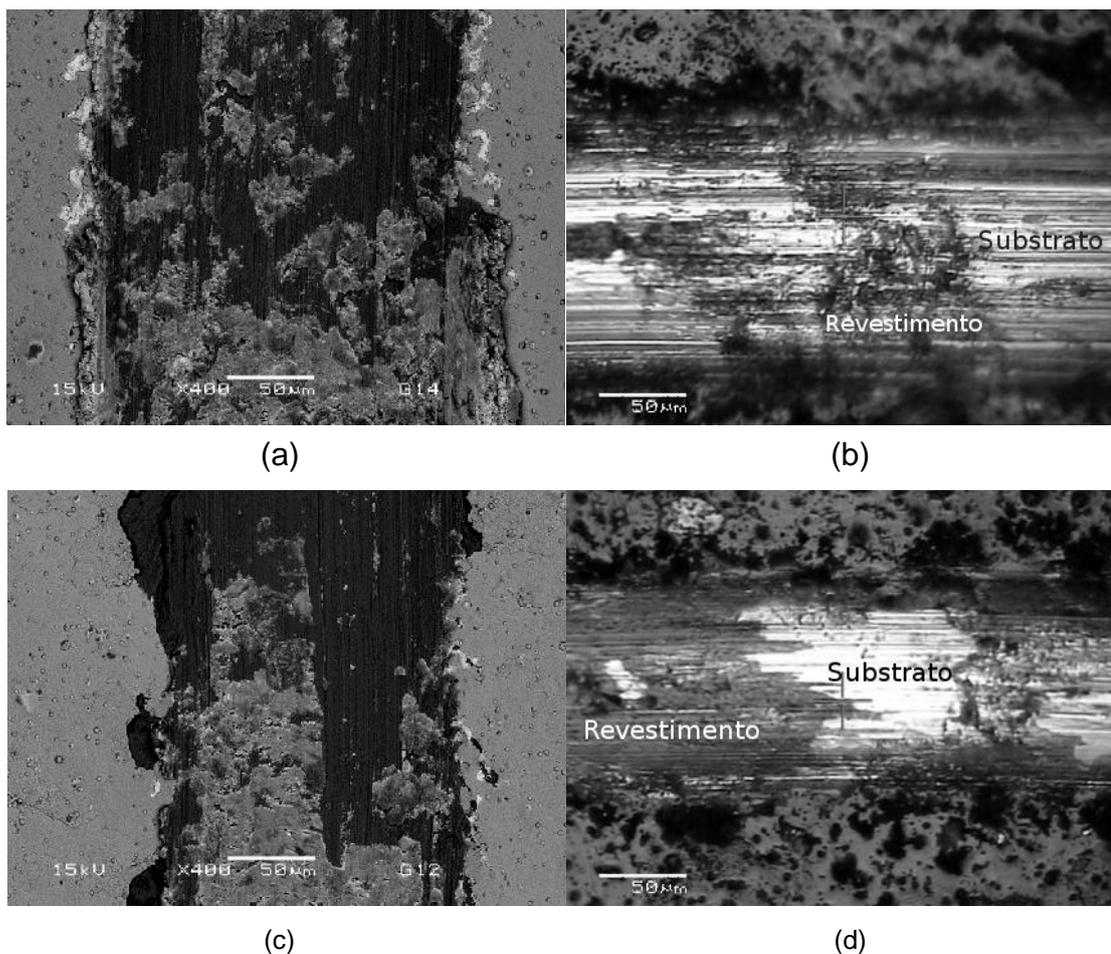


Figura 51: Trilhas obtidas no teste de riscamento: (a) e (b) Ti6Al4V+DLC, (c) e (d) Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC.

A figura 52 mostra trechos da trilha produzida durante o teste de riscamento de Ti6Al4V + SMAT 15min + DLC. Durante a evolução do teste observou-se que em alguns pontos houve destacamento parcial do revestimento de DLC, até ocorrer o destacamento completo sob uma carga de 21N.

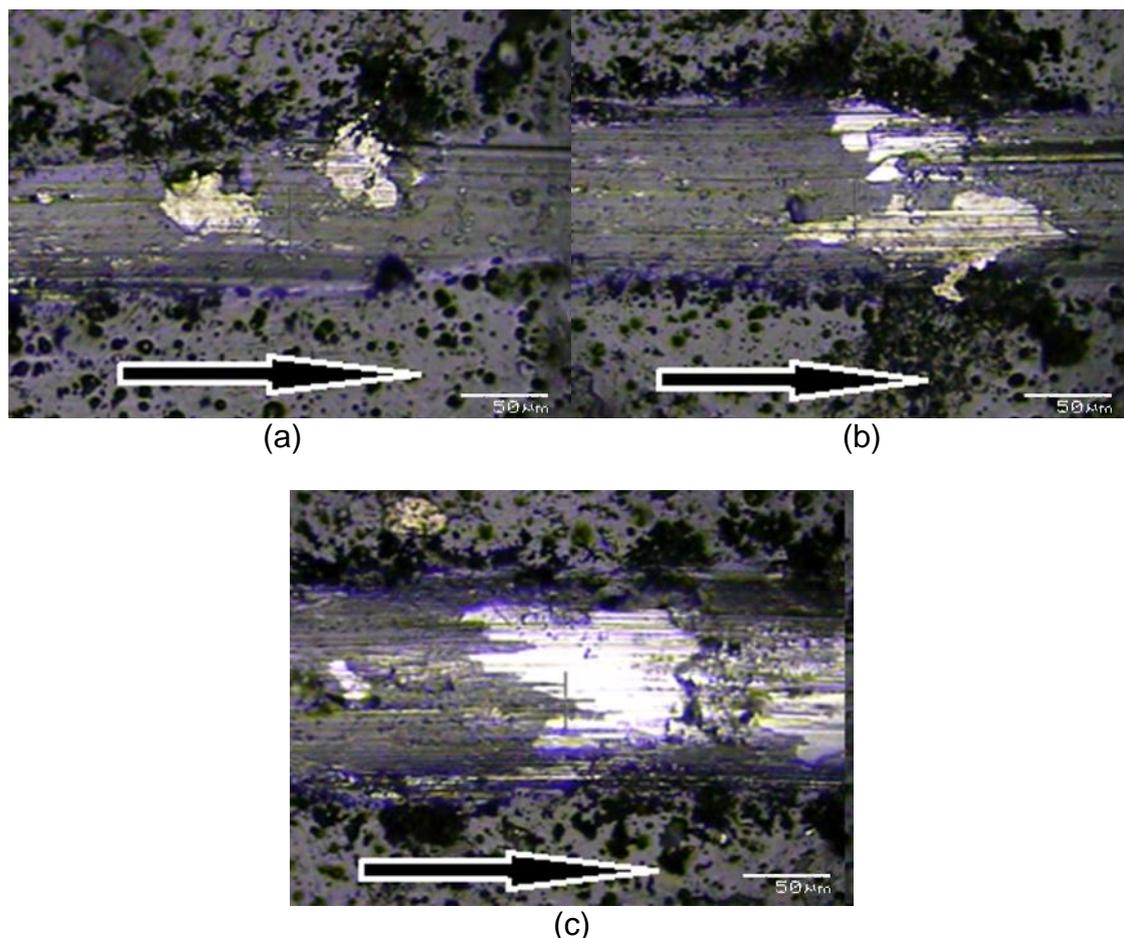


Figura 52: Evidências das primeiras falhas do teste de riscamento da amostra de Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC: (a) primeira falha (b) segunda falha (c) início do descolamento do revestimento.

Na figura 52 (a) é mostrada a primeira falha do revestimento, com uma carga aproximada de 10N. Na figura 52 (b) é mostrada a segunda falha do revestimento, com uma carga aproximada de 15N. Na figura 52 (c) é mostrado o início do descolamento do substrato com uma carga aproximada de 21N. As setas exibidas nas figuras mostram o sentido do deslocamento do indetador durante a realização do teste.

Realizou-se EDS das áreas claras e escuras nas trilhas de desgaste das amostras de Ti6Al4V + SMAT 15min + DLC. Os pontos escolhidos para realização do EDS são mostrados na figura 53. O ponto 1 localiza-se em uma região da amostra onde ainda é presente o revestimento de DLC e nele foram encontrados os elementos Ti, Al, V, C e Si. O ponto 2 localiza-se em uma região onde o revestimento já havia sido arrancado, expondo o substrato, e nele foram encontrados apenas os elementos Ti, Al e V.

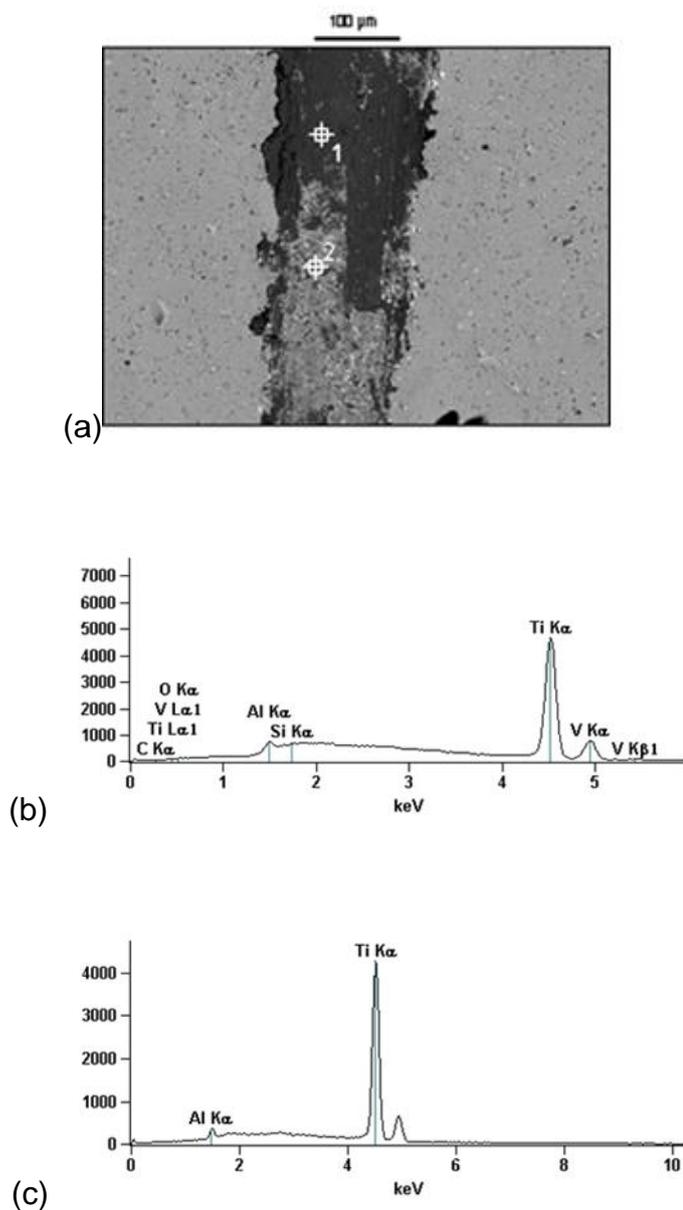


Figura 53:(a) Pontos indicativos onde foram realizados EDS na amostra de Ti6Al4V + SMAT 15min + DLC, (b) EDS do ponto 1, (c) EDS do ponto 2.

Também se realizou EDS das áreas claras e escuras nas trilhas de desgaste das amostras de Ti6Al4V+DLC. Os pontos escolhidos para realização do EDS são mostrados na figura 54. O ponto 1 localiza-se em uma região da amostra onde ainda é presente o revestimento de DLC e nele foram encontrados os elementos Ti, Al, V e C. O ponto 2 localiza-se em uma região onde o revestimento já havia sido arrancado, expondo o substrato, e nele foi encontrado o elemento Ti e traços dos elementos Al e V.

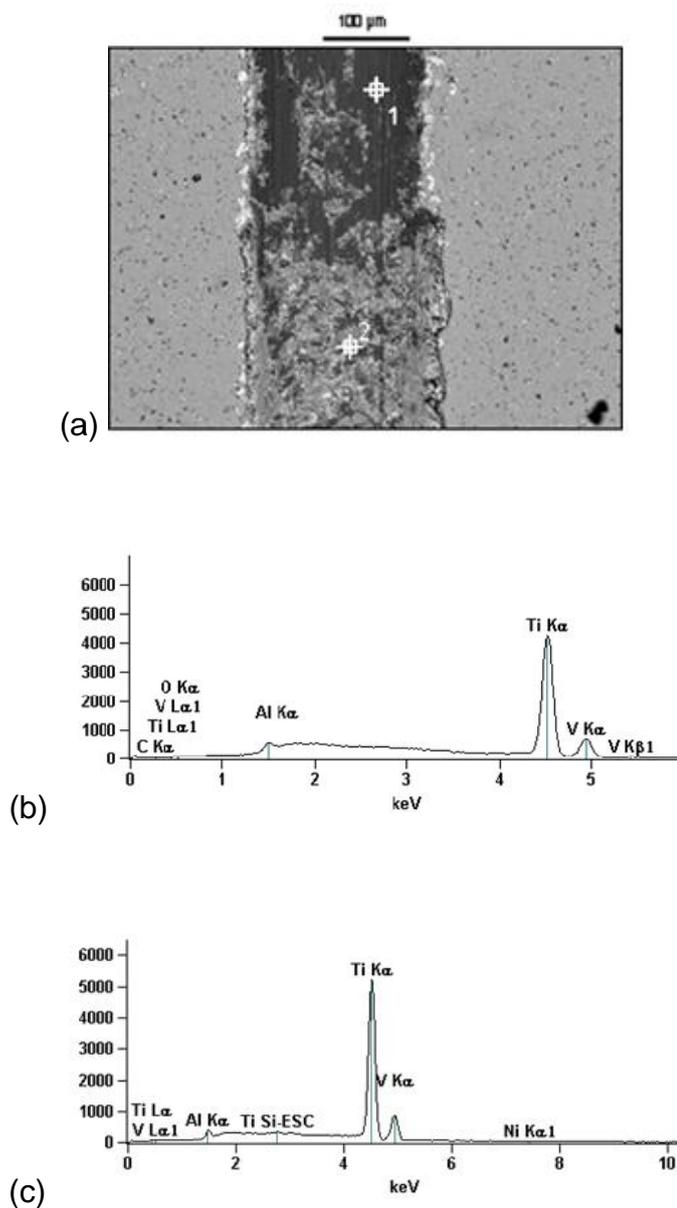


Figura 54: (a) Pontos indicativos onde foram realizados EDS na amostra de Ti6Al4V + SMAT 15min + DLC, (b) EDS do ponto 1, (c) EDS do ponto 2.

Joska *et al* (2012) observaram que a carga necessária para o descolamento de um revestimento de DLC de 2,2 μm depositado sobre Ti6Al4V (com uma camada intermediária de TiC) foi de 30N.

4.4.5 Ensaio de adesão do revestimento

O ensaio de adesão é qualitativo onde é observado qual será o comportamento do revestimento de DLC frente à exposição de uma alta carga – deformação com um penetrador.

Afigura55 mostra detalhes das amostras após a penetração do indentador. Na figura55 (a) e (b) são mostrados os detalhes da amostra de Ti6Al4V + DLC, respectivamente com aumento de 50 e 100 vezes. Na figura55 (c) e (d) são mostrados os detalhes da amostra de Ti6Al4V+ SMAT 15 min + DLC, respectivamente com aumento de 50 e 100 vezes.

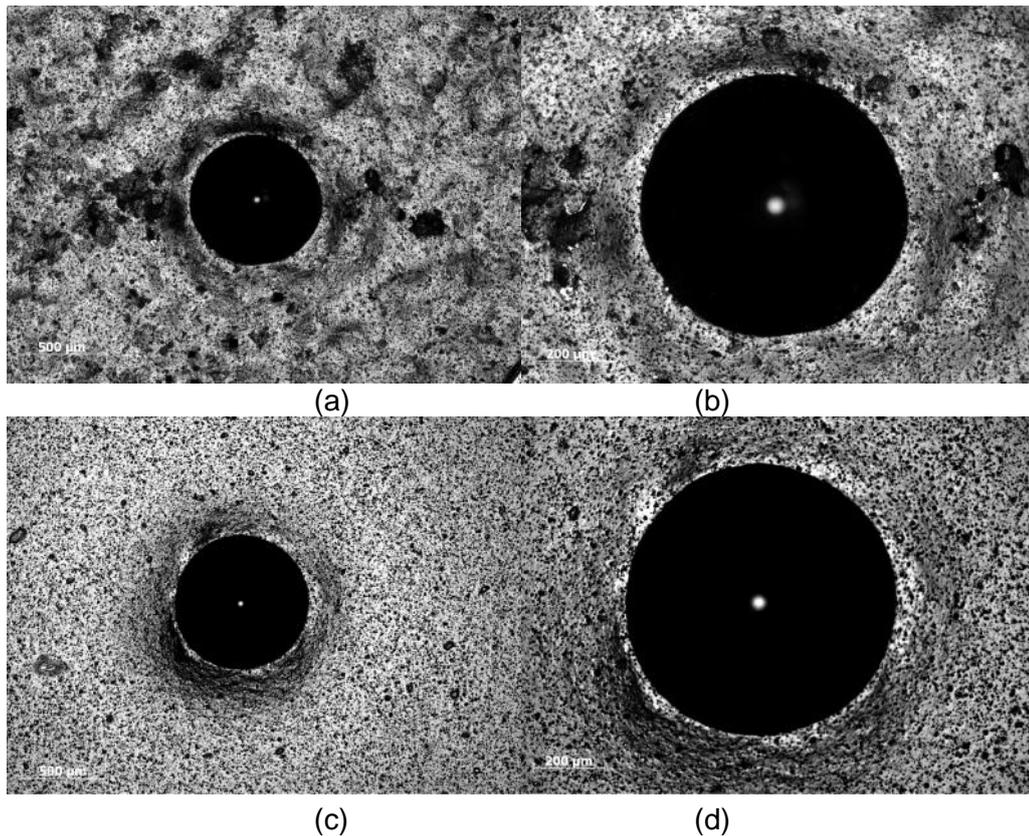
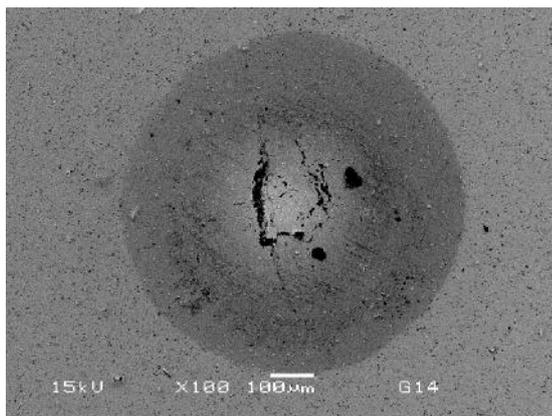


Figura 55:Microscopia ótica da impressão da indentação nas amostras. (a) detalhe de Ti6Al4V + DLC, aumento de 50 vezes; (b) detalhe de Ti6Al4V + DLC, aumento de 100 vezes; (c) detalhe de Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC, aumento de 50 vezes; (d) detalhe de Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC, aumento de 100 vezes.

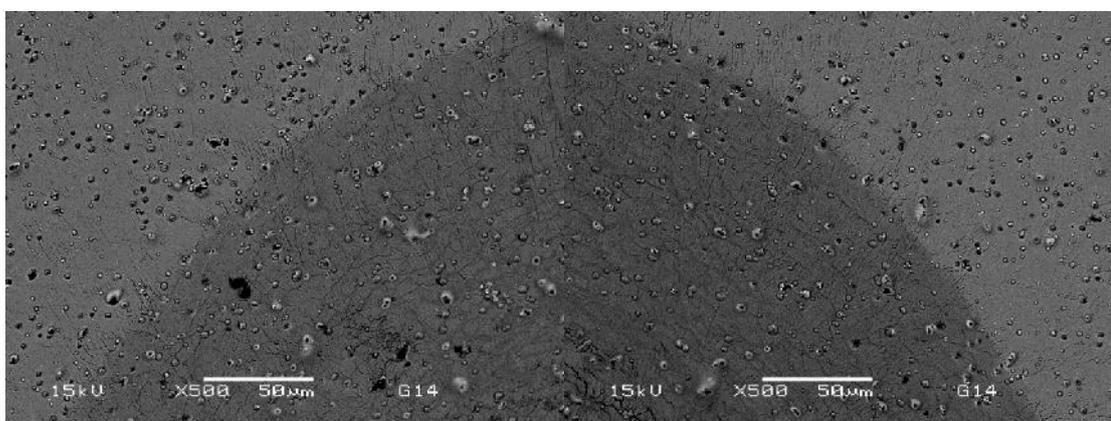
O resultado do ensaio é aceitável conforme a norma VDI 3824 mencionada anteriormente.

Afigura56 mostra detalhes ampliados das trincas obtidas na amostra de Ti6Al4V + DLC. Na figura56 (a) é possível visualizar a marca da indentação do ensaio realizado, por meio de MEV com um aumento de 100 vezes.

Nas figuras56 (b), (c), (d) e (e) são mostrados detalhes ampliados das trincas encontradas nas bordas da marca de indentação.

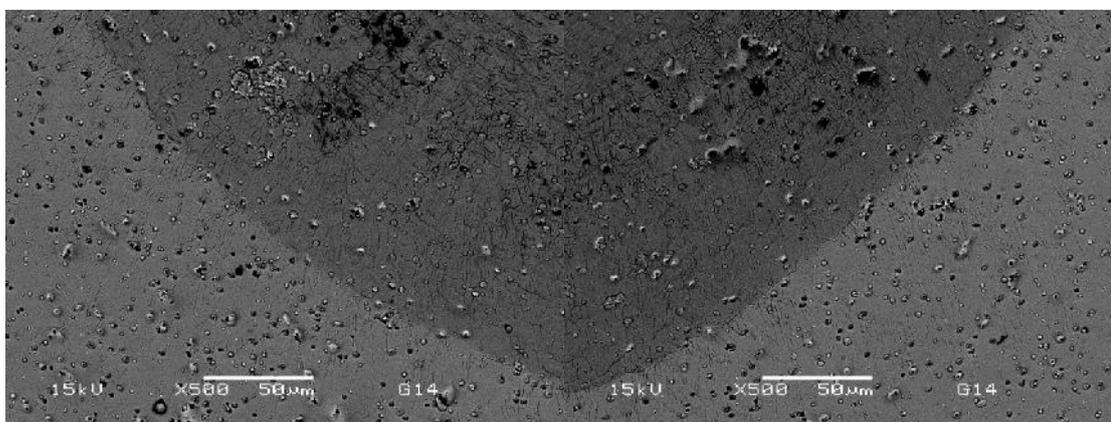


(a)



(b)

(c)



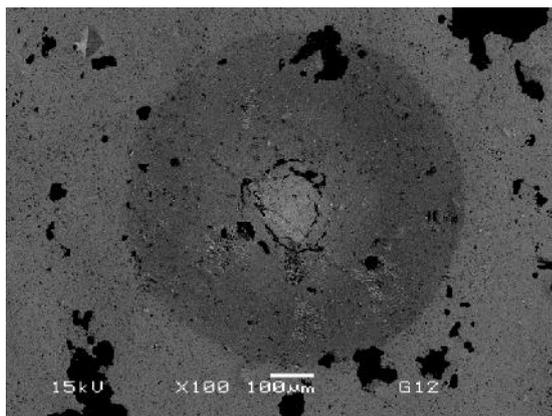
(d)

(e)

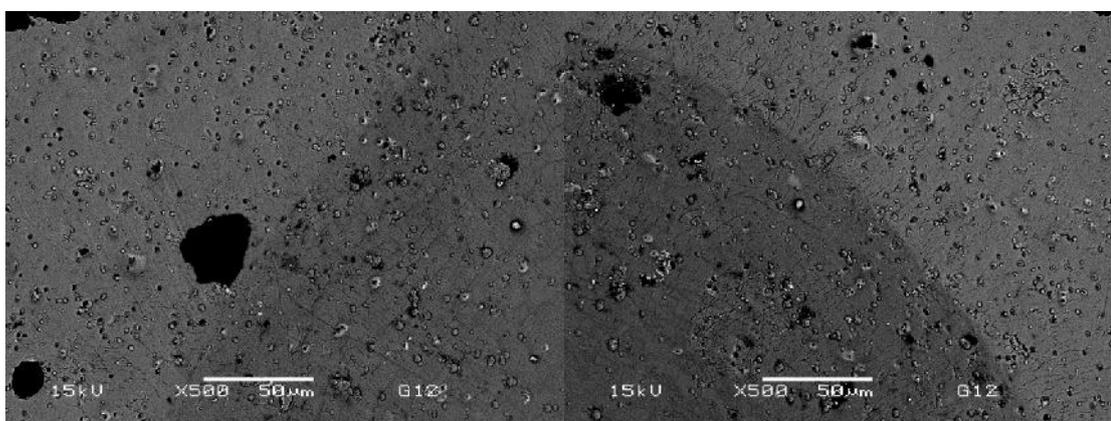
Figura 56: MEV da marca de indentação da amostra Ti6Al4V+DLC.

Afigura 57 mostra detalhes ampliados das trincas obtidas na amostra de Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC. Na figura 57 (a) é possível visualizar a marca da indentação do ensaio realizado, por meio de MEV com um aumento de 100 vezes.

Nas figuras 57 (b), (c), (d) e (e) são mostrados detalhes ampliados das trincas encontradas nas bordas da marca de indentação.

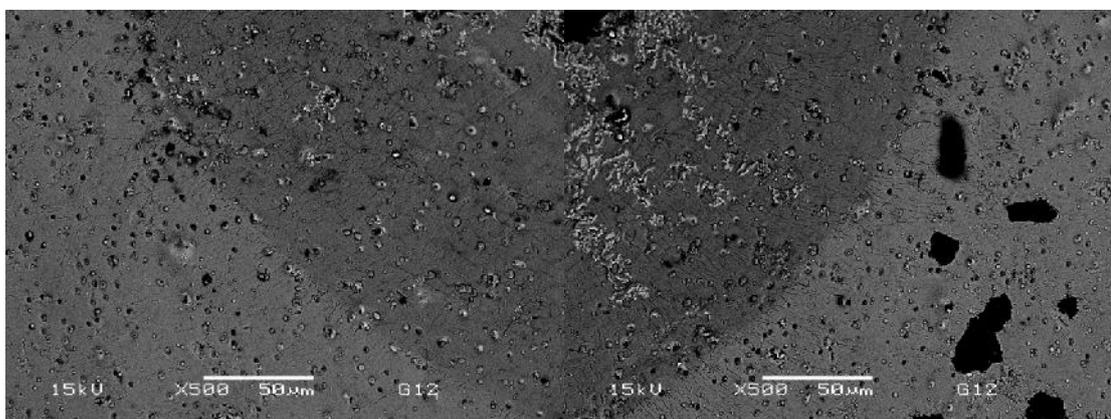


(a)



(b)

(c)



(d)

(f)

Figura 57:MEV da marca de indentação da amostra Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC.

Afigura58 destaca trincas das amostras com um aumento de 1000 vezes. A figura58 (a) apresenta a amostra de Ti6Al4V + DLC e afigura58 (b) a amostra de Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC. As trincas encontradas na amostra sem tratamento SMAT apresentam-se com comprimento e espessura maiores que as trincas da amostra que sofreu o tratamento mecânico nanoestrutural.

Analisando-se a maior trinca encontrada em cada imagem foi observado que a amostra sem tratamento SMAT possui trincas de até $10,98\mu\text{m}$ de comprimento e $0,45\mu\text{m}$ de espessura, enquanto a amostra com tratamento SMAT possui trincas de até $7,56\mu\text{m}$ de comprimento e $0,24\mu\text{m}$ de espessura. Estas medidas foram feitas com o auxílio do MEV.

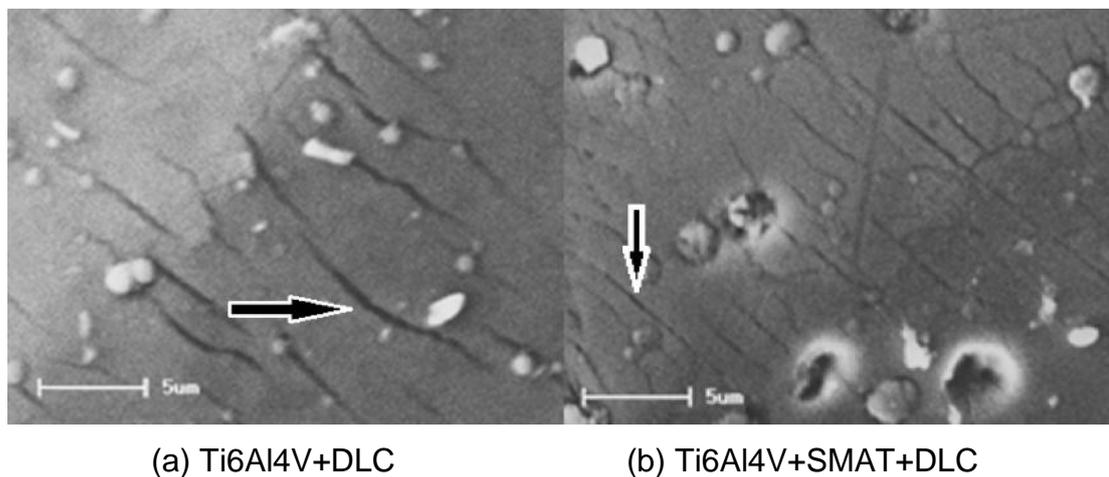
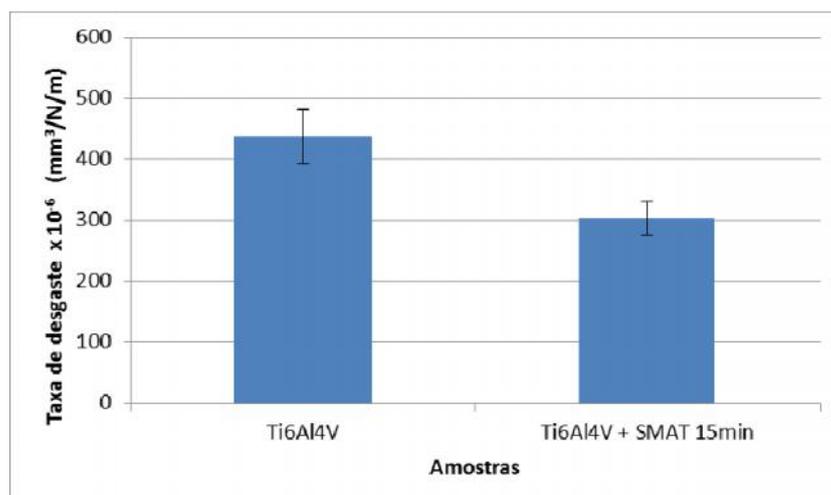


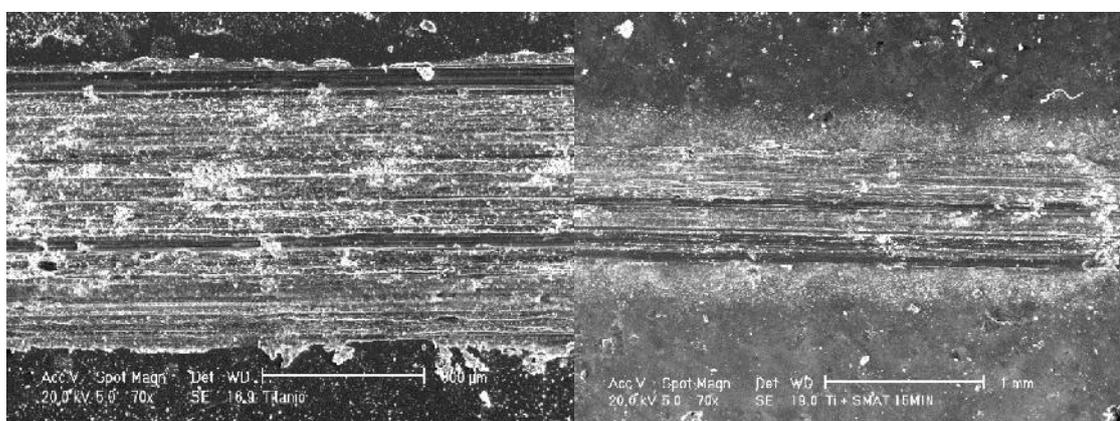
Figura 58: MEV das trincas observadas após ensaio de adesão. Aumento: 1000x.

4.4.6 Taxa de desgaste

Os resultados obtidos da taxa de desgaste para as amostras de Ti6Al4V e Ti6Al4V+SMAT15 min são apresentados na figura 59.



(a)



(b)

(c)

Figura 59:(a) Taxa de desgaste das amostras de Ti6Al4V e Ti6Al4V com SMAT; (b) trilha de desgaste Ti6Al4V; (c) trilha de desgaste Ti6Al4V + SMAT 15 min.

É possível observar que a taxa de desgaste da liga Ti6Al4V é superior a da amostra Ti6Al4V + SMAT 15 min.

A taxa de desgaste da liga Ti6Al4V foi de, aproximadamente, 437×10^{-6} mm³/N/m, enquanto que para o Ti6Al4V + SMAT 15 min foi de, aproximadamente, 303×10^{-6} mm³/N/m. Portanto, o processo SMAT aumentou a resistência ao desgaste.

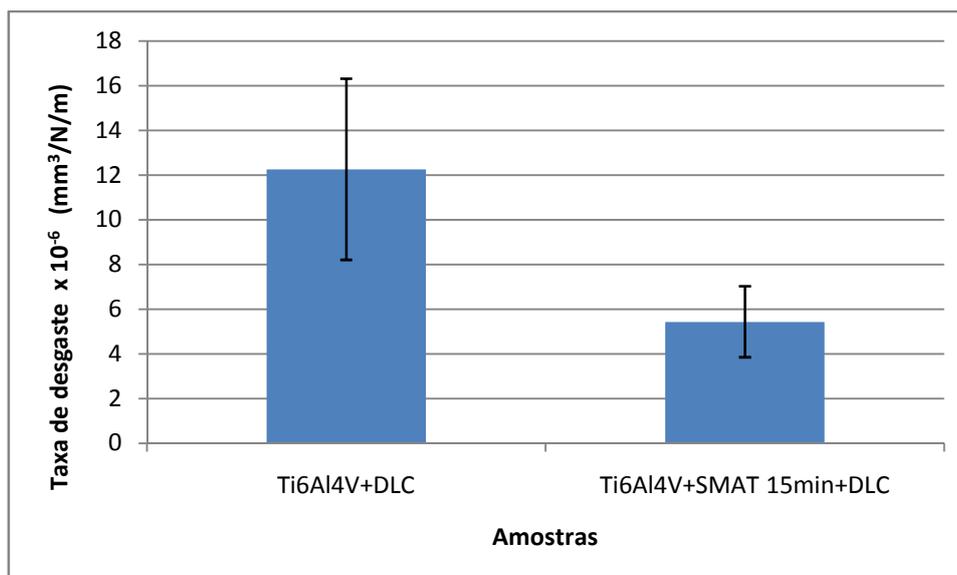
Zhang *et al* (2006) estudaram o tratamento SMAT em amostras de cobre puro e verificaram que o tratamento aumenta a resistência ao desgaste principalmente por aumentar a dureza da superfície.

Lu e Lu (2004) estudaram o tratamento SMAT e verificaram que, para amostras de aço inoxidável AISI 304, o tratamento reduzia a taxa de desgaste em ensaios tribológicos. Eles atribuíram o aumento da resistência ao desgaste na

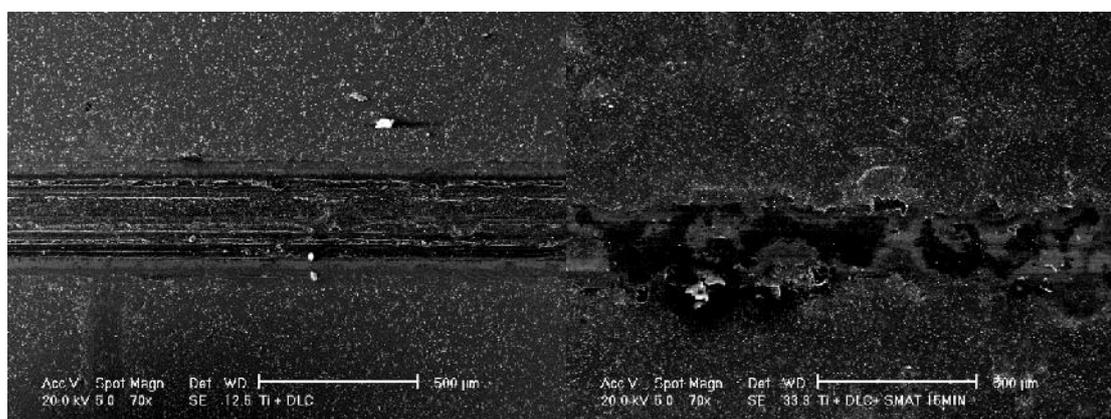
superfície mais resistente, formada por nanogrãos, à variação na microestrutura a partir da superfície em direção ao substrato.

Kumar, Raman e Narayanan (2012) observam que o tratamento SMAT cria uma superfície nanoestruturada. Em amostras não submetidas a este tratamento, durante um ensaio de desgaste as asperezas superficiais possuem discordâncias pela deformação plástica, gerando um refinamento do material e, posteriormente, fraturas nas interfaces dos grãos, que com a continuidade do ensaio provocam o surgimento de trincas e remoção de grandes quantidades do material. A superfície nanoestruturada do tratamento SMAT diminui estas discordâncias, impedindo que uma grande quantidade de trincas surjam e liberando, assim, menos fragmentos.

Os resultados para as amostras Ti6Al4V+DLC e Ti6Al4V+SMAT15 min+DLC estão mostrados na figura 60.



(a)



(b)

(c)

Figura 60:(a) Taxa de desgaste das amostras de Ti6Al4V + DLC e Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC; (b) trilha de desgaste Ti6Al4V + DLC; (c) trilha de desgaste Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC.

Neste caso verifica-se a influência do tratamento SMAT anterior a deposição do revestimento de DLC. Observa-se que a nanoestrutura desempenha um papel preponderante no comportamento da superfície com o revestimento de carbono.

A taxa de desgaste do Ti6Al4V com DLC foi de aproximadamente $12 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N/m}$, enquanto para o Ti6Al4V +SMAT 15 min +DLC foi de $5 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N/m}$. Portanto, também neste caso o processo SMAT aumentou a resistência ao desgaste.

Para facilitar a comparação da taxa de desgaste das amostras com e sem o revestimento de DLC, é apresentada a figura 61.

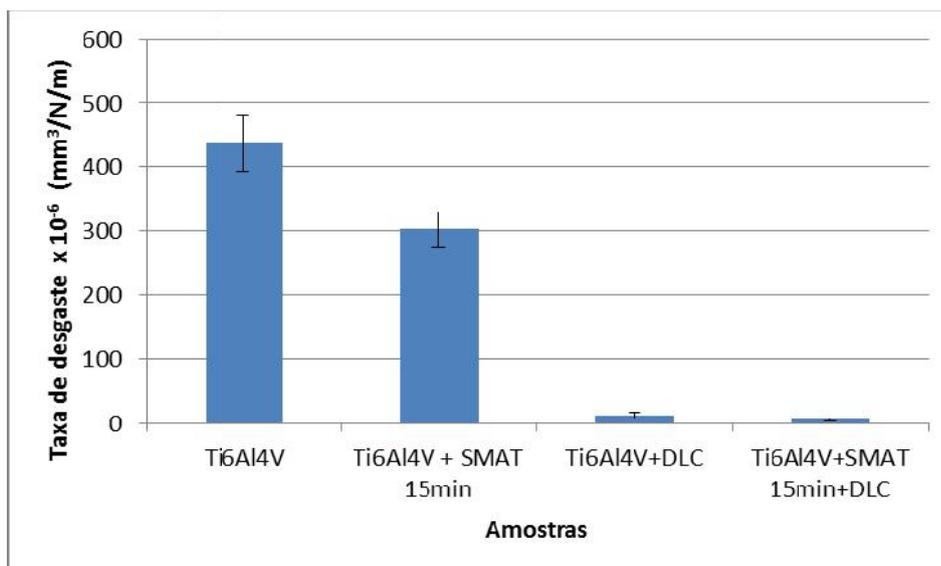


Figura 61: Taxa de desgaste das amostras de Ti6Al4V, Ti6Al4V + SMAT, Ti6Al4V+DLC e Ti6Al4V + SMAT+DLC.

Observa-se que as amostras revestidas com DLC apresentaram uma taxa de desgaste, aproximadamente, 25 vezes menor que as amostras sem este revestimento, mesmo com uma carga de 10N (superior à carga de 5N utilizada nas amostras que não eram revestidas com este revestimento).

A rugosidade superficial e a espessura da camada do revestimento de DLC influenciam a taxa de desgaste. De acordo com o que foi apresentado, valores da razão entre rugosidade e espessura da camada, mais próximos a faixa de 0,2 – 0,3 apresentariam melhor comportamento.

Este valor foi calculado e está expresso na tabela 11.

Tabela 11: dados de rugosidade das amostras.

| Amostra | Ra do substrato | Espessura do revestimento de DLC | Razão entre Ra e espessura do revestimento |
|-----------------------------|-----------------|----------------------------------|--|
| Ti6Al4V+DLC | 0,04µm | 2,50µm | 0,02 |
| Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC | 0,70µm | 2,35µm | 0,30 |

Desta forma, seguindo-se a hipótese de Vladimirov *et al* (2000), a relação rugosidade/espessura da amostra da liga Ti6Al4V + SMAT 15 min apresentou

um valor de 0,2979 que se encontra dentro da faixa 0,2-0,3 que representaria melhor resultado em desgaste.

É possível constatar que os elementos que caracterizam as trilhas de desgaste sugerem maior agressividade do ensaio corroborando com os resultados de maior desgaste para a liga sendo seguida pela liga com tratamento mecânico. A borda da trilha de desgaste da figura 60 (a) é mais irregular que a da figura 60 (b), indicando que a esfera do par tribológico do ensaio realizado provocou um maior desgaste na amostra de Ti6Al4V do que na amostra Ti6Al4V + SMAT 15 min. O desgaste menor é causado pelo aumento da dureza da superfície pelo tratamento, o que corrobora os resultados dos ensaios de dureza obtidos no presente trabalho.

As condições da trilha são condizentes com o número de fragmentos encontrados nas duas condições.

A análise do aspecto das trilhas de desgaste valida o encontrado numericamente, onde o tratamento mecânico influencia positivamente o comportamento em desgaste. É notável a regularidade na largura da trilha da situação sem tratamento mecânico comparado com a situação onde há tratamento mecânico anterior. É possível visualizar que as trilhas de desgastes dos ensaios realizados com as amostras de Ti6Al4V e Ti6Al4V + SMAT 15 min possuem um maior desgaste, com a presença de diversas marcas ao longo das trilhas.

Observa-se, também, que as trilhas de desgaste das amostras revestidas com DLC apresentaram menos sinais de desgaste, apesar de terem sido submetidas a uma carga maior (10N) durante o ensaio tribológico. O revestimento depositado induziu que a dureza da superfície das amostras aumentasse e assim o par do ensaio tribológico causasse um desgaste menor nas amostras de Ti6Al4V + DLC e Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC, o que é constatado no ensaio de dureza realizado neste trabalho.

Entre as amostras revestidas com DLC, observa-se que a amostra Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC apresenta uma trilha de desgaste mais irregular, com pequenas deformações na borda.

Correlacionando-se os resultados do ensaio de riscamento e desgaste, observa-se, no ensaio de riscamento, que a carga necessária para o descolamento do revestimento de DLC foi maior na amostra que não possui o tratamento SMAT. O resultado do teste de riscamento sugere que a adesão do revestimento de DLC sobre

a superfície nanoestruturada produzida pelo tratamento SMAT é menor do que o mesmo revestimento sobre a superfície da liga não tratada mecanicamente, o que a princípio parece um pouco antagônico com o resultado do comportamento tribológico que mostra a superioridade da primeira condição de superfície.

Ao se observar as rugosidades destas duas superfícies, ou seja, R_a $0,14\mu\text{m}$ para a superfície de DLC sobre a liga não tratada e R_a $1,15\mu\text{m}$ para o DLC depositado sobre a nanoestrutura é razoável supor que a alta rugosidade desta última gere tensões mecânicas quando do ensaio de riscamento, suficientes para induzir trincas e, portanto, um destacamento prematuro do revestimento.

Em se tratando do ensaio de desgaste, como a condição é mais branda por envolver cargas menores e diferenças no par tribológico (esfera para o ensaio de desgaste, ponta de indentador para o teste de riscamento), haverá tempo para a quebra destes picos e posterior equilíbrio da superfície, mostrando assim a superioridade do conjunto camada nanoestruturada + DLC. É possível que se as rugosidades fossem da mesma ordem de grandeza, seria esperado um comportamento superior desta superfície para o teste de riscamento.

Na figura 62 é possível observar as trilhas de desgaste nas amostras submetidas a ensaio de desgaste com tribômetro linear recíproco. Observa-se que a trilha de desgaste é diferente da trilha produzida pelo ensaio de riscamento, visto anteriormente na figura 51.

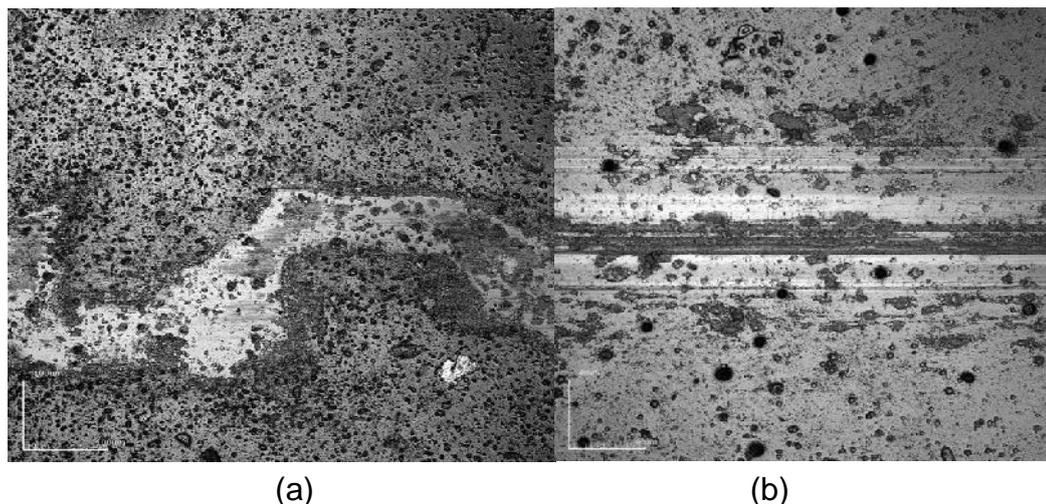


Figura 62: Trilhas de desgaste do ensaio realizado com tribômetro linear recíproco (a) Ti6Al4V + SMAT 15 min; (b) Ti6Al4V+DLC

4.4.7 Análise do Coeficiente de Atrito

Os resultados obtidos de coeficiente de atrito após 5000 ciclos para as amostras são apresentados na figura 63.

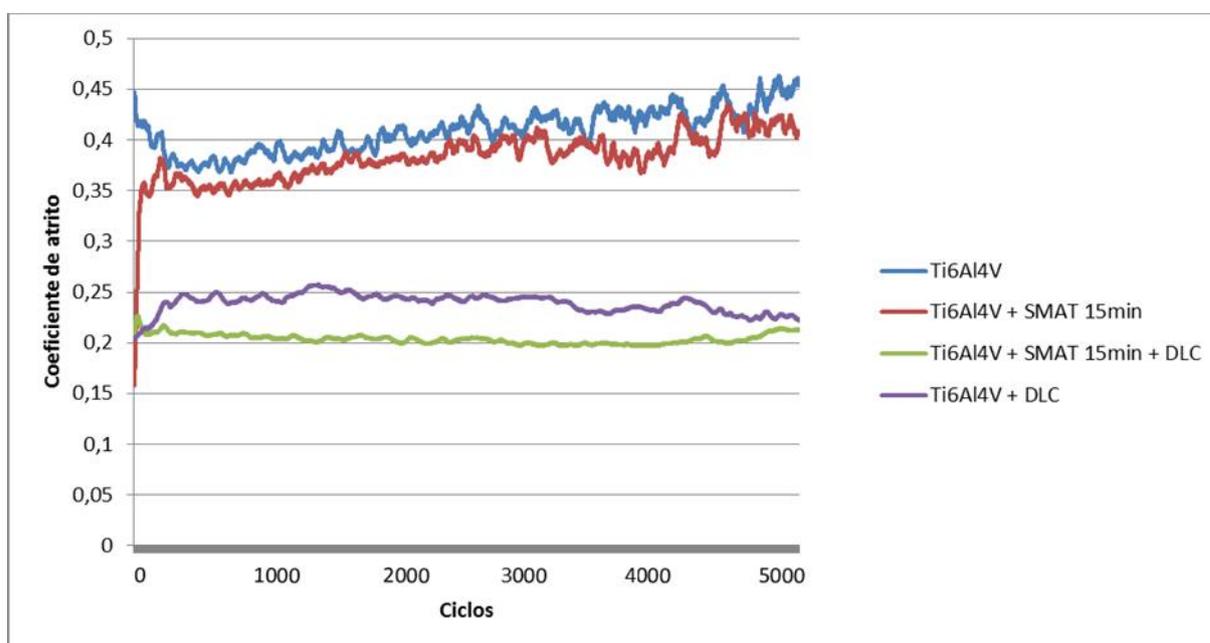


Figura 63: Coeficiente de atrito para as amostras de Ti6Al4V, Ti6Al4V + SMAT 15 min, Ti6Al4V + SMAT 15min + DLC e Ti6Al4V+DLC, ensaiadas contra esfera de WC.

Dentre os pares tribológicos, as amostras Ti6Al4V e Ti6Al4V+SMAT15 min apresentaram um coeficiente de atrito superior, com um valor médio de aproximadamente 0,4 (Ti6Al4V) e 0,38 (Ti6Al4V+SMAT15 min). As amostras Ti6Al4V+DLC e Ti6Al4V+SMAT15 min+DLC possuem um coeficiente de atrito

inferior, com um valor médio aproximado de 0,24 (Ti6Al4V+DLC) e 0,2 (Ti6Al4V+SMAT15 min+DLC).

Também é possível verificar que a realização do tratamento SMAT por 15 minutos proporcionou que o coeficiente médio de atrito fosse diminuído em relação às amostras não tratadas. No presente trabalho, a redução foi de 7% nas amostras sem revestimento de DLC e de 15% nas amostras revestidas com DLC, melhorando o coeficiente de atrito.

Estes valores corroboram a taxa de desgaste anteriormente mostrados.

Lu e Lu (2004) verificaram que para o coeficiente de atrito o SMAT também possui influência ao criar uma camada superficial com nanogrãos e à variação na microestrutura a partir da superfície em direção ao substrato.

Zhanget *al* (2006) estudaram amostras de Cu tratadas com SMAT e verificaram que o coeficiente de atrito, após atingir um patamar estável, era menor nas amostras tratadas do que nas amostras submetidas a recozimento.

4.4.8 Análise dos fragmentos obtidos

A observação dos fragmentos gerados foi realizada por meio de MEV e utilização de um Software de Análise de Fragmentos do fabricante Zeiss.

Os fragmentos isolados a partir do ensaio tribológico das amostras Ti6Al4V e Ti6Al4V + SMAT 15 min apresentam-se aglomerados. Vários procedimentos utilizados não tiveram sucesso na tentativa de separá-los a fim de realizar a análise morfológica, não sendo possível evidenciar diferenças entre as duas situações. Nas amostras não submetidas ao SMAT há, aparentemente, um maior número de fragmentos.

As figuras 64 e 65 mostram os fragmentos obtidos nas amostras de Ti6Al4V.

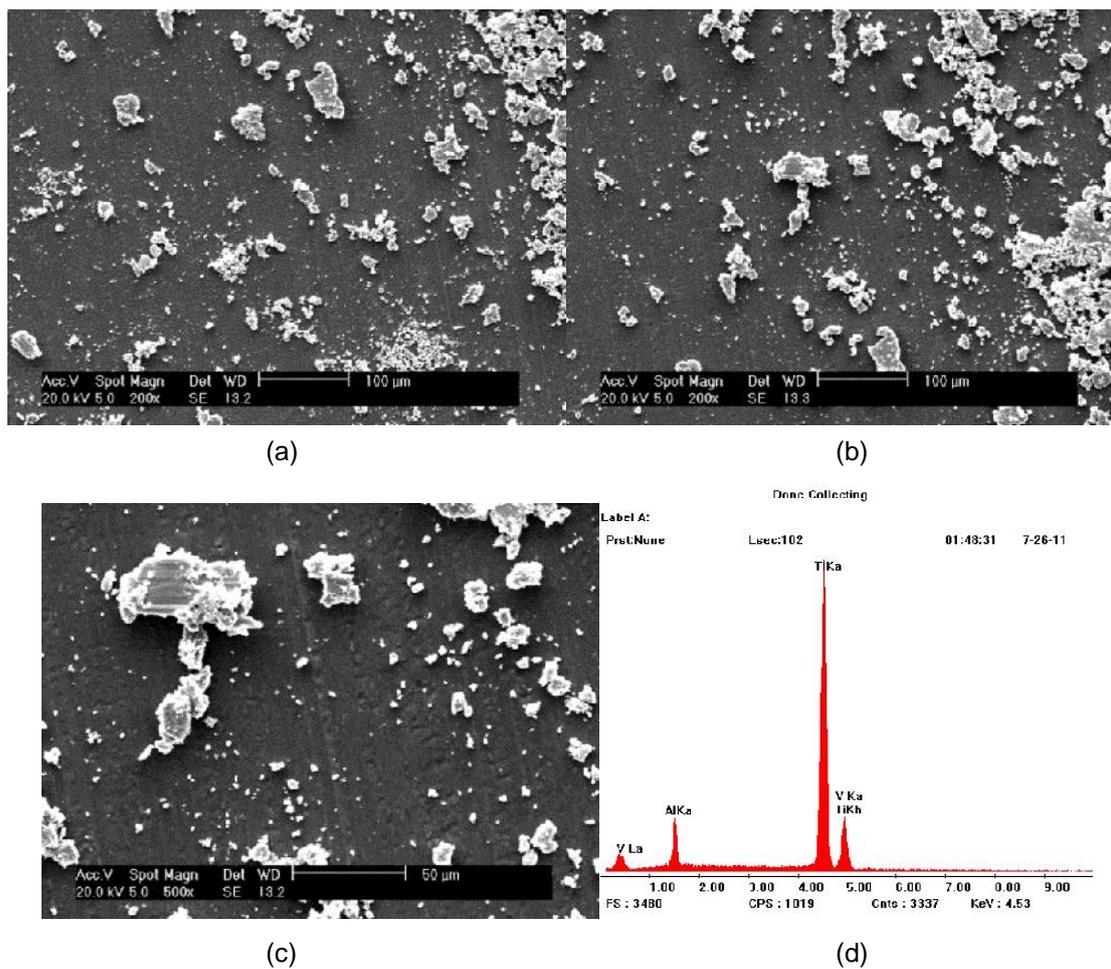
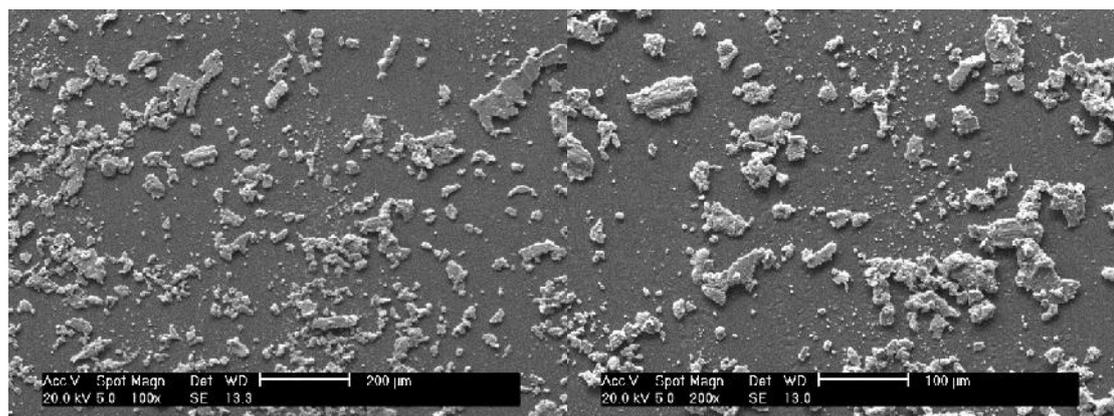
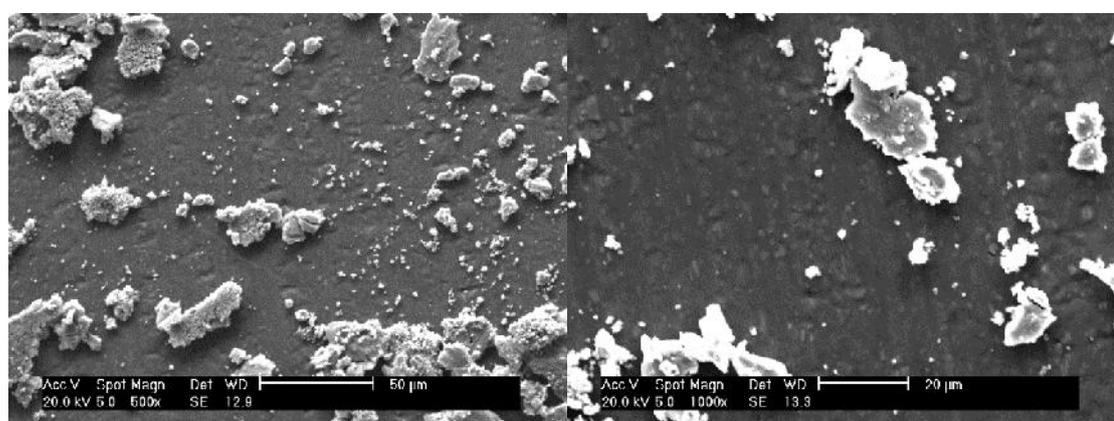


Figura 64: Fragmentos obtidos com o ensaio de desgaste da amostra de Ti6Al4V. (a) e (b) vista geral, (c) detalhe de (b) e (d) EDS da imagem analisada.



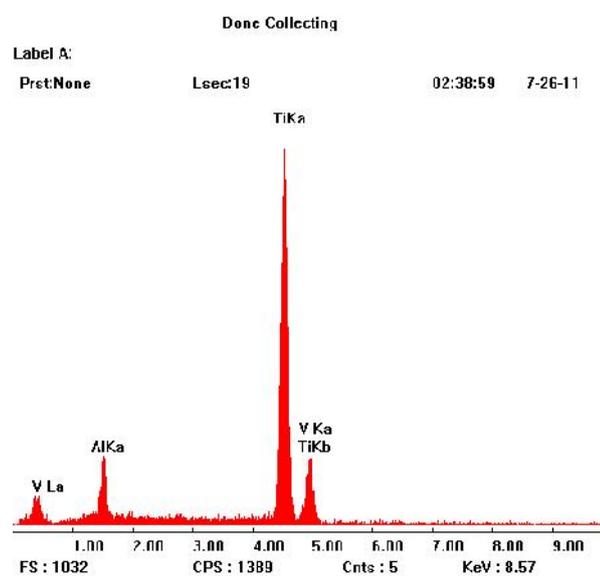
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

Figura 65: Fragmentos obtidos com o ensaio de desgaste da amostra de Ti6Al4V. (a) e (b) vista geral, (c) e (d) detalhe de (b) e (e) EDS da imagem analisada.

A análise de EDS foi realizada para a identificação dos fragmentos. Pelo resultado verifica-se a presença de Ti, Al e V, elementos presentes na liga Ti6Al4V usada como substrato.

Observa-se que os fragmentos são, em média, menores que 20 μ m, em grande quantidade, sugerindo uma geometria irregular alongada. Conforme mencionado anteriormente, a literatura disponível indica que fragmentos com estes tamanhos e formatos podem ativar uma reação biológica mais intensa dos macrófagos.

As figuras 66 e 67 mostram os fragmentos obtidos no Ti6Al4V + SMAT 15 min.

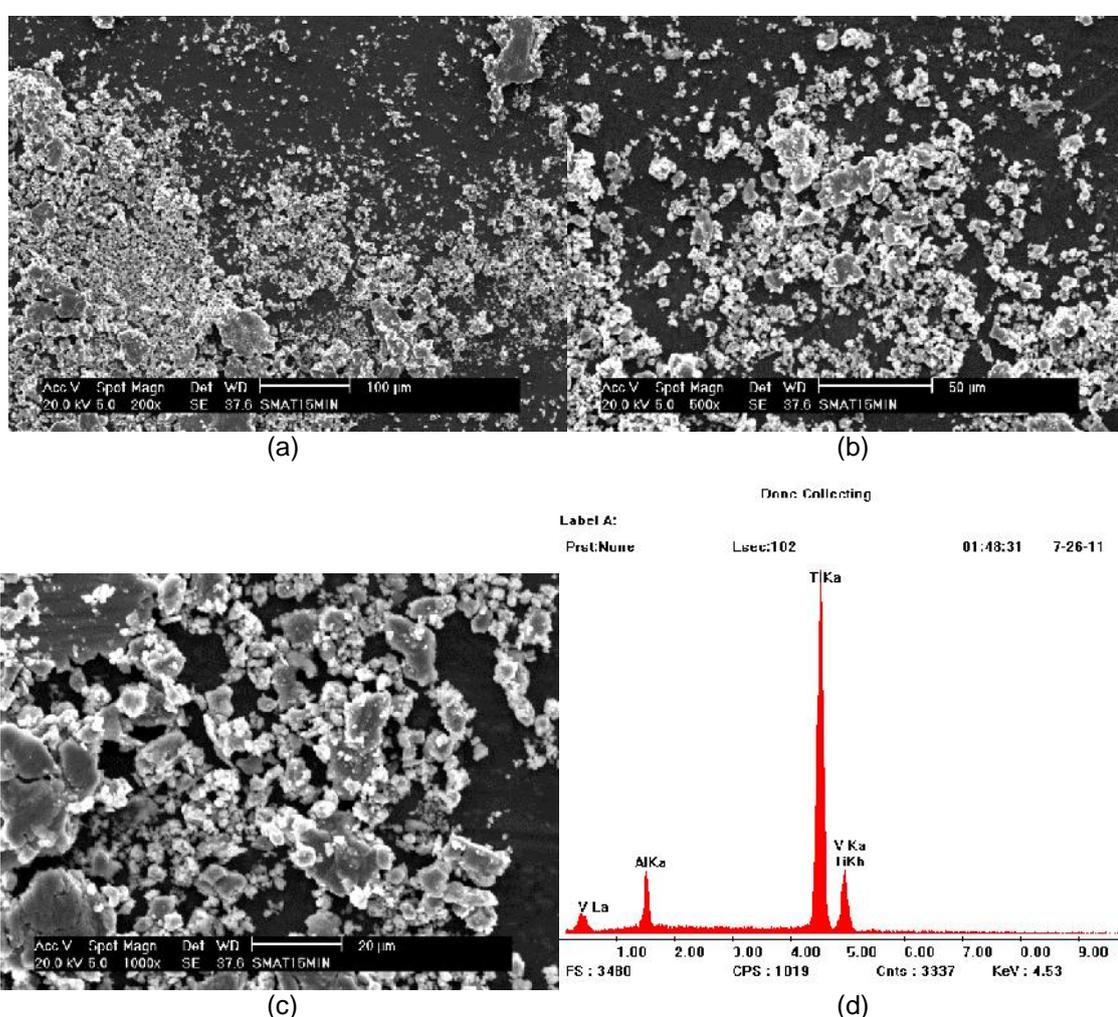
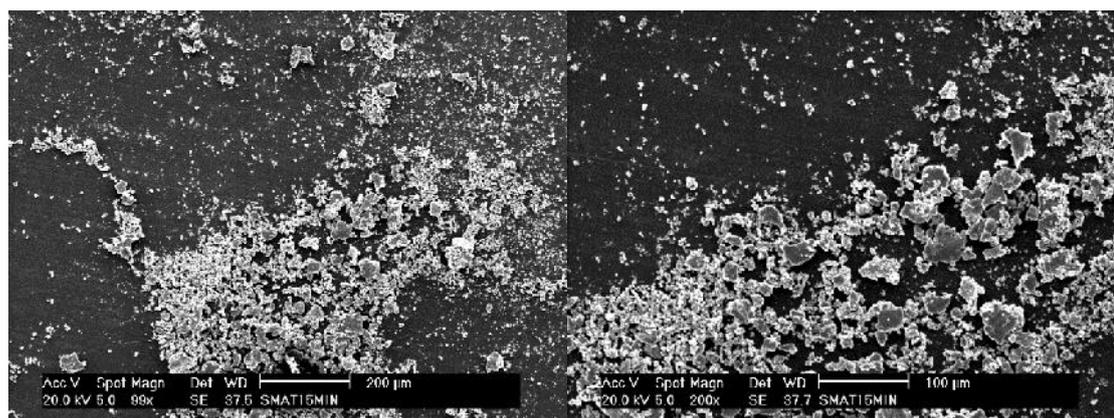
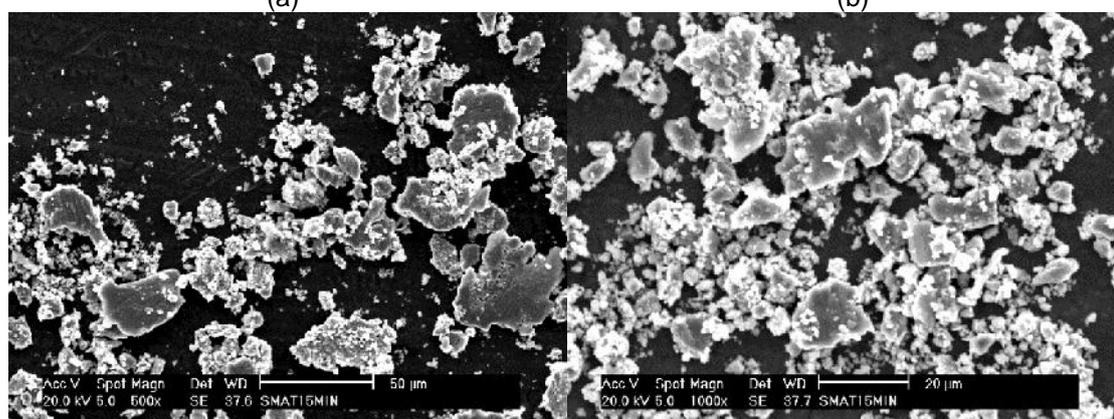


Figura 66: Fragmentos das amostras de Ti6Al4V + SMAT 15 min. (a) e (b) vista geral. (c) detalhe de (b) e (d) EDS da região analisada.



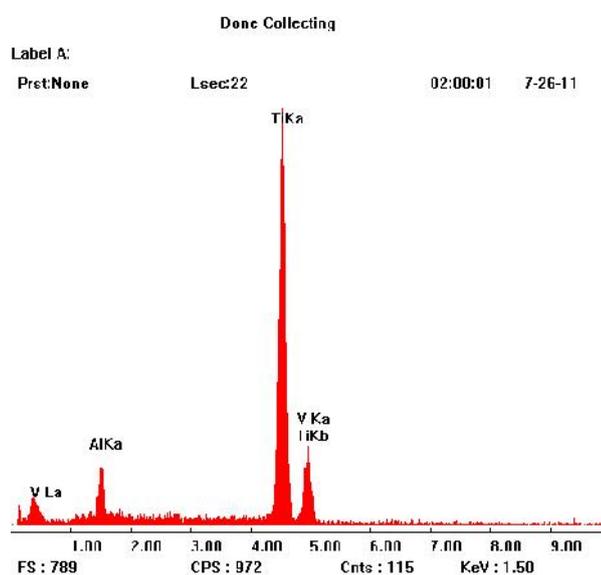
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

Figura 67: Fragmentos das amostras de Ti6Al4V + SMAT 15 min. (a) e (b) vista geral. (c) e (d) detalhe de (b) e (e) EDS da região analisada.

Observa-se que há presença de aglomerado de fragmentos. Nestas imagens é possível observar que os fragmentos obtidos possuem tamanhos semelhantes aos obtidos das amostras de Ti6Al4V, mas sua morfologia é

diferenciada, sugerindo uma geometria mais arredondada e com menor quantidade de fragmentos alongados. Esta característica mostra-se superior, conforme a literatura citada anteriormente.

As figuras 68e 69 mostram os fragmentos obtidos das amostras de Ti6Al4V+DLC.

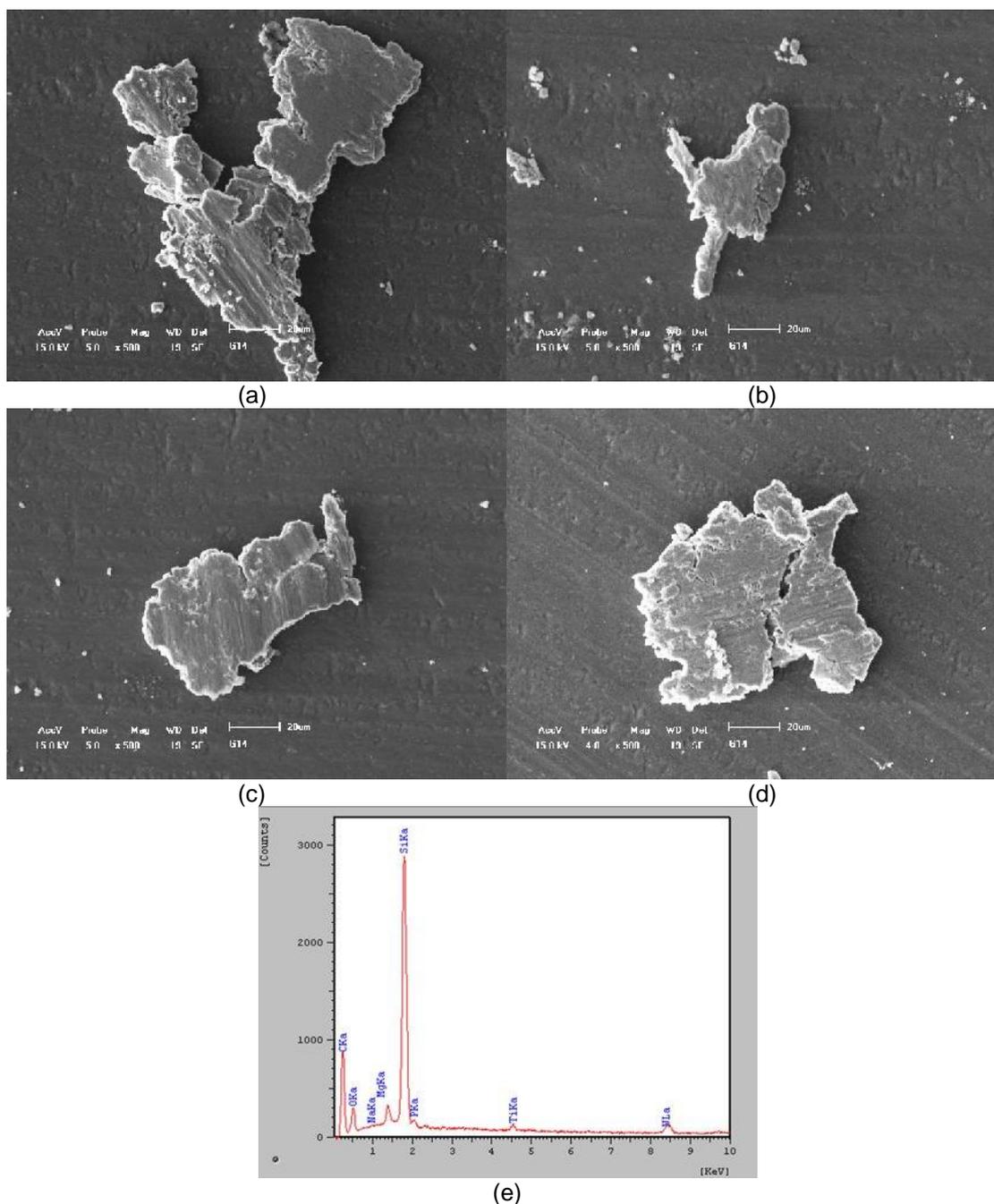


Figura 68:(a), (b), (c) e (d) Detalhes dos fragmentos obtidos nas amostras de Ti6Al4V+DLC(aumento de 500x) e (e) EDS dos elementos encontrados.

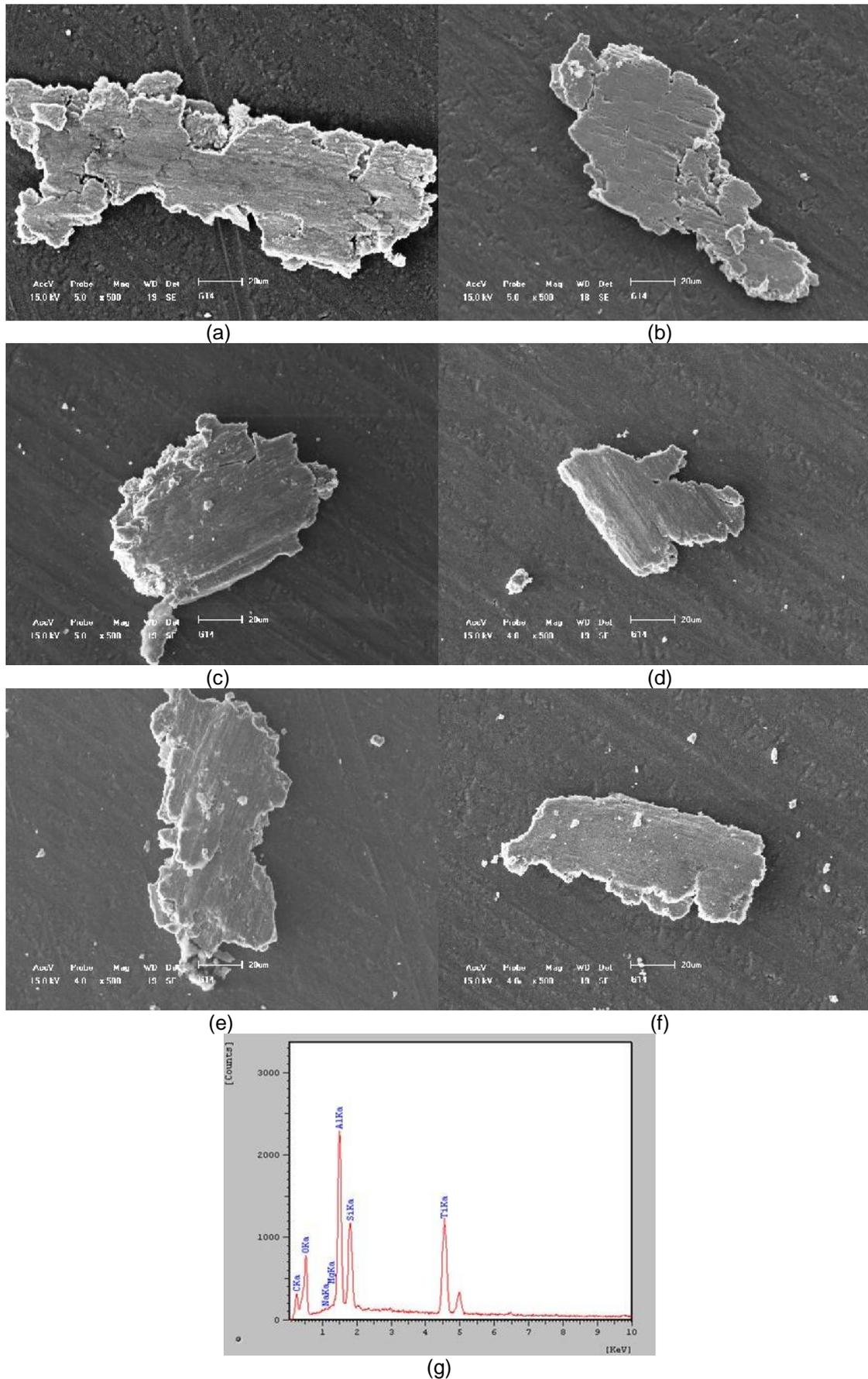


Figura 69:(a-f) Detalhes dos fragmentos obtidos nas amostras de Ti6Al4V+DLC e (g) EDS dos elementos encontrados.

Observa-se que para a amostra de Ti6Al4V+DLC os fragmentos podem ser visualizados de maneira individual ou em aglomerados compactos de poucos fragmentos. A maior dificuldade de encontrar estes fragmentos para visualização em MEV mostra que uma menor quantidade foi produzida durante o ensaio de desgaste, o que é coerente com os resultados apresentados anteriormente.

As análises de EDS realizadas mostram que na composição química dos fragmentos eram encontrados os elementos C e Si, com traços de Ti, Al, V e W em alguns fragmentos. Estes elementos são oriundos do revestimento de DLC, do substrato de Ti6Al4V e da esfera do teste tribológico.

A geometria dos fragmentos sugere forma de plaquetas alongadas provavelmente decorrentes de pequenas delaminações do revestimento, facilitada pela estrutura predominantemente sp^2 , do tipo grafite. As dimensões são superiores às daquelas de fragmentos oriundos do material não revestido com DLC, mas não críticas para a estimulação de uma resposta imunológica mais acentuada, conforme literatura citada anteriormente, o que é benéfico para seu uso em implantes e próteses ortopédicas.

Os fragmentos obtidos das amostras de Ti6Al4V+SMAT15min+DLC são apresentados nas figuras 70 e 71.

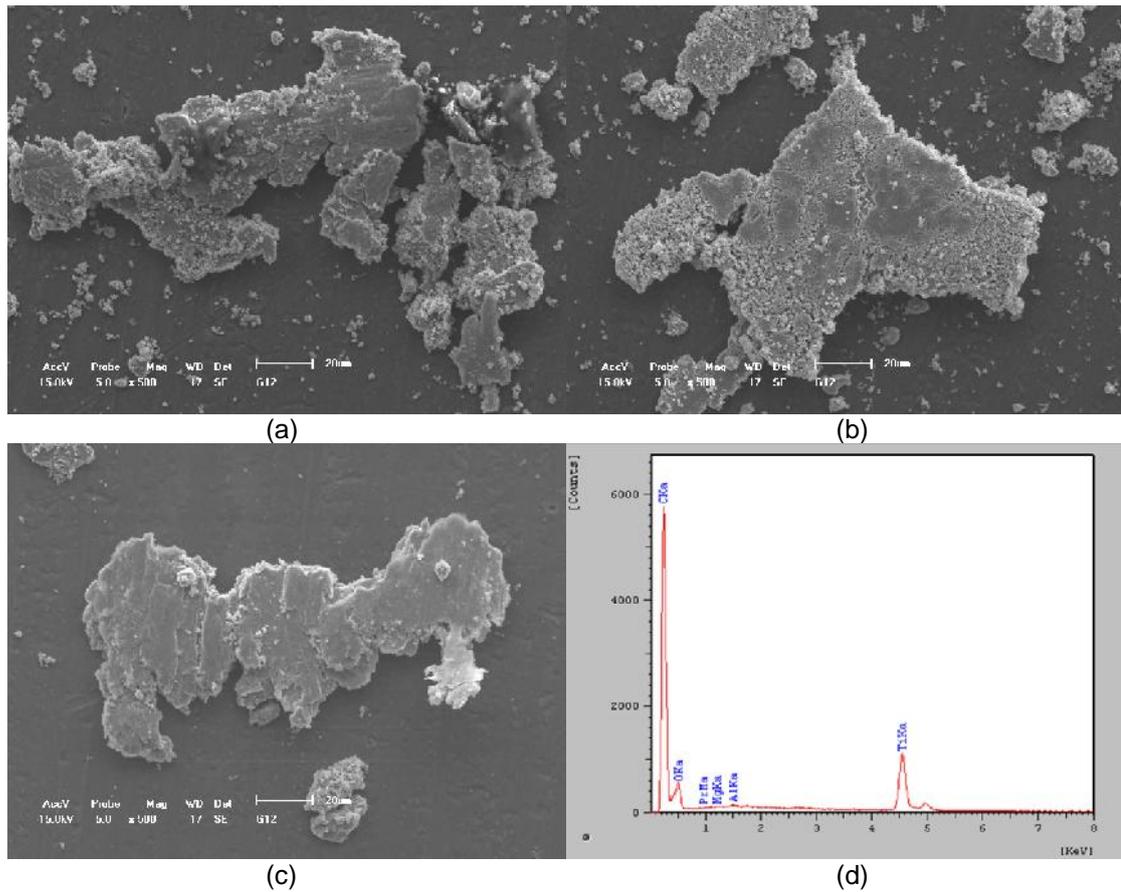


Figura 70:(a), (b) e (c): Detalhes dos fragmentos obtidos nas amostras de Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC analisadas e (d) EDS dos fragmentos considerados.

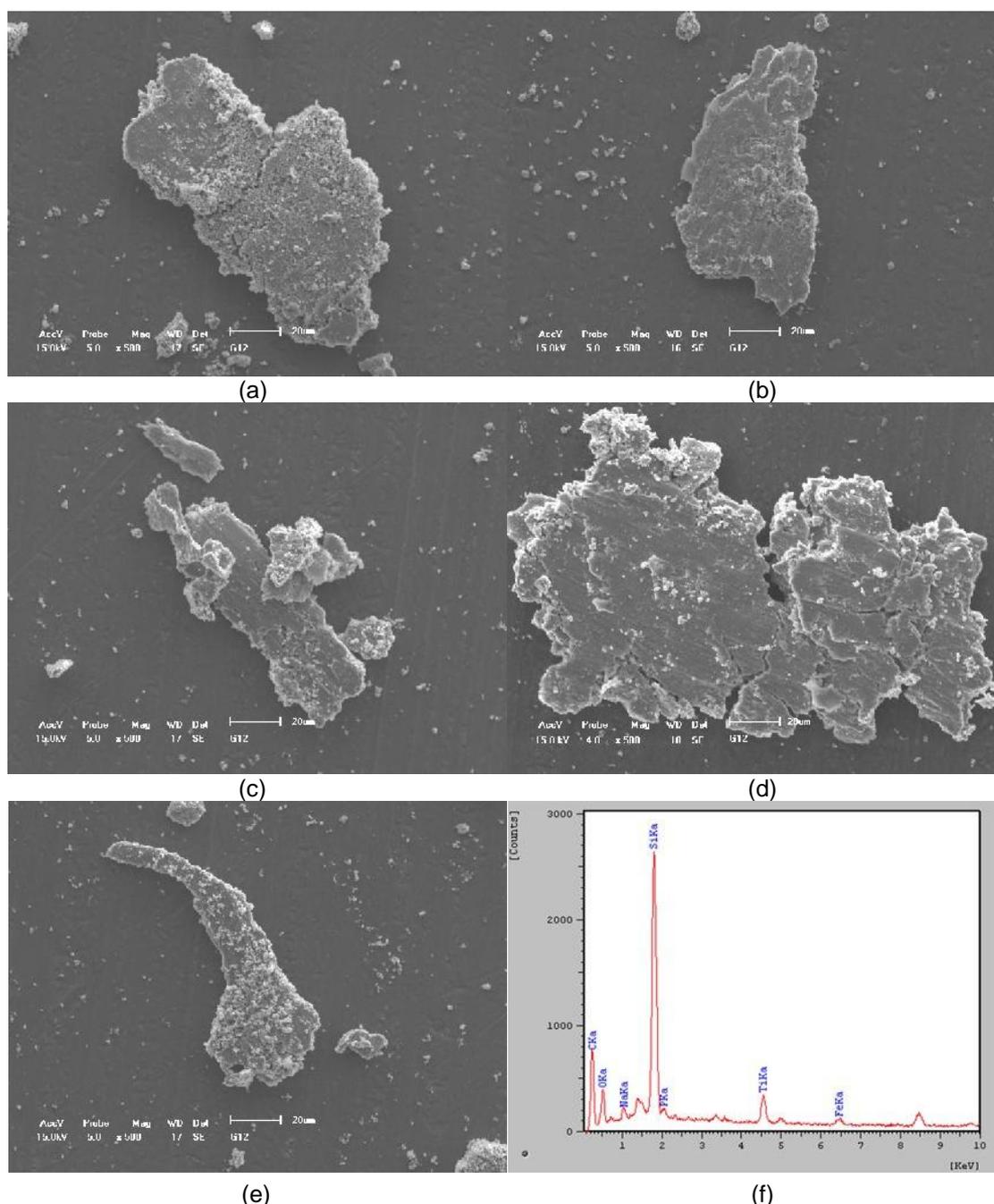
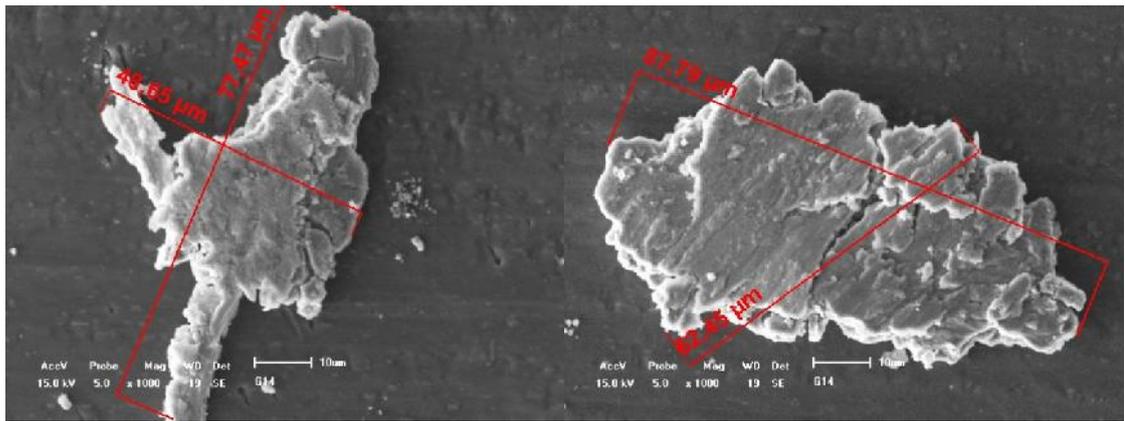


Figura 71:(a) a (e) Detalhes dos fragmentos obtidos nas amostras de Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC analisadas e (f) EDS dos fragmentos considerados.

É possível observar que os fragmentos gerados no desgaste da superfície da amostra de Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC não se apresentam claramente definidos como no caso anterior. Eles mostram-se com fragmentos menores sobrepostos ou fraturados, o que poderia ser justificado pela nanoestrutura abaixo do revestimento, possivelmente induzindo a formação de menores fragmentos. Amostras com tempos superiores de tratamento SMAT poderiam confirmar esta hipótese. Aparentemente, estes fragmentos são formados pela agregação de

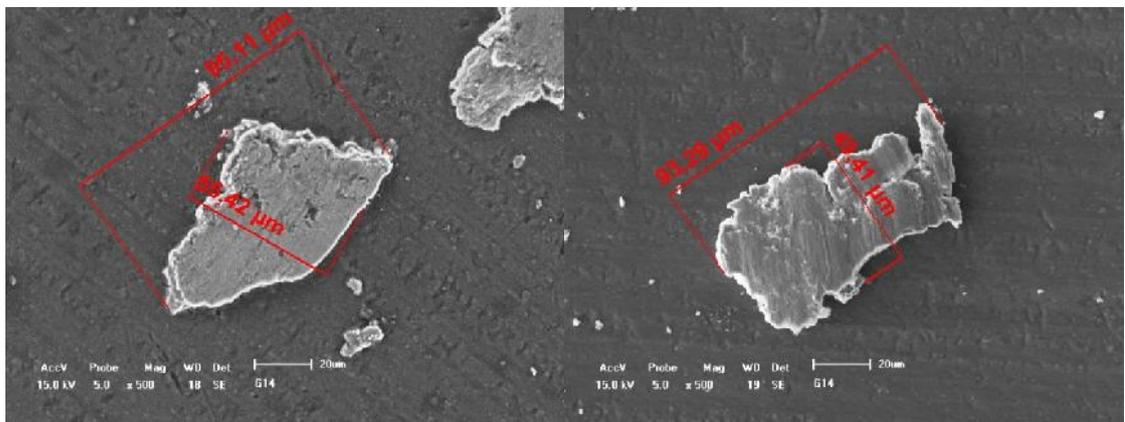
diversos fragmentos menores a um ou mais fragmentos maiores. Uma explicação possível poderia ser a agregação de pequenos fragmentos de Ti6Al4V do substrato, que ao serem comprimidos pela pressão da esfera do par tribológico durante o ensaio de desgaste, sejam unidos a fragmentos maiores do DLC. É possível que estes pequenos fragmentos sejam oriundos das rugosidades encontradas na superfície da amostra nanoestruturada.

Os fragmentos obtidos das amostras foram medidos, conforme pode ser observado em alguns exemplos nas figuras 72 (Ti6Al4V + DLC), 73e 74 (Ti6Al4V + SMAT 15 min +DLC).



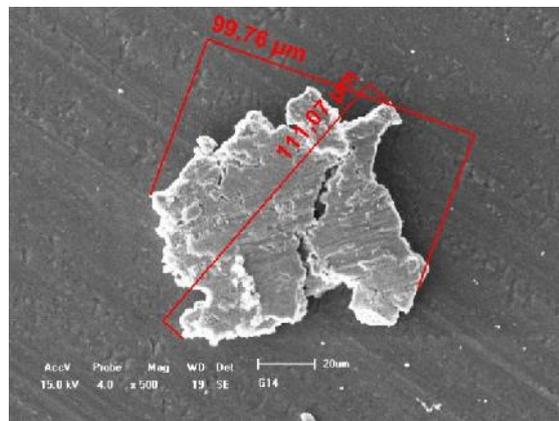
(a)

(b)



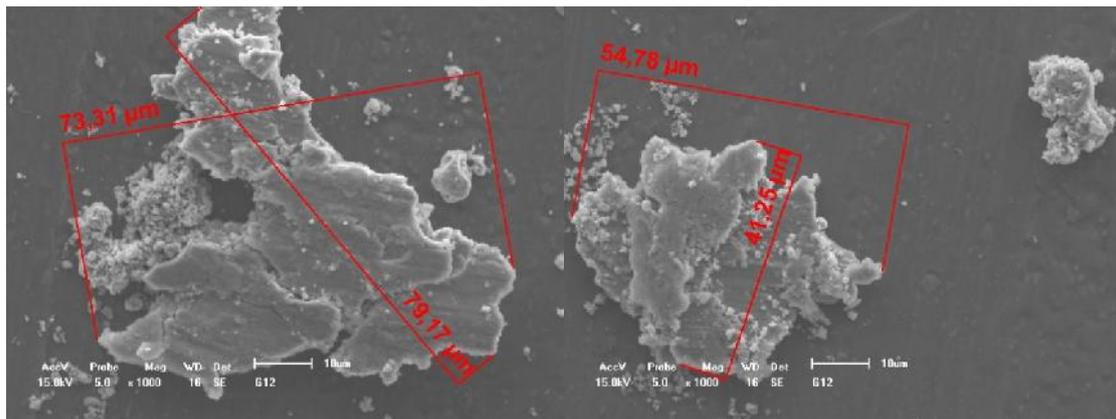
(c)

(d)



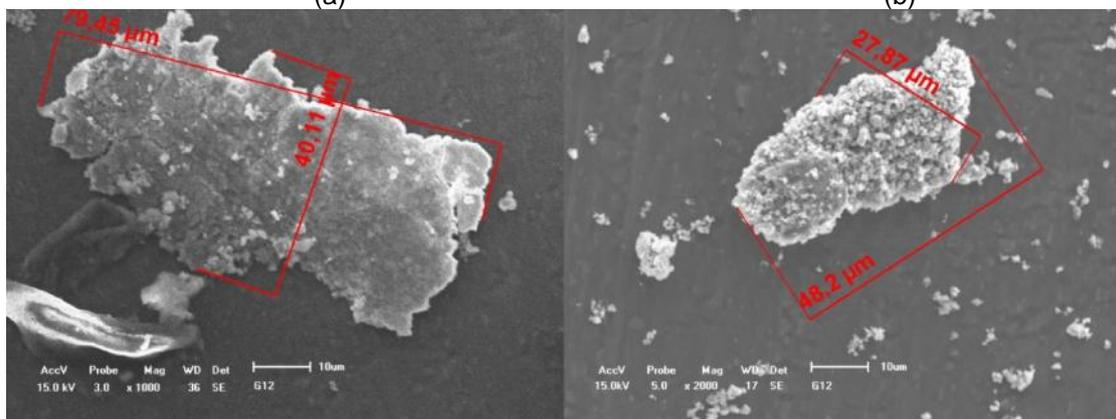
(e)

Figura 72: Fragmentos das amostras de Ti6Al4V+DLC.



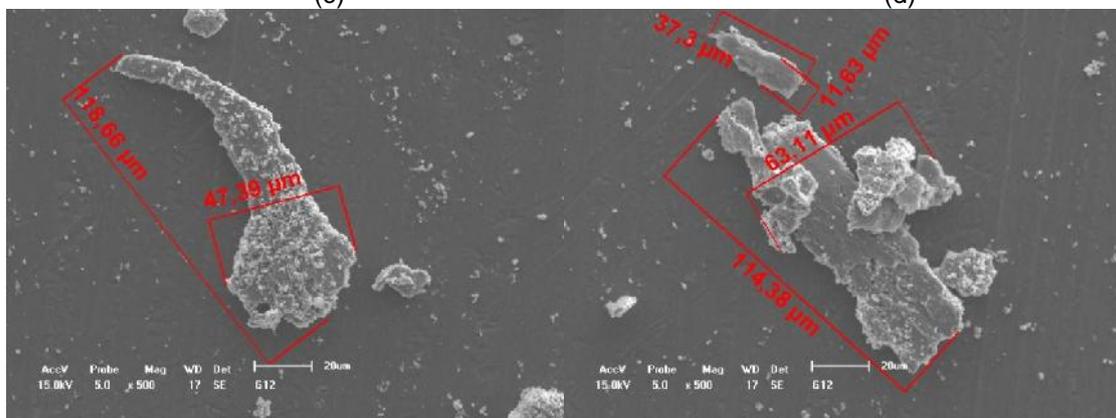
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

(f)

Figura 73: Fragmentos das amostras de Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC.

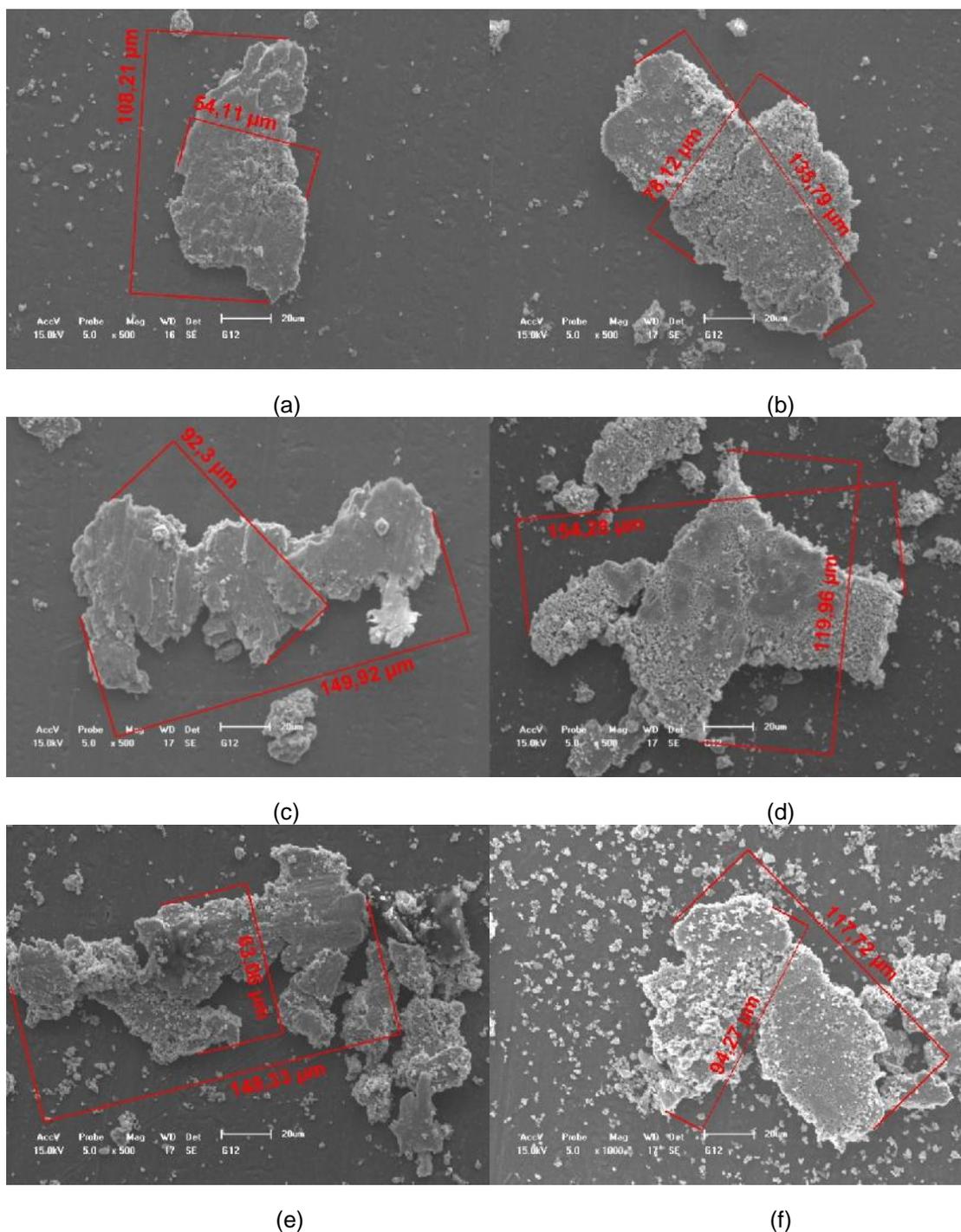


Figura 74: Fragmentos das amostras de Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC.

Foi possível observar que alguns fragmentos são formados por aglomerados compactos de dimensões razoavelmente elevadas (por exemplo, de 153 μm de comprimento, conforme figura 74).

Conforme mencionado em literatura citada anteriormente, fragmentos com tamanho inferior a 20 μm são responsáveis por reações mais agudas do sistema imunológico. Os fragmentos encontrados nas amostras revestidas com DLC

possuem, em média, tamanho superior a este valor, o que é desejado em próteses e implantes.

As dimensões dos diversos fragmentos presentes nas imagens foram utilizadas para o cálculo de resultados médios, mínimos e máximos de diâmetro, área e razão de Feret para os fragmentos encontrados nas amostras revestidas com DLC.

Na figura 75 são exibidas os diâmetros médio, mínimo e máximo dos fragmentos obtidos das amostras de Ti6Al4V+DLC e Ti6Al4V+SMAT15 min+DLC.

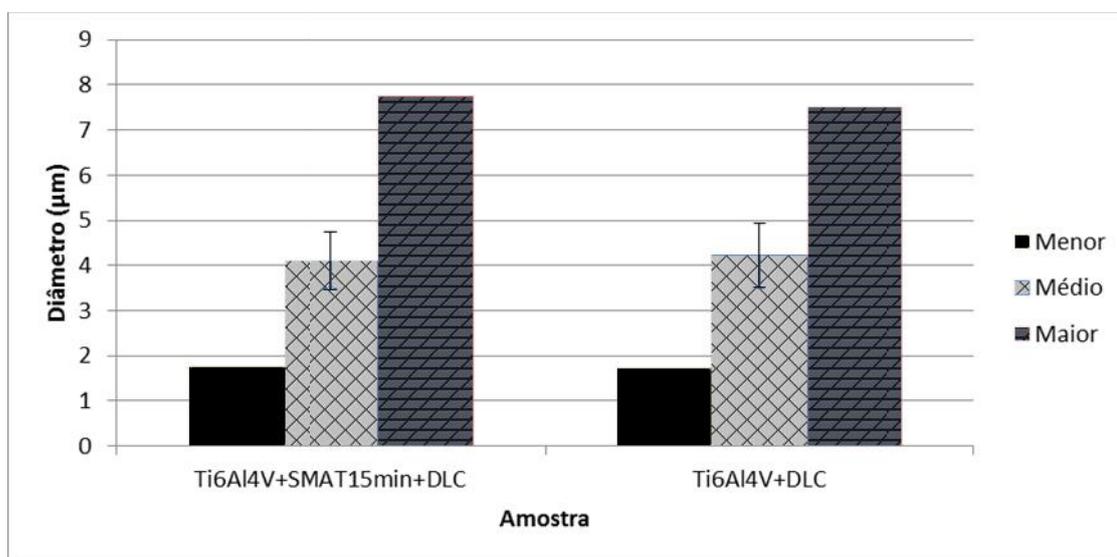


Figura 75: Diâmetro médio, mínimo e máximo dos fragmentos das amostras.

Observa-se que a medida média de diâmetro dos fragmentos das amostras de Ti6Al4V+DLC foi ligeiramente inferior à média dos fragmentos das amostras de Ti6Al4V+SMAT15 min+DLC. Pelos cálculos efetuados esta diferença ficou em 3%.

Na figura 76 são exibidas as áreas média, mínima e máxima dos fragmentos obtidos das amostras de Ti6Al4V+DLC e Ti6Al4V+SMAT15 min+DLC.

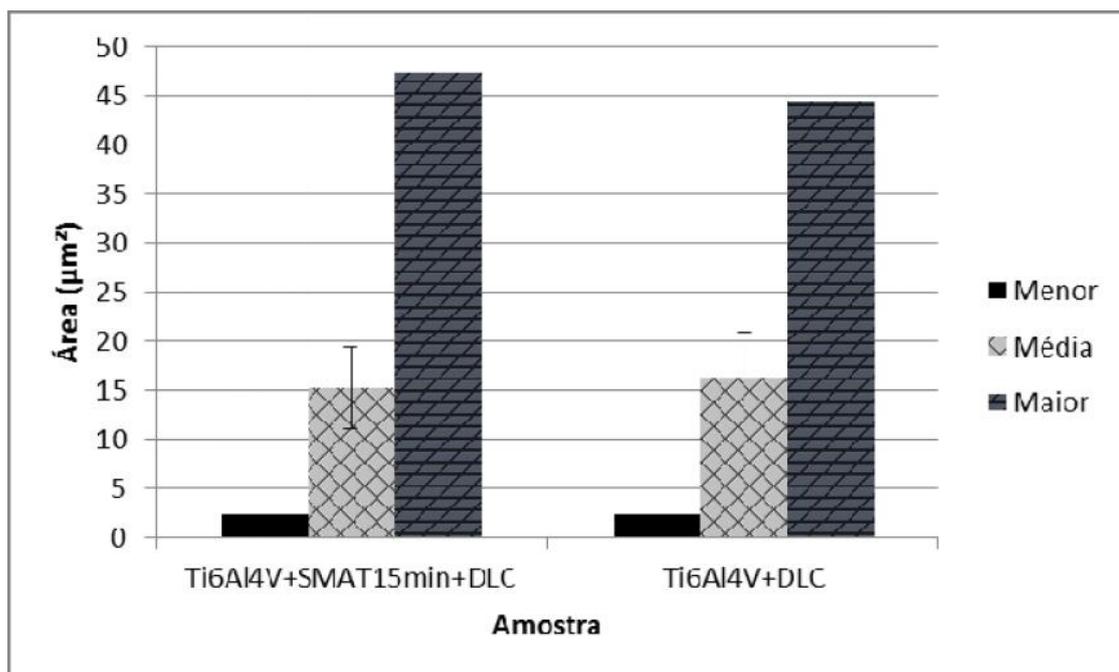


Figura 76: Área média, mínima e máxima das amostras.

Observa-se que a diferença entre as áreas médias dos fragmentos das amostras de Ti6Al4V+DLC e das amostras de Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC é pequena, sendo de aproximadamente 7%.

Na figura 77 é exibida a razão de Feret média, mínima e máxima dos fragmentos obtidos das amostras de Ti6Al4V+DLC e Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC.

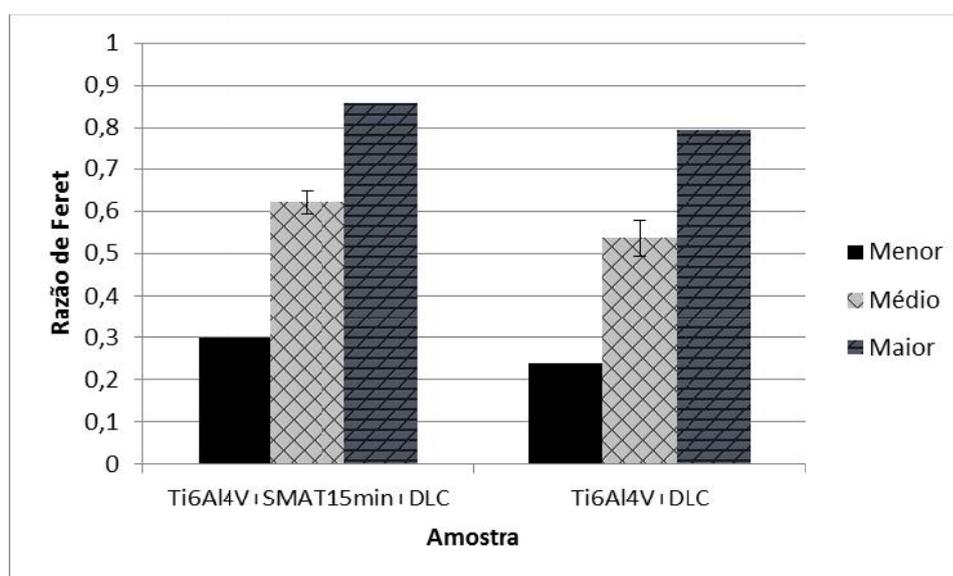


Figura 77: Razão de Feret média, mínima e máxima das amostras.

A presença da nanoestrutura sugere uma tendência a uma maior esfericidade dos fragmentos com base nos resultados mostrados pela razão de Feret.

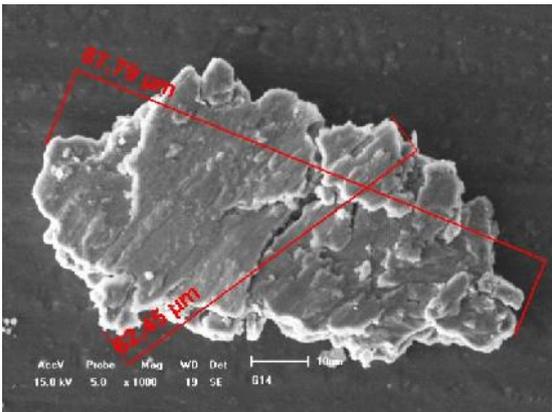
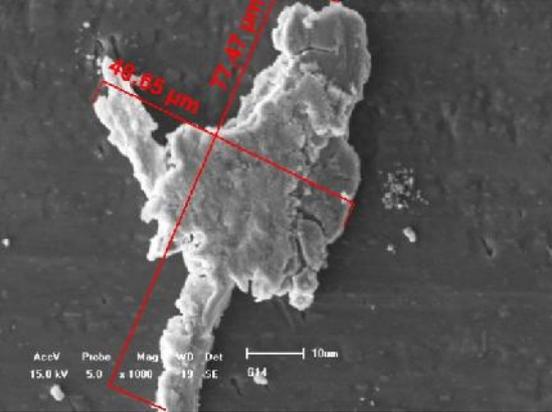
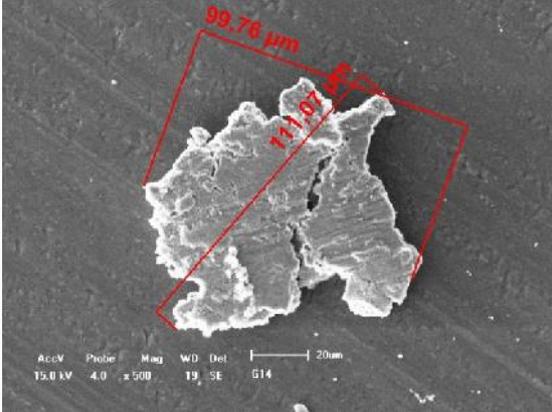
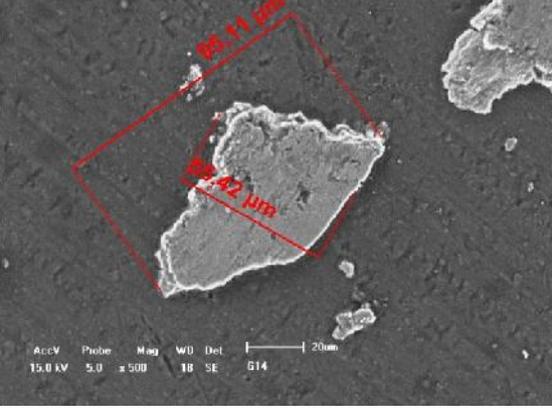
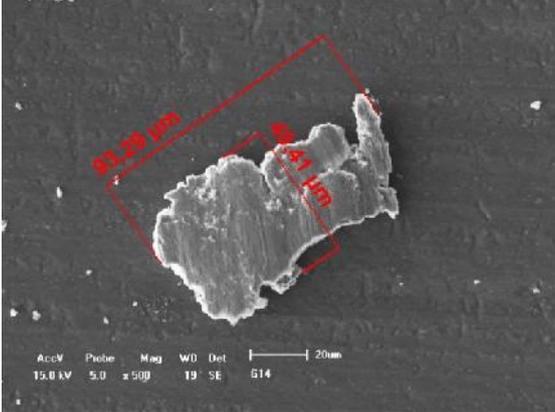
Observa-se que os fragmentos obtidos das amostras de Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC possuem uma razão de Feret mais elevada, aproximadamente em 15%, com um menor desvio padrão no valor médio da razão de Feret calculado.

Os fragmentos foram também categorizados de acordo com a norma técnica ASTM F1877-05 – *Standard Practice for Characterization of Particles*.

A morfologia é caracterizada de maneira subjetiva, pois a norma estabelece apenas categorias para a classificação e apresenta imagens de cada uma das categorias. A legenda abaixo de cada imagem indica a qual categoria da norma ASTM F1877-05 a imagem foi atribuída e a qual imagem da norma ela se assemelha.

Na tabela12 são mostradas as classificações de acordo com a norma ASTM F1877-05 para os fragmentos isolados dos ensaios tribológicos realizados com as amostras de Ti6Al4V+DLC.

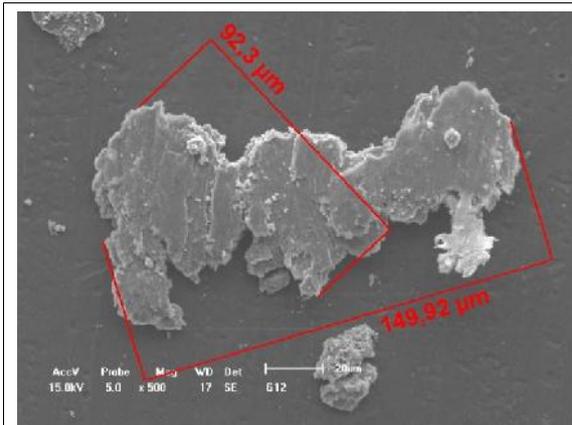
Tabela 12: Categorização de fragmentos para a amostra de Ti6Al4V+DLC.

| | |
|--|---|
|  |  |
| X2.13 – flocos ásperos | X2.13 – flocos ásperos |
|  |  |
| X2.13 – flocos ásperos | X2.8 – granular irregular angularada |
|  | |
| X2.8 – granular irregular angularada | |

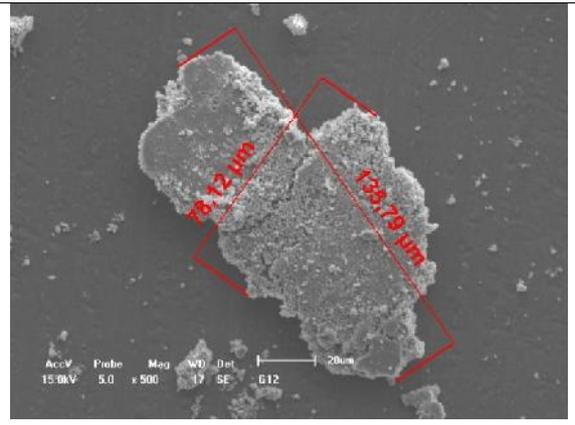
A classificação dos fragmentos obtidos a partir das amostras de Ti6Al4V+SMAT15 min+DLC é mostrada na tabela 13.

Tabela 13: Categorização de fragmentos para a amostra de Ti6Al4V+SMAT+DLC.

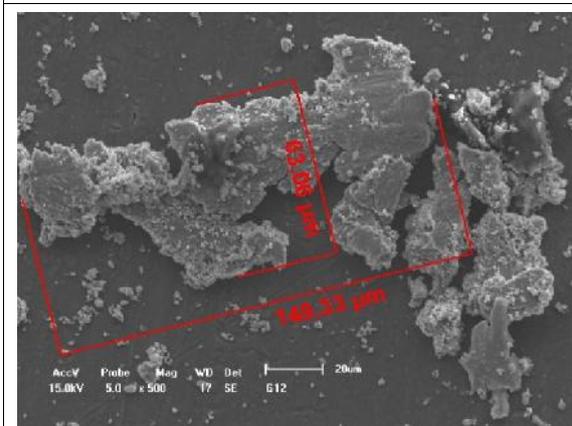
| | |
|------------------------------------|------------------------------------|
| | |
| X2.13 – flocos ásperos | X2.7 – granular irregular porosa |
| | |
| X2.13 – flocos ásperos | X2.8 – granular irregular angulada |
| | |
| X2.8 – granular irregular angulada | X2.7 – granular irregular porosa |



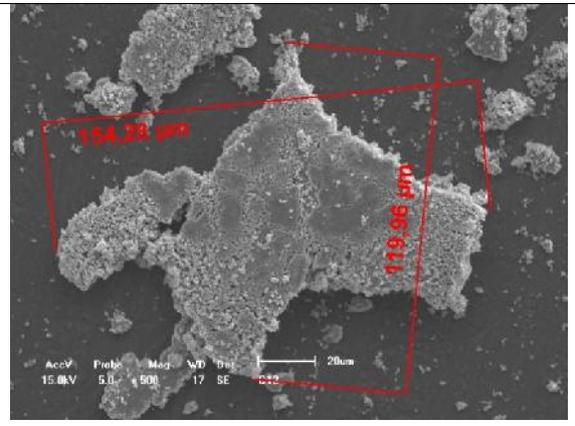
X2.13 – flocos ásperos



X2.7 – granular irregular porosa



X2.13 – flocos ásperos



X2.7 – granular irregular porosa

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho teve por objetivo verificar o comportamento tribológico do titânio liga (Ti6Al4V) tratado com SMAT e posteriormente revestido com DLC.

As amostras foram caracterizadas quanto à sua dureza, rugosidade, módulo de elasticidade, resistência ao desgaste, atrito, caracterização da superfície por espectroscopia Raman, riscamento e adesão do revestimento e caracterização dos fragmentos obtidos. Verificou-se que o tratamento mecânico de SMAT e o revestimento de DLC aumentou a dureza na superfície da amostra, assim como a rugosidade sendo que no último caso, houve um maior incremento. A combinação do tratamento SMAT e revestimento de DLC promoveu a máxima dureza da superfície analisada.

A taxa de desgaste da amostra de referência foi de $437 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N}/\text{m}$, sendo reduzida para $303 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N}/\text{m}$ com a realização do tratamento SMAT. A deposição de um revestimento de DLC diminuiu a taxa de desgaste da amostra de Ti6Al4V para $12 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N}/\text{m}$, e a combinação dos dois tratamentos propostos nesta tese reduziu-a para $5 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N}/\text{m}$. O coeficiente de atrito também diminuiu, tendo o mesmo comportamento da taxa de desgaste. Verificou-se que o tratamento SMAT seguido de revestimento de DLC é eficaz para a melhora da condição tribológica para a aplicação de implantes e próteses.

As trilhas de desgaste observadas por meio de MEV evidenciaram que o desgaste sofrido nas amostras revestidas com DLC foi menor, sendo que o tratamento SMAT prévio proporcionou que o revestimento de DLC apresentasse um melhor comportamento, corroborando os resultados obtidos no ensaio de desgaste.

Pelos testes de riscamento e adesão, verificou-se que a resistência do revestimento de DLC era suficiente para garantir um resultado satisfatório no ensaio de desgaste. Apesar das amostras submetidas a tratamento SMAT necessitarem de uma carga menor para o descolamento do revestimento, as trincas observadas após o teste de adesão qualitativo foram menores.

Após algumas tentativas, foi possível desenvolver um método para obtenção de fragmentos de modo a possibilitar a sua caracterização morfológica posterior com auxílio do MEV. Estes fragmentos tiveram suas dimensões medidas e

sua morfologia categorizada conforme a norma técnica ASTM F1877. Foi possível verificar que o revestimento de DLC produziu fragmentos menos aglomerados que os produzidos pelas amostras de Ti6Al4V e Ti6Al4V + SMAT 15 min.

As amostras de Ti6Al4V produziram uma grande quantidade de fragmentos com geometria irregular alongada e tamanho inferior a 20 μ m. As amostras de Ti6Al4V + SMAT 15min produziram fragmentos de tamanho semelhante à referência, mas com um formato mais arredondado.

Os fragmentos obtidos no ensaio de desgaste nas amostras de Ti6Al4V+DLC puderam ser visualizados de maneira individualizada e a sua dimensão foi maior que as dos fragmentos não revestidos por DLC. Este tamanho não é crítico para estímulo de resposta imunológica.

Os fragmentos visualizados nas amostras de Ti6Al4V + SMAT 15 min + DLC possuem tamanho inferior aos obtidos no Ti6Al4V+DLC, aparentemente produzidos pela agregação de diversos fragmentos menores.

A razão de Feret média dos fragmentos da amostra de Ti6Al4V+DLC era de aproximadamente 0,53; com o tratamento SMAT anterior, esta razão subiu para aproximadamente 0,61, indicando que os fragmentos são mais arredondados, o que é também desejável em aplicações médicas.

Desta forma, pode-se dizer que o trabalho apresenta como principal inovação o uso de tratamento SMAT com posterior revestimento de DLC em amostras de Ti6Al4V. A combinação destes dois tratamentos resultou na resposta tribológica do conjunto Ti6Al4V + SMAT + DLC, sugerindo que seu desempenho é superior em aplicações onde o menor desgaste da superfície tratada seja desejado, como em aplicações biomédicas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, são apresentadas as seguintes sugestões que poderão auxiliar em uma melhor compreensão das propriedades tribológicas obtidas na liga de titânio Ti6Al4V após o tratamento SMAT e revestimento DLC.

- verificar o impacto de diferentes tempos de tratamento SMAT na adesão do filme de DLC;
- verificar a aderência de filmes de DLC depositados por métodos diversos ao já estudado sobre o titânio liga Ti6Al4V submetido a tratamento SMAT prévio;
- verificar o comportamento *in vitro* dos grupos estudados quando inseridos em solução biológica, para verificar a sua biocompatibilidade;
- verificar o comportamento *in vivo* dos fragmentos obtidos, analisando a ocorrência de migração para órgãos vitais como pulmões, fígado e rins.

REFERÊNCIAS

ARIFVIANTO, B., MAHARDIKA, M., DEWO, P., ISWANTO, P.T., SALIM, U.A. **Effect of surface mechanical attrition treatment (SMAT) on microhardness surface roughness and wettability of AISI 316L**. *Materials Chemistry and Physics*. 125. p.418-426, 2011.

ARIFVIANTO, B.; MAHARDIKA, M. **Effects of surface mechanical attrition treatment (SMAT) on a rough surface of AISI 316L stainless steel**. *Applied Surface Science*. 258. p. 4538-4543, 2012.

ARSLAN, E.; TOTIK, Y. e EFEOGLU, I. The investigation of the tribocorrosion properties of DLC coatings deposited on Ti6Al4V alloys by CFUBMS. *Progress in Organic Coatings*, v. 74, p. 768-771. 2012.

ASKELAND, D.R. *The Science and Engineering of Materials*. PWS Engineer. P.510-550. Boston, 1994.

BARRIL, S., MISCHLER, S. e LANDOLT, D. Influence of fretting regimes on the tribocorrosion behavior of Ti6Al4V in 0,9 wt% sodium chloride solution. *Wear*, 256, p. 963-972, 2004.

BAYER, R. *Wear Testing*. ASM International. v.01, 1985.

BERNARD, L.; HOFFMEYER, P.; ASSAL, M.; VAUDAUX, P.; SCHRENZEL, J.; LEW, D. Trends in the treatment of orthopaedic prosthetic infections. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, v. 53, p. 127-129, 2004.

BHUSHAN, B. Chemical, Mechanical and Tribological Characterization of Ultra-Thin and Hard Amorphous Carbon Coatings as Thin as 3.5 nm: Recent Developments. *Diamond and Related Materials*, v.8.p. 1985-2015, 1999.

BHUSHAN, B. GUPTA, B.K. Polishing of diamond films. *Diamond Films Technology*.v.4. p. 71-97, 1994.

BILLI, F., BENYA, P., KAVANAUGH, A., ADAMS, J., MCKELLOP, H., EBRAMZADEH, E. An accurate and extremely sensitive method to separate, display, and characterize wear debris. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, v. 470. p. 339-350. 2012.

BILLI, F., BENYA, P., EBRAMZADEH, E., CAMPBELL, P., CHAN, F., MCKELLOP, H. Metal wear particles: what we know, what we do not know, and why. *The International Society for the Advancement of Spine Surgery Journal*, p. 133-142, 2009.

BLACK, J.; HASTINGS, G. *Handbook of Biomaterial Properties*. Springer Nova York. 616 páginas. 1a edição, 1998.

BRUNETTE, D.M. TENGVALL, P., TEXTOR, M., THOMSEN, P. Titanium in Medicine. Editora Springer, Nova York, 1019 paginas, 2001.

CANALE, S.T. Campbells Operative Orthopaedics v.4, 2002.

CAPOTE, G. R., BONETI, L. F, SANTOS, L. V., MELO, L. L., CORAT, E.J., LEITE, N. F., TRAVA-AIROLDI, V. J. Influência da intercamada de silício amorfo na tensão total e na aderência de filmes de DLC em substratos de Ti6Al4V. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 25, n. 1, p; 5-10, 2006.

CHAI, F., MATHIS, N., BLANCHEMAIN, N., MEUNIER, C., HILDEBRAND, H.F.

Osteoblast interaction with DLC-coated Si substrates. Acta Biomaterialia.4. p.1369-1381, 2008.

CHANG, B.S., BROWM, P.R., SIEBER, A., VALDEVIT, A., TATENO, K. KOSTUIK, J.P. Evaluation of the biological response of wear debris. The Spine Journal. 4. p.239-244, 2004.

CHARITIDIS, C. A. Nanomechanical and nanotribological properties of carbon-based thin films: a review. International journal of Refractory Metals and Hard Materials, 28, p. 51-70, 2010.

COLLINGS, E.W.; WELSCH, G. Materials Properties Handbook: Titanium Alloys. ASM International 1169 pages 1a ed. Nova York 1994.

DIVYA RANI, V.V., VINOTH, K.L., ANITHA, V.C., MANZOOR, K., DEPTHY, M., SHANTIKUMAR, V.N. Osteointegration of titanium implant is sensitive to specific nanostructure morphology. Acta Biomaterialia.v. 8. p. 1976-1989, 2012.

DONACHIE, M. J. Titanium: A Technical Guide. ASM Internacional, p. 381 2a edição, 2000.

DONNET, C.;ERDEMIR, A. Historical developments and new trends in tribological and solid lubricant coatings. Surface and Coatings Technology.v.180–181. p. 76-84. 2004.

DORNER, A., SCHÜRER, C., REISEL, G., IRMER, G., SEIDEL, O., MÜLLER, E. Diamond-like carbon-coated Ti6Al4V: influence of the coating thickness on the structure and the abrasive wear resistance. Wear. 249. p.489-497, 2001.

DOWSON, D. Friction and wear of medical implants and prosthetic devices. In: BLAU, P.J., ASM HANDBOOK., Volume 18: Friction, Lubrication and Wear Technology. ASM International: 1998.

DU, H., WEI, Y., LIN. W., HOU, L., LIU, Z., NA, Y., YANG, W. One way of surface alloying treatment on iron surface based on surface mechanical attrition treatment and heat treatment. Applied Surface Science. 255. p. 8660-8666, 2009.

ERDEMIR, A. Rolling-contact fatigue and wear resistance of hard coatings on bearing-steel substrate. Surface Coatings and Technology.v.54. p.787-825. 1992.

ERDEMIR, A.; DONNET, C. Tribology of Diamond-like carbon films: recent progress and future prospects. Journal of Physics. 39. p.R311-R327, 2006.

EVERITT, N.M. DING, J., BANDAK, G., SHIPWAY, P.H., LEEN, S.B., WILLIAMS, E.J. Characterization of fretting-induced wear debris for Ti-6Al-4V. Wear. 267. P.283-291, 2009.

EYRE, T.S. The mechanisms of wear. Tribology International. p.91-96, 1978.

FIRKINS, P., HAILEY, J.L., FISHER, J., LETTINGTON, A.H., BUTTER, R. Wear of ultra-high molecular weight polyethylene against damaged and undamaged stainless steel and diamond-like carbon-coated counterfaces. Journal of Materials Science: Materials in Medicine. v. 10. p. 597. 1998.

FISCHER-CRIPPS, A. C.; Nanoindentation. New York: Springer-Verlag, 2004.

FOJT, J. Ti-6Al-4V alloy surface modification for medical applications. Applied Surface Science. 262. p.163-167. 2012.

FRANZ, S., RAMMELT, S., SCHARNWEBER, D., SIMON, J.C. Immune responses to implants - a review of the implications for the design of immunomodulatory biomaterials. Biomaterials. 32. p. 6692 – 6709, 2011.

FU, T., ZHOU, Z.F., ZHOU, Y.M., ZHU, X.;D., ZENG, C.P., WANG, K.Y., LU, J. Mechanical properties of DLC coating sputter deposited on surface nanocrystallized 304 stainless steel. Surface and Coatings Technology. v. 207. p. 555–564, 2012.

FUREY, M. J. Joint Lubrication. The Biomedical Engineering Handbook. V. 21, p. 21-26, 2000.

GATES, J.D. Two-body and three-body abrasion: A critical discussion. Wear, v.214 1. p. 139-146, 1998.

GEETHA, M., SINGH, A.K., MURALEEDHARAN, K., GOGIA, A.K., ASOKAMANI, R. Effect of thermo mechanical processing on microstructure of a Ti-13Nb-13Zr alloy. Journal of Alloys and Compounds, v. 329, p. 264-271, 2001.

GILMORE, R.; HAUERT, R. Control of tribological moisture sensitivity of diamond-like carbon films by alloying with F, Ti or Si. Thin Solid Films. v. 398. p.199-204. 2001.

GOODMAN, S.B. Wear particles periprosthetic osteolysis and immune system. Biomaterials. V.28, Issue 34, December 2007, Pages: 5044 – 5048.

GUO, F. A., ZHU, K.Y., TRANNOY, N., LU, J. Examination of thermal properties by scanning thermal microscopy in ultrafine-grained pure titanium surface layer produced by surface mechanical attrition treatment. Thermochimica Acta. 419.p. 239–246, 2004.

HALLAB, N.J.; JACOBS, J.J. Biologic effects of implant debris. Bull NYU HospJt Dis. v. 67. p. 182-8, 2009.

HAUERT, R. A review of modified DLC coatings for biological applications. Diamond and Related Materials. v. 12. p. 583–589, 2003.

HEIMBERG, J.A., WAHL, K.J., SINGER, I.L., ERDEMIR, A. Superlow friction behavior of diamond-like carbon coatings: Time and speed effects. v. 78, p. 2449-2451, 2001.

HOLMBERG, K., RONKAINEN, H., LAUKKANEN, A., WALLIN, K. Friction and wear of coated surfaces – scales, modeling and simulation of tribomechanisms. Surface and Coating Technology. 202. p.1034-1049, 2007.

HOLZAPFEL, B.M., REICHERT, J.C., SCHANTZ, J.T., GBURECK, U., RACKWITZ, L., NÖTH, U., JAKOB, F., RIDERT, M., GROLL, J., HUTMACHER, D.W. How smart do biomaterials need to be? A translational science and clinical point of view. Advanced Drug Delivery Reviews, Article in Press, Corrected Proof, 20 July 2012.

HOSEINI, M., JEDENMALM, A., BOLDIZAR, A. Tribological investigation of coatings for artificial joints. Wear. n. 264, p.958-966, 2008.

HUANG, L.; LU, J.; TROYON, M. Nanomechanical properties of nanostructured titanium prepared by SMAT. Surface and Coatings Technology. 201. p.208-213, 2006.

HUTCHINGS, I.M., Tribology: Friction and wear of engineering materials. CRC Press Inc, USA. p.260-273. 1992.

INGHAM, E.; FISHER, J. Biological reactions to wear debris in total joint replacement. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part H: Journal of Engineering in Medicine. V.214. p. 21-37, 2000.

IRMER, G.; DORNER-REISEL, A. Micro-Raman Studies on DLC coatings. Advanced Engineering Materials. v.7. p.694-705, 2005.

JOSKA, L., FOJT, J., MESTEK, O., CVRCEK, L., BREZINA, V. The effect of a DLC coating adhesion layer on the corrosion behavior of titanium and the Ti6Al4V alloy for dental implants. Surface and Coatings Technology. 206. p. 4899–4906, 2012.

KIM, D. H., KIM, H., LEE, K., WHANG, C., LEE, I. Characterization of diamond-like carbon films deposited on commercially pure Ti and Ti-6Al-4V. Materials Science and Engineering. C22. p.9-14, 2002.

KIM, D.W.; KIM, K.W. Effects of sliding velocity and normal load on friction and wear characteristics of multi-layered diamond-like carbon (DLC) coating prepared by reactive sputtering. Wear. 297. p.722-730. 2013.

KOBAYASHI, S., EFTEKHAR, N.S., TERAYAMA, K., IORIO, R. Risk factors affecting radiological failure of the socket in primary Charnley low friction arthroplasty. A 10- to 20-year followup study. Clinical Orthopaedics and Related Research. v.84. p. 306-335, 1994.

KOWANDY, C., MAZOUZ, H., RICHARD, C. Isolation and analysis of articular joints wear debris generated in vitro. Wear, n. 261, p. 966-970, 2006.

KUMAR, S. A., RAMAN, S. G.S.; NARAYANAN, T.S.N.S. Effect of surface mechanical attrition treatment on fatigue lives of alloy 718. Transaction of the Indian Institute of Metals. V. 65. P. 473-477, 2012.

KUMAR, S.A., RAMAN, S.G.S., SANKARA, T.S.N., NARAYANAN, R.G. Influence of counterbody material on fretting wear behavior of surface mechanical attrition treated Ti-6Al-4V. Tribology International.v.57. p. 107-114, 2013.

LALEH, M., KARGAR, F. Formation of high bioactive nanoporous titanium film by hybrid surface mechanical attrition treatment. Materials Letters. 65. p. 2295-2298, 2011.

LAMBRECHTS, P. *et al.* How to simulate wear? Overview of existing methods. Dental Materials. 22. p.693-701, 2006.

LENG, Y.X. Mechanical properties and platelet adhesion behavior of diamond-like carbon films synthesized by pulsed vacuum arc plasma deposition. Surface Science. v. 531. p. 177–184, 2003.

LI, J., SUN, M., MA, X., TANG, G. Structure and tribological performance of modified layer on Ti6Al4V alloy by plasma-based ion implantation with oxygen. Wear, v. 261. p. 1247-1252. 2006.

LIU, X.; CHU, P.K., DING, C. Surface babo-functionalization of biomaterials. Materials Science and Engineering. R70. p. 275-302, 2010.

LIU, Y.; ERDEMIR, A.; MELETIS, E.I. A study of the wear mechanism of Diamond-like carbon films. Surface and Coatings Technology. 82. p.48-56, 1996.

LOVE, C. A., COOK, R.B., HARVEY, T.J., DEARNLEY, P.A., WOOD, R.J.K. Diamond like carbon coatings for potential application in biological implants – a review. Tribology International. Article in Press. 2012.

LU, J., CHAN, H.L., CHENB, A.Y., KOUB, H.N. Mechanics of High Strength and High Ductility Materials. Procedia Engineering. 10. p.2202-2207, 2011.

LU, K., LU, J. Nanostructured surface layer on metallic materials induced by Surface mechanical attrition treatment. Materials Science and Engineering. A375-377. p.38-45, 2004.

MA, W.J., RUYS, A.J., MASON, R.S., BENDAVID, A., LIU, Z., IONESCU, M., ZREIGAT, H. DLC coatings: Effects of physical and chemical properties on biological response. Biomaterials. 28. p.1620-1628, 2007.

MÄNDL, S., THOEWARTH, G., SCHRECK, M., STRITZKER, B., RAUSCHENBACH, R. Raman study of titanium oxide layers produced with plasma immersion ion implantation. Surface and Coatings Technology. v. 125, p. 84-88. 2000.

MANHABOSCO, T.M., MARTINS, L.A.M., TAMBORIM, S.M., ILHA, M., VIEIRA, M.Q., GUMA, F.C.R., MÜLLER, I.L. Cell response and corrosion behavior of electrodeposited Diamond-like carbon films on nanostructured titanium. Corrosion Science. 66. p.169-176. 2013.

MARTINI, D., FINI, M., FRANCHI, M., PASQUALE, V.D., BACCHELLI, B., GAMBERINI, M., TINTI, A., TADDEI, P., GIAVARESI, G., OTTANI, V., RASPANTI, M., GUIZZARDI, S., RUGGERI, A. Detachment of titanium and fluorohydroxyapatite particles in unloaded endosseous implants. Biomaterials. 24. p. 1309–1316, 2003.

MAY-LISOWSKI, T.L.; KING, P.M. Effect of wearing a static wrist orthosis on shoulder movement during feeding. American Journal Occupational Therapy. 62(4)p. 438-45, 2008.

NIBENNANOUNE, Z., GEORGE, D., ANTONI, F., AHZI, S., RUCH, D., GRACIO, J., REMOND, Y. Improving diamond coating on Ti6Al4V substrate using a diamond like carbon interlayer: Raman residual stress evaluation and AFM analyses. Diamond and Related Materials.v.22. p.105-112, 2012.

NIINOMI, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. Materials Science and Engineering A, v. 243, p.231-236, 1998.

ÖSTERLE, W., KLAFFKE, D., GRIEPENTROG, M., GROSS, U., KRANZ, I., KNABE, I., KNABE, C. Potential of wear resistant coatings on Ti-6Al-4V for artificial hip joint bearing surfaces. Wear. v. 264. p.505-517. 2008.

OUYANG, J.H., SASAKI, S., MURAKAMI, T., ZHOU, Y., ZHANG, J. Mechanical and unlubricated tribological properties of titanium-containing diamond-like carbon coatings. Wear. 266. p.96-102, 2009.

PASTEWKA, L.; MOSER, S.; MOSELER, M. Atomistic Insights into the Running-in, Lubrication, and Failure of Hydrogenated Diamond-Like Carbon Coatings. Tribology Letters. 39. p.49-61, 2010.

PETIT, J., WALTZ, L., MONTAY, G., RETRAINT, D., ROOS, A., FRANCOIS, M. Multilayer modeling of stainless steel with a nanocrystallised superficial layer. Materials Science and Engineering A. 536.p.124-128. 2012.

PODSIADLO, P.; STACHOWIAK, G.W. Development of advanced quantitative methods for wear particle characterization and classification to aid tribological system diagnostics. Tribology International. 38. p.887-897, 2005.

RATNER, S. SHERROD, W.S.; LICHLYTER, D. Microtube retraction into the uropod and its role in T cell polarization and motility. Journal of Immunology. v. 159. p. 1063-1067. 1997.

REN, P.G., IRANI, A., HUANG, Z., MA T., BISWAL, S., GOODMAN, S.B. Continuous infusion of UHMWPE particles induces increased bonemacrophages and osteolysis. Clinical Orthopedics Related Research. v.469. p.113-122, 2011.

REUTER, S., WEBKAMP, B., BÜSCHER, R., FISHER, A., BARDEN, B., LÖER, F., BUCK, V. Correlation of structural properties of commercial DLC coatings to their tribological performance in biomedical applications. Wear, 261, p. 419-425, 2006.

RÉVÉSZ, A.; TAKACS, L. Coating metals by surface mechanical attrition treatment. Journal of Alloys and Compounds. 444. p. 111-114, 2007.

ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. Materials Science and Engineering. v.37. p.129-281. 2002.

ROCHA, S.S., ADABO, G.L., HENRIQUES, G.E.P., NOBILO, M.A.A. Vickers hardness of cast commercially pure titanium and Ti-6Al 4V alloy submitted to heat treatments. Brazilian Dental Journal. v.17. n.2. p.126-129. 2006.

ROLAND, T., RETRAINT, D., LU, K., LU, J. Enhanced mechanical behavior of a nanocrystallised stainless steel and its thermal stability. Materials Science and Engineering. A 445-446. p. 281-288, 2007.

ROLAND, T., RETRAINT, D., LU, K., LU, J. Fatigue life improvement through surface nanostructuring of stainless steel by means of surface mechanical attrition treatment. Scripta Materialia. 54. p. 1949-1954, 2006.

SAHA, R.; NIX, W. D.; Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation. Acta Materialia, v. 50, p. 23-38, 2002.

SAN, Y., DU, H., WEI, Y., WANG, N., HOU, L., LIN, W. Interfacial structure and mechanical properties of surface iron-nickel alloying layer in pure iron fabricated by surface mechanical attrition alloy treatment. Materials and Design. v. 46. p.627-633, 2013.

SARGEANT, A.; GOSWAMI, T. Hip implants: Paper V. Physiological effects. Materials and Design. 27. p.287-307, 2006.

SCHULTRICH, B. Elastic-modulus as a measure of diamond likeness and hardness of amorphous-carbon films. Diamond and Related Materials. v.5. p.914-918, 1996.

SCHWARTSMANN, C.R., BOSCHIN, L.C., GONCALVES, R.Z., YÉPEZ, A.K., SPINELLI, L.F. Novas superfícies em artroplastia total do quadril. Revista Brasileira de Ortopedia. 47. p. 154-159. 2012

SHEEJA, D.; TAY, B.K.; NUNG, L.N. Feasibility of diamond-like carbon coatings for orthopaedic applications. Diamond and Related Materials. 13. p.184-190, 2004.

SONNTAG, R.; REINDERS, J.; KRETZER, J.P. What's next? Alternative materials for articulation in total joint replacement. Acta Biomaterialia, Article in press. 2012.

SPRECHER, C.M., KUNZE, J., BURIAN, B., LILLINGER, N., JACOBS, J.J., SCHENEIDER, E., WIMMER, M.A. A Methodology to Fabricate Titanium and Stainless Steel Wear Debris for Experimental Use: A Comparison of Size, Shape, and Chemistry. Journal of ASTM International. 7. p.281-287, 2005.

STACHOWIAK, G.W.; BATCHELOR, A.W.; STACHOWIAK, G.B. *Experimental Methods in Tribology*. San Francisco: Elsevier, 2004, p. 2-77. ISBN-0444-51589-5.

SUN, Y. sliding wear behavior of surface mechanical attrition treated AISI 304 stainless steel. *Tribology International*, v. 57, p. 67-75, 2013.

Technical Datasheet. Carpenter. Titanium alloy Ti6Al4V. Disponível em www.veridiam.com/pdf/DataSheetTitaniumAlloy.pdf. Acesso em: 29 de agosto de 2012.

TEOH, S.H. Fatigue of biomaterials: a review. *International Journal of Fatigue*. 22. p.825-837, 2000.

THOMSON, L.A.; LAW, F.C.; RUSHTON, N. Biocompatibility of diamond-like carbon coating. *Biomaterials*. 12. p.37-40, 1991.

TSAI, P.C. The effects of disposition parameters on the structure and properties of titanium-containing DLC films synthesized by cathodic arc plasma evaporation. *Surface and Coatings Technology*. 202. p.5350-5355, 2008.

TSUI, T. Y.; PHARR, G. M.; Substrate Effects on Nanoindentation Mechanical Property Measurements of Soft Films on Hard Substrates. *Journal of Materials Research*, v. 14, p. 292-301, 1999.

VERSPUI, M.A., WITH, G., VARST, P.G., BUJIJS, M. Bed thickness and particle size distribution in three-body abrasion. *Wear*. v.188, p.102-107. 1995.

VLADIMIROV, A.B., TRAKHTENBERG, I.S., RUBSTEIN, A.P., PLOTNIKOV, S.A., BAKUNIN, O.M., KORSHUNOV, L.G., KORSHUNOV, L.G., KUZMINA, E.V. The effect of substrate and DLC morphology on the tribological properties coating. *Diamond and Related Materials*.v.9. p.838-842, 2000.

WEI, Y.H., LIU, B., HOU, L., XU, B., LIU, G. Characterization and properties of nanocrystalline surface layer in Mg alloy induced by surface mechanical attrition treatment. *Journal of Alloys and Compounds*. 452. p.336-342, 2008.

WEN, J.F., GU, J.F., LIU, G., WANG, Z.B., LU, J. Surface Evolution of a Gradient Structured Ti in Hydrogen Peroxide Solution. *Applied Surface Science*.254.p.2905–2910, 2008.

WEN, M., CIZEK, P., WEN, C., HODGSON, P., LI, Y. Microstructural characteristics of a nanoeutectic Ag-Cu alloy processed by surface mechanical attrition treatment. *Scripta Materialia*. Article in press. 2012.

WILCHES, L.V.; URIBE, J.A.; TORO, A. Wear of materials used for artificial joints in total hip replacements. *Wear*. 265. p.143-149, 2008.

WILLIAMS, D.F. On the mechanisms of biocompatibility. *Biomaterials*. 29. p. 2941-2953, 2008.

WINDLER, M. KLABUNDE, R. Titanium for hip and knee prostheses. In: BRUNETTE, D.M. *et al.*, Titanium in Medicine. New York: Springer, 2001. p. 703-745.

WOOD, D.J. The Characterization of Particulate Debris Obtained from Failed Orthopedic Implants. Research Report. Requirements for Materials Engineering. Spring. 1993

WRIGHT, T.M.; GOODMAN, S;B; Implant Wear in Total Joint Replacement: Clinical and Biological Issues, Material and Design Considerations. American Academy of Orthopaedic Surgeons, 2002.

WU, W.J.; PAI, T.M.; HON, M.H. Wear behavior of silicon-containing diamond-like carbon coatings. Diamond and Related Materials. 7. p.1478-1484, 1998.

YANG, X.F.; LU, J. A new way to synthesize carbon nanofiber film on bulk titanium via hybrid surface mechanical attrition treatment. Applied Surface Science. V. 264. p.191-196, 2013.

YELDOSE, B.C.; RAMAMMOORTHY, B. Characterization of DC magnetron sputtered diamond-like carbon (DLC) nano coating. International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 38. p.705-717, 2008.

ZHANG, C.Z., TANG, Y., LI, Y.S., UANG, Q. Adhesion enhancement of diamond-like carbon thin films on Ti alloys by incorporation of nanodiamond particles. Thin Solid Films. Article in press. 2012.

ZHANG, H.W., HEI, Z.K., LIU, G., LU, J., LU, K. Formation of nanostructured surface layer on AISI 304 stainless steel by means of surface mechanical attrition treatment. Acta Materialia. 51. p.1871-1881, 2003.

ZHANG, Y.S., HAN, Z., WANG, K., LU, J. Friction and wear behaviors of nanocrystalline surface layer of pure copper. Wear. 260. p.942-948, 2006.

ZHU, K.Y., VASSEL, A., BRISSET, F., LU, K., LU, J. Nanostructure formation mechanism of -titanium using SMAT. Acta Materialia. 52. p.4101-4110, 2004.

ZHU, M.H., CAI, Z.B., LI, W., YU, H.Y., ZHOU, Z.R. Fretting in prosthetic devices related to human body. Tribology International. 42. p.1360-1364, 2009.

ZUM GAHR, K.H., Microstructure and wear of materials. Tribology Series. v.10. Elsevier Science Publishers. p. 547-560, 1987.