

GELSON BISCAIA DE SOUZA

**CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS, QUÍMICAS
E DE BIOATIVIDADE DE SUPERFÍCIES DE TITÂNIO
MODIFICADAS PARA APLICAÇÃO BIOMÉDICA**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE, Setor de Tecnologia e Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Maurício Lepienski
Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Eugênio Foerster

CURITIBA
2010

B621c Souza, Gelson Biscaia de

Caracterizações físicas, químicas e de bioatividade de superfícies de Titânio modificadas para aplicação biomédica / Gelson Biscaia de Souza. - Curitiba, 2010.

229 f.: il.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Paraná. Setor de Tecnologia e Setor de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Maurício Lepiensi. -- Co-orientador. Prof. Dr. Carlos Eugênio Foerster.

Bibliografia: p. 217-229.

1. Titânio - biomedicina . 2. Óssea integração. 3. Implantodontia. 4. Implante ortopédico. 5. Implante dentário. I. Universidade Federal do Paraná. II. Lepiensi, Carlos Maurício. III. Foerster, Carlos Eugênio. IV. Título.

CDD 673.7322



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais
Setor de Tecnologia

RELATÓRIO DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

Aos trinta dias do mês de julho de 2010, na sala PE-03 - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pela Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais a Banca Examinadora para a quadragésima defesa de tese de doutorado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia, foi constituída pelos professores doutores: Prof. Dr. Carlos Maurício Lepienski (UFPR), Prof. Dr. Paulo César Soares Junior (PUC-PR), Antonio Carlos Bento (UEM), Kleber Daum Machado (UFPR) e Neide Kazue Kuromoto (UFPR). Às 9:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidato **GELSON BISCAIA DE SOUZA** a fazer a apresentação da tese de doutorado intitulada “**CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS, QUÍMICAS E DE BIOATIVIDADE DE SUPERFÍCIES DE TITÂNIO MODIFICADAS PARA APLICAÇÃO BIOMÉDICA**”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 62 e 63 da resolução 62/03 de 22.07.2003).

Curitiba, 30 de julho de 2010.

Prof. Dr. Carlos Maurício Lepienski
Orientador

Prof. Dr. Paulo César Soares Junior
Examinador

Prof. Dr. Antonio Carlos Bento
Examinador

Prof. Dr. Kleber Daum Machado
Examinador

Prof. Dr. Neide Kazue Kuromoto
Examinador

*Para meus pais,
Ari e Maria Cândida,*

E para Sandra.

Agradecimentos aos colaboradores do trabalho

- Ao **Prof. Dr. Carlos M. Lepiensi**, pela orientação deste trabalho de doutorado;
- Ao **Prof. Dr. Carlos E. Foerster**, pela idealização do projeto e pela co-orientação;
- À **Profa. Dra. Neide K. Kuromoto**, por contribuir na elaboração do projeto, nas discussões dos resultados em todas as fases do trabalho e nas decisões sobre o direcionamento da pesquisa;
- Ao **Prof. Dr. Alexandre Mikowski**, por contribuir nas discussões sobre as metodologias especiais para a caracterização mecânica de superfícies;
- Ao acadêmico de física **Gabriel Goetten de Lima**, pelo auxílio no desenvolvimento de atividades experimentais; foi dele a iniciativa de se empregar eletrólitos a base de Ca e P na produção dos filmes, o que enriqueceu os resultados deste trabalho;
- Ao **Prof. Dr. Paulo Soares**, pelas imagens de SEM na fase inicial do projeto, por contribuir nas discussões dos resultados, e por disponibilizar a estrutura laboratorial do LaCEM/PUC-PR para a oxidação anódica e os ensaios de bioatividade;
- Ao **Prof. Dr. Silvio Rutz**, pela preparação das amostras por implantação iônica de baixas energias, na fase inicial do projeto (Lab. Materiais, DEFIS/UEPG);
- Ao físico **Eduardo Szesz**, por acompanhar os ensaios de bioatividade, na fase inicial do projeto;
- Ao **Prof. Dr. Haroldo Ponte** e **Profa. Dra. Cláudia E. B. Marino**, pela utilização da estrutura do Laboratório de Materiais Biocompatíveis – LAMABIO/UFPR;
- Ao **Prof. Dr. Vitoldo Swinka Filho**, por disponibilizar a estrutura (LACTEC) para a preparação de amostras por oxidação anódica;
- Ao **Prof. Dr. Carlos Siqueira**, pela utilização do tribômetro (laboratório TriboR/UFPR);
- Ao **Prof. Dr. Ivo Hümmelgen**, pela utilização do perfilômetro (Lab. Dispositivos Optoeletr./UFPR);
- Ao **Prof. Dr. José Ricardo Galvão** e **Prof. Dr. Moni Behar**, pelas medidas de NRA (UFRGS);
- Ao **Prof. Dr. Wido Schreiner**, pelas medidas de XPS (Lab. Superf. e Interfaces/UFPR);
- Aos Professores **Haroldo Ponte** e **Lucimara Roman** (banca do projeto), **Dante Mosca** e **Paulo C. Camargo** (banca da qualificação), e **Antônio C. Bento**, **Paulo Soares**, **Kleber D. Machado** e **Neide Kuromoto** (banca da tese), pelas valiosas sugestões ao trabalho;
- À designer **Sandra Nadal**, minha esposa, por expressar seu talento nas ilustrações gráficas desta tese;
- Aos queridos primos e amigos **Reginaldo** e **Cristiane Bonin**, por me receberem em sua casa durante os meus primeiros meses em Curitiba;
- Aos **diretores e colaboradores do Centro de Microscopia Eletrônica/UFPR**, pela disponibilização dos equipamentos de SEM/EDS e por viabilizar o curso teórico/prático para operação do microscópio eletrônico.
- À **Universidade Estadual de Maringá**, pela liberação de minhas atividades docentes no período do doutorado.

O Universo poderia facilmente ter permanecido sem vida e simples – apenas física e química, apenas o pó disperso da explosão cósmica que originou o tempo e o espaço. O fato de isso não ter ocorrido – o fato de a vida ter evoluído a partir de quase nada, cerca de 10 bilhões de anos depois de o Universo ter evoluído a partir de quase nada – é tão espantoso que eu seria louco se tentasse fazer-lhe justiça pondo-o em palavras. E nem mesmo isso é o fim da questão. Não só a evolução aconteceu, mas acabou conduzindo a seres capazes de compreender o processo, e até de compreender o processo pelo qual o compreendem.

Richard Dawkins,
em *The ancestor's tale* (2004).

*That it will never come again/
Is what makes life so sweet.
Believing what we don't believe/
Does not exhilarate.*

Emily Dickinson (1830-86)

Sumário

<i>Lista de símbolos e abreviações</i>	vii
<i>Resumo</i>	x
<i>Abstract</i>	xi
1. INTRODUÇÃO	01
2. APLICAÇÕES BIOMÉDICAS DE TITÂNIO	10
2.1. IMPLANTES DE TITÂNIO	10
2.2. MÉTODOS PARA PROMOVER A OSSEOINTEGRAÇÃO	14
2.3. ENSAIOS DE BIOATIVIDADE <i>IN VITRO</i>	17
2.4. TRATAMENTO ALCALINO	20
2.5. OXIDAÇÃO ANÓDICA	23
2.6. IMPLANTAÇÃO IÔNICA	26
2.6.1. Implantação iônica de altas energias	27
2.6.2. Implantação iônica por imersão em plasma	29
2.6.3. Implantação iônica de baixas energias	31
3. MÉTODOS EXPERIMENTAIS	35
3.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	36
3.1.1. Titânio	36
3.1.2. Vidro alcalino	38
3.2. IMPLANTAÇÃO IÔNICA DE BAIXAS ENERGIAS – LEI	38
3.3. TRATAMENTO ALCALINO E TÉRMICO	42
3.4. OXIDAÇÃO ANÓDICA	43
3.5. TRATAMENTO TÉRMICO	44
3.6. BIOATIVIDADE <i>IN VITRO</i>	47
3.7. MICROSCOPIA (OM E SEM) E EDS	46
3.8. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X – XRD E TF-XRD	48
3.9. ANÁLISE POR REAÇÃO NUCLEAR – NRA	51
3.10. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EMITIDOS – XPS	51
3.11. INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA	52
3.11.1. Módulo de elasticidade e dureza	52
3.11.2. Nanorisco	53
3.12. TRIBOLOGIA DE MOVIMENTO RECÍPROCO	54
3.13. PERFILOMETRIA	55
4. METODOLOGIAS ESPECIAIS PARA A CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DE SUPERFÍCIES	56
4.1. RUGOSIDADE	58
4.1.1. Definição	58
4.1.2. Indentação instrumentada na presença de asperidades	59
4.1.3. Método de Malzbender para o cálculo de E_r e H	61
4.1.4. Determinação de E_r e H para o vidro alcalino liso	62
4.1.5. Determinação de H para o vidro alcalino rugoso	66
4.1.6. Determinação de H para o Ti nitretado	72
4.1.7. Considerações finais sobre os efeitos da rugosidade	75
4.2. PROPRIEDADES MECÂNICAS DE FILMES FINOS	76

4.2.1. Modelo de Bhattacharya e Nix para a dureza	78
4.2.2. Modelo de Doerner e Nix para o módulo de elasticidade	79
4.2.3. Modelo de Gao et al. para o módulo de elasticidade	80
4.2.4. Modelo de Xu e Pharr para o módulo de elasticidade	82
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	84
5.1. TITÂNIO DE REFERÊNCIA	85
5.2. TRATAMENTO ALCALINO	87
5.2.1. Características estruturais, morfologia e bioatividade	87
5.2.2. Propriedades mecânicas	90
5.2.3. Propriedades tribológicas	96
5.2.4. Discussão sobre o tratamento alcalino	98
5.3. OXIDAÇÃO ANÓDICA	104
5.3.1. Características estruturais, morfologia e bioatividade	104
5.3.2. Características químicas	107
5.3.3. Propriedades mecânicas e tribológicas	108
5.3.4. Discussão sobre a oxidação anódica	112
5.4. IMPLANTAÇÃO IÔNICA DE OXIGÊNIO	117
5.4.1. Características do tratamento	117
5.4.2. Discussão sobre a implantação iônica de O	120
5.5. IMPLANTAÇÃO IÔNICA DE HIDROGÊNIO E NITROGÊNIO	123
5.5.1. Perfis de hidrogênio e nitrogênio	123
5.5.2. Características estruturais	124
5.5.3. Características químicas e bioatividade	126
5.5.4. Propriedades mecânicas	130
5.5.5. Propriedades tribológicas	132
5.5.6. Discussão sobre a implantação iônica de H e N	137
5.6. IMPLANTAÇÃO IÔNICA DE ARGÔNIO E ÁGUA	145
5.6.1. Características estruturais, morfologia e bioatividade	146
5.6.2. Propriedades mecânicas e tribológicas	149
5.6.3. Discussão sobre a implantação iônica de Ar e H ₂ O	151
5.7. IMPLANTAÇÃO IÔNICA (O, N, H) E TRATAMENTO ALCALINO	154
5.7.1. Características estruturais, morfologia e bioatividade	154
5.7.2. Propriedades mecânicas e tribológicas	157
5.7.3. Discussão sobre implantação iônica (O, N, H) e tratamento alcalino	159
5.8. IMPLANTAÇÃO IÔNICA (Ar, H ₂ O) E TRATAMENTO ALCALINO	164
6. CONSIDERAÇÕES GERAIS	167
7. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	173
7.1. CONCLUSÕES	173
7.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	177
ANEXO I. PROPRIEDADES MECÂNICAS E TRIBOLÓGICAS DE SUPERFÍCIES MODIFICADAS E FILMES FINOS	178
A.1. PERSPECTIVA HISTÓRICA	178
A.2. PROPRIEDADES MECÂNICAS FUNDAMENTAIS	181
A.2.1. Módulo de elasticidade	181
A.2.2. Dureza	184
A.3. A INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA	187
A.4. MÉTODO DE OLIVER E PHARR	190
A.5. CUIDADOS E LIMITAÇÕES DA TÉCNICA	194
A.5.1. Função de área do indentedor	194

A.5.2. Efeito do tamanho da indentação	195
A.5.3. Empilhamento em torno da indentação (“pile-up”)	196
A.5.4. Preparação da superfície	197
A.5.5. Rugosidade	198
A.6. FILMES FINOS	199
A.7. PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS FUNDAMENTAIS	199
A.7.1. Coeficiente de atrito	200
A.7.2. Desgaste	205
A.8. TRIBOLOGIA EM NANOESCALA	208
A.9. TRIBOLOGIA EM MICRO E MILIESCALA	210
ANEXO II. DIVULGAÇÃO DOS RESULTADOS	214
REFERÊNCIAS	217

Lista de símbolos e abreviações

α	Fase hexagonal compacta do titânio
ϵ	Nitreto de titânio Ti_2N (tetragonal)
δ	Nitreto de titânio TiN (cfc); hidreto de titânio TiH (cúbico)
θ	Ângulo de difração na XRD e TF-XRD
A	TiO_2 anatásio
AHT	Tratamento alcalino e térmico
Ar	Argônio
AT	Tratamento alcalino
C	Carbono
Ca	Cálcio
CS	Rigidez de contato
E	Módulo de elasticidade
EDS	Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva
E_r	Módulo de elasticidade reduzido
H	Dureza
H	Hidrogênio
H_2O	Água
HA	Hidroxiapatita
J	Densidade de corrente, na oxidação anódica
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LEI	Implantação iônica de baixas energias
N	Nitrogênio
NRA	Análise por reação nuclear
O	Oxigênio
OH	Radical hidroxila
OM	Microscopia ótica
P	Fósforo
pH	Medida de acidez e basicidade
PIII	Implantação iônica por imersão em plasma
PIII&D	Implantação e deposição iônica por imersão em plasma
R	TiO_2 rutilio

R_a	Rugosidade média
R_q	Desvio padrão da rugosidade
SBF	Fluído corpóreo simulado
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
TF-XRD	Difração de raios-X na geometria de filmes finos
Ti	Titânio
W	Energia total em uma curva de carregamento-descarregamento
W_e	Energia elástica em uma curva de carregamento-descarregamento
W_p	Energia plástica em uma curva de carregamento-descarregamento
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons emitidos
XRD	Difração de raios-X na geometria θ - 2θ

RESUMO

Os objetivos deste trabalho estão focados em dois aspectos de interesse para a biomedicina, ambos direcionados à substituição de tecidos duros do organismo por próteses de titânio. O primeiro diz respeito à capacidade de osseointegração da prótese: investiga-se a potencialidade da técnica de implantação iônica de baixas energias (LEI), ou imersão em plasma, para se promover a bioatividade na superfície do titânio. No segundo objetivo, analisa-se a razão entre bioatividade e comportamento tribo-mecânico das superfícies de Ti modificadas por LEI, bem como do Ti modificado por outros tratamentos dedicados à osseointegração (tratamento alcalino – AT, tratamento alcalino e térmico – AHT, e oxidação anódica). Estes últimos (AT, AHT, oxidação anódica) foram tomados como referenciais de bioatividade para as superfícies tratadas por LEI.

As amostras foram caracterizadas quanto aos elementos presentes na superfície (NRA e EDS), ao seu estado químico (XPS), à microestrutura (XRD e TF-XRD) e à morfologia (SEM e perfilometria). As propriedades mecânicas foram avaliadas em escala nanométrica por indentação instrumentada. O módulo de elasticidade (E) e a dureza (H) dos revestimentos, independentes dos efeitos do substrato, foram calculados através de métodos analíticos; os erros nas medidas de E e H em razão da rugosidade da superfície foram corrigidos pela análise da rigidez de contato. Os ensaios tribológicos foram realizados em nanoescala (resistência ao risco) e micro e miliescala (coeficiente de atrito e desgaste). Avaliou-se a bioatividade *in vitro* através de períodos de imersão de 14 a 30 dias em fluido corpóreo simulado (SBF).

Tanto o AT quanto o AHT apresentaram elevada bioatividade *in vitro*; o tratamento térmico eleva significativamente a qualidade tribo-mecânica do revestimento, comparando-se o AT com o AHT. Porém, o filme de AHT é danificado ou removido sob risco com ponta Berkovich com cargas tão baixas quanto 5 mN; seu módulo de elasticidade é de apenas 2% do valor para o Ti de referência, e sua dureza é de menos de 1%. A oxidação anódica utilizando eletrólitos a base de Ca e P também promoveu uma elevada bioatividade *in vitro*, a qual foi atribuída à presença de Ti-OH e à morfologia da camada. Os valores de E da camada são similares aos valores para os tecidos ósseos (10-40 GPa), o que é importante para se garantir a compatibilidade mecânica do implante. Apesar da boa relação entre bioatividade e propriedades mecânicas, as camadas são frágeis sob carregamento normal e tangencial.

A LEI foi empregada sobre o Ti utilizando-se espécies iônicas provenientes de plasmas de O₂, 60%N₂ 40% H₂ (nitretante), Ar, H₂O+Ar, H₂O+(60%N₂ 40% H₂) e hidrogenação (H₂), esta última isolada ou sucessiva aos demais tratamentos. A bioatividade não foi observada nestas superfícies nos testes em SBF, o que se atribuiu à energia dos íons no plasma, insuficiente para se aumentar, de modo significativo, a quantidade de ligações Ti-OH nas superfícies tratadas. O AHT, quando aplicado sobre o Ti previamente submetido à LEI, torna as superfícies bioativas, porém em menor grau comparado com o mesmo tratamento sobre o Ti. Assim como a bioatividade, a resistência em testes tribológicos também se reduz na seguinte ordem: hidrogenação – nitretação – oxidação (com H₂O) – oxidação (com O₂). Assim, diferentemente de informações da literatura, verificou-se que no tratamento alcalino o filme bioativo cresce preferencialmente a partir de reações com o Ti metálico, e menos da dissolução do TiO₂. Em suma, o tratamento do Ti por LEI não é favorável à sua bioatividade.

Os estudos aqui realizados também revelaram alguns fenômenos devidos à hidrogenação do titânio por LEI, ainda não reportados na literatura: (i) a fragilização da superfície do Ti e do Ti nitretado; (ii) o efeito de barreira dos nitretos à difusão do hidrogênio implantado; (iii) a desnitratação na região próxima à superfície.

ABSTRACT

The present work is focused in two aspects concerning the replacement of hard tissues by titanium prosthesis, which are of interest to the biomedicine field. The first one regards the osseointegration capability: the potentiality of the low energy ion implantation (LEI) technique to produce bioactive Ti surfaces is investigated. In the second aim, the ratio between bioactivity and adequate tribo-mechanical behavior for implants are analyzed for LEI, as well as for other treatments dedicated to the osseointegration, namely the alkali treatment (AT), alkali-heat treatment (AHT) and anodic oxidation. The last ones (AT, AHT and anodic oxidation) were considered bioactivity referentials to the evaluation of the LEI treated surfaces.

Samples were characterized regarding the elements presence and distribution at the surface (NRA and EDS), their chemical state (XPS), the structural features (XRD or TF-XRD) and the morphology (SEM and profilometry). The mechanical properties were obtained at nanoscale by instrumented indentation. The elastic modulus (E) and hardness (H) of the coatings, independent from the substrate effects, were calculated by analytical methods. The roughness effects on these properties were corrected by the contact stiffness analysis. Tribological assays were performed in nanoscale (scratch resistance) and micro and miliscale (friction coefficient and wear). The *in vitro* bioactivity was evaluated by soaking the samples in a simulated body fluid (SBF) during 14-30 days.

The surfaces submitted to AT and AHT presented elevated *in vitro* bioactivity; the heating (in AHT) subsequent to the alkali treatment (in AT) significantly increases the tribo-mechanical features of the film. However, the AHT film is damaged or removed by loads as low as 5 mN; its elastic modulus is only 2% of the pristine Ti whereas hardness is less than 1%. Likewise, the anodic oxidation using Ca and P based electrolytes also promoted elevated *in vitro* bioactivity, which was attributed to the morphology and plenty of Ti-OH at the surface. The E values for the produced layer are similar to the values for the bone tissues (10-40 GPa). However, despite the good bioactivity and mechanical response, such anodic layers are brittle under normal and tangential loading.

LEI treatments were performed on Ti by using ionic species originated from the following plasmas: O₂; 60%N₂ 40% H₂ (nitriding atmosphere); Ar; H₂O+Ar; H₂O+(60%N₂ 40% H₂); and hydrogenation (H₂), the latter one used alone or successive to the former treatments. After SBF assays, bioactivity was not observed on the surfaces submitted to LEI. This fact was attributed to the low energy delivered to the ion in this process, which is not enough to promote a significant increase in the Ti-OH bonds amount at the surface. On the other hand, the AHT performed on Ti after the LEI processes became such surfaces bioactive, however, in a lesser degree than AHT used separately. In these LEI + AHT surfaces, the bioactivity and tribological performance are diminished, in comparing to the Ti submitted only to AHT, in the following sequence: hydrogenation – nitriding – oxidation (by H₂O) – oxidation (by O₂). Thus, differently from information in literature, from these results it was verified that the bioactive film growth in the alkali environment is strongly dependent on the reactions with metallic Ti at surface, whereas the dissolution of TiO₂ is a less important reaction. Therefore, the LEI treatments are not favorable to promote bioactivity on Ti surfaces.

The studies here conducted also disclosed other phenomena running at the Ti surface by the LEI hydrogenation, which had not yet been reported in literature: (i) the brittleness of Ti and nitrided Ti surfaces; (ii) the barrier effect by the nitride precipitates to the diffusion of implanted hydrogen; (iii) the denitriding at very near surface region.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

É um triunfo da vida que a memória dos velhos se perca para as coisas que não são essenciais, mas raras vezes falhe para as que de verdade nos interessam. Cícero ilustrou isso de uma penada: Não há ancião que esqueça onde escondeu seu tesouro.

Gabriel García Márquez,
em *Memorias de mis putas tristes* (2005).

Envelhecimento é um conceito complexo que não envolve apenas o aumento da idade cronológica de uma pessoa, mas para o qual também coexistem fenômenos de natureza biopsíquica e social, importantes para a percepção da idade. Ainda assim, para fins de simplificação pode-se adotar o critério da Organização Mundial da Saúde, que define como idosos os indivíduos com 60 anos ou mais (IBGE, 2002). De acordo com relatórios da Organização das Nações Unidas (UNITED NATIONS, 2008 e 2009), a população mundial está envelhecendo, o que é um fenômeno sem precedentes na história da humanidade. Por envelhecimento da população entende-se o aumento da proporção de idosos acompanhada pela redução na proporção de crianças (menos de 15 anos) e conseqüentemente pelo decréscimo de pessoas com idade mediana (15 a 59 anos). A população mundial de idosos aumenta a uma taxa de 2,6% ao ano, consideravelmente maior que a população como um todo, que aumenta a 1,1% ao ano. Enquanto os idosos representavam 8% da população mundial em 1950, hoje são em torno de 11% e devem atingir 22% em 2050. Mais ainda, a população de idosos em si está envelhecendo. Hoje, um em cada 8 tem mais de 80 anos, e essa taxa deve crescer para 2 em cada 10 em 2050.

Este processo encontra suas causas em mudanças sócio-comportamentais e no avanço científico e tecnológico, os quais levam à redução na fertilidade, à redução nas

taxas de mortalidade e ao aumento da expectativa de vida (UNITED NATIONS, 2008 e 2009). Carl SAGAN (2008, p. 26) enfatiza o fenômeno do envelhecimento da população em defesa da Ciência e do pensamento racional:

Nos tempos pré-agrícolas dos caçadores-coletores, a expectativa de vida humana era cerca de vinte-trinta anos. (...) Chegou a cinqüenta em 1915, a sessenta em 1930, a setenta em 1955, e está se aproximando de oitenta hoje em dia (...). Qual é a causa dessa transição humanitária espantosa e sem precedentes? A teoria microbiana das doenças, as medidas de saúde pública, os remédios e a tecnologia médica. A longevidade talvez seja a melhor medida da qualidade física da vida (Se você está morto, pouco pode fazer para ser feliz).

O envelhecimento da população atinge quase todos os países do mundo, porém há diferenças marcantes entre países desenvolvidos e países em desenvolvimento. Nas regiões desenvolvidas, como América do Norte e Europa, atualmente um quinto da população tem mais de 60 anos, e essa proporção deverá atingir um terço por volta de 2050. Nas regiões em desenvolvimento, como a América Latina, a proporção de idosos é de 8%, porém com uma taxa de crescimento maior do que nas regiões desenvolvidas, podendo chegar a um quinto da população em 2050 (UNITED NATIONS, 2008 e 2009; U.S. CENSUS BUREAU, 2009; SHARE, 2009). No Brasil existiam 15 milhões de pessoas com 60 anos ou mais em 2000 (8,6% da população brasileira), que poderão ultrapassar os 30 milhões (13% da população) em 2020 (IBGE, 2002).

O aumento na longevidade traz conseqüências e implicações em todos os aspectos da vida humana, sejam econômicos, políticos, sociais ou culturais. Para que tais impactos sejam positivos, as sociedades devem estar preparadas para esse contingente idoso (IBGE, 2002; UNITED NATIONS, 2008). Entre outras questões, faz-se necessário garantir condições adequadas para uma vida digna, pois é natural que a saúde se deteriore com o aumento da idade (RODRIGUES et al., 2007; UNITED NATIONS, 2008). Segundo DAWKINS (2007, p. 97), da Teoria da Evolução moderna sabe-se que a maior parte dos genes potencialmente fatais para o organismo, e que sobreviveram à seleção natural em nosso “pool” genético, se manifestam tardiamente, na idade avançada. De outra forma esses genes não teriam como sobreviver por milhares de gerações se eles impedissem o indivíduo de se reproduzir e criar seus descendentes. O sistema músculo-esquelético é bastante afetado com o aumento da idade, através da perda de massa dos músculos e dos ossos, doenças degenerativas das articulações, mudanças posturais e do modo de caminhada, problemas neurológicos que

podem levar a quedas freqüentes, osteoporose e arteriosclerose, etc. (HOLLINGER; WINN; BONADIO, 2000; AIGNER; SÖDER, 2008; TURHAN, 2008; WALTHER et al., 2008). No Brasil, estima-se que 8 milhões de pessoas precisam de prótese dentária, e que, hoje, 75% dos idosos são desdentados (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2009a). Porém, o edentulismo na idade avançada é um mal que ainda pode ser amenizado com tratamentos odontológicos adequados em todas as fases da vida (HIRAMATSU; TOMITA; FRANCO, 2007).

A importância das pesquisas na otimização de materiais para próteses dentárias e ortopédicas se insere neste panorama, que é uma questão de saúde pública de grande importância. Evidentemente, os pacientes mais jovens, vítimas de doenças ósseas (má formação, artrites e neoplasias), acidentes, sobrepeso, desgaste físico ou perdas dentárias seriam da mesma forma beneficiados com melhor qualidade de vida e condições de saúde para gozar sua longevidade. De acordo com LIU, CHU e DING (2004), por estas razões o foco das pesquisas em biomateriais destinados a implantes ósseos e dentários tem se direcionado ao desgaste, à resistência a fadiga e à biocompatibilidade de longo prazo.

O emprego de materiais sintéticos em próteses ósseas e dentárias é clinicamente bem estabelecido, devido à maior praticidade e segurança destes em relação aos transplantes de uma pessoa para outra (PARK, 2000). Especificamente para estas aplicações biomédicas, certos materiais metálicos apresentam um conjunto de propriedades mais adequadas ao organismo que os tornam preferidos aos cerâmicos e aos poliméricos. Entre outras propriedades, destacam-se o módulo elástico (que deve ser próximo aos valores do osso), elevada resistência à fadiga e ausência de reações adversas no organismo (MÄNDL; RAUSCHENBACH, 2002; LIU; CHU; DING, 2004). Por muitas décadas o aço inoxidável e as ligas de cromo-cobalto foram os materiais eleitos para a fabricação de próteses. A partir da década de 1980 o titânio passou a receber maior atenção, pois, em conjunto, suas propriedades o tornam superior aos outros metais aplicados em implantes (VAN NOORT, 1987). O potencial de corrosão do titânio (2,4 V) está bem acima do potencial dos fluídos corpóreos (0,4 V), e o tempo de repassivação através da camada superficial de óxidos é de 49 ms, inferior ao dos outros metais (aço 316L e CoCr: > 6000 ms) (MÄNDL; RAUSCHENBACH, 2002). Portanto o titânio é **bioinerte** e não reage com os tecidos vivos circundantes ao

implante, o que o torna **biocompatível**. O osso pode crescer muito próximo do metal, garantindo maior estabilidade à prótese óssea ou dentária, diferente do que ocorre com outros materiais estranhos e potencialmente tóxicos, encapsulados no organismo por grossas camadas de tecidos fibrosos (LIU; CHU; DING, 2004; NIINOMI et al., 2004).

No entanto, esta situação ainda não é a ideal para um implante sintético. Uma prótese óssea dura entre 10 e 15 anos, e, com o aumento da longevidade, o paciente se deparará mais vezes com a necessidade de cirurgias de alta complexidade e que trazem muita dor durante a recuperação. O uso da prótese provoca desgaste no tecido ósseo, o que pode exigir também transplantes ósseos adicionais para reconstruir a região que sustenta o implante (INTO, 2009; MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2009b). Faz-se necessário reduzir o tempo de recuperação da cirurgia e garantir a funcionalidade por prazos mais longos. Para isto, entre outros cuidados possíveis, o titânio deve se tornar um material **bioativo**, isto é, que induz o crescimento ósseo e se conecta diretamente com tecidos vivos através de ligações químicas e/ou biológicas.

Espessura, rugosidade, porosidade, estrutura cristalina, grau de cristalinidade e composição química são parâmetros determinantes para a osseointegração das próteses (SUL et al., 2002; KOKUBO; KIM; KAWASHITA, 2003; SENA et al., 2003, BRACERAS et al., 2007). A bioatividade está diretamente relacionada com a combinação desses parâmetros, que induzirá a adesão de células precursoras, acelerando, assim, a formação do tecido ósseo que fixará o implante. Vários esforços têm sido realizados com o intuito de se obter superfícies de titânio indutoras da osseointegração (LIU; CHU; DING, 2004). As pesquisas recentes dão atenção especial ao tratamento alcalino (KOKUBO et al., 2007), oxidação anódica (YANG et al., 2004), deposição de revestimentos bioativos (JONASOVA et al., 2004, LIU, F., et al., 2005; TOMASZEK et al., 2007), deposição de componentes orgânicos do osso natural (de JONGE et al., 2008) e processos de implantação iônica (CHU et al., 2002; MÄNDL; RAUSCHENBACH, 2002). Todos esses processos envolvem múltiplas variáveis e ainda estão em fase de investigação, não existindo um consenso sobre a ou as melhores escolhas para serem utilizadas em escala produtiva.

As técnicas de implantação iônica são métodos versáteis que alteram simultaneamente a estrutura e a composição da superfície, através da difusão de diferentes espécies iônicas no material. A literatura apresenta resultados interessantes e

promissores para a bioatividade do titânio através da implantação de cálcio (HANAWA, 1999; LIU, X., et al., 2005; CHU, 2007), sódio (MAITZ et al., 2002; MAITZ et al., 2005), magnésio (WAN et al., 2006), CO^+ (BRACERAS et al., 2007), hidrogênio e água (XIE et al., 2005). Todos estes processos se referem às técnicas de implantação iônica – II (utilizando feixes de alta energia) ou a implantação iônica por imersão em plasma (“plasma immersion ion implantation” – PIII). Outro método, conhecido como implantação iônica de baixas energias (“low energy implantation” – LEI) é amplamente utilizado em indústrias metal-mecânicas para o tratamento de peças contra a corrosão e o desgaste, e se caracteriza, em comparação aos demais processos de implantação iônica, pelo baixo custo e praticidade para sua implementação em escala produtiva (ALVES Jr., 2006). Porém, a bioatividade e/ou biocompatibilidade a nível microestrutural das superfícies produzidas por LEI ainda é uma questão em aberto.

Outro aspecto importante diz respeito à caracterização das superfícies modificadas. Mesmo existindo ampla literatura sobre os métodos para a obtenção de titânio bioativo, observa-se poucos resultados relacionados à qualidade mecânica e tribológica destas superfícies. A superfície de uma prótese estará sujeita a danos produzidos pela manipulação durante o procedimento cirúrgico, e, acima de tudo, ela é a interface entre o osso e o biomaterial, recebendo diretamente esforços mecânicos contínuos aos quais as próteses estão submetidas. Assim, espera-se que os processos indutores da bioatividade preservem as propriedades mecânicas originais da superfície, ou ainda as tornem superiores. Dureza, módulo de elasticidade, tenacidade à fratura, adesão e resistência ao risco são parâmetros críticos que devem ser conhecidos.

O desempenho mecânico e tribológico de superfícies bioativas modificadas, em escala nanométrica, pode ser avaliado utilizando-se a técnica de indentação instrumentada, como exemplificam os trabalhos de MANTE, BARAN e LUCAS (1999), KHOR, LI e CHEANG (2003), SEO e KURATA (2003), RABIEI et al. (2006), SANTOS Jr., KUROMOTO e SOARES (2007) e SOARES et al. (2008). Há algumas dificuldades na aplicação do método em tais superfícies, especialmente aquelas relacionadas à espessura do filme/camada e à textura superficial. No entanto, existem métodos analíticos que possibilitam obter as propriedades mecânicas específicas dos filmes, independente das propriedades do substrato sobre o qual estão depositados (FISCHER-CRIPPS, 2004; XU; PHARR, 2006). A textura superficial pode ser um problema porque as superfícies de biomateriais para implante são tipicamente rugosas, e

as interações do indentedor com as asperidades causam erros na determinação das propriedades mecânicas. Devido à importância deste tema, existe um esforço teórico no sentido de viabilizar a indentação instrumentada para sua aplicação em superfícies rugosas (BOBJI; BISWAS, 1998; LEPIENSKI; FOERSTER, 2003; de SOUZA et al., 2006; KIM et al., 2007).

A motivação para este trabalho de doutorado surge, então, de duas questões aqui apontadas. Primeiramente, há a necessidade de se investigar o potencial da técnica de LEI para a obtenção de superfícies de titânio que sejam efetivamente bioativas. Em segundo lugar, as superfícies modificadas devem oferecer não apenas condições para a osseointegração, mas também propriedades mecânicas e tribológicas adequadas para a aplicação em implantes. As hipóteses que dão sustentação a este estudo são a diversidade de estequiometrias que se pode obter por LEI, a superioridade mecânica e tribológica de tais superfícies (de SOUZA et al., 2005), bem como os resultados positivos de bioatividade que têm sido obtidos para a técnica similar de PIII.

Assim, o **objetivo geral** deste trabalho é modificar titânio puro e comercial, grau 2, através da técnica de implantação iônica de baixas energias (LEI), investigando seu potencial para produzir superfícies simultaneamente bioativas e com comportamento mecânico/tribológico adequado para a substituição de tecidos ósseos. As espécies iônicas implantadas serão provenientes de plasmas de O₂, H₂, N₂, Ar e H₂O. O processo de LEI também será associado ao tratamento alcalino e térmico (AHT), bem conhecido pela sua capacidade de tornar o titânio bioativo.

Como **objetivos específicos**, podem-se relacionar:

- a) Obter superfícies bioativas de titânio pelas técnicas tradicionais de tratamento alcalino e oxidação anódica, e investigar seu comportamento tribo-mecânico;
- b) Produzir estequiometrias variadas em titânio através da técnica de LEI;
- c) Associar a LEI com o tratamento alcalino;
- d) Caracterizar química, estrutural e morfológicamente as superfícies modificadas;
- e) Caracterizar a bioatividade através de ensaios *in vitro*;
- f) Caracterizar as superfícies quanto às propriedades mecânicas e tribológicas;
- g) Comparar os resultados obtidos pelas diferentes técnicas.

Na investigação das superfícies modificadas, empregam-se técnicas variadas de modo a possibilitar um entendimento circunspeto do problema. Muito além das respostas tribo-mecânica e de bioatividade, os estudos também são focados nas relações destas com aspectos químicos, estruturais e morfológicos da superfície. As análises realizadas compreendem desde as primeiras camadas atômicas até profundidades da ordem de vários micrômetros.

O **capítulo 2** apresenta um panorama das pesquisas direcionadas na modificação de superfícies de titânio para promover sua bioatividade. O capítulo inicia com as características que levam o Ti a ser um material preferido para a fabricação de implantes, e em seguida comenta o processo de osseointegração em vidros bioativos e a aplicação de revestimentos cerâmicos em titânio. As principais técnicas (tratamento alcalino, oxidação anódica e impantação iônica) serão abordadas separadamente. Esta última, em especial, traz os avanços obtidos por implantação iônica com feixes de alta energia e implantação assistida por plasma. A implantação iônica de baixa energia, que é o tema central deste estudo, está inserida neste tópico. O capítulo também aborda o estudo da bioatividade pelos métodos *in vitro*, utilizados neste trabalho.

O **capítulo 3** descreve os métodos experimentais empregados para o tratamento e para a caracterização das superfícies modificadas. As técnicas de análise foram as seguintes: difração de raios-X nas geometrias Bragg-Brentano (XRD) e de filmes finos (TF-XRD); análise por reação nuclear (NRA); espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios-X (XPS); microscopias ótica (MO) e eletrônica de varredura (SEM); Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS); indentação instrumentada; nanorisco; tribologia de movimento recíproco; perfilometria; e bioatividade *in vitro* com solução de fluido corpóreo simulado (SBF).

No **capítulo 4**, desenvolvem-se dois temas fundamentais para o estudo do comportamento mecânico de superfícies modificadas: a influência da rugosidade e a influência do substrato nas medidas de módulo de elasticidade e dureza. Os efeitos da rugosidade são avaliados inicialmente para o vidro alcalino, que é um material de referência, e em seguida para titânio nitretado sob taxas elevadas de “sputtering” (decapagem). Ao final, compara-se o desempenho, na presença de asperezas, do método tradicional de Oliver e Pharr, do método de Malzbender (de aplicação inédita até o momento) e de ambos após correção pela análise da rigidez de contato, a qual nós

desenvolvemos anteriormente (de SOUZA et al., 2006). Apresentam-se, então, os principais métodos para se obter as propriedades específicas dos filmes, subtraindo-se a influência do substrato. Neste tópico, a abordagem valoriza a aplicabilidade dos métodos, ou seja, as equações são apresentadas diretamente em termos das propriedades dureza e módulo de elasticidade dos filmes. Um destaque neste capítulo é o método recente de Xu e Pharr, cuja aplicação prática é inédita na literatura, até o momento.

O *capítulo 5* apresenta e discute os resultados obtidos, agrupados pelas metodologias de tratamento utilizadas. O primeiro método a ser apresentado é o tratamento alcalino. Este é um meio bem conhecido para a produção de superfícies bioativas de Ti, que está avançado na direção de se tornar um produto comercializável. Assim, o tratamento alcalino será tomado como referencial de bioatividade para os demais processos de modificação de superfície. Muito além de uma mera familiarização com os benefícios em bioatividade desta técnica, apresentam-se resultados inéditos para seu comportamento tribo-mecânico em nanoescala. Da mesma forma, a oxidação anódica também foi tomada como referencial, dado o interesse que existe nesta técnica. O processo de oxidação anódica já é utilizado em escala produtiva para o tratamento de próteses (CONEXÃO, 2010). Porém, optou-se por estudar os filmes produzidos com eletrólitos contendo cálcio e fósforo, cujas propriedades tribo-mecânicas ainda não foram reportadas na literatura. Finalmente, apresentam-se os resultados para a implantação iônica de baixas energias, divididos do seguinte modo: (i) oxidação; (ii) hidrogenação e nitretação; (iii) argônio e água. A literatura recente traz a hidrogenação, ou implantação de hidrogênio, como um meio efetivo para se promover a bioatividade do Ti. A bioatividade é também atribuída à presença de espécies iônicas de H_2O no plasma. A oxidação se justifica pela conhecida relação entre óxidos de Ti e biocompatibilidade, e a nitretação por proporcionar uma qualidade tribo-mecânica superior no Ti. Na seqüência, todas as superfícies preparadas por implantação iônica de baixas energias foram submetidas ao tratamento alcalino, acima mencionado.

Os estudos apresentados no capítulo 5 proporcionaram alguns conhecimentos adicionais, além daqueles relacionados aos objetivos da tese: verificou-se o efeito de barreira dos nitretos sobre a difusão do hidrogênio; o fenômeno de desnitratação do titânio, ainda não reportado na literatura; e o mecanismo de crescimento do filme bioativo pelo tratamento alcalino, que difere das informações disponíveis.

O **capítulo 6** apresenta uma discussão geral sobre os resultados, remetendo aos objetivos do trabalho. As principais conclusões e sugestões para trabalhos futuros são apresentadas no **capítulo 7**.

Os fundamentos das propriedades mecânicas e tribológicas são bem documentados na literatura. Porém, o leitor desta tese que esteja pouco familiarizado com tais aspectos pode encontrar alguma dificuldade, pois eles permeiam todos os capítulos. Com o intuito de propiciar uma visão geral do tema, apresenta-se no **Anexo I** uma abordagem das propriedades mecânicas e tribológicas de superfícies, nos seus aspectos principais para o desenvolvimento da tese. Inicia-se com um breve histórico da caracterização mecânica de superfícies. Em seguida, definem-se as propriedades fundamentais de módulo de elasticidade e dureza, a técnica de indentação instrumentada e o método de Oliver e Pharr para a análise dos resultados. O anexo ainda aborda as propriedades tribológicas principais (coeficiente de atrito e desgaste) e os métodos para sua determinação, com especial atenção à técnica de nanorisco. No **Anexo II** apresenta-se uma lista dos artigos publicados, apresentações em congresso e outras formas utilizadas para a divulgação, até o momento, dos resultados obtidos neste trabalho de doutorado.

CAPÍTULO 2

APLICAÇÕES BIOMÉDICAS DE TITÂNIO

A medicina tem por objetivos, além da prevenção, a cura de doenças e o reparo de danos causados por ferimentos. No tratamento de tecidos duros, em determinados casos recorre-se à substituição de ossos ou dentes, visando preservar a funcionalidade do membro ou órgão afetado. Os transplantes autólogos (obtidos do mesmo paciente) nem sempre são possíveis, e os homólogos (de um humano para outro) exigem o uso de drogas imunodepressivas para combater a rejeição, além de poderem trazer microorganismos nocivos para o paciente (RATNER, 1996; MÄNDL; RAUSCHENBACH, 2002). Assim, o emprego de materiais sintéticos é amplo, sendo o titânio um biomaterial de destaque na substituição de tecidos duros (PARK, 2000).

2.1. IMPLANTES DE TITÂNIO

O titânio é **biocompatível** em razão de ser bioinerte, ou seja, não é tóxico e é indiferente às funções vitais do organismo. Dentre os metais biocompatíveis, o titânio é o que possui o módulo de elasticidade mais baixo (~ 100 GPa), portanto mais próximo dos valores determinados para o osso (10 – 40 GPa), o que promove uma melhor transferência de cargas mecânicas entre os dois elementos. Ligas de Ti apresentam valores altos para resistência à fadiga, sendo este também um fator importante nas aplicações biomédicas. Tal conjunto de características faz do titânio um material amplamente requisitado para a fabricação de próteses ósseas, dentárias e de articulações (DONACHIE Jr., 1988; MEYERS; CHAWLA, 1999; MÄNDL; RAUSCHENBACH, 2002; NIINOMI; HATTORI; NIWA, 2004; LIU; CHU; DING, 2004; NIINOMI, 2008). Alguns exemplos ilustrativos da utilização de Ti na medicina e na odontologia são apresentados na Figura 2.1. Ligas com memória de forma de Ni-Ti e Ni-Ti-Cu também

encontram ampla aplicação como biomateriais, na fixação de fragmentos, ancoragem de dentaduras e posicionamento de tecidos (LIU; CHU; DING, 2004; GIL; PLANELL, 2004). No entanto, a toxicidade do níquel para o organismo é um fator limitante para seu uso mais amplo. Uma solução para este problema, atualmente investigada, é o revestimento da prótese de Ni-Ti ou Ni-Ti-Cu com materiais que operem como barreira à liberação de níquel no ambiente biológico (CHU et al., 2010).

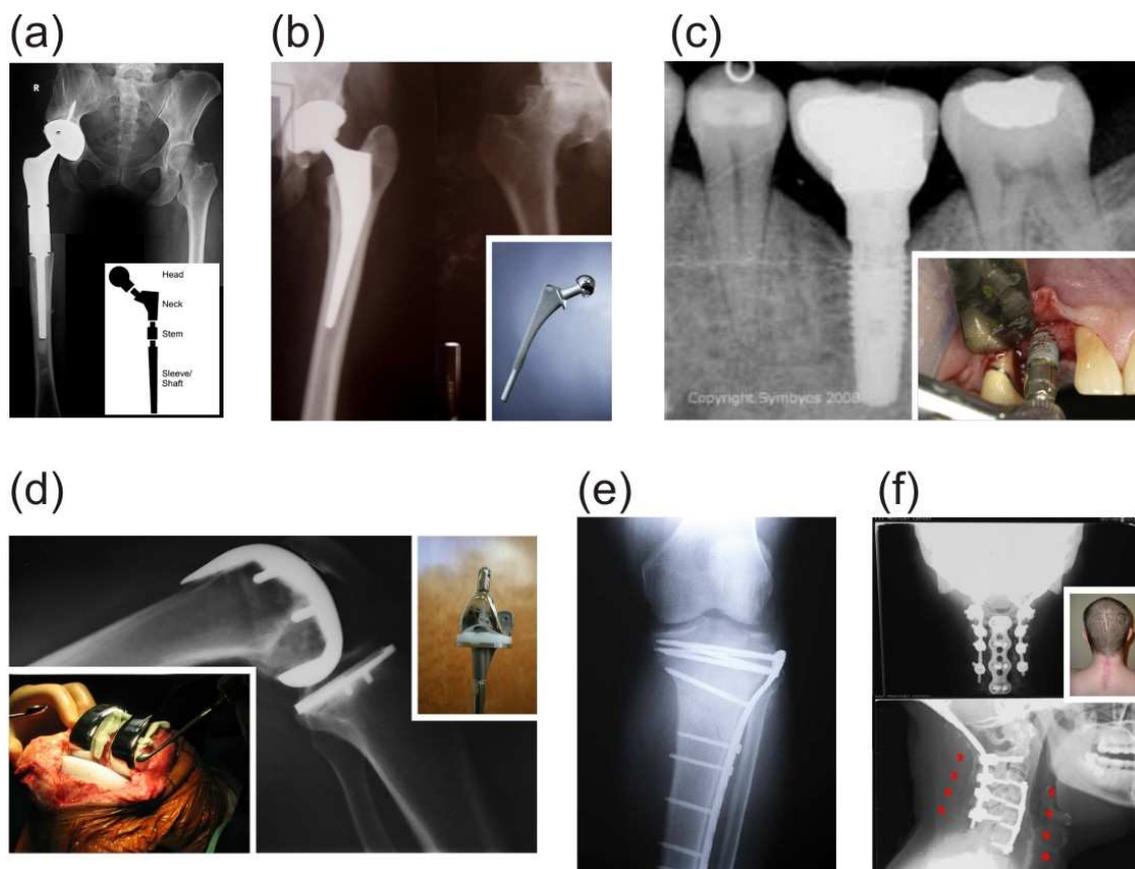


Figura 2.1. Radiografias apresentando alguns exemplos de aplicações biomédicas de titânio¹: prótese de fêmur (a) ajustável e (b) rígida; (c) implante dentário; (d) prótese de joelho; (e) sistema de fixação para ossos fraturados; (f) sistema de sustentação crânio-cervical para portadores de síndrome de Ehlers-Danlos.

¹ Imagens obtidas no banco de imagens www.flickr.com. Créditos aos autores: (a) heyoka (menor) e mandl (menor); (b) decklid (maior) e Thayer School of Engineering at Dartmouth (menor); (c) DrThomasGreany (maior) e Robert Gougaloff; (d) mikebaird (maior), Árni Valur (1ª menor) e mattie b (2ª menor); (e) purplezebra; (f) chaserpaul.

No entanto, o titânio e suas ligas ainda não satisfazem plenamente os requisitos clínicos para a fabricação de próteses. A baixa resistência ao desgaste desses materiais é uma característica indesejada, pois a liberação de fragmentos causa reações que podem levar à necessidade de substituição da prótese, um procedimento que causa muito sofrimento ao paciente (de SOUZA, 2001; KORKUSUZ; KORKUSUZ, 2004). Íons de Ti liberados no organismo reagem rapidamente com moléculas de água e espécies aniônicas, formando óxidos e sais. É interessante observar que não existem biomoléculas contendo átomos de Ti, pois, no processo de geração da vida, o Ti não estava disponível como um íon no oceano primitivo. No entanto, o Ti pode facilmente formar complexos com íons orgânicos tais como aminoácidos, tornando-se uma possível fonte de alergia e toxicidade (HANAWA, 1999 e 2004).

A questão da compatibilidade mecânica entre a prótese e os tecidos ósseos também merece maior atenção. A recuperação de um osso danificado (por fraturas ou processos cirúrgicos) é influenciada pela tensão mecânica a que ele está submetido. A diminuição ou ausência de tensões mecânicas causa a atrofia ou absorção do tecido ósseo. No contato com a prótese artificial, mesmo se a região implantada estiver sob condições normais de uso pelo paciente, tais efeitos danosos também podem ocorrer. Se a diferença entre os módulos de elasticidade do implante e do osso forem elevadas, a transmissão de cargas entre os dois componentes é dificultada. Conseqüentemente, existe uma redução localizada nas tensões mecânicas no entorno do implante, podendo levar à reabsorção, atrofia óssea, e mesmo o desprendimento da prótese. Este fenômeno, em que o tecido ósseo em recuperação é desprovido de ações mecânicas, é chamado em inglês de “stress shielding” (NIINOMI; HATTORI; NIWA, 2004). No caso do Ti e de ligas como o Ti-6Al-4V utilizadas como biomateriais, seu módulo de elasticidade relativamente baixo em relação a outros metais (~100 GPa) é considerado uma vantagem biomecânica para se prevenir o “stress shielding” (LIU; CHU; DING, 2004), mas a diferença com os valores do osso cortical humano (~20 GPa) é ainda de cinco vezes. Existem pesquisas dedicadas a se obter ligas de Ti com rigidez mais próxima à dos tecidos ósseos. Particularmente, a liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr apresenta módulo de elasticidade de ~60 GPa, resistência à fadiga adequada para implantes e citotoxicidade similar à do Ti e menor que a do Ti-6Al-4V (NIINOMI, 2003).

Outra propriedade que é imprescindível nos materiais substitutos de tecidos ósseos é a capacidade de **osseointegração** do implante, isto é, sua ancoragem direta e

eficiente no osso, dispensando-se assim a utilização de cimento cirúrgico e todas as inconveniências associadas à sua utilização (necroses no tecido ósseo, fraturas e desprendimento do cimento). Esta osseointegração depende diretamente das condições encontradas na interface do implante com o tecido vivo e envolve interações em escala micro e nanométrica. A integração osso-implante é fortemente dependente das reações que ocorrem na superfície do biomaterial e parece ser regulada por quatro propriedades de superfície que se inter-relacionam: composição, energia de superfície, topografia e rugosidade (LIU; CHU; DING, 2004).

Quando exposto a meios oxidantes, o titânio tem sua superfície naturalmente recoberta por uma fina camada de óxidos, com estrutura amorfa ou nanocristalina e tipicamente com espessura de alguns nanômetros. O óxido de titânio se apresenta em estequiometrias variadas, como Ti_3O , Ti_2O , Ti_3O_2 , TiO , Ti_2O_3 e Ti_3O_5 , pois o titânio existe em diferentes estados de oxidação e o oxigênio é altamente solúvel em Ti. O óxido mais estável é o TiO_2 , que existe em três diferentes formas cristalográficas: rutílio (tetragonal), anatásio (tetragonal) e broquita (ortorrômbica) (DONACHIE Jr., 1988; de SOUZA, 2001; LIU; CHU; DING, 2004). Esta camada de óxidos é termodinamicamente muito estável e tem energia livre de Gibbs de formação muito negativa, para uma variedade de meios oxidantes tais como água ou fluídos orgânicos contendo oxigênio (LIU; CHU; DING, 2004). A proteção de TiO_2 é responsável pela excelente estabilidade química, resistência à corrosão, capacidade de repassivação do Ti e de suas ligas, colocando-os desta forma na classe dos materiais bioinertes, e, em razão disso, biocompatíveis (DONACHIE Jr., 1988; de SOUZA, 2001; MÄNDL; RAUSCHENBACH, 2002; LIU; CHU; DING, 2004).

Sendo bioinerte, após a colocação de um implante de titânio ocorre a reação natural do organismo de encapsulamento do corpo estranho com uma camada de tecidos fibrosos, mas que neste caso é muito fina e permite que os tecidos ósseos (ou em alguns casos epiteliais) se recuperem crescendo muito próximos ao metal (Van NOORT, 1987; LIU; CHU; DING, 2004). Porém, a conexão direta entre osso e metal não é observada, existindo sempre a camada fibrosa entre os dois (LIU; CHU; DING, 2004; KOKUBO; TAKADAMA, 2006). Este tipo de fixação obviamente não é a ideal, pois o implante deve estar firmemente conectado e garantir sua estabilidade por um longo período, de modo a melhorar efetivamente a qualidade de vida do paciente. As próximas seções

tratam dos processos que visam tornar a superfície do titânio **bioativa** e assim promover a osseointegração dos implantes.

2.2. MÉTODOS PARA PROMOVER A OSSEOINTEGRAÇÃO

Alguns métodos que visam otimizar a osseointegração do titânio envolvem, por exemplo, aumentar a rugosidade e a porosidade superficial, através de modificação ou deposição de filmes. O objetivo é obter uma área superficial disponível maior e buscando-se uma interconexão prótese-osso. Há um grande leque de opções de tratamentos, físicos e/ou químicos, incluindo os recobrimentos com pó de titânio, por aspersão térmica (GALVANETTO et al., 2001; FRAUCHIGER et al., 2004). No entanto existem riscos à qualidade do implante, associados à adesão do revestimento com o substrato e ao desprendimento de partículas das superfícies altamente rugosas obtidas por aspersão térmica, durante ou após o a colocação da prótese. Outro fator é que, mesmo havendo maior interconexão, ainda é muito difícil se obter uma boa osseointegração e formar tecido novo na superfície do titânio logo nos primeiros estágios do implante, o que torna a recuperação dos pacientes demorada (HANAWA, 1999; CHU et al., 2002; LIU; CHU; DING, 2004; ZHAO et al., 2006).

Outra classe de grande interesse para aplicações biomédicas são os materiais bioativos. Em contraposição aos bioinertes, os materiais bioativos interagem com os tecidos ósseos, estimulando a integração dos implantes no organismo. Não ocorre encapsulamento pela formação de tecidos fibrosos, mas em vez disso origina-se uma interface de apatita² entre implante e osso. Um osso é um compósito com uma matriz de fibras orgânicas (principalmente proteínas tipo I colágeno) preenchida com material inorgânico constituído de cristais nanométricos. Aproximadamente 70% da fração mineral do osso tem estrutura similar à hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, que é a fase estável do fosfato de cálcio dentro do corpo (LIU; CHU; DING, 2004; BRACERAS et al., 2007). Assim, a formação desse composto é tida como a principal condição para a

² Apatita é um nome genérico para vários fosfatos: fluorapatita, cloroapatita, carbonato-fluorapatita e hidroxiapatita. Estes minerais são de difícil identificação por métodos rápidos, daí o uso do nome genérico apatita. A hidroxiapatita é um dos poucos minerais sintetizados pelo corpo humano, sendo o componente principal dos ossos e do esmalte dos dentes. No geral, na literatura, o termo apatita é usado para se referir à fluorapatita (DICIONÁRIO LIVRE DE GEOCIÊNCIAS, 2009).

capacidade de osseointegração dos materiais (KOKUBO, 1991; KOKUBO; TAKADAMA, 2006). Além de prover uma rápida recuperação da região danificada em torno do implante e se conectar fortemente com os tecidos ósseos, os materiais bioativos como a hidroxiapatita, os Biovidros[®] e a vitro-cerâmica A-W (apatita – wolastonita) podem garantir biocompatibilidade de longo prazo, o que é um fator necessário, considerando-se o aumento na expectativa de vida e a crescente necessidade de implantes em pacientes jovens (KOKUBO, 1991; ANDRADE; DOMINGUES, 2006; de JONGE et al., 2008).

As cerâmicas bioativas e as vitro-cerâmicas são clinicamente eficientes quando utilizadas em reparos de ossos danificados, na forma de pós ou revestimentos que estimulam o crescimento do tecido. No entanto, suas propriedades mecânicas são incompatíveis com as dos ossos. Sua tenacidade à fratura é baixa e o módulo de elasticidade é muito maior que os valores médios dessas grandezas para os ossos humanos. Um implante inteiramente cerâmico seria frágil e não resistiria às elevadas cargas a que são submetidos, por exemplo, o fêmur e a tíbia. Outros problemas associados são a liberação de fragmentos, que pode levar a inflamações, e elevação local da temperatura por atrito, o que causa desnaturação de proteínas (KOKUBO, 1998; MÄNDL; RAUSCHENBACH, 2002).

A busca por materiais bioativos com propriedades mecânicas análogas às dos tecidos ósseos naturais tem levado a diversas pesquisas que visam combinar os excelentes atributos do titânio com a elevada biocompatibilidade da hidroxiapatita. Para citar alguns métodos, dentre os processos químicos a técnica de sol-gel é utilizada para se preparar filmes finos de hidroxiapatita ou de composto titânia-hidroxiapatita sobre Ti. (LIU; CHU; DING, 2004; ANDRADE; DOMINGUES, 2006). Pode-se obter uma camada de hidroxiapatita diretamente depositada sobre titânio por aspensão térmica ou então um revestimento de vidro cerâmico bioativo por “sputtering” (processos físicos), sendo que este último apresenta melhor adesão com o substrato (KOKUBO, 1998; JONASOVA et al., 2004; LIU; CHU; DING, 2004; INAGAKI; YOKOGAWA; KAMEYAMA, 2006; TOMASZEK et al., 2007). No entanto, a incompatibilidade mecânica entre revestimento cerâmico e o substrato de metal podem causar baixa adesão, o que gera trincas no revestimento que podem levar ao desprendimento da prótese (HWANG et al., 2003).

Estudos realizados nos últimos anos (KIM et al., 1997b; LIU; CHU; DING, 2004; KOKUBO et al., 2004; KOKUBO; MATSUSHITA; TAKADAMA, 2007) permitem estabelecer que é possível, após a colocação do implante, nuclear hidroxiapatita diretamente sobre o titânio, o qual, em princípio, é bioinerte. Para tanto é necessário, inicialmente, compreender o crescimento natural da hidroxiapatita no osso. A formação de hidroxiapatita que ocorre no tecido ósseo do corpo humano é atribuída à alta energia de ativação para sua nucleação no fluido corpóreo, o qual é supersaturado em relação à hidroxiapatita em condições normais. Quando um material tem um grupo funcional que poderia ser um local efetivo de nucleação de hidroxiapatita, ele facilmente a nucleará sobre sua superfície. Estes núcleos espontaneamente crescem a partir do consumo de íons de cálcio e fosfatos presentes no fluido corpóreo. Portanto, a presença destes tipos de grupos funcionais nos materiais é responsável pela nucleação de hidroxiapatita sobre sua superfície (KOKUBO et al., 2004).

Quando alguns géis de óxidos produzidos pelo método sol-gel são imersos em solução simuladora de fluido corpóreo (SBF, definida adiante), como SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , óxido de nióbio e óxido de tântalo, forma-se uma camada de hidroxiapatita sobre a superfície. Estes óxidos são ricos em radicais hidroxila OH^- , estando, portanto, carregados negativamente na solução SBF ($\text{pH} = 7,4$). Ao contrário, o Al_2O_3 não forma esta camada de hidroxiapatita pois está carregado positivamente. Estes fatos indicam que os grupos funcionais Si-OH , Ti-OH , Zr-OH , Nb-OH e Ta-OH são efetivos para a nucleação e conseqüente osseointegração através de uma camada de fosfato de cálcio na fase de hidroxiapatita (KOKUBO; KIM; KAWASHITA, 2003; KOKUBO et al., 2004; XIONG et al., 2004; YANG et al., 2004; KOKUBO; MATSUSHITA; TAKADAMA, 2007).

É interessante observar que este conhecimento se originou no estudo dos biovidros: em princípio acreditava-se que o CaO e o P_2O_5 presentes no material eram os responsáveis pela nucleação da hidroxiapatita, quando em SBF ou em meio biológico. O que ocorre, porém, é uma troca de Ca^{2+} , Na^+ ou K^+ (do biovidro) por H_3O^+ (do meio), deixando na superfície Si-OH ou Ti-OH (no caso de um sistema contendo TiO_2). Ao mesmo tempo, moléculas de água reagem com os Si-O-Si ou Ti-O-Ti formando grupos adicionais de hidroxila. Assim, os íons Ca^{2+} do fluido corpóreo são atraídos eletrostaticamente para se ligar aos OH^- do biovidro, de modo que a superfície fica positiva e passa a atrair os fosfatos PO_4^- , dando início à formação do fosfato de cálcio.

A liberação de Ca^+ , Na^+ ou K^+ da superfície aumenta o produto de atividade iônica (“ionic activity product” – IAP), relacionado ao pH da solução e acelera o crescimento da hidroxiapatita (KOKUBO; KIM; KAWASHITA, 2003).

O estudo de filmes de TiO_2 crescidos à temperatura ambiente mostra a presença de radicais hidroxila na camada natural de óxidos, bem como moléculas de água ligadas a cátions de Ti (LIU; CHU; DING, 2004). Quando em fluido corpóreo, ocorre a nucleação de fosfato de cálcio na superfície do Ti devido à contínua dissociação da camada natural de óxidos, que, na reconstrução (repassivação), absorve os fosfatos PO_4^- do meio, atraídos pela hidroxila TiOH^{3+} (HANAWA, 1999). No entanto a concentração de hidroxilas no óxido sobre o metal puro é muito baixa, gerando raríssimos núcleos de fosfato de cálcio, que não produzirão uma camada densa e uniforme de hidroxiapatita (HANAWA, 1999; VERCIK et al., 2003). Por esta razão o Ti é considerado, para fins práticos, um material não bioativo, ou seja, bioinerte.

Existe ampla literatura que trata de métodos para melhorar as condições de bioatividade do titânio, sem a necessidade da deposição de um terceiro componente em sua superfície. Encontra-se, por exemplo, resultados positivos para a bioatividade do titânio quando submetido a oxidação térmica (WANG et al., 2003; HWANG et al., 2003), tratamento pelo processo sol-gel (KESHMIRI; TROCZYNSKI, 2003) e ataque ácido (MULLER; MULLER, 2006). Buscas na base de dados científicos *Web of Science* (THOMSON REUTERS, 2009) indicam que, dentre as técnicas que recebem mais atenção encontram-se o **tratamento alcalino**, a **oxidação anódica** e a **implantação iônica**, seja pela sua praticidade e/ou potencialidade. Cada um desses métodos será tratado em separado neste capítulo. A capacidade de osseointegração que os diferentes métodos proporcionam ao titânio pode ser testada em um laboratório comum de química, o que será abordado a seguir.

2.3. ENSAIOS DE BIOATIVIDADE *IN VITRO*

A necessidade de se combinar a osseointegração, observada nas cerâmicas bioativas, com propriedades mecânicas que sejam mais adequadas a próteses ósseas e dentárias levou a duas questões: (i) qual material se conecta com tecidos vivos e (ii) se

os experimentos com animais são a única forma de se avaliar a sua integração com o osso (KOKUBO; TAKADAMA, 2006). Os estudos para o desenvolvimento de métodos *in vitro* para o estudo da bioatividade se iniciaram na década de 1980 com o trabalho pioneiro de Hench e colaboradores (OGINO; OHUCHI; HENCH, 1980). Estes ensaios fazem uso de soluções que mimetizam o plasma sanguíneo, ou seja, a porção acelular do tecido sanguíneo, sendo genericamente designadas de **fluido corpóreo simulado (SBF** – “Simulated Body Fluid”). Na década seguinte, KOKUBO (1991) propôs uma solução SBF para avaliação *in vitro* dos materiais, a qual, nos anos seguintes, foi corrigida na sua composição para ser melhor ajustada às condições reais do plasma sanguíneo (KOKUBO; TAKADAMA, 2006).

A Tabela 2.1 apresenta as concentrações iônicas da versão mais recente do SBF de Kokubo comparadas com o plasma sanguíneo humano. Observa-se que a única diferença nas concentrações está no íon HCO_3^- . Uma versão anterior da solução apresentava a concentração do carbonato no mesmo nível do fluido corpóreo humano. Porém, o carbonato de cálcio tem uma forte tendência de precipitar a partir do SBF, para o qual é supersaturado não apenas em relação à apatita, mas também à calcita (KOKUBO; TAKADAMA, 2006). Logo, a diferença nas concentrações se justifica pelo favorecimento da nucleação de hidroxiapatita no meio.

Tabela 2.1. Concentração iônica nominal do plasma sanguíneo humano e do SBF (KOKUBO; TAKADAMA, 2006)

	Concentração Iônica/mM (mmol/l)							pH	
	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	HCO_3^-	HPO_4^{2-}		SO_4^{2-}
Plasma									7,2
sangüíneo humano	142,0	5,0	1,5	2,5	103,0	27,0	1,0	0,5	a
SBF	142,0	5,0	1,5	2,5	103,0	4,2	1,0	0,5	7,4

É importante ressaltar que a solução SBF apresenta elevada consistência com o comportamento *in vivo* do crescimento dos tecidos ósseos, ou seja, a bioatividade do material no organismo pode ser prevista examinando-se a capacidade da formação de

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ na sua superfície, quando imerso em SBF. Períodos curtos para a nucleação de hidroxiapatita na solução correspondem a períodos curtos para a osseointegração com os tecidos vivos (KOKUBO; TAKADAMA, 2006).

Existem soluções de fluido corpóreo simulado propostas por outros pesquisadores, como por exemplo as receitas de MÜLLER e MÜLLER (2006) e RESENDE et al. (2008). O SBF0 (SERRO; SARAMAGO, 2003) é uma versão ácida, sem ajuste do pH pela solução tampão (tris - ver seção 3.6), a qual acelera a nucleação da hidroxiapatita independente do grau de esterilização da superfície. No entanto a receita de Kokubo figura como a mais citada na literatura.

Além de maior praticidade, a avaliação *in vitro* da osseointegração apresenta outro aspecto interessante. Esses métodos podem contribuir para a redução nos experimentos com modelos animais, o que vem ao encontro de movimentos contemporâneos, fundamentados em princípios éticos e que questionam a validade de resultados obtidos por tais experimentos. É crescente a preocupação com os direitos dos animais (SINGER, 2004), com o tratamento humanitário de cobaias (FIOCRUZ, 2009) e com as incompatibilidades entre o modelo animal e o humano e suas conseqüências à medicina (RAMBECK, 1992; AFMA, 2009; SHANKS; GREEK; GREEK, 2009; NAVS, 2009; MENAI, 2010). Existem estudos diversos visando alternativas à experimentação *in vivo* para a pesquisa e para o ensino (BALLS; FENTEM, 1999; KUMARI; JAMIL, 1999; UNIVERSITY OF CALIFORNIA, 2007; SCHÖFFL et al., 2008; FRAME, 2009; UNIVERSITY OF MINNESOTA, 2009). A preocupação também está presente em debates nos encontros de pesquisadores, como ocorreu em 2008 no 8th World Biomaterials Congress, em Amsterdam, Holanda. Alguns periódicos que trazem trabalhos científicos relacionados são o *Animal Welfare*, *ATLA – Alternatives to Laboratory Animals*, *ALTEX – Alternativen zu Tierexperimenten*, *Journal of Applied Animal Welfare Science*, *Laboratory Animals* e *Toxicology In Vitro*, todos indexados no *Web of Science* e no *Journal Citation Reports* (THOMSON REUTERS, 2009). A preocupação com o bem-estar de outras espécies, por parte de setores da sociedade ditos “formadores de opinião”, é algo recente na História do Ocidente. Isto pode ser um

indicativo da direção em que o *Zeitgeist*³ moral vá avançar nos próximos séculos, talvez começando por destinar o tratamento humanitário a todas as espécies que tenham capacidade mental de apreciá-lo (DAWKINS, 2006).

2.4. TRATAMENTO ALCALINO

Pesquisas realizadas nos últimos dez anos (LIU; CHU; DING, 2004; KOKUBO; MATSUSHITA; TAKADAMA, 2007) mostram que, a partir de tratamentos alcalinos seguidos de tratamentos térmicos, é possível obter próteses de Ti ou de ligas de Ti com superfícies bioativas. Estas superfícies formam hidroxiapatita com estrutura óssea quando em contato com fluídos corpóreos, ligando o metal diretamente ao osso. O processo foi inicialmente proposto por KIM, MIYAKI, KOKUBO e NAKAMURA (1996) e será descrito a seguir.

O material é inicialmente imerso em solução alcalina de NaOH ou KOH por 24 h. Os radicais OH⁻ reagem com os óxidos da superfície formando HTiO₃⁻ e com o titânio metálico do substrato formando HTiO₃⁻ · nH₂O. Estas espécies negativas incorporam os íons de sódio Na⁺ da solução dando origem a uma camada de hidrogel de titanato de sódio (ou titanato de sódio-hidrogênio – YAMAGUCHI et al., 2009) sobre o substrato de Ti. O tratamento térmico entre 600°C e 800°C por 1h desidrata o hidrogel de titanato de sódio que se estabiliza como titanato de sódio amorfo contendo pequenas quantidades de fase cristalina (Na₂Ti₅O₁₁) bem como as fases de óxido de titânio rutilo e anatásio (KIM et al., 1996; KIM et al., 1997a e 1997b; KOKUBO, 1998; TAKADAMA et al., 2001a e 2001b; KIM et al., 2003; LIU; CHU; DING, 2004). Alguns protocolos modificados para o tratamento alcalino estão atualmente sob avaliação (FUJIBAYASHI

³ *Zeitgeist* (espírito de época, em alemão) é um termo empregado para se designar os consensos existentes em uma sociedade, e que mudam ao longo das décadas. Alguns exemplos relativos à sociedade brasileira: há 300 anos existiam punições para quem professasse uma religião que não a católica; há 150 anos era aceitável que humanos fossem escravizados; há 90 anos as mulheres eram proibidas de votar; há 50 anos punia-se o adultério com detenção; há trinta anos as questões ambientais eram consideradas pouco importantes; e há trinta anos ou menos a carreira do magistério era reconhecidamente um privilégio.

et al., 2001; UCHIDA et al., 2002; TAKEMOTO et al., 2005; TAKEMOTO et al., 2006; KIZUKI et al., 2009).

O tratamento em NaOH 5M durante 24h com posterior tratamento térmico em 600 °C por 1h, em ar, apresentou os melhores resultados para a qualidade do revestimento e para a nucleação de apatita, sendo que este protocolo é amplamente utilizado (KIM et al., 1997a e 1997b; LIU; CHU; DING, 2004). A Figura 2.2a mostra o filme poroso de hidrogel de titanato de sódio crescido sobre Ti por **tratamento alcalino** (AT – “alkali treatment”). Após o subsequente tratamento térmico, que se pode chamar de **tratamento alcalino e térmico** (AHT – “alkali heat treatment”), NISHIGUCHI et al. (1999) sugerem que ocorre um aumento na densidade do filme (Figura 2.2b).

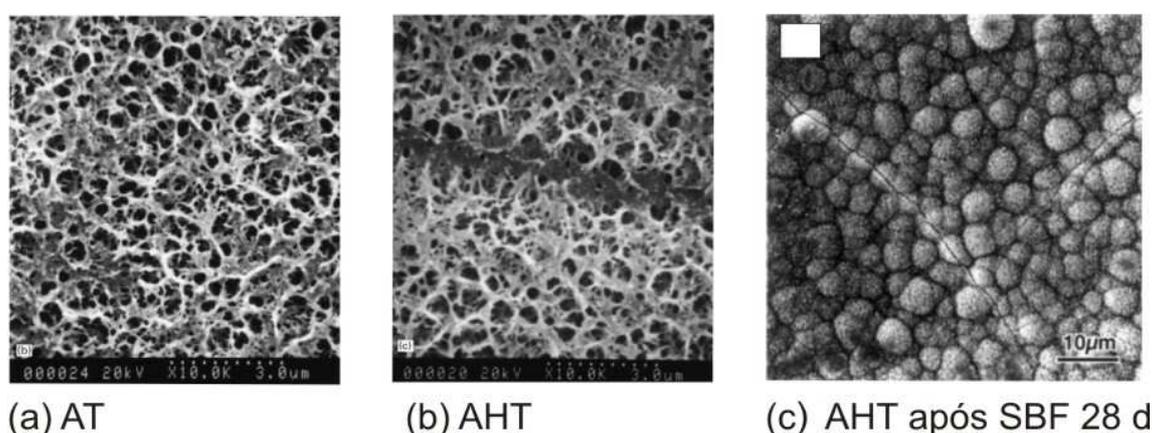


Figura 2.2. Filmes crescidos sobre titânio após (a) tratamento alcalino – TA e (b) tratamento alcalino e térmico – AHT, ambos com solução NaOH 5M durante 24h (NISHIGUCHI et al., 1999). Em (c), uma camada de hidroxiapatita é formada sobre o filme AHT após o ensaio de bioatividade (KOKUBO et al., 2004).

A Figura 2.3 esquematiza o processo de nucleação de hidroxiapatita sobre essas superfícies. Imediatamente após a imersão em SBF, ocorre uma troca dos íons Na^+ da do titanato de sódio com os íons H_3O^+ para formar grupos Ti-OH na superfície do metal. Estes grupos, logo após formados, incorporam os íons de cálcio do fluido para formar titanato de cálcio amorfo. Após ~72 h de imersão em SBF, o titanato de cálcio amorfo incorpora os íons de fosfato do fluido para formar fosfato de cálcio amorfo. Este se transformará espontaneamente em hidroxiapatita cristalina (Figura 2.2c), a fase estável do fosfato de cálcio no corpo, com razão Ca/P de 1,67, similar ao valor do composto que integra 70% da fração mineral do osso (KIM et al., 1997b; KOKUBO, 1998; TAKADAMA et al., 2001a e 2001b; KIM et al., 2003; LIU; CHU; DING, 2004).

De acordo com alguns autores, a camada de hidroxiapatita formada sobre o titânio submetido ao tratamento alcalino tem capacidade para se fixar fortemente com o substrato, uma vez que ela é integrada ao Ti pela titânia hidratada e pelo óxido de titânio, os quais mudam gradualmente suas concentrações na superfície na presença do fluido corpóreo (KOKUBO, 1998; NISHIGUCHI et al., 1999; LIU; CHU; DING, 2004; KOKUBO; KIM; KAWASHITA, 2003).

O objetivo do tratamento térmico sobre o titânio submetido a AT é aumentar a adesão do filme bioativo com o substrato, e conseqüentemente do implante com o tecido ósseo, pois a camada de hidrogel é mecanicamente instável. No que se refere à microestrutura, ocorre a formação de rutílio (TiO_2) cristalino, o que pode ter conseqüências à bioatividade do filme. KIM et al. (1997b) verificaram qualitativamente que as camadas produzidas por AHT apresentam maior adesão, através da resistência à remoção de uma fita adesiva. O mesmo tipo de ensaio foi empregado por WEI et al. (2002), desta vez em camadas produzidas sobre Ti6Al4V . NISHIGUCHI et al. (1999) realizaram implantes *in vivo* de Ti e ligas de Ti e posteriormente submeteram a interface metal-osso a testes de adesão por tração. Os ensaios demonstraram que a conexão com os tecidos ósseos é superior nas superfícies tratadas por AHT em relação às não tratadas e às submetidas apenas a AT. A conexão direta sem a intervenção de tecidos fibrosos, foi observada pelos autores apenas para o AHT. Em outro experimento, NISHIGUCHI et al. (2001) avaliaram as tensões de cisalhamento nos ensaios de tração de implantes de Ti e ligas de Ti conectados a ossos, obtendo valores maiores em até oito vezes para os pinos submetidos a AHT em relação aos não tratados. Os autores também verificaram que para as amostras AHT a resistência máxima de fixação é atingida em períodos mais curtos após a implantação *in vivo*.

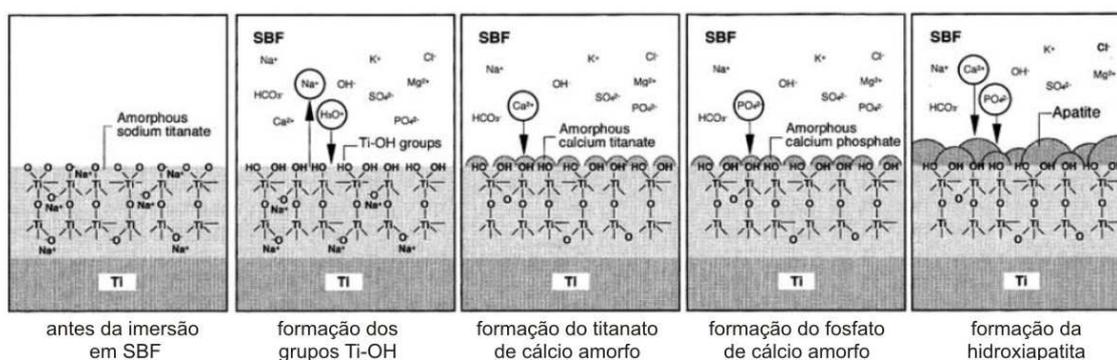


Figura 2.3. Mecanismo de formação da hidroxiapatita sobre Ti submetido a AHT, em SBF (KOKUBO et al., 2004).

O tratamento alcalino é também comumente associado a outras técnicas, como por exemplo em superfícies porosas obtidas por aspensão térmica (TAKEMOTO et al., 2006; ZHAO et al., 2006). É interessante observar que a combinação das técnicas de tratamento alcalino e imersão em SBF são utilizadas como meio para se formar revestimentos de hidroxiapatita como produto final sobre outros materiais (YAN et al., 1997; JONÁSOVÁ et al., 2004; RAKNGARM; MIYASHITA; MULLER et al., 2007; MUTOH, 2008). Esse método de deposição é denominado de *biomimético* (de JONGE, 2008).

2.5. OXIDAÇÃO ANÓDICA

Há muitos anos a oxidação anódica, ou anodização, é empregada não apenas para fins decorativos, mas também para finalidades técnicas. A principal vantagem da anodização do titânio é obter uma camada protetora melhor aderida ao substrato, o que é particularmente relevante na indústria aeroespacial. Também pode ser útil no aumento da espessura da camada de óxidos para aumentar a resistência à corrosão, reduzir a liberação de íons, aumentar a porosidade e variar a coloração das superfícies. Outra aplicação é tornar o titânio e suas ligas mais biocompatíveis e bioativos através da modificação de suas superfícies. (LIU; CHU; DING, 2004).

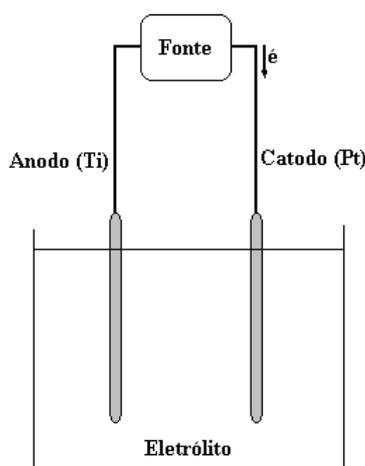


Figura 2.4. Esquema de uma célula eletrolítica.

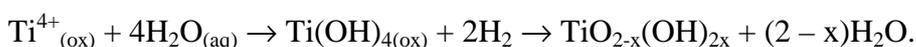
Uma célula eletroquímica, esquematizada na Figura 2.4, é um dispositivo no qual ocorrem reações de oxi-redução, permitindo a interconversão de energia elétrica e

química. A célula é composta por dois eletrodos (ínteres ou não), solução eletrolítica (eletrólito) e fonte. O anodo é o eletrodo em que ocorre a oxidação e o catodo é o eletrodo em que ocorre a redução. A fonte realiza trabalho removendo elétrons do anodo e injetando no catodo; as superfícies metálicas carregadas reagem com os íons presentes no eletrólito.

As células eletroquímicas podem ser divididas em dois tipos: célula galvânica e célula eletrolítica. Numa célula galvânica o processo é espontâneo, no qual o produto da reação química é um trabalho elétrico. Na célula eletrolítica o processo não é espontâneo, no qual é utilizada energia elétrica para produzir uma reação química. Existem ainda duas maneiras diferentes para realização da oxidação numa célula eletroquímica: modos *galvanostático* e *potenciostático*. O primeiro refere-se à oxidação realizada com a corrente (ou densidade de corrente) constante. Ao contrário, quando o potencial elétrico aplicado entre os eletrodos da célula é mantido constante, dizemos que o modo de oxidação é potenciostático (SANTOS Jr., 2005).

O processo de formação e crescimento do filme de TiO_2 por anodização ainda não está completamente estabelecido. É um processo complexo que não envolve apenas o estudo da natureza do eletrólito. Outros parâmetros devem ser considerados, como a concentração, a temperatura, a densidade de corrente aplicada (modo galvanostático) e a velocidade de agitação da solução (SANTOS Jr., 2005).

Os fatores que interferem no processo de crescimento do óxido são a temperatura do eletrólito e a velocidade de agitação. A tensão anódica diminui com o aumento da temperatura. O crescimento eletroquímico do óxido é uma reação redox na interface filme/eletrólito:



Esta reação é exotérmica e indica uma mudança de entalpia $\Delta H > 0$ no sistema. Termodinamicamente, quando a temperatura é aumentada, este acréscimo favorece os reagentes. Um aumento da temperatura inibirá a formação do filme, reduzindo a taxa de crescimento do óxido, e conduzindo a uma diminuição da tensão de formação do filme (SANTOS Jr., 2005).

O filme de óxido será bioativo apenas se o for produzido no regime de ruptura dielétrica. A bioatividade não é observada em superfícies oxidadas em regime normal, embora ambos os estágios de anodização formem TiO_2 na fase anatásio (LIU; CHU; DING, 2004; YANG et al., 2004; FRAUCHIGER et al., 2004). Porém, uma superfície anodizada em regime normal e posteriormente submetida a tratamentos térmicos pode também apresentar bioatividade (LIU; CHU; DING; 2004). Em tensões acima do limite de ruptura dielétrica, o óxido não será resistivo o suficiente para impedir que a corrente elétrica flua através de sua superfície. Neste caso haverá liberação de gás em profusão e freqüentemente a ocorrência de centelhas. A camada de óxidos formada é mais porosa e menos uniforme. Nesta etapa, a taxa de crescimento de TiO_2 é menor que nos estágios iniciais de formação do filme. Esta técnica tem sido empregada para a deposição de revestimentos cerâmicos em metais, tais como Al, Mg, W, Zn e Zr, inclusive para a deposição de hidroxiapatita em Ti (LIU; CHU; DING, 2004). Este processo é conhecido como **oxidação por micro-arco (MAO** - “micro arc oxidation”) e produz filmes que apresentam melhor adesão e maiores microdureza e resistência ao desgaste do que os obtidos pelo regime normal (LIU; CHU; DING, 2004; YANG et al., 2004; FRAUCHIGER et al., 2004).

A osseointegração de tecidos vivos com o filme de TiO_2 está associada a diferentes características, como rugosidade e porosidade. No entanto, a bioatividade é devida à abundância de grupos Ti-OH no filme produzido anodicamente em regime de ruptura dielétrica, que induzem a formação de hidroxiapatita quando na presença de fluido corpóreo (LIU; CHU; DING, 2004; YANG et al., 2004). Imediatamente após a imersão em SBF, os grupos Ti-OH da superfície são dissociados em unidades de Ti-O^- . Estas unidades carregadas negativamente se combinam com os íons de cálcio no fluido, formando um titanato de cálcio. Pelo mesmo mecanismo descrito para o tratamento alcalino, o titanato de cálcio combina-se com íons fosfatos negativamente carregados, originando um fosfato de cálcio amorfo. Este fosfato de cálcio cristaliza-se em hidroxiapatita incorporando Na, Mg e carbonato disponíveis na solução SBF (LIU; CHU; DING, 2004; SANTOS Jr., 2005).

A morfologia dos filmes dependerá de cada um dos fatores envolvidos na anodização. A Figura 2.5 apresenta filmes produzidos sobre Ti com eletrólitos de (a) H_3PO_4 (KUROMOTO; SIMÃO; SOARES, 2007) e (b) H_2SO_4 (YANG et al., 2004), com densidade e tamanho de poros diferentes. Os filmes são compostos de titânia nas

fases anatásio e/ou rutilo. Após imersão em SBF (Figura 2.5c) forma-se uma camada de hidroxiapatita sobre o filme bioativo.

Outra opção interessante é a utilização de eletrólitos que contenham Ca e P na composição. Durante a oxidação anódica por microarco (com formação de centelhas), além de anatásio e rutilo, obtém-se uma pequena quantidade de hidroxiapatita no filme. Neste caso a bioatividade está ligada à existência dos radicais hidroxila e à liberação de Ca no fluido corpóreo, elevando o pH e o fator de atividade iônica (IAP). Essas características em conjunto favorecem a nucleação da hidroxiapatita (LIU; SONG et al., 2005; CHEN, SHI et al., 2006).

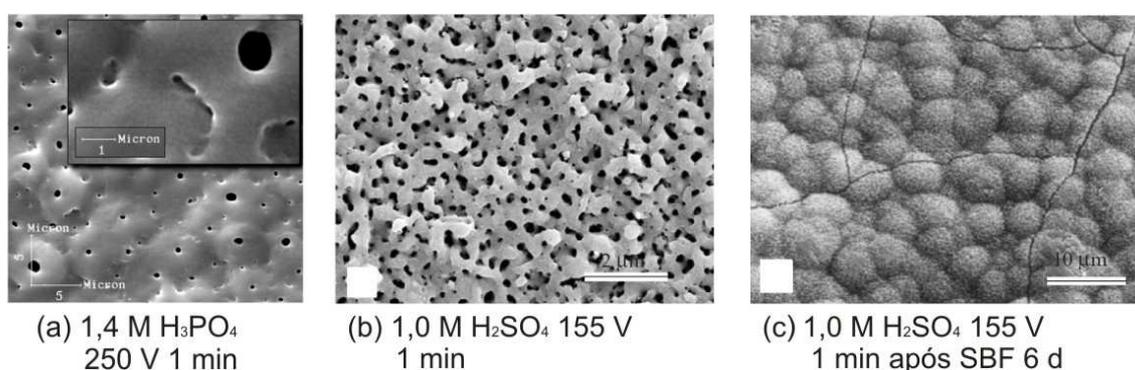


Figura 2.5. (a) Filmes anódicos produzido sobre Ti com eletrólitos de (a) ácido fosfórico (KUROMOTO; SIMÃO; SOARES, 2007) e (b) ácido sulfúrico (YANG et al., 2004). Em (c), uma camada de hidroxiapatita é formada sobre o filme (b) após o ensaio de bioatividade.

2.6. IMPLANTAÇÃO IÔNICA

Dentre os vários processos existentes de modificação de superfícies, destacam-se aqueles que alteram simultaneamente a estrutura e a composição, através da difusão de espécies iônicas no material. Pode-se mencionar, como exemplos, a implantação iônica, implantação assistida por plasma, implantação assistida por laser ou ainda os processos químicos em banhos de sais e cianetos. Os dois primeiros se caracterizam pelo bom controle sobre o tratamento através das variáveis do processo, pelos baixos impactos ambientais e pela qualidade final do produto. Superfícies tratadas por essas técnicas, sobretudo as de nitretação, podem apresentar propriedades mecânicas superiores e maior resistência à corrosão, protegendo e/ou elevando o desempenho do dispositivo

(BUSHAN; GUPTA, 1991; ALVES Jr., 2006). A seguir, serão abordados os resultados de algumas pesquisas relativas às propriedades de biocompatibilidade do titânio submetido à implantação iônica e à implantação assistida por plasma.

2.6.1. Implantação iônica de altas energias

O termo implantação iônica se refere, na sua essência, a processos que utilizam feixes de íons com energias de 2 a 500 keV, denominados de **implantação iônica** (II – “ion implantation”). A técnica permite um controle sobre a profundidade de implantação e a distribuição/concentração de íons, através da escolha da energia do feixe e das taxas de fluência aplicadas (quantidade de átomos por m^2) (BUSHAN; GUPTA, 1991). A Figura 2.6 é uma representação simplificada de um equipamento de II.

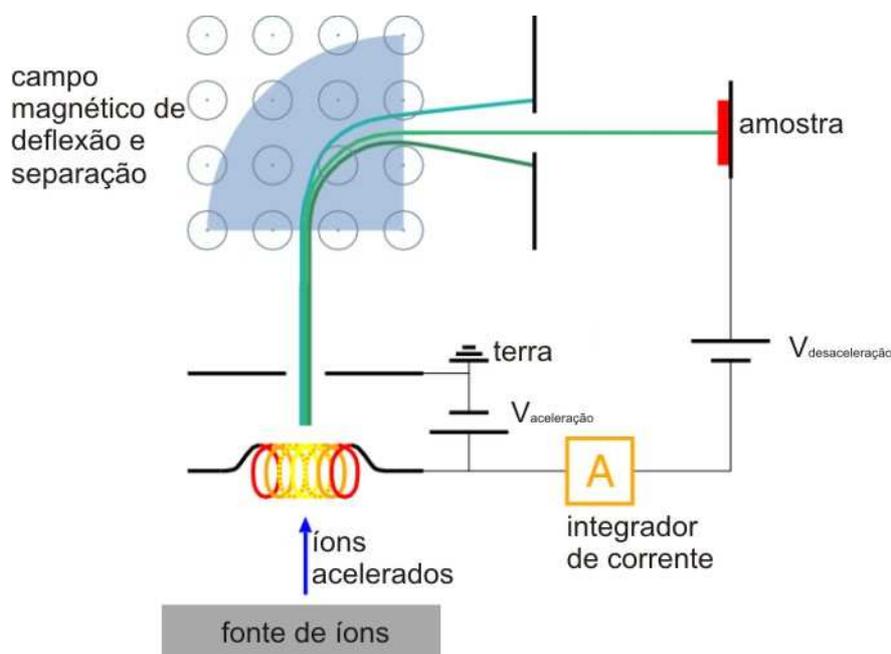


Figura 2.6. Esquema de um implantador iônico com separador de massa (adaptado de imagem disponível em www.pt.wikipedia.org).

Existe um grande interesse na utilização dessa técnica para a produção de superfícies bioativas, uma vez que não há impedimentos termodinâmicos para se injetar íons em um substrato, sendo possível trabalhar tanto com espécies metálicas quanto com não metálicas (JAGIELSKI et al., 2006). Sabe-se que a topografia (rugosidade, porosidade) exerce um papel fundamental na osseointegração. De acordo com BRACERAS et al.(2007), a nano-topografia produzida pela implantação iônica é mais

adequada do que micro ou macro-porosidade, uma vez que as estruturas nanométricas e as moléculas encontradas no tecido ósseo indicam que as células formadoras dos ossos são preparadas para interagir com tal rugosidade.

HANAWA (1999) relatou bons resultados de bioatividade para Ti submetido a implantação iônica de Ca. Obtém-se uma superfície estratificada, a partir do substrato, de titanato de cálcio, óxido de cálcio e hidróxido de cálcio. No ar, esta superfície apresenta maior densidade de radicais hidroxila do que o Ti sem tratamento; quando no fluido corpóreo, ocorre dissociação do hidróxido de cálcio [$\text{Ca}^{2+} + 2(\text{OH})^-$], tornando a superfície positiva. (Note que este processo é diferente do que ocorre no tratamento alcalino, seção 2.4, no qual a hidroxila se forma na presença de fluido corpóreo tornando a superfície negativa). Íons de fosfato HPO_4^{2-} do fluido corpóreo serão atraídos, que por sua vez atrairão os Ca^{2+} , presentes no fluido ou liberados da superfície para o meio, dando assim origem à formação da hidroxiapatita (Figura 2.7). A liberação gradual do cálcio da superfície para o meio é um mecanismo importante para acelerar a precipitação do fosfato de cálcio, através da supersaturação nas vizinhanças do metal (aumento do produto de atividade iônica, a exemplo do que ocorre nos biovidros – ver seção 2.2). O trabalho de Hanawa é uma referência importante na implantação iônica em biomateriais, sendo citado por diversas outras fontes (CHU et al., 2002; LIU; CHU; DING, 2004; KRUPA et al., 2005; LIU, POON et al., 2005; CHEN, SCHUMACHER et al., 2006; CHEN, SHI et al., 2006; BRACERAS et al., 2007; CHU et al., 2007).

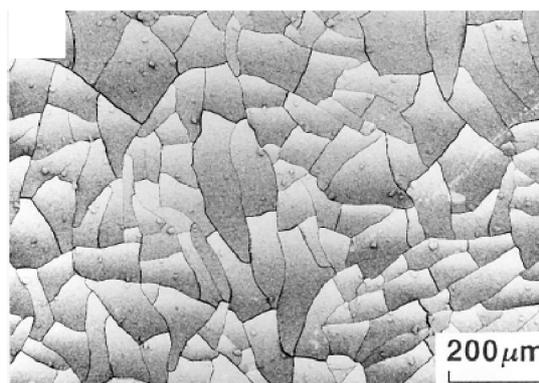


Figura 2.7. Hidroxiapatita formada sobre titânio submetido à implantação iônica (II) de Ca, após imersão em solução de Hank por 30 dias (HANAWA, 1999). A solução de Hank é uma das primeiras soluções de SBF propostas na literatura (KOKUBO; TAKADAMA, 2006).

A implantação de P em Ti foi realizada por KRUPA et al. (2002). De acordo com os autores, os resultados não deixam claro se há vantagem neste tipo de

implantação para a biocompatibilidade. WIESER et al. (1999) registraram que a implantação de P causa amorfização da superfície de Ti. Outra possibilidade, estudada por KRUPA et al. (2005), é a implantação simultânea de Ca e P em Ti. Os autores observaram que a concentração de Ca na superfície foi quatro vezes maior do que para o P, e que não houve alterações significativas na biocompatibilidade entre a amostra sem tratamento e a implantada com Ca + P. BRACERAS et al. (2007) realizaram a implantação de CO^+ em próteses de Ti. Os autores verificaram que as amostras implantadas apresentam um significativo aumento da atividade iônica de fosfatos, quando em cultura celular, e níveis mais elevados e mais rápidos de osseointegração em testes *in vivo*.

2.6.2. Implantação iônica por imersão em plasma

Esta técnica de **implantação iônica por imersão em plasma (PIII** – “plasma immersion ion implantation”), traz sobre a implantação iônica convencional a vantagem de tratar a superfície da peça uniformemente, em todos os seus lados. Íons presentes no plasma são acelerados por uma série de pulsos negativos breves (μs) de alta tensão (kV) aplicados diretamente na peça. Alguns aspectos sobre a natureza do plasma serão discutidos na próxima sessão. A Figura 2.8 é uma representação simplificada de um equipamento de PIII.

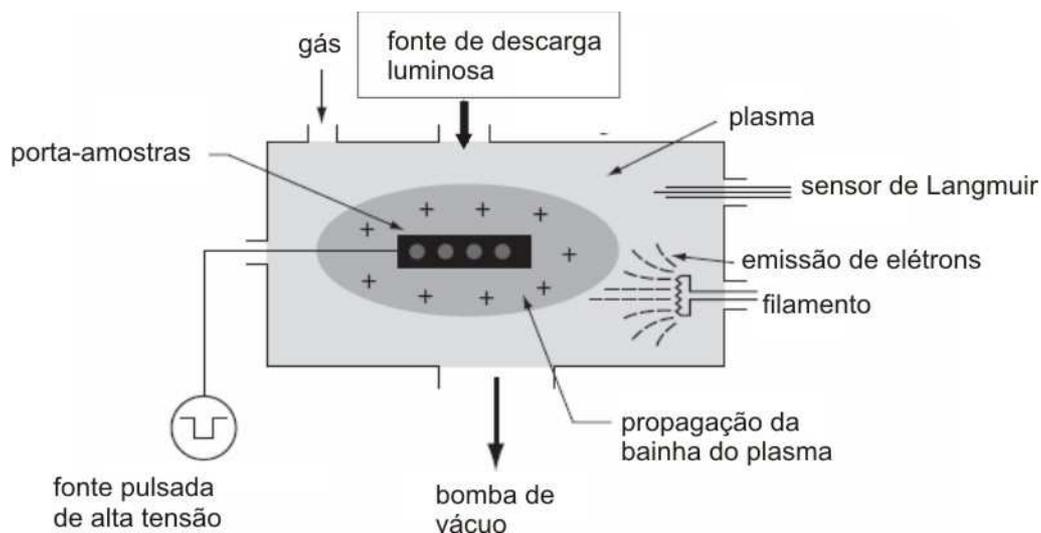


Figura 2.8. Esquema de um implantador iônico por imersão em plasma – PIII (adaptado de SILVA et al., 2006).

A implantação de oxigênio por PIII e conseqüente formação de uma camada de óxidos apresentou excelente biocompatibilidade sanguínea. A nitretação pela mesma técnica de partes articuladas de próteses também mostrou-se biocompatível (MÄNDL; RAUSCHENBACH, 2002; LIU; CHU; DING, 2004). XIE et al. (2005) realizaram a implantação de água e hidrogênio em titânio por PIII. Nas amostras submetidas a plasma de água com subseqüente H_2 , observou-se a formação de hidroxiapatita nos ensaios com SBF (Figura 2.9), bem como o aumento na citocompatibilidade *in vitro*. Esses resultados não foram observados nos tratamentos com implantação isolada de H_2O ou H_2 . Os autores atribuem os resultados positivos de bioatividade à presença de radicais hidroxila na superfície implantada com ($H_2O + H_2$).

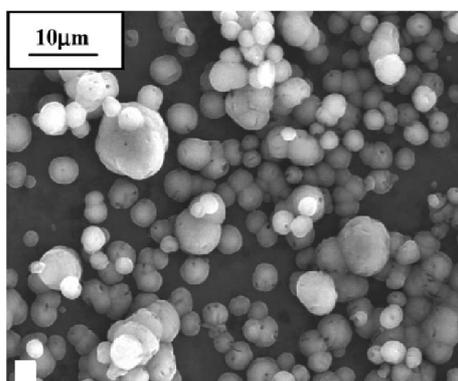


Figura 2.9. Hidroxiapatita formada sobre titânio submetido à implantação sucessiva de H_2O e H_2 pela técnica de PIII, após imersão em SBF por 14 dias (XIE et al., 2005).

Na **implantação e deposição iônica por imersão em plasma (PIII&D** – “plasma immersion ion implantation and deposition”), o plasma contém íons metálicos, provenientes do aquecimento de um pó em filamento de tungstênio. LIU, POON et al. (2005) e CHU et al. (2007) investigaram a implantação de Ca em Ti por este método. O processo forma titanato de cálcio, que, tão logo entre em contato com o ar, produz CaO na superfície, para em seguida absorver H_2O e CO_2 e se converter em $Ca(OH)_2$ e $CaCO_3$. Quando em solução de fluido corpóreo, os íons Ca^{2+} liberados saturam a vizinhança, para, juntamente com as hidroxilas, iniciarem a formação da hidroxiapatita, assim como descrito para a implantação iônica (de altas energias) de Ca.

Seguindo o raciocínio do tratamento alcalino (KIM et al., 1997b), MAITZ e colaboradores (2002) realizaram a implantação de íons Na por PIII&D em Ti, com subseqüente tratamento térmico em ar, com temperatura de $600^\circ C$ por 1h. Observaram a

formação de Na_2TiO_3 . Esta superfície, quando imersa em SBF, promove a nucleação de hidroxiapatita pelo mesmo mecanismo descrito para superfícies submetidas a tratamento alcalino.

MAITZ et al. (2005) compararam a implantação de Na por PIII&D com a implantação iônica convencional e o tratamento alcalino, com relação à precipitação de fosfato de cálcio e a adesão celular. Embora nenhuma das superfícies estudadas tenha apresentado toxicidade elevada, apenas o tratamento alcalino e o PIII&D mostraram-se efetivamente bioativos, sendo a adesão celular melhor para o tratamento em NaOH.

O processo de PIII&D também pode ser utilizado na deposição de filmes em substratos não condutores. TSYGANOV et al. (2007) verificaram que a compatibilidade sanguínea de filmes de óxido de Ti produzidos sobre silício pode ser melhorada com a adição de nitrogênio na camada. Este fato foi atribuído à baixa hidrofobia e à alta energia superficial dos filmes TiN_xO_y .

2.6.3. Implantação iônica de baixas energias

A **implantação iônica de baixas energias (LEI** – “low energy implantation”) é também denominada imersão em plasma ou ainda descarga luminosa (“glow discharge”). Processos desta natureza utilizam o plasma como fonte de íons, os quais são acelerados por diferenças de potencial DC ou RF. Materiais tratados por esta técnica podem apresentar, por exemplo, maiores dureza, resistência ao desgaste e resistência à corrosão, sendo por isso uma técnica amplamente utilizada na indústria (de SOUZA et al., 2005).

Define-se plasma como o gás que contém espécies neutras (átomos e moléculas) e eletricamente carregadas (elétrons, íons positivos e íons negativos). Na média, um plasma é eletricamente neutro, contendo densidade de elétrons mais densidade de íons negativos igual à densidade de íons positivos. Se, por qualquer motivo, a distribuição de cargas é perturbada, fortes campos elétricos são induzidos e a neutralidade é rapidamente restabelecida (de SOUZA, 2001).

O plasma pode ser obtido pela aplicação de um forte campo elétrico no gás. Na presença do campo, elétrons e íons positivos se movem em direções opostas. Sob baixas pressões, os elétrons colidem com átomos e moléculas livres ocasionando diferentes

processos como colisões elásticas, excitação, ionização, e, em alguns casos, formação de íons negativos. Íons positivos, por sua vez, são capazes de liberar elétrons do cátodo, recombinar-se com elétrons para formar átomos neutros e, quando colidem com átomos, produzir átomos neutros rápidos e às vezes excitá-los ou ionizá-los. Para uma diferença de potencial suficientemente elevada, como consequência dos processos acima citados, o gás torna-se luminoso, conduzindo uma pequena corrente elétrica entre 10^{-6} A e 10^{-1} A. Essa descarga luminosa é praticamente neutra, exceto nas regiões dos eletrodos, e portanto é um plasma. A fração de espécies ionizadas da descarga luminosa é pequena, entre 10^{-8} e 10^{-6} , sendo classificado como um plasma fracamente ionizado (de SOUZA, 2001; ALVES Jr., 2006). Uma abordagem mais detalhada sobre a natureza do plasma nos processos de implantação foi realizada anteriormente (de SOUZA, 2001).

A técnica de “glow discharge”, que neste trabalho será denominada LEI, foi patenteada nos EUA e na Alemanha no início da década de 1930 (ALVES Jr., 2006), sendo a precursora das modernas técnicas de PIII e PIII&D. No entanto, constata-se nas bases de dados científicas (THOMSON REUTERS, 2009) que existe uma retomada no interesse por tais processos que utilizam baixa energia. Imagens do reator em funcionamento são apresentadas na Figura 2.10.

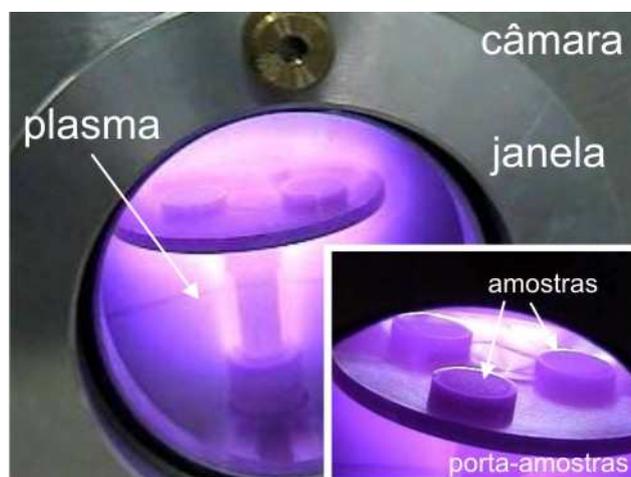


Figura 2.10. Imagens da câmara de implantação de baixas energias (LEI) em funcionamento (Fotografias: Dr. Silvio Rutz - UEPG).

Os tratamentos por implantação iônica de baixa energia oferecem várias vantagens, dentre as quais (ALVES Jr., 2006):

- requerem baixas energias e não produzem resíduos químicos, o que é ecologicamente desejável;

- a atmosfera deve apresentar baixa pressão e fluxo muito baixo, resultando em economia do gás utilizado;
- o tempo e a temperatura de tratamento podem ser menores que para os processos convencionais, como por exemplo as nitretações química e gasosa;
- é possível controlar a estrutura e a espessura das camadas e zonas de difusão através das variáveis do processo;
- o plasma é aproximadamente uniforme sobre a superfície, e a espessura da camada formada é também uniforme, independente da distância entre os eletrodos;
- É possível selecionar partes da peça que se deseja nitretar, com o auxílio de máscaras.

Naturalmente, em alguns quesitos a LEI está em desvantagem às demais técnicas de implantação iônica. Como na LEI os plasmas são obtidos basicamente de gases, a implantação de íons metálicos, importante na indústria de semicondutores, é realizada pela implantação convencional (de altas energias) ou por PIII&D. Além disso, a penetração dos íons por LEI é menor do que para os demais processos de implantação. Além disso, há ocorrência de processos balísticos, o que aumenta a rugosidade da superfície.

As técnicas de implantação envolvendo plasma, a exemplo da LEI, podem melhorar a condição de *molhabilidade* das superfícies tratadas. Esta, juntamente com a lubrificidade e a passivação, são características desejadas em biomateriais. A energia interfacial de adesão de células em suspensão líquida é diretamente proporcional à energia livre de adesão do substrato, que é a molhabilidade:

$$\begin{aligned} \text{Energia livre de adesão} = & (\text{energia célula-sólido}) - (\text{energia célula-líquido}) - \\ & - (\text{energia sólido-líquido}) \end{aligned} \quad (2.1)$$

Se a energia livre de adesão é menor que zero, a proliferação e a adesão são energeticamente favoráveis, e se for maior que zero, são desfavoráveis. No primeiro caso, sempre haverá um filme de fluido distribuído sobre a superfície, permitindo ao dispositivo repassar medicamentos como antibióticos ao local do implante. Isso é desejado por reduzir infecções, e pode reduzir a necessidade de antibióticos sistêmicos.

Uma superfície hidrofílica também desencorajará a adesão de bolhas de gás, o que é um problema comum associado ao processo cirúrgico (como filtros de sangue, oxigenadores e biosensores) (SCHKENRAAD, 1996; ANDERSON et al., 2004).

A técnica de LEI é em geral utilizada para a esterilização de biomateriais, removendo camadas nativas, óxidos e impurezas orgânicas (SERRO; SARAMAGO, 2003; LIU; CHU; DING, 2004). Além disso, observa-se que o plasma de argônio em radiofrequência aumenta a molhabilidade da peça, uma vez que sua energia superficial é alterada (PARK et al., 2000). ALVES Jr. et al. (2006a) verificaram que a nitretação de implantes dentários utilizando a geometria “glow discharge” de catodo oco (o que intensifica o plasma e reduz o tempo e temperatura necessários para o tratamento) aumenta significativamente a rugosidade da peça e sua molhabilidade, sendo indicativos de aumento na biocompatibilidade dos implantes.

Apesar da ampla literatura encontrada sobre as diversas técnicas de implantação iônica, a bioatividade e/ou biocompatibilidade a nível microestrutural das superfícies produzidas por LEI ainda é uma questão em aberto. Esta técnica permite modificar superfícies produzindo estequiometrias diversas e podendo tornar superiores suas propriedades mecânicas e tribológicas. Consideram-se também os resultados positivos em bioatividade existentes para as técnicas similares de II e PIII. Estes fatos em conjunto justificam a investigação do potencial da implantação iônica de baixas energias como alternativa para o tratamento do Ti, visando aumentar sua capacidade de osseointegração.

CAPÍTULO 3

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

The surface was invented by the devil.

Wolfgang E. Pauli (1900-58)

Tipicamente, apenas um em cada 10^8 átomos de um cristal macroscópico reside próximo da superfície (ASCHCROFT; MERMIN, 1976). No entanto, é evidente que a importância dessa interface não pode ser negligenciada, pois é a partir dela que ocorrem as interações do sólido com o meio que o cerca, como a catálise e o crescimento cristalino. É importante que o pesquisador de materiais tenha em mente que superfície é um defeito – não há mais um arranjo periódico de rede, a energia do sólido se altera, a estrutura microscópica é irregular e difícil de ser verificada. Em suma, diferentemente de sólidos “infinitamente extensos”, não existem modelos simples e experimentalmente verificáveis para descrever as superfícies (ASCHCROFT; MERMIN, 1976). Por tais razões, a investigação experimental demanda de técnicas de análise diversas que são empregadas simultaneamente, de modo a se compreender aspectos variados do problema e assim melhor descrevê-lo.

No presente trabalho, estudam-se as relações entre os processos de tratamento de superfície e seus efeitos físicos e químicos no titânio, em especial o comportamento tribo-mecânico e a bioatividade. A análise compreendeu desde as primeiras camadas atômicas até profundidades da ordem de vários micrômetros. Dentre as técnicas cuja utilização foi possível nesta tese, o XPS e o NRA são exemplos da primeira ordem de alcance, e o XRD e a indentação instrumentada exemplos da segunda. Além dos métodos de análise, neste capítulo apresentam-se detalhes técnicos sobre o material utilizado e os tratamentos de superfície empregados.

3.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.1.1. Titânio

O Ti puro e comercial (Ti cp) está disponível comercialmente com diferentes graus de pureza, classificados de 1 a 4 de acordo com a quantidade de oxigênio, carbono e ferro no material (DONACHIE Jr., 1988; LÜTJERING; WILLIAMS, 2007). As próteses destinadas a implantes ortopédicos são normalmente confeccionadas em ligas de Ti, as quais apresentam valores de resistência à fadiga mais elevados que o Ti cp (NIINOMI, 2008). No caso dos implantes dentários, a maior parte é fabricada com o Ti cp grau 4, mais resistente que os demais tipos (LE GUÉHENNEC et al., 2007). Comparando-se com o Ti cp grau 2, o grau 4 apresenta valores mais elevados para a resistência à tração (550 MPa contra 340 MPa) e para a tensão de escoamento (480 MPa contra 280 MPa). No entanto, seus teores de N, Fe e O são aproximadamente 2/3 maiores do que para o grau 2 (DONACHIE Jr., 1988; LÜTJERING; WILLIAMS, 2007). Os estudos deste trabalho focam exclusivamente nas propriedades de superfície, modificadas através da adição de outros elementos, inclusive de N e O. Assim, optou-se por utilizar um material com grau de pureza maior, de modo a tornar mais evidente os efeitos dos tratamentos na superfície do Ti. Elegeu-se o Ti cp grau 2, porque este é o material utilizado em grande parte dos estudos publicados sobre tratamentos em Ti (LIU; CHU; DING, 2004), e também porque seu custo é mais baixo que o Ti grau 1, de pureza elevada. A composição química fornecida pelo fabricante é apresentada na Tabela 3.1. As amostras foram cortadas nas dimensões 2 cm x 1 cm a partir de uma chapa com 0,2 cm de espessura.

Tabela 3.1. Composição nominal do titânio puro e comercial^{1,2}.

<i>elemento</i>	N	C	H	Fe	O ₂
<i>% peso</i>	0,010	0,005	0,003	0,04	0,125

¹ Fornecedor: Ti Brasil Titânio Ltda.

² Apenas a relação dos contaminantes dispersos na matriz de Ti.

Para tratamentos de bioatividade, normalmente se considera que superfícies de Ti lixadas com lixa P600 estão satisfatoriamente preparadas. Os focos desta pesquisa são, além da bioatividade, as propriedades mecânicas e tribológicas em nanoescala; para

o estudo desta última, a qualidade da superfície (principalmente rugosidade e encruamento) são parâmetros críticos. Ainda que as técnicas empregadas para a modificação as tornem rugosas e porosas, o ideal é que exista uniformidade nas superfícies de partida. Portanto as superfícies devem ser polidas para que apresentem rugosidade mínima, tipicamente abaixo do arredondamento do indentador piramidal ($\ll 100$ nm).

Sendo um metal com baixa dureza, as superfícies de Ti são muito suscetíveis a encruar durante o polimento convencional, isto é, aplicar lixas de diferentes granas e em seguida pastas de diamante com tamanho de partícula até $0,25 \mu\text{m}$. Uma opção é submeter as amostras polidas a tratamentos térmicos em temperaturas e tempos apropriados, que liberam as tensões induzidas pelo polimento mecânico. Segundo DONACHIE Jr (1998) o tratamento para o Ti grau 2 deve ser em 530°C por 30 min. Porém, quando se está interessado nos primeiros micrometros da superfície, surge a dificuldade técnica de se obter o vácuo apropriado para o tratamento térmico, pois o Ti é altamente reativo com oxigênio (de SOUZA, 2001; LÜTJERING, WILLIAMS, 2007). Em ensaios preliminares o Ti foi aquecido a 530°C sob pressão de $2 \cdot 10^{-4}$ Pa (pressão atmosférica: 10^5 Pa), obtida com bomba de vácuo turbomolecular. Pressões desta ordem são em geral suficientes para o tratamento térmico de metais. No entanto, resultados de difração de raios-X e indentação instrumentada indicaram que a oxidação da superfície nessas condições é significativa para os parâmetros exigidos neste trabalho.

Assim, optou-se por um polimento mecânico desenvolvido especialmente para o titânio, o qual visa minimizar o encruamento da superfície. Essa metodologia nos foi gentilmente repassada pela Dra. Maria Margareth da Silva, do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA). As amostras foram lixadas em lixas P600 ou P800, com poucas passadas. Em seguida utilizou-se pasta de diamante $6 \mu\text{m}$ e, para finalização, solução de sílica (OP-S, Struers) diluída em H_2O_2 na concentração 85%; nesta etapa do polimento utilizou-se pano OP-Chem (Struers). Com este procedimento obteve-se superfícies espelhadas. A limpeza foi realizada em sucessivos banhos de ultrassom em acetona, álcool isopropílico e água destilada.

3.1.2. Vidro alcalino

O vidro alcalino (“soda-lime glass”) foi utilizado como material de referência no estudo dos efeitos da rugosidade nos resultados de indentação instrumentada (capítulo 4). A razão para a escolha do vidro está no fato de que a superfície deste material não encrua sob deformação mecânica, seja esta resultante do carregamento normal da indentação, seja pela preparação da superfície. Assim, é possível analisar os efeitos da rugosidade no módulo de elasticidade e na dureza sem a influência de outros efeitos simultâneos (ver Anexo I, seção A.5).

O vidro alcalino comercial empregado apresenta a seguinte composição química, em peso: SiO₂ 71%; Na₂O 13.2%; CaO 10%; Al₂O₃ 0,7%; MgO 4%. As amostras foram cortadas nas dimensões 2 x 10 x 10 mm e apresentavam boa qualidade de superfície (lisa, com ausência de riscos/defeitos). A rugosidade média (R_a) desta superfície foi estimada por microscopia de força atômica (AFM) como < 1 nm. A limpeza foi realizada em banho de ultrassom em acetona. As amostras foram submetidas a tratamento térmico com objetivo de se reduzir as tensões residuais pré-existentes. O tratamento térmico foi realizado em 540 ± 1 °C durante 1 h em ar, seguido de resfriamento à taxa de 1 °C/min. Em seguida, parte das amostras foi lixada em lixas P220 e P1000 para se produzir superfícies com diferentes graus de rugosidade.

3.2. IMPLANTAÇÃO IÔNICA DE BAIXAS ENERGIAS – LEI

Os tratamentos do Ti por LEI foram realizados no Laboratório de Materiais do Departamento de Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Um esquema simplificado do implantador é mostrado na Figura 3.1, e uma fotografia da câmara em funcionamento foi apresentada na Figura 2.10. O equipamento é constituído basicamente de um reator, um sistema de vácuo e uma fonte de potência. O componente a ser tratado é o cátodo, e uma diferença de potencial DC de até 1 kV é aplicada entre o eletrodo e as paredes do reator. A câmara é inicialmente evacuada a pressões da ordem de 10⁻⁴ Pa por meio de uma bomba turbomolecular, para que a densidade de contaminantes na atmosfera seja a menor possível. O gás de tratamento é então

introduzido com valores de pressão na ordem de 10^2 Pa. A tensão aplicada e a corrente são ajustadas para se obter a temperatura desejada de tratamento, a qual é controlada através de um termopar conectado ao porta-amostras. Uma vez que a temperatura de trabalho é atingida, conta-se o tempo de tratamento e então se desliga a fonte para que o sistema resfrie naturalmente, na mesma atmosfera. Utilizou-se um porta-amostras confeccionado em Ti grau 2, para evitar a contaminação das superfícies com átomos estranhos removidos por “sputtering” (desbaste ou erosão).

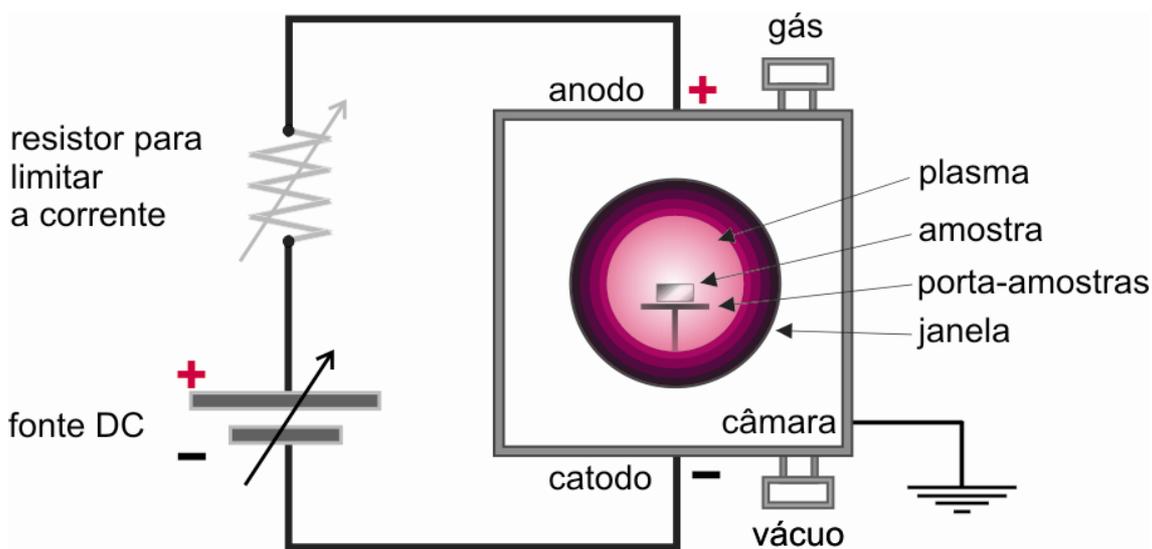


Figura 3.1. Esquema simplificado de um implantador iônico de baixas energias (ilustração: Sandra Nadal).

A Tabela 3.2 apresenta as condições experimentais dos tratamentos de implantação iônica. Para simplificação, nos capítulos subseqüentes os tratamentos serão denominados da forma como consta na coluna “amostra”. Nos casos em que houve dois tipos de implantação, ou seja, nitretação ou argônio ou água com posterior hidrogenação, após o primeiro tratamento o sistema resfriou à temperatura ambiente, foi novamente evacuado a 10^{-4} Pa, e só então o H_2 foi introduzido, sem abertura da câmara.

A escolha dos parâmetros de oxidação corresponde a uma condição média dentre as possíveis de se obter com o sistema. Os parâmetros de hidrogenação são pouco maiores que os valores necessários para se atingir o regime de descarga anormal do plasma (regime em que os tratamentos são realizados; ver de SOUZA, 2001). A faixa

possível de condições para a hidrogenação parece ser estreita, pois indo-se um pouco além na pressão ou na temperatura atinge-se o regime de descarga em arco.

Tabela 3.2. Condições experimentais para as amostras submetidas à implantação iônica de baixas energias

<i>Amostra</i>	<i>Tratamento</i>	<i>Condições do tratamento</i>			
		<i>Atmosfera</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tempo (h)</i>	<i>Pressão (10² Pa)</i>
Ti-ref	(amostra de referência)	-	-	-	-
oxi	Oxidação	100% O ₂	480	3	2,1
hid1	Hidrogenação 1h	100% H ₂	150	1	5,4
hid3	Hidrogenação 3h	100% H ₂	150	3	5,1
hid6	Hidrogenação 6h	100% H ₂	150	6	5,3
nit600 ou nit	Nitretação 600°C	60% N ₂ 40% H ₂	600	3	4,6
	Nitretação	60% N ₂ 40% H ₂	600	3	4,6
nit + hid	+ Hidrogenação	100% H ₂	150	3	5,1
nit800	Nitretação (para o estudo dos efeitos da rugosidade nas propriedades mecânicas)	60% N ₂ 40% H ₂	800	3	4,0
arg	Argônio	100% Ar	400	3	4,6
	Argônio	100% Ar	400	3	3,3
arg + hid	+ Hidrogenação	100% H ₂	150	3	4,0
aguaAr	Água bombeada por argônio	(H ₂ O + Ar)*	320	3	2,4
aguaAr + hid	+ Água bombeada por argônio Hidrogenação	(H ₂ O + Ar)* 100% H ₂	320 150	3 3	2,9 4,4
aguaN	Água bombeada por 60%N ₂ 40%H ₂	(H ₂ O + 60%N ₂ 40%H ₂)*	320	3	1,7
aguaN + hid	+ Água bombeada por 60% N ₂ 40% H ₂ Hidrogenação	(H ₂ O + 60%N ₂ 40%H ₂)* 100% H ₂	320 150	3 3	1,9 4,2

* As proporções gasosas são desconhecidas. Ver texto nesta seção.

A nitretação é reconhecidamente um método eficiente para se elevar a resistência mecânica e tribológica do Ti. A partir de estudos anteriores (de SOUZA et al., 2005), observou-se aumentos no módulo de elasticidade e na dureza do Ti já na temperatura de 600°C. A atmosfera de tratamento também foi escolhida a partir dos melhores resultados encontrados no trabalho prévio. O objetivo da adição de hidrogênio na atmosfera nitretante é promover a passivação da superfície, eliminando da câmara o oxigênio residual que é competitivo com o nitrogênio na formação de precipitados com os átomos do metal (de SOUZA, 2001; de SOUZA et al., 2005). A amostra nit800 foi preparada especialmente para o estudo dos efeitos de rugosidade nas propriedades mecânicas, capítulo 4. Na temperatura de 800°C a taxa de “sputtering” é mais intensa do que em 600°C (de SOUZA, 2001), tornando a superfície intencionalmente mais rugosa.

O plasma de argônio é normalmente utilizado como precursor aos tratamentos por plasma, promovendo a remoção de óxidos e contaminantes da superfície por “sputtering”. Neste trabalho utilizamos as mesmas condições típicas para o “sputtering”, porém em tempos mais longos.

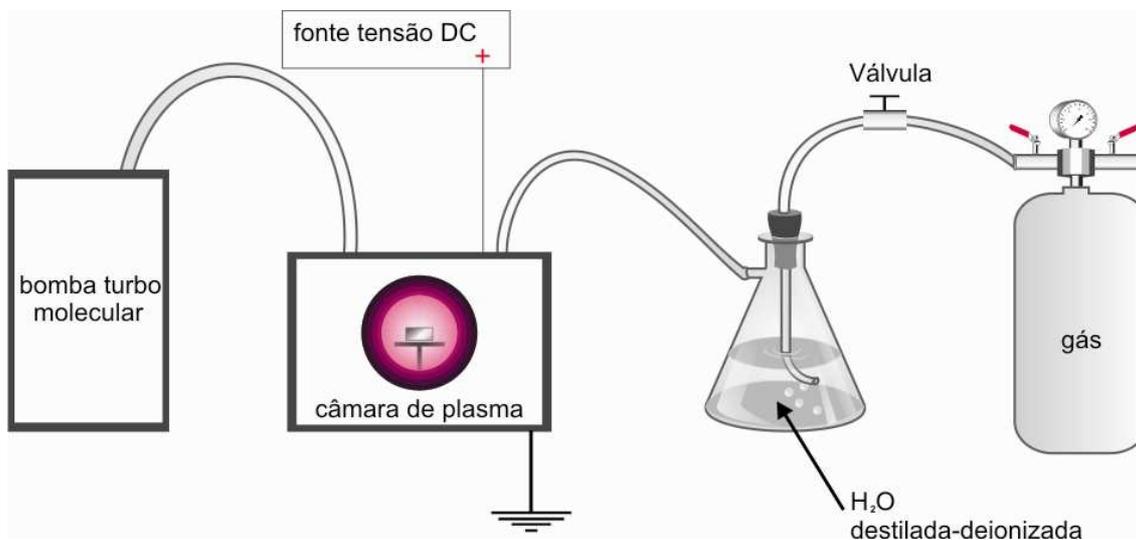


Figura 3.2. Sistema utilizado para implantação iônica de água em titânio (ilustração: Sandra Nadal).

Para a implantação de espécies iônicas derivadas do H₂O, ou simplesmente implantação de água, o sistema foi adaptado como mostra a Figura 3.2. Utilizou-se água destilada e deionizada com pH ~ 7. As moléculas de água seguem o fluxo do gás bombeado em direção à câmara. A quantidade de água no fluxo não é conhecida, porém

o gás usado como meio de condução é certamente predominante. As premissas indicando que este arranjo permite a condução de moléculas de água para a câmara serão apresentadas oportunamente (seção 5.6.3). A escolha dos parâmetros para implantação de água corresponde a uma condição média dentre as possíveis de se obter com o sistema. Os tratamentos foram realizados com um gás inerte (argônio) e um gás reativo (60% N₂ 40% H₂), em relação ao Ti, para bombear a água para a câmara. O plasma obtido apresenta coloração violeta em tons mais fortes que o plasma de argônio ou de 60% N₂ 40% H₂ isolados.

3.3. TRATAMENTO ALCALINO E TÉRMICO

Os parâmetros para o tratamento alcalino seguem as melhores condições para a qualidade dos revestimentos e bioatividade, determinadas por KIM et al. (1997a e 1997b), e amplamente empregadas para esse tratamento (LIU; CHU; DING, 2004). Esta etapa foi desenvolvida no Laboratório de Materiais Biocompatíveis – LAMABIO do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Paraná.

Tabela 3.3. Condições experimentais para as amostras submetidas ao tratamento alcalino e térmico

<i>Amostra</i>	<i>Tratamento</i>	<i>Condições do tratamento</i>		
		<i>LEI</i>	<i>Tratamento alcalino</i>	<i>Tratamento térmico</i>
Ti-ref	(amostra de referência)			
Ti-AT	Tratamento alcalino		x	
Ti-AHT	Tratamento alcalino e térmico		x	x
	LEI (ver Tabela 4.2)			
(nome na Tabela 3.2)-AHT	+ Tratamento alcalino e térmico	x	x	x
	Ex.: nit-AHT (nitretação 600°C com posterior tratamento alcalino e térmico)			

Na fase de *tratamento alcalino*, as amostras são imersas em tubos de polipropileno contendo solução de NaOH 5M. O volume de solução depende da área total da amostra, na proporção 0,021 mL/mm². Os tubos são tampados e imersos em banho-maria em 60°C durante 24h. Após, as amostras são cuidadosamente lavadas com água destilada, com o auxílio de uma pisseta, e deixados para secar em estufa em 40°C por, no mínimo, 24h.

Para o *tratamento térmico* em 600°C em atmosfera ambiente, utiliza-se uma mufla com controle de temperaturas, especialmente adquirida para este fim. A taxa de aquecimento deve ser de aproximadamente 5°C/min (2 h para atingir 600°C), e então mantendo a temperatura máxima por 1 h. O sistema é resfriado espontaneamente. A Tabela 3.3 apresenta a nomenclatura das amostras submetidas ao tratamento alcalino e térmico.

3.4. OXIDAÇÃO ANÓDICA

Dentre as diversas variáveis envolvidas no processo de oxidação anódica estão o eletrólito, tempo, tensão e densidade de corrente. No quesito eletrólito, optou-se pelo tratamento com soluções contendo cálcio e fósforo. Ensaio preliminares em nosso grupo de pesquisas apontam para a ótima resposta em bioatividade dos filmes preparados por esta solução. Além disso, os estudos nesse tema são ainda recentes, e suas propriedades mecânicas não são conhecidas.



Figura 3.3. Cuba eletrolítica para anodização galvanostática de Ti.

A oxidação anódica foi realizada no Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento - LACTEC e no LaCEM – Laboratório de Caracterização e Ensaio de Materiais da PUC-PR. A montagem do sistema é apresentada na Figura 3.3. A amostra é fixada na cuba de acrílico pelo lado externo, contra um orifício, com auxílio de um parafuso. O orifício permite que apenas uma determinada área esteja em contato com a solução. A amostra é conectada à fonte DC como anodo. Uma haste de Ti foi utilizada como eletrodo negativo (catodo). O sistema permanece sob agitação para manter o eletrólito em movimento e evitar a formação de bolhas no orifício, o que pode isolar a superfície e interromper o crescimento do filme. A corrente e a tensão na amostra foram monitoradas com auxílio de um osciloscópio digital.

O processo de anodização foi realizado no modo galvanostático (densidade de corrente constante), em temperatura ambiente. A solução eletrolítica contém 0,14 mol/L de acetato de cálcio monohidratado ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}\cdot\text{H}_2\text{O}$) e 0,06 mol/L de bifosfato de sódio bihidratado ($\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em água destilada e deionizada, seguindo os trabalhos de CHEN et al. (2006) e LIU, SONG et al. (2005). A Tabela 3.4 traz as condições de tratamento das amostras. Após a oxidação, as amostras permaneceram em estufa em 40°C por 24 h para secagem.

Tabela 3.4. Condições experimentais para as amostras submetidas a oxidação anódica sob regime galvanostático

<i>Amostra</i>	<i>Tratamento</i>	<i>Condições do tratamento</i>	
		<i>Tempo (s)</i>	<i>Densidade de corrente J (mA/cm²)</i>
Ti-ref	(amostra de referência)	-	
Ti-oa150	Oxidação anódica	100	150
Ti-oa300	Oxidação anódica	100	300

3.5. TRATAMENTO TÉRMICO

O tratamento térmico foi empregado com o objetivo de se reproduzir no titânio de referência as condições de aquecimento empregadas no tratamento alcalino e térmico (AHT), seção 4.3. É importante ressaltar que este tratamento, diferentemente dos

demais, não visa à bioatividade, mas tão somente se conhecer os efeitos induzidos pelo aquecimento durante o AHT nas propriedades mecânicas do substrato de Ti. O procedimento foi realizado no Laboratório de Materiais do Departamento de Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Sendo o Ti altamente reativo com oxigênio, faz-se necessário reduzir a disponibilidade de O₂ na atmosfera a um mínimo possível. As amostras foram inseridas em um tubo de quartzo e conectadas à bomba turbomolecular. A pressão do vácuo ficou estável em 3×10^{-4} Pa. O sistema foi então acoplado a uma mufla com controle de temperaturas. O aquecimento seguiu o protocolo do tratamento alcalino e térmico, ou seja, partindo da temperatura ambiente com taxa de aquecimento de 5°C/min até 600°C e então mantendo a temperatura máxima por 1 h. O sistema foi resfriado espontaneamente e a pressão no tubo mantida até o final do processo.

3.6. BIOATIVIDADE *IN VITRO*

Para o estudo da bioatividade utilizou-se a solução de fluido corpóreo simulado (SBF) de Kokubo, de acordo com o protocolo de preparação e a metodologia publicados por KOKUBO e TAKADAMA (2006). Esta etapa foi desenvolvida no Laboratório de Materiais Biocompatíveis – LAMABIO do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Paraná, e no LaCEM – Laboratório de Caracterização e Ensaio de Materiais da PUC-PR. A composição iônica do SBF foi apresentada na Tabela 2.1, a qual se obtém pela combinação dos reagentes apresentados na Tabela 3.5. O SBF deve ser preparado com água destilada e deionizada em 37°C, em recipientes de polipropileno, e os reagentes adicionados na ordem em que aparecem na Tabela 3.5. Ao final, o pH da solução deve ser ajustado para 7,4, combinando-se pequenas quantidades da solução tampão tris com ácido clorídrico 1M. É fundamental cuidar pela total higiene e exclusividade dos instrumentos usados no preparo, pois a contaminação pode e irá comprometer o sucesso do experimento.

Nos ensaios de bioatividade, utilizam-se frascos de polipropileno com tampa. Adiciona-se o SBF nos frascos, em um volume que deve ser numericamente igual a, no mínimo, 1/10 da área total da amostra. A solução deve primeiramente passar através de

um filtro de seringa hidrofílico e já se encontrar na temperatura do ensaio. A temperatura do banho-maria que vai receber os frascos deve permanecer em 36,5°C.

Tabela 3.5. Compostos químicos para a preparação do SBF de Kokubo.

<i>Reagente</i>	<i>Nome</i>	<i>quantidade/L</i>
NaCl	Cloreto de sódio	8,035 g
NaHCO ₃	Bicabornato de sódio	0,355 g
KCl	Cloreto de potássio	0,225 g
K ₂ HPO ₄ · 3H ₂ O	Potássio fosfato bibásico anidro	0,231 g
MgCl ₂ · 6H ₂ O	Cloreto de magnésio	0,311 g
HCl 1M	Ácido clorídrico	39 mL
CaCl ₂	Cloreto de cálcio	0,292 g
Na ₂ SO ₄	Sulfato de sódio	0,072 g
C ₄ H ₁₁ NO ₃	Tris – (hidroximetil) amino metano	6,118 g

Os períodos em que as amostras permaneceram no SBF variaram entre 14 e 30 dias. A cada 4 dias a solução contida no frasco foi substituída, para garantir a renovação dos íons no meio. Como controle, utilizou-se uma amostra de vitrocerâmica (nome comercial: biossilicato) em um frasco em separado. Os biossilicatos, assim como os biovidros (KOKUBO; KIM; KAWASHITA, 2003), são muito reativos em SBF. Logo, se a solução foi corretamente preparada, após alguns dias de imersão o biossilicato estará revestido por uma camada de hidroxiapatita. Na Figura 3.4a, o biossilicato apresenta inicialmente o padrão de difração de raios-X típico de materiais amorfos, e, após 14 dias em SBF, há hidroxiapatita cristalina em sua superfície. A camada de hidroxiapatita pode mesmo ser visualizada a olho nu, conforme mostrado na Figura 3.4b.

Uma vez encerrado o período de imersão, as amostras são gentilmente lavadas em água destilada e levadas à estufa em 40°C para secagem por 24 h. O grau de bioatividade é qualitativamente estimado pela presença de hidroxiapatita sobre as amostras, a qual pode ser detectada por SEM/EDS (seção 3.7) e/ou TF-XRD (seção 3.8) (KOKUBO; TAKADAMA, 2006).

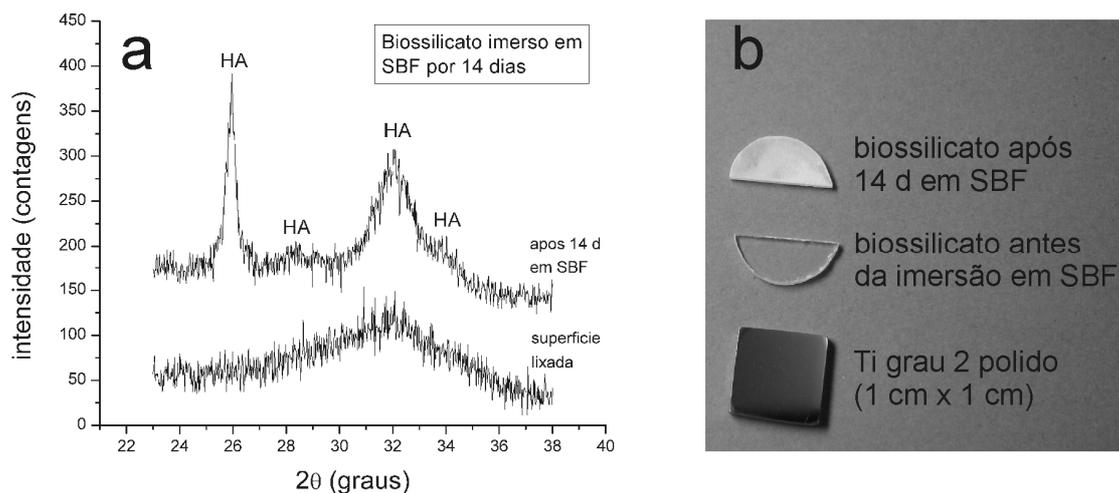


Figura 3.4. (a) Difratoograma de raios-X para uma amostra de biossilicato imersa em SBF por 14 dias. HA = hidroxiapatita. (b) Fotografia de amostras de biossilicato, antes e após a imersão em SBF. A amostra de Ti é para a comparação de dimensões.

3.7. MICROSCOPIA (OM E SEM) E EDS

Dois tipos de microscopia foram utilizados neste trabalho. As observações iniciais da qualidade das superfícies e dos ensaios mecânicos e tribológicos foram realizados por microscopia ótica (OM – “optical microscopy”). O Laboratório de Propriedades Nanomecânicas dispõe de um Olympus BX51 com interface ao microcomputador. Os aumentos disponíveis estão entre 50X e 1000X.

A análise detalhada das superfícies e dos ensaios foi obtida por microscopia eletrônica de varredura (SEM – “scanning electron microscopy”) em um equipamento Jeol JSM-6360LV, disponível no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná. Esta técnica é de fundamental importância para o estudo de superfícies de biomateriais, uma vez que permite a visualização da sua morfologia. Imagens formadas por elétrons retroespalhados permitem identificar regiões com diferentes composições químicas e realçar detalhes na superfície, tais como trincas e poros. Outra razão é a possibilidade de analisar a composição química da superfície através do equipamento de Espectroscopia de raios-X por Energia Dispersiva (EDS – “energy dispersive x-ray spectroscopy”), associado ao SEM. Os elétrons acelerados pelo SEM em direção à superfície são desacelerados por interações com os núcleos dos átomos. O átomo-alvo é ionizado nas suas camadas eletrônicas mais internas, e as

transições que ocorrem até que o estado fundamental seja restabelecido causam a emissão de raios-X. Esses fótons de raios-X são característicos do átomo-alvo em particular e de uma determinada transição eletrônica, permitindo a análise dos elementos químicos presentes na superfície (GEISS, 1992; EISBERG; RESNICK; 1994). A identificação de núcleos de hidroxiapatita formados nos ensaios em SBF é possível, na maioria das vezes, apenas através da combinação de SEM/EDS.

3.8. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X – XRD E TF-XRD

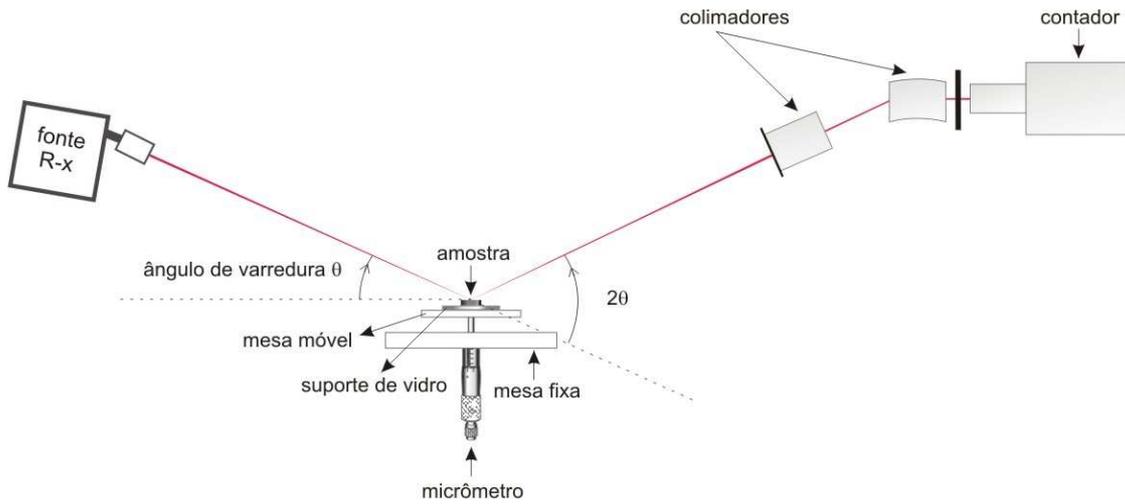
Neste trabalho, a técnica de difração de raios-X (XRD – “X-ray diffraction”) foi utilizada principalmente para a identificação estrutural da superfície, ou seja, da natureza das fases cristalinas produzidas pelas técnicas de tratamento.

O Laboratório de Ótica de Raios-X do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná dispõe de um equipamento Shimadzu XRD-7000. Foi possível trabalhar com duas geometrias distintas, representadas na Figura 3.5. Na geometria Bragg-Brentano, ou θ - 2θ (Figura 3.5a), a fonte de raios-X percorre uma faixa angular em torno da amostra; os fótons difratados nos planos cristalinos do material são coletados pelo detector. A posição em 2θ dos máximos de difração está relacionada a um determinado espaçamento entre os planos atômicos, o qual depende da estrutura cristalina e dos átomos ou moléculas que o constituem. A distância entre os planos atômicos pode ser obtida pela equação de Bragg (CULLITY; STOCK, 2001):

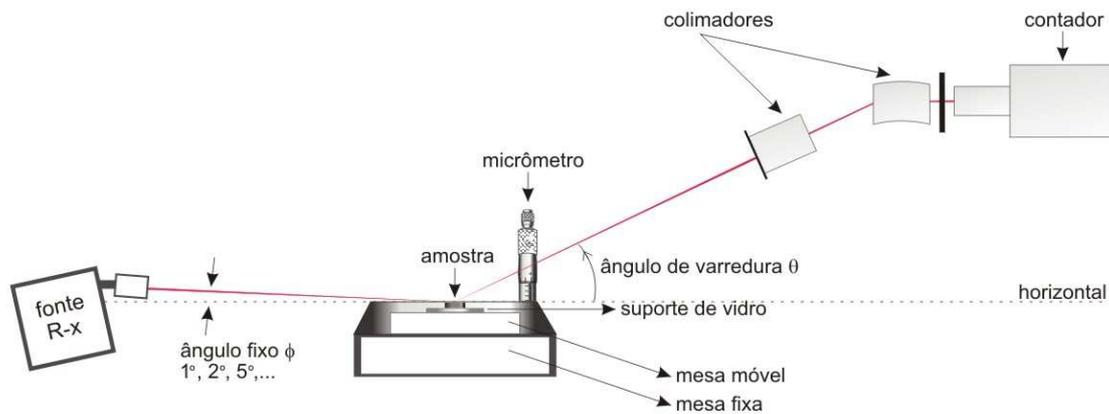
$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

onde λ o comprimento de onda dos raios-X e n é um número inteiro de comprimentos de onda (para difrações de primeira ordem, $n = 1$).

A geometria Bragg-Brentano é comumente utilizada para o estudo de materiais pulverizados, para os quais os planos cristalinos possuem igual probabilidade de serem identificados. No caso de amostras em volume (“bulk”) alguns planos podem ser mais favorecidos que outros devido a textura da estrutura cristalina. A profundidade máxima de alcance t dos raios-X em um material pode ser obtida pela expressão (CULLITY; STOCK, 2001):



(a) geometria Bragg-Brentano (θ - 2θ)



(b) geometria de filmes finos (ângulo rasante)

Figura 3.5. Geometrias utilizadas na análise de difração de raios-X (ilustração: Sandra Nadal).

$$t = \frac{3,45 \text{sen } \theta}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right) \rho} \quad (3.2)$$

onde μ é o coeficiente de absorção do material e ρ sua densidade. O alcance máximo é definido como a profundidade para que a intensidade dos raios-X reduza para 1/1000. Os principais picos dos elementos presentes neste estudo (nitretos e óxidos de Ti) estão tipicamente na faixa $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$. Para o Ti, $\mu/\rho = 202,4 \text{ cm}^2/\text{g}$ e $\rho = 4,51 \text{ g/cm}^3$

(CULLITY; STOCK, 2001). Assim, o alcance máximo dos raios-X será de alguns μm a dezenas de μm , ou seja, bem além da espessura da região modificada. Para se obter uma boa estatística sobre as difrações devidas a elementos no filme ou na camada modificada são necessários tempos longos na contagem de fótons.

Por essas razões, sempre que possível optou-se pela técnica de ângulo rasante ou de filmes finos (TF-XRD – “thin-film-XRD”, Figura 3.5b), em que a penetração dos fótons de raios-X fica restrita às primeiras camadas atômicas na superfície. A fonte permanece fixa em pequenos ângulos (1° , 3° e 5°) enquanto o detector varre a amostra em θ . O θ medido por TF-XRD é numericamente igual ao 2θ da geometria Bragg-Brentano, uma vez que ambos correspondem ao ângulo entre os feixes incidente e difratado.

Neste trabalho, a fonte de raios-X operou sob 40 kV e 20 mA contra um alvo de cobre (radiação CuK_α $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), sendo a velocidade do goniômetro de $0,5^\circ/\text{min}$. Os difratogramas obtidos foram comparados com padrões JCPDS (JCPDS, 1995), indicados na Tabela 3.6, com o auxílio do software Crystallographica Search-Match (Oxford Cryosystems, 1996-2004). Este software também permite determinar a meia-altura na meia-largura dos picos, a identificação e exclusão de contribuições devidas à radiação CuK_β , e principalmente a análise (qualitativa) dos possíveis compostos envolvidos na convolução de um pico de difração.

Tabela 3.6. Arquivos JCPDS para identificação das compostos por XRD.

<i>Composto</i>	<i>PDF n°.</i>	<i>Composto</i>	<i>PDF n°.</i>
α -Ti	05-0682	δ -TiH	44-1217
TiO ₂ anatásio	21-1272	TiH ₂	09-0371
TiO ₂ rutílio	21-1276	δ -TiN	38-1420
Ti ₂ O ₃	43-1033	ϵ -Ti ₂ N	17-0386
TiO	12-0754	Na ₂ Ti ₅ O ₁₁	11-0289
		Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	09-0432

3.9. ANÁLISE POR REAÇÃO NUCLEAR - NRA

A análise por reação nuclear (NRA – “nuclear reaction analysis”) é uma técnica que permite obter o perfil de concentração de elementos nas regiões próximas à superfície, sendo particularmente importante na identificação de elementos leves na presença de pesados (FOERSTER, 1994).

Na NRA, um feixe de íons incide perpendicularmente à superfície da amostra, com energia suficiente para vencer a energia potencial eletrostática que o alvo possui. O íon incidente pode interagir com o núcleo de três formas: espalhamento inelástico; rearranjo colisional; ou captura pelo núcleo, formando um "núcleo composto" que decai com a emissão de um ou mais raios gama. A última possibilidade é o processo de interesse na maioria das análises por reação nuclear. A energia que a partícula deve ter para que a interação ocorra (E_R), mais o fator Γ (ressonância da reação) permitem o controle e a calibração na determinação das contagens relativas durante a análise da superfície (FOERSTER, 1994). A NRA é uma técnica adequada para se quantificar elementos leves em uma matriz sólida, tais como N, H e O, enquanto que a espectrometria de retroespalhamento de Rutherford (RBS – Rutherford Backscattering Spectrometry) pode realizar a contagem de elementos com número atômico maior, como os átomos metálicos.

Neste trabalho, utilizou-se a NRA para verificar a distribuição de nitrogênio e hidrogênio em algumas amostras, segundo as reações $^{14}\text{N}(p,\gamma)^{15}\text{O}$ e $^1\text{H}(^{15}\text{N},\alpha\gamma)^{12}\text{C}$, respectivamente. Nos perfis, a precisão das medidas é de 50 Å. A quantidade de hidrogênio foi calibrada utilizando-se um filme Kapton[®] ($\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$, 1.43g/cm³) e a de nitrogênio por um filme Si_3N_4 . As medidas foram realizadas no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

3.10. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EMITIDOS - XPS

Através da espectroscopia de fotoelétrons emitidos (XPS – “X-ray photoelectron spectroscopy”) determina-se a natureza das ligações químicas dos átomos situados nas primeiras vinte camadas atômicas da superfície (até ~15 Å). O conceito básico do XPS

está no efeito fotoelétrico: fótons com energia suficiente são absorvidos e ionizam os átomos da superfície do material, ejetando elétrons tanto das camadas mais internas (fortemente ligados) quanto das camadas de valência (fracamente ligados). Um detector mede a energia cinética K dos fotoelétrons que chegam até ele e, a partir dela, a energia de ligação E_B do átomo, pela relação (BRUNDLE, 1992; EISBERG; RESNICK, 1994; BRIGGS, 1998):

$$K = h\nu - \phi - E_B \quad (3.3)$$

Onde $h\nu$ é a energia do fóton e ϕ a função trabalho. A rigor, a função trabalho possui duas componentes, uma referente ao espectrômetro e outra à amostra, esta última sendo a energia necessária para o elétron superar os campos atrativos dos átomos na superfície e as perdas de energia cinética por colisões. Uma vez que as energias de ligação dos elétrons das camadas internas são sensíveis ao estado químico do átomo, E_B apresenta valores específicos para cada ligação química possível.

As medidas de XPS foram realizadas no Laboratório de Superfícies e Interfaces do Dep. de Física da Universidade Federal do Paraná, em um equipamento ESCA3000 (VG Microtech), operando com pressão de 3.10^{-8} Pa. Utilizou-se radiação AlK_{α} , energia de banda de 50 e 20 eV para o espectro “survey” e para as medidas de alta resolução, respectivamente. A resolução geral das medidas foi de 0,8 eV. A posição dos picos foi corrida tomando-se como base o fotoelétron C1s como energia de ligação padrão de 284,5 eV. Os resultados foram analisados pelos softwares Ftik (Unipress) e Spectral Data Processor. A base de dados para a análise está disponível na internet, no site do National Institute of Standards and Technology (NIST, 2009b).

3.11. INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA

3.11.1. Módulo de elasticidade e dureza

Os testes de nanoindentação foram realizados no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas em um Nano Indenter XP, e observando-se a norma ISO 14577 (CEN, 2002). A técnica e o equipamento são descritos no Anexo I.

As cargas aplicadas variaram entre 0,14 mN e 400 mN, dependendo das condições da superfície. Em cada local de ensaio foram aplicados múltiplos carregamentos, em cada carregamento a carga máxima foi mantida por 15 s e então aliviada até 90% de seu valor final. As taxas de carregamento e descarregamento variam para cada valor máximo, sendo que o tempo para esses procedimentos foi de 10 s. Para se obter uma boa estatística em cada amostra foram realizados em média 20 indentações. A Figura 3.6 apresenta ensaios de risco e indentações realizados sobre Ti, sendo de 100 μm o espaçamento entre indentações. O penetrador utilizado é do tipo Berkovich.

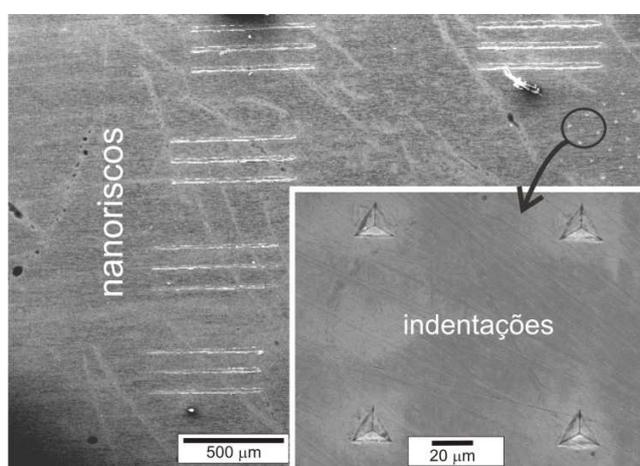


Figura 3.6. Imagens de SEM de nanoriscos e indentações sobre Ti grau 2.

O módulo de elasticidade e a dureza foram calculados através do método de Oliver e Pharr (Anexo I, seção I.4), considerando-se para o titânio a razão de Poisson $\nu = 0,3$. Nas amostras com rugosidade elevada, os dados foram corrigidos pela análise da rigidez de contato (ver capítulo 4). Os valores de dureza e módulo de elasticidade dos filmes finos, excluindo-se a influência do substrato, foram obtidos pelos métodos de Bhattacharya e Nix e Xu e Pharr, respectivamente (ver capítulo 4).

3.11.2. Nanorisco

Os ensaios de nanorisco foram realizados com a ponta Berkovich, com deslocamento na direção de uma de suas arestas, com carregamento em rampa (variação linear a partir do zero). Os valores máximos de carga foram 10 mN e 400 mN,

dependendo da condição da superfície. A velocidade de deslizamento foi de $10 \mu\text{m/s}$ e o comprimento da trilha de $600 \mu\text{m}$. Os perfis da penetração da ponta foram monitorados antes, durante e depois do risco, com a ponta varrendo a superfície sob carga de $50 \mu\text{N}$. Os perfis de penetração (Figura 3.7) durante o carregamento e após a recuperação elástica da superfície são calculados excluindo-se a topografia original dos perfis de deslocamento. O NanoIndenter XP instalado na UFPR não dispõe do instrumental para se determinar o coeficiente de atrito. No entanto, para as superfícies estratificadas produzidas neste trabalho, a resistência ao risco pode ser adequadamente avaliada pelas curvas de penetração e técnicas de microscopia.

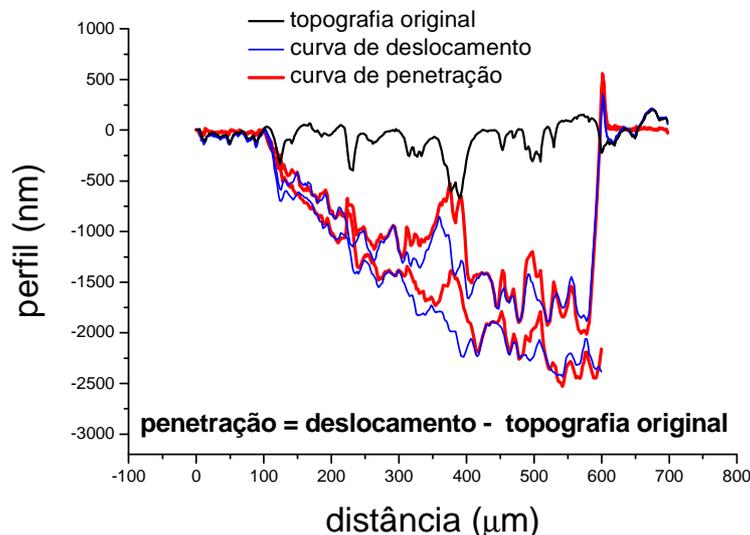


Figura 3.7. Perfil de um ensaio de nanorisco sobre Ti grau 2. Para evidenciar o comportamento da superfície, a curva de penetração exclui a topografia original.

3.12. TRIBOLOGIA DE MOVIMENTO RECÍPROCO

Os ensaios para a determinação de coeficiente de atrito e desgaste foram realizados com um tribômetro de movimento recíproco no Laboratório de Tribologia do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná. A técnica é descrita no Anexo I, seção A.9. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente, com umidade atmosférica de $\sim 50\%$. Utilizou-se contra o Ti uma esfera de carbetto de tungstênio WC (Co) com diâmetro de 6 mm , sob carga de 5 N . A velocidade de

deslizamento foi de 1 cm/s, com meia-amplitude de 1 mm e distância integralizada de 9 m, correspondendo a $2,25 \cdot 10^3$ ciclos. O perfil transversal das trilhas produzidas por desgaste foi obtido com auxílio do equipamento de indentação instrumentada, e as taxas de desgaste calculadas a partir das equações A.30 e A.31. No cálculo do volume, desconsiderou-se o material deslocado e não removido, conforme Figura A.18c.

Neste trabalho, a análise do desgaste não envolveu um protocolo tradicional, uma vez que as camadas modificadas e os filmes produzidos são muito finos ($< 1 \mu\text{m}$) e o interesse principal está na resposta comparada entre as diferentes condições de tratamento.

3.13. PERFILOMETRIA

Em razão de limitações do NanoIndenter XP quanto a extensão do perfil em testes de perfilometria, as medidas de rugosidade das superfícies e a espessura de filmes foram determinadas com um perfilômetro DEKTAK3, do Laboratório de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná.

CAPÍTULO 4

METODOLOGIAS ESPECIAIS PARA A CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DE SUPERFÍCIES

As propriedades mecânicas estudadas neste trabalho são o módulo de elasticidade (E) e a dureza (H), fundamentais para se compreender o comportamento das superfícies de Ti modificadas pelos tratamentos descritos no capítulo 3. Como estes processos geram alterações na microestrutura que atingem profundidades de cerca de 1 μm , a indentação instrumentada é a técnica apropriada para a caracterização mecânica de tais superfícies (LEPIENSKI; FOERSTER, 2003; FISCHER-CRIPPS, 2004). Para o cálculo de E e H , relacionam-se a carga aplicada, a profundidade de penetração e a rigidez no descarregamento com informações dos materiais que constituem a amostra e o penetrador. O método analítico proposto por OLIVER e PHARR, em 1992, é o mais difundido e aceito para a interpretação dos dados obtidos por indentação instrumentada, sendo citado em mais de 5 mil artigos indexados no ISI Web of Science (THOMSON REUTERS, 2009). As definições básicas de módulo de elasticidade e dureza, bem como a teoria fundamental da indentação instrumentada, são os temas do Anexo I desta tese. O Anexo I também trata das propriedades tribológicas de atrito e desgaste, e dos métodos para sua caracterização em nano, micro e miliescala. Embora os conhecimentos sobre indentação instrumentada estejam bem fundamentados na literatura, como sumarizado no Anexo I, a caracterização do Ti submetido à implantação iônica, tratamento alcalino e oxidação anódica exige atenção especial. As superfícies apresentam dificuldades não previstas pelo método de Oliver-Pharr (rugosidade), e ainda efeitos combinados de camada-substrato que remetem a propriedades do compósito e não do filme/camada produzidos.

Aliás, a aplicação do termo “compósito” para o conjunto filme-substrato é controverso, sendo utilizado por alguns autores (GAO, CHIU; LEE, 1992; SAHA; NIX,

2002), mas evitado por outros (TSUI; PHARR, 1999; XU; PHARR, 2006). De acordo com as definições da literatura (MEYERS; CHAWLA, 1999; CALLISTER Jr., 2000), compósito é um material de fases múltiplas, no qual a combinação das propriedades individuais fornece um material com propriedades únicas. O termo se aplica normalmente a objetos de maior volume (“bulks”) e, na escala em que as superfícies são analisadas, pode ser uma boa descrição para um conjunto filme-substrato.

Do mesmo modo como superfícies são inerentes a sólidos, a existência de asperezas é um fenômeno inerente às superfícies. O desenvolvimento do método de Oliver e Pharr exigiu um *tour de force* para atender a uma demanda tecnológica que, passadas duas décadas, ainda é reconhecido como uma inovação essencial para a caracterização de materiais (MRS, 2010). Lamentavelmente, porém, o método falha em superfícies com rugosidade elevada, digamos, da mesma ordem que o arredondamento de uma ponta piramidal do tipo Berkovich (100 nm ou menos, ver Anexo I). Não obstante, as superfícies submetidas a bombardeamento por íons, assim como superfícies de biomateriais modificadas para promover osseointegração, podem apresentar rugosidade suficientemente elevada para que os resultados de módulo de elasticidade e dureza não sejam satisfatoriamente precisos.

No uso da indentação instrumentada em filmes ou camadas, a existência do substrato afeta as medidas de E e H específicas para este componente superficial (FISCHER-CRIPPS, 2004). Dentre as técnicas de tratamento empregadas neste trabalho, o tratamento alcalino e a oxidação anódica modificam a estrutura da superfície do Ti de tal modo que seu produto final pode ser classificado como um filme (até 1 μm) ou uma camada fina de poucos micrômetros, ou seja, uma estrutura que se diferencia do substrato de modo aproximadamente abrupto em uma interface. A caracterização efetiva do seu E e H , importante para fins tecnológicos, exige o emprego de métodos analíticos para que a influência do substrato seja subtraída dos valores medidos. Tais métodos não são triviais, e os modelos mais recentes tampouco são práticos para sua utilização direta. O método proposto por XU e PHARR (2006) para o módulo de elasticidade traz aperfeiçoamentos à proposta amplamente aceita de GAO e colaboradores, de 1992. Porém, na sua forma original, o método de Xu e Pharr descreve o comportamento elástico do material de modo amplo, o que exige conhecimentos avançados em mecânica do contato para se obter o E .

O presente capítulo foca nas duas peculiaridades acima citadas, a rugosidade e os efeitos do substrato. Primeiramente, investigam-se os efeitos das asperidades nos resultados obtidos por indentação instrumentada, e comparam-se dois métodos para se minimizar seus efeitos: (i) o método das energias baseado em MALZBENDER (2003) que foi modificado neste trabalho e depois adaptado para a rugosidade; (ii) a análise da rigidez de contato, o qual foi desenvolvido previamente (de SOUZA, 2001; de SOUZA et al., 2006). O tema seguinte deste capítulo são os métodos analíticos para se excluir os efeitos do substrato nas medidas de E e H do filme ou camada. Foi desenvolvida neste trabalho uma versão mais adequada da equação de Xu e Pharr que permite o cálculo direto do módulo de elasticidade.

4.1. RUGOSIDADE

Nesta seção, os efeitos da rugosidade nos ensaios de indentação instrumentada são sistematicamente analisados, e apresentam-se métodos que visam minimizar tais efeitos nas propriedades mecânicas. Os estudos foram realizados inicialmente em vidro alcalino, e em seguida em titânio submetido à LEI de nitrogênio.

4.1.1. Definição

Existem diversos parâmetros que podem ser utilizados para se caracterizar a rugosidade de uma superfície, os quais são abordados detalhadamente por MAJUMDAR e BUSHAN (1999) e BUSHAN (2001). O conceito mais intuitivo é o de rugosidade média. Considere uma linha central que divide o perfil de uma superfície de modo que a área superior seja igual à área inferior (Figura 4.1). A *rugosidade média* (R_a) é a média aritmética dos desvios verticais da linha central, que em três dimensões é dado por¹:

¹ Note que a Figura 4.1 representa o perfil de uma superfície apenas em duas dimensões (x e y), enquanto que as equações 4.1 e 4.2 são mais abrangentes, considerando três dimensões espaciais (x , y e z).

$$R_a = \frac{1}{L_x L_y} \int_0^{L_x} \int_0^{L_y} |z(x, y)| dx dy = \frac{1}{N_x N_y} \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} |z(x_i, y_j)| \quad (4.1)$$

Onde $z(x,y)$ é o perfil da superfície em relação à linha central, representado por N_x pontos x_i e N_y pontos y_j , dentro da área compreendida pelos comprimentos L_x e L_y . No entanto, a topografia de superfícies é mais comumente caracterizada pelo *desvio padrão da rugosidade* ou *rugosidade média quadrática* (R_q):

$$R_q = \left[\frac{1}{L_x L_y} \int_0^{L_x} \int_0^{L_y} [z(x, y)]^2 dx dy \right]^{1/2} = \left[\frac{1}{N_x N_y} \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} [z(x_i, y_j)]^2 \right]^{1/2} \quad (4.2)$$

Fisicamente, R_q representa uma escala de altura de referência para a superfície rugosa (MAJUMDAR; BUSHAN, 1999). As alturas das asperidades serão mais uniformes quanto menor for o valor de R_q .

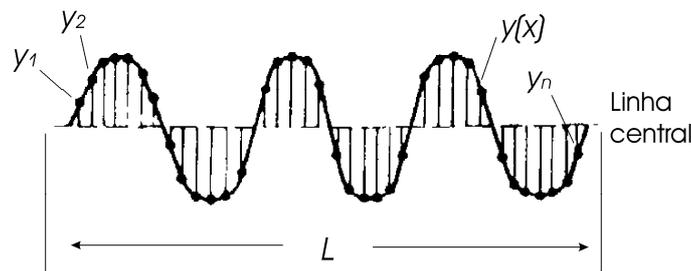


Figura 4.1. Perfil ideal de uma superfície mostrando a linha central (SONG; VORBURGER, c1992).

4.1.2. Indentação instrumentada na presença de asperidades

A localização da superfície pelo sistema de indentação instrumentada é um parâmetro crítico no método de OLIVER e PHARR (1992). Mesmo em superfícies com boa qualidade, de rugosidade muito baixa, a definição do ponto inicial é uma questão delicada, sendo melhor resolvida em equipamentos dotados com o sistema de medida contínua da rigidez (OLIVER; PHARR, 2004). Quando a indentação é realizada em amostras rugosas, o comportamento elasto-plástico não é descrito corretamente nas

curvas de carregamento-descarregamento, o que introduz artifícios nos valores calculados para as propriedades mecânicas (LEPIENSKI; FOERSTER, 2003).

Tratando-se de superfícies submetidas a certos tratamentos, esta limitação do método de Oliver e Pharr leva a um impasse: o revestimento exige o uso de indentação instrumentada para sua caracterização mecânica, porém a rugosidade é uma consequência do tratamento. Remover a rugosidade pode significar remover o revestimento como um todo. A rugosidade é inclusive uma característica desejada nos biomateriais para próteses ósseas e dentárias. Mesmo partindo de uma superfície especular, os processos de implantação iônica assistida por plasma tornam-nas rugosas, em razão, por exemplo, do bombardeamento de íons energéticos (de SOUZA et al., 2005; ALVES Jr. et al., 2006a). A dificuldade é maior no caso em que a altura média das asperidades é da mesma ordem que o raio da ponta do indentador (~ 100 nm) (de SOUZA et al., 2006). Existe um esforço teórico no sentido de se viabilizar a técnica de indentação instrumentada para que seja possível caracterizar superfícies rugosas, tais como as produzidas por implantação iônica assistida por plasma, sem a necessidade de polimentos. Vide, por exemplo, o trabalho de BOBJI e BISWAS (1998), Odo e Lepienski (ODO, 2001) e KIM et al. (2007).

Em um trabalho anterior (de SOUZA, 2001; de SOUZA et al., 2006), desenvolvemos uma metodologia que visa minimizar os efeitos da rugosidade, denominada *análise da rigidez de contato* (*contact stiffness analysis – CSA*). A CSA consiste basicamente em corrigir o “zero” da superfície e então reaplicar o método de Oliver e Pharr, e foi concebida a partir de superfícies rugosas produzidas por implantação iônica de baixas energias (LEI), que é uma técnica investigada neste trabalho. A detecção da superfície está relacionada à rigidez S (eq. A.14 do Anexo I), que é um parâmetro sensível ao contato mecânico entre ponta e amostra. No entanto, dada a importância do tema, voltamos à questão da rugosidade na presente tese. Primeiramente, buscamos métodos alternativos ao de Oliver e Pharr, que podem ser menos sensíveis à interação da ponta com as asperidades. Neste quesito, apresentamos o método de Malzbender baseado nas energias mecânicas de indentação. Em segundo lugar, investigamos a validade da CSA em um material de referência isotrópico e sem encruamento por deformação, o vidro alcalino, procurando dar mais credibilidade a esta metodologia de correção.

4.1.3. Método de Malzbender para o cálculo de E_R e H

MALZBENDER e de WITH (2002) derivaram uma relação para as energias de deformação envolvidas durante um ensaio de indentação:

$$\frac{W_p}{W} = 1 - \frac{W_e}{W} = 1 - \left(\frac{\varepsilon}{2} + \frac{\beta}{\pi \tan \gamma} \frac{E_r}{H} \right)^{-1} \quad (4.3)$$

onde W_e , W_p e W são as energias elásticas, plástica e total, respectivamente; $\gamma = 70,3^\circ$ é metade do ângulo de uma ponta cônica, a qual apresenta a mesma área de contato, sob uma dada carga aplicada, que indentadores ideais Vickers e Berkovich; $\beta = 1,034$ é um fator de correção que compensa a falta de simetria em indentadores piramidais; ε é uma constante geométrica igual a 0,75 para indentadores Berkovich; E_r é o módulo elástico reduzido, que se relaciona com o módulo de elasticidade E pela eq. (A.13) do Anexo I; e H é a dureza de indentação (seção A.4). Dureza de indentação é como se denomina a dureza obtida por indentação instrumentada (FISCHER-CRIPPS, 2004).

Mais tarde, MALZBENDER (2003) apresentou uma relação entre dureza de indentação H e dureza Martens HM . A HM é calculada considerando-se a área real da superfície de contato em torno da indentação (CEN, 2002). A relação é (MALZBENDER, 2003)

$$\frac{HM}{H} = \left[\sqrt{\frac{\alpha}{\pi (\tan \gamma)^2}} + \frac{\varepsilon}{\beta} \sqrt{\frac{\alpha \pi}{4}} \frac{H}{E_r} \right]^{-2} \quad (4.4)$$

onde $\alpha = \pi \tan \gamma \sqrt{1 + (\tan \gamma)^2}$ é uma constante de proporcionalidade entre área e penetração máxima na definição de dureza Martens (para um indentador Berkovich, $\alpha = 26,44$).

Combinando as equações (4.3) e (4.4), Malzbender propôs uma equação para a dureza, a qual é dependente das energias de deformação envolvidas no ensaio:

$$H = \frac{W}{h^3} \frac{3(\tan \gamma)^2}{\pi} \left[1 + \frac{\varepsilon}{2W_e/W - \varepsilon} \right]^2, \quad (4.5)$$

onde h é a profundidade máxima de penetração do indentador. No entanto, reproduzindo passo a passo a proposição de MALZBENDER (2003), verificou-se que a equação (4.5) está incorreta e na verdade deve ser escrita como

$$H = \frac{W}{h^3} \frac{3}{\pi(\tan \gamma)^2} \left[1 + \frac{\varepsilon}{2W/W_e - \varepsilon} \right]^2. \quad (4.6)$$

No mesmo artigo, MALZBENDER (2003) também derivou uma equação dependente das energias para o módulo de elasticidade reduzido E_r :

$$E_r = \frac{3}{\beta} \frac{W_e}{h^3} \left(\frac{\varepsilon W}{W_e} + \frac{2 \tan \gamma}{2 + \varepsilon W/W_e} \right). \quad (4.7)$$

A equação acima também está incorreta. Combinando as equações (4.3) e (4.4) ou substituindo-se a equação (4.6) na (4.4), verifica-se que o módulo elástico reduzido também precisa ser corrigido para

$$E_r = \frac{3}{\beta} \frac{W_e}{h^3} \left[\frac{(W/W_e)^2}{\tan \gamma (1 - \varepsilon W_e/2W)} \right]. \quad (4.8)$$

Tais equações para H e E_r são importantes principalmente em materiais onde ocorre “pile-up” e “sink-in” durante as indentações, quando a área de contato não pode ser corretamente determinada (ver seção A.5.3). Ainda, é possível que este método baseado nas energias de indentação, e diferente do método de Oliver e Pharr, apresente-se como uma alternativa viável para se superar os efeitos da rugosidade nos cálculos de E e H . Esta suposição será investigada nas seções subsequentes, primeiramente para superfícies lisas e em seguida para amostras rugosas.

4.1.4. Determinação de E_R e H para o vidro alcalino liso

O vidro alcalino comercial (“soda-lime glass”) foi utilizado como material de referência para os ensaios de indentação. A superfície do vidro alcalino, como recebido do fabricante, é lisa e de boa qualidade, e as amostras foram preparadas de acordo com a metodologia descrita na seção 3.1.2. O vidro é um material isotrópico com propriedades mecânicas bem conhecidas (OLIVER; PHARR, 1992; MALZBENDER et al., 2002;

MICHEL et al., 2004), e a preparação de sua superfície por lixamento causa apenas variações geométricas, sem produzir encruamento. Em materiais em que ocorre encruamento há um aumento de dureza induzido pelo lixamento e/ou polimento. Os ensaios de indentação foram realizados com carga máxima aplicada de 100 mN, em um ciclo único de carregamento-descarregamento.

As equações (4.5) a (4.8) do método de Malzbender foram comparadas com as definições de Oliver e Pharr para a dureza e o módulo de elasticidade (seção A.4), dadas respectivamente por:

$$H = \frac{P_{max}}{24.5h_c^2 + \sum_{i=1}^8 C_i h_c^{[2-i+1]}} \quad (4.9)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A(h_c)}}. \quad (4.10)$$

Nestas equações, P_{max} corresponde à carga aplicada, h_c é a profundidade de contato e C_i são coeficientes numéricos necessários para se corrigir os efeitos do arredondamento da ponta (ver equação A.23). O S representa a rigidez de contato, e $A(h_c)$ a área projetada de contato. Em ambas as equações a profundidade de contato é $h_c = h - \varepsilon(P_{max}/S)$. Para o método de Malzbender, as energias mecânicas de indentação W e W_e foram obtidas a partir da integração das curvas de carregamento, conforme indicado na Figura A.8a do Anexo I, sendo $W = \int Pdh$ e $W = W_p + W_e$.

A Tabela 4.1 apresenta os valores de dureza calculados utilizando-se o método de Oliver e Pharr e o método de Malzbender (equações original e corrigida). Pelo método de Oliver e Pharr, equação (4.9), a dureza do vidro é $(6,4 \pm 0.1)$ GPa, o que está de acordo com resultados da literatura (OLIVER; PHARR, 1992; GONG et al., 2001; KESE et al., 2005; HOWELL et al., 2008). Por outro lado, a dureza é superestimada $(5,5 \pm 0.3)$ TPa pela equação original de Malzbender (4.5). Utilizando-se a equação corrigida (4.6), o valor obtido é $(6,3 \pm 0.1)$ GPa, similar àquele calculado pelo método de Oliver e Pharr. A Tabela I também apresenta as comparações para o módulo elástico reduzido. O valor obtido pelo método de Oliver e Pharr é $(74,5 \pm 0.5)$ GPa, o qual está de acordo com a literatura (OLIVER; PHARR, 1992; MICHEL et al., 2004). Por outro

lado, o cálculo pela equação de Malzbender (4.7) é novamente superestimado (151 ± 2 GPa) e cai para (91.9 ± 0.5) GPa utilizando-se a equação corrigida. Este valor permanece ~23% acima daquele obtido pelo método de Oliver e Pharr.

Tabela 4.1. Dureza de indentação (H) e módulo de elasticidade reduzido (E_r) para o vidro alcalino, calculados a partir do método de OLIVER e PHARR (1992; 2004), método de MALZBENDER (2003) e pelas equações de Malzbender revisadas. Apresenta-se também o valor para a E_r , conforme proposição apresentada na equação 4.12.

Método	H (GPa)	E_r (GPa)
Oliver-Pharr (equações 4.9 e 4.10)	$6,39 \pm 0,08$	$74,5 \pm 0,5$
Malzbender (equações 4.5 e 4.7)	$(5,5 \pm 0,3) \times 10^3$	151 ± 2
Malzbender revisado (equações 4.6 e 4.8)	$6,30 \pm 0,05$	$91,9 \pm 0,5$
Proposta para E_r (equação 4.12)	----	$70,1 \pm 0,4$

As razões para que a equação de Malzbender (corrigida) para a dureza seja consistente com a teoria de Oliver e Pharr, e ao mesmo tempo não haja consistência para a equação de E_r , mesmo após a sua correção, não é o objetivo deste trabalho. Buscou-se compreender o trabalho de MALZBENDER (2003) com a expectativa de se solucionar a questão da rugosidade nos ensaios de indentação, como será apresentado adiante. Ainda assim, buscou-se compreender a causa de tais discrepâncias. Verificamos² que a equação (4.3) de MALZBENDER e de WITH (2002) não descreve satisfatoriamente a relação H/E_r , que é uma propriedade intrínseca do material. De acordo com CHENG e CHENG (1998; 2004), a mesma relação pode ser obtida de

$$\frac{W_e}{W} = \frac{1}{\kappa} \frac{H}{E_r}, \quad (4.11)$$

onde κ é uma constante que depende da geometria do indentador. Para diversos materiais cerâmicos e metálicos, κ^{-1} é aproximadamente 5,33 (CHENG; CHENG, 1998; MALZBENDER, 2003; OLIVER; PHARR, 2004). As equações de Malzbender para H

² Em colaboração com o Dr. Alexandre Mikowski.

e E_r são derivadas da equação (4.3); assim, utilizamos os dados obtidos para o vidro alcalino, e o método de Oliver e Pharr, para se verificar a consistência desta equação (4.3) e da equação de Cheng e Cheng (4.11). As energias mecânica elástica e total para o vidro alcalino, obtidas através das curvas de carregamento (ver Anexo I, Figura A.8a), foram $W_e = (17,42 \pm 0,17)$ nJ e $W = (36,39 \pm 0,17)$ nJ, respectivamente. As razões H/E_r , calculadas aplicando-se estas energias nas equações (4.3) e (4.11), foram comparadas com a razão obtida diretamente pelo método de Oliver e Pharr, como apresentado na Figura 4.2a. A diferença de Oliver-Pharr com Cheng-Cheng é de 4,5%, enquanto que, com a equação de Malzbender-de With, é de 20%.

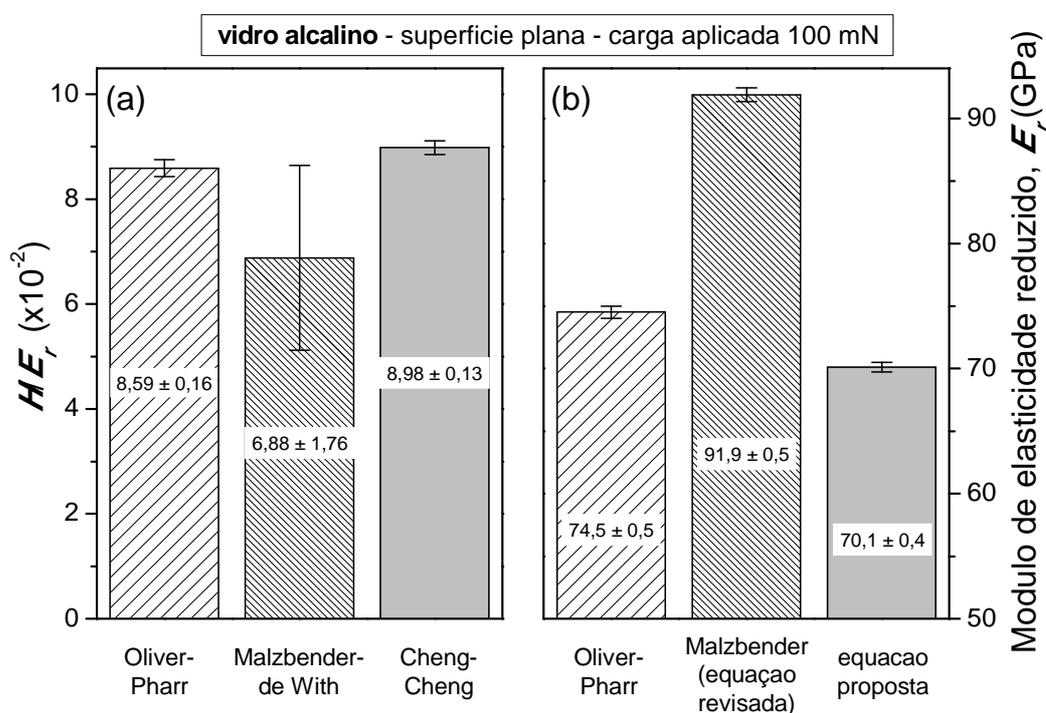


Figura 4.2. (a) Razão H/E_r , calculada a partir do método de Oliver-Pharr (equações 4.9 e 4.10), da proposta de Malzbender-de With (equação 4.3) e da proposta de Cheng-Cheng (equação 4.11). (b) Módulo de elasticidade reduzido, de acordo com Oliver-Pharr (equação 4.10), Malzbender revisado (equação 4.8) e nossa proposta (equação 4.12). Os valores de E_r no gráfico (b) têm dependência com os H/E_r correspondentes do gráfico (a).

Combinando-se a dureza de indentação (corrigida) de Malzbender, equação (4.6), com a relação de Cheng e Cheng (equação 4.11), é possível obter uma nova expressão para o módulo de elasticidade reduzido:

$$E_r = \frac{15.99}{\pi(\tan \gamma)^2 h^3} \frac{W^2}{W_e} \left(1 + \frac{\varepsilon}{2W/W_e - \varepsilon} \right), \quad (4.12)$$

Na Figura 4.2b, os valores de E_r são comparados de acordo com o método de Oliver e Pharr (equação 4.10), a equação revisada de Malzbender (4.8) e a equação acima, (4.12). Como se pode observar, o E_r obtido pela equação proposta é mais consistente com o método de Oliver e Pharr e com os resultados da literatura (OLIVER; PHARR, 1992; MICHEL et al., 2004), apesar de um erro relativo de ~ 5%.

Antes de se dar continuidade ao tema dos efeitos da rugosidade na indentação instrumentada, é importante ressaltar os dois principais resultados obtidos nesta seção:

- i) O método de Malzbender, baseado nas energias de indentação, é consistente (após correção) com o método de Oliver e Pharr para a dureza, mas não é consistente para o módulo de elasticidade reduzido. Assim, a comparação entre os métodos nas superfícies rugosas ficará restrita à dureza.
- ii) A dureza determinada para o vidro alcalino liso foi de ~ 6,3 GPa para ambos os métodos de Oliver e Pharr e Malzbender (corrigido), conforme Tabela 4.1.

4.1.5. Determinação de H para o vidro alcalino rugoso

Para melhor entendimento, nesta seção vamos denominar a dureza definida pelo método de Oliver e Pharr (equação 4.9) como H_{OP} , e a dureza definida pela equação de Malzbender corrigida (eq. 4.6) como H_M . A Figura 4.3 apresenta os valores calculados através destas equações para o vidro alcalino liso (símbolos fechados) e rugoso (símbolos abertos). Cada ponto no gráfico corresponde a um único ensaio de indentação. A rugosidade no vidro foi obtida por lixamento com papel de SiC com duas diferentes granulometrias (P1000 e P600), conforme descrito na seção 3.1.2, as quais produziram valores de rugosidade média R_a de (29 ± 15) nm e (185 ± 67) nm, respectivamente. Os valores médios de H_{OP} e H_M são apresentados na Tabela 4.2. Em ambos os métodos, a dureza média decresce com o aumento da rugosidade, em relação à superfície plana. O espalhamento nos resultados (barra de erro) também aumenta com a rugosidade, sendo mais significativo para o método de Oliver e Pharr. Esta relação entre

desvio padrão e rugosidade está em acordo com informações da literatura (BOBJI et al., 1999; QASMI; DELOBELLE, 2006; WALTER et al., 2007; JIANG et al., 2008).

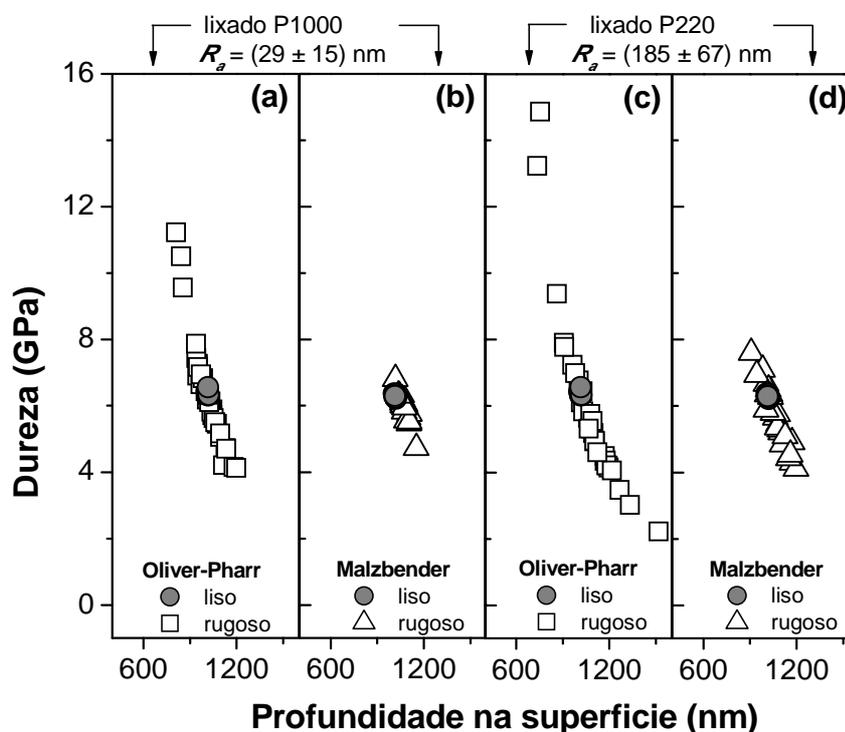


Figura 4.3. Valores de dureza obtidos para vidro alcalino com superfície plana (símbolos fechados) e rugosa (símbolos abertos). As rugosidades médias são indicadas. Em (a) e (c) os valores são calculados pelo método de Oliver-Pharr; em (b) e (d), pelo método de Malzbender (corrigido).

A falta de precisão na dureza para as superfícies rugosas ocorre porque as equações 4.9 e 4.6 não levam em conta os efeitos da rugosidade nas curvas de carregamento e descarregamento, uma vez que a profundidade h é afetada pela interação do penetrador com as asperidades (MENCIK; SWAIN, 1995; BOBJI et al., 1999; BOBJI; BISWAS, 1999). Na Figura 4.4a, a curva de carregamento-descarregamento para o vidro rugoso ($R_a = 185 \pm 67$ nm) é deslocada em aproximadamente 150 nm para profundidades maiores, em relação ao vidro liso. Este deslocamento adiciona 13% à profundidade máxima alcançada. A energia total W também é afetada pelo deslocamento da ponta. No exemplo da Figura 4.4a, com 100 mN de carga máxima aplicada, W aumenta em $\sim 0,2$ nJ devido ao aumento na profundidade de penetração. Isto corresponde a apenas 0,5% da energia total de indentação, devido às cargas baixas envolvidas nesta faixa de profundidades (Figura 4.4b). Porém, para cargas máximas

menores (~ 10 mN ou menos) a influência no cálculo da energia é maior, aumentando W de modo significativo.

Tabela 4.2. Valores de dureza para o vidro alcalino com diferentes texturas de superfície, obtidos pelo métodos de Oliver-Pharr (H_{OP}) e Malzbender corrigido (H_M). O H_{OP-CS} e o H_{M-CS} são valores correspondentes, após a correção pela análise da rigidez de contato.

Condição da superfície	H_{OP} (GPa)	H_{OP-CS} (GPa)	H_M (GPa)	H_{M-CS} (GPa)
plana ($R_a < 1$ nm)	$6,4 \pm 0,1$	-	$6,3 \pm 0,1$	-
$R_a = (29 \pm 15)$ nm	$6,4 \pm 1,7$	$6,4 \pm 0,3$	$6,0 \pm 0,4$	$7,1 \pm 0,7$
$R_a = (185 \pm 67)$ nm	$5,9 \pm 2,7$	$6,5 \pm 1,0$	$5,7 \pm 0,9$	$7,2 \pm 1,2$

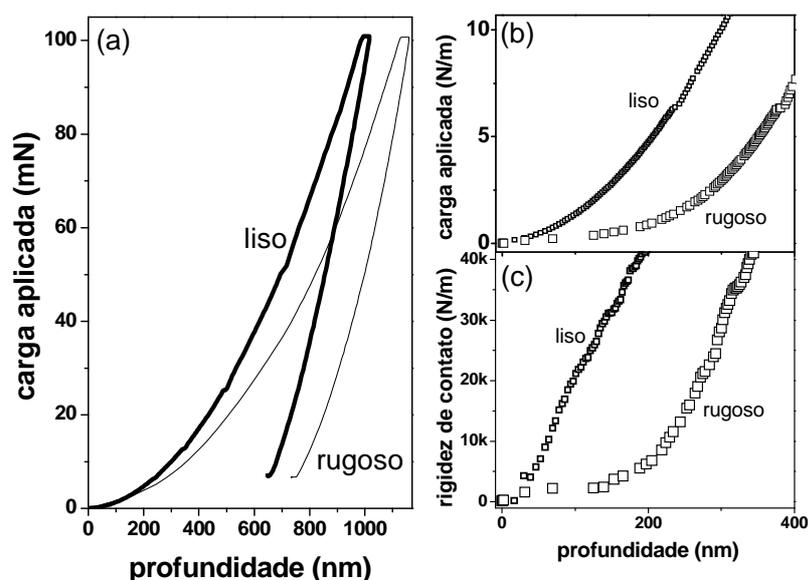


Figura 4.4. (a) Curvas de carregamento-descarregamento de ensaios de indentação realizados sobre vidro alcalino liso ($R_a < 1$ nm) e rugoso ($R_a = 185 \pm 67$ nm). (b) A parte inicial das curvas de (a). (c) Curvas de rigidez de contato para as superfícies lisa e rugosa apresentadas em (b).

Os efeitos da rugosidade na profundidade de penetração h podem ser analisados pela curva da rigidez de contato. A rigidez de contato é a derivada da carga em relação ao deslocamento, $S = dP/dh$ (ver eq. A.14 do Anexo I). A Figura 4.4c apresenta a curva da rigidez de contato para os mesmos resultados apresentados na Figura 4.4b, até a

profundidade de 400 nm. A rigidez de contato aumenta rapidamente logo após o contato da ponta com a superfície, o que indica penetração efetiva do indentador logo após o contato. Por outro lado, os valores da rigidez de contato para a superfície rugosa são baixos, apresentando flutuação até profundidade de penetração de aproximadamente 200 nm, devido a interações da ponta com as asperidades. O procedimento automático que gerencia a indentação instrumentada não é capaz de distinguir adequadamente estas interações ponta-asperidades de uma penetração efetiva, causando dificuldades na determinação do “zero” da superfície.

A curva da rigidez de contato pode ser útil na determinação da profundidade de penetração h_r , relacionada às interações ponta-asperidade. A metodologia para se definir o zero do contato pela análise da rigidez de contato foi apresentada em um trabalho prévio (de SOUZA et al., 2006). A profundidade zero é definida como o ponto na curva de carregamento-descarregamento onde ocorre um aumento drástico na derivada da curva de rigidez de contato, como pode ser observado na Figura 4.4c, em aproximadamente 170 nm. Note que esta correção é da mesma ordem da rugosidade média da superfície (de SOUZA et al., 2006). Assim, as equações de dureza podem ser adaptadas para que os efeitos da rugosidade sejam levados em consideração, descontando-se o h_r . A equação para dureza do método de Oliver e Pharr (equação 4.9) torna-se

$$H_{OP-CS} = \frac{P_{max}}{24.5[(h - h_r) - \varepsilon(P_{max}/S)]^2 + \sum_{i=1}^8 C_i [(h - h_r) - \varepsilon(P_{max}/S)]^{[2^{-i+1}]}} \quad (4.13)$$

E a equação de Malzbender corrigida (equação 4.6) torna-se

$$H_{M-CS} = \frac{W}{(h - h_r)^3} \frac{3}{\pi(\tan \gamma)^2} \left[1 + \frac{\varepsilon}{2W/W_e - \varepsilon} \right] \quad (4.14)$$

Onde o índice CS indica correção pela análise da rigidez de contato. Na equação 4.14, a energia total W também é recalculada, levando-se em conta a correção na profundidade de penetração.

A Figura 4.5 apresenta os valores de dureza para o vidro alcalino rugoso, com símbolos abertos, calculados pelos métodos de Oliver-Pharr (H_{OP} – equação 4.9) e Malzbender corrigido (H_M – equação 4.6). Os valores correspondentes recalculados após a rigidez de contato (H_{OP-CS} e H_{M-CS}) são apresentados com símbolos fechados. Os valores médios são sumarizados na Tabela 4.2. Para o método de Oliver-Pharr, Figuras 4.5a e c, os valores corrigidos estão mais próximos do valor para a superfície plana do que os valores não corrigidos, e os desvios padrão também são significativamente menores. Porém, o valor médio obtido para a dureza pela equação corrigida de Malzbender aumenta em comparação com o valor para a superfície plana (18% para P1000 e 26% para P220), bem como os respectivos desvios padrão.

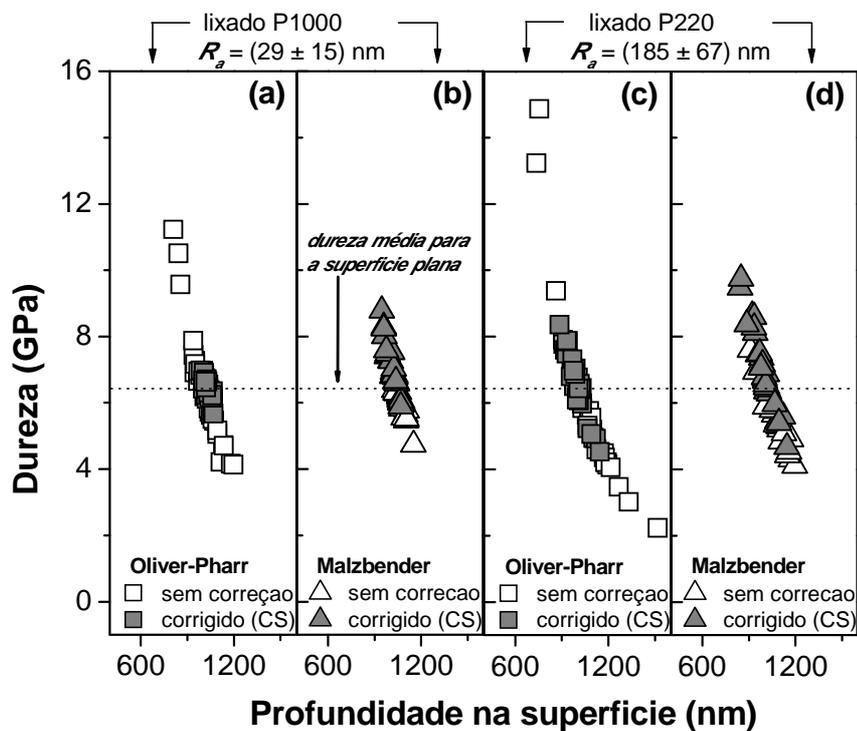


Figura 4.5. Valores de dureza obtidos para o vidro alcalino rugoso. As rugosidades médias correspondentes estão indicadas. Os símbolos abertos indicam a dureza calculada pelos métodos de Oliver-Pharr (a e c) e Malzbender corrigido (b e d). Os símbolos fechados correspondem aos mesmos valores, recalculados após a análise da rigidez de contato (CS).

De acordo com BOBJI et al. (1999) e JIANG et al. (2008), na caracterização de materiais para os quais importam as propriedades de volume (“bulk”), a profundidade

de indentação deve ser maior que a média das alturas das asperidades, de modo que seus efeitos sejam minimizados na dureza. Na presente análise empregou-se cargas de 100 mN sobre vidro liso e rugoso. Os diferentes graus de rugosidade obtidos com as lixas P1000 e P220 corresponderam às profundidades máximas alcançadas de 40 vezes e 6 vezes a rugosidade média, respectivamente, como pode ser inferido da Figura 4.3. No entanto, a dureza calculada pelo método de Oliver e Pharr apresentou dispersões de 26% (P1000) e 45% (P220). Nas mesmas condições o método de Malzbender (corrigido) mostrou-se menos sensível à morfologia da superfície, apresentando espalhamentos menores (7% e 16%, respectivamente). Quando se aplicou a correção na profundidade de penetração (equação 4.13), como mostrado na Figura 4.5, os valores de dureza por Oliver e Pharr apresentam uma significativa redução na incerteza, com dispersões de 5% (P1000) e 15% (P220). Por outro lado, a dureza média pelo método de Malzbender incluindo a correção na profundidade (equação 4.14) diverge do valor para o vidro plano, e ocorre um aumento no espalhamento. Neste método, W e h são influenciados pelo termo de correção h_r . Na equação (4.14) se observa que a redução na profundidade ($h - h_r$) influencia a dureza, uma vez que ela é inversamente proporcional a este termo elevado à terceira potência. As alterações na energia total W , antes e após a correção na profundidade, revelaram-se pouco significativos para o resultado final ($\sim 2\%$), neste caso da carga aplicada de 100 mN.

Os dois principais resultados obtidos nesta seção foram:

- i) A precisão dos valores determinados para a dureza é reduzida com o aumento da rugosidade média, para ambos os métodos estudados (Oliver e Pharr e Malzbender). Isto ocorre inclusive para cargas consideradas elevadas (100 mN) no estudo de superfícies modificadas.
- ii) O método de Malzbender é menos sensível à textura da superfície que o método de Oliver-Pharr. No entanto, os melhores resultados (médias próximas da superfície lisa e menor desvio padrão) foram obtidos pelo método de Oliver-Pharr corrigido pela análise da rigidez de contato.

4.1.6. Determinação de H para o Ti nitretado

No item anterior, a influência da rugosidade na dureza foi investigada sobre um material isotrópico, que não apresenta variações desta propriedade com a profundidade de penetração. Por outro lado, nos materiais submetidos à implantação iônica, a difusão de espécies ionizadas produz um gradiente de dureza. A investigação destas superfícies pode exigir indentações com cargas baixas (< 1 mN), as quais são mais influenciadas pela interação da ponta com as asperidades. No caso dos metais como o Ti, estudado neste trabalho, existe outra diferença importante com os vidros alcalinos. Ocorre encruamento localizado sob carregamento normal, isto é, geração e propagação de discordâncias que causam endurecimento. Em razão destas peculiaridades, nesta seção investigam-se os efeitos da rugosidade na dureza do Ti nitretado. As amostras foram preparadas por LEI, conforme descrito na seção 3.2, sob temperatura de 800°C para produzir elevadas taxas de “sputtering” na superfície (de SOUZA et al., 2001).

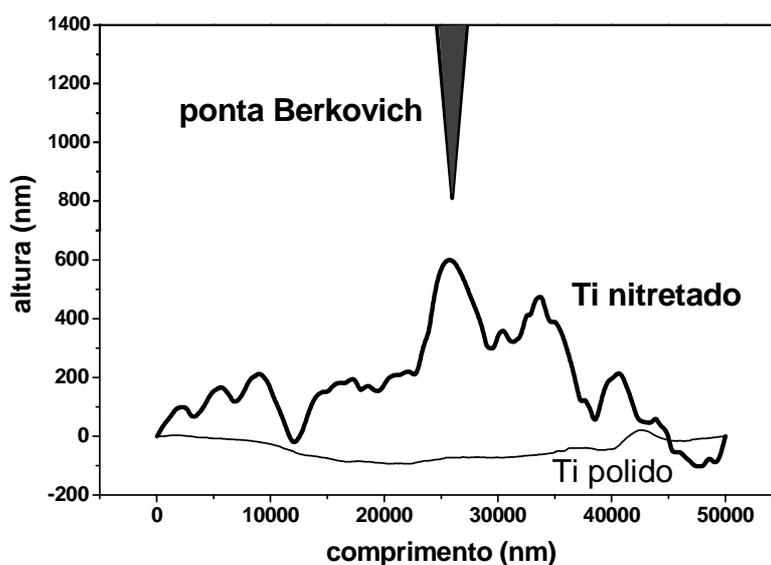


Figura 4.6. Perfis para a superfície de Ti polido ($R_a = 19 \pm 6$ nm) e nitretada por LEI em 800°C ($R_a = 42 \pm 15$ nm). Um indentador Berkovich, dimensionado para este gráfico, é mostrado para ilustrar a interação da ponta com as asperidades.

Resultados de XRD para a amostra nitretada em 800°C (não mostrados) indicaram a presença de fases TiN e Ti_2N na superfície. A Figura 4.6 apresenta perfis típicos obtidos por perfilometria nas superfícies do Ti polido (antes da nitretação) e nitretado. As rugosidades médias foram (19 ± 6) nm e (42 ± 15) nm, respectivamente. A

princípio pode-se pensar que essa variação de rugosidade é pouco significativa. O valor de R_a isoladamente não retrata claramente a morfologia da superfície quando se trata de uma avaliação do contato ponta-asperidade. Isto fica melhor caracterizado no caso de uma ponta Berkovich, dimensionada na mesma escala da perfilometria da Figura 4.6, que é apresentada para ilustrar a interação do indentador com as asperidades. Pode-se inferir que, diferentemente da superfície polida, o primeiro contato sobre o Ti nitretado não produz uma penetração efetiva na superfície. Se as asperidades são da mesma ordem do arredondamento da ponta (tipicamente 100 nm), o penetrador pode deslizar pela sua lateral ou ficar suspenso por picos adjacentes. Se o diâmetro das asperidades é muito menor que da ponta, é possível que discordâncias sejam nucleadas sob o ponto de contato, induzindo deformações plásticas (e não elásticas) nos primeiros estágios de indentação (GOULDSTONE et al., 2001).

A Figura 4.7 apresenta perfis de dureza para a superfície nitretada utilizando-se os métodos originais de Oliver-Pharr e Malzbender (símbolos abertos). A dureza em função da profundidade para o Ti polido (substrato de Ti) é também apresentada, e seu valor é $H_{OP} = (3.2 \pm 0.1)$ GPa. Os valores de dureza obtidos por ambos os métodos concordam bem, e todos os valores estão acima do valor do substrato, conforme esperado para uma superfície nitretada. No entanto, a dureza em 200 nm é 10 GPa, crescendo para 12 GPa em 450 nm, e então decrescendo em direção ao valor do substrato em profundidades maiores. Sabe-se que os tratamentos por plasma de nitrogênio produzem superfícies estratificadas (UEDA et al., 2003; KOSTOV et al., 2004), e se espera que a dureza decresça com a profundidade em razão dos efeitos do substrato (SAHA; NIX, 2002). Portanto, estes perfis de dureza não descrevem bem a superfície endurecida. Tal efeito pode ser em grande parte atribuído às interações ponta-asperidade, como discutido previamente para o material de referência, de modo que a dureza não é calculada corretamente pelos métodos de Oliver-Pharr ou Malzbender.

Existe uma preocupação adicional no que diz respeito à aplicação do método de Malzbender em superfícies estratificadas. A equação 4.6 foi obtida pela combinação das equações 4.3 e 4.4, nas quais a razão H/E_r foi considerada como independente da profundidade de penetração. Esta razão pode não ser necessariamente constante através de uma região modificada por LEI.

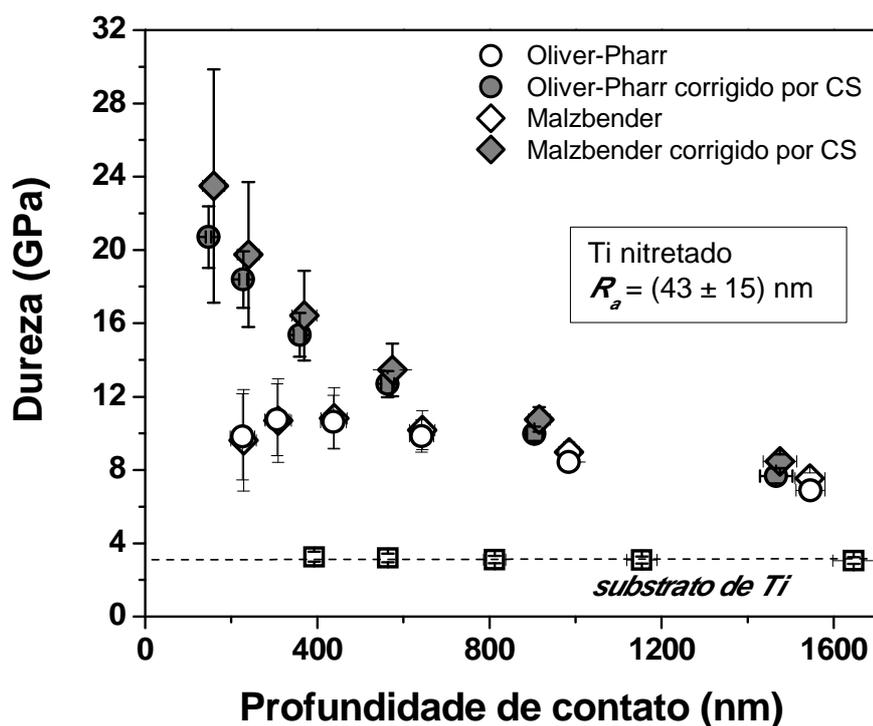


Figura 4.7. Perfis de dureza para o Ti polido (quadrados) e para o Ti nitretado por LEI em 800°C. Os símbolos abertos indicam os cálculos pelos métodos de Oliver e Pharr e Malzbender, e os símbolos fechados são os perfis respectivos após a correção pela análise da rigidez de contato.

Os perfis de dureza corrigidos pela análise da rigidez de contato (equações 4.13 e 4.14) são apresentados na Figura 4.7 através de símbolos fechados. Os valores de dureza obtidos por ambos os métodos de Oliver e Pharr e Malzbender são alterados, com valores de ~22 GPa a 200 nm de profundidade e caindo continuamente em direção ao valor do substrato, mas ainda não atingindo a dureza do Ti na profundidade máxima medida de 1500 nm. Os valores médios de dureza calculados pelo método de Malzbender são maiores que os de Oliver-Pharr até a profundidade de 600 nm, e da mesma forma o são os respectivos desvios-padrão. Estas diferenças estão em acordo com o que foi observado para o vidro alcalino, Figura 4.5. Os dois perfis corrigidos são agora consistentes com uma camada contendo precipitados de nitretos na superfície de um substrato mole (MENG; EESLEY, 1995; SAHA; NIX, 2002; UEDA et al., 2003; KOSTOV et al., 2004), o que está de acordo com a presença de nitretos TiN e Ti₂N nessa amostra. Apesar das diferenças entre a LEI e filmes depositados por PVD/CVD, a dureza de filmes de nitretos de Ti, com composições variadas, está na faixa de 17 a 25

GPa (SUNDGREN; HENTZELL, 1986; MENG; EESLEY, 1995; PATSALAS et al., 2000), o que está em acordo com os valores de dureza obtidos na região mais superficial da Figura 4.7.

4.1.7. Considerações finais sobre os efeitos da rugosidade

Os dois métodos analisados permitem, de modo diverso, obter as propriedades mecânicas através dos resultados de indentação instrumentada: o método de Oliver e Pharr é baseado na carga, profundidade e rigidez de contato; e o método de Malzbender leva em consideração as energias mecânicas da indentação. No material de referência, embora ambos apresentem resultados satisfatórios para a dureza, apenas o método de Oliver e Pharr é coerente para o módulo de elasticidade. Apesar disso, para os propósitos deste estudo, ambos foram considerados para o caso das superfícies rugosas.

A presença de asperidades influenciou os resultados de dureza do material de referência, tanto para Oliver-Pharr quanto para Malzbender. Este último se mostrou menos sensível à rugosidade, mas ainda apresentando dispersões significativas nos resultados. Logo, o método das energias, no seu formato original, não é uma opção viável para o estudo de superfícies rugosas, possivelmente devido à dependência com h^3 .

A análise da rigidez de contato foi aplicada como correção aos dois métodos. Houve uma redução importante no espalhamento dos resultados para o material de referência, especialmente naqueles calculados por Oliver e Pharr. Da mesma forma, no Ti nitretado por LEI, a análise da rigidez de contato permitiu a obtenção de perfis de dureza típicos de superfícies nitretadas e estratificadas. Os perfis de módulo de elasticidade, por sua vez, também são satisfatoriamente corrigidos pela análise da rigidez de contato, conforme verificado previamente (de SOUZA et al., 2005; 2006).

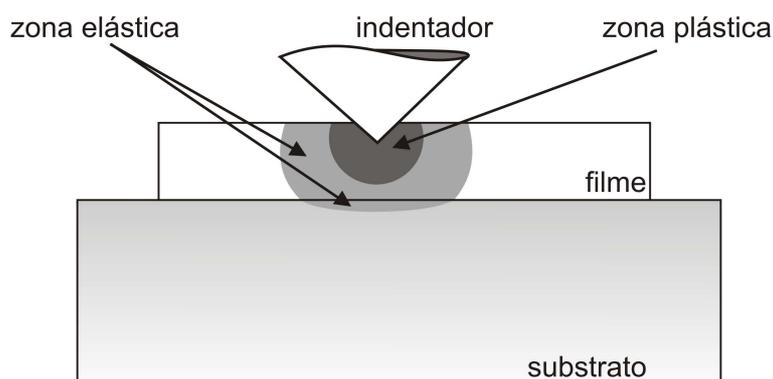
Assim, com base nas conclusões acima (obtidas através da análise dos resultados para o vidro alcalino e para o titânio), na caracterização das superfícies estudadas neste trabalho, elege-se o método de Oliver e Pharr para o cálculo de dureza e módulo de elasticidade. Os efeitos da rugosidade nestes resultados serão corrigidos pela análise da rigidez de contato, quando necessário.

4.2. PROPRIEDADES MECÂNICAS DE FILMES FINOS

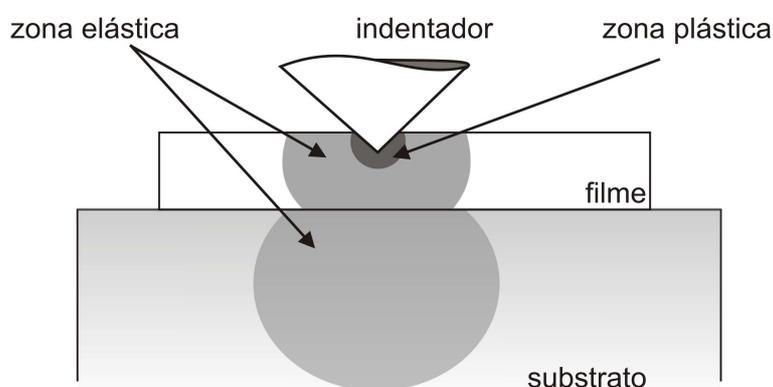
A principal motivação para o desenvolvimento da indentação instrumentada foi a necessidade de se conhecer as propriedades mecânicas de filmes finos (LEPIENSKI; FOERSTER, 2003; FISCHER-CRIPPS, 2004). Filmes são considerados “finos” se sua espessura estiver entre 10 nm e 1 μm (LEPIENSKI, 2007). Conforme é discutido na seção A.1 do Anexo I, os métodos tradicionais para o estudo das propriedades mecânicas são inadequados para revestimentos nessa faixa de espessuras.

Um filme pode desempenhar sua função em conjunto ou independentemente do substrato, porém sempre haverá um material abaixo que o sustenta. Nos ensaios de indentação o campo de deformações plásticas ultrapassa a espessura do filme a partir de certo valor de profundidade, de modo que o valor calculado para a dureza corresponderá ao compósito formado pelo filme + substrato (SAHA; NIX, 2002). Uma regra obtida empiricamente e bastante satisfatória determina que, no cálculo da dureza, a penetração não deve ser maior que 1/10 da espessura do filme (TSUI; PHARR, 1999; FISCHER-CRIPPS, 2004). No entanto, em filmes com menos que 1 μm de espessura a regra determina que a penetração fique contida nos primeiros 100 nm, ou seja, profundidades da ordem do arredondamento da ponta e nas quais não é possível obter resultados confiáveis (ver seção A.5.1).

A “regra dos 10%” é aplicável à dureza, mas não ao módulo de elasticidade. Para se expandir a região afetada plasticamente pela indentação, a *zona plástica*, deve-se aumentar a carga aplicada. Porém, o campo de deformações elásticas (*zona elástica*) se propaga para muito além da zona plástica, inevitavelmente afetando a camada subsequente (GAO; CHIU; LEE, 1992; XU; PHARR, 2004). A Figura 4.8 ilustra esta situação. Logo, o valor do módulo de elasticidade de um filme fino obtido por indentação sempre conterá informações relativas ao substrato. No caso de um filme mole aplicado em um substrato duro (Figura 4.8a), tensões de cisalhamento causadas pela zona elástica na interface podem causar delaminação do filme. Se o filme é o mais duro (Figura 4.8b) a deformação elástica é mais intensa no substrato mole, o que pode causar sua deformação plástica, mesmo que isto não ocorra no filme (LEPIENSKI, 2007).



(a) filme mole sobre substrato duro



(b) filme duro sobre substrato mole

Figura 4.8. Campos de deformação elástica e plástica nas situações de (a) filme mole sobre substrato duro e (b) filme duro sobre substrato mole (ilustração: Sandra Nadal).

Portanto, os valores de dureza e módulo de elasticidade de filmes calculados pelo método de Oliver e Pharr devem ser submetidos a tratamentos analíticos, para que a influência do substrato seja excluída dos resultados. A seguir será apresentado o modelo de Bhattacharya e Nix para a obtenção da dureza de filmes finos. Para o módulo de elasticidade³, três métodos analíticos serão abordados: Doerner and Nix modificado por King, Gao et al. e Xu e Pharr, este último ainda inédito em aplicações práticas.

³ A revisão bibliográfica dos métodos analíticos para o módulo de elasticidade foi realizada em colaboração com o Dr. Alexandre Mikowski.

4.2.1. Modelo de Bhattacharya e Nix para a dureza

Em sua obra *Nanoindentation*, FISCHER-CRIPPS (2004) aponta o método proposto por BHATTACHARYA e NIX, em 1988, como alternativa viável para se excluir a influência do substrato nos valores de dureza de filmes finos. A dureza H_c do conjunto (ou compósito) filme + substrato, obtida pelo método de Oliver e Pharr, se relaciona com o filme e o substrato por:

$$H_c = H_s + (H_f - H_s) \exp \left[-\frac{Y_f}{Y_s} \frac{E_s}{E_f} \left(\frac{h}{t} \right)^2 \right] \quad (\text{filme mole sobre substrato duro}) \quad (4.15)$$

$$H_c = H_s + (H_f - H_s) \exp \left[-\frac{H_f}{H_s} \frac{Y_s}{Y_f} \sqrt{\frac{E_s}{E_f}} \frac{h}{t} \right] \quad (\text{filme duro sobre substrato mole}) \quad (4.16)$$

onde E é o módulo de elasticidade, Y a tensão de escoamento, h a profundidade de contato e t a espessura do filme. O índice f indica filme e s indica substrato. A tensão de escoamento do substrato pode ser calculada pela sua relação com a dureza (FISCHER-CRIPPS, 2004; SOARES et al., 2008):

$$H_s = 2,8Y_s \quad (4.17)$$

A dificuldade neste método está em se conhecer a tensão de escoamento Y_f do filme constituído de um material para o qual não existam ou não seja possível se obter volumes macroscópicos (“bulk”) para ensaios de tração (seção A.2.1). SOARES et al. (2008) propõem que Y_f de filmes cerâmicos (tais como filmes bioativos de TiO_2) pode ser obtido pela expressão de MILMAN e CHUGUNOVA (1999):

$$Y_f = \frac{H_f}{\alpha} \delta_H + \frac{H_f}{\beta} (1 - \delta_H) \quad (4.18)$$

onde $\alpha = 4,9$ e $\beta = 2,1$ são parâmetros numéricos e δ_H expressa a plasticidade do material, que pode ser obtida nas curvas de carregamento e descarregamento (Figura A.8) através dos valores de deformação elástica ε_e e deformação total ε_t :

$$\delta_H = 1 - \frac{\varepsilon_e}{\varepsilon_t} \quad (4.19)$$

4.2.2. Modelo de Doerner e Nix para o módulo de elasticidade

Combinando as equações A.11 a A.19 (Anexo I) do método de Oliver e Pharr, o módulo de elasticidade E_c para o compósito filme + substrato é dado por

$$E_c = (1 - \nu_c^2) \left/ \left[\frac{2\beta \sqrt{A(h_c)} / \pi}{S_{\max}} - \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \right] \right. \quad (4.20)$$

onde ν_c é o coeficiente de Poisson do compósito. $A(h_c)$ é a área projetada de contato dada pela equação A.23, a qual leva em consideração o arredondamento da ponta Berkovich.

DOERNER e NIX (1986) propuseram uma equação para se subtrair a influência do substrato do módulo de elasticidade do filme, na qual o módulo de elasticidade de indentação (obtido por indentação instrumentada, FISCHER-CRIPPS, 2004), equação 4.20, foi modificada através da inserção de ponderadores. No entanto, os fatores indicando as contribuições do filme e do substrato foram obtidos empiricamente, sendo válidos unicamente para o compósito investigado pelos autores (SAHA; NIX, 2002). A equação de Doerner e Nix foi posteriormente modificada por KING (1987), que utilizou o método de elementos finitos para estudar o problema de pontas planas cilíndricas, quadriláteras e triangulares indentando volumes isotrópicos formados por camadas superpostas. A equação de Doerner e Nix para o módulo de elasticidade do filme (E_f), modificada por King, é dada por:

$$E_f = (1 - \nu_f^2) \left(1 - \exp \left(- \frac{\gamma t}{\sqrt{A(h_c)}} \right) \right) \left/ \left[\frac{1}{E_c} - \frac{(1 - \nu_s^2)}{E_s} \cdot \exp \left(- \frac{\gamma t}{\sqrt{A(h_c)}} \right) - \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \right] \right., \quad (4.21)$$

onde E_s é o módulo de elasticidade do substrato, ν_f e ν_s são os coeficientes de Poisson do filme e do substrato, respectivamente, γ é um parâmetro numérico e t a espessura do filme.

4.2.3. Modelo de Gao et al. para o módulo de elasticidade

A solução elástica geral para um penetrador rígido cilíndrico de raio a indentando um meio homogêneo, sob ação de uma força P para produzir um deslocamento vertical h , é dado por

$$\left(\frac{1-\nu}{\mu}\right) = 4a \frac{dh}{dP} = \frac{4a}{S} = \frac{2}{E^*} \quad (4.22)$$

Onde μ é o módulo de cisalhamento e $(1 - \nu)/\mu$ a submissão elástica (“compliance”) efetiva do material. A formulação proposta por GAO, CHIU e LEE (1992 – denominada de Gao et al. para simplificação) é baseada em um método de perturbações elásticas de primeira ordem, no qual a solução para o meio homogêneo é modificada para se adaptar às diferentes constantes elásticas envolvidas para o espaço homogêneo constituído por camadas sobrepostas. A submissão elástica efetiva para um filme sobre um substrato semi-infinito pode ser escrita como a combinação linear das contribuições individuais do filme e do substrato, de acordo com

$$\left(\frac{1-\nu}{\mu}\right)_c = \frac{1-\nu_s - (\nu_f - \nu_s)I_1(\xi)}{\mu_s + (\mu_f - \mu_s)I_0(\xi)}, \quad (4.23)$$

O que é equivalente a definir o módulo de cisalhamento do composto (filme / substrato) μ_c e o coeficiente de Poisson do composto ν_c como

$$\mu_c = \mu_s + (\mu_f - \mu_s)I_0(\xi) \quad (4.24)$$

$$\nu_c = \nu_s + (\nu_f - \nu_s)I_1(\xi) \quad (4.25)$$

μ_f e μ_s são respectivamente os módulos de cisalhamento do filme e do substrato; $I_0(\xi)$ e $I_1(\xi)$ são funções ponderadoras dadas por

$$I_0(\xi) = \frac{2}{\pi} \arctan \xi + \frac{1}{2\pi(1-\nu_s)} \left[(1-2\nu_s)\xi \ln \frac{1+\xi^2}{\xi^2} - \frac{\xi}{1+\xi^2} \right] \quad (4.26)$$

$$I_1(\xi) = \frac{2}{\pi} \arctan \xi + \frac{\xi}{\pi} \ln \frac{1+\xi^2}{\xi^2} \quad (4.27)$$

sendo $\xi = t/a$ a espessura normalizada do filme.

A relação entre módulo de cisalhamento e módulo de elasticidade para materiais elásticos isotrópicos é $\mu = E/2(1 + \nu)$ (MEYERS; CHAWLA, 1999), as equações 4.24 e 4.25 podem ser combinadas e reescritas para o módulo de elasticidade do filme:

$$E_f = \left\{ \frac{(1 + \nu_f)}{[1 + \nu_s + (\nu_f - \nu_s)I_1(\xi)]I_0(\xi)} \right\} E_c + \left\{ \frac{(1 + \nu_f)}{(1 + \nu_s)} \left[1 - \frac{1}{I_0(\xi)} \right] \right\} E_s, \quad (4.28)$$

A qual pode ser simplificada, no caso especial em que os coeficientes de Poisson são próximos ($\nu \approx \nu_s \approx \nu_f$), como (MALZBENDER; de WITH; den TOONDER, 2000; FISCHER-CRIPPS, 2004):

$$E_f = \frac{1}{I_0(\xi)} \{E_c + E_s [I_0(\xi) - 1]\}. \quad (4.29)$$

Vale ressaltar que existe uma boa aceitação para este método, sendo citado em mais de 160 artigos no ISI Web of Science (THOMSON REUTERS, 2009); no entanto, é curioso que ele não seja adequadamente simplificado na literatura especializada, como, por exemplo, na obra de FISCHER-CRIPPS (2004).

4.2.4. Modelo de Xu e Pharr para o módulo de elasticidade

XU e PHARR (2006) apresentaram uma nova expressão para as relações elásticas de um sistema filme / substrato, com o objetivo de corrigir algumas limitações da equação de Gao et al.:

$$\left(\frac{1-\nu}{\mu}\right)_c = \alpha \left[1 - \nu_s + (\nu_s - \nu_f) I_1(\xi)\right] \left\{ \frac{[1 - I_0(\xi)]}{\mu_s} + \frac{I_0(\xi)}{\mu_f} \right\} + (1 - \alpha) \frac{1 - \nu_s - (\nu_f - \nu_s) I_1(\xi)}{\mu_s + (\mu_f - \mu_s) I_0(\xi)} \quad (4.30)$$

O primeiro termo na expressão acima foi introduzido pelos autores e o segundo termo é o modelo de Gao et al., equação 4.23, ambos multiplicados por fatores de ponderação (α). A equação de Gao et al. falha ao descrever filmes menos rígidos que o substrato; por outro lado, o primeiro termo na equação 4.30 não é válido para o caso em que o filme é mais rígido que o substrato. Uma aproximação proposta por Xu e Pharr para a ponderação dos termos é o uso de $\alpha = 0,89$ quando $\mu_f < \mu_s$ e $\alpha = 0,69$ quando $\mu_f > \mu_s$. A equação de Xu e Pharr pode ser reescrita como

$$\left(\frac{1-\nu}{\mu}\right)_c = \left[1 - \nu_s + (\nu_s - \nu_f) I_1(\xi)\right] \left(\alpha \left\{ \frac{[1 - I_0(\xi)]}{\mu_s} + \frac{I_0(\xi)}{\mu_f} \right\} + (1 - \alpha) \frac{1}{\mu_s + (\mu_f - \mu_s) I_0(\xi)} \right) \quad (4.31)$$

e ainda como

$$\left(\frac{1-\nu}{\mu}\right)_c = \left[1 - \nu_s + (\nu_s - \nu_f) I_1(\xi)\right] \frac{\alpha \left(\left[I_0(\xi) \right]^2 - I_0(\xi) \right) \left(2 - \frac{\mu_f}{\mu_s} - \frac{\mu_s}{\mu_f} \right) + 1}{\mu_s + (\mu_f - \mu_s) I_0(\xi)} \quad (4.32)$$

O lado esquerdo desta expressão foi definido pela equação 4.22. Buscando-se relações práticas que permitam obter as propriedades do revestimento, a equação 4.32 pode ser

manipulada algebricamente e apresentada em termos do *módulo de elasticidade do filme*:

$$E_f = \frac{\left[\frac{(1 + \nu_f)}{(1 + \nu_s)} \right] E_s}{2I_0(\xi) \{ \Gamma \alpha [I_0(\xi) - 1] + \Delta \}} \left(\Delta [I_0(\xi) - 1] + 2\Gamma \alpha I_0(\xi) [I_0(\xi) - 1] + \Gamma + \right. \\ \left. + \left[\Delta^2 [I_0^2(\xi) - 2I_0(\xi) + 1] - 2\Gamma \Delta [2I_0^2(\xi) \alpha - 2I_0(\xi) \alpha - I_0(\xi) + 1] + \right. \right. \\ \left. \left. + \Gamma^2 + 4\Gamma^2 \alpha I_0(\xi) [I_0(\xi) - 1] \right]^{\frac{1}{2}} \right) \quad (4.33)$$

onde

$$\Delta = \frac{(1 - \nu_c^2)}{(1 + \nu_s)} \left(\frac{E_s}{E_c} \right) \quad \text{e} \quad \Gamma = 1 - \nu_s + (\nu_s - \nu_f) I_1(\xi) \quad (4.34)$$

A equação 4.33 é aqui apresentada como uma alternativa para se tornar o método de Xu e Pharr aplicável diretamente no estudo de filmes finos. Na sua forma original, equação 4.30, a utilização do método permite avaliar o comportamento elástico do filme em termos avançados de mecânica do contato. Porém, o módulo de elasticidade, dado pela equação 4.33, é uma propriedade de maior importância tecnológica.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O objetivo deste trabalho é investigar a potencialidade da implantação iônica de baixas energias para a produção de superfícies de Ti capazes de se osseointegrar no organismo, e que simultaneamente apresentem propriedades mecânicas e tribológicas adequadas para revestimentos em biomateriais (capítulo 1). O tratamento alcalino e térmico é uma técnica bem estabelecida no quesito bioatividade (seção 2.4), e, portanto foi tomado como parâmetro de referência para os demais tratamentos. A oxidação anódica (seção 2.5) foi investigada com o mesmo propósito, porém neste caso optou-se por utilizar soluções contendo Ca e P, para as quais o comportamento mecânico e tribológico dos filmes produzidos ainda são questões em aberto.

Os resultados deste capítulo são relativos às características estruturais, morfológicas, químicas, de distribuição de elementos, mecânicas, tribológicas e de bioatividade de superfícies. Cada tratamento de superfície exigiu técnicas e métodos específicos de investigação, que foram empregados de modo a possibilitar um entendimento circunspecto do problema.

Inicialmente, apresentam-se resultados para o tratamento alcalino e para a oxidação anódica. Em seguida, abordam-se os tratamentos de superfície pela implantação iônica de baixas energias - LEI, divididos da seguinte forma: (i) oxidação; (ii) hidrogenação e nitretação; (iii) argônio e água. Os resultados que seguem a estes são relativos à combinação do tratamento alcalino com a LEI, primeiro com a oxigenação, hidrogenação e nitretação, e finalmente com os tratamentos de argônio e água.

5.1. TITÂNIO DE REFERÊNCIA

A Figura 5.1a apresenta o difratograma de raios-X de uma amostra de Ti, utilizada como referência aos tratamentos de superfície estudados neste trabalho. O titânio utilizado é do tipo grau 2, comercialmente puro, sendo essencialmente composto da fase cristalina α -Ti, hexagonal compacta. Para todos os tratamentos a que foi submetido, partiu-se da superfície polida e espelhada, com rugosidade média $R_a = (21 \pm 5)$ nm e rugosidade média quadrática $R_q = (26 \pm 5)$ nm (ver seção 4.1.1). Uma micrografia da superfície foi apresentada na Figura 3.6.

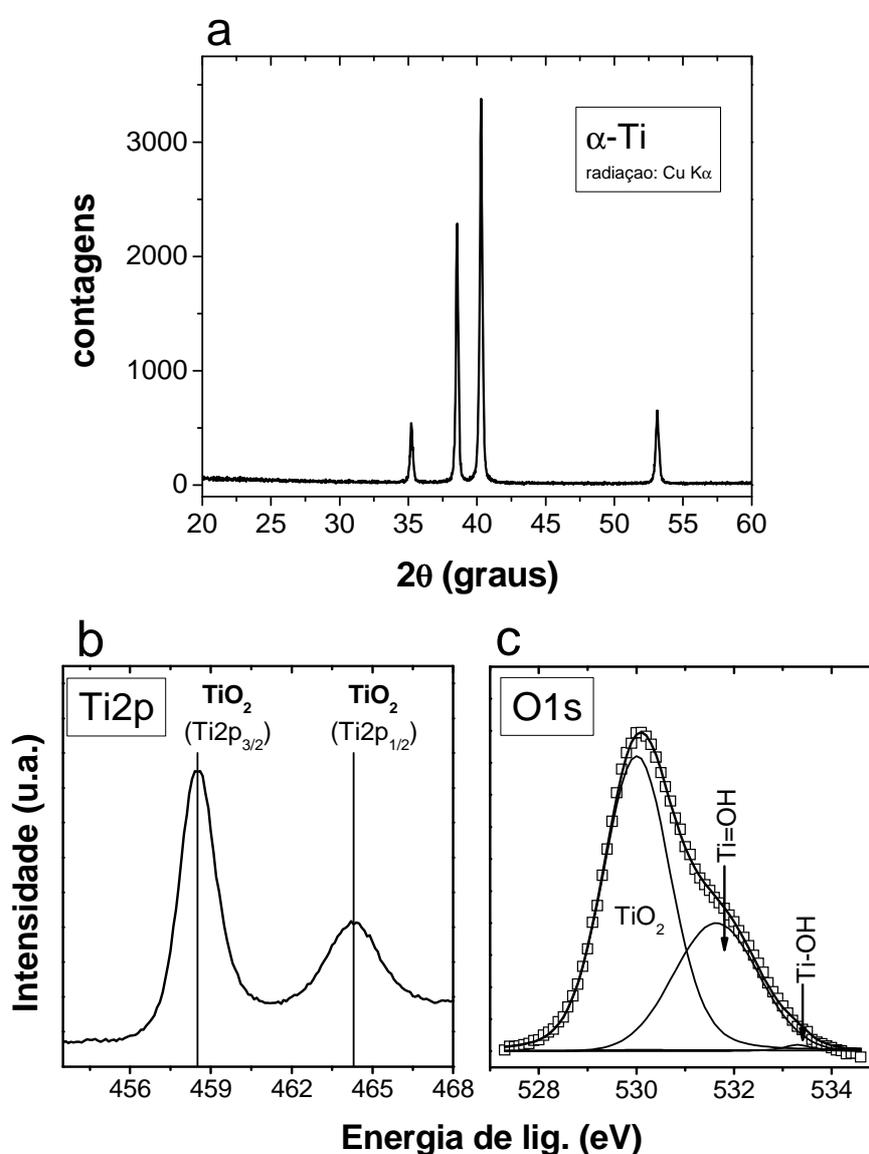


Figura 5.1. Titânio grau 2 de referência: (a) difratograma de raios-X; (b) Espectro de XPS do duplete Ti2p e (c) do O1s.

Quando submetido aos ensaios de bioatividade *in vitro*, não se observa a nucleação de hidroxiapatita na sua superfície, para nenhum dos períodos verificados (14, 19, 28 e 30 dias). De acordo com diversos estudos (HANAWA, 1999; VERCIK et al., 2003; LIU; CHU; DING, 2004), a ausência de bioatividade no Ti puro se deve à baixa densidade de hidroxila na camada de óxidos, a qual é insuficiente para a nucleação da hidroxiapatita. As Figuras 5.1b-c apresentam os espectros de XPS relativos aos fotoelétrons oriundos das camadas Ti2p e O1s do Ti de referência. O espectro do duplete Ti2p corresponde essencialmente às energias na faixa das ligações Ti-O no TiO₂, da camada de óxidos nativos (NIST, 2009). No espectro O1s, a contribuição principal corresponde às ligações TiO₂. As ligações Ti-OH integram 34% das ligações do oxigênio, distribuídas em água fisicamente adsorvida Ti=OH em ~ 531,5 eV e água quimicamente adsorvida Ti-OH em ~533,3 eV (XIE et al., 2006; MOULDER et al., 1992; NIST, 2009; BERTÓTI et al., 1995; MAN et al., 2002; GYÖRGY et al., 2003; LU et al., 2000; WU et al., 2006; COMBES et al., 1998). Este espectro será referência para os resultados de XPS apresentados neste capítulo. Os demais resultados relativos à amostra de referência serão apresentados nas seções seguintes, para fins de comparação com as propriedades específicas dos tratamentos de superfície.

5.2. TRATAMENTO ALCALINO

O tratamento alcalino foi inicialmente proposto por KIM et al. (1997) e existe ampla literatura relativa à sua capacidade de tornar o Ti bioativo, tanto em ensaios *in vitro* como *in vivo* (ver seção 2.4). As qualidades mecânicas do revestimento foram investigadas por métodos qualitativos (KIM et al., 1997b; WEI et al., 2002), não existindo na literatura informações quanto ao seu módulo de elasticidade e dureza; As informações existentes sobre a resistência ao risco do revestimento partem de cargas maiores que 5 gf (KOBAYASHI; INOUE; NAKAI, 2005). Avaliou-se o revestimento formado apenas por tratamento alcalino (AT) e por tratamento alcalino seguido de tratamento térmico (AHT).

5.2.1. Características estruturais, morfologia e bioatividade

A Figura 5.2a apresenta os difratogramas de raios-X para as superfícies submetidas a AT e AHT, na faixa angular onde se localizam os principais picos de Ti e titanato de sódio. Observa-se em ambas a presença de picos devidos ao substrato de α -Ti e ao composto titanato de sódio (N). A intensidade maior do ruído em $\theta \sim 24^\circ$, decrescendo para valores maiores do ângulo, é indicativa da presença da fase amorfa de titanato de sódio, ainda presente no filme. Após o tratamento térmico, os picos tornam-se ligeiramente mais estreitos e surge a fase de óxido de titânio rutílico. Estes resultados estão de acordo com diversos autores (KIM et al., 1996; KIM et al., 1997a e 1997b; KOKUBO, 1998; TAKADAMA et al., 2001a e 2001b; KIM et al., 2003; LIU; CHU; DING, 2004; YAMAGUCHI et al., 2009). No restante deste trabalho, o hidrogel formado pelo tratamento alcalino sobre a amostra TA será denominado de *titanato de sódio-hidrogênio*; após o tratamento térmico (amostra Ti-AHT) o composto será *o titanato de sódio* propriamente dito. As razões serão pontuadas na seção 5.2.4 (discussão).

A Figura 5.2b apresenta a faixa angular onde se localizam os picos principais da hidroxiapatita (HA). Após a imersão em SBF durante 14 dias, observam-se picos de HA nos difratogramas, porém os picos de titanato de sódio não são mais observados, o que corrobora com a bioatividade característica atribuída a este tratamento (KIM et al., 2003; KOKUBO; TAKADAMA, 2006; NISHIGUCHI et al., 1999; TAKADAMA et

al., 2001a, 2001b). Na Figura 5.2b, ainda se observa um pico de α -Ti com baixa intensidade em $\theta \approx 35^\circ$, o que indica que a camada de HA é mais espessa que o filme de titanato de sódio (Figura 5.2a). A HA produzida sobre as amostras tratadas por AT e AHT apresenta difratogramas semelhantes, considerando-se a intensidade relativa e a largura dos picos.

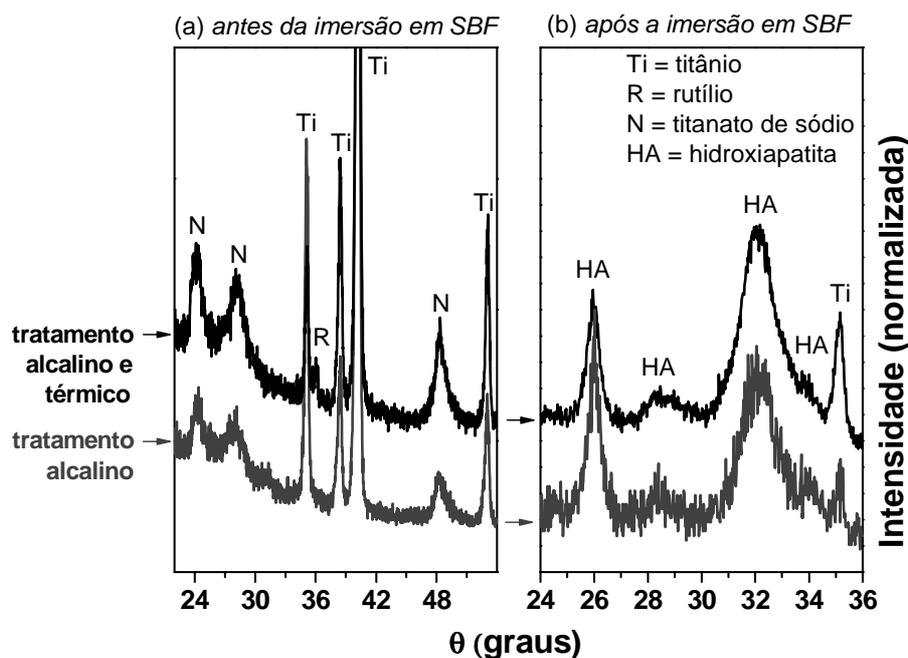


Figura 5.2. Difratogramas de TF-XRD (ângulo rasante 1°) para titânio submetido ao tratamento alcalino e ao tratamento alcalino e térmico (a) antes e (b) depois da imersão em SBF por 14 dias.

A Figura 5.3a-b mostra imagens das superfícies de Ti após os tratamentos AT e AHT. Ambos os revestimentos apresentam uma estrutura microporosa complexa, em acordo com resultados da literatura (Figura 2.2a e b). Após o tratamento térmico, Figura 5.3b, ocorre uma redução no tamanho dos poros devido ao aumento na densidade do filme (NISHIGUCHI et al., 1999).

Nas Figuras 5.3c-d, que correspondem às imagens das superfícies mostradas nas Figuras 5.3a-b, respectivamente, após a imersão em SBF por 14 dias, verificou-se a formação de uma camada de fosfato de cálcio na superfície das amostras, em acordo com as observações de TF-XRD (Figura 5.2b). A partir dos resultados de EDS (espectros inseridos nas Figuras 5.3c-d), quantificou-se a razão atômica entre Ca e P:

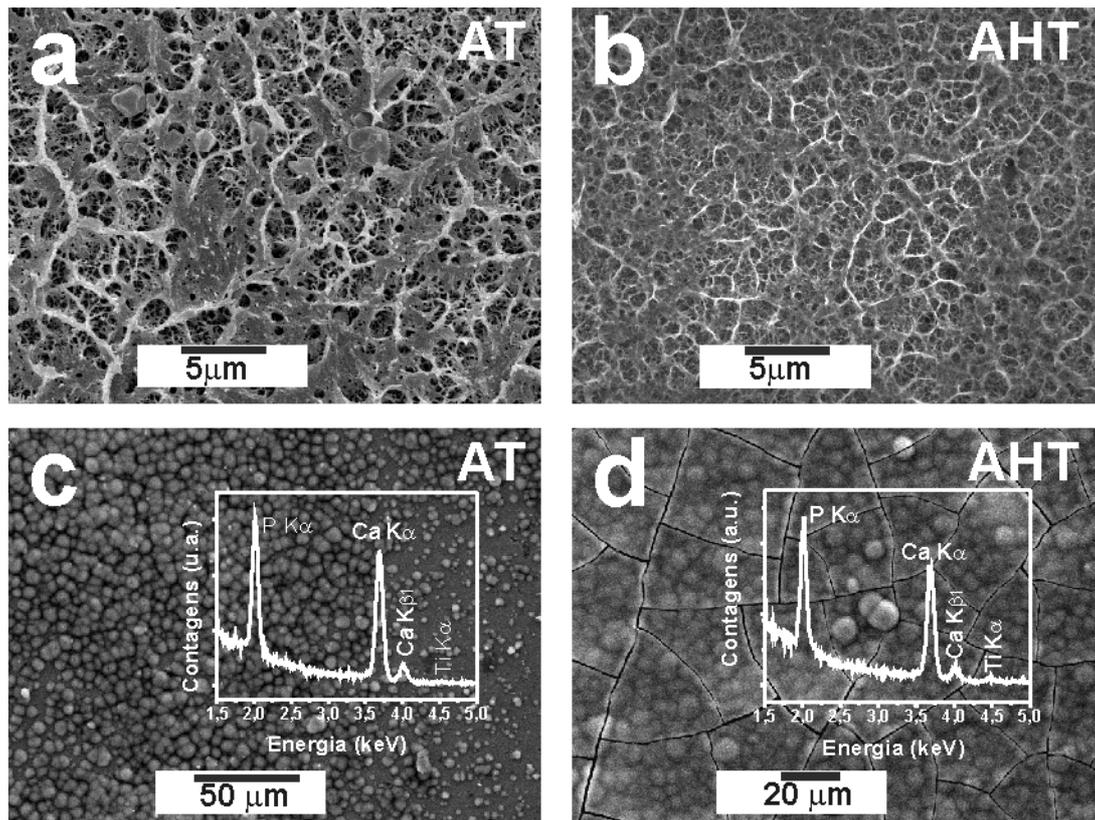


Figura 5.3. Imagens de SEM obtidas de Ti submetido a (a) tratamento alcalino e (b) tratamento alcalino com posterior tratamento térmico. Em (c) e (d), após imersão em SBF durante 14 dias, as superfícies são revestidas com hidroxiapatita, como indicado nos espectros de EDS.

Tratamento alcalino (Ti-AT) → Ca/P = 1,67 ± 0,06

Tratamento alcalino e térmico (Ti-AHT) → Ca/P = 1,76 ± 0,16

Levando-se em consideração os desvios-padrão, as razões Ca/P do fosfato de cálcio obtido sobre quaisquer das superfícies (AT ou AHT) correspondem ao valor da hidroxiapatita $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \rightarrow Ca/P = 1,67]$ presente no tecido ósseo humano. Embora esta fórmula seja predominante, os desvios na estequiometria são esperados, pois a HA produzida espontaneamente no organismo ou na presença de SBF pode apresentar cátions divalentes ou trivalentes diversos como substitutos para o Ca^{2+} , F^- para o OH^- e CO_3^{2-} para o PO_4^{3-} (LU, CAMPBELL et al., 2000; RIBEIRO et al, 2006; CHAPPELL et al., 2008). Uma fórmula mais geral para o componente orgânico do osso é proposta como $Ca_{8.3-0.7}(PO_4)_{4.3}(HPO_4 \text{ e } CO_3)_{1.7} \times (2OH \text{ e } CO_3)_{0.15-1.7}$; onde representa uma vacância (RIBEIRO et al., 2006).

A HA é produzida sobre o Ti a partir do consumo dos íons liberados pelo titanato de sódio (amostra Ti-AHT), conforme descrito na seção 2.4, e da mesma forma pelo titanato de sódio-hidrogênio (amostra Ti-AT). Ocorre coalescência e sobreposição de núcleos de hidroxiapatita, originando as camadas observadas na Figura 5.3c-d. As trincas na Figura 5.3d ocorrem pela desidratação da camada sob as baixas pressões da câmara de SEM. Esta é a morfologia esperada para a HA formada nesta situação (Figura 2.2c). No que diz respeito ao papel do tratamento térmico sobre o tratamento alcalino, os mesmos picos de TF-XRD surgem nos dois casos estudados com aproximadamente a mesma intensidade e largura na meia-altura. Por outro lado, das Figuras 5.3c-d pode-se inferir qualitativamente que a HA originada do AHT ocupa uma área bem maior e homogênea na amostra do que a originada pelo AT, e parece estar em maior quantidade.

5.2.2. Propriedades mecânicas

Na Figura 5.4a são apresentadas curvas típicas de carregamento-descarregamento com 12 ciclos sucessivos, para o Ti de referência e para o Ti submetido ao AHT. A curva relativa ao Ti foi deslocada de sua posição original para fins comparativos. As mesmas curvas até o sétimo carregamento são apresentadas no detalhe da figura. No primeiro ciclo, produzido com 0,14 mN, a profundidade máxima alcançada para o Ti de referência é de 25 nm, porém, para o Ti-AHT é de aproximadamente 600 nm. As Figuras 5.4b-c apresentam impressões típicas de indentação, produzidas com a carga máxima de 300 mN, sob o Ti-AT e Ti-AHT. Em ambas as superfícies, a camada é ultrapassada pelo indentador, revelando o substrato de Ti. Na Figura 5.4b é possível observar que existe material acumulado nas bordas da impressão, o qual provavelmente corresponde ao filme de AT deslocado durante o carregamento. Para a amostra AHT, o material devido ao filme de titanato de sódio permanece, em grande parte, dentro da impressão e próximo da superfície. Estas observações são indicativas de que a resistência mecânica dos filmes bioativos de AT e AHT são baixas, em comparação ao Ti de referência.

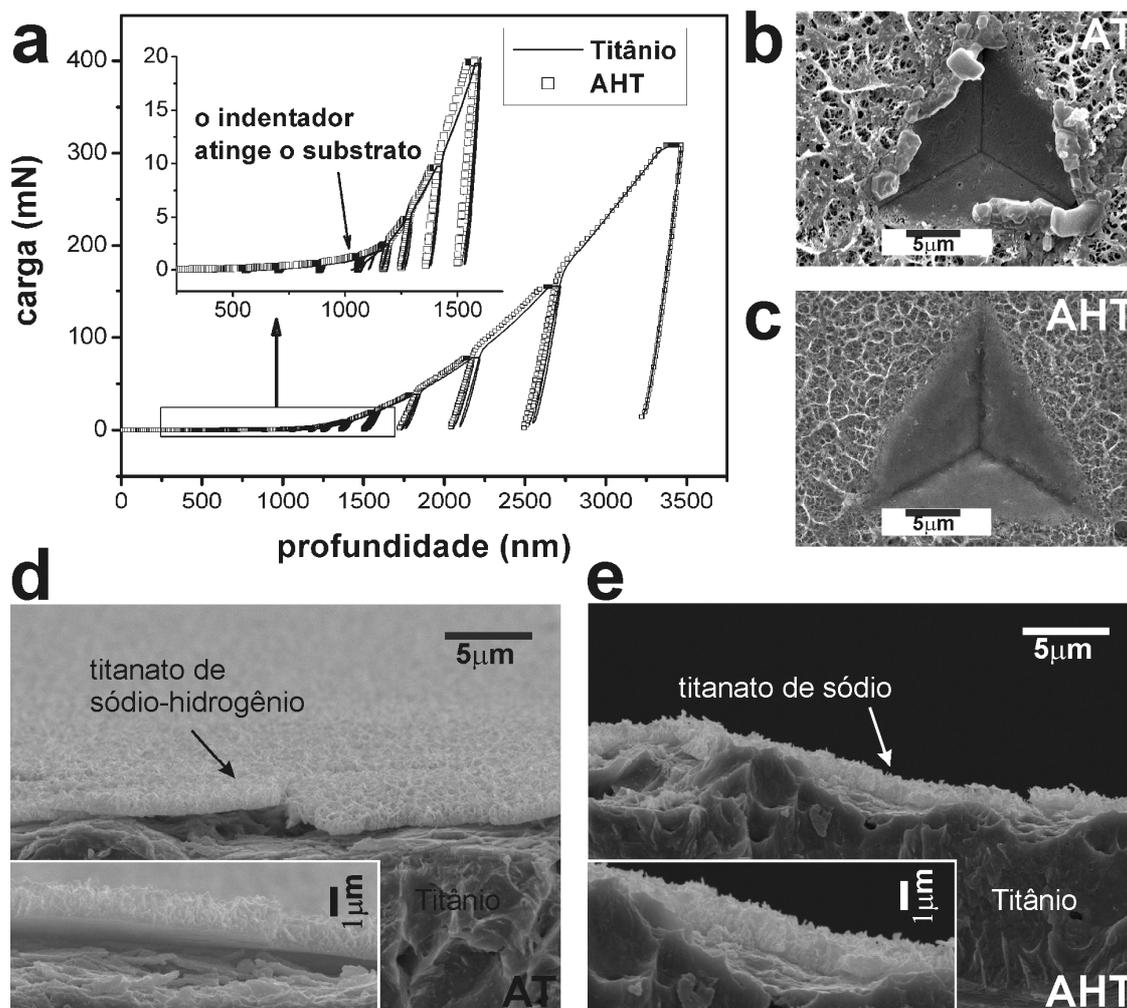


Figura 5.4. (a) Curvas de carregamento e descarregamento para Ti submetido ao tratamento alcalino e térmico. A curva correspondente ao Ti sem tratamento foi deslocada de sua posição real, de modo a apresentar a mesma profundidade máxima, permitindo assim estimar a espessura da camada de titanato de sódio. Impressões da ponta para (b) tratamento alcalino e (c) tratamento alcalino e térmico. (d) e (e) Micrografias do corte transversal, nas quais se observam os filmes produzidos por AT e AHT.

A partir das curvas de carregamento, Figura 5.4a, e tomando-se como base a curva do Ti não tratado, pode-se inferir a espessura das camadas produzidas. Esta informação é substancial para se determinar o módulo elástico do filme, como será abordado em seguida. De acordo com estudos de TSUI e PHARR (1999) e SAHA e NIX (2002), a curva de carregamento-descarregamento versus penetração para um composto (filme + substrato) apresenta uma inflexão no ponto onde se ultrapassa a espessura do filme, devido ao aumento, nessa região, dos efeitos do substrato. De fato,

na curva de carregamento da Figura 5.4a, é possível se identificar uma inflexão em aproximadamente 1100 nm de profundidade. Porém, esta inflexão pode ocorrer dentro da região estratificada que caracteriza a transição do filme com o substrato (KIM et al., 2003; KOKUBO; KIM; KAWASHITA, 2003; KOKUBO et al., 2004). Assim, a espessura dos filmes foi determinada a partir da comparação do formato das curvas do Ti e do Ti com o filme de AT ou AHT. No detalhe da Figura 5.4a, a sobreposição das curvas indica que o substrato é provavelmente alcançado pelo indentador em ~ 1050 nm. As espessuras médias para os filmes de AT e AHT, determinadas pelo método acima descrito, são apresentadas na Tabela 5.1, calculadas a partir de 40 ensaios de indentação. Os valores de espessura de aproximadamente 1 μm são condizentes com os valores entre 1 μm e 1,5 μm reportados por NISHIGUCHI et al. (1999), KOKUBO, KIM e KAWASHITA (2003), KOKUBO et al. (2004) e YAMAGUCHI et al. (2009), obtidos por métodos de microscopia ou espectroscopia Auger, para filmes produzidos nas mesmas condições aqui empregadas. Além disso, tais espessuras apresentam boa concordância com as observações de SEM do corte transversal das amostras, apresentadas nas Figuras 5.4d-e.

Tabela 5.1. Espessura, módulo de elasticidade, dureza e carga crítica de resistência ao risco do Ti preparado por tratamento alcalino.

<i>Superfície</i>	<i>Espessura (nm)</i>	<i>Módulo de elasticidade (GPa)</i>	<i>Dureza (GPa)</i>	<i>Carga crítica de resistência ao risco (mN)</i>
Ti - referência	-	139 \pm 4	2,57 \pm 0,29	-
Ti – ref. com trat. térmico	-	125 \pm 6	2,35 \pm 0,15	-
Filme produzido por trat. alcalino	1090 \pm 100	1,7 \pm 0,3	0,012 \pm 0,005	1,5 \pm 0,1
Filme produzido por trat. alcalino e térmico	1030 \pm 80	2,8 \pm 0,5	0,020 \pm 0,006	5,5 \pm 0,3

Os perfis de módulo de elasticidade do Ti submetido à AT e AHT são apresentados na Figura 5.5. Os valores relativos ao substrato de Ti são mostradas para o material como recebido, que é o substrato da amostra Ti-AT, e ao Ti após ser submetido

a tratamento térmico nas mesmas condições da amostra Ti-AHT (aquecimento a 5 °C/min, 1 h em 600°C, resfriamento espontâneo), porém em vácuo de 10^{-4} Pa para minimizar os efeitos devidos a oxidação na superfície. O tratamento térmico reduz o módulo de elasticidade do substrato de 139 GPa para 125 GPa (obtido com carga 300 mN). Este efeito também pode ser observado nas Figuras 5.4b e c, onde a área da impressão aumenta da amostra AT para a amostra AHT.

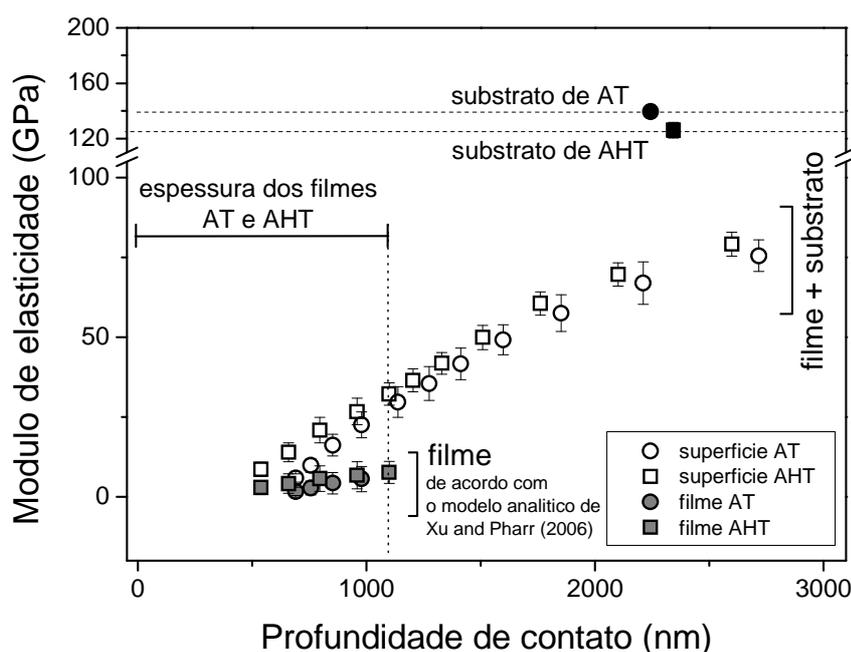


Figura 5.5. Perfis de módulo de elasticidade para os filmes produzidos por tratamento alcalino (AT) e tratamento alcalino e térmico (AHT). Apresentam-se também os módulos de elasticidade dos substratos para cada condição. Os valores dos filmes, sem a influência do substrato, foram calculados pelo método de XU e PHARR (2006).

O titânio com o revestimento de titanato de sódio Ti-AT e Ti-AHT apresentam perfis de módulo de elasticidade típicos da condição filme mole sobre substrato duro, ou seja, os valores aumentam em profundidades maiores nas quais a contribuição do substrato é mais significativa (TSUI; PHARR, 1999; SAHA; NIX, 2002). O módulo de elasticidade do filme sem a influência do substrato foi calculado através do método analítico de Xu e Pharr (seção 3.6.4), considerando, para o filme da amostra Ti-AHT, o substrato de Ti submetido ao tratamento térmico. Os perfis correspondentes na Figura 5.5 são indicados como “filme”. O coeficiente de Poisson do filme é uma informação necessária para os cálculos com o método de Xu e Pharr; porém, não foi possível

encontrar na literatura o valor específico para este titanato de sódio. Ainda é necessário considerar que a estrutura cristalina de fosfato de cálcio que predomina no filme não é bem conhecida (ver seção 5.2.4). Os valores de coeficiente de Poisson variam pouco para uma mesma classe de materiais (MEYERS; CHAWLA, 1999); assim, assumiu-se para o filme de titanato de sódio o valor de 0,33, com base na média de valores existentes na literatura para titanatos de bário, bismuto, lítio, sódio (de outras naturezas) e zircônio com estequiometrias diversas (TANI, 1998; FORRESTER; KISI, 2004; LIN et al.; 2004; XIANG et al., 2004; JIAN et al., 2006; TSUCHIYA; KAWAMURA; TANAKA, 2006; DENT et al., 2007; CHAN et al., 2008; ZHANG; WU, 2008). Os valores médios do módulo de elasticidade calculados para os pontos dentro do filme são apresentados na Tabela 5.1. O tratamento térmico é responsável pelo aumento do módulo de elasticidade do filme em 64%.

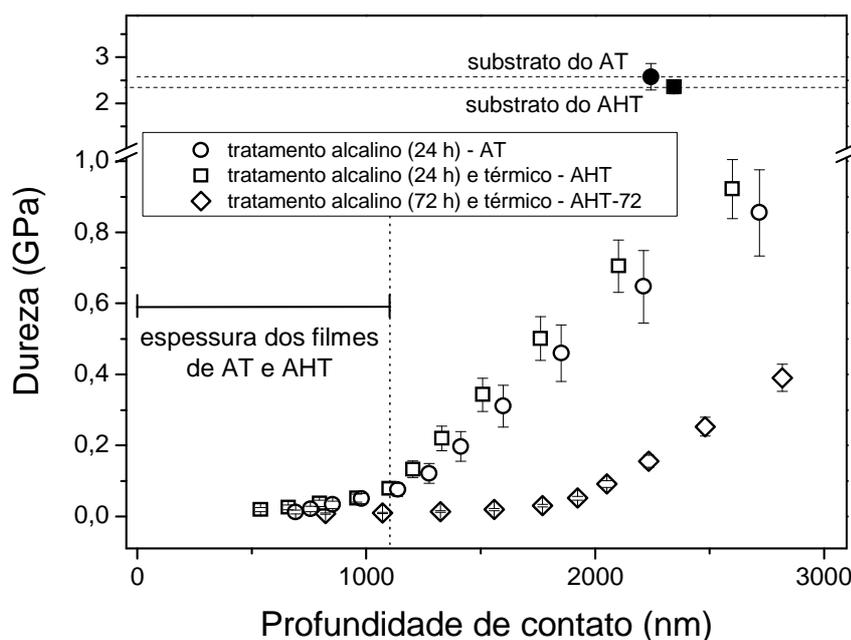


Figura 5.6. Perfis de dureza para os filmes produzidos por tratamento alcalino (AT) e tratamento alcalino e térmico (AHT). Apresenta-se também os módulos de elasticidade dos substratos para cada condição. O filme produzido por tratamento alcalino (72 h) e subsequente tratamento térmico tem espessura de $(1,83 \pm 0,13) \mu\text{m}$.

Os perfis de dureza das amostras Ti-AT e Ti-AHT são mostrados na Figura 5.6. Novamente, observa-se um comportamento que é típico do filme mole sobre substrato duro (TSUI; PHARR, 1999; SAHA; NIX, 2002). Os efeitos do tratamento térmico sobre

a dureza do substrato são da mesma ordem do que para o módulo de elasticidade, reduzindo de 2,6 GPa para 2,3 GPa. Todos os valores de dureza obtidos são influenciados pelo substrato, pois são maiores que 1/10 da espessura do filme (seção 4.2). A dureza sem a influência do substrato pode ser calculada pelo método de Bhattacharya e Nix, seção 3.6.1. Nessa seção, apresentou-se a sugestão de SOARES et al. (2008) para o cálculo da tensão de escoamento de filmes (a partir da qual se obtém a dureza dos filmes), utilizando a equação de MILMAN e CHUGUNOVA (1999) para filmes cerâmicos. No entanto, esta equação não se aplica no presente caso, em que os filmes têm menor estabilidade mecânica do que os filmes de óxidos estudados por SOARES et al. A equação de MILMAN e CHUGUNOVA demanda do conhecimento da plasticidade do material, a qual se obtém das curvas de carregamento e descarregamento. As curvas obtidas sobre o filme de titanato de sódio (como o exemplo apresentado na Figura 5.4a) não apresentam boa reprodutibilidade devido às interações da ponta do indentador com a estrutura porosa do filme.

Outro meio para se obter a dureza dos filmes é que a penetração não ultrapasse 10% da sua espessura. Uma vez que a espessura do filme aumenta com o tempo de tratamento no meio alcalino (KIM et al., 1997a), produziu-se um filme com os mesmos parâmetros do AHT, com a diferença que o tempo de tratamento em solução NaOH 5M foi três vezes superior (72h). A morfologia do filme produzido sobre esta amostra, denominada AHT-72 (seção 3.2), é muito similar à morfologia do filme de AHT apresentado na Figura 5.3b. Sua espessura é de (1830 ± 130) nm, determinada pelo método descrito no início desta seção. O perfil de dureza da AHT-72 é apresentado na Figura 5.7. Observa-se que os valores foram determinados em profundidades que ainda são maiores que 10% da espessura do filme, estando em $\sim 30\%$. Assim, o perfil pode ser utilizado apenas para uma estimativa da dureza do filme. Além disso, é possível que, nas condições do AHT-72, a morfologia da superfície seja alterada (aumento da rugosidade), afetando os resultados por complexas interações da ponta com a superfície (ver seção 4.1). Não obstante, o perfil da AHT-72 indica valores da mesma ordem das amostras AT e AHT. Para fins comparativos, o valor da dureza dos filmes será considerado como aquele obtido na primeira profundidade de penetração, Tabela 5.1. Pode-se inferir que o valor de dureza do filme aumentou em 66% com o tratamento térmico.

5.2.3. Propriedades tribológicas

Os ensaios de nanorisco nos filmes produzidos nas amostras Ti-AT e Ti-AHT foram realizados com carga máxima de 10 mN (1gf). A Figura 5.7 apresenta micrografias dos riscos para regiões com três cargas distintas: (a-c) 50 μ N, aplicada sob carga constante, e (d-f) 5 mN, correspondendo a região central do risco com carregamento em rampa. Observa-se que os filmes de titanato de sódio são danificados mesmo sob a carga muito baixa de 50 μ N. No Ti de referência o sulco produzido por essa carga é bastante estreito e raso. O mesmo aspecto de mudança na morfologia do filme, observado nas impressões de indentação, Figura 5.4b, estão presentes. Porém, a resistência do filme submetido ao tratamento térmico (AHT) é evidentemente maior, sendo que a região dentro do sulco ainda preserva algo de sua morfologia original. Com 5 mN não resta mais filme de AT na região da trilha, e o filme de AHT é muito escasso.

As Figuras 5.7g-i mostram perfis de penetração, determinados durante o carregamento e também para o perfil residual obtido com cargas baixas após o ensaio. A carga aumenta de 50 μ N a 10 mN entre os marcadores (linhas tracejadas nos gráficos). Para o Ti não tratado, a penetração máxima foi de 370 nm. Considerando-se ambos os perfis, a recuperação elástica do Ti foi estimada em 30%. As amostras tratadas apresentaram perfis mais profundos, atingindo 750 nm (AT) e 950 nm (AHT), bem como taxas mais baixas de recuperação elástica (20% para AT e 17% para AHT). Apesar de as espessuras dos filmes serem de $\sim 1 \mu$ m (Tabela 5.1), a transição do filme para o substrato não é tão evidenciada nos gráficos, pois a pré-carga de 50 μ N danificou o filme (Fig. 5.7b-c), e a profundidade desta trilha é difícil de ser determinada. No entanto, a análise das curvas de penetração pode indicar eventuais transições entre meios diferentes. A penetração vertical mostra flutuações maiores nas amostras AT e AHT do que na Ti, em razão da rugosidade maior dos filmes em comparação com a superfície polida do Ti. Na amostra AT o perfil muda de “suave” para “rugoso” em 210 μ m (Fig. 5.7h) o que corresponde a uma carga aplicada de 1,5 mN. Na amostra AHT a transição ocorre em 340 μ m (Figura 5.7i), correspondendo a uma carga de 3,6 mN. Tal alteração nos perfis pode estar relacionada a transições do filme para o sistema filme + substrato (BUSHAN, 1999; LEPIENSKI; FOERSTER, 2003).

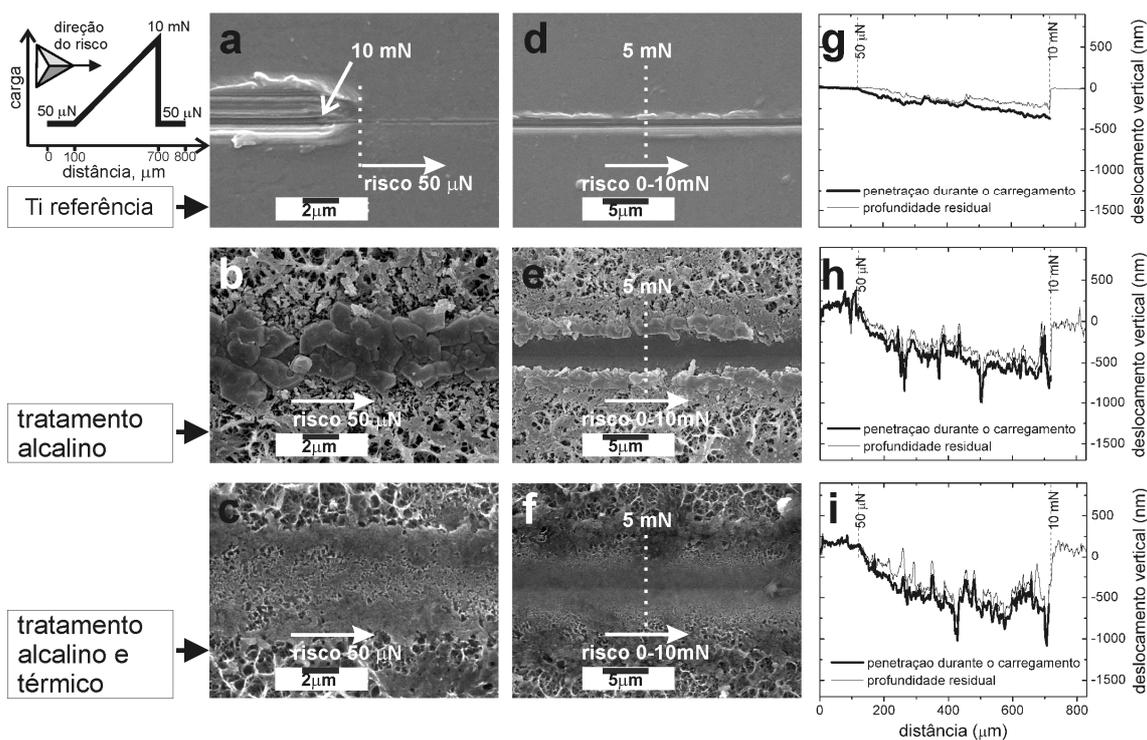


Figura 5.7. Ensaios de nanorisco realizado sobre o titânio de referência e os filmes produzidos por tratamento alcalino e tratamento alcalino e térmico: (a) a (c) cargas de $50 \mu\text{N}$; (d) a (f) cargas de 5mN ; (g) a (i) perfis de penetração. A figura no canto superior esquerdo indica o progresso da carga durante o risco.

A carga crítica de resistência ao risco foi determinada através de uma análise minuciosa por SEM em toda a extensão da trilha, com auxílio do EDS, buscando-se a carga sob a qual o substrato de Ti é exposto. Os valores constam na Tabela 5.1. Em acordo com os resultados obtidos para módulo de elasticidade e dureza, observa-se que o tratamento térmico aumentou a resistência ao risco do filme em aproximadamente 4 vezes. Os resultados apresentados na Tabela 5.1 são semelhantes às cargas determinadas pelos perfis de penetração (Figuras 5.7g-i), como discutido acima. Os resultados são bastante concordantes para o AT; porém, as diferenças observadas para o AHT estão, possivelmente, relacionadas à estratificação na interface com o substrato (KIM et al., 2003; KOKUBO et al., 2003; KOKUBO et al., 2004) e também porque o risco do substrato se inicia antes da remoção completa do filme.

5.2.4. Discussão sobre o tratamento alcalino

O tratamento alcalino produz um composto de titanato de sódio sobre o Ti, que se densifica, aumenta sua cristalinidade com o tratamento térmico. Até aproximadamente o ano de 2001 (KIM et al., 1997b; TAKADAMA et al., 2001a e 2001b) atribuía-se a estequiometria $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ para esse composto; a partir de então nota-se que ele passou a ser designado apenas como titanato de sódio (KOKUBO; KIM; KAWASHITA, 2003; KOKUBO et al. 2004; JONÁSOVÁ et al., 2004; TAKEMOTO et al., 2006). O $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e o $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ também são sugeridos como possíveis composições (LIU; CHU; DING, 2004; KOBAYASHI; INUE; NAKAI, 2005). Mais recentemente, a literatura se refere ao hidrogel de titanato de sódio (na amostra AT) como titanato de sódio-hidrogênio (“sodium hydrogen titanate”); o composto formado após o tratamento térmico é designado como titanato de sódio, apenas (KIZUKI et al., 2009; YAMAGUCHI et al., 2009).

Os resultados aqui obtidos para a morfologia dos filmes, microestrutura e bioatividade estão de acordo com a literatura, detalhada na seção 2.4. Foi ainda possível observar que o tratamento térmico sobre o filme de titanato de sódio-hidrogênio, além de elevar sua densidade e promover a formação de rutílio, ainda favorece a nucleação de hidroxiapatita, quando em SBF (Figura 5.3). A hidroxiapatita é compatível com o fosfato de cálcio encontrado nos tecidos ósseos humanos, uma vez que apresenta razão Ca/P de aproximadamente 1,67. Portanto, o tratamento alcalino e térmico é um método eficiente para se promover a bioatividade do Ti.

Com as ferramentas de busca disponíveis (THOMSON REUTERS, 2009), não foram encontrados na literatura resultados sobre as propriedades mecânicas desses revestimentos. Sua caracterização mecânica não é simples, pois envolve estruturas altamente porosas com baixa resistência mecânica. Assim, inicialmente, é importante se considerar aspectos relativos às definições de módulo de elasticidade e dureza aplicados à presente situação. O mecanismo de deformação sob risco também será abordado. Em seguida, esta discussão contemplará os valores obtidos e suas conseqüências para as superfícies preparadas por AT e AHT.

A dureza de indentação é definida como a pressão média que o material suporta (numericamente igual à razão entre carga aplicada e área de contato). Assim, a dureza é

afetada pela porosidade do material, considerando-se material e poros como fases diferentes em um compósito (MEYERS; CHAWLA, 1999). Os resultados mostram que os valores de dureza obtidos (Tabela 5.1) são muito baixos, como consequência da estrutura microporosa complexa dos filmes (Figura 5.3). Nesse caso, é possível admitir que o processo de compactação dos poros durante a aplicação normal da carga rege a resistência do filme a penetração, sendo mais significativo que o movimento de discordâncias e/ou geração de trincas.

No caso do módulo de elasticidade, faz-se necessário, primeiramente, ponderar a questão do seu significado físico, quando seus valores são obtidos por indentação em filmes porosos. O módulo de elasticidade dos materiais é afetado pela porosidade, e, no caso de volumes maiores, o valor para o objeto poroso pode ser estimado a partir do material “denso”, sem porosidade, com a condição de que as variações no formato dos poros sejam consideradas (MEYERS; CHAWLA, 1999, p. 91-94; ASMANI et al., 2001; YOSHIMURA et al., 2007). Existem alguns métodos que permitem a determinação da porosidade de filmes (MAEX et al., 2003; LEE; YIM; BAKLANOV, 2006), porém, as propriedades mecânicas do filme não são necessariamente as mesmas de corpos de maior volume (LEPIENSKI; FOERSTER, 2003; FISCHER-CRIPPS, 2004).

O estudo de propriedades mecânicas em filmes porosos é um tema de grande interesse para a produção de filmes cerâmicos ferroelétricos e dielétricos aplicados na eletrônica, sendo a indentação instrumentada o método tradicionalmente utilizado para esse fim. Assim como em volumes maiores, o módulo de elasticidade dos filmes decresce com a porosidade, o que também se observa com a dureza (CHAO; HUANG, 1999; MEIELE; GARBOCZI, 2001; MAEX et al., 2003; STAFFORD et al., 2004, HERRMANN; RICHTER; SCHULZ, 2008). O efeito dos poros nas propriedades mecânicas pode em princípio ser compreendido pela lei das misturas, onde o material e os poros são considerados fases diferentes (MEYERS; CHAWLA, 1999). Porém, de acordo com MAEX et al. (2003), não há consenso sobre o significado dos resultados obtidos para o módulo de elasticidade por indentação, pois a influência da compactação de poros nos valores não é ainda bem compreendida. Por definição, o módulo está relacionado com as interações elásticas entre átomos e moléculas – ver Anexo I, seção A.2.1. É possível que fatores como a carência de átomos vizinhos nas paredes dos poros e distorções na microestrutura durante a compactação possam afetar estas interações.

MAEX e colaboradores (2003) sugerem ainda que, em filmes finos dielétricos e porosos, a extensão do campo de deformações elásticas é reduzida, de modo que é possível obter valores do módulo de elasticidade aproximadamente constantes (com menor influência do substrato) por uma grande faixa de profundidades.

O coeficiente de Poisson é outra propriedade influenciada pela porosidade. Seu valor pode crescer, diminuir ou permanecer inalterado com o aumento da porosidade, o que depende do formato dos poros e do coeficiente de Poisson do material sem poros (PHANI, 2008). A variação do coeficiente de Poisson é, em geral, menos significativa do que o módulo de elasticidade, mas pode ser afetado se o grau de porosidade for muito elevado (ASMANI et al., 2001; YOSHIMURA et al., 2007). Existem também alguns modelos para se estimar o coeficiente de Poisson em materiais porosos, os quais dependem do formato e da fração volumétrica dos poros (ASMANI et al., 2001; PHANI; SANYAL, 2005; PHANI, 2008). Neste trabalho admitiu-se para o coeficiente de Poisson o valor médio de 0,33, representativo para titanatos com estequiometrias diversas, o que pode ser utilizado para fins comparativos.

Feitas estas considerações, conclui-se que os valores baixos encontrados para o módulo de elasticidade dos filmes (Tabela 5.1) encontram pouca ou nenhuma relação com possíveis artifícios devidos à indentação de superfícies porosas. A baixa rigidez é de fato uma consequência da porosidade elevada dos filmes. A partir da aplicação do método de Xu e Pharr (seção 5.2.2), Figura 5.5, foi possível eliminar a influência do substrato, com a obtenção de valores praticamente constantes para as propriedades do filme até uma profundidade de penetração de $\sim 1\mu\text{m}$, no limite da espessura dos filmes.

O comportamento típico da superfície num ensaio de riscamento pode ser inferido dos perfis de penetração das Figuras 5.7g-i. Nas amostras tratadas, pode-se distinguir pelo menos dois diferentes estágios pelo aumento na flutuação do perfil, os quais ocorrem com cargas aplicadas de 1,5 mN para a AT e 3,6 mN para a AHT. Os riscos foram realizados com o vértice da ponta, simulando, de certo modo, o movimento relativo da superfície contra asperidades ou a rosca de um parafuso. Este mecanismo de corte é complexo e envolve interações sucessivas da ponta com a superfície, tais como adesão, recuperação elástica, interações viscoelásticas, ancoragem e liberação de fragmentos (BUSHAN, 1999; CZICHOS, 1992; LEPIENSKI; FOERSTER, 2003;

LUDEMA, 2001). Estas interações produzem o perfil serrilhado, mostradas nas Figuras 5.7g-i.

Sobre a superfície na amostra AT, o movimento da ponta contra a superfície corta o filme mole e poroso de titanato de sódio-hidrogênio e então atinge o substrato. Este filme pode ter efeito lubrificante até aproximadamente 210 μm , a partir de onde ele não é mais identificado por SEM/EDS na trilha (correspondente à carga de 5,5 mN da Tabela 5.1). As flutuações neste estágio podem ser atribuídas a um efeito combinado de retenção-liberação (“slip-stick”) devido à compactação do filme, colapso de poros, e efeitos de rugosidade do perfil original. A flutuação no perfil se torna maior com a penetração, o que indica ação abrasiva intensa (BUSHAN, 1999; CZICHOS, 1992; LEPIENSKI; FOERSTER, 2003; LUDEMA, 2001). O filme de AHT é mais resistente do que o filme de AT, logo cargas maiores e distâncias maiores de risco são necessárias para se expor o substrato de Ti, porém com um mecanismo de corte semelhante ao que ocorre para o filme de AT.

Em uma situação diferente, onde o mecanismo de corte não seja o dominante, o efeito lubrificante do filme de AT compactado pode contribuir para se melhorar o desempenho tribológico da superfície. ZHANG et al. (2010) investigaram tratamentos químicos sobre a liga Ti-6Al-4V e reportaram que houve aumento na resistência ao desgaste após o AT, verificado através de ensaios de risco recíproco com esferas metálicas (ver seções 3.12 e A.9).

Verifica-se que o tratamento térmico, subsequente ao tratamento alcalino, exerce um papel importante no aumento da resistência mecânica e tribológica do filme (Tabela 5.1). A maior variação se observa para a carga crítica de resistência ao risco, a qual se eleva em 3,7 vezes. É importante ressaltar que estas observações levam em conta a redução no módulo de elasticidade e na dureza do substrato em razão do tratamento térmico a 600°C. A influência da temperatura nas propriedades do volume havia sido estudada por KIM et al. (2000), porém ainda não havia informações sobre os efeitos na superfície e no filme.

No entanto, as propriedades mecânicas do filme de AHT apresentam valores muito mais baixos do que as do substrato (Tabela 5.1, Figuras 5.5 e 5.6). Mesmo o filme com maior resistência (AHT) é danificado ou mesmo removido por risco com cargas tão

baixas quanto 5 mN. Seu módulo de elasticidade corresponde a apenas 2% do Ti de referência, enquanto que a dureza é de menos de 1%. Apesar de a dureza e o módulo de elasticidade corresponderem a propriedades físicas diferentes (deformações plásticas e elásticas, respectivamente), a análise dos resultados experimentais revelou que ambas são relacionadas com a estrutura porosa que constitui os filmes, como discutido nesta seção. A porosidade é também responsável pela baixa resistência ao risco. Após o tratamento térmico, a estrutura de hidrogel produzida por AT se torna mais densa, dura e rígida; sua adesão com o substrato aumenta significativamente, no entanto a resistência ao risco ainda é baixa. A recuperação elástica após o risco não apresentou variações importantes (Figuras 5.7h-i), pois a porosidade ainda está presente depois do tratamento térmico.

NISHIGUCHI et al. (1999) e NISHIGUCHI et al. (2001) enfatizaram que a rugosidade do filme produzido por tratamento alcalino é tão baixa que não pode ser detectada pelas técnicas de medida; na verdade, os autores provavelmente não perceberam que a camada foi destruída pela varredura do perfilômetro, que certamente faz uso de cargas maiores do que as avaliadas neste trabalho. KOBAYASHI, INUE e NAKAI (2005) avaliaram a resistência ao risco dos filmes produzidos por tratamento alcalino e tratamento alcalino e térmico, nas mesmas condições empregadas neste estudo. Os valores encontrados foram de 108 mN para AT e 200 mN para AHT, contra 1,5 mN e 5,5 mN, respectivamente, encontrados neste trabalho. A carga sob a qual ocorre delaminação foi obtida pelos autores avaliando-se a curva coeficiente de atrito versus carga, com o mesmo princípio apresentado na Figura 3.21. Há alguns comentários que devem ser feitos com relação a esse trabalho: a carga mínima aplicada foi de 50 mN; a ponta utilizada no risco apresenta raio de curvatura de 50 μm . O experimento aqui realizado faz uso de equipamentos com precisão muito maior (carga máxima: 10 mN; arredondamento da ponta Berkovich: 100 nm). Ensaio preliminares a este trabalho (não apresentados) com carga em rampa até 400 mN indicaram que, com 100 mN, a profundidade da trilha do risco está em torno de 1 μm , e com 200 mN já é superior a 2 μm , ambas atingidas dentro do substrato de Ti, e não mais no filme.

Embora o tratamento alcalino seja eficiente para promover a bioatividade do Ti, deixa a desejar no quesito qualidade do revestimento. Conforme discutido na seção 2.4, estudos in vivo indicam a superioridade na osseointegração de implantes tratados

quando comparados ao Ti sem tratamento. Em 2007, uma prótese revestida com AHT foi comercializada no Japão (KIZUKI et al, 2009; YAMAGUCHI et al., 2009). Porém, os resultados aqui obtidos levantam preocupações quanto à integridade do filme durante a manipulação da prótese e às tensões cisalhantes envolvidas no procedimento cirúrgico para a sua fixação.

5.3. OXIDAÇÃO ANÓDICA

A oxidação anódica, assim como o tratamento alcalino, é considerada um método promissor para induzir a bioatividade no Ti. O grupo de pesquisa em que este trabalho foi realizado tem uma tradição no estudo de filmes anódicos produzidos em condições variadas. Os resultados apresentados a seguir correspondem ao Ti oxidado em eletrólitos contendo Ca e P, com base em trabalhos de diversos autores (ZHU et al., 2001; LI et al., 2004; LIU, SONG et al., 2005; CHEN, SHI et al. 2006; YU et al., 2007; SIMKA et al., 2009). O diferencial deste trabalho para com as referências citadas está, principalmente, no tempo reduzido de anodização (100 s contra, por ex., 60 min de CHEN, SHI et al.). Os tratamentos foram realizados com duas densidades de corrente diferentes: 150 mA/cm² (amostra Ti-oa150) e 300 mA/cm² (amostra Ti-oa300).

5.3.1. Características estruturais, morfologia e bioatividade

As Figuras 5.8a apresentam os difratogramas de raios-X para as duas condições de tratamento, em comparação com o Ti de referência. Observa-se a formação das fases de TiO₂ rutilio (R) e anatásio (A), sendo o anatásio predominante na amostra Ti-oa150. A condição de densidade de corrente 300 mA/cm² (amostra Ti-oa300) apresenta picos de óxidos em maior intensidade, o que pode indicar que esses elementos estão presentes em maior quantidade. Na literatura encontra-se que os elementos Ca e P estão presentes na camada produzida por anodizações contendo estes elementos, possivelmente formando compostos amorfos (LI et al., 2004; LIU et al., 2005; YU et al., 2007), embora CHEN, SHI et al. (2006) reportaram a presença de hidroxiapatita (HA) cristalina. De fato, na Figura 5.8a, existe um pico em ~31.7°, mais intensa na amostra Ti-oa300, que pode ser atribuída a fosfatos de cálcio cristalinos. Diversos fosfatos de cálcio compartilham posições semelhantes nos difratogramas, para a mesma radiação (JCPDS, 1995). Na Figura 5.8a a posição correta do pico é difícil de ser determinada, devido à sua baixa intensidade, no entanto ela é indexada como HA, em concordância com o trabalho de CHEN, SHI et al. (2006).

Com a imersão em SBF durante 15 dias, os difratogramas de raios-X passam a apresentar picos devidos à “nova” hidroxiapatita formada (Figuras 3.8b). Observa-se

que o pico em aproximadamente $2\theta = 31,5^\circ$ (reflexão principal – JCPDS, 1995) mais estreito do que antes do SBF, o que indica um grau de cristalinidade maior para essa hidroxiapatita.

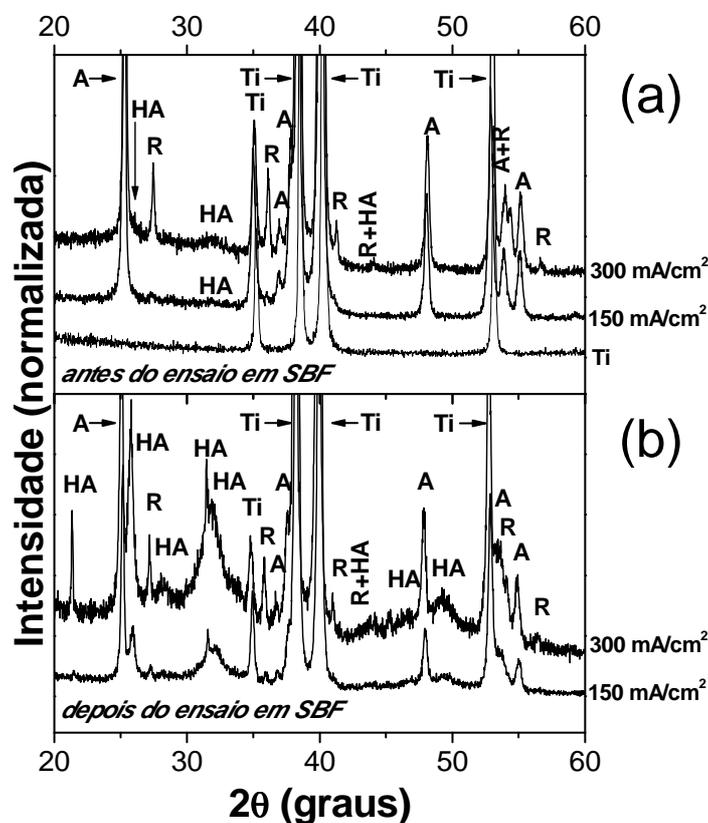


Figura 5.8. Difratoformas de XRD para amostras oxidadas com densidades de corrente 150 mA/cm^2 e 300 mA/cm^2 . (a) antes da imersão em SBF; o difratograma do Ti de referência é apresentado para comparação. (b) Após a imersão em SBF por 15 dias. R = rutílio; A = anatásio; HA = hidroxiapatita.

Os filmes produzidos são porosos e apresentam morfologias semelhantes, como indicam as imagens de SEM utilizando elétrons retro-espalhados, Figuras 5.9a e b. Os poros se formam no regime de ruptura dielétrica, com presença de centelhas e liberação de gases H_2 e O_2 em grande quantidade na interface eletrólito-substrato. O tamanho dos poros aumenta com a densidade de corrente. Da mesma forma, a rugosidade e a espessura dos filmes, determinadas por perfilometria, também parecem estar em função da densidade de corrente. Estes valores são apresentados na Tabela 5.2. Trincas são observadas em toda a superfície dos filmes, independente da amostra, conforme indicado nos detalhes das Figuras 5.9a-b.

Tabela 5.2. Espessura, rugosidade, módulo de elasticidade, dureza e carga crítica de resistência ao risco do Ti preparado por oxidação anódica.

Superfície	Espessura (nm)	Rugosidade (nm)	Módulo de elasticidade (GPa)	Dureza (GPa)	Carga crítica de resistência ao risco (mN)
Ti - referência			139	2,6	-
150 mA/cm ²	3650±312	369 ± 49	46 ± 11	1,7±1,2	220±10
300 mA/cm ²	4088±498	822 ± 200	36 ± 16	1,5±1,1	280±20

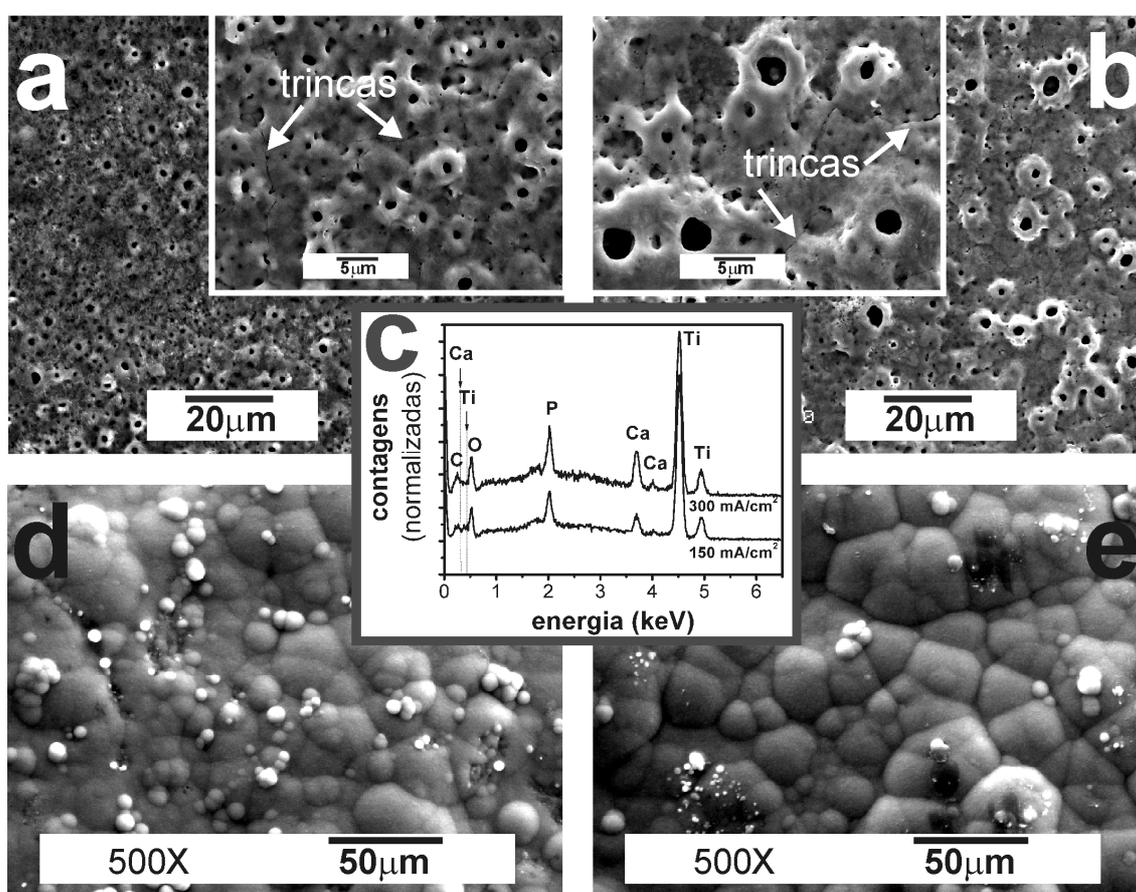


Figura 5.9. Micrografias de SEM para amostras oxidadas com densidades de corrente (a) 150 mA/cm² e (b) 300 mA/cm². (c) espectro de EDS para os respectivos filmes. Após a imersão em SBF por 15 dias, verificou-se a nucleação de hidroxiapatita em ambas as amostras (d) 150 mA/cm² e (e) 300 mA/cm².

Os resultados de EDS (Figura 5.9c) indicam a presença de Ca e P na camada, antes da imersão em SBF e em ambas às amostras, o que corrobora os resultados de XRD. Além disso, de acordo com ZHU et al. (2001), o aumento na quantidade de Ca com a densidade de corrente pode estar relacionado ao clareamento da superfície

oxidada, o que se verificou visualmente. Após a imersão em SBF durante 15 dias, Figuras 5.9d-e, observou-se a nucleação de HA nas amostras, com morfologia semelhante em ambas as densidades de corrente 150 mA/cm^2 e 300 mA/cm^2 .

5.3.2. Características químicas

A análise do estado químico dos elementos nas primeiras camadas atômicas da superfície foi realizada por XPS. A Figura 5.10a apresenta o espectro “survey” para a amostra Ti-oa150 e para o Ti de referência, analisados de acordo com a base de dados NIST (2009) e também com o trabalho de WONG, CHENG e MAN (2007). Os picos nas energias maiores se referem a elétrons Auger de O, Ti e C, conforme indicado. O Ti de referência apresenta, em sua superfície, átomos de C, Ti e O. Na superfície anodizada, além do aumento na quantidade de oxigênio, observa-se a presença de P e Ca, os quais foram incorporados do eletrólito utilizado para a oxidação.

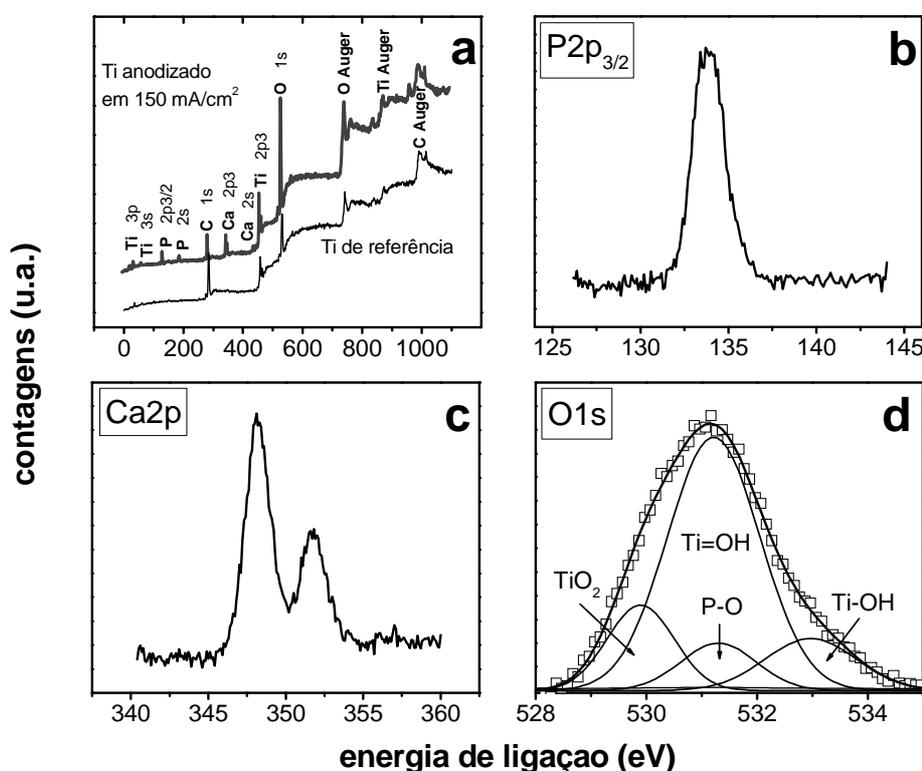


Figura 5.10. Espectros de XPS para o Ti anodizado com densidade de corrente 150 mA/cm^2 : (a) “survey”; (b) $P2p_{3/2}$; (c) $Ca2p_3$; (d) $O1s$.

Os espectros individuais obtidos para os principais elementos de interesse são apresentados nas Figuras 5.10b, c e d. A energia média dos fotoelétrons procedentes de átomos de fósforo ($P2p_{3/2}$) é 133,8 eV e corresponde a faixa de energia em que o elemento integra moléculas de fosfato, como o H_2PO_4 (LEE, KIM et al., 2006). O duplete de cálcio ($Ca2p_{3/2}$ e $Ca2p_{1/2}$) apresenta energias de 348,11 eV e 351,71 eV; estes valores correspondem a ligação do Ca na hidroxiapatita $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (TAKADAMA et al., 2001b; de SENA et al., 2003; NIST, 2009). Na deconvolução, a curva de distribuição dos valores de energia dos átomos de oxigênio (O1s) apresenta quatro contribuições: TiO_2 (529,9 eV), P-O (531,3 eV), Ti=OH (531,5 eV) e Ti-OH (533,3eV) (NIST, 2009; TAKADAMA et al., 2001b; de SENA et al., 2003). Na Figura 5.10d, observa-se que a maior parte do oxigênio da superfície está ligado com radicais OH, integralizando 70% do total.

5.3.3. Propriedades mecânicas e tribológicas

As superfícies anodizadas com soluções de Ca e P apresentam, em sua superfície, regiões com textura e composição diferenciada, que aparentam (conforme análises de SEM) estar sobre o filme poroso de titânia. Embora o filme poroso seja predominante nas duas condições estudadas, essas regiões estão mais presentes na amostra Ti-oa300. Quando visualizadas utilizando o sinal dos elétrons retro-espalhados do SEM (Figura 5.11a), verifica-se que sua composição química é diferente da área porosa. A análise por EDS (Figuras 5.11c e e) indica que, em tais áreas, o cálcio e o fósforo estão presentes em maior quantidade.

Os círculos na Figura 5.11a indicam impressões devidas a quatro indentações com 300 mN. As áreas das impressões sobre a região rica em Ca e P (Figura 5.11b) são 2,6 vezes maiores que as indentações sobre o filme poroso (Figura 5.11d), o que significa que esta é a região com menor dureza. O perfil de dureza calculado apenas para as indentações realizadas sobre a região rica em Ca e P é apresentado na Figura 5.12. Tais indentações foram identificadas por SEM, conforme o exemplo indicado na Figura 5.11, em uma matriz de 80 impressões. A curva é típica de filme mole sobre substrato duro (TSUI; PHARR, 1999; SAHA; NIX, 2002; FISCHER-CRIPPS, 2004), sendo que a dureza da região rica em Ca e P pode ser aproximada para 0,019 GPa. A

partir de 2000 nm o perfil contém informações do substrato, que neste caso pode ser o filme de TiO_2 e/ou Ti.

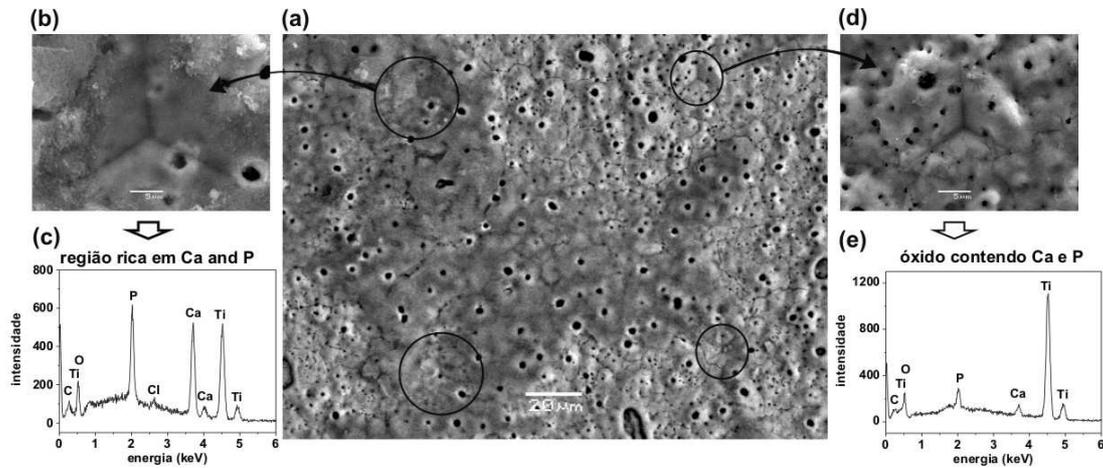


Fig. 5.11. (a) Micrografias de SEM utilizando elétrons retro-espalhados para o filme produzido com densidade de corrente 300 mA/cm^2 . Os círculos indicam impressões da ponta Berkovich. (b) Detalhe indicando a impressão sobre a região rica em Ca e P (escura) e (c) seu respectivo espectro de EDS; (d) Impressão e (e) EDS para a região do óxido contendo Ca e P (clara).

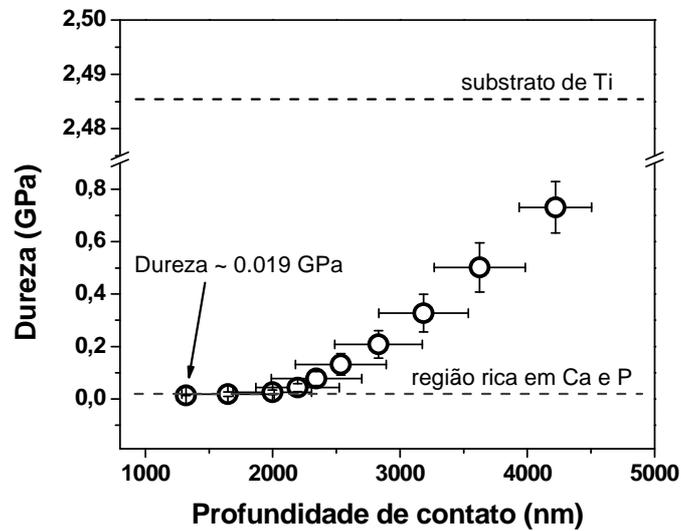


Figura 5.12. Perfis de dureza para a região rica em Ca e P, produzida sobre o titânio oxidado com densidade de corrente 300 mA/cm^2 .

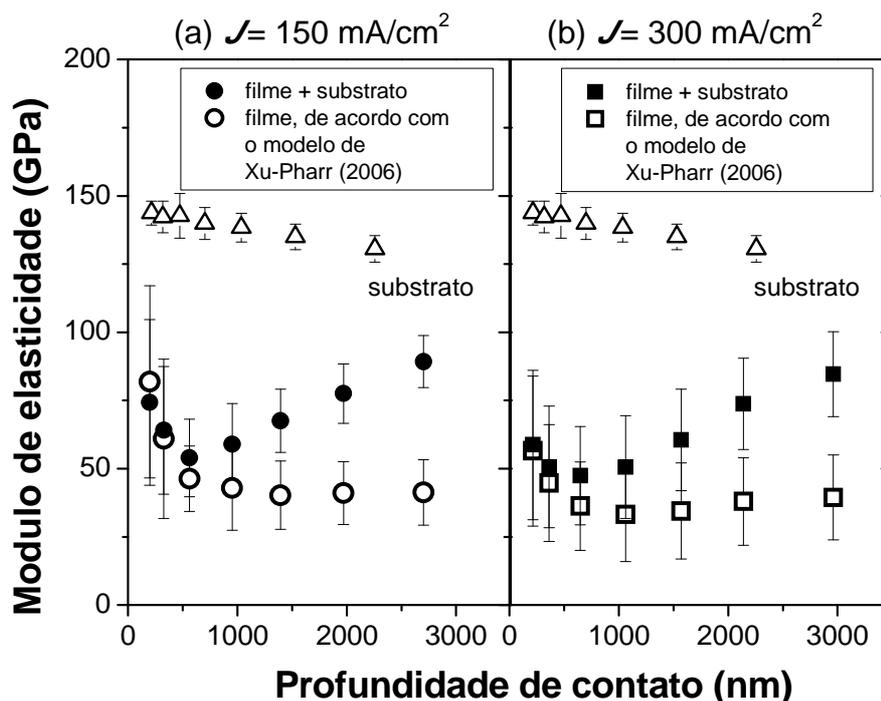


Figura 5.13. Perfis de módulo de elasticidade para os filmes produzidos sobre Ti por oxidação anódica, com as densidades de corrente (J) indicadas. Os valores correspondentes aos filmes, sem a influência do substrato, foram calculados pelo método de XU e PHARR (2006).

As propriedades mecânicas a seguir correspondem à parte predominante dos filmes, fora das regiões ricas em Ca e P. Os resultados foram corrigidos pela análise da rigidez de contato (seção 4.1.5). Os perfis de módulo de elasticidade dos compósitos filme + substrato e somente dos filmes é apresentado na Figura 5.13, para (a) Ti-0a150 e (b) Ti-0a300. Não há diferenças significativas nos perfis entre as duas densidades de corrente (J) utilizadas. Para os compósitos, os valores de módulo de elasticidade nos primeiros pontos da superfície são ~ 70 GPa, caindo para aproximadamente 50 GPa até 500 nm e depois crescendo continuamente em profundidades que se aproximam da interface filme-substrato (ver espessura das camadas na Tabela 5.2). A influência do substrato foi subtraída dos perfis relativos ao compósito filme + substrato através do método de Xu e Pharr (seção 4.2.4). Assumiu-se, para o Ti, o coeficiente de Poisson $\nu = 0,32$, e, para a camada de titânia, $\nu = 0,28$ (SOARES et al., 2008). Os perfis calculados pelo método de Xu e Pharr são apresentados na Figura 5.13. Os valores seguem os perfis dos compósitos até a profundidade de 300 nm e, a partir deste ponto, são aproximadamente constantes em 40 GPa. Os valores de módulo de elasticidade do filme obtidos em 1500 nm (região central da camada) são apresentados na Tabela 5.2.

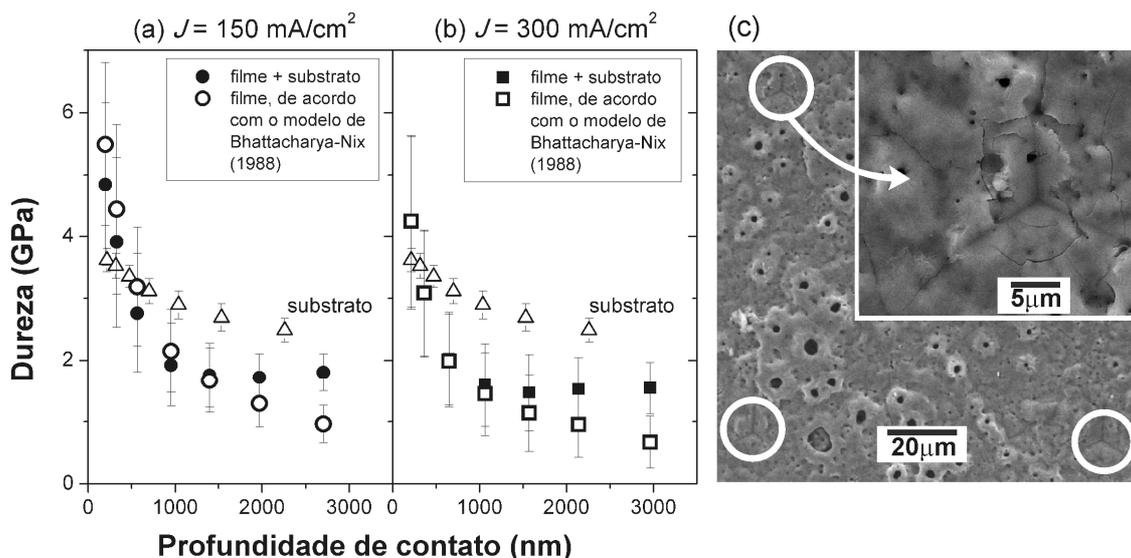


Figura 5.14. (a) e (b) Perfis de dureza para os filmes produzidos sobre Ti por oxidação anódica, com as densidades de corrente (J) indicadas. Os valores correspondentes aos filmes, sem a influência do substrato, foram calculados pelo método de BHATTACHARYA e NIX (1988). (c) Micrografia de SEM da amostra produzida com $J = 150 \text{ mA/cm}^2$. Os círculos indicam quatro impressões de indentação com carga de 300 mN.

Na Figura 5.14 são mostrados os perfis do compósito e do filme sem a influência do substrato para as amostras (a) Ti-oa150 e (b) Ti-oa300. Embora semelhantes, o perfil para a condição 150 mA/cm^2 é maior do que para 300 mA/cm^2 , principalmente na região mais próxima da superfície. No cálculo da dureza dos filmes, utilizou-se o método de Bhattacharya e Nix, seção 4.2.1, optando-se pela equação para filmes duros sobre substrato mole, o que é uma situação típica de camadas anódicas (SANTOS Jr. et al., 2007; SOARES et al., 2008). Para o cálculo da tensão de escoamento aplicou-se a equação de MILMAN e CHUGUNONVA (1999), de acordo com a sugestão de SOARES et al. (2008), detalhada na seção 4.2.1, utilizando-se, na equação 4.19, $\delta_H = 0,43 \pm 0,18$ para a amostra oa150 e $\delta_H = 0,42 \pm 0,16$ para a amostra oa300. Todos os valores obtidos estão dentro da camada, ou seja, abaixo da interface com o substrato. Inicialmente, observa-se que em ambas as amostras os valores do filme e do filme + substrato são aproximadamente iguais, ou seja, decrescem com a profundidade. Este comportamento pode estar relacionado com a fragilidade da superfície, evidenciada pelas trincas formadas em torno das indentações (Figura 5.14c, e também Fig. 5.11d), como discutido na seção seguinte. Os perfis das camadas tornam-se menores que os perfis dos compósitos a partir de 2000 nm (amostra Ti-oa150) e 1600 nm (amostra Ti-

oa300). Os valores de dureza do filme obtidos em 1500 nm (região central da camada) são apresentados na Tabela 5.2.

Os ensaios de nanorisco com carga em rampa até 400 mN permitiram observar a formação de trincas, o desprendimento do filme e a liberação de fragmentos (Figura 5.15). Nos perfis obtidos durante a aplicação da carga em rampa, o início do desprendimento coincide com o aumento na flutuação dos valores de profundidade. Os valores médios obtidos para o desprendimento constam na Tabela 5.2.

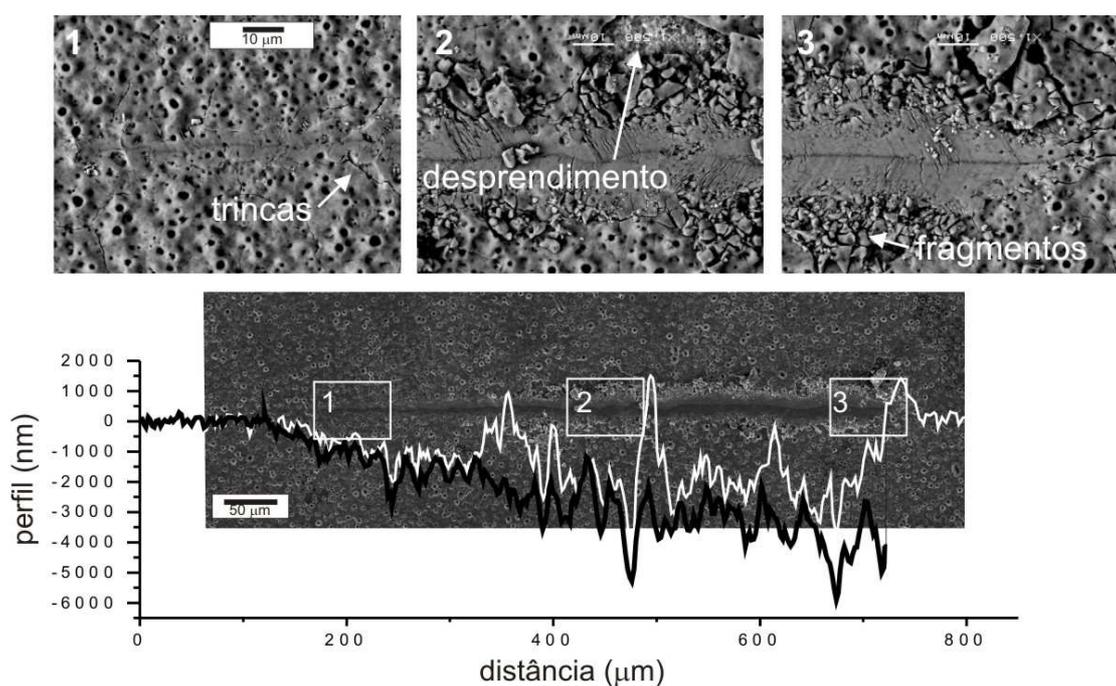


Figura 5.15. Micrografias de SEM com elétrons retro-espalhados (detalhes) e perfis de penetração para ensaio de nanorisco (0 a 400 mN) sobre Ti oxidado com densidade de corrente 150 mA/cm^2 . Em (1), início da formação de trincas; em (2), início do desprendimento do filme; no detalhe (3), sob a carga máxima aplicada, observa-se que houve formação de trincas, desprendimento e liberação de fragmentos.

5.3.4. Discussão sobre a oxidação anódica

Logo após ser produzido, observou-se que o filme apresenta fosfato de cálcio na sua composição, como verificado por XRD (Figuras 5.8a) e EDS (Figura 5.9c). LIU, SONG et al. (2005) e CHEN, SHI et al. (2006) indexam esse fosfato de cálcio como hidroxiapatita. Os picos do composto apresentam baixa intensidade e são pouco

definidos, ou seja, têm valor elevado para a largura na meia altura. Na base de dados de difratogramas JCPDS (1995) observa-se que outros compostos com Ca e P apresentam reflexões em posições angulares próximas dos picos de maior intensidade da hidroxiapatita. Por outro lado, a análise dos fotoelétrons oriundos dos átomos de Ca apresentam energias correspondentes à ligação química deste elemento em uma molécula de hidroxiapatita (Figura 5.10c). Sua precipitação durante o crescimento do filme ocorre pela presença de radicais hidroxila na superfície, que servem como pontos preferenciais para a nucleação da hidroxiapatita a partir dos átomos de Ca e P do eletrólito; sobre a estrutura cristalina do anatásio, que é uma fase de TiO_2 presente no filme (Figuras 5.8a), o Ca e o P encontram condições favoráveis para a nucleação da hidroxiapatita (LIU, SONG et al., 2005; CHEN, SHI et al., 2006).

Do mesmo modo como as superfícies produzidas por tratamento alcalino, a **oxidação anódica** utilizando soluções de Ca e P também se apresentou como um método eficiente para se promover a bioatividade do Ti. Quando as superfícies oxidadas são imersas em SBF, o processo para a formação de *nova* hidroxiapatita (que neste caso é o indicativo da bioatividade do filme) é, de certa forma, um misto do processo que ocorre com os biovidros (ver seção 2.2, ou KOKUBO; KIM; KAWASHITA, 2003) e com o Ti submetido ao tratamento alcalino (seção 2.4). A semelhança com o primeiro está na liberação de íons no meio, e com o segundo no papel dos radicais hidroxila. Os três principais aspectos que influenciam na bioatividade são os seguintes:

(i) *Textura*. A porosidade (Figura 5.9a-b) e a rugosidade (Tabela 5.2) contribuem para a ancoragem de núcleos de HA, os quais precedem a formação da camada de HA. Estes aspectos também têm sido relacionados como sendo condições que afetam a adesão, diferenciação e proliferação celular, e que impedem o micromovimento da prótese implantada (BRACERAS et al., 2007; LI et al., 2004; LIU et al., 2004; ZHU et al., 2001). Apesar das diferenças na rugosidade e porosidade, dependendo da densidade de corrente aplicada, não foi possível observar diferenças na nucleação de HA. Na verdade, o papel dos poros e da rugosidade na osseointegração ainda é motivo de discussão. Há informações de que poros com tamanhos entre 100 e 400 μm favorecem o crescimento ósseo (KORKUSUZ; KORKUSUZ, 2004). Por outro lado, ZHU et al. (2001) produziram camadas anódicas utilizando glicerofosfato de cálcio e acetato de cálcio com tamanhos de poros em torno de 2 μm e rugosidades de 0,8-0,98 μm , as quais apresentaram níveis elevados de adesão celular. Da mesma forma, YU et al. (2001)

produziram camadas anódicas contendo Ca e P em Ti-6Al-4V, cujos poros apresentaram diâmetro de 3 μm e elevada conectividade; os autores consideraram que estas características promovem uma forte ligação do implante com tecidos vivos. Enfim, estes resultados corroboram a biocompatibilidade das camadas produzidas neste trabalho, as quais apresentam diâmetro de poros de 1-3 μm e são favoráveis para a nucleação de HA.

(ii) *Características estruturais.* As fases de TiO_2 rutilio e anatásio, identificadas por XRD, são substratos favoráveis para a nucleação de HA (LIU; CHU; DING, 2004; YANG et al., 2004). Em especial, o arranjo cristalino do rutilio pode, para certos planos, ajustar-se aos planos da HA (YANG et al., 2004). Outra característica estrutural está relacionada ao Ca e P incorporado dentro da camada durante o processo de oxidação, como observado por EDS (Figura 5.9c), e também relatado por outros autores (CHEN, SHI et al., 2006; LI et al., 2004; LIU et al., 2005; YU et al., 2007). O fosfato de cálcio na camada apresenta certo grau de cristalinidade, como observado na Figura 5.8a, e pode ter afinidade com a HA. Na literatura há informações de que este fosfato de cálcio, quando submetido a tratamento hidrotérmico, pode se converter para uma estrutura semelhante à HA (LIU et al., 2005; YU et al., 2007). Portanto, estas afinidades estruturais podem favorecer a nucleação da HA nos ensaios em SBF.

(iii) *Características químicas.* A natureza química das camadas favorece o crescimento da HA através da formação de cargas na superfície e da liberação de íons no SBF. Isso se deve, em grande parte, à existência de radicais hidroxila na superfície (ver seção 2.2), os quais correspondem a 70% das ligações do oxigênio na superfície (Figura 5.10d). Alguns autores (CHEN, SHI et al., 2006; LEE et al., 2006; SIMKA et al., 2009) sugerem que o primeiro estágio da formação da HA sobre as camadas anódicas é a adsorção de fosfatos do fluido corpóreo através de pontes de hidrogênio, com a subsequente adsorção de íons de cálcio sobre os íons de fosfato. Este processo é disparado pela dissociação dos grupos hidroxila, o que torna a superfície positiva. No modelo que explica a bioatividade em filmes produzidos por eletrólitos de H_2SO_4 e H_3PO_4 , assume-se que os íons Ca^{2+} são atraídos por fosfatos dos tipos HPO_4^- , PO_4^- e PO_3^- (LEE, KIM et al., 2006). Outro fator importante é a liberação de íons de Ca do filme anódico para a solução, aumentando o produto de atividade iônica (aumento do pH), e favorecendo a nucleação de fosfato de cálcio (HANAWA, 1999; CHEN, SHI et al., 2006).

Os resultados obtidos para o módulo de elasticidade (Figura 5.13) dos filmes produzidos com eletrólitos de Ca e P são promissores para aplicações em próteses ósseas e dentárias. Os valores médios em torno de 40 GPa estão dentro da faixa possível para os ossos, que é de 10 a 40 GPa. Conforme abordado no capítulo 2, uma das razões pelas quais o titânio é preferido para a confecção de implantes é seu módulo de elasticidade relativamente baixo, em comparação com outros metais (~100 GPa), porém ainda elevado para o osso. Tais valores ainda são menores quando comparados a filmes anódicos produzidos em outras condições (SANTOS Jr.; KUROMOTO; SOARES, 2007; SOARES et al, 2008). O fato de que o revestimento apresente módulo de elasticidade semelhante ao dos ossos é importante no sentido em que a transferência de cargas funcionais entre ambos é facilitada (LIU; CHU; DING, 2004), reduzindo o fenômeno de “stress shielding” (LIU; CHU; DING, 2004; NIINOMI, HATTORI; NIWA, 2004), discutido na seção 2.1. Assim, evita-se danos no tecido recuperado em torno do metal, o que contribui para uma vida útil longa e para a qualidade da prótese. A explicação para o módulo de elasticidade pode ser a presença das regiões ricas em Ca e P, com dureza muito baixa (Figuras 5.11 e 5.12), que certamente não estão apenas na superfície, mas também no interior do filme. A natureza das regiões ricas em Ca e P pode ser a hidroxiapatita, identificada por XRD, EDS e XPS, ou ainda outras estequiometrias do fosfato de cálcio. O Ca e o P no estado metálico não foram identificados pelas técnicas utilizadas. Porém, eles podem estar presentes em quantidades muito pequenas, ou ainda no estado amorfo (LIU; SONG; et al., 2005; CHEN, SHI et al., 2006).

A dureza dos filmes apresentou valores próximos do Ti metálico, o que, em princípio, também é interessante para próteses por favorecer a compatibilidade mecânica com os ossos. No entanto, por SEM, observou-se uma severa formação de trincas nas impressões de indentação (Figura 5.14c). Essas trincas causam a queda contínua dos valores nos perfis de dureza, obtidos inteiramente dentro dos filmes (Figura 5.14a-b). Nesse caso, como é discutido no Anexo I, seção A.2.2, os valores de dureza não estão refletindo o comportamento do material sob deformação plástica, mas ao deslocamento da ponta devido às fraturas (MIKOWSKI et al., 2007; MIKOWSKI, 2008). Ainda é possível comentar sobre a correção dos valores de dureza do filme pelo método de Bhattacharya e Nix. As curvas com e sem correção são muito semelhantes, ambas evidenciando a fragilidade da superfície pela queda dos valores nos perfis de

dureza, devido à geração de trincas. Note-se que os primeiros cinco pontos de dureza estão dentro do limite de 1/10 da espessura dos filmes (Tabela 5.2), de modo que não são influenciados pelo substrato. Trincas produzidas por indentação também foram observadas em filmes anódicos produzidos com eletrólitos de H_2SO_4 (SANTOS Jr., KUROMOTO; SOARES, 2007) e H_3PO_4 (SOARES et al., 2008).

O efeito das trincas na medida do módulo de elasticidade é menos significativo do que para a dureza, como se pode observar na Figura 5.13. Esta propriedade está relacionada às interações elásticas entre átomos e moléculas; porém, o módulo de elasticidade obtido pelo método de indentação depende da área de contato A_c , a qual é linearmente dependente do quadrado da profundidade de contato h_c (seção A.4). O efeito é menor porque o módulo de elasticidade é proporcional a $1/A^{1/2}$, enquanto que a dureza é proporcional a $1/A$.

A fragilidade dos filmes fica ainda mais evidente nos ensaios de nanorisco, Figura 5.15. Ainda que sua resistência ao risco seja muito superior aos revestimentos produzidos por tratamento alcalino (Tabelas 5.1 e 5.2), os filmes apresentam comportamento frágil, bastante distinto do substrato de Ti (ver Figura A.17). Ocorre desprendimento do filme por formação de trincas e liberação de fragmentos com tamanhos variados. A instabilidade do revestimento prejudica a estabilidade da prótese, enquanto que as partículas geradas causam inflamações no local do implante (KORKUSUZ; KORKUSUZ, 2004). Em suma, ainda que os filmes anódicos a base de Ca e P apresentem elevada bioatividade e módulo de elasticidade adequados, sua qualidade tribológica ainda precisa ser otimizada, visando sua aplicação na medicina. Todavia, o crescimento do tecido ósseo nos poros pode diminuir essa fragilidade e aumentar a possibilidade de uso. Este aspecto necessita de maiores investigações.

5.4. IMPLANTAÇÃO IÔNICA DE OXIGÊNIO

Tratando-se de próteses biomédicas, dentre as possibilidades para se implantar espécies iônicas de gases em Ti via LEI, pensa-se, primeiramente, nos tratamentos com oxigênio, em razão das propriedades bem conhecidas dos óxidos para a bioatividade (LIU; CHU; DING, 2003; YANG et al., 2004). Os parâmetros escolhidos para a oxidação são detalhados na seção 3.2.

5.4.1. Características do tratamento

A Figura 5.16a apresenta o difratograma de raios-X para a amostra oxidada por LEI. Obtiveram-se óxidos com estequiometrias diversas: TiO_2 , TiO e Ti_2O_3 , sendo o TiO_2 na fase rutilo mais presente do que o anatásio. A superfície é rugosa, apresentando poros esparsos (Figura 5.16b).

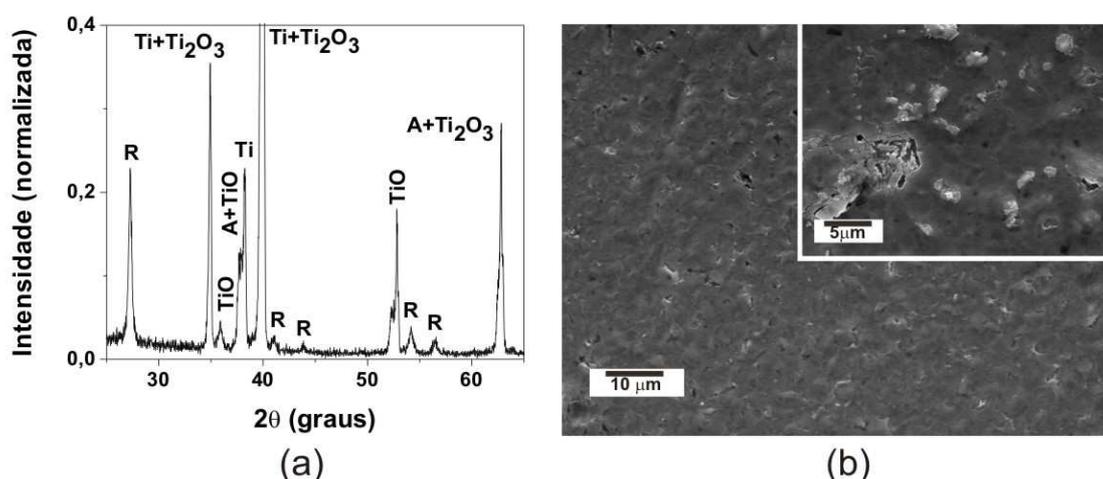


Figura 5.16. Titânio submetido LEI com oxigênio. (a) difratograma de raios-X; (b) micrografia de MEV da superfície. A = anatásio; R = rutilo.

A Figura 5.17 apresenta espectros de XPS na região dos intervalos de energia de fotoelétrons correspondentes ao $\text{Ti}2p$ e $\text{O}1s$. O duplete do $\text{Ti}2p$ ($\text{Ti}2p_{1/2}$ e $\text{Ti}2p_{3/2}$) apresenta contribuições principais relativas à ligação Ti-O em TiO_2 (NIST, 2009; BERTÓTI et al., 1995; FOUQUET et al., 2004; MAN et al., 2002; GYÖRGY et al., 2003; BRAIC et al., 2007; JIANG et al., 2004; TÓTH et al., 2004; LU et al., 2000; SERRO; SARAMAGO, 2003; HONG; KANG, 2006; WU et al., 2006). Há também

uma contribuição adicional ao espectro, relativa ao Ti_2O_3 , em acordo com os resultados de XRD (NIST, 2009; BERTÓTI et al., 1995; MAN et al., 2002; BRAIC et al., 2007; TÓTH et al., 2004; LU et al., 2000; SERRO; SARAMAGO, 2003; HONG; KANG, 2006). A deconvolução do espectro do orbital O1s é mostrada na Figura 5.17b. A maior contribuição corresponde ao TiO_2 em 529,9 eV; há duas contribuições adicionais atribuídas a radicais hidroxila: água fisicamente adsorvida $\text{Ti}=\text{OH}$ em ~ 531,5 eV e água quimicamente adsorvida $\text{Ti}-\text{OH}$ em ~533,3 eV (XIE et al., 2006; MOULDER et al., 1992; NIST, 2009; BERTÓTI et al., 1995; MAN et al., 2002; GYÖRGY et al., 2003; LU et al., 2000; WU et al., 2006; COMBES et al., 1998). O Ti_2O_3 contribui para o pico do O1s com energia de ligação média de 530,1 eV (NIST, 2009; HONG; KANG, 2006). As ligações hidroxila correspondem a 28% do total de ligações Ti-O. No Ti de referência essa proporção é de 34%, como será apresentado na seção 5.5.3.

Nos ensaios de bioatividade, a amostra oxidada ficou imersa em SBF por 19 e 30 dias, e, após esse período, não se observou por SEM/EDS e TF-XRD a formação de hidroxiapatita em sua superfície. Os ensaios foram repetidos, e novamente nenhuma bioatividade foi observada.

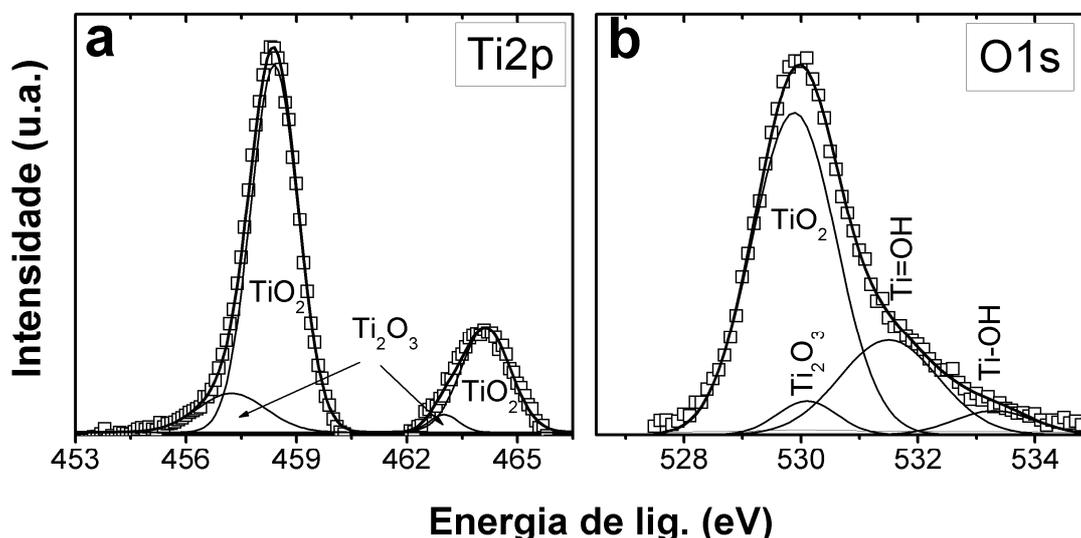


Figura 5.17. Espectro de XPS do (a) $\text{Ti}2p$ e (b) $\text{O}1s$ para o Ti submetido à LEI com oxigênio.

Os perfis de módulo de elasticidade e dureza são apresentados na Figura 5.18. Os resultados foram corrigidos pela análise da rigidez de contato (seção 4.1.5). O módulo de elasticidade na superfície é 60% maior que o do substrato, atingindo os

valores do substrato para penetrações maiores que 500 nm. A dureza da superfície modificada é cerca de quatro vezes a do substrato, atingindo seu valor para penetrações de aproximadamente 1000 nm.

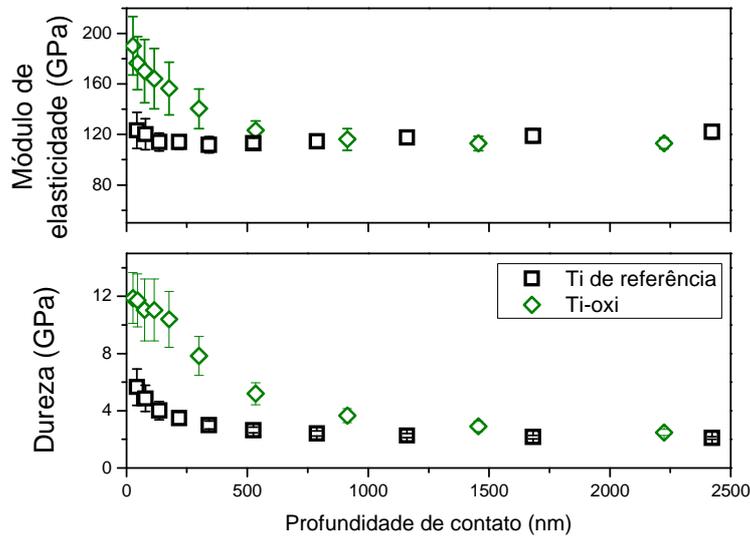


Figura 5.18. Perfis de módulo de elasticidade e dureza para o titânio submetido a LEI com oxigênio.

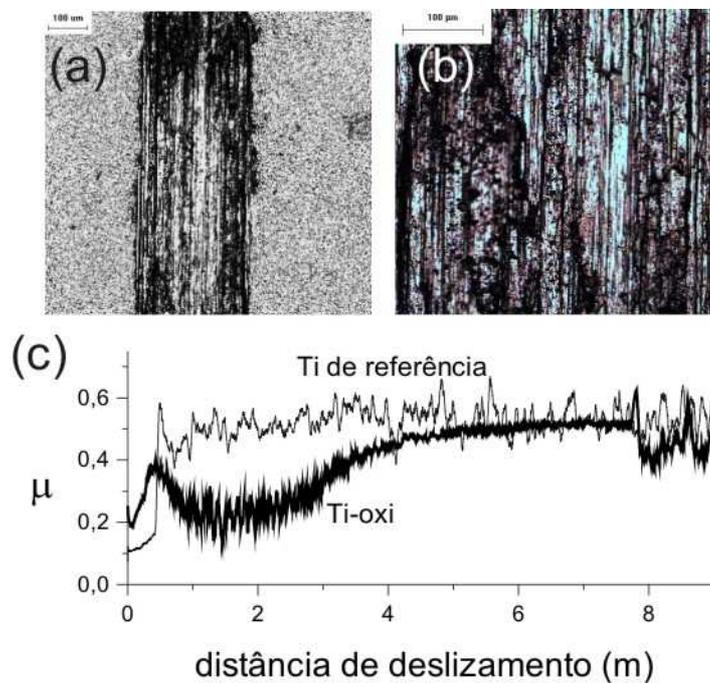


Figura 5.19. Micrografias de M.O. para o Ti submetido a LEI de oxigênio. (a) Trilha de desgaste e (b) detalhe da região central; (c) coeficiente de atrito, comparado com o Ti de referência.

As trilhas de desgaste (Figura 5.19a e b) obtidas após o ensaio de tribologia, conforme procedimento descrito no Anexo I, seção A.9, apresentaram abrasão elevada, (riscos na trilha), correspondendo a um comportamento frágil. O coeficiente de atrito (Figura 5.19c) não apresentou um estado estacionário para a distância de deslizamento estudada, tendo-se observado que o valor de μ muda novamente de regime na distância de 8 m, ou seja, ainda se apresenta na fase de acomodação da interação entre a esfera e o filme (seção A.7.1).

5.4.2. Discussão sobre a implantação iônica de O

As superfícies oxidadas por implantação iônica de baixas energias apresentaram a formação de óxidos diversos (Figura 5.16a), que talvez indiquem uma sucessão de camadas, a partir da superfície, iniciando-se pela estequiometria mais rica em oxigênio: TiO_2 (O/Ti = 2), Ti_2O_3 (O/Ti = 1,5) e TiO (O/Ti = 1). Tais superfícies estratificadas são típicas de tratamentos por implantação iônica assistida por plasma (LEPIENSKI; FOERSTER, 2003; UEDA et al., 2003; KOSTOV et al., 2004). A presença do TiO_2 rutilio é interessante para aplicações em biomateriais. De acordo com YANG et al. (2004), quando a estrutura predominante é o anatásio, a hidroxiapatita se forma pelo fato deste óxido se tornar eletronegativo em solução SBF. O rutilio, por sua vez, tem uma estrutura cristalina que se ajusta à da hidroxiapatita, favorecendo seu crescimento e sendo, portanto, a fase de titânia mais favorável à bioatividade. Analisando os diversos métodos de tratamento de superfície de Ti constantes na revisão de LIU, CHU e DING (2004), é possível verificar que na verdade não há um consenso sobre a estrutura cristalina de TiO_2 ideal. O que provavelmente existe para se explicar a habilidade de cada técnica em promover a bioatividade é a inter-relação entre a(s) fase(s) do óxido e outras propriedades da superfície, as quais dependem do método empregado. A textura é outra característica interessante desta superfície oxidada por LEI, pois a rugosidade e a porosidade são fatores importantes para a osseointegração (Figura 5.16b).

No entanto, nos períodos de imersão em SBF avaliados, nenhuma bioatividade foi observada nas superfícies oxidadas por LEI. Analisando os espectros de XPS do $\text{Ti}2p$ e $\text{O}1s$, Figura 5.17, verifica-se que a contribuição mais significativa em ambos corresponde ao TiO_2 (529,9 eV), em concordância com o XRD. Porém, o pico do $\text{O}1s$

se estende para valores maiores, até 534 eV. Sabe-se que a energia dos fotoelétrons oriundos das ligações titânio-hidroxila estão em 531,5 eV e 533,3 eV (MOULDER et al., 1992; BERTÓTI et al., 1995; COMBES; REY; FRECHE, 1998; LU; BERNASEK; SCHWARTZ, 2000; XIE et al., 2005; WU et al., 2006; NIST, 2009), e que a presença das hidroxilas é um fator importante para a bioatividade do Ti. Porém, deve-se considerar a possibilidade de que a distorção no perfil do O1s não seja atribuída aos radicais hidroxila, mas às ligações oxigênio-titânio no composto TiO, o qual foi identificado por XRD (Figura 5.16a). De acordo com o trabalho de LU, BERNASEK e SCHWARTZ (2000), estudando a oxidação térmica de Ti em atmosferas 100% O₂ e 100% H₂O, o óxido de titânio sobre titânio apresenta Ti-OH apenas quando crescido na presença de vapor de água. De acordo com esses autores, na atmosfera de oxigênio puro a deconvolução do pico do O1s pode apresentar duas contribuições: TiO₂ com possível adição de Ti₂O₃ (530,1 eV) e TiO (531,2 eV).

No presente caso, o plasma na câmara constituía-se de 100% de O₂; no entanto, sendo a superfície estratificada (LEPIENSKI; FOERSTER, 2003; UEDA et al., 2003; KOSTOV et al., 2004), o composto TiO deve estar muito além da profundidade analisada por XPS (~1,5 nm), sendo o Ti₂O₃ mais provável de ser detectado. Além disso, energias devidas à ligação TiO (em 455 eV) não foram identificadas no pico do Ti2p_{3/2} (NIST, 2009; TÓTH et al., 2004; LU et al., 2000). No caso das ligações Ti-hidroxila no Ti2p_{3/2}, sua contribuição deve estar em ~468 eV (LAMARTINE; HAAS, 1980), porém infelizmente o espectro não foi tomado até este alcance. Ainda assim, o alargamento no pico do O1s pode, com segurança, ser atribuído às ligações Ti-hidroxila e ao Ti₂O₃, conforme representado na Figura 5.17b. Mesmo existindo hidroxilas na superfície oxidada, sua densidade é mais baixa do que no Ti de referência (28% contra 34%). Portanto, a escassez de radicais OH na superfície pode explicar os resultados negativos para a bioatividade do Ti oxidado por plasma, apesar da presença, em grande quantidade, das fases rutílio e anatásio.

No que diz respeito às propriedades mecânicas, o aumento nos perfis de módulo de elasticidade e dureza (Figura 5.18) é acompanhado pela fragilização da superfície, o que pode ser visto no detalhe da Figura 5.16b. Os resultados de indentação instrumentada exigiram uma atenção especial, não apenas pela rugosidade superficial, mas pela intensa geração de trincas durante o carregamento. Pode-se esperar que a camada de óxidos seja espessa, em razão da elevada reatividade do Ti com o oxigênio

(LÜTJERING; WILLIAMS, 2007). Nos perfis de dureza, Figura 5.18, os valores do substrato são atingidos para penetrações de 1 μm . A fragilidade e a espessura da camada podem explicar os resultados de tribologia, Figura 5.19, que evidenciam um comportamento abrasivo, sem que o coeficiente de atrito tenha atingido o estado estacionário após o período estudado sob desgaste severo. Diante destes resultados, a oxidação do Ti por LEI, nas condições investigadas, não se apresenta como um método eficiente para o tratamento de próteses ósseas e dentárias, pois suas condições de bioatividade e comportamento tribo-mecânico não são adequadas.

5.5. IMPLANTAÇÃO IÔNICA DE HIDROGÊNIO E NITROGÊNIO

A implantação de hidrogênio visando promover a bioatividade do titânio baseia-se no trabalho de XIE e colaboradores (2005), que obtiveram bons resultados pela técnica de PIII. A implantação de nitrogênio, por sua vez, é um método bem estabelecido para se melhorar as condições mecânicas e tribológicas do Ti (de SOUZA et al., 2005). Além desses tratamentos, serão apresentados resultados relativos à implantação de hidrogênio sobre o titânio previamente nitretado, situação em que os nitretos agem como barreira para a difusão dos átomos de H no material.

5.5.1. Perfis de hidrogênio e nitrogênio

Os perfis de hidrogênio obtidos por NRA para o Ti de referência, para a hidrogenada por 3 h (deste ponto em diante denominada como hidrogenada 3h), para a nitretada e para a nitretada com posterior hidrogenação (nitretada + hidrogenada) são mostrados na Figura 5.20a. A distribuição de hidrogênio apresenta uma curva de distribuição com formato do tipo gaussiano para todas as amostras avaliadas. A amostra hidrogenada 3h apresenta um pequeno aumento para regiões mais profundas. A quantidade de hidrogênio no Ti de referência é de aproximadamente 11%, o que está de acordo com o trabalho de SOLTANI-FARSHI et al. (1998). A hidrogenação, a nitretação e a nitretação + hidrogenação aumentam a quantidade de hidrogênio na superfície em 18%at. Observa-se também que a nitretação e a nitretação + hidrogenação apresentam hidrogênio em profundidades maiores do que o Ti de referência e a hidrogenada 3h. A Figura 5.20b apresenta os perfis de nitrogênio para o Ti nitretado, antes e após a hidrogenação. A quantidade máxima de nitrogênio é de 45%at, e, a partir desse ponto observa-se um perfil típico de difusão na matriz devido às altas temperaturas do processo. Na região mais próxima da superfície (< 30 nm), o perfil de N é ligeiramente deslocado para regiões mais profundas, o que pode ser atribuído a um processo de “desnitretação”. Este processo ocorre, provavelmente, pelo crescimento de uma camada de óxidos induzido pela implantação iônica de hidrogênio. A desnitretação será novamente evidenciada nos resultados de XPS, apresentados adiante.

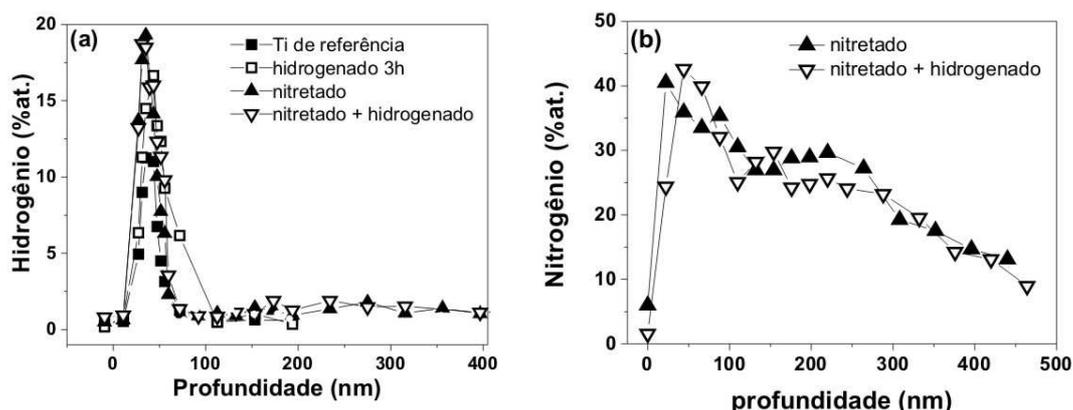


Figura 5.20. Perfis de (a) hidrogênio e (b) nitrogênio obtidos por NRA para para o Ti submetido a LEI de H e N.

5.5.2. Características estruturais

A Figura 5.21a apresenta os difratogramas de XRD para o titânio de referência e para as amostras hidrogenadas. Na literatura existem diversas possibilidades para a estrutura cristalina do sistema Ti-H (MASSALSKI, 1990; BRIANT; WANG; CHOLLOCOOP, 2002; TAL-GUTELMACHER; ELIEZER, 2005; CHEN; LI, 2004; CHEN et al., 2004; YAN et al., 2006). Dependendo do processo de hidrogenação empregado e do tipo de liga de Ti (hcp α ou bcc β), pode-se obter as fases cúbicas δ , ϵ ou γ Ti-H. Na presente análise de difração, independente do tempo de hidrogenação, o melhor ajuste foi obtido com os picos do δ -TiH.

O processo de nitretação (Figura 5.21b) produz δ -TiN e ϵ -Ti₂N na forma de precipitados na matriz. Os picos correspondentes ao TiN são mais largos, o que significa menor tamanho de precipitado em comparação com os de Ti₂N (MEYERS; CHAWLA, 1999). A distribuição estratificada de precipitados de nitrogênio é típica de processos de nitretação por plasma e concorda com os perfis de nitrogênio apresentados na Figura 5.20b (BRADING et al., 1992). Reflexões devidas a hidretos de Ti não foram observados para a amostra apenas nitretada, mesmo considerando a existência de hidrogênio na atmosfera nitretante. A hidrogenação realizada sobre a superfície modificada por nitrogênio produz pequenas diferenças na intensidade dos picos de nitretos, bem como nas suas posições correspondentes, o que significa que as fases

preexistentes são preservadas e que novas fases de nitretos não são formadas. A formação de hidretos não é conclusiva pela análise dos padrões de difração, considerando a mudança na posição dos picos por distorções na rede, e também porque os compostos δ -TiH e ε -Ti₂N apresentam reflexões muito próximas, respectivamente 35,965° (PDF n. 44-1217) e 36,296 (PDF n. 17-0386) (JCPDS, 1995).

Tabela 5.3: Parâmetros de rede do α -Ti para o titânio submetido a LEI de H e N

Amostra	Parâmetros de rede do α -Ti			
	a (Å)	c (Å)	Volume da célula unitária (Å ³)	Aumento da célula unitária (%)
Ti de referência	2,9529 ± 0,0001	4,6867 ± 0,0024	35,3910 ± 0,0205	-
Hidrogenado 1h	2,9573 ± 0,0005	4,6917 ± 0,0034	35,5345 ± 0,0379	0,40%
Hidrogenado 3h	2,9627 ± 0,0001	4,6938 ± 0,0072	35,6805 ± 0,0572	0,82%
Hidrogenado 6h	2,9612 ± 0,0001	4,6946 ± 0,0064	35,6504 ± 0,0510	0,73%
Nitretado	2,9579 ± 0,0007	4,6964 ± 0,0057	35,5847 ± 0,0600	0,55%
Nitretado hidrogenado	+ 2,9558 ± 0,0020	4,6927 ± 0,0035	35,5059 ± 0,0745	0,32%

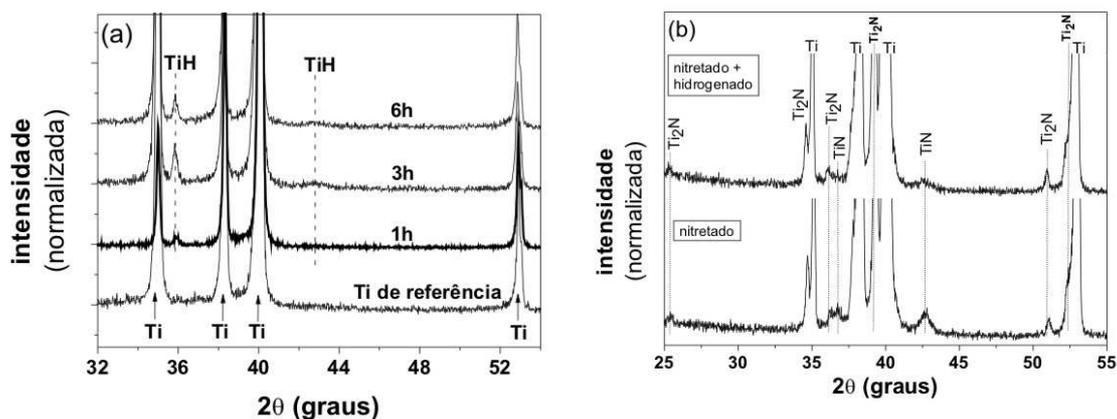


Figura 5.21. Difratomogramas de XRD para o Ti submetido a LEI de H e N: (a) Ti de referência e amostras hidrogenadas; (b) amostras nitretada e nitretada + hidrogenada.

A Tabela 5.3 apresenta os parâmetros de rede do α -Ti em função das diferentes condições de nitretação e hidrogenação. Para a faixa de varredura empregada ($20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$), estima-se que a penetração dos raios-X está entre 6 e 18 μm de profundidade (ver seção 3.8). No entanto, pode-se inferir que os parâmetros calculados representam um comportamento médio para as amostras. Assim, foi possível calcular que o volume da célula aumenta em até $\sim 0,8\%$ pela implantação de hidrogênio, em relação ao Ti de referência.

5.5.3. Características químicas e bioatividade

A natureza química do Ti de referência e das superfícies modificadas por LEI de H e N foi investigada por XPS, analisando-se os fotoelétrons oriundos dos níveis Ti2p, N1s e O1s.

O duplete do Ti2p para todas as condições estudadas é apresentado na Figura 5.22. Conforme indicado na Figura 5.22a, no Ti de referência os picos estão centrados em 458,5 eV (Ti2p_{3/2}) e 464,3 eV (Ti2p_{1/2}), os quais estão relacionados a ligações Ti-O em TiO₂ (NIST, 2009; BERTÓTI et al., 1995; FOUQUET et al., 2004; MAN et al., 2002; GYÖRGY et al., 2003; BRAIC et al., 2007; JIANG et al., 2004; TÓTH et al., 2004; LU et al., 2000; SERRO; SARAMAGO, 2003; HONG; KANG, 2006; WU et al., 2006). Após a hidrogenação (1h, 3h e 6h) o formato dos picos é semelhante ao Ti de referência, porém apresentando deslocamentos para energias menores. O deslocamento mais significativo ocorreu para a hidrogenada 3h.

A Figura 5.22b mostra que o pico do Ti2p torna-se mais largo após a nitretação. Este pico pode apresentar três contribuições na deconvolução, de acordo com a literatura (NIST, 2009; BERTÓTI et al., 1995; FOUQUET et al., 2004; MAN et al., 2002; GYÖRGY et al., 2003; BRAIC et al., 2007; JIANG et al., 2004): ligações Ti-N no composto TiN (A); espécies Ti-N-O, como oxinitretos com estequiometria TiN_xO_y (B); TiO₂ (C). Na mesma figura, é possível se observar o efeito drástico da hidrogenação sobre o Ti nitretado. O espectro do Ti2p é significativamente diferente daquele para a amostra nitretada, apresentado uma distribuição de energias que é

semelhante ao Ti não tratado, com picos principais na região atribuída ao TiO_2 , mas deslocado em $-0,2$ eV.

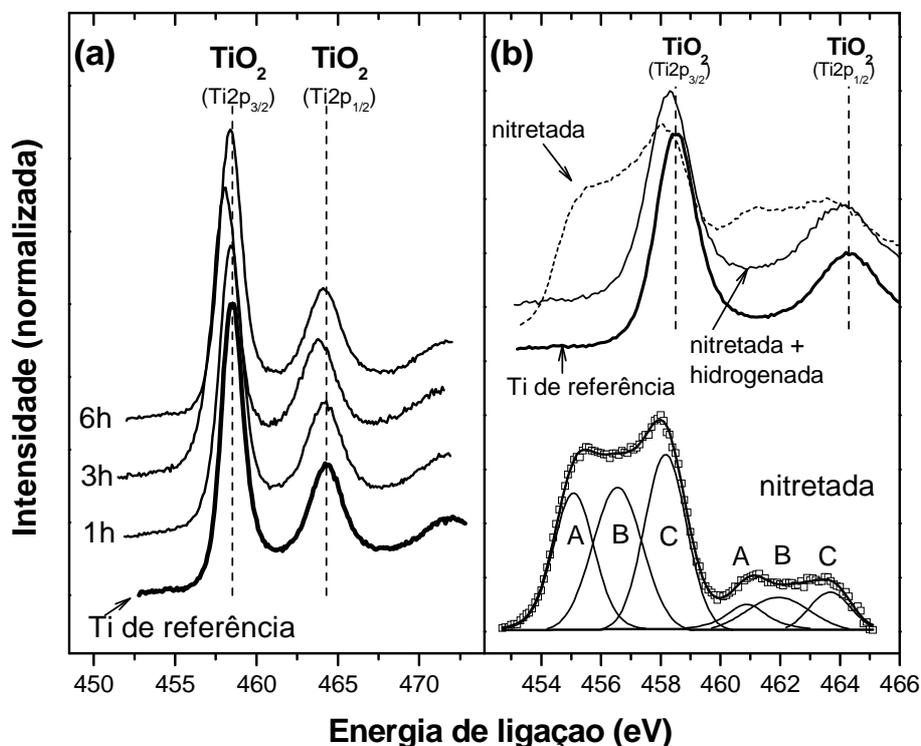


Figura 5.22. Espectro de XPS do $\text{Ti}2p$ obtido para (a) o Ti de referência e amostra hidrogenadas e (b) Ti de referência, nitretada e nitretada + hidrogenada. Na deconvolução, o espectro da nitretada apresenta contribuições características atribuídas a ligações Ti-N em TiN (A), Ti-N-O (B) e TiO_2 (C).

A Figura 5.23 mostra os picos do $\text{O}1s$ para o Ti de referência e para as amostras tratadas. Como indicado na Figura 5.23a, o Ti apresenta três contribuições no $\text{O}1s$, em acordo com resultados da literatura (XIE et al., 2006; MOULDER et al., 1992; NIST, 2009; BERTÓTI et al., 1995; MAN et al., 2002; GYÖRGY et al., 2003; LU et al., 2000; WU et al., 2006; COMBES et al., 1998):

- TiO_2 em 529,9 eV;
- água fisicamente adsorvida $\text{Ti}=\text{OH}$ em $\sim 531,5$ eV;
- água quimicamente adsorvida $\text{Ti}-\text{OH}$ em $\sim 533,3$ eV.

Verificou-se, por deconvolução, que as duas contribuições da hidroxila no Ti de referência correspondem a 34% das ligações Ti-O. Do mesmo modo como observado para o sinal do Ti2p, neste caso também ocorrem deslocamentos para energias menores, após a hidrogenação. No entanto, a porcentagem de ligações Ti-O atribuídas à hidroxila aumentou apenas para a hidrogenada 1h (41%).

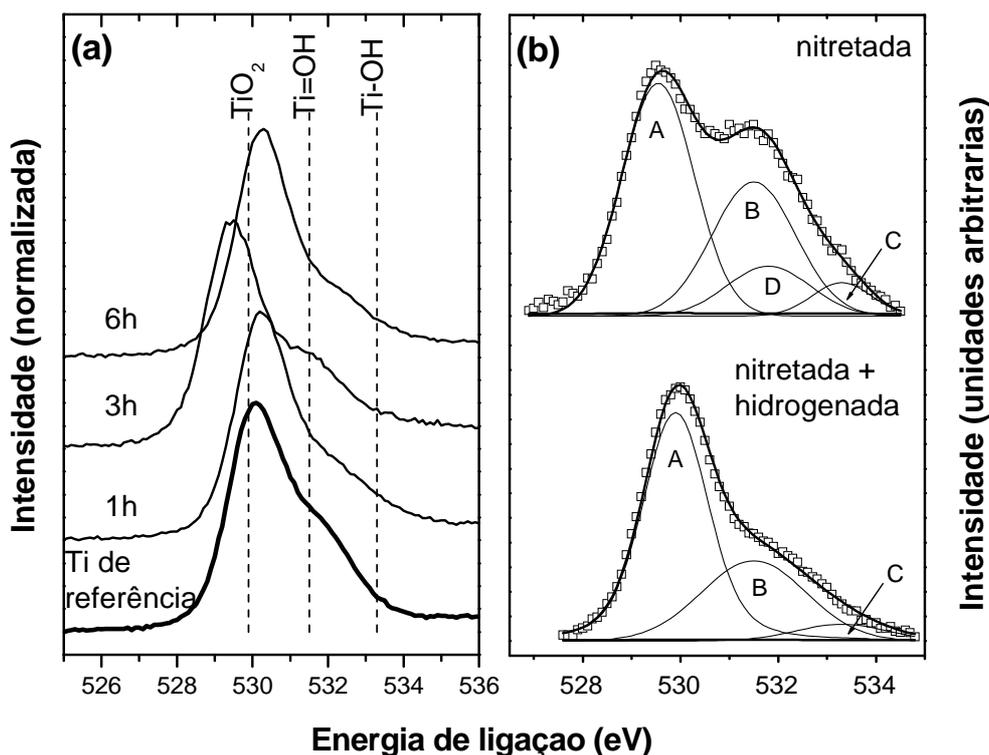


Figura 5.23. Espectro de XPS do O1s obtido para (a) o Ti de referência e amostra hidrogenadas e (b) nitretada e nitretada + hidrogenada. Na deconvolução, os espectros em (b) apresentam contribuições características atribuídas a ligações TiO_2 (A), Ti=OH (B), Ti-OH (C) e Ti-N-O (D).

O pico de O1s para as amostras nitretada e nitretada + hidrogenada são mostrados na Figura 5.23b. Na nitretada, há contribuições do TiO_2 (A), Ti=OH (B), Ti-OH (C) e de estequiometrias Ti-N-O (D) (GYÖRGY et al., 2003; BRAIC et al., 2007). Novamente, conforme verificado nos picos de Ti2p, a hidrogenação após a nitretação modifica drasticamente o espectro. Observa-se que a contribuição D (Ti-N-O) pode ser suprimida. Isto significa que, na superfície, o N se apresenta em quantidade muito baixa, ou pode mesmo estar ausente, e que as ligações preferenciais do oxigênio são em

TiO₂ e Ti-OH. Esta observação concorda com o processo de desnitretação observado por NRA e mostrado na Figura 5.20b.

A Figura 5.24 apresenta os picos de N1s para as condições hidrogenada 3h, nitretada e nitretada + hidrogenada. O sinal do N1s para o Ti de referência (não mostrado) apresenta um único pico com centro em ~399 eV, correspondendo a contaminantes do tipo C-N/O-N e/ou nitrogênio molecular adsorvido (FOUQUET et al., 2004; MAN et al., 2002; GYÖRGY et al., 2003; BRAIC et al., 2007). Este pico também se faz presente em todos os tratamentos, como indicado na Figura 5.24. Na hidrogenada 3h, bem como nas hidrogenadas 1h e 6h, existe uma contribuição adicional em energias mais baixas (~395,8 eV), a qual está na faixa das ligações N-H e N-C-H (NIST, 2009). Esta contribuição no espectro pode ser devida a ligações ativadas na superfície pelo processo de implantação de hidrogênio, o que torna possível eventuais reações químicas com espécies do ambiente. Na amostra nitretada, está bastante clara a formação do composto TiN, assim como foi observado nos sinais do Ti2p e do O1s. O formato do espectro do N1s muda também com a hidrogenação, tornando-se semelhante aos espectros das amostras apenas hidrogenadas. Esta observação é mais um indicativo de que ocorre desnitretação pela implantação de hidrogênio.

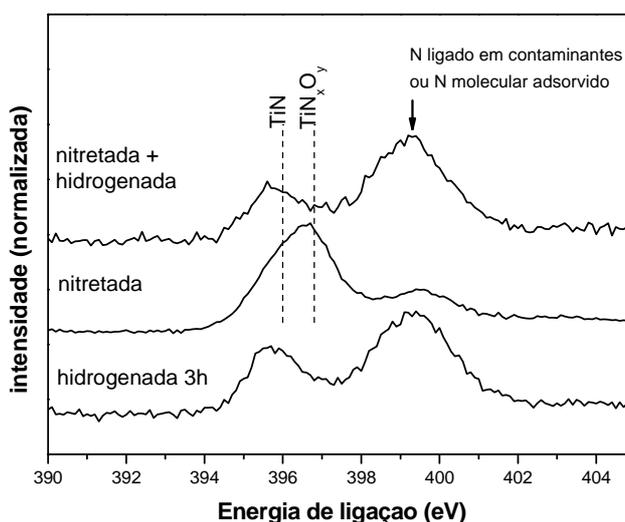


Figura 5.24. Espectro de XPS do N1s obtido para as amostras hidrogenada 3h, nitretada e nitretada + hidrogenada. As energias de ligação do TiN e Ti-N-O (TiN_xO_y) estão indicadas.

De acordo com o que foi discutido previamente no capítulo 2, a presença de Ti-OH é um fator determinante para a bioatividade do material. Após os tratamentos, a hidroxila foi identificada na faixa das energias devidas aos fotoelétrons oriundos da camada O1s, porém sem alterações significativas em relação ao Ti de referência. De fato, nos ensaios de bioatividade *in vitro*, as amostras ficaram imersas em SBF por 14, 19, 28 e 30 dias, em seguida analisadas por SEM/EDS e TF-XRD, mas não foi possível observar a formação de hidroxiapatita nessas superfícies.

5.5.4. Propriedades mecânicas

Os perfis de módulo de elasticidade e dureza foram, quando necessário, corrigidos pela análise da rigidez de contato (seção 4.1.5), especialmente no caso das amostras nitretadas. A Figura 5.25 apresenta os perfis de módulo de elasticidade. Observa-se que a hidrogenação não altera significativamente os valores, em relação ao Ti de referência. No entanto, para a nitretação ocorre um aumento no módulo de elasticidade até 180 GPa na superfície. O aumento no módulo de elasticidade é atribuído à presença de nitretos, decrescendo para profundidades maiores devido à influência do substrato. A hidrogenação realizada após a nitretação eleva ainda mais esses valores, para 220 GPa.

Da mesma forma, os perfis de dureza (Figura 5.26) indicam que a incorporação de nitrogênio na amostra hidrogenada 3h (Figura 5.20b) não altera os valores na superfície. Porém, a amostra hidrogenada 6h apresentou valores um pouco mais elevados, ainda que os difratogramas de raios-X não tenham indicado diferenças significativas na precipitação de Ti-H para essa amostra. Os detalhes na Figura 5.26 indicam impressões de indentação na amostra de referência e na hidrogenada 3h. Nesta última, as bordas levemente curvadas podem indicar o empilhamento de material na superfície (“pile-up”, ver seção A.5.3). A nitretação aumenta a dureza para 13 GPa em baixas profundidades, e atinge o valor do substrato em 2 μm . Estes resultados estão de acordo com o trabalho de de SOUZA et al. (2005) para processos de nitretação em Ti. A hidrogenação subsequente (amostra nitretada + hidrogenada) aumenta a dureza para 16 GPa. Além de 600 nm a dureza é similar à da amostra nitretada, porém o substrato não é alcançado com a carga máxima aplicada. Neste caso de superfícies estratificadas e de

precipitados dispersos na matriz, os métodos de análise para se subtrair a influência do substrato não se aplicam. Ainda assim é possível considerar que a região modificada é influenciada pelo substrato para profundidades maiores que 10-20% da espessura da região modificada (SAHA; NIX, 2002). A Tabela 5.4 sumariza os valores de módulo de elasticidade e dureza obtidos em 200 nm. Esta profundidade foi escolhida porque representa uma faixa média das espécies implantadas (Figura 5.20) e porque a influência do substrato nas propriedades é menos significativa.

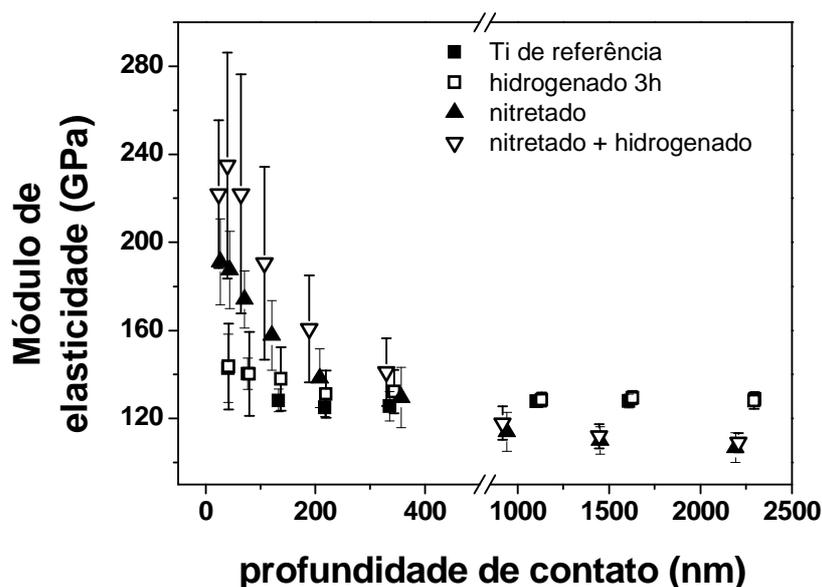


Figura 5.25. Perfis de módulo de elasticidade para o Ti submetido à LEI de H e N: amostras de referência, hidrogenada 3h, nitretada e nitretada + hidrogenada.

Tabela 5.4: Valores para módulo de elasticidade e dureza para amostras de Ti submetidas a LEI de H e N.

amostra	E (GPa)	H (GPa)
Ti de referência	114±5	3,5±0.4
hidrogenado 1h	124±6	3,0±0.4
hidrogenado 3h	118±7	3,1±0.3
hidrogenado 6h	114±8	3,6±0.5
nitretado	135±13	7,8±1.3
nitretado + hidrogenado	161±24	9,9±2.4

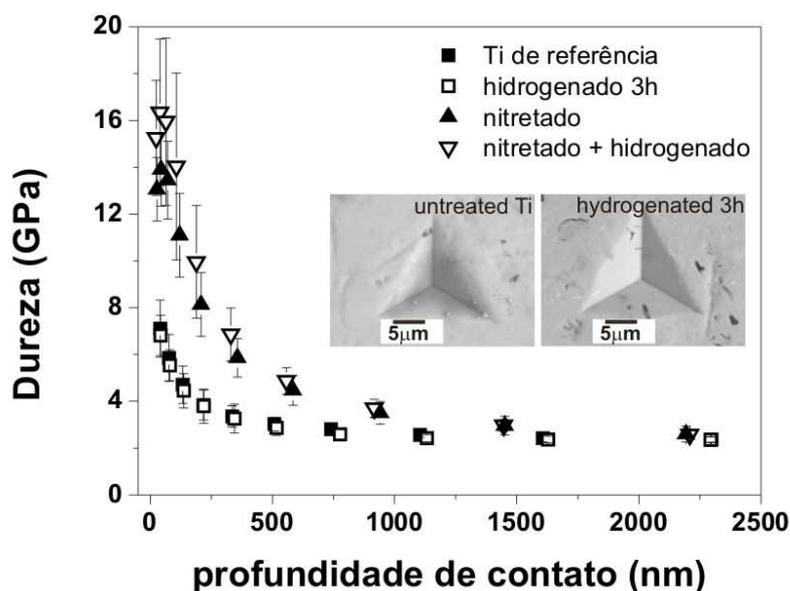


Figura 5.26. Perfis de dureza para o Ti submetido à LEI de H e N: amostras de referência, hidrogenada 3h, nitretada e nitretada + hidrogenada. Os detalhes correspondem a micrografias de SEM, utilizando elétrons retro-espalhados, de impressões de indentação com carga de 300 mN.

5.5.5. Propriedades tribológicas

Os perfis de penetração e a recuperação elástica em ensaios de nanorisco são apresentados na Figura 5.27 para o Ti de referência, a amostra hidrogenada 6h, a nitretada e a nitretada + hidrogenada. Sob a carga máxima aplicada, e diferentemente do que se observou nas curvas de carregamento-descarregamento e nos perfis de módulo de elasticidade (Figura 5.25), a recuperação elástica é difícil de ser avaliada pelos ensaios de nanorisco. Os resultados de módulo de elasticidade e dureza indicaram que os comportamentos das amostras submetidas aos diferentes tratamentos são muito semelhantes sob a carga máxima aplicada. Nos ensaios de nanorisco, a presença de fragmentos no interior da trilha após a deformação pode dificultar a medida do perfil para se medir a recuperação elástica. As transições de grãos com orientação cristalina diferente e a facilidade de encruamento do titânio são fatores agravantes. A morfologia da superfície após o risco para as amostras hidrogenadas indica que a deformação é

bastante diferente do que para a amostra de referência (Figura 5.28), adquirindo um aspecto “pastoso”.

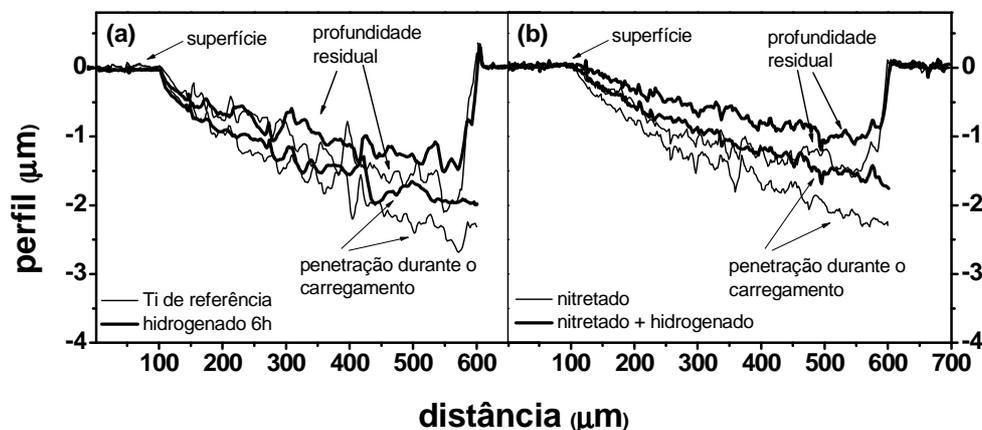


Figura 5.27. Perfis de nanorisco para o Ti submetido a LEI de H e N: (a) amostras de referência e hidrogenada 6h; (b) amostras nitretada e nitretada + hidrogenada. O perfil da profundidade residual foi obtido após a realização do ensaio, utilizando-se cargas baixas (50 μ N).

A Figura 5.28 apresenta imagens de SEM para a região central da trilha do risco para as amostras Ti de referência e hidrogenada 3h. O comportamento dúctil inerente do Ti pode ser observado, pela presença de “pile-up” nas bordas da trilha. O “pile-up” corresponde a material que é deslocado plasticamente durante o movimento da ponta. O comportamento dúctil do Ti permanece, mesmo após o processo de hidrogenação, quando os precipitados δ -TiH estão presentes. No entanto, o formato da trilha se altera, e a quantidade de “pile-up” é reduzida. No interior das trilhas, as ranhuras são mais pronunciadas para a amostra hidrogenada. Na Figura 5.28b, as estruturas claras dispersas correspondem a precipitados de δ -TiH, observados por XRD (Figura 5.22a), os quais também foram relatados por BRIANT, WANG e CHOLLOCOOP (2002), CHEN e LI (2004) e CHEN et al. (2004) para o Ti hidrogenado.

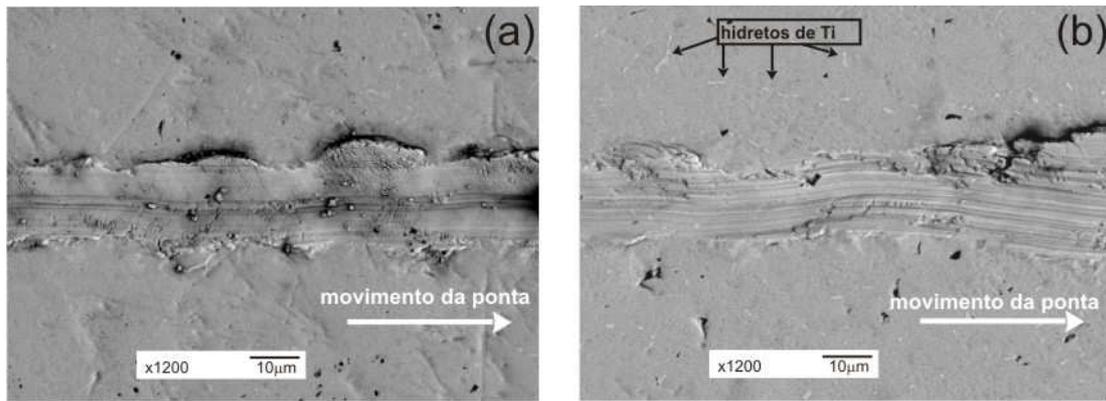


Figura 5.28. Micrografias de SEM com elétrons retro-espalhados de nanoriscos produzidos em (a) Ti de referência e (b) hidrogenado 3h, na região de carga aplicada de 200 mN. Precipitados de hidretos aparecem como estruturas claras na figura (b).

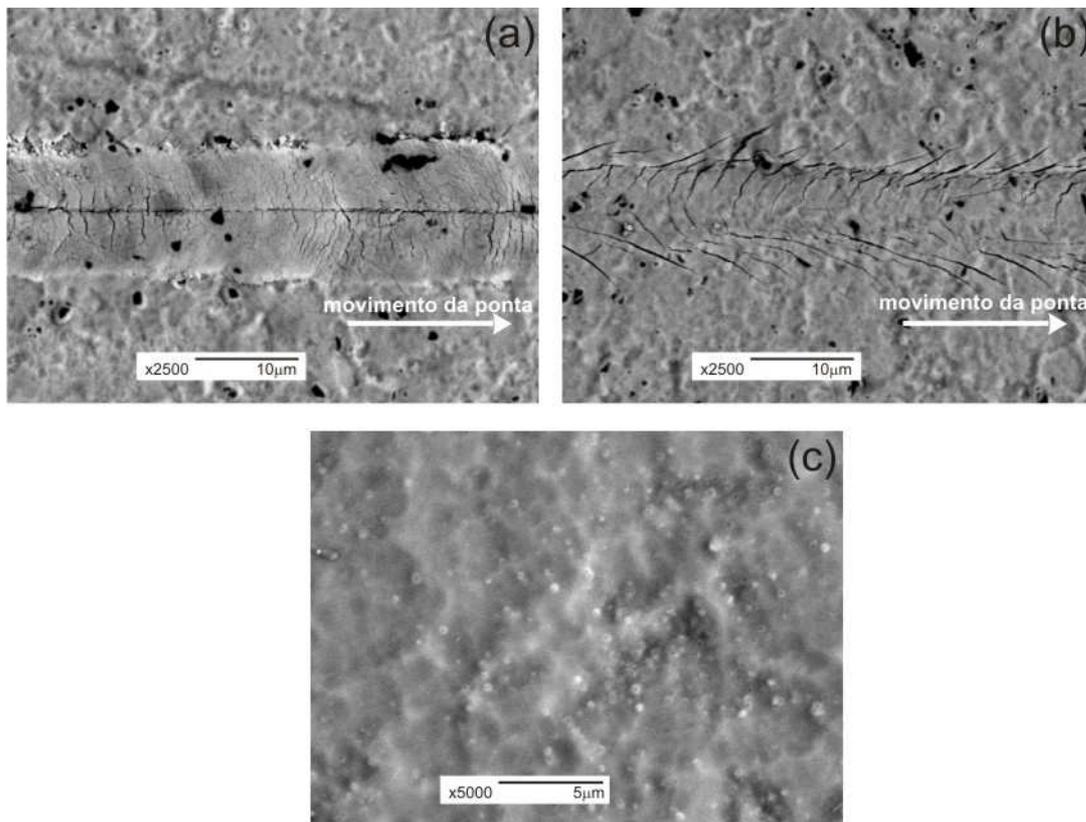


Figura 5.29. Micrografias de SEM com elétrons retro-espalhados de nanoriscos produzidos em Ti submetido a LEI: (a) nitretado e (b) nitretado + hidrogenado, na região de carga aplicada de 200 mN. (c) Os pontos claros correspondem, possivelmente, a bolhas causadas pelo acúmulo de hidrogênio na superfície de (b).

Micrografias de ensaios de nanorisco nas amostras nitretada e nitretada + hidrogenada são apresentadas na Figura 5.29. Como esperado, a nitretação reduziu a

largura da trilha e a quantidade de “pile-up”. Além disso, observam-se trincas dentro e na borda da trilha, indicando que a superfície se tornou frágil, em concordância com os resultados de módulo de elasticidade. A hidrogenação subsequente torna a superfície ainda mais frágil, com trincas mais profundas e que atravessam a largura da trilha. Esse comportamento é observado mesmo sob a aplicação de cargas baixas. A Figura 5.29c corresponde a uma magnificação da superfície da amostra nitretada + hidrogenada. Observa-se um grande número de pontos claros, que foram atribuídos a bolhas causadas pelo acúmulo de hidrogênio sob a superfície. Bolhas maiores também podem ser identificadas nas Figuras 5.29a-b, pois trata-se da mesma superfície, com os ensaios de risco realizados antes e após a hidrogenação, mas as imagens foram tomadas apenas após o processo. Formações similares de bolhas de hidrogênio sob a região nitretada, em aços austeníticos submetidos à hidrogenação anódica, foram relatadas por LEPIENSKI et al. (2006).

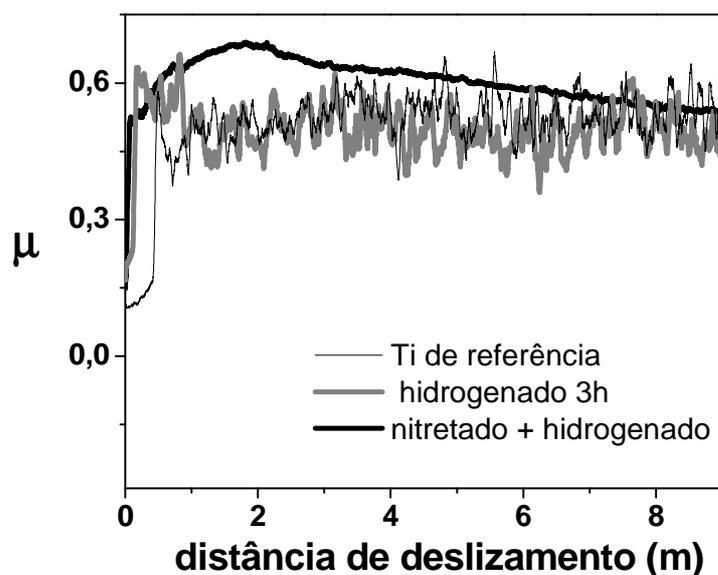


Figura 5.30. Perfis de coeficiente de atrito para o Ti submetido à LEI de H e N.

A Figura 5.30 apresenta perfis para o coeficiente de atrito. A amostra de referência atinge seu estado estacionário com o coeficiente de atrito no valor de $\sim 0,52$. O processo de hidrogenação não modifica significativamente o coeficiente de atrito no regime estacionário, mas torna o estágio de acomodação (“running-in”) mais breve. As amostras nitretada e nitretada + hidrogenada apresentam perfis semelhantes, ambos um

pouco maiores do que o Ti de referência. Isto significa que o estado estacionário ainda não foi atingido. As curvas para o coeficiente de atrito apresentam flutuações típicas de deslizamento “stick-slip” (“aos saltos”) entre esfera e superfície, que ocorre no desgaste adesivo (BUSHAN; GUPTA, 1991).

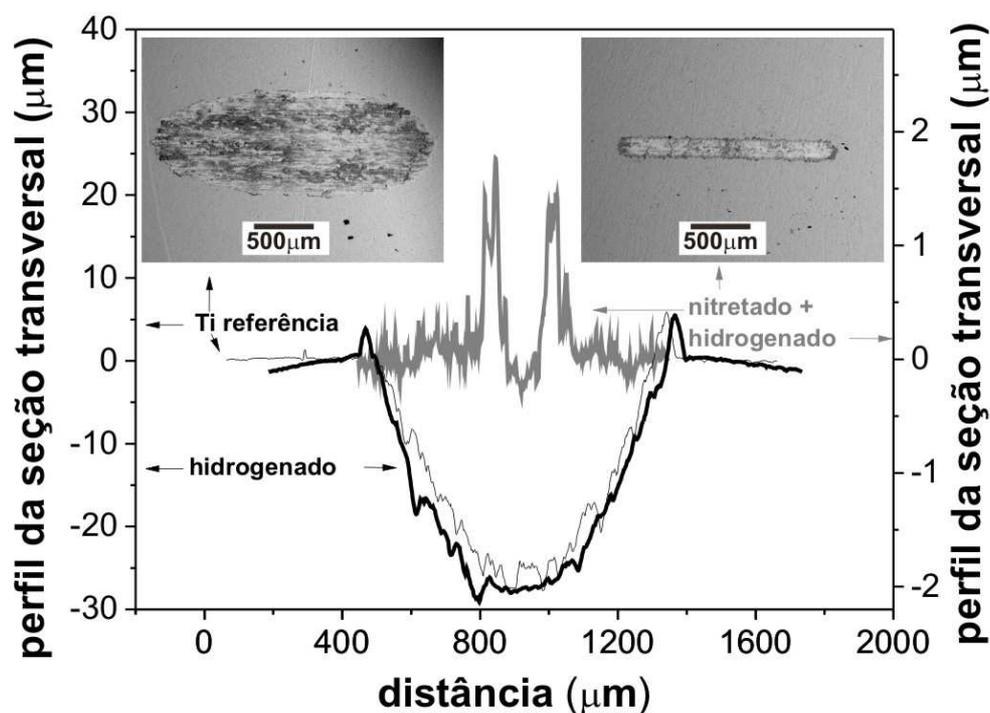


Figura 5.31. Perfis transversais da região central das trilhas de desgaste produzidas sobre o Ti submetido a LEI de H e N. Os detalhes são imagens de SEM com elétrons retro-espalhados dos testes sobre o Ti de referência e a amostra nitretada + hidrogenada, conforme indicado.

Perfis transversais das trilhas de desgaste são mostrados na Figura 5.31. Novamente, o comportamento da amostra hidrogenada 3h é semelhante ao do Ti de referência. Nas amostras nitretada e nitretada + hidrogenada verifica-se uma significativa redução na largura e na profundidade das trilhas, porém entre elas não há diferenças observáveis. Nos perfis, também estão indicados o material deslocado nas bordas (“pile-up”), produzido pela deformação mecânica cíclica. O efeito da redução no desgaste também é observado nas imagens de SEM da Figura 5.31. Em ambas as amostras nitretadas, verificou-se pela análise de EDS que houve aumento no sinal do oxigênio em razão da oxidação que ocorre durante os ensaios tribológicos. O EDS

também mostrou a presença de tungstênio entre os detritos na borda da trilha, originado da esfera de carbeto de tungstênio, o que também é um sinal do endurecimento da superfície. No entanto, por EDS não foi possível observar diferenças entre as amostras nitretada e nitretada + hidrogenada.

5.5.6. Discussão sobre a implantação iônica de H e N

O hidrogênio é bem conhecido como um agente que causa fragilidade no Ti (YEN, 1999; BRIANT; WANG; CHOLLOCOOP, 2002; TAL-GUTELMACHER; ELIEZER, 2005; YAN et al., 2006). Normalmente, os estudos sobre o ingresso de H em Ti estão focados em impedir a difusão, e não em promovê-la. No que é de conhecimento deste autor, a única razão pela qual se deseja *forçar* a entrada de hidrogênio em Ti, visando um produto final, é para promover sua bioatividade. Esta linha de trabalho foi baseada nos estudos de XIE et al. (2005), abordados na seção 2.6.2. Estes autores verificaram que o Ti se torna bioativo após a implantação sucessiva por PIII de água e hidrogênio. LIU, ZHAO et al. (2005) também utilizaram a implantação de hidrogênio sobre uma camada de óxidos produzida por spray de plasma em Ti-6Al-4V, obtendo resultados positivos para a bioatividade *in vitro*. De acordo com os resultados de CHEN et al. (2007), outra característica interessante da implantação de H é melhorar a biocompatibilidade sangüínea e a profileração, crescimento e adesão de células sobre filmes de óxido de titânio fabricados por PIII&D.

No entanto, no que diz respeito às propriedades mecânicas, o preço pela bioatividade pode ser a fragilidade da superfície. O hidrogênio é um átomo pequeno e se movimenta facilmente pela rede cristalina dos metais. No entanto, sua solubilidade no α -Ti é baixa (YEN, 1999; YAN et al., 2006; LUO et al., 2006). O hidrogênio em excesso causa a precipitação de fases de hidretos, as quais são responsáveis para que a matriz de Ti se torne frágil. Sob tensões trativas, e em baixas densidades, os hidretos frágeis se rompem e contribuem para a fratura dúctil do metal, atuando como pontos de nucleação de vazios (“voids”); na medida em que a densidade de hidretos aumenta, a fratura do Ti fica mais próxima do comportamento frágil (BRIANT et al., 2002; TAL-GUTELMACHER; ELIEZER, 2005). Por outro lado, estudos de fadiga realizados por CHEN e LI (2004) e CHEN et al. (2004) mostraram que o papel dos hidretos fraturados

é significativo apenas para o Ti com alta concentração de hidrogênio. O aumento da tensão interna devido à presença dos hidretos também é considerado como fator para o aumento da fragilidade (YAN et al., 2006).

Em seu trabalho, XIE et al. (2005) atribuíram a formação de hidroxiapatita, nos ensaios de bioatividade *in vitro*, à presença de radicais hidroxila nas amostras implantadas com água e hidrogênio. Como visto até o momento, a presença de hidroxila é um requisito importante para a bioatividade (capítulo 2). Em nosso estudo, o oxigênio ligado na molécula Ti-OH foi detectado nas superfícies hidrogenadas (Figura 5.23), porém em proporção menor ao oxigênio na molécula de TiO₂, e variando pouco em relação ao Ti de referência (de 34% para 41% na hidrogenada 1h). XIE e colaboradores (2005) e LIU, ZHAO et al. (2005) observaram uma proporção maior de hidroxilas, suplantando as ligações Ti-O. Os autores sugerem que a hidroxila é gerada durante a implantação de hidrogênio, sendo aprisionada nos defeitos da superfície causados pela implantação prévia de espécies iônicas pesadas, oriundas das moléculas de água. A reação do H com o O da superfície é uma reação energeticamente favorável (LIU; ZHAO et al, 2005). Neste trabalho, o hidrogênio foi implantado sobre o Ti nitretado. O tratamento com íons de N exerce função semelhante à da água no estudo de Xie et al. acima citado, o que será justificado adiante nesta seção. Ainda assim, a nucleação de hidroxiapatita nos ensaios *in vitro* não foi observada. Pode ser que o motivo esteja nas particularidades da técnica de PIII. A PIII difere da LEI basicamente pela energia dos íons (o que leva a profundidades maiores de implantação) e pelo controle das doses iônicas. A energia com que o íon de hidrogênio chega à superfície pode ser o diferencial para sua ligação em moléculas de hidroxila. Utilizando-se baixas energias, como no caso da LEI, os efeitos balísticos (deslocamentos atômicos) são preferenciais às ionizações (ZIEGLER et al., 1978). Assim, o hidrogênio não apresenta energia suficiente para provocar efeitos de ionizações e se ligar a um par Ti-O e, no caso de moléculas de TiO₂ (predominantes na superfície, como mostraram os resultados de XPS), para substituir um oxigênio que se encontra em uma ligação covalente.

Ainda que a bioatividade não tenha sido observada até o momento, a LEI pode ser devidamente empregada para o estudo dos efeitos da implantação de H na microestrutura e nas propriedades mecânicas de superfície do Ti. Esses aspectos serão discutidos a seguir.

Hidrogênio em quantidade de 11%at. foi identificado até 50 nm de profundidade (Figura 5.20a) na superfície do Ti de referência. É bem conhecido que a camada inerente de óxidos de Ti atua como uma barreira ao hidrogênio, e também que hidrogênio pode ser armazenado no Ti como solução sólida (POUND, 1991; YEN, 1999; LIU; CHU; DING, 2004; YAN et al., 2006). A camada nativa de óxidos contém hidrogênio na forma de radicais OH e água adsorvida (Figura 5.23a), no entanto sua espessura é muito pequena (2-5 nm) (YEN, 1999; LIU; CHU; DING, 2004). Logo, a quantidade elevada de hidrogênio no Ti de referência pode ser atribuída ao processo de preparação da amostra. Além disso, uma vez que não foram identificados hidretos nessa amostra (Figura 5.21a), este hidrogênio deve estar em sua maioria como solução sólida na matriz.

Os processos de hidrogenação elevaram a quantidade de hidrogênio para 18% e aumentaram um pouco sua profundidade de distribuição (Figura 5.20a). O aumento de hidrogênio promove a formação de hidretos de Ti (Figura 5.21a). Os precipitados de δ -TiH são produzidos mesmo para o menor tempo de tratamento empregado. De acordo com BRIANT, WANG e CHOLLOCOOP (2002) a presença de partículas contendo Fe, presentes no Ti utilizado (Tabela 3.1), podem ser pontos preferenciais para a precipitação dos hidretos. Tais precipitados foram também identificados nas imagens de SEM (Figura 5.28b). No entanto, os hidretos não foram identificados na região mais próxima da superfície pela análise do espectro de XPS do Ti2p, pois a energia de ligação dos compostos TiH_y deve estar em ~454,8 eV (LAMARTINE; HASS, 1980; LISOWSKI et al., 1998). A razão para esta ausência pode ser a oxidação do TiH_y na presença de ar, como proposto por LISOWSKI et al (1998). A suposição de que há também hidrogênio em solução sólida é mostrada na Tabela 5.3 pela determinação do parâmetro de célula unitária do α -Ti. O volume de célula indica que, em torno de 6h de hidrogenação, ocorre uma tendência à saturação entre 0,7% e 0,8%. Uma vez que o hidrogênio tem baixa solubilidade no α -Ti (YEN, 1999; YAN et al., 2006; LUO et al., 2006), a fase δ -TiH passa a precipitar. No entanto, o volume relativo da célula unitária diminui no processo de nitretação, e ainda mais após a hidrogenação.

O bombardeamento de hidrogênio induz alterações na superfície do Ti. Nas amostras hidrogenadas, e da mesma forma na nitretada + hidrogenada, os picos de Ti2p (Figura 5.22) são atribuídos a óxidos de Ti. Após a hidrogenação, estes picos estão em

energias de ligação menores, o que também se verifica no pico do O1s (Figura 5.23). De acordo com informações da literatura (NIST, 2009; BERTÓTI et al., 1995; MAN et al., 2002; BRAIC et al., 2007; TÓTH et al., 2004; LU et al., 2000; SERRO; SARAMAGO, 2003; HONG; KANG, 2006), isto se deve provavelmente a alterações no estado de oxidação do Ti (de Ti^{4+} no TiO_2 para espécies menos oxidadas). Tal efeito indica transferência de cargas do Ti para o H pelo processo de hidrogenação, em concordância com o trabalho de LAMARTINE e HAAS (1980). No entanto, a variação na energia de ligação é mais significativa na amostra hidrogenada 3h do que para as hidrogenadas 1h e 6h, e isto ainda necessita de maiores investigações para seu esclarecimento.

Os estudos sobre a influência do hidrogênio nas propriedades mecânicas de “bulk” do Ti e de ligas de Ti podem ser encontrados na literatura (BRIANT; WANG; CHOLLOCOOP, 2002; TAL-GUTELMACHER; ELIEZER, 2005; CHEN; LI, 2004; CHEN et al., 2004; CHEN, SCHUMACHER et al., 2006). No caso de superfícies, a presença de precipitados influencia suas propriedades mecânicas a partir dos seguintes mecanismos (MEYERS; CHAWLA, 1999): (i) Endurecimento por precipitados: precipitados insolúveis e duros que são incorporados na matriz mole do Ti. (ii) Solução sólida: átomos em solução sólida geram uma atmosfera de Cottrell, a qual bloqueia o movimento das discordâncias. (iii) Tensões residuais na superfície: são induzidas pela produção de defeitos pela implantação iônica.

Nas superfícies hidrogenadas, os valores de dureza e módulo de elasticidade apresentam barras de erro grandes (Figuras 5.25 e 5.26), o que pode ser atribuído a indentações realizadas sobre diferentes grãos, bem como em grãos com diferentes proporções de hidrogênio. Entretanto, verificou-se um aumento significativo na dureza e no módulo de elasticidade devido à implantação de H no titânio nitretado, enquanto que o efeito da implantação de H sobre o titânio não nitretado é desprezível (Tabela 5.4). Determinou-se que o volume de célula unitária do α -Ti aumentou até 0,8% após a hidrogenação (Tabela 5.3). Em princípio o aumento na rede cristalina deveria produzir um aumento nos valores de módulo de elasticidade, pois esta propriedade reflete a natureza das ligações químicas (Anexo I, seção A.2.1), porém isto não foi claramente observado. Por outro lado, observações nas impressões de indentações indicam que existe um processo de “pile-up” em torno das bordas para as amostras hidrogenadas em

3h e 6h. Na imagem da impressão apresentada na Figura 5.26, o “pile-up” é identificado pela extrapolação da área projetada para fora de um triângulo equilátero. A ocorrência de “pile-up” indica aumento na razão entre o módulo de elasticidade e a tensão de escoamento, bem como redução na capacidade do material de acomodar as deformações por geração de discordâncias, levando a um encruamento prévio. Na presença de “pile-up”, os valores de módulo de elasticidade e dureza, quando medidos pelo método de Oliver e Pharr, são superestimados (ver seção A.5.3).

O comportamento tribológico revelado pelos ensaios de nanorisco mostra que a recuperação elástica da superfície hidrogenada é semelhante à superfície não tratada (Figura 5.27 e 5.28). No entanto, a morfologia da trilha se altera de dúctil para frágil (ver Figura A.17), através da presença de ranhuras após a hidrogenação. Além disso, a trajetória e o formato da trilha são modificados. A presença de precipitados δ -TiH é responsável pelas ranhuras, através processo de interação de três corpos durante o movimento da ponta. O ensaio tribológico com movimento recíproco, realizado com cargas altas e uma esfera dura, não evidenciou variações de comportamento entre as amostras hidrogenadas e a de referência. Os perfis de coeficiente de atrito são semelhantes entre si no regime estacionário, ocorrendo apenas uma redução no regime de acomodação (“running-in”) para o Ti hidrogenado. Assim, tais resultados, associados com a redução na capacidade de encruamento observada por indentação instrumentada, indicam que a superfície do α -Ti se fragiliza como consequência da implantação de hidrogênio, porém restrita a regiões próximas à superfície, uma vez que os perfis de H estão limitados a ~ 80 nm.

A distribuição de hidrogênio após o processo de nitretação é diferente do Ti de referência (Figura 5.20a). O processo de nitretação envolve mecanismos complexos e competitivos, que incluem implantação por recuo (transferência de momentum), e, como resultado, a distribuição de hidrogênio é mais profunda em relação ao hidrogênio natural da amostra. Além do hidrogênio que a superfície do Ti (sem tratamento) já apresenta, existem ainda 40 % at. de H_2 na atmosfera nitretante, e este pode também ser incorporado pelo Ti durante o processo. Além disso, a nitretação foi realizada em temperatura de 600 °C, o que favorece a difusão do hidrogênio para dentro do volume, mas mantendo a mesma quantidade na superfície. O hidrogênio das primeiras camadas atômicas (XPS Fig. 5.23) foi incorporado da atmosfera, considerando-se que a

densidade de OH (38% das ligações de O) é praticamente a mesma encontrada para o Ti de referência. O nitrogênio implantado promove a formação de nitretos com duas estequiometrias diferentes, os quais são responsáveis pelo endurecimento e enrijecimento da superfície. A implantação subsequente de H sobre a camada nitretada (amostra nitretada + hidrogenada) promove um aumento adicional no módulo de elasticidade e na dureza, porém as barras de erro são maiores. Como discutido para o caso do Ti apenas hidrogenado, as barras de erro podem estar relacionadas a indentações realizadas em precipitados com diferentes estequiometrias e orientações de grãos.

A hidrogenação sobre a superfície nitretada revelou alterações interessantes nas características físicas e químicas das regiões próximas da superfície. Precipitados de hidretos de Ti não foram observados por SEM na superfície nitretada e depois hidrogenada. Também não foi possível concluir se as fases de Ti-H estão presentes, pois o pico principal do hidreto de Ti está em posição coincidente com um pico de ϵ -Ti₂N. Porém, a micrografia de SEM da Figura 5.29c mostrou poros na superfície os quais foram atribuídos a bolhas de hidrogênio. Outro fator que está associado é a fragilização da superfície, observada nas trilhas do ensaio de nanorisco (Figura 5.29b). A quantidade de hidrogênio na superfície e em regiões mais profundas não se altera significativamente entre as amostras nitretada e nitretada mais hidrogenada (Figura 5.20a). Alguns autores (FERBER; WOLF, 1987; SUGIZAKI; YASUNAGA; SATOH, 1994; NEU et al., 1994; SOLTANI-FARSHI et al., 1998; CHEN, SCHUMACHER et al., 2006) relacionaram o aprisionamento de hidrogênio com a implantação iônica em titânio. Neste caso em estudo, atribui-se a presença de hidrogênio em regiões que são mais profundas do que aquela onde está a máxima concentração de nitrogênio (Figura 5.20) como uma consequência do processo de nitretação em si, e não ao processo de hidrogenação subsequente. O hidrogênio inicialmente difunde através dos defeitos da rede produzidos pelo nitrogênio implantado, e, na medida em que os precipitados de nitretos se formam, os átomos de hidrogênio são impedidos de difundir para dentro do material. A existência de bolhas na superfície corrobora para esta suposição. Assim, os nitretos agem como uma barreira para a difusão de hidrogênio no Ti. O hidrogênio forçado para dentro pelo processo de implantação se acumula na barreira, ficando restrito a pequenas profundidades, coalesce e forma bolhas. Estas bolhas, observadas por SEM (Figura 5.29b) podem estourar durante um processo de degaseificação, como

observado em aços inoxidáveis nitretados e submetidos ao processo de hidrogenação catódica (LEPIENSKI et al., 2006). A presença do hidrogênio implantado, mesmo que restrito a baixas profundidades, pode explicar o aumento nos valores de módulo de elasticidade e dureza (Figuras 5.25 e 5.26), através da geração de novos defeitos de rede e redistribuição de átomos de nitrogênio. No entanto, a superfície se torna frágil, como observado nos ensaios de nanorisco (Figura 5.29b) bem como em torno das impressões de indentação.

Outra importante consequência da hidrogenação sobre a nitretação foi revelada pelos estudos de XPS. Nitretos foram identificados por XRD na amostra nitretada + hidrogenada. A profundidade de análise do XRD, nas condições estudadas, está entre 6 e 18 μm para o Ti (ver seção 3.8) enquanto que o XPS está restrito aos primeiros ~ 15 Ângstrom. Nessa amostra, o hidrogênio se concentra em grande parte até a profundidade de 50 nm (Figura 5.20b). Mas o pico de concentração de nitrogênio (Figura 5.20b) se afasta um pouco para regiões mais profundas, após a hidrogenação. Dentro destas faixas analisadas, é possível inferir que ocorre um processo de desnitretação na região próxima da superfície, em razão da hidrogenação. Os picos de Ti2p (Figura 5.22) e N1s (Figura 5.24) mudam drasticamente da amostra nitretada para a nitretada + hidrogenada, sendo que nesta última os picos adquirem forma muito semelhante aos do Ti de referência e das amostras apenas hidrogenadas. O mesmo efeito se observa no espectro do O1s (Figura 5.23), no qual a contribuição dos compostos Ti-N-O desaparecem após a hidrogenação. O mecanismo da desnitretação é bastante complexo e é provavelmente semelhante ao que ocorre nos materiais com base no Fe (KOENINGER et al., 1995). Pode ocorrer dissociação de ligações Ti-N, produção de N_2 gasoso e/ou amônia pela combinação de N-H, e substituição das ligações Ti-N preferencialmente por ligações Ti-O. Assim, é possível assumir que existe um processo de desnitretação na região mais próxima da superfície do titânio devido à hidrogenação, conforme verificado por XPS e NRA.

No trabalho de XIE et al. (2005) sobre a implantação de água e hidrogênio por PIII, abordado no início desta discussão, a fase TiO_2 foi detectada por XPS e espectroscopia de infra-vermelho. Porém, a profundidade da camada de óxidos não é mencionada. LIU, ZHAO et al. (2005), que implantaram hidrogênio diretamente sobre uma camada de óxidos produzida por spray de plasma em Ti-6Al-4V, sugerem que a hidrogenação da superfície pode ocorrer. De acordo com SOLTANI-FARSHI et al.

(1998), a implantação de oxigênio produz barreiras mais efetivas para o hidrogênio do que as barreiras de nitrogênio, devido à elevada afinidade química do oxigênio com o Ti. Neste trabalho observou-se que o H implantado fica restrito a baixas profundidades, e seus efeitos no módulo de elasticidade e na dureza não são relevantes para penetrações maiores que 200 nm. Sabe-se que os precipitados de nitretos e óxidos apresentam propriedades físicas e químicas diferentes. Porém, no caso das superfícies oxidadas dos trabalhos de Xie et al. e Liu, Zhao et al., o papel do hidrogênio deve ser semelhante ao observado para o Ti nitretado, ou seja, com o mesmo efeito de barreira. A difusão do H para regiões mais profundas fica limitada pela barreira de óxidos, o que enfatiza o comportamento frágil da superfície sob carregamentos normal e tangencial. Esta fragilização da superfície afeta a transferência de cargas entre superfícies em contato.

Com estes resultados, pode-se inferir os efeitos que a implantação de hidrogênio teria sobre a superfície *oxidada* por LEI, produzida neste trabalho (seção 5.4). Em razão da elevada afinidade do Ti com o O (LÜTJERING; WILLIAMS, 2007), a produção de precipitados de óxidos é certamente maior na superfície oxidada do que de nitretos na nitretada. É possível que exista uma camada efetiva de óxidos de até alguns micrometros (pois os picos de Ti estão presentes no difratograma de raios-X, Figura 5.16a). O efeito de barreira seria mais pronunciado do que o verificado para a nitretação, o que, provavelmente, tornaria a fragilidade da camada (verificada nos resultados de dureza e tribologia, Fig. 5.18-19) mais intensa. No que diz respeito à bioatividade do Ti oxidado e posteriormente hidrogenado, a resposta seria possivelmente semelhante ao caso do Ti nitretado e hidrogenado. A formação de radicais hidroxila seria insuficiente para se induzir a bioatividade, devido à baixa energia dos íons de hidrogênio no processo de LEI (ZIEGLER et al., 1978), e à presença de ligações estáveis de TiO_2 , Ti_2O_3 e TiO na superfície (LÜTJERING; WILLIAMS, 2007).

5.6. IMPLANTAÇÃO IÔNICA DE ARGÔNIO E ÁGUA

Na seção anterior, investigou-se os efeitos da nitretação sobre a biotividade do titânio, e as propriedades físicas e químicas desta superfície quando submetida à hidrogenação. A implantação prévia de nitrogênio produz uma barreira para a difusão do hidrogênio, e, mais ainda, ocorre uma supressão da camada nitretada nas regiões próximas da superfície. Estes efeitos foram revelados graças a um estudo que visava aumentar a concentração de radicais OH na superfície, concomitantemente com o aumento da resistência tribo-mecânica ao Ti destinado à aplicação biomédica.

Na presente seção, retomamos a proposta de XIE e colaboradores (2005) para o uso da implantação de hidrogênio na produção de superfícies bioativas de Ti. Novamente, contrapomos a técnica de PIII utilizada Xie et al., que fornece aos íons energias da ordem de alguns keV, com a LEI, que emprega energias menores que 1 keV. O ponto da proposta de Xie et al. que vamos investigar é a utilização de íons pesados (no caso deles, plasma de água) para geração de defeitos na superfície, os quais seriam sítios de aprisionamento para o hidrogênio posteriormente implantado.

Neste trabalho, escolhemos como íons “pesados” o argônio e espécies oriundas do plasma de água, conforme descrito na seção 3.2. De acordo com XIE et al. (2005), no plasma de água as espécies ionizadas são H_2O^+ , HO^+ e O^+ , sendo que a energia líquida do átomo de oxigênio em cada uma dessas espécies é bastante similar. É importante ressaltar que, no presente trabalho, a água foi bombeada para a câmara do implantador por dois diferentes gases: (i) argônio; (ii) mistura nitretante (60% N_2 40% H_2), e estes íons também estão presentes no plasma produzido. Como se tratam de diversos tratamentos, aqui a nomenclatura da Tabela 3.2 será adotada:

arg	→	Argônio
arg + hid	→	Argônio + hidrogenação
aguaAr	→	Água bombeada por argônio
aguaAr + hid	→	Água bombeada por argônio + hidrogenação
aguaN	→	Água bombeada por 60% N_2 40% H_2
aguaN + hid	→	Água bombeada por 60% N_2 40% H_2 + hidrogenação

5.6.1. Características estruturais, morfologia e bioatividade

Logo que as amostras são retiradas da câmara de implantação, observa-se que aquelas tratadas com argônio são bastante similares ao Ti de referência; porém, as amostras tratadas em plasma de água tornam-se azuis. Esta mudança de coloração é indicativa da oxidação da superfície, porém, diferentemente das amostras submetidas à oxidação em 100% de O₂, sua superfície ainda conserva o espelhamento típico do polimento, sem alterações nítidas na textura.

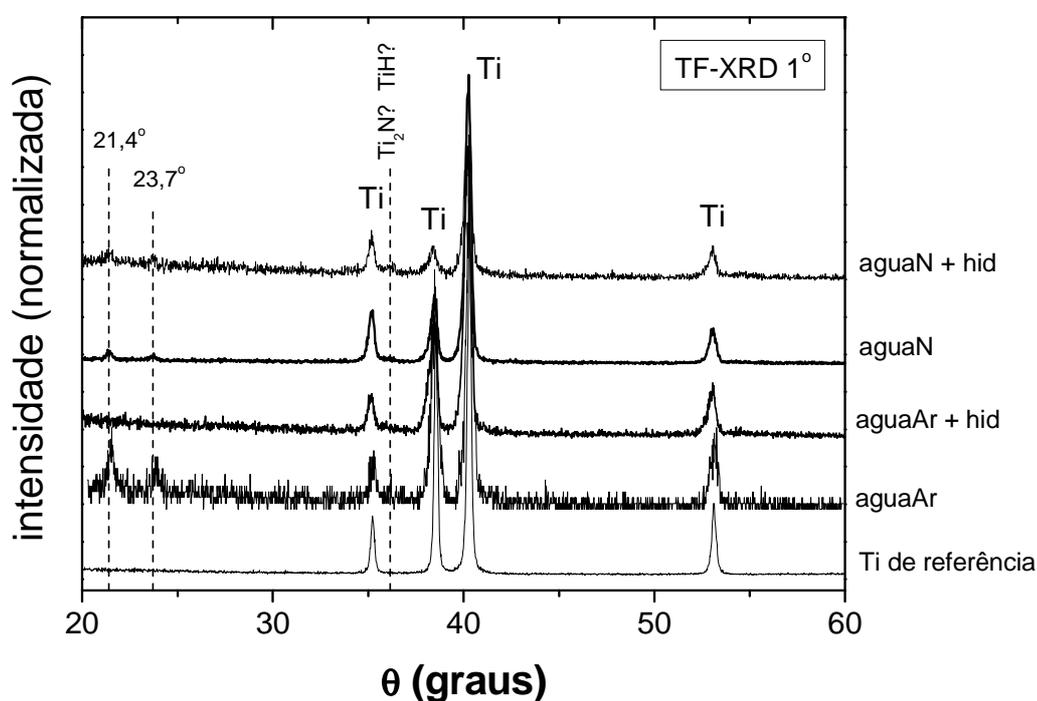


Figura 5.32. Difratogramas de TF-XRD com ângulo rasante de 1° para Ti de referência e submetido à LEI de água bombeada com argônio (aguaAr), aguaAr com posterior hidrogenação (aguaAr + hid), água bombeada com atmosfera nitretante (aguaN) e aguaN com posterior hidrogenação (aguaN + hid).

As alterações na microestrutura das superfícies foram analisadas por TF-XRD com ângulo rasante de 1°, de modo a se restringir a análise a uma pequena profundidade. As amostras submetidas ao plasma de argônio apresentam os mesmos picos que o Ti de referência, porém um pouco mais largos em razão das microdeformações causadas pelo bombardeamento iônico (emissão de discordâncias,

vacâncias e interstícios). Após a hidrogenação, o difratograma não apresentou alterações significativas.

Os resultados de TF-XRD para as amostras submetidas ao plasma de água (nos dois arranjos empregados) são apresentados na Figura 5.32. Os picos característicos do Ti estão presentes em todos os tratamentos. A amostra *aguaAr* também apresenta dois outros picos situados em 21,4° e 23,7°. Tais picos também estão presentes, em menor intensidade relativa, nas amostras *aguaN* e *aguaN + hid*. Após uma análise criteriosa da base de dados do JCPDS (JCPDS, 1995), verificou-se que estes picos não estão indexados em nenhuma das fases possíveis para este material e para os tratamentos utilizados. Os picos não podem ser atribuídos ao Ti, TiN, Ti₂N, fases de óxidos de Ti incluindo anatásio e rutilio, ou compostos Ti-O-H. Picos em posições semelhantes também são reportadas por MERCADO e JARDINE (1994; 1995) e MORITZ et al. (2005). Logo, os picos em 21,4° e 23,7° podem corresponder a algum tipo de óxido fora do equilíbrio e não identificado na base JCPDS. Na amostra *aguaN + hid* há um pico adicional de baixa intensidade, porém evidente, em 36,2°. Um pico de difração para esta posição angular pode corresponder tanto à fase TiH (devido à hidrogenação desta amostra) quanto à fase Ti₂N (pela presença do gás nitretante). Como já visto na seção 5.5.2, para o TiH, $\theta = 35,965^\circ$ (PDF n. 44-1217) e, para o Ti₂N, $\theta = 36,296^\circ$ (PDF n. 17-0386) (JCPDS, 1995). Uma vez que este pico não foi identificado nas amostras *aguaN* e *aguaAr + hid*, optou-se por apenas indicar os compostos aos quais ele provavelmente representa.

A Figura 5.33 mostra micrografias de SEM de regiões típicas das superfícies do Ti de referência e do Ti tratado com argônio, água (bombeada por Ar) e água (bombeada por atmosfera nitretante). Em quaisquer dos tratamentos, observa-se, em várias regiões pela superfície, estruturas que lembram crateras com material acumulado irregularmente em suas bordas. As estruturas são maiores nas amostras submetidas a ambos os plasmas de água do que na amostra tratada com argônio. Nos detalhes da Figura 5.33b, mostra-se, para uma mesma região com crateras, uma micrografia obtida com elétrons secundários (SEI) e outra com elétrons retro-espalhados (BES – “backscattered electrons shadow”, combinando informações de topografia e composição). Qualitativamente, a uniformidade nas tonalidades de cor da imagem BES indica que o material que compõe as estruturas tem a mesma natureza que da superfície

circundante. Após a hidrogenação destas amostras, não se observaram outras alterações nas superfícies. Sabe-se que a implantação de gases em metais leva à formação de bolhas gasosas que, geralmente, aparecem na forma de “blisters” (bolhas estouradas na superfície) (FOERSTER et al., 2001; LEPIENSKI et al., 2006; GAVARINI et al., 2007). Entretanto, a ausência de padrão geométrico das crateras mostradas na Figura 5.33 requer uma investigação posterior mais detalhada.

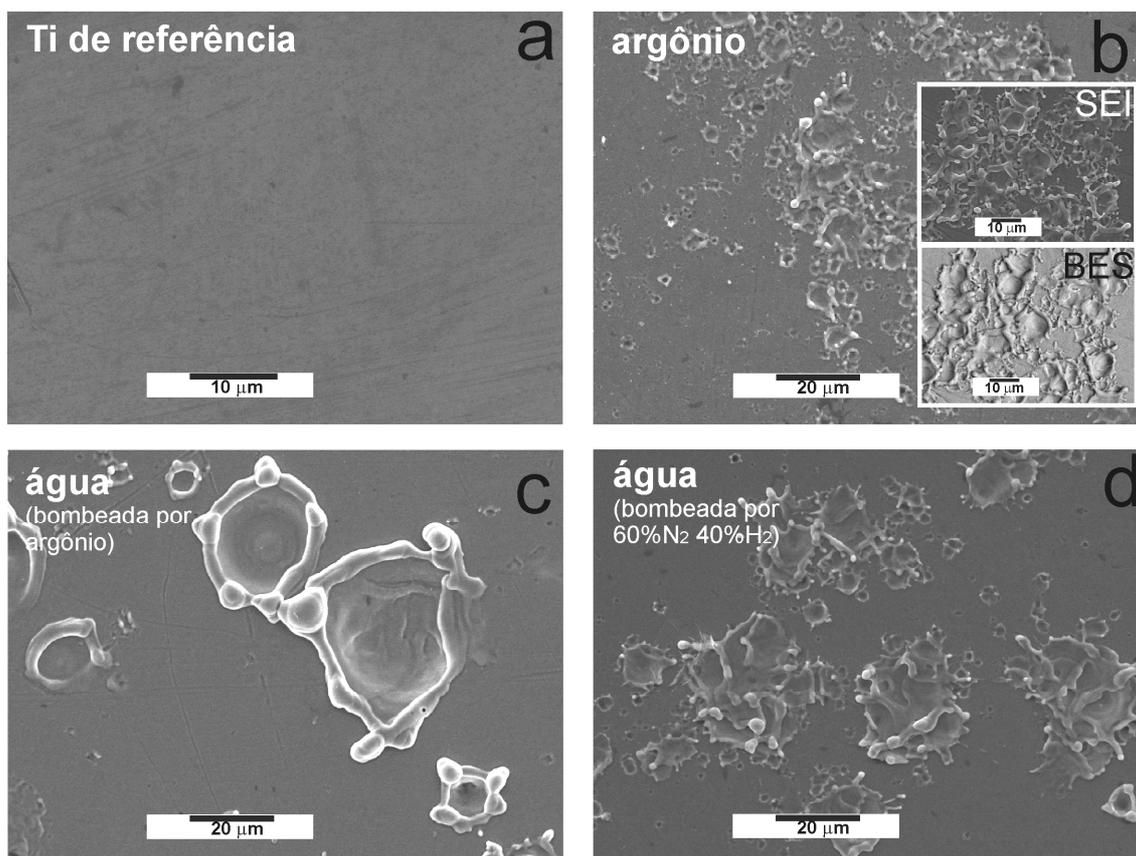


Figura 5.33. Micrografias de SEM para (a) Ti de referência e para o Ti submetido à LEI de (b) argônio, (c) água bombeada por argônio e (d) água bombeada por atmosfera nitretante. Em (b), os detalhes são magnificações de uma mesma região obtidos com elétrons secundários (SEI) e elétrons retro-espalhados (BES).

As amostras foram submetidas aos ensaios de bioatividade em SBF durante 14 e 28 dias. Por análise de SEM, EDS e TF-XRD, não foi possível se identificar nucleação de hidroxiapatita ou quaisquer alterações na superfície após os ensaios em SBF.

5.6.2. Propriedades mecânicas e tribológicas

O perfil de módulo de elasticidade do Ti não apresentou variações, dentro das barras de erro, após o tratamento com plasma de argônio; no perfil de dureza houve uma elevação dos valores de ~20% até 90 nm, no entanto as barras de erro também se tornaram maiores, possivelmente em razão do encruamento da superfície pelo processo balístico dos átomos de Ar. Após a hidrogenação não foi possível observar outras diferenças nos perfis. A Figura 5.34 apresenta os perfis de módulo de elasticidade e dureza para as amostras submetidas ao plasma de água, nos dois arranjos estudados. No módulo de elasticidade não há diferenças estatísticas entre os diferentes tratamentos. Porém, entre estes e o Ti de referência, o módulo de elasticidade aumenta de 122 GPa para 135 GPa na região próxima da superfície, alcançando os valores do substrato em 120 nm de profundidade. Da mesma forma, os perfis de dureza são estatisticamente iguais entre os diferentes tratamentos. Na região próxima da superfície, verifica-se um aumento de duas vezes destes em relação ao substrato (2,8 GPa para 5,7 GPa). Os perfis de dureza decrescem continuamente até atingir o valor do substrato em ~800 nm.

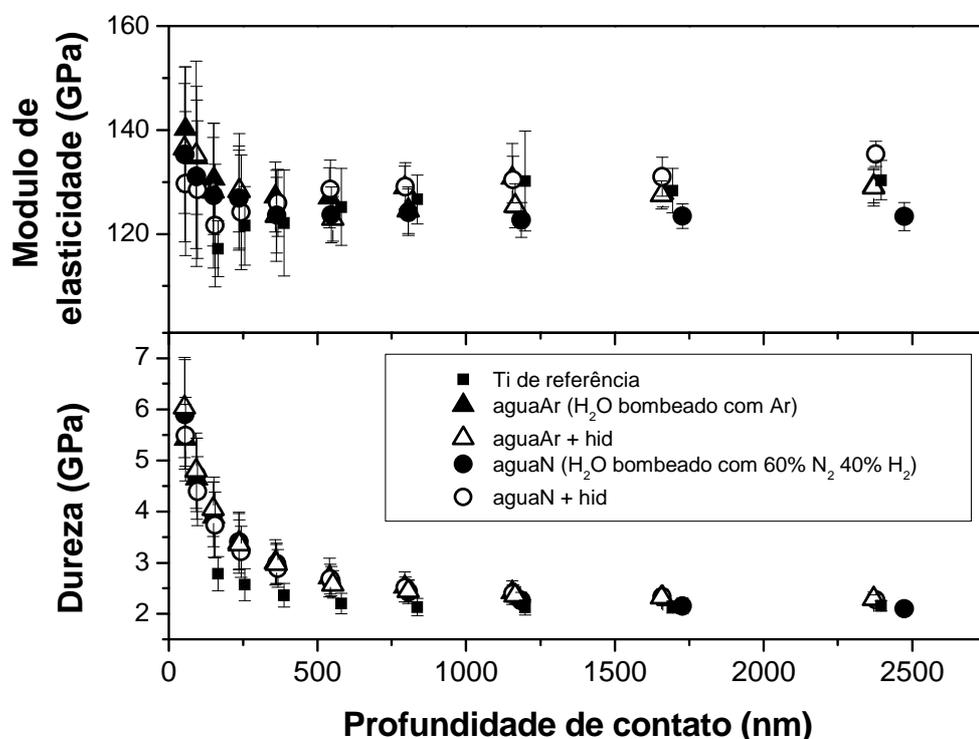


Figura 5.34. Perfis de módulo de elasticidade e dureza para o Ti de referência e para amostras submetidas à LEI de água.

A Figura 5.35 mostra perfis obtidos dos ensaios de nanorisco sobre as amostras *aguaAr*, *aguaAr + hid* e *aguaN*. Apresenta-se também o perfil do Ti de referência. A profundidade do risco produzida com a carga máxima não varia significativamente entre o Ti de referência e os diferentes tratamentos. Após o risco, a recuperação elástica nas superfícies do Ti e da amostra *arg* é de 20%; nas amostras tratadas com plasma de água, sob as mesmas condições de ensaio, a recuperação elástica é de aproximadamente 50%. Na Figura 5.35b, após a implantação de hidrogênio na amostra *aguaAr*, a profundidade do risco atingida pela carga máxima aumenta em 40%, mas não há diferenças entre a recuperação elástica das superfícies. Entre os dois tipos de tratamentos com água, Figura 5.35c, o perfil é mais profundo no caso em que a água foi bombeada para a câmara pela atmosfera nitretante (amostra *aguaN*). No caso dos tratamentos utilizando plasma de água, observa-se que produz sulcos mais profundos na situação onde a atmosfera nitretante foi utilizada para bombear a água para a câmara.

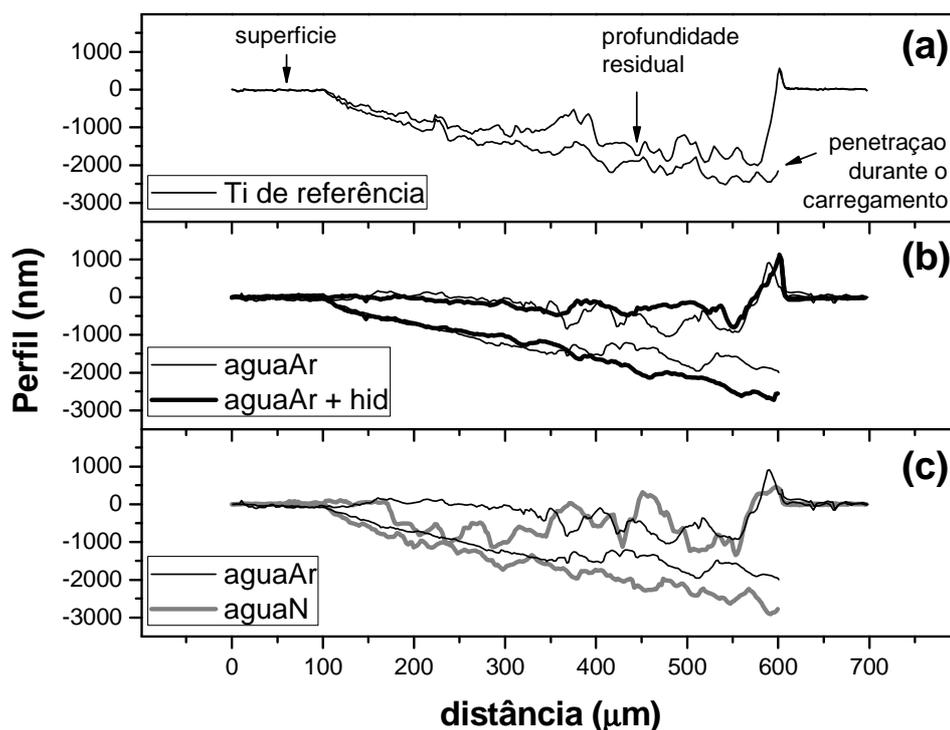


Figura 5.35. Perfis de penetração de ensaios de nanorisco: (a) Ti de referência; (b) amostra submetida à LEI de água bombeada por argônio, antes (*aguaAr*) e após (*aguaAr + hid*) a hidrogenação; (c) amostra *aguaAr* e amostra submetida à LEI de água bombeada por atmosfera nitretante (*aguaN*).

5.6.3. Discussão sobre a implantação iônica de Ar e H₂O

Sabe-se que o argônio é um gás inerte e, assim, não é reativo com o Ti. Sua massa molecular é 2,8 vezes maior que a do átomo de N e 40 vezes maior que do H. Por essas características, o plasma de argônio de baixas energias é correntemente empregado em biomateriais para fins de esterilização, removendo camadas nativas, óxidos e impurezas orgânicas (SERRO; SARAMAGO, 2003; LIU; CHU; DING, 2004). PARK et al. (2000) também afirmam que o plasma de argônio pode aumentar a molhabilidade do implante, uma vez que sua energia superficial é alterada. Neste trabalho, a premissa para o uso do plasma de argônio foi seu potencial para geração de defeitos na superfície, os quais, de acordo com XIE et al. (2005), seriam pontos de aprisionamento para o hidrogênio posteriormente implantado, favorecendo o aumento da densidade de radicais hidroxila.

De acordo com os resultados para dureza, o processo balístico do argônio sobre o Ti parece de fato induzir micro-defeitos na região próxima da superfície, provavelmente através de emissão de discordâncias e geração de pares de Frenkel, (vacâncias/interstícios) por deslocamentos atômicos. Verificou-se um aumento de 20% na dureza até 90 nm de profundidade, sem que o módulo de elasticidade fosse afetado significativamente. Além disso, também existe um processo de formação de bolhas de Ar pela difusão atômica no Ti, que estouram a partir de certa concentração, produzindo as crateras mostradas na Figura 5.33b. Este processo também gera tensões expansivas que contribuem para o endurecimento. No entanto, mesmo existindo a geração de defeitos, e após a hidrogenação, a nucleação de hidroxiapatita no Ti submetido ao plasma de argônio não foi observada. Conforme já discutido na seção 5.5.6, a razão pode estar nas baixas energias da hidrogenação por LEI (ZIEGLER et al., 1978), insuficientes para se produzir radicais hidroxila no Ti. Fases de hidretos não foram observadas por TF-XRD, o que pode estar relacionado à oxidação das fases TiH_y na superfície (LISOWSKI et al, 1998).

Os defeitos estruturais na superfície também podem ser gerados através do bombardeamento de espécies iônicas do plasma de água. As moléculas de água entram na câmara de implantação, misturadas às moléculas do gás utilizado para o seu

transporte (Figura 3.2). Podem-se sugerir três fatores que contribuem para a transferência da água do frasco de Kitasato para a câmara:

(i) Na temperatura ambiente, as moléculas possuem energia cinética suficiente para exceder o trabalho de coesão aplicado pela tensão superficial do líquido, porém, a taxa de evaporação é baixa porque há reincorporação de moléculas na superfície (RUSSELL, 2005). O frasco de Kitasato está conectado ao sistema de vácuo, de modo que a pressão logo acima da superfície do líquido está menor que sua pressão de vapor, elevando a razão entre moléculas desprendidas e reincorporadas.

(ii) A agitação das bolhas do gás no líquido acelera a evaporação, possivelmente por transmitir energia cinética às moléculas de água, gerar regiões com menor tensão superficial e/ou carregar gotículas para fora do líquido.

(iii) Uma vez na superfície do líquido, as moléculas de água seguem o fluxo do gás bombeado em direção à câmara. A quantidade de água no fluxo gasoso não é conhecida, porém o gás usado como meio de transporte é certamente predominante.

Na presença do campo elétrico, as moléculas de água se tornam espécies ionizadas, tais como H_2O^+ , HO^+ e O^+ (XIE et al., 2005). As fases de TiO_2 rutilio e anatásio não foram identificadas por TF-XRD, Figura 5.32, porém as duas reflexões adicionais nessas amostras podem ser atribuídas à oxidação da superfície por essas espécies. Além disso, há outros indicativos de que existem espécies oxidantes da água no plasma: conforme mencionado na seção 3.2, a coloração do plasma produzido é mais intensa do que o plasma de argônio ou de 60% N_2 40% H_2 isolados; a coloração das amostras se altera, tornando-as azuladas, diferentemente de tratamentos típicos com argônio ou de nitretação.

Concomitante à oxidação, as espécies ionizadas agem juntamente com o argônio no processo balístico contra superfície do Ti. É possível que o processo de acumulação e rebentação de bolhas seja intensificado, como sugerem as imagens da Figura 5.33. Neste caso, porém, e diferentemente da implantação de argônio, houve um aumento de 10% no módulo de elasticidade (Figura 5.34), o que é consequência das fases de óxidos produzidas na superfície (MEYERS; CHAWLA, 1999). A formação de óxidos é mais significativa para a modificação da superfície do que o processo balístico. O filme de óxidos é fino, de poucas dezenas de nm, pois os valores do substrato são atingidos na

profundidade de 120 nm (ver as considerações a respeito da influência do substrato nas propriedades mecânicas, seção 4.2). Mesmo sendo fino, este filme contribui para o aumento na resistência ao risco da superfície (Figura 5.35). A presença dos óxidos aumentou a dureza da região próxima da superfície em 100% (Figura 5.34), contra 20% para o plasma de argônio. Utilizando-se a atmosfera reativa de 60% N₂ 40% H₂, é possível que também ocorra formação de precipitados de nitretos (Figura 5.32); no entanto, o Ti reage preferencialmente com o oxigênio do que com o nitrogênio (LÜTJERING; WILLIAMS, 2007), de modo que o papel da atmosfera nitretante é reduzido neste caso. Em consequência, não há diferenças estatísticas para as propriedades mecânicas (Figura 5.34) e resistência ao risco (Figura 5.35c) entre os dois arranjos, seja utilizando gás argônio para bombear a água para a câmara, seja com a atmosfera nitretante.

Nas amostras tratadas com plasma de água e subsequente hidrogenação não foram identificadas fases de hidretos. Conforme já sugerido no final da seção 5.5.6, óxidos de Ti oferecem aos átomos de hidrogênio um efeito de barreira mais intenso do que uma superfície nitretada. A resistência ao risco (Figura 5.35b) é reduzida por fragilização, do mesmo modo como ocorre para o Ti nitretado e hidrogenado (Figura 5.29). Este fato, combinado à baixa energia da hidrogenação por LEI, também não produziu condições favoráveis para se melhorar a bioatividade do Ti.

5.7. IMPLANTAÇÃO IÔNICA (O, N, H) E TRATAMENTO ALCALINO

Os resultados das seções anteriores indicam que o tratamento alcalino apresenta elevada bioatividade *in vitro*, porém a qualidade tribológica do revestimento é muito baixa. A implantação iônica, por sua vez, produz estequiometrias diversas na superfície e pode, no caso da nitretação, elevar sua resistência mecânica e tribológica. Porém, não se observou bioatividade nessas amostras, nos períodos avaliados. As condições do substrato são determinantes para as propriedades do filme, como adesão e resistência ao risco (FU et al., 2000; LEPIENSKI; FOERSTER, 2003; FISCHER-CRIPPS, 2004). Assim, nesta seção, investiga-se a produção de filmes de titanato de sódio, por tratamento alcalino e térmico, sobre o Ti previamente implantado com oxigênio (amostra oxi), hidrogênio (hid3) e nitrogênio (nit). As condições da LEI são apresentadas na Tabela 3.2, e do tratamento alcalino e térmico na seção 3.3.

5.7.1. Características estruturais, morfologia e bioatividade

Na Figura 5.36 são apresentados os difratogramas de TF-XRD (ângulo rasante = 1°) para as amostras submetidas a hidrogenação por 3h e nitretação, com posterior AHT. O Ti de referência submetido à AHT (Figura 5.2a) é mostrado para fins comparativos. Diferente do observado na Figura 5.21a, não há reflexões devidas ao δ -TiH na amostra hidrogenada por 3h, o que pode ser um indicativo de que os hidretos de Ti se encontram além da profundidade máxima de alcance do feixe a 1° . Na amostra nitretada aparecem as fases de nitretos, previamente identificadas na Figura 5.21b, porém com intensidades maiores devido a baixa penetração do feixe. Em adição, foi possível identificar um pico em $36,7^\circ$, que pode ser atribuído à expansão da rede do Ti por nitrogênio em solução sólida na matriz α -Ti. Na literatura, esse pico é atribuído à fase subestequiométrica α -TiN_{0,30}. Este é o pico mais intenso para o α -TiN_{0,30} (JCPDS, 1995). Todavia, não há certeza sobre a real estequiometria do α -Ti expandido pela presença de N. Ambas as amostras apresentam a reflexão devida ao titanato de sódio, porém em menor intensidade que o Ti-AHT. Na amostra oxidada, o difratograma apresentou os mesmos picos já identificados na Figura 5.16a, mas sem indicativos da presença de titanato de sódio.

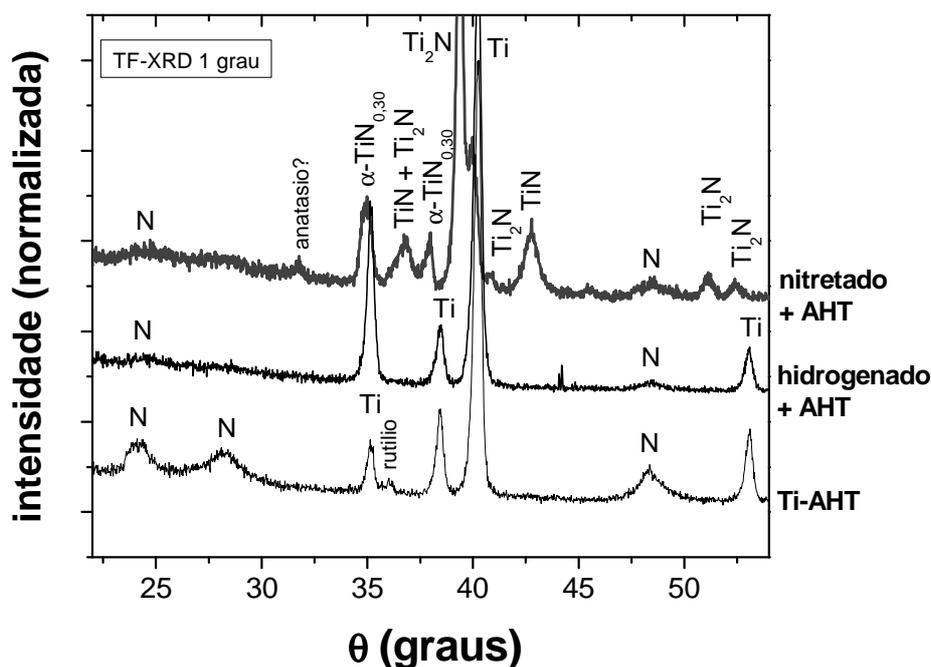


Figura 5.36. Difratogramas de TF-XRD com ângulo rasante de 1° para Ti submetido a LEI e subsequente tratamento alcalino e térmico (AHT). O Ti de referência submetido a AHT é mostrado para comparação. N = titanato de sódio.

Micrografias obtidas por SEM das superfícies são apresentadas na Figura 5.37, juntamente com o Ti de referência submetido ao AHT (Ti-AHT). As imagens também apresentam, com exceção da oxidada, impressões de indentação com ponta Berkovich produzidas com carga de 300 mN. Observa-se a formação da estrutura microporosa típica do tratamento alcalino e térmico sobre o Ti hidrogenado e o nitretado, porém a amostra oxidada apresenta o mesmo aspecto de antes do AHT (Figura 5.16b), ou seja, sem a presença do filme de titanato de sódio. O tamanho dos poros na amostra hidrogenada é menor que no Ti-AHT, reduzindo ainda mais na nitretada. A área projetada da impressão na superfície hidrogenada é semelhante ao da amostra de referência, Ti-AHT, e a impressão da nitretada corresponde a apenas 40% da referência, devido ao endurecimento da superfície pela presença dos nitretos (Figura 5.26). É interessante observar que o interior da impressão da Ti-AHT parece conter filme amorfizado, diferente das outras situações. Por outro lado, na hidrogenada observa-se pontos brancos na borda da impressão, até uma certa profundidade, o que pode estar relacionado a fragmentos do titanato de sódio misturados a material do substrato que forma o “pile-up” em torno da indentação (ver seção 5.5.4, micrografia da Figura 5.26 e

discussão na seção 5.5.6). A natureza dessas partículas não pode ser atribuída aos hidretos, pois estes são visualizados apenas usando o sinal de elétrons retro-espalhados do SEM (Figura 5.28b).

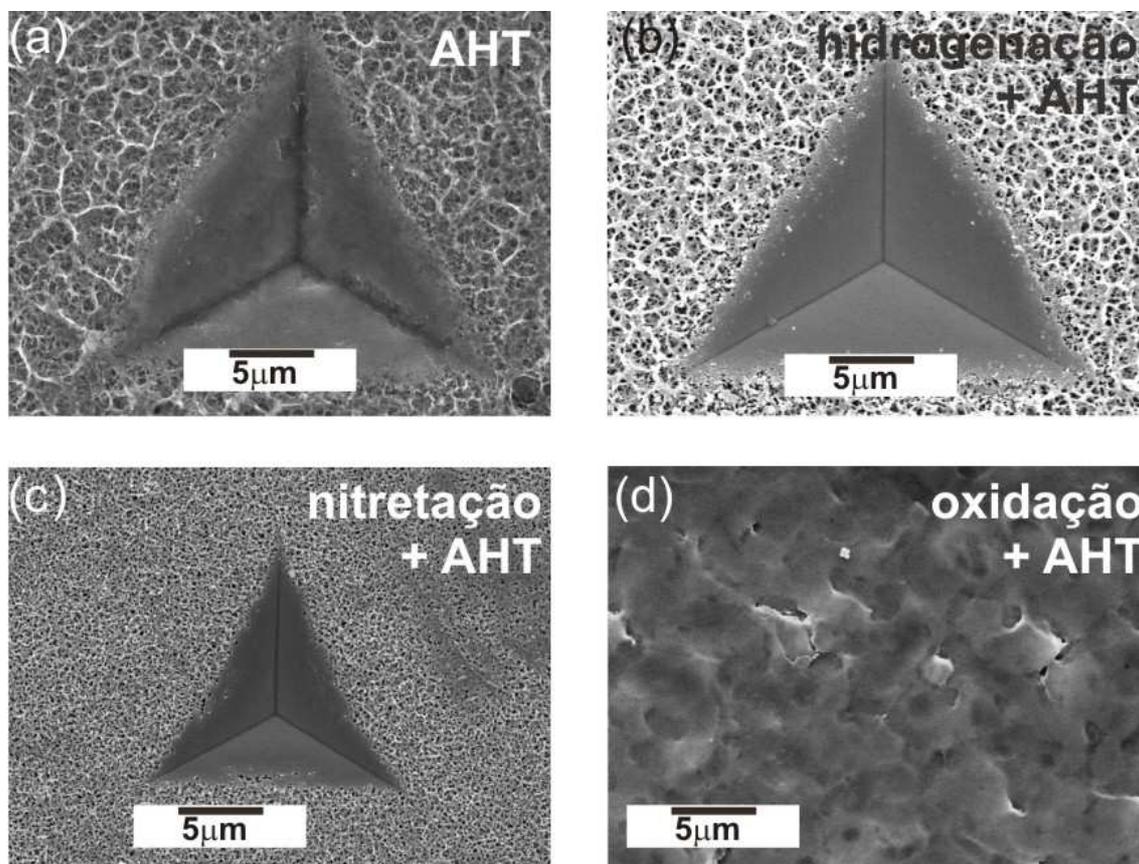


Figura 5.37. Micrografias de SEM da superfície do Ti submetido a LEI e subsequente tratamento alcalino e térmico (AHT). O Ti de referência submetido a AHT é mostrado para comparação. As impressões correspondem a indentações com ponta Berkovich sob 300 mN.

Após a imersão em SBF por 14, 19, 28 e 30 dias, nas amostras hidrogenadas e nitretadas, observa-se a formação de núcleos de fosfato de cálcio entremeados à estrutura porosa do titanato de sódio (Figura 5.38), conforme verificado por SEM/EDS. Através de inspeção visual, concluiu-se que a densidade e distribuição dos núcleos nas superfícies não variaram significativamente entre os diferentes períodos em SBF. No Ti nitretado, núcleos maiores foram identificados na região da borda (Figura 5.38c) e menores no centro (Figura 5.38b); da mesma forma, o tamanho dos poros do titanato de sódio é maior nas bordas da amostra. A Figura 5.38d apresenta espectros de EDS para duas regiões distintas sobre a amostra nitretada, uma sobre os núcleos e outra sobre a estrutura porosa, indicando que os núcleos apresentam Ca e P na composição. Não foi possível identificar nucleações, de nenhuma natureza, na amostra oxidada. As reflexões

devidas a hidroxiapatita não foram detectadas por TF-XRD. No entanto, a razão Ca/P (calculada através dos resultados de EDS) para os núcleos foi de $1,45 \pm 0,26$. Segundo TAKADAMA et al. (2001a), a razão Ca/P $\sim 1,40$ corresponde ao fosfato de cálcio amorfo.

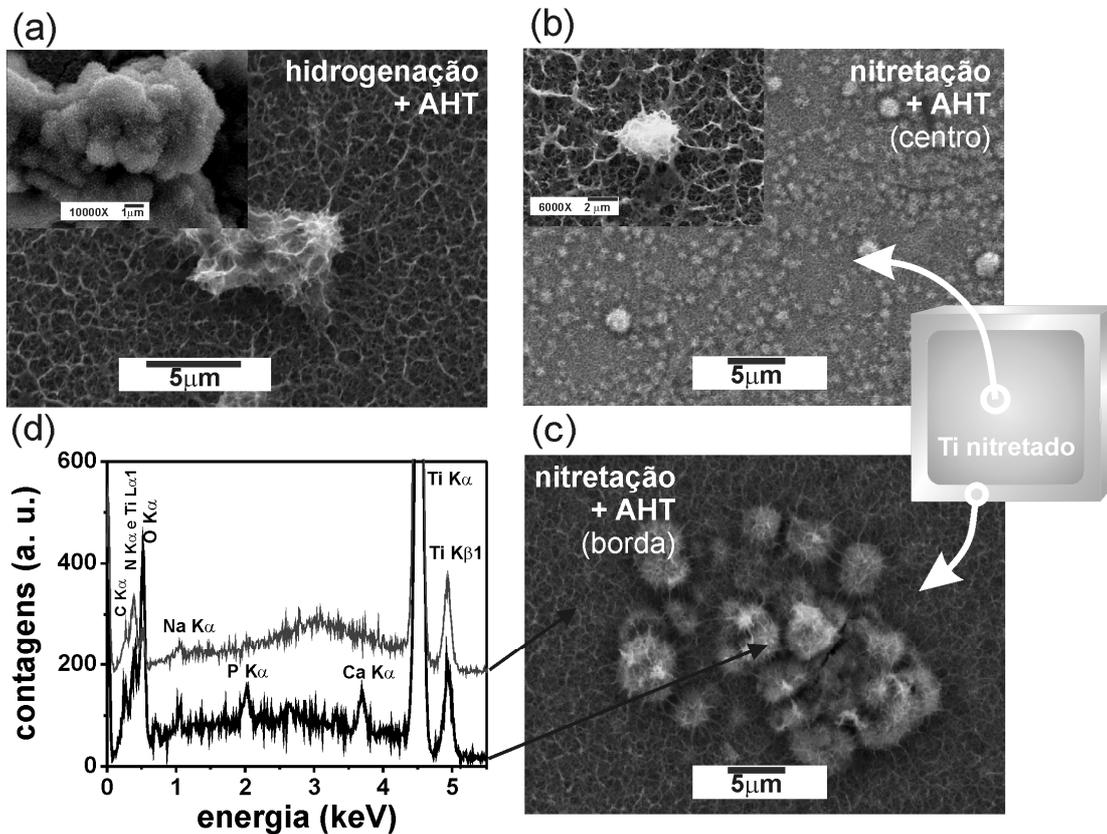


Figura 5.38. Micrografias de SEM da superfície do Ti submetido à LEI e subsequente tratamento alcalino e térmico (AHT), após 19 dias em SBF: (a)hidrogenação + AHT; (b) e (c) nitretação + AHT, correspondendo ao centro e à borda da amostra, conforme indicado. (d) Espectros de EDS para as regiões indicadas em (c) (ilustração: Sandra Nadal).

5.7.2. Propriedades mecânicas e tribológicas

A espessura dos filmes foi determinada por indentação instrumentada, conforme explanado na seção 5.2.2 (Figura 5.4). Os valores constam na tabela 5.5, onde podem ser comparados com o Ti de referência submetido à AHT (Ti-AHT). Observa-se a redução na espessura para a hidrogenada e a nitretada, e sua ausência sobre a amostra oxidada.

Tabela 5.5. Espessura e carga crítica de resistência ao risco da camada de titanato de sódio produzida sobre Ti submetido a LEI e posterior AHT.

Amostra	Espessura da camada (nm)	Carga crítica de resistência ao risco (mN)
Ti-AHT	1029 ± 76	5,5 ± 0,3
Hydrogenada 3h + AHT	557 ± 70	2,7 ± 0,5
Nitretada + AHT	202 ± 37	0,6 ± 0,1
Oxidada + AHT	Não identificada	-

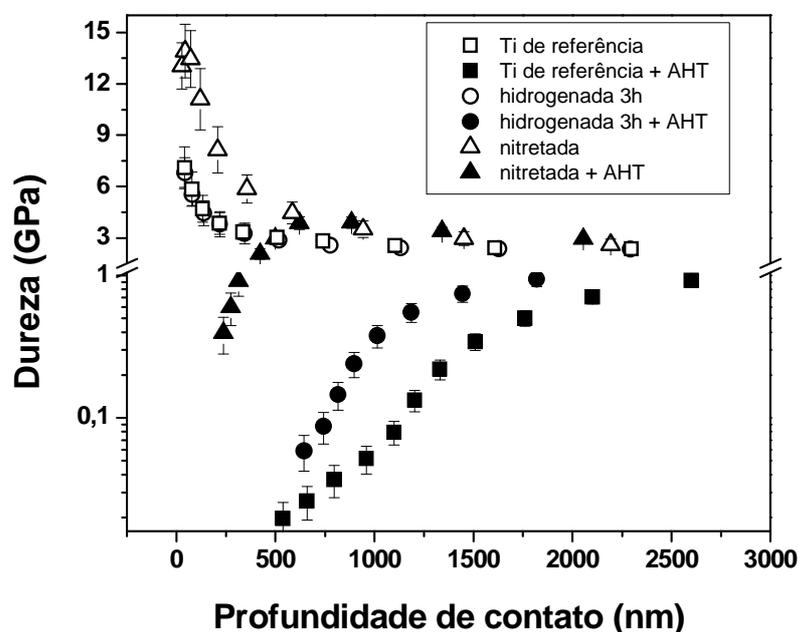


Figura 5.39. Perfis de dureza para o Ti de referência e Ti submetido à hidrogenação e nitretação por LEI, antes e após o tratamento alcalino e térmico (AHT).

Os perfis do módulo de elasticidade para o Ti-AHT foram apresentados na Figura 5.5. O módulo de elasticidade é uma propriedade muito sensível à presença do substrato (seção 4.2), e, dada a redução na espessura dos filmes e sua baixa rigidez, os primeiros pontos obtidos por indentação instrumentada, utilizando cargas de 0,14 mN, já se encontram muito próximos da interface filme-substrato. Assim, para fins comparativos do comportamento mecânico, são apresentados apenas os perfis de dureza na Figura 5.39. As curvas dos compostos filme + substrato podem ser comparadas com seus respectivos substratos, também mostrados na Figura 5.39. Os perfis para as

superfícies hidrogenada 3h e nitretada são condizentes com a redução na espessura dos filmes, o que se verifica pela maior influência do substrato nas curvas (TSUI; PHARR, 1999; SAHA; NIX, 2002). Na superfície apenas nitretada, a dureza é significativamente maior que o Ti de referência (~ 15 GPa) até 200 nm de profundidade; com a presença do filme de titanato de sódio, a dureza determinada para o conjunto foi de 0,4 GPa, crescendo rapidamente até 500 nm onde os dois perfis passam a coincidir.

A Figura 5.40 mostra micrografias de SEM para as trilhas de nanorisco produzidas com cargas de 50 μ N (imagens da primeira coluna) e com carga em rampa até 10 mN (segunda coluna) na região central de 5 mN, em comparação com a amostra Ti-AHT e com o Ti de referência, já apresentados na Figura 5.7. Como visto, o risco de 50 μ N no Ti de referência é estreito e raso, e na amostra Ti-AHT esta carga danifica o filme de titanato de sódio, mas ainda conserva vestígios de sua morfologia original. Nas amostras hidrogenada 3h e nitretada não é possível identificar visualmente o filme no interior da trilha. O Ti hidrogenado apresenta os fragmentos claros também observados na Figura 5.37b. A largura da trilha reduz do Ti-AHT (6 μ m) para a hidrogenada (4 μ m), e desta para a nitretada (1,5 μ m). Com carga de 5 mN, o substrato de Ti é visível no interior das trilhas das amostras hidrogenada e nitretada. A carga crítica de resistência ao risco foi determinada através de uma análise minuciosa por SEM em toda a extensão da trilha, com auxílio do EDS, buscando-se a carga sob a qual o substrato de Ti é exposto. Os valores constam na Tabela 5.5.

5.7.3. Discussão sobre implantação iônica (O, N, H) e tratamento alcalino

Superfícies de titânio submetidas à oxidação, hidrogenação, nitretação ou nitretação seguida de hidrogenação não apresentaram bioatividade *in vitro*, nos períodos avaliados, conforme discutido nas seções anteriores. Através dos tratamentos com hidrogênio, verificou-se um aumento, porém pouco significativo, na quantidade de radicais hidroxila nas superfícies (seção 5.5.3). A ausência de bioatividade foi atribuída à baixa energia com que os íons de hidrogênio chegam à superfície no processo de LEI, em comparação com a técnica de PIII (seção 5.5.6). Por outro lado, o tratamento alcalino e térmico é um método eficiente para que o titânio se torne bioativo, mas a

qualidade mecânica/tribológica dos filmes produzidos não é adequada para superfícies de implantes, submetidas a tensões cisalhantes durante o procedimento cirúrgico (seção 5.2.4). Assim, o objetivo de aplicar o tratamento alcalino e térmico em superfícies previamente implantadas com íons pode ser:

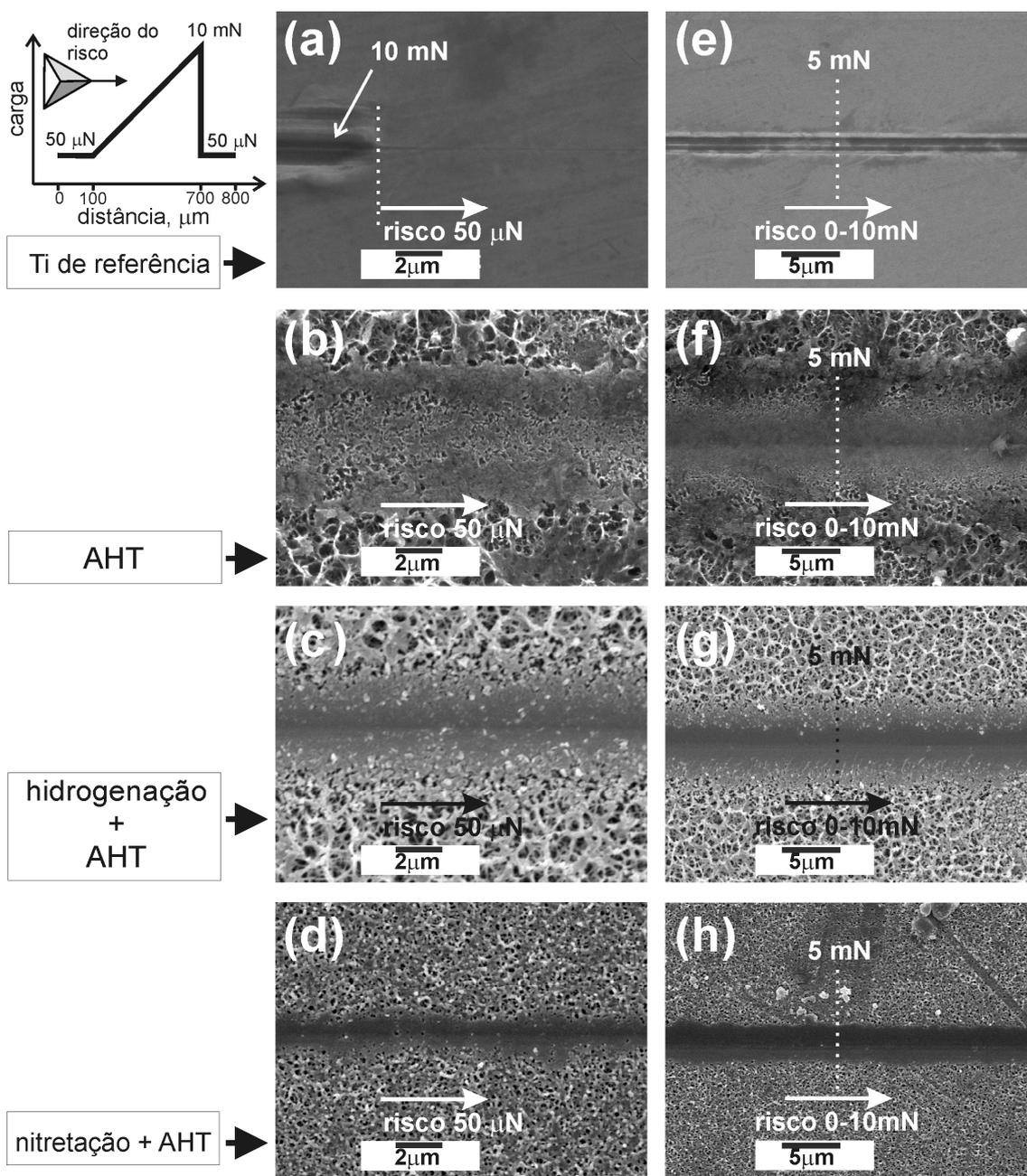


Figura 5.40. Micrografias de SEM de nanoriscos sobre Ti de referência e Ti submetido aos tratamentos de AHT, hidrogenação + AHT e nitretação + AHT. O detalhe no canto superior direito indica a progressão da carga durante o ensaio. As imagens correspondem às regiões produzidas com cargas de (a-d) 50 μN constante e (e-h) 5 mN.

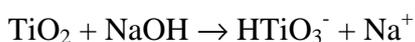
- (i) aumentar sua resposta à bioatividade, a partir da hidroxila previamente ligada pela implantação de hidrogênio;
- (ii) aumentar a resistência ao risco do filme de titanato de sódio produzido sobre a superfície nitretada, a qual é mais dura e rígida do que o Ti sem tratamento.

A adesão e a resistência ao risco de um filme estão relacionadas ao módulo de elasticidade e à dureza da superfície sobre a qual ele foi depositado/produzido, o que vai influenciar na sua capacidade de responder às cargas aplicadas (“load bearing capacity”) (BUSHAN, 1999; FU et al., 2000; LEPIENSKI; FOERSTER, 2003; FISCHER-CRIPPS, 2004).

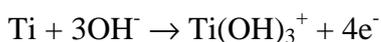
Conforme indicaram os resultados de TF-XRD, SEM e EDS, foi possível crescer filmes de titanato de sódio sobre o Ti previamente hidrogenado e nitretado, porém com diferenças marcantes na morfologia dos filmes. Ocorre uma redução no tamanho dos poros e na espessura, em comparação com o Ti de referência. Observa-se que existe uma dependência dessas características com o tipo de precipitados formados por implantação iônica. A espessura do filme reduz na seguinte ordem: Ti – hidrogenada – nitretada – oxidada. Neste último caso o filme nem mesmo foi produzido. A quantidade de hidroxiapatita formada em SBF reduziu na mesma seqüência, ou seja, de um filme espesso de hidroxiapatita sobre o Ti de referência submetido à AHT (Figura 5.3d) para núcleos esparsos de fosfato de cálcio sobre a hidrogenada e a nitretada (provavelmente ainda no estado amorfo, ver seção 5.7.1 e Figura 5.38) e ausência de nucleação na oxidada. De acordo com KOKUBO e TAKADAMA (2006), o grau com que ocorre a formação da hidroxiapatita na superfície de um material em SBF pode prever o grau da sua bioatividade *in vivo*. Se o período para formação é curto, a superfície se ligará aos tecidos vivos também em um curto período, como resultado da formação mais rápida da hidroxiapatita quando o material está implantado no organismo. Assim, a rapidez e a quantidade de hidroxiapatita nucleada em SBF são os parâmetros para se avaliar a bioatividade do material. Estudos realizados por TAKADAMA et al. (2001a) e YAMAGUCHI et al. (2009) indicam que a hidroxiapatita inicia sua nucleação dentro da estrutura em rede do filme bioativo, o que também pode ser inferido da Figura 5.38, e portanto a redução na espessura do filme significa redução na bioatividade da superfície.

Observou-se, pelos perfis de dureza e ensaios de nanorisco, que a resistência ao risco também diminuiu com a espessura das camadas obtidas. O substrato de Ti fica totalmente exposto dentro da trilha do risco sob uma carga 50% menor para a superfície hidrogenada e 90% menor para a nitretada, em comparação com o Ti de referência submetido à AHT.

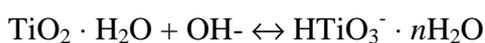
Para se dar continuidade a esta discussão, é importante regatar da literatura as informações disponíveis sobre o mecanismo de formação do filme de titanato de sódio. Considera-se (KIM et al., 1996 e 1997a; LIU; CHU; DING, 2004) que o filme é construído no meio alcalino de NaOH a partir da dissolução da camada nativa de óxidos da superfície, pela seguinte reação:



Assume-se que esta reação se procede simultaneamente com a hidratação do Ti metálico:



O TiO_2 hidratado é atacado pela hidroxila do meio, produzindo hidratos pela reação



A espécie HTiO_3^- , produzida a partir da camada nativa de óxidos e do Ti metálico, combina com os íons alcalinos da solução para originar o titanato de sódio-hidrogênio (KIM et al., 1996 e 1997a; LIU; CHU; DING, 2004).

Sabe-se que o Ti apresenta elevada reatividade com o oxigênio (LÜTJERING; WILLIAMS, 2007). De fato, estequiometrias diversas de óxidos foram produzidas na superfície oxidada por LEI (Figura 5.16a). Mesmo em alto vácuo, onde a disponibilidade de oxigênio é bem reduzida, ocorre oxidação do Ti, que é significativa para a escala de profundidades que interessa neste trabalho (ver seção 3.1). No entanto, o filme de titanato de sódio não se formou nessa superfície, apesar dos óxidos estarem disponíveis em grande quantidade, o que deveria, em princípio, favorecer a reação com o NaOH. O nitrogênio também é muito reativo com o Ti, porém sendo menos

eletronegativo que o oxigênio (LÜTJERING; WILLIAMS, 2007). Os precipitados de nitretos obtidos por LEI, quimicamente estáveis, reduzem o Ti metálico disponível na superfície. O hidrogênio, por sua vez, apresenta elevada difusibilidade no Ti, precipitando hidretos sob concentrações críticas (YEN, 1999; CHEN; LI, 2004). Mas a hidrogenação produz hidretos em menor quantidade do que a nitretação produz nitretos, portanto deixando mais átomos de Ti metálico disponíveis na superfície.

Outro fator interessante é a observação de morfologias diferentes para o filme de titanato de sódio sobre uma mesma amostra nitretada, dependendo da região onde o filme se formou. Os poros são maiores nas bordas (Figura 5.38c) do que no centro (Figura 5.38b), assim como os núcleos de fosfato de cálcio gerados no período de imersão em SBF. Nos processos de implantação iônica assistida por plasma e utilizando baixas energias, existem distorções no campo elétrico em torno dos vértices e arestas da amostra, o que altera a forma da bainha catódica, por ser esta conectada com o formato da peça sob tratamento. A geometria da bainha catódica é o que determina o fluxo de distribuição iônica na superfície. Como consequência, a produção de precipitados não é uniforme, sendo menor nas bordas (ALVES Jr. et al., 2006b; RIBEIRO et al., 2008), como ilustrado no detalhe da Figura 5.38. O filme de titanato de sódio cresceu mais onde havia menor densidade superficial de nitretos de titânio, ou seja, próximo das arestas da amostra.

A formação de precipitados de hidretos, nitretos e óxidos por LEI demandam de átomos de Ti, sendo esta a ordem das reações termodinamicamente mais favoráveis (nas condições empregadas neste estudo) (YEN, 1999; CHEN; LI, 2004; LÜTJERING; WILLIAMS, 2007), e também a ordem na qual se observou a redução na espessura dos filmes. Assim, estes resultados indicam que a espessura, e consequentemente a bioatividade de filmes produzidos por tratamento alcalino em Ti, dependem em grande escala da disponibilidade de átomos metálicos na interface da reação, e menos da dissolução da camada de óxidos da superfície.

Das hipóteses levantadas no início desta discussão, a respeito do tratamento combinado da LEI de O, N ou H com AHT sobre titânio, conclui-se que:

- (i) a resposta à bioatividade é reduzida devido à redução na espessura do filme bioativo;
- (ii) a resistência ao risco reduz como consequência da redução na espessura do filme.

5.8. IMPLANTAÇÃO IÔNICA (Ar, H₂O) E TRATAMENTO ALCALINO

Da mesma forma como nas amostras submetidas à implantação de oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, o tratamento alcalino e térmico também foi realizado sobre as superfícies tratadas com argônio, água bombeada por argônio e água bombeada por atmosfera nitretante, já apresentadas na seção 5.6. Porém, diferentemente das implantações com N e H, no presente caso investiga-se apenas a resposta à bioatividade destas superfícies, pois seu comportamento tribo-mecânico não apresentou vantagens em relação ao Ti de referência. A dureza, o módulo de elasticidade e a resistência ao risco não se alteram significativamente para os tratamentos com argônio, e os filmes de óxidos produzidos pela implantação de água fragilizam a superfície.

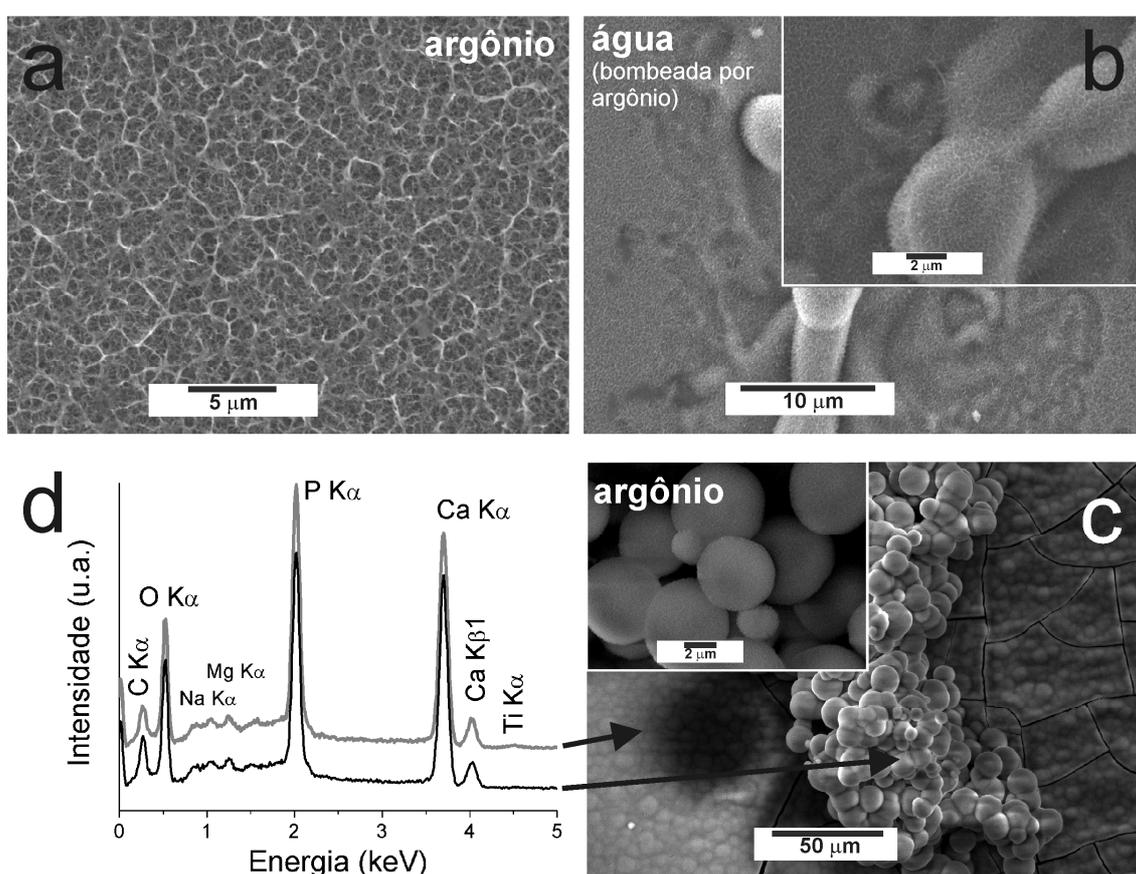


Figura 5.41. Micrografias de SEM do Ti submetido ao AHT após implantação iônica de (a) argônio (amostra *arg*) e (b) água bombeada por fluxo de argônio (*aguaAr*). (c) Após 14 dias de imersão em SBF, a superfície de (a) se encontra revestida de hidroxiapatita, de acordo com o espectro de EDS em (d). As duas regiões distintas sobre a superfície de (c) apresentam razão $Ca/P = 1,67 \pm 0,03$.

A Figura 5.41 apresenta superfícies submetidas à LEI de argônio e água com posterior AHT: (a) argônio (amostra *arg*); (b) água bombeada por argônio (amostra

aguaAr). Sobre o argônio, a estrutura é muito semelhante àquela produzida por AHT sobre o Ti de referência, Figura 5.3b. Da mesma forma, o difratograma de TF-XRD para a amostra *arg* também apresentou os picos relativos ao titanato de sódio, nas mesmas posições identificadas para o Ti de referência com AHT (Figura 5.2a). Nas amostras submetidas à implantação de água, seja na configuração onde o bombeamento foi por argônio (Figura 5.41b), seja por 60% N₂ 40% H₂, o filme foi identificado na superfície, porém muito mais fino que para o argônio e com poros muito menores. Os picos de titanato de sódio não foram identificados nos resultados de TF-XRD dessas amostras.

Após a imersão em SBF por 14 e 28 dias, através das análises de TF-XRD, SEM e EDS, nas amostras submetidas à LEI de água não foi possível se identificar nucleações de fosfatos de cálcio. Porém, sobre a amostra tratada com plasma de argônio e AHT, produziu-se uma camada efetiva de fosfato de cálcio com reflexões de TF-XRD correspondentes à hidroxiapatita (picos intensos em $\theta = 26^\circ; 28,2^\circ; 32^\circ$), muito semelhante aos resultados da Figura 5.2b para o Ti de referência com AHT. Uma micrografia típica desta superfície, após 14 dias em SBF, é apresentada na Figura 5.41c. Observam-se duas estruturas distintas formadas no SBF. Além da camada típica produzida pela coalescência de núcleos, que é semelhante à apresentada na Figura 5.3d, por toda a superfície existem “cachos”, com extensão de centenas de micra, assentados sobre a camada. Ambas as estruturas apresentam espectros semelhantes de EDS (Figura 5.41d) com razão Ca/P de $1,67 \pm 0,03$, o que corresponde ao valor da hidroxiapatita [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca/P} = 1,67$] presente em 70% da massa do tecido ósseo humano (KIM et al., 1997a; KIM et al., 2003; LIU; CHU; DING, 2004; TAKADAMA et al., 2001a, 2001b; YAMAGUCHI et al., 2008). No entanto, parece que a nucleação em “cachos” foi excepcional para esta superfície, pois na amostra que permaneceu em SBF por 28 dias identificou-se apenas a camada de hidroxiapatita. Com base nos fundamentos de KOKUBO e TAKADAMA (2006) para os ensaios em SBF (ver seção 2.3), pode-se afirmar que o Ti submetido ao plasma de argônio com posterior AHT apresenta resultados excelentes para a bioatividade.

Tomando-se como base todo o conhecimento acerca de AHT e LEI das seções anteriores deste capítulo, a interpretação dos resultados acima não apresenta maiores dificuldades. O plasma de água (em ambas as configurações) produz óxidos de Ti na superfície (seção 5.6). No tratamento alcalino, o NaOH gera o titanato de sódio a partir,

principalmente, da hidratação do Ti metálico, e a existência de precipitados estáveis na superfície dificulta esta reação, conforme sugerido na seção 5.7.3. No Ti oxidado por LEI em atmosfera 100% O₂ (Figura 5.37d) o filme de titanato de sódio não foi nem mesmo identificado. No caso das oxidações por água, sendo menor a quantidade de óxidos produzida em razão da escassez de espécies oxidantes no plasma, ainda foi possível produzir o filme. Porém, este filme de titanato de sódio está em quantidade muito menor do que sobre o Ti de referência submetido ao AHT. Logo, estes resultados corroboram para a proposição apresentada no final da seção 5.7.3, e permitem estender uma das conclusões relativas àqueles tratamentos. Existe uma dependência da produção de titanato de sódio com o tipo de precipitados formados por implantação iônica, sendo que a espessura do filme reduz na seguinte ordem: Ti – hidrogenada – nitretada – oxidada por plasma de água – oxidada por 100% O₂.

Com relação ao plasma de argônio + AHT, os resultados obtidos para bioatividade são ótimos, mas infelizmente não são extraordinários. Como discutido na seção 5.6.3, o processo balístico do argônio na câmara de implantação gera defeitos na superfície do material, mas não produz alterações na microestrutura. Embora as características químicas não tenham sido investigadas, é possível que a transferência de momentum aos átomos da superfície altere o estado de oxidação do Ti, removendo oxigênio e eventualmente permitindo recombinações eventuais com contaminantes do gás. Logo, a superfície de titânio tratada com argônio é tão somente uma superfície de titânio mais limpa, com menor quantidade de óxidos e impurezas orgânicas (SERRO; SARAMAGO, 2003; LIU; CHU; DING, 2004). Evidentemente, esta é uma condição mais adequada para o tratamento alcalino do que uma superfície que passou apenas pela preparação ordinária de banhos sucessivos em ultrassom. Além disso, a molhabilidade da superfície aumenta (PARK et al., 2000) permitindo melhor contato da solução alcalina com a superfície, o que favorece as reações químicas entre o Ti metálico e o NaOH. Porém, os ensaios de bioatividade em SBF por 14 e 28 dias não permitiram estimar, mesmo qualitativamente, se houve diferenças entre se utilizar ou não utilizar o plasma de argônio no Ti antes do AHT. Este tema exige uma análise sistemática da cinética de nucleação da hidroxiapatita em SBF, e das características químicas da superfície tratada.

CAPÍTULO 6

CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os objetivos desta tese, delineados no capítulo 1, focaram no estudo da implantação iônica de baixas energias (LEI) como alternativa para tornar o Ti bioativo, e na melhor razão entre bioatividade e propriedades tribo-mecânicas para as superfícies de Ti. Retomando a seção 2.2 e, em especial, citando KOKUBO e TAKADAMA (2006), entende-se como bioatividade a capacidade do material em nuclear hidroxiapatita em sua superfície, quando em SBF. De acordo com esses autores, o material implantado no organismo apresenta grande potencial para se comportar da mesma forma, ligando-se aos tecidos vivos através dessa hidroxiapatita nucleada. Mais ainda, o grau com que a hidroxiapatita é formada em SBF pode predizer o grau de bioatividade *in vivo* do material.

A LEI foi empregada sobre o Ti sob diversas condições de tratamento, utilizando-se espécies iônicas provenientes de plasmas de O₂, 60%N₂ 40% H₂, Ar, H₂O+Ar, H₂O+(60%N₂ 40% H₂) e hidrogenação (H₂), esta última isolada ou sucessiva aos demais tratamentos. A escolha desses parâmetros se baseou na sua capacidade de promover alterações químicas e/ou estruturais no Ti que correspondessem a vantagens em bioatividade, comportamento tribo-mecânico ou em ambos. Os trabalhos que dão sustentação a tais hipóteses foram extensivamente citados nos capítulos 2 e 5. No entanto, nenhum dos arranjos utilizados gerou condições adequadas para promover a bioatividade, pelo menos nos períodos em que foram avaliados em SBF. Os períodos de avaliação *in vitro* variaram de 14-30 dias, pois, de acordo com a literatura, esses períodos foram suficientes para que houvesse nucleação de hidroxiapatita em abundância sobre outros tratamentos de referência, como o tratamento alcalino (TAKADAMA et al., 2001a; 2001b), a oxidação anódica (YANG et al., 2004) e a implantação iônica de Ca (HANAWA, 1999). No presente caso, não foi possível identificar nucleações de HA de qualquer natureza sobre o Ti modificado por LEI.

A bioatividade do material depende de um conjunto de fatores que se inter-relacionam, como a textura, a porosidade, o arranjo cristalino e a composição química (LIU; CHU; DING, 2004). Este último é possivelmente o fator determinante para a ausência de bioatividade nos tratamentos por LEI. Algumas superfícies foram analisadas por XPS (Figuras 5.17, 5.22-24) e não se identificou um aumento efetivo na quantidade de radicais hidroxila após o tratamento, em relação à amostra de referência. Como já mencionado, o mecanismo de nucleação de hidroxiapatita é iniciado pelo carregamento (coulombiano) da superfície em SBF, através da dissociação das hidroxilas (KOKUBO; KIM; KAWASHITA, 2003). No caso de superfícies implantadas por íons, relata-se (HANAWA, 1999; XIE et al., 2005) que a hidroxila deve existir na superfície antes da imersão em SBF, para garantir sua bioatividade. Nos processos de LEI, a potência aplicada no plasma é da ordem de $10\text{-}10^2$ W, enquanto que no PIII (para o qual existem relatos positivos para a bioatividade, ver seção 2.6.2) a potência é de 10^3 W ou maior. No regime de baixas energias, os efeitos balísticos (deslocamentos atômicos) são preferenciais às ionizações (ZIEGLER et al., 1978). Mesmo no processo de hidrogenação, o hidrogênio não apresenta energia suficiente para ionizar uma molécula estável de TiO_2 (predominantes na superfície, como mostraram os resultados de XPS) e gerar ligações Ti-OH. Assim, pode-se afirmar que, nas condições empregadas nesta tese, a implantação iônica de baixas energias não é um meio eficiente para se promover a bioatividade do titânio.

Porém, os resultados conjuntos de XRD/TF-XRD, NRA, SEM e EDS indicaram que os tratamentos por LEI geram alterações morfológicas e na microestrutura da superfície; por XPS, verificou-se uma variação no estado de oxidação pela implantação de hidrogênio; e os ensaios tribo-mecânicos comprovaram que a resistência da superfície aumenta através da nitretação. Assim, os tratamentos por LEI foram combinados com o tratamento alcalino e térmico (AHT), para se investigar os possíveis efeitos da superfície implantada sobre as características do filme de titanato de sódio, produzido por AHT. Este filme, quando produzido sobre o Ti de referência, apresentou elevada bioatividade em SBF, em concordância com diversos resultados da literatura (ver seção 5.2.1). No entanto, a utilização de LEI se apresentou novamente como um método desfavorável à bioatividade do Ti, mas desta vez por razões diferentes. Verificou-se uma nítida relação entre a espessura do filme de titanato de sódio (e conseqüentemente sua bioatividade) com a produção de precipitados pela LEI. Ambos,

espessura e bioatividade, decrescem para as superfícies submetidas à hidrogenação, nitretação, plasma de água e oxidação em atmosfera 100% O₂, nessa ordem. É interessante que a eletro-afinidade do Ti com as espécies iônicas presentes nesses tratamentos favorecem a produção de precipitados seguindo-se a mesma ordem, ou seja, hidretos, nitretos, óxidos (em atmosfera pobre em oxigênio) e óxidos (em atmosfera rica em oxigênio). Nesta última, não se observou a formação do filme de titanato de sódio. Estes resultados permitem sugerir que, diferentemente de informações da literatura (KIM et al., 1996; 1997b; LIU; CHU; DING, 2004), no tratamento alcalino o filme bioativo cresce preferencialmente a partir de reações com o Ti metálico, e menos da dissolução do TiO₂, possivelmente em razão da maior eletronegatividade do Ti com o oxigênio e conseqüentemente da maior estabilidade desta molécula. A conseqüência deste resultado é aplicável a outros processamentos do Ti que têm como base o AHT (JOSÁNOVÁ et al., 2004; TAKEMOTO et al., 2006; RAKNGARM et al., 2008).

A viabilidade do AHT como produto final para próteses de Ti está relacionado com a melhoria das propriedades mecânicas do conjunto filme-substrato. Foi possível comprovar (seção 5.2.1) que o AHT é um método eficiente para se elevar o grau de bioatividade do Ti. Os estudos sobre este processo já passaram por, digamos, várias das fases de avaliação necessárias para torná-lo aplicável em próteses reais. Diversos desses estudos são citados nas seções 2.4 e 5.2. Tadashi Kokubo, co-criador do método, afirmou em sua palestra no congresso Bioceramics 21¹ que uma prótese de fêmur submetida à AHT foi comercializada no Japão em 2007. Este fato é também citado nos trabalhos de KIZUKI et al. (2009) e YAMAGUCHI et al. (2009). Porém, os resultados aqui obtidos para as propriedades tribo-mecânicas desses filmes de AHT levantam preocupações quanto à integridade da superfície logo após o procedimento cirúrgico de fixação do implante. O filme de AHT é danificado ou removido sob risco com cargas tão baixas quanto 5 mN; seu módulo de elasticidade é de apenas 2% do valor para o Ti de referência, e sua dureza é de menos de 1%. Estas informações devem ser levadas em conta para a aplicabilidade do método, uma vez que a fixação de próteses envolve tensões cisalhantes ou aparafusamento. Na combinação do AHT com a LEI se esperava, também, aumentar a resistência tribológica do filme crescendo-o sobre um substrato

¹ 21st International Symposium of Ceramics in Medicine, realizado em Búzios, RJ, de 21-24/10/2008.

mais duro e mais rígido (BUSHAN, 1999; FU et al., 2000; LEPIENSKI; FOERSTER, 2003). Porém, a carga crítica de resistência ao risco diminuiu, conforme apresenta a Tabela 5.5, como consequência na redução da espessura do filme. Logo, a resistência tribo-mecânica do filme de titanato de sódio não pode ser aumentada pela modificação das propriedades do substrato, pelo menos se esta modificação demandar de precipitados estáveis baseados no Ti. Assim, a conclusão geral sobre a combinação da LEI com o AHT é de que ocorre redução na bioatividade e redução na qualidade tribo-mecânica do filme bioativo.

Retomando os objetivos da tese, até o momento, nenhum dos tratamentos ou combinações de tratamentos estudados apresentou uma boa relação entre bioatividade e propriedades tribo-mecânicas para as superfícies de Ti. Não é possível se estabelecer um número para esta relação, mas, qualitativamente, nenhuma das opções se apresentou como satisfatória. Há, ainda, que se considerar a oxidação anódica em eletrólitos contendo Ca e P, seção 5.3. Esta técnica produziu uma camada de 3-4 μm de espessura, com morfologia porosa e rugosa, e quantidade importante de ligações Ti-OH na superfície. Estas condições são consideradas adequadas para se promover a osseointegração (LIU, CHU, DING, 2004; YANG et al., 2004; SOARES et al., 2008). De fato, o titânio submetido à oxidação anódica apresentou elevada bioatividade *in vitro*. Eletrólitos à base de Ca e P já são investigados há alguns anos por diversos autores (ZHU et al., 2001; LI et al., 2004; LIU, SONG et al., 2005; CHEN, SHI et al. 2006; YU et al., 2007; SIMKA et al., 2009). Estes autores consideram que a presença de Ca e P no revestimento, aqui identificada por XRD, EDS e XPS, também contribui para a sua bioatividade, conforme discutido na seção 5.3.4.

As diferenças entre os procedimentos aqui realizados e os das referências acima citadas consistem principalmente na redução do tempo de anodização (100 s, contra 1 h utilizada por CHEN, SHI et al., 2006), que traz consequências positivas de produção para este tratamento. Além disso, até o momento não há informações na literatura relativas às propriedades mecânicas e tribológicas destas camadas com Ca e P (THOMSON REUTERS, 2009). Outros filmes anódicos já foram investigados por técnicas similares, como por exemplo, o trabalho de SANTOS Jr. et al. (2007) para eletrólitos de H_2SO_4 e de SOARES et al. (2008) para eletrólitos de H_3PO_4 . Os filmes anódicos produzidos em eletrólitos de Ca e P apresentaram comportamento frágil sob carregamento normal e tangencial, como mostraram os resultados de dureza em função

da penetração e os de nanorisco. Por outro lado, seu módulo de elasticidade é surpreendentemente próximo aos valores conhecidos para os ossos, o que se constitui em uma vantagem importante para a estabilidade e durabilidade do implante (LIU; CHU; DING, 2004; NIINOMI, 2008). Assim, dentre os métodos de tratamento do Ti investigados neste trabalho, a oxidação anódica utilizando eletrólitos de Ca e P apresentou a melhor relação entre bioatividade e propriedades mecânicas. A questão da fragilidade do revestimento é ainda uma questão em aberto. É possível que a redução na espessura do filme tenha conseqüências benéficas para sua integridade mecânica, sem influenciar na bioatividade. Outra possibilidade é associar a oxidação anódica com a nitretação por LEI. Como a formação dos óxidos depende a disponibilidade de Ti metálico na superfície, do mesmo modo como no tratamento alcalino, pode existir uma relação depreciativa com a existência de precipitados na superfície. Mas a dinâmica de crescimento da camada não é a mesma do tratamento alcalino. Este é um trabalho sugerido para investigações futuras: como um substrato mais duro e mais rígido influencia a resistência tribo-mecânica da camada anódica?

Para finalizar esta discussão, retoma-se aqui a implantação iônica de baixas energias, que figurou como tema central desta tese. Nas condições investigadas, a LEI não produziu superfícies bioativas, e tampouco com uma boa relação bioatividade/propriedades tribo-mecânicas. No entanto, estes objetivos direcionaram os estudos de tal forma que foi possível se compreender outros fenômenos associados à LEI:

- i) A LEI difere do PIII basicamente pela energia (maior neste último) dos íons e pela possibilidade de se controlar as taxas de implantação. Assim, as alterações no Ti produzidas por LEI serão, com boa aproximação, as mesmas produzidas por PIII. A hidrogenação por PIII do Ti previamente oxidado têm apresentado bons resultados para a bioatividade (XIE et al., 2005; LIU, ZHAO, et al., 2005) e biocompatibilidade (CHEN et al., 2007). Porém, no presente estudo, verificou-se que a implantação de hidrogênio fragiliza a superfície do Ti. Este efeito é ainda mais intenso sobre o Ti nitretado, o que pode ser estendido ao Ti oxidado (SOLTANI-FARSHI et al., 1998). Esta fragilização pode ter conseqüências para a estabilidade das próteses no organismo.

- ii) O átomo de hidrogênio se difunde com facilidade pela rede cristalina do Ti (YEN, 1999; CHEN; LI, 2004), porém, os nitretos produzidos por LEI agem como barreira à difusão do hidrogênio. O efeito de barreira já é bem conhecido na literatura (FERBER; WOLF, 1987; SUGIZAKI; YASUNAGA; SATOH, 1994; NEU et al., 1994; SOLTANI-FARSHI et al., 1998; CHEN, SCHUMACHER et al., 2006). Em especial, SOLTANI-FARSHI et al. (1998) realizaram um estudo sistemático implantando diferentes íons em Ti, e verificaram que o efeito é mais significativo na presença de óxidos do que de nitretos. O fenômeno ainda não havia sido estudado para o caso do hidrogênio *energizado* chegando à uma barreira de difusão. Verificou-se que se formam bolhas na região próxima da superfície, que geram tensões expansivas com conseqüente aumento da dureza e do módulo de elasticidade em 27% e 20%, respectivamente.
- iii) Outra conseqüência interessante da implantação de hidrogênio sobre o Ti nitretado é a supressão de nitretos na região mais próxima da superfície, caracterizando um fenômeno de desnitretação do Ti. Este fenômeno foi evidenciado principalmente pelas análises de XPS, e também não foi possível encontrar referências a ele na literatura. O entendimento do mecanismo de desnitretação exige investigações mais profundas. Ainda assim, sugere-se que a interação com o hidrogênio causa a dissociação das ligações Ti-N, produção de N₂ gasoso e/ou amônia pela combinação de N-H, e substituição das ligações Ti-N preferencialmente por ligações Ti-O, de modo semelhante ao que ocorre nos materiais com base no Fe (KOENINGER et al., 1995). Aqui, uma questão crucial vem à tona: se o hidrogênio acelerado com baixas energias dissocia as ligações Ti-N, por que não pode dissociar o TiO₂ para produzir ligações Ti-OH, favoráveis à bioatividade? Possivelmente em razão da maior eletro-afinidade do Ti com o O do que do Ti com o N, conforme mencionado acima.

Em suma, através deste trabalho foi possível se obter conhecimentos sobre os mecanismos envolvidos na bioatividade de próteses artificiais, nas características físicas e químicas do Ti modificado para este fim, e em especial no comportamento tribomecânico de superfícies.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

7.1. CONCLUSÕES

Os objetivos principais deste trabalho foram estudar o potencial da técnica de LEI para a obtenção de superfícies de Ti bioativas, e avaliar tratamentos de superfície que simultaneamente ofereçam bioatividade e comportamento mecânico/tribológico adequado para a substituição de tecidos ósseos. Considerando-se os estudos realizados, as principais conclusões obtidas sobre a LEI, bem como sobre o tratamento alcalino e a oxidação anódica, são apresentadas a seguir.

- 1) Na determinação das propriedades mecânicas, a rugosidade é um fator crítico que reduz a precisão dos resultados. A análise da rigidez de contato é um método eficiente para se reduzir a dispersão nos valores de dureza e módulo de elasticidade.
- 2) O método analítico proposto por XU e PHARR (2006) é um meio eficiente para se obter perfis de módulo de elasticidade de filmes, subtraindo-se a influência do substrato.
- 3) O tratamento alcalino utilizando soluções de NaOH produz filmes de titanato de sódio sobre Ti que apresentam elevada bioatividade *in vitro*. O tratamento térmico em 600°C por 1 h, subsequente ao tratamento alcalino, aprimora a capacidade de se nuclear hidroxiapatita na superfície (o que é, qualitativamente, uma medida da melhora da bioatividade).
- 4) Os valores de módulo de elasticidade, dureza e resistência ao risco do filme produzido por tratamento alcalino se elevam após o tratamento térmico; no entanto, ainda são muito baixos em comparação com o substrato de Ti. O

módulo de elasticidade e a dureza do filme após o tratamento térmico são 2,8 GPa e 0,02 GPa, respectivamente, enquanto que para o Ti os valores são 139 GPa e 2,57 GPa. Nos ensaios de nanorisco, o filme é danificado por cargas tão baixas quanto 5 mN. Estes resultados indicam que o filme bioativo pode ser facilmente removido durante o procedimento cirúrgico para a fixação do implante.

- 5) A oxidação anódica utilizando soluções a base de Ca e P produz filmes de titânia contendo quantidades menores de fosfato de cálcio. Tais filmes apresentam bons resultados para a bioatividade *in vitro*, o que possivelmente está relacionado à elevada densidade de radicais hidroxila em sua superfície, à presença da fase de TiO₂ anatásio e à porosidade da camada.
- 6) O módulo de elasticidade dos filmes anódicos é de aproximadamente 40 GPa, estando mais próximo da faixa de valores possíveis para o tecido ósseo humano (10 – 40 GPa) do que o substrato de Ti. Este é um aspecto positivo, por facilitar a transferência de cargas funcionais entre osso e implante. Por outro lado, os perfis de dureza e o nanorisco evidenciam a fragilidade da superfície sob carregamento normal e tangencial, com a geração de trincas, desprendimento do filme e liberação de fragmentos.
- 7) A implantação iônica de baixas energias (LEI) de oxigênio forma estequiometrias diversas de óxidos no Ti. No entanto estas superfícies não apresentam bioatividade nos períodos avaliados de até 30 dias, o que possivelmente está relacionado à baixa quantidade de radicais hidroxila nos óxidos formados por LEI na atmosfera pura de oxigênio. A fragilidade da superfície também foi identificada nos ensaios mecânicos e tribológicos.
- 8) A implantação iônica de hidrogênio (hidrogenação) aumenta a quantidade desse elemento no Ti até a profundidade de 80 nm, levando à precipitação de δ -TiH e à formação de H em solução sólida. No processo de nitretação, o hidrogênio que está presente na atmosfera nitretante difunde na matriz de Ti, porém em pequena quantidade, até que os nitretos sejam formados. A partir de então, os nitretos atuam como barreira para a difusão de hidrogênio, inclusive durante a implantação iônica de H.

- 9) A hidrogenação por LEI não eleva significativamente a quantidade de radicais hidroxila na superfície do Ti ou do Ti nitretado. Em ambos os casos, a proporção de átomos de hidrogênio ligados à hidroxila é menor do que aos óxidos de Ti, diferente do que a literatura registra para a técnica similar de PIII, indicando a baixa capacidade de produção de Ti-OH pela hidrogenação por LEI. Este fato pode ser atribuído à baixa energia dos íons no plasma, que produz efeitos balísticos preferencialmente a ionizações. Nos ensaios em SBF, não se verificou a bioatividade *in vitro* nessas superfícies.
- 10) A nitretação eleva os valores das propriedades mecânicas e tribológicas do Ti. A hidrogenação realizada após a nitretação causa um aumento adicional na dureza, no módulo de elasticidade e na resistência ao risco. Tal fenômeno pode estar associado a tensões expansivas causadas por bolhas de hidrogênio na superfície, o qual é impedido de difundir na matriz pelo efeito de barreira dos nitretos. No entanto, do mesmo modo como para Ti apenas hidrogenado, a superfície se torna frágil. Por similaridade entre os processos físicos envolvidos, estes resultados obtidos por LEI podem ser estendidos para a técnica de PIII. Assim, admitindo o uso da implantação de H em próteses ósseas e dentárias, investigações mais específicas são necessárias para avaliar os efeitos da fragilidade na estabilidade do implante e na transferência de cargas com outras superfícies em contato.
- 11) No titânio nitretado, quando submetido à implantação de hidrogênio, ocorre desnitretação na região mais próxima à superfície, conforme resultados de XPS e NRA.
- 12) A implantação iônica de argônio não altera a microestrutura do Ti. Mesmo após a implantação de hidrogênio, estas superfícies não apresentaram bioatividade *in vitro*. A implantação realizada em plasma contendo espécies iônicas de H₂O (possivelmente H₂O⁺, HO⁺ e O⁺, de acordo com a literatura) e mais espécies provenientes do gás utilizado para se conduzir a H₂O (argônio ou atmosfera nitretante), combinado ou não com a hidrogenação, também não apresentou resultados positivos para a bioatividade. Verificou-se um pequeno aumento nos valores de módulo de elasticidade e dureza na região próxima à superfície, possivelmente em razão do processo balístico (no plasma de Ar) e da formação de óxidos (no plasma com espécies de H₂O).

- 13) A combinação da implantação iônica de H ou N com o tratamento alcalino produz filmes bioativos de titanato de sódio sobre Ti. No entanto, a espessura dos filmes é reduzida, assim como seu grau de bioatividade. Verificou-se uma dependência da espessura e do grau de bioatividade com o tipo de precipitados formados por LEI, reduzindo na seguinte ordem: hidretos – nitretos – óxidos. Na superfície oxidada o filme nem mesmo foi produzido, e portanto sua bioatividade foi nula. A qualidade tribológica também se reduz em consequência da diminuição da espessura. No Ti previamente implantado com plasma de H₂O o filme de titanato de sódio foi identificado por SEM, mas apresentado espessura muito baixa, e nenhuma bioatividade. Por outro lado, a superfície submetida à LEI de argônio e posterior AHT apresentou elevada bioatividade. Porém, neste caso a superfície difere do Ti sem tratamento por LEI apenas pela menor presença de contaminantes.
- 14) Com base nos resultados obtidos pela combinação de implantação iônica e bioatividade, sugere-se que o crescimento do filme de titanato de sódio ocorre preferencialmente a partir dos íons metálicos de Ti disponíveis, e menos da dissolução da camada de óxidos da superfície.
- 15) A LEI, nas condições estudadas, não é um meio eficiente para se promover a bioatividade do Ti.
- 16) Dentre os tratamentos de superfície estudados, a oxidação anódica apresentou a melhor relação (qualitativa) entre bioatividade e qualidade tribo-mecânica da superfície. No entanto, o revestimento produzido é frágil, o que ainda exige estudos adicionais visando melhorar sua resistência às tensões normais e cisalhantes.

7.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1) O plasma de argônio pode otimizar a superfície do Ti para as reações químicas do tratamento alcalino, com conseqüências para a qualidade do filme bioativo. Deve-se realizar uma análise sistemática da cinética de nucleação da hidroxiapatita em SBF, e das características químicas da superfície tratada no plasma.
- 2) É interessante se estudar a combinação da oxidação anódica (que favorece a bioatividade, mas produz camadas frágeis) com a nitretação por LEI (que aumenta a qualidade tribo-mecânica da superfície). Alguns estudos preliminares estão em andamento. Os resultados obtidos até o momento indicaram a formação de uma camada porosa sobre o Ti nitretado e oxidado, semelhante à obtida sobre o Ti apenas oxidado, e a convivência de fases de nitretos e óxidos (identificadas por TF-XRD) após os dois tratamentos.

ANEXO I

PROPRIEDADES MECÂNICAS E TRIBOLÓGICAS DE SUPERFÍCIES MODIFICADAS E FILMES FINOS

O primeiro item deste anexo apresenta um breve histórico sobre a caracterização mecânica de revestimentos. Os itens A.2 a A.6 abordam as propriedades mecânicas, iniciando-se com os conceitos fundamentais de módulo de elasticidade e dureza, passando pela técnica de indentação instrumentada e finalizando com especificidades da caracterização em nanoescala. Um aprofundamento deste tema foi apresentado no capítulo 4 (Caracterização mecânica de superfícies modificadas e filmes finos), abordando-se em especial os efeitos da rugosidade e os métodos analíticos para se extrair a influência do substrato das medidas. As propriedades tribológicas serão apresentadas dos itens A.7 a A.9, partindo-se dos conceitos fundamentais de coeficiente de atrito e desgaste e em seguida para as técnicas de caracterização, tanto em escala nano quanto micro e milimétrica.

A.1. PERSPECTIVA HISTÓRICA

A determinação de propriedades mecânicas em materiais sólidos geralmente exige a confecção de corpos de prova padronizados, por exemplo, os ensaios de tração, compressão, flexão e torção (MEYERS; CHAWLA, 1999). Além de pouco prático, isso nem sempre é possível e nem mesmo desejável, como é o caso dos revestimentos, que coexistem com um substrato e com ele compartilham as propriedades de um compósito (GAO; CHIU; LEE, 1992). Por outro lado, a dureza de um material pode ser obtida através de métodos rápidos, não destrutivos e com equipamentos que podem ser relativamente simples, sem a necessidade de amostras padronizadas. Por essas razões a

dureza é utilizada há décadas para uma primeira avaliação dos materiais quanto às suas propriedades mecânicas (TABOR, 1951).

A determinação da dureza de um material envolve a deformação plástica através de um penetrador com formato esférico, cônico ou piramidal. Ensaio de microindentação (ou microdureza, embora o “micro” se refira às profundidades de penetração), com cargas entre 1 gf e 1 kgf são ideais para se medir peças e dispositivos muito pequenos, grãos de fases distintas em um material ou mesmo diferenças em um mesmo grão. Os indentadores comumente utilizados para microindentação são pirâmides do tipo Vickers, com base quadrada, e Knoop, com base retangular, este último mais indicado para a avaliação de materiais frágeis. Os primeiros equipamentos desta natureza datam de 1925. Nesses métodos a dureza é estimada a partir das dimensões da impressão deixada no material, obtida com o auxílio de um microscópio acoplado ao equipamento (de SOUZA, 2001). No entanto, mesmo operando nessas dimensões, os microindentadores não são adequados para a avaliação de filmes finos e, em grande parte, também de superfícies modificadas.

A tecnologia de filmes finos é aplicada em dispositivos variados, explorando-se as características físicas, químicas e biológicas de um material depositado sobre um substrato. As vantagens envolvem a miniaturização de peças, a combinação de propriedades diferentes através de múltiplas camadas, a modificação das propriedades de superfície de um material conservando suas propriedades de volume e a obtenção de propriedades únicas na dimensão do filme. A deposição de filmes finos encontra aplicação nos seguintes setores industriais (NIST, 2009a): eletrônica de semi-condutores (39%); revestimentos industriais (28%); revestimentos óticos (23%); sistemas micro e nano eletro-mecânicos – MEMS e NEMS (21%); nanotecnologia (21%); cerâmicas (16%); pesquisas biomédicas (15%); lasers & eletro-ótica (15%); instrumentação (15%); plásticos (13%); displays (13%); metalurgia (11%); catalisadores (9%); análises ambientais (7%); discos rígidos (7%); tintas (6%); revestimentos decorativos (5%); materiais abrasivos (5%). Da mesma forma, avanços nas técnicas de implantação iônica e implantação iônica assistida por plasma tornaram possível aumentar a razão entre eficiência e espessura da camada modificada, com conseqüências benéficas aos custos de produção, aos impactos ambientais e a qualidade da superfície no produto final (WALTER, SRIDHARAN; NASTASI, 2000).

Os filmes finos, assim como superfícies modificadas por implantação iônica, têm espessura tipicamente submicrométrica. Ao se determinar a dureza de uma camada, observa-se empiricamente que a profundidade de penetração não pode ser superior a 1/10 da sua espessura, para que os campos de deformação plástica fiquem contidos dentro da camada e não atinjam o substrato (TSUI; PHARR, 1999; SAHA; NIX, 2002; FISCHER-CRIPPS, 2004). As profundidades de penetração produzidas por um microindentador podem ir muito além, ultrapassando a espessura do filme. Optando-se por cargas menores, surge a dificuldade de se determinar a área das impressões através do microscópio ótico acoplado ao equipamento. Outra limitação dos equipamentos tradicionais é que as deformações elásticas envolvidas são ignoradas, uma vez que a dureza é avaliada apenas após a remoção da carga.

Os esforços para se monitorar o processo de indentação e se obter informações das energias de deformação plástica e elástica do material foram inicialmente realizados por Tabor, em 1948, utilizando sensores de carga e deslocamento (OLIVER; PHARR, 1992). Na década de 1980 percebeu-se que tais sensores seriam úteis no estudo das propriedades mecânicas de filmes finos e superfícies modificadas, iniciando-se o desenvolvimento dos primeiros equipamentos (OLIVER; PHARR, 1992; LEPIENSKI; FOERSTER, 2003). NEWAY, WILKINS e POLLOCK, em 1981, dispunham de um indentador que aplicava cargas de até 3 mN com resolução de 10 μ N, com controle de profundidade de 5 nm.

Atualmente, nos equipamentos mais modernos, as resoluções de carga e de profundidade são de 50 nN e < 0,01 nm, respectivamente (AGILENT, 2009). Com o aprimoramento da mecânica do contato, que remonta a Hertz e Boussinesq no século XIX, foi possível o desenvolvimento de métodos analíticos para os resultados de **indentação instrumentada** ou **nanoindentação**, que permitem obter não apenas a dureza, mas também o módulo de elasticidade da superfície (DOERNER; NIX, 1986; OLIVER; PHARR, 1992; FISCHER-CRIPPS, 2004). Utilizando-se um indentador esférico, é possível construir uma curva completa de tensão versus deformação para o filme (HERBERT et al., 2001); em condições típicas tal informação exige corpos de prova padronizados com volume bem maior (ver seção A.2); além do mais, as propriedades de um filme, em pequenos volumes, não são necessariamente as mesmas do mesmo material em grandes volumes (HUANG; SPAEPEN, 2000; LEPIENSKI;

FOERSTER, 2003; FISCHER-CRIPPS, 2004). Fluência, tenacidade a fratura de materiais frágeis e visco-elasticidade de polímeros são outras propriedades que podem ser obtidas pela técnica. Dispondo-se de um sistema que aplica forças tangenciais, obtém-se adesão de filmes a substratos, resistência ao risco, coeficiente de atrito e perfil da superfície (MALZBENDER et al., 2002; LEPIENSKI; FOERSTER, 2003; FISCHER-CRIPPS, 2004).

O método analítico proposto por OLIVER e PHARR, em 1992 é o mais difundido e aceito para a interpretação dos dados obtidos por indentação instrumentada (LEPIENSKI; FOERSTER, 2003; FISCHER-CRIPPS, 2004). Este método foi base para o desenvolvimento da norma **ISO 14577** (“Metallic materials - Instrumented indentation test for hardness and materials parameters”) (CEN, 2002) e é encontrado no algoritmo dos equipamentos de indentação instrumentada para o cálculo do módulo de elasticidade e da dureza (MTS, 2002; AGILENT, 2009). Os fundamentos da indentação instrumentada e o método de Oliver e Pharr serão apresentados nos itens subseqüentes deste capítulo.

A.2. PROPRIEDADES MECÂNICAS FUNDAMENTAIS

As propriedades mecânicas mais relevantes para a investigação de superfícies no escopo deste trabalho são o módulo de elasticidade e a dureza.

A.2.1. Módulo de elasticidade

A Figura A.1a apresenta o diagrama de um equipamento para ensaios de tração, utilizado com frequência para a avaliação mecânica dos materiais. A amostra (Figura A.1b) apresenta geralmente formato cilíndrico, mas pode também ser retangular. A amostra deve ser padronizada para atender às normas técnicas para este tipo de ensaio. O equipamento aplica uma força de tensão longitudinal de forma que a taxa de alongação obtida seja constante no tempo. A deformação se concentra na região estreita da amostra. A carga aplicada é medida por uma célula de carga e a alongação, por um extensômetro. Os ensaios são conduzidos até que ocorra a ruptura da amostra (CALLISTER, 2000).

Durante a realização do teste, para um dado valor da força aplicada F , as ligações internas são rompidas, e o material apresenta alongação permanente. A tendência ao rompimento é oposta por reações internas, chamadas de tensões. Naturalmente, a intensidade do conjunto dessas tensões depende da geometria da amostra: se a área da seção transversal A for dobrada, a resposta interna será duas vezes maior. Desse modo, define-se **tensão normal** σ_n como a resistência por unidade de área (MEYERS; CHAWLA, 1999):

$$\sigma_n = \frac{F}{A} \tag{A.1}$$

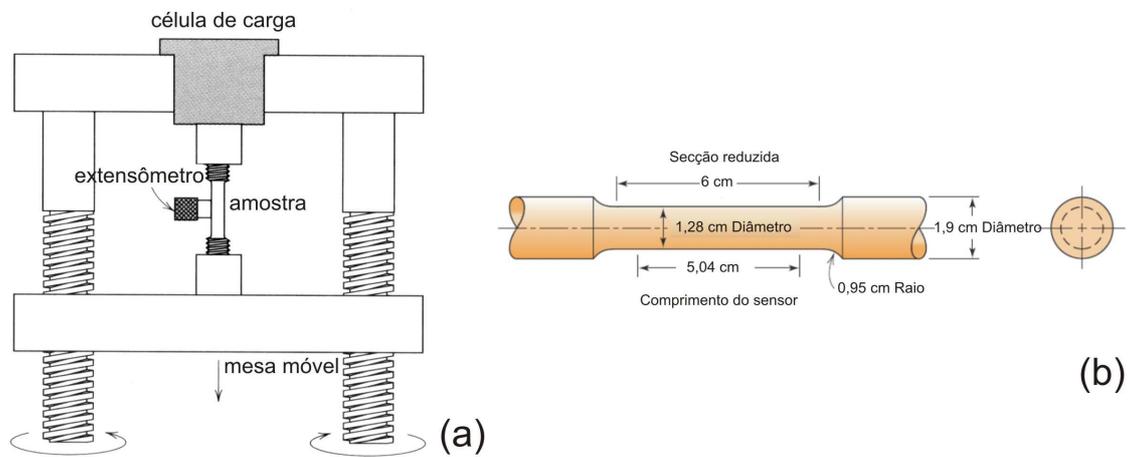


Figura A.1. (a) Esquema de um equipamento universal para ensaios de tração; (b) amostra padrão com seção reta circular (adaptado de CALLISTER, 2000).

Com um aumento dF da carga aplicada, a amostra sofre uma alongação dl . O aumento normalizado do comprimento será

$$d\varepsilon_n = \frac{dl}{l} \tag{A.2}$$

$$\text{integrando: } \varepsilon_n = \int_{l_0}^{l_1} \frac{dl}{l} = \ln \frac{l_1}{l_0} \tag{A.3}$$

onde l_0 é o comprimento inicial e ε_n é a **deformação verdadeira longitudinal**.

Para a maioria das aplicações, como o teste de tensão, é utilizada uma definição mais simples, a **deformação nominal (ou de engenharia) ϵ** , que decorre da Equação 3.2:

$$\epsilon = \frac{l_1 - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \tag{A.4}$$

Da mesma forma, define-se a **tensão nominal (ou de engenharia) σ** :

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \tag{A.5}$$

onde A_0 é a área original da seção transversal, antes do material se deformar permanentemente. Para pequenas deformações, os valores verdadeiros e de engenharia são aproximadamente os mesmos. Por convenção, tensões e deformações *trativas* são positivas, e tensões e deformações *compressivas* são negativas.

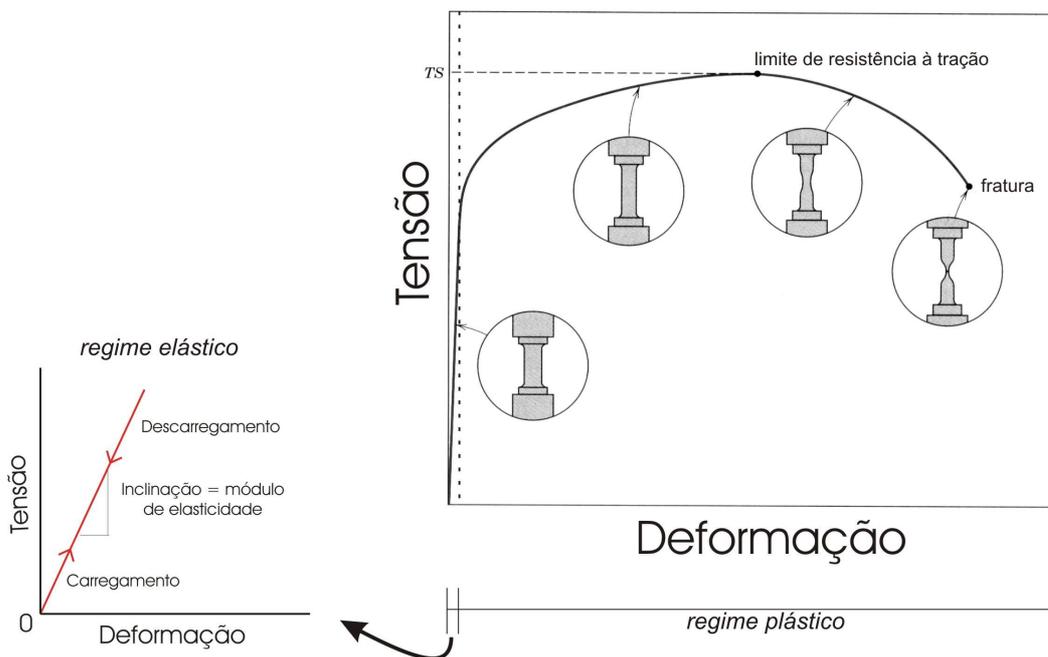


Figura A.2. Curva típica para o comportamento de tensão-deformação de engenharia. O detalhe mostra o regime elástico, cuja derivada é o módulo de elasticidade (adaptado de CALLISTER, 2000).

A Figura A.2 apresenta uma curva típica de tensão de engenharia versus deformação de engenharia, onde a amostra é tencionada até a fratura. O comportamento da curva tensão-deformação pode ser afetado por fatores diversos, como a natureza do

material, o aumento da temperatura e a variação da taxa de deformação. Nos primeiros instantes o material está em regime elástico, isto é, retornará à condição original se a carga for removida. No regime plástico o material apresenta deformações permanentes. O limite de resistência à tração (*TS* – “tensile strength”) é a tensão máxima que o material suporta sob tração; a partir desse ponto a tensão de engenharia diminui devido a estrição da amostra (Equação A.5). No regime elástico, a relação entre tensão e deformação é linear, como foi demonstrado por Robert Hooke em 1678 (MEYERS; CHAWLA, 1999):

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (\text{A.6})$$

onde a constante de proporcionalidade ou derivada da curva é o **módulo de elasticidade (*E*)**, também chamado de **módulo de Young (*Y*)** (detalhe da Figura A.2). A unidade de *E* no Sistema Internacional é o pascal (Pa = N/m), a mesma que para pressão.

O módulo de elasticidade determinado macroscopicamente é uma manifestação das interações elásticas entre átomos e moléculas: até um certo valor de deformação, as partículas podem retornar ao seu estado de mínima energia na estrutura sólida. O módulo de elasticidade das cerâmicas é maior que dos metais, que por sua vez é maior que dos polímeros. No entanto materiais de natureza diversa como o vidro e o alumínio podem apresentar o mesmo valor para *E* (~ 70 GPa). Logo, o módulo de elasticidade depende principalmente da correlação entre composição, estrutura cristalográfica e natureza da ligação química entre os elementos do material. Tratamentos térmicos, conformações mecânicas, adições de elementos de liga e grau de porosidade resultam em variações no valor de *E* ((ASHCROFT; MERMIN, 1976; MEYERS; CHAWLA, 1999; CALLISTER, 2000; SAHA; NIX, 2002; MAEX et al., 2003) .O módulo de elasticidade de um material também pode ser determinado por ensaios de compressão, cisalhamento e de penetração, este último sendo um dos focos do presente trabalho.

A.2.2. Dureza

Dureza é um termo empregado por diferentes profissionais para designar certas propriedades dos materiais que lhes interessam: pode significar resistência à deformação plástica para um metalurgista, resistência ao risco para o mineralogista, ou ainda resistência ao desgaste para um técnico em lubrificação (SHAW, 1973). Apesar dessa

variedade de significados, pode-se generalizar o conceito de dureza como a resistência do material à deformação plástica localizada, causada, por exemplo, pela penetração de uma ponta ou por risco. Porém, diferentemente do módulo de elasticidade, dureza não é uma propriedade física fundamental, intrínseca do material, pois seu valor depende do método empregado na sua determinação e das condições do equipamento. É, portanto, um método comparativo entre os materiais, mas pode ser utilizada para a obtenção de outras propriedades, como o limite de resistência à tração TS (SHAW, 1973; WEILER, 1973; MEYERS; CHAWLA, 1999; CALLISTER, 2000; FISCHER-CRIPPS, 2004).

A maneira mais comum de se medir dureza é através da determinação da resistência do material à penetração de uma ponta (ou indentador), que pode ser esférica, piramidal ou cônica. Calcula-se a dureza H através da razão entre a carga aplicada P e a área A da impressão deixada no material (MEYERS; CHAWLA, 1999):

$$H = \frac{P}{A} \quad (\text{A.7})$$

A expressão para dureza (deformações *plásticas*) é a mesma que para pressão, sendo sua unidade no Sistema Internacional o pascal (Pa), da mesma forma que para o módulo de elasticidade (deformações *elásticas*). Assim, outra definição para dureza é a pressão média que um material sólido suporta sob a aplicação de uma carga.

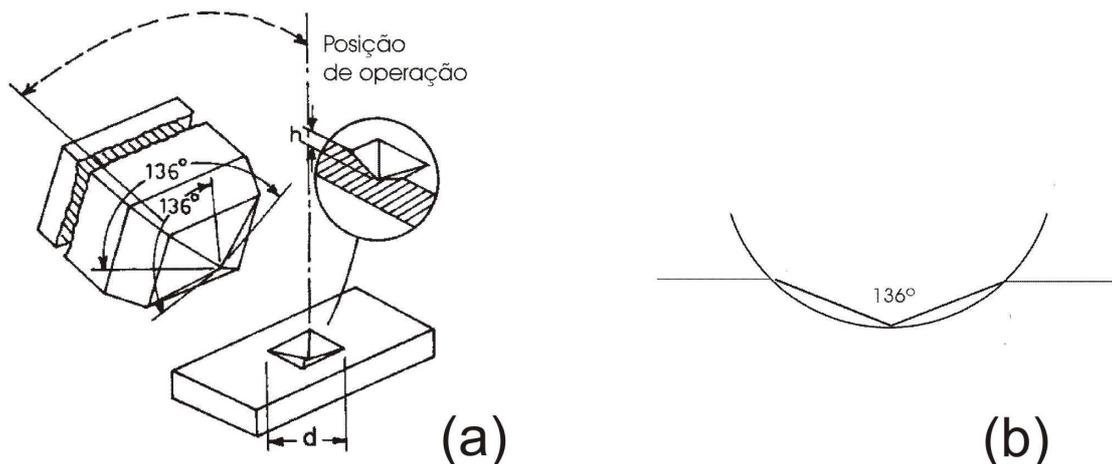


Figura A.3. (a) Geometria e impressão do indentador Vickers (BUSHAN; GUPTA, 1991); (b) configuração para os melhores resultados obtidos com indentadores esféricos.

O que diferencia os vários testes de dureza por penetração é o modo para se obter a área A , que depende: (i) da geometria do indentador; (ii) da perspectiva (projetada ou de contato); (iii) se é determinada sob a carga aplicada ou após sua remoção. A área projetada é a vista superior da impressão de uma indentação, e a de contato corresponde à área interna da impressão deixada. Como exemplo, considere-se a dureza Vickers, cujos equipamentos para sua determinação são bastante utilizados na indústria e em laboratórios de pesquisa. Os ensaios Vickers podem ser de macroindentação (cargas de 1 a 120 kgf) ou microindentação (cargas de 1gf a 1kgf). O indentador é piramidal com base quadrada, com as faces afastadas em 136° (Figura A.3a). A razão para este ângulo está nos melhores resultados obtidos com penetradores esféricos, quando a razão entre o diâmetro da impressão e o diâmetro do indentador é 0,375. Ligando-se o ponto mais profundo da deformação com os pontos nos quais a esfera toca a superfície da amostra, obtém-se um ângulo de 136° (fig. A.3b). Um microscópio de medida é geralmente acoplado ao equipamento, de tal modo que a impressão na amostra possa ser rapidamente localizada no campo óptico (ASTM, 1996; MEYERS; CHAWLA, 1999).

A dureza Vickers é obtida dividindo-se a carga aplicada P pela área de contato A_c , isto é, a soma das áreas das quatro faces deixadas na impressão, e calculadas após a remoção da carga (ASTM, 1996; MEYERS; CHAWLA, 1999; CALLISTER, 2000):

$$H_V = \frac{P}{A_c} = \frac{2P \operatorname{sen}(136^\circ/2)}{d^2} = \frac{1,8544P}{d^2} \quad (\text{A.8})$$

onde d (em mm) é a média do comprimento das diagonais da impressão na superfície, que tem a forma de um losango regular (Figura A.3a), e P é medida em kgf. A unidade kgf/mm^2 é o HV ("Hardness Vickers"), que corresponde a $9,8 \cdot 10^6$ Pa. Diferentemente dos testes Vickers convencionais, os ensaios de indentação instrumentada, abordados a seguir, permitem que a área da impressão seja avaliada sob a aplicação da carga, e ainda levando-se em consideração as deflexões elásticas da superfície. Deste modo os valores de dureza são obtidos em condições mais próximas da essência desta grandeza, ou seja, de uma estimativa da energia necessária para a deformação plástica do material.

Ainda que uma mesma técnica e um mesmo equipamento sejam utilizados, a dureza é mais vulnerável à microestrutura e à história do material em estudo do que o

módulo de elasticidade. Fatores como tamanho de grão, elementos em solução sólida, densidade de defeitos na estrutura cristalina produzidas pela preparação da superfície interferem no movimento e multiplicação das discordâncias, responsáveis pela deformação plástica, sobretudo em metais. Em materiais frágeis e com módulo de elasticidade tipicamente mais alto (maior coesão entre átomos e moléculas), tais como as cerâmicas, a deformação plástica ocorre preferencialmente por geração de trincas (MEYERS; CHAWLA, 1999). Se a carga sobre o indentador for maior ou igual que a energia necessária para nuclear e propagar trincas, pode ocorrer um aumento abrupto na área de contato, sem que para isso haja necessidade de um incremento de carga. A resistência do material ao deslocamento do indentador, ou seja, à penetração, é reduzida pela propagação de trincas, refletindo em valores menores de dureza, porém sem o envolvimento de deformações plásticas. Este comportamento também é observado em materiais porosos e lamelares. Assim, de acordo com estudos recentes do Grupo de Propriedades Nanomecânicas da UFPR (MIKOWSKI et al., 2007; MIKOWSKI, 2008), nos casos acima citados a dureza é melhor definida como a resistência do material ao deslocamento da ponta.

A.3. A INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA

Em um equipamento de indentação instrumentada a carga, o deslocamento da ponta e o tempo são continuamente monitorados. Essas grandezas são relacionadas por meio de um “software” para que se obtenha o módulo de elasticidade e a dureza do material. O Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná dispõe de um *Nano Indenter XP*[®], fabricado pela MTS Systems, que está instalado no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas. O Laboratório é mantido a temperatura e umidade do ar constantes (respectivamente $23,5^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ e 45%), e o equipamento está montado sobre uma mesa antivibratória (um bloco de concreto isolado do restante do edifício), de forma a garantir seu isolamento mecânico. O indentador, o microscópio e a mesa onde é fixada a amostra ficam em um gabinete, isolado acústica e termicamente, e estão sobre uma plataforma pneumática suspensa por nitrogênio à baixa pressão. A Figura A.4 traz um esquema do equipamento e a Figura A.5 apresenta algumas imagens ilustrativas. Suas partes principais são descritas a seguir (MTS, 2002; LEPIENSKI, 2007).

• Especificações técnicas principais.

Carga mínima	10 μ N
Carga máxima	400 mN
Resolução de carga	500 nN
Resolução de profundidade	0,04 nm
Profundidade máxima	> μ m

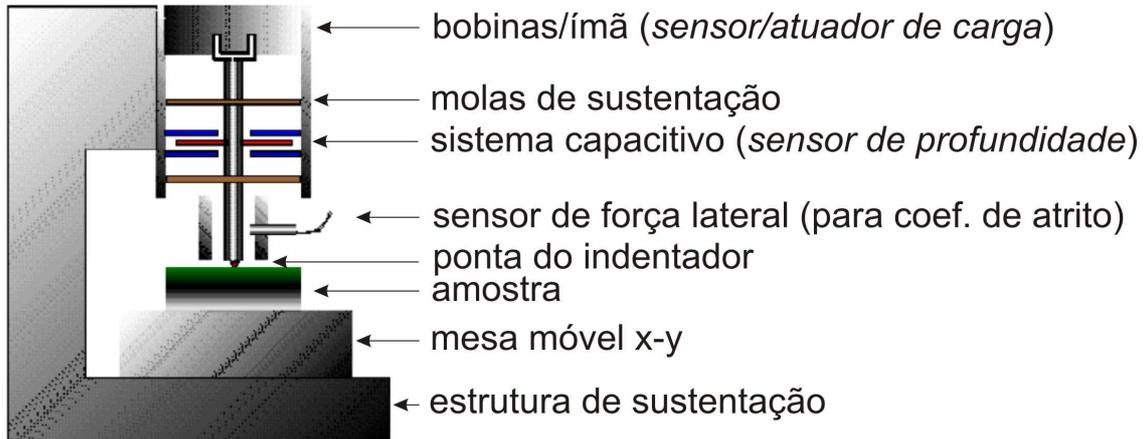


Figura A.4. Representação esquemática de um equipamento de indentação instrumentada (adaptado de MTS, 2002).

Nano Indenter XP

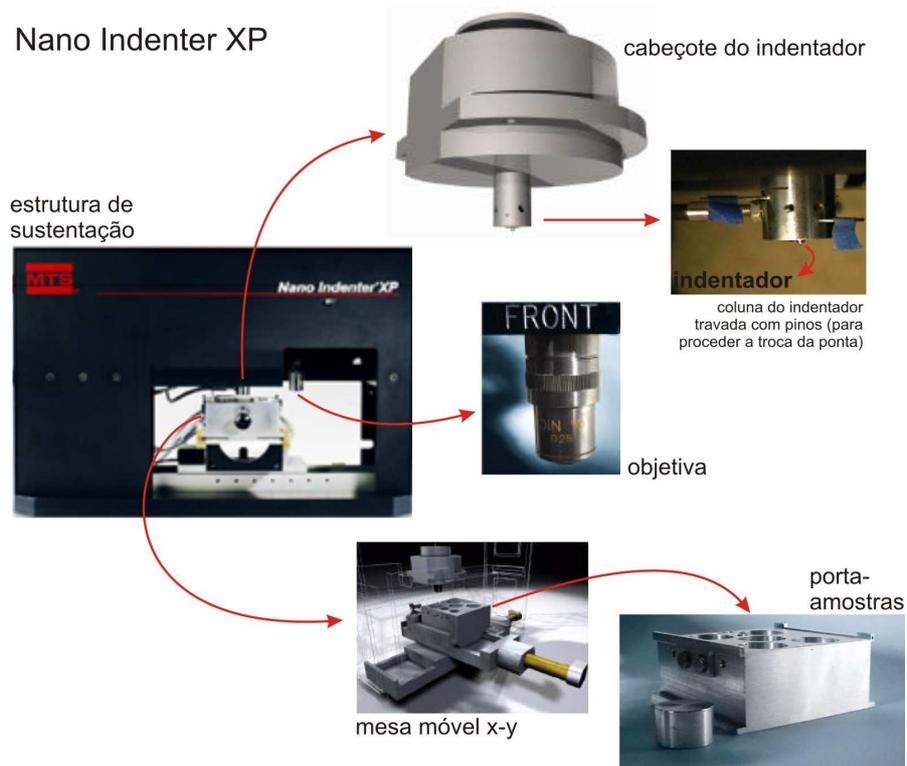


Figura A.5. Imagens ilustrativas do Nano Indenter XP (adaptado de MTS, 2002).

- Estrutura de sustentação. A estrutura deve, idealmente, apresentar rigidez infinita, de modo a não absorver as energias de deformação entre penetrador e amostra. No caso do Nano Indenter XP a rigidez é de aproximadamente 10^7 N/m, um fator considerado na calibração do equipamento.
- Penetrador. O indentador mais freqüentemente utilizado em nanoindentação é a ponta de diamante do tipo *Berkovich* (Figura A.6), uma pirâmide regular de base triangular, onde cada lado faz um ângulo de $65,3^\circ$ com a normal à base. O penetrador Berkovich possui a mesma relação profundidade-área do tipo Vickers (ver Figura A.3), e é preferido pela dificuldade de se conseguir fabricar uma pirâmide de base quadrada com os quatro lados terminando em um ponto.

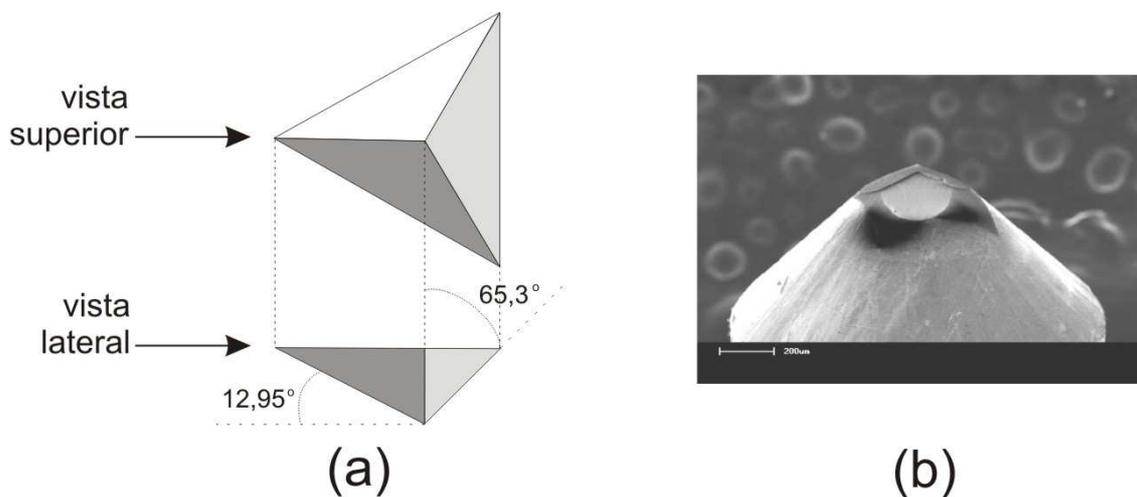


Figura A.6. Indentador Berkovich. (a) representação esquemática (adaptado de MTS, 2002; ilustração: Sandra Nadal); (b) Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MIKOWSKI, 2008).

- Cabeçote do penetrador. É composto de uma haste metálica que traz o indentador em uma das extremidades e a outra imersa no campo magnético de uma bobina, responsável pela aplicação da carga na amostra. A haste é suspensa por molas planas em formato de membranas, com alta constante elástica na horizontal (o que mantém o sistema alinhado) e baixa na vertical; a medida dos deslocamentos da ponta é feita por um sistema capacitivo.
- Microscópio. A área a ser testada é visualizada por um microscópio ótico acoplado a uma câmera digital, e a imagem transmitida a um computador, por meio de fibras ópticas, de onde se monitora a superfície da amostra. O aumento máximo obtido é de 1500 vezes.

- Mesa móvel. O porta-amostras é inicialmente colocado em uma mesa com movimentos nas direções x e y , para a programação do ensaio através do microscópio, e depois posicionado sob o penetrador. Todo o processo de nanoindentação é feito automaticamente, e a dureza e o módulo de elasticidade calculados por um "software".

A.4. MÉTODO DE OLIVER E PHARR

O método a seguir descrito foi apresentado por OLIVER e PHARR (1992) e pode também ser encontrado em uma revisão crítica dos autores, em OLIVER e PHARR (2004). A Figura A.7 mostra dois momentos de uma deformação causada em um teste de indentação: com o penetrador em contato com a amostra, e após a retirada da ponta. A geometria do esquema corresponde ao indentador do tipo Berkovich.

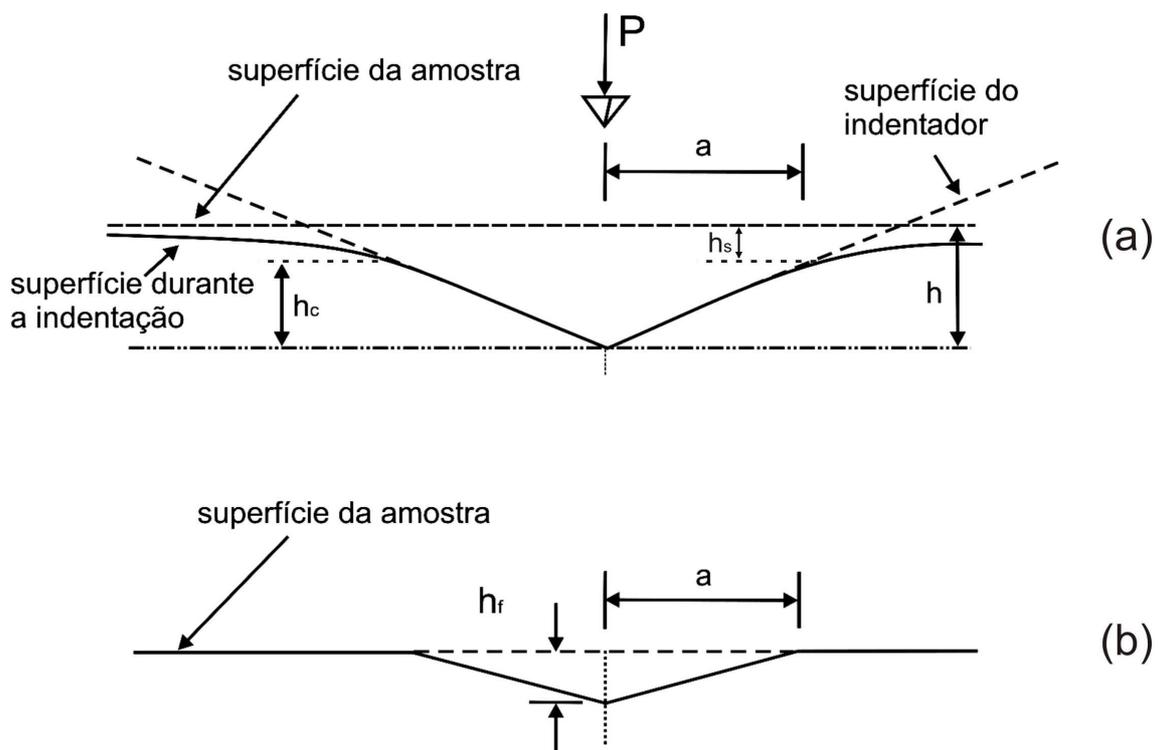


Figura A.7. Representação esquemática do perfil da superfície (a) durante e (b) após a indentação com uma ponta Berkovich (OLIVER; PHARR, 1992; MIKOWSKI, 2008).

Na Figura A.7a, sendo h_c a profundidade de contato entre a ponta e a amostra, e h_s o deslocamento da superfície no perímetro de contato, a profundidade h do penetrador, com uma carga aplicada, será

$$h = h_c + h_s \tag{A.9}$$

Após o alívio da carga e retirada da ponta, as deformações elásticas são recuperadas, permanecendo uma impressão residual h_f (Figura A.7b). Sendo h_e a recuperação elástica, a profundidade máxima atingida pela ponta do indentador será, então,

$$h_{\max} = h_f + h_e = h_c + h_s \tag{A.10}$$

A situação da Figura A.7 representa um comportamento elastoplástico, que é característico da quase totalidade dos materiais. Um ciclo completo de carregamento e descarregamento para esse comportamento é representado nas Figuras A.8 (a) e (b). A energia, ou trabalho total de deformação, é numericamente igual à área sob a curva de carga P versus profundidade h (Figura A.8a). O trabalho elástico W_e é recuperado no descarregamento e o trabalho plástico W_p é convertido em outras formas de energia na superfície (emissão de discordâncias, energia térmica), resultando na impressão residual.

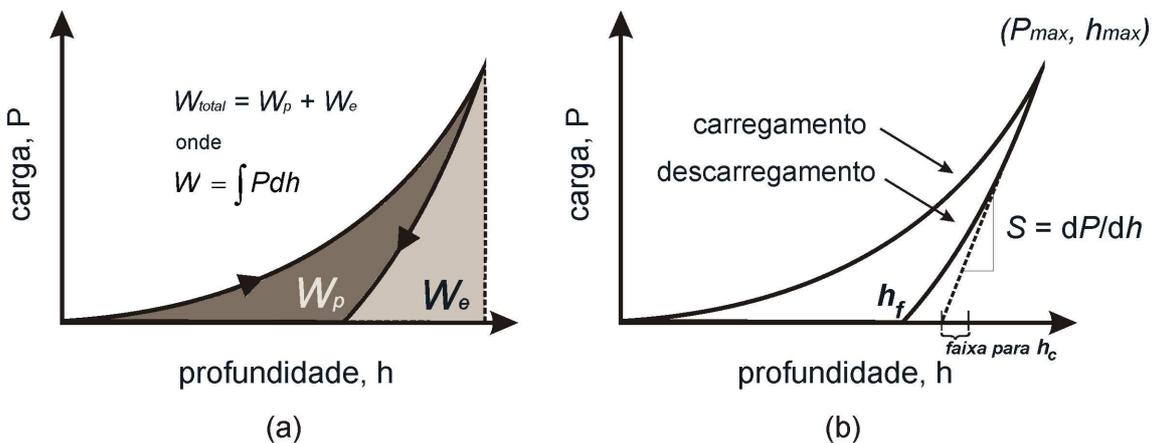


Figura A.8. Curva de carregamento e descarregamento em função da profundidade: (a) indicando a rigidez S ; (b) indicando os trabalhos de deformação plástica W_p e elástica W_e (adaptado de OLIVER e PHARR, 2004; ilustração: Sandra Nadal).

O material de escolha para a fabricação de indentadores é o diamante, em razão de este apresentar a maior dureza conhecida (MEYERS; CHAWLA, 1999). No entanto as deformações da ponta de diamante, ainda que pequenas, devem ser consideradas no

processo de indentação. Define-se, assim, o *módulo reduzido* E_r do conjunto indentador-amostra como

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1}{E^*} + \frac{1}{E_i^*} \quad (\text{A.11})$$

Nesta equação, o (*) indica *módulo efetivo*, definido como

$$E^* = \frac{E}{(1-\nu^2)} \quad (\text{A.12})$$

de modo que

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (\text{A.13})$$

onde E é o módulo de elasticidade e ν a razão de Poisson da amostra; as mesmas grandezas com índice i referem-se ao penetrador, sendo $E_i = 1141$ GPa and $\nu_i = 0.07$.

Logo abaixo do ponto de carga máxima na curva de descarregamento, mostrada pela Figura A.8b, calcula-se a rigidez S "stiffness" (ou rigidez de contato) como a inclinação dos primeiros estágios da recuperação elástica:

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (\text{A.14})$$

que está relacionada com o módulo reduzido, segundo Oliver e Pharr, por

$$S = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (\text{A.15})$$

onde A é a *área de contato projetada* para a carga máxima. Como foi definido na seção A.2.2, área projetada é a vista superior da impressão, porém aqui avaliada *durante* o contato da ponta na superfície, e não após a remoção da carga. O parâmetro adimensional β tem a função de corrigir desvios na rigidez devido à falta de simetria axial em indentadores piramidais. Para o indentador Berkovich, $\beta = 1,05 \pm 0,05$.

Admitindo-se que a ponta não se deforma significativamente, A é função da profundidade de contato entre indentador e amostra, que se obtém durante a calibração da ponta (ver seção A.5):

$$A = F(h_c) \quad (\text{A.16})$$

Para o penetrador Berkovich ideal,

$$A(h_c) = 24,5h_c^2 \quad (\text{A.17})$$

onde h_c é a profundidade de contato, dada pela Equação A.9:

$$h_c = h_{\max} - h_s \quad (\text{A.18})$$

O h_c pode variar dentro de uma faixa de valores (Figura A.8b), para um mesmo material, pois a deflexão da superfície h_s no perímetro de contato depende da geometria do penetrador:

$$h_s = \varepsilon \frac{P_{\max}}{S}. \quad (\text{A.19})$$

O ε é uma constante com valor 1,0 para pontas planas, 0,75 para parabolóides de revolução e 0,72 para cônicas, e P_{\max} é a carga máxima aplicada. Para o indentador Berkovich, $\varepsilon = 0,75$.

Extraindo-se os valores de P_{\max} , h_{\max} e S de uma curva de carregamento-descarregamento como a da Figura A.8b, obtida experimentalmente, calcula-se o módulo de elasticidade E do material a partir da combinação das equações (A.13) a (A.19). A dureza H é dada pela expressão (A.7), onde A é a área projetada de contato da impressão, dada pela Equação A.17, no momento da aplicação da carga máxima P_{\max} :

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (\text{A.20})$$

O método de Oliver e Pharr se fundamenta no esforço de diversos pesquisadores que os precederam, principalmente nos trabalhos de DOERNER e NIX, de 1986 (OLIVER; PHARR, 2004). O diferencial mais importante do método de Oliver e Pharr está em obter a rigidez S na curva de descarregamento. Nesse estágio da indentação os

átomos ou moléculas, submetidos à compressão no carregamento, manifestam suas propriedades elásticas intrínsecas ao retornar ao seu estado inicial (LEPIENSKI, 2007).

As curvas de carregamento e descarregamento, Figura A.8, podem ser aproximadas pelas seguintes relações de potência (OLIVER; PHARR, 1992, 2004):

$$P = \alpha h^m \quad (\text{carregamento}) \quad (\text{A.21})$$

$$P = \alpha (h - h_f)^m \quad (\text{descarregamento}) \quad (\text{A.22})$$

Onde α e m são constantes. No método de Oliver e Pharr a curva de descarregamento é ajustada para se obter a rigidez S , aplicando-se a equação A.22 na A.14. No entanto, de acordo com HAY e PHARR (2000), em muitos casos a equação A.22 não descreve inteiramente o descarregamento. Para que não se incorra em erros no cálculo de S , a curva de descarregamento é ajustada até seus 25% ou 50% iniciais e então comparada com os resultados experimentais para se verificar sua consistência.

A.5. CUIDADOS E LIMITAÇÕES DA TÉCNICA

Obter módulo de elasticidade e dureza por indentação instrumentada não é um processo trivial, uma vez que as profundidades avaliadas podem ser da ordem de nanômetros. Diversos fatores devem ser levados em consideração para que os resultados obtidos não contenham artifícios e erros de interpretação, sendo alguns mais relevantes abordados a seguir.

A.5.1. Função de área do indentador

A área projetada de contato em função da profundidade tem a forma matemática (OLIVER; PHARR, 1992):

$$A(h_c) = \sum_{n=0}^8 C_n (h_c)^{2-n} \quad (\text{A.23})$$

$$A(h_c) = C_0 h^2 + C_1 h + C_2 h^{1/2} + C_3 h^{1/4} + \dots + C_8 h^{1/128}$$

onde $C_0 \dots C_8$ são constantes determinadas por procedimentos de ajuste da curva.

De acordo com OLIVER e PHARR (2004) esta equação foi selecionada pela sua capacidade de ajustar resultados sob uma ampla faixa de profundidades e por ser útil para descrever indentadores com diversas geometrias, e não pela sua significação física. Indentadores cônicos ou piramidais são descritos unicamente pelo primeiro termo. O segundo termo descreve um parabolóide de revolução, e os primeiros dois termos juntos descrevem um hiperbolóide de revolução, este último uma forma razoável para uma pirâmide arredondada na ponta, e que se aproxima de um ângulo fixo se observado a grandes distâncias. No entanto, observando o vértice mais de perto, a geometria está mais próxima de uma esfera.

Uma ponta Berkovich perfeita é descrita pela equação 3.17, ou seja, apenas pelo primeiro termo da A.23. Pontas de boa qualidade saem de fabrica com um arredondamento nominal de 100 nm, e, portanto sua função de área já apresenta pelo menos o segundo termo da equação A.23 para correção. Dependendo do modo e da frequência com que são utilizadas, o arredondamento da ponta tende a se tornar maior. Existe, portanto, dois cuidados que estão associados à função de área:

- (i) Resultados obtidos em profundidades menores que o valor do arredondamento da ponta exigem atenção especial, pois nessa escala a geometria é esférica e não mais piramidal. Logo, o cálculo das grandezas pelo método de Oliver e Pharr deve ser revisto no quesito geometria do penetrador. Além do mais, os valores das grandezas podem não indicar o comportamento naquela dada profundidade, pois o campo de tensões sob um indentador esférico tem seu valor máximo além da profundidade do indentador, e não nas suas adjacências (LEPIENSKI, 2007).
- (ii) A função de área do indentador deve ser revista periodicamente para corrigir o desgaste da ponta. Um método prático consiste em ajustar as constantes da equação A.23 tomando-se como referência o módulo de elasticidade da sílica (72 GPa).

A.5.2. Efeito do tamanho da indentação

Materiais homogêneos e isotrópicos, mesmo que cuidadosamente preparados (isto é, sem tensões residuais e óxidos superficiais), apresentam variações no módulo de

elasticidade e na dureza em pequenas profundidades. Eliminando-se as causas associadas à função de área do indentador, ainda pode ocorrer nucleação de discordâncias sob a ponta, o que pode ser explicado pela existência de gradientes de tensão nas vizinhanças da indentação. O aumento causado na tensão de escoamento é mais significativo em profundidades menores, para as quais o gradiente de tensões é maior, refletindo assim em valores de E e H maiores na superfície do que no volume. A relação entre a dureza (H) e a profundidade de indentação (h) é (FISCHER-CRIPPS, 2004; OLIVER; PHARR, 2004; KIM et al., 2007)

$$\frac{H}{H_0} = \sqrt{1 + \frac{h^*}{h}} \quad (\text{A.24})$$

Onde h^* é um comprimento característico que depende do material em estudo e do ângulo de indentação, e H_0 a dureza macroscópica (quando h é muito maior do que h^*). O efeito do tamanho da indentação é mais evidente em materiais com valores baixos de dureza H_0 , sendo pouco significativo em materiais duros.

A.5.3. Empilhamento em torno da indentação (“pile-up”)

No método de Oliver e Pharr a profundidade de contato é estimada a partir de modelos elásticos para a deformação da superfície (seção A.4). Embora a maioria dos materiais apresente afundamento (“sink-in”) no perímetro de contato entre ponta e superfície (Figuras A.7a e A.9a), em uma quantidade importante de casos o empilhamento (pile-up) será observado (Figura A.9b). Este efeito é mais significativo em materiais com pouca ou nenhuma capacidade de encruamento (deformação plástica) ou em superfícies moles, tais como em polímeros. A resistência ao deslocamento do material removido pela indentação é menor por entre as faces da ponta e da impressão e para fora. O material removido e empilhado na superfície contribui para a resistência à penetração da ponta, de modo que a área de contato projetada seja subestimada, e o módulo de elasticidade e a dureza, sobreestimados a até mais 50% (OLIVER; PHARR, 2004). Logo, o método de Oliver e Pharr não pode ser diretamente aplicado nesses casos, sendo a área projetada da indentação determinada por métodos de imagem.

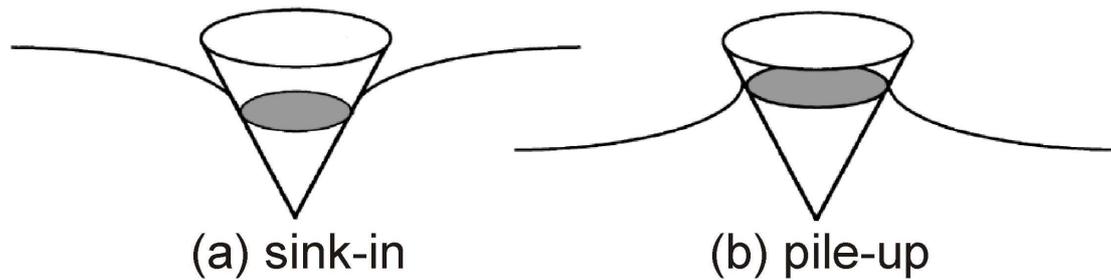


Figura A.9. Afundamento (“sink-in”) e empilhamento (“pile-up”) durante a indentação (HAY; PHARR, 2000)

A formação de “pile-up” na superfície pode ser avaliada pela relação h_f/h_{max} , sendo os limites naturais $0 \leq h_f/h_{max} \leq 1$ (ver Figura A.7b). O “pile-up” é significativo para valores próximos da unidade, indicando que a capacidade de encruamento é muito pequena, como no caso do Al. Este fenômeno não afeta significativamente os cálculos de módulo de elasticidade e dureza se $h_f/h_{max} < 0,7$ (OLIVER; PHARR, 2004), como é, por exemplo, o caso do Ti. Existem alguns métodos em desenvolvimento e/ou avaliação (CHENG; CHENG, 1998; MALZBENDER, 2003) para se obter as propriedades mecânicas em situações de “pile-up” a partir das energias envolvidas na deformação, indicadas na Figura A.7a.

A.5.4. Preparação da superfície

Superfícies destinadas a tratamentos e posterior caracterização são normalmente preparadas para que tenham ótima qualidade final, com o menor grau possível de asperezas. Parte-se, assim, de uma situação controlada, que é representativa dos efeitos do tratamento no material. No entanto, o polimento mecânico, com lixas, pastas de diamante e suspensões, causa o encruamento da superfície, podendo atingir extensões consideráveis para os padrões da indentação instrumentada. As propriedades mecânicas determinadas nessas condições não representam o comportamento da superfície.

Uma opção interessante é fazer uso de polimentos eletrolíticos, nos quais a amostra é submetida a uma diferença de potencial e uma solução (normalmente a base de ácido perclórico) ataca os pontos com maior concentração de carga elétrica na superfície, ou seja, as porções mais agudas da topografia superficial. A Figura A.10

apresenta perfis de dureza para superfícies de Ti submetidas a polimento mecânico e eletrolítico. Para o polimento mecânico, a superfície foi lixada sucessivamente com papel de SiC com tamanho de grãos entre 60 μm e 15 μm e então polidas com pasta de diamante de 3 μm , 1 μm e 0,25 μm até que a superfície se tornasse especular. Observe que os efeitos do polimento mecânico afetam a dureza até a região avaliada de 2 μm , e surge um endurecimento superficial até 500 nm. Alguns pesquisadores (TÓTH et al., 2004) optam pela remoção da região encruada por polimento mecânico através de ataques químicos. Há ainda a opção de se utilizar tratamentos térmicos em temperaturas e tempos apropriados, que liberam as tensões induzidas pelo polimento mecânico.

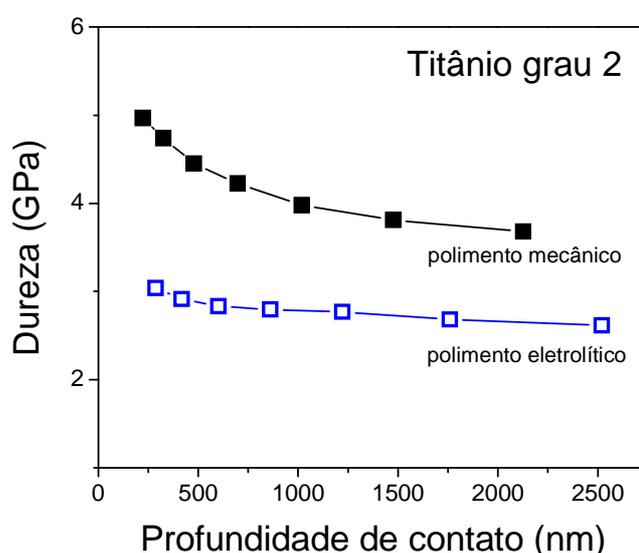


Figura A.10. Perfis de dureza para titânio submetido a polimento mecânico e eletrolítico. Em ambos os casos as superfícies se tornaram espelhadas.

A.5.5. Rugosidade

Do mesmo modo como superfícies são inerentes a sólidos, a existência de asperidades é um fenômeno inerente às superfícies. O desenvolvimento do método de Oliver e Pharr para a indentação instrumentada exigiu um *tour de force* para atender a uma demanda tecnológica que, passadas duas décadas, ainda é reconhecido como uma inovação essencial para a caracterização de materiais (MRS, 2010). Lamentavelmente, porém, o método falha em superfícies com rugosidade elevada, digamos, da mesma ordem que o arredondamento de uma ponta Berkovich (100 nm ou menos). Não

obstante, as superfícies submetidas a bombardeamento por íons, assim como superfícies de biomateriais modificadas para promover osseointegração (ambas investigadas neste trabalho), podem apresentar rugosidade suficientemente elevada para que os resultados de módulo de elasticidade e dureza não sejam satisfatoriamente precisos. Dada a importância do tema para os estudos realizados nesta tese, no capítulo 4 os efeitos da rugosidade nos ensaios de indentação instrumentada são sistematicamente analisados, e apresenta-se métodos que visam minimizar tais efeitos nas propriedades mecânicas.

A.6. FILMES FINOS

A principal motivação para o desenvolvimento da indentação instrumentada foi a necessidade de se conhecer as propriedades mecânicas de filmes. Dentre as técnicas de tratamento empregadas neste trabalho, o tratamento alcalino e a oxidação anódica modificam a estrutura da superfície do Ti de tal modo que seu produto final pode ser classificado como um filme (até 1 μm) ou uma camada fina com poucas micra, ou seja, uma estrutura que se diferencia do substrato de modo aproximadamente abrupto em uma interface. Porém, a existência do substrato afeta as medidas realizadas dentro do filme ou camada. A caracterização efetiva do seu módulo de elasticidade e dureza, importante para fins tecnológicos, exige o emprego de métodos analíticos para que a influência do substrato seja extraída das medidas. Tais métodos não são triviais, e os modelos mais recentes tampouco são práticos para sua utilização direta. Assim, a caracterização mecânica de filmes finos é um tema também abordado em detalhes no capítulo 4, onde se procura explicar minuciosamente os métodos analíticos e torná-los aplicáveis diretamente aos resultados de indentação instrumentada.

A.7. PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS FUNDAMENTAIS

O termo “tribológico” pode não ser tão familiar ao senso comum quanto o é “mecânico”, porém ambos estão relacionados a ações muito comuns do nosso cotidiano. Nos primórdios da humanidade o homem aprendeu a obter fogo friccionando energicamente objetos secos. Mais tarde, descobriu que o atrito de rolamento é muito

menor que o atrito de deslizamento, o que levou à invenção da roda. Civilizações antigas, como a egípcia e a suméria, já utilizavam materiais lubrificantes para facilitar o movimento de blocos pesados. Não somos capazes de caminhar nem mesmo ficar em pé sem atrito, da mesma forma como não conseguiríamos manipular instrumentos. Moldamos objetos em qualquer formato, e hoje em escalas diminutas, em grande parte utilizando processos de desgaste. Por outro lado, essas propriedades tribológicas podem também ser indesejáveis, causando dissipação de energia em máquinas, problemas de desempenho em dispositivos diversos e reposições freqüentes por perda de função (BUSHAN; GUPTA, 1991; LARSEN-BASSE, c1992).

Nesta seção o atrito e o desgaste serão abordados nos seus aspectos principais para o desenvolvimento deste trabalho. O atrito de interesse é o de deslizamento, e o desgaste será abordado nos modos adesivo e abrasivo.

A.7.1. Coeficiente de atrito

O **atrito** ou **fricção** é a resistência ao movimento relativo de corpos em contato. Leonardo da Vinci foi o primeiro a formular uma relação matemática para fricção. A *primeira lei* estabelece que a força tangencial F_T necessária para iniciar ou sustentar um movimento relativo entre dois corpos é proporcional à força normal F_N que pressiona as superfícies em contato (BUSHAN; GUPTA, 1991):

$$F_T \propto F_N \quad \rightarrow \quad F_T = \mu F_N \quad (\text{A.25})$$

onde μ é o coeficiente de atrito para um dado par de materiais. O coeficiente de atrito é dito *estático* quando a força aplicada F_T (tangencial à superfície) deve iniciar o movimento, e pode ser maior que o coeficiente de atrito *dinâmico*, medido quando a força mantém o movimento entre os corpos.

Por mais polidas que sejam, as superfícies não são totalmente planas a nível microscópico, apresentando *asperidades* (Figura A.11) que se tocam intimamente no contato entre os corpos, de forma que a área real de contato A_r se restringe a poucos pontos, sendo muito menor que a área aparente de contato A_a (BUSHAN; GUPTA, 1991; LARSEN-BASSE, c1992). Assim, a *segunda lei* da fricção estabelece que a força de atrito F_T independe da área de contato: a força para deslizar um paralelepípedo seria a mesma para qualquer de suas faces, desde que igualmente polidas. Coulomb

introduziu uma *terceira lei*, que estabelece que o atrito é independente da velocidade de deslizamento (BUSHAN; GUPTA, 1991; LARSEN-BASSE, c1992).

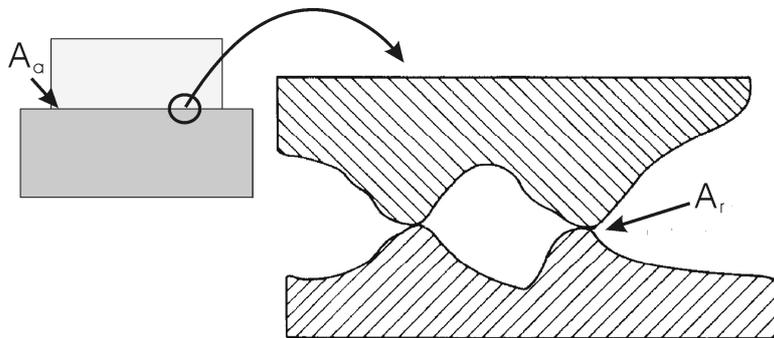


Figura A.11. Ampliação da interface entre duas superfícies, indicando a área aparente (A_a) e a área real (A_r), no contato entre as asperidades.

Embora seja bastante usual assumir o atrito como imutável em relação à carga, velocidade, área de contato e outras variáveis, isto é observado apenas em situações controladas em dispositivos que mantêm movimento relativo entre si por longos períodos. Em situações práticas o “atrito coulumbiano” não se observa de fato. Cada situação de deslizamento corresponde a um nível diferente de atrito. As superfícies se alteram constantemente no tempo, estejam paradas ou em movimento relativo, através da absorção de gases e contaminantes que causam, por exemplo, oxidação ou formam revestimentos finos constituídos por líquidos e outras substâncias. Logo, os materiais raramente têm contato direto, estando sempre separados por finas camadas de contaminantes. Esses filmes alteram as condições de atrito. É possível ainda afirmar que não existe situação real de deslizamento “seco”, pois todos os materiais no ar apresentam algum tipo de lubrificação. A microtopografia das superfícies também se altera durante o movimento, o que influi no atrito. Assim, o coeficiente de atrito não é uma propriedade intrínseca do material, e não é possível determinar μ em valores absolutos confiáveis. Os ensaios de atrito devem ter finalidade comparativa para aquelas dadas condições do teste (LUDEMA, 2001).

A fricção tem sua origem em complicadas interações em nível atômico e molecular e processos mecânicos entre corpos em contato. Alguns efeitos que influenciam o atrito são apresentados a seguir.

- a) Adesão. É a resistência para separar os corpos na direção normal da sua superfície, resultado de forças interatômicas que dependem do grau de interpenetração das

asperidades e do material que os compõe. Para que ocorra o deslizamento, é necessária uma força de atrito para cisalhar os planos tangenciais mais fracos nas áreas de contato (BUSHAN; GUPTA, 1991). Duas peças planas e atômica e limpas, feitas do mesmo metal e colocadas em contato no vácuo perfeito se soldam, desaparecendo a interface. Os elétrons de valência dos átomos de um metal formam um “mar” ou “nuvem” de elétrons, pertencendo simultaneamente a todos os núcleos. A energia dos elétrons do mar de elétrons é responsável pela energia de ligação dos átomos no sólido e também será responsável pela adesão entre corpos distintos. Portanto, nos metais, a adesão independe do alinhamento da estrutura cristalina. Em contraste, a adesão em materiais cerâmicos é muito dependente do grau de alinhamento atômico entre as superfícies em contato, uma vez que os elétrons de valência têm maior energia de ligação com pares de átomos do sólido. Polímeros, tais como os metais, apresentam alto grau de adesão no vácuo independente do grau de alinhamento das cadeias moleculares (LUDEMA, 2001).

- b) Interações elásticas. O movimento relativo entre asperidades livres de contaminantes e com baixa energia de superfície (como nas ligações iônicas e covalentes) oferece resistência ao deslizamento menor do que para separar as superfícies na direção normal. Outro critério é não ultrapassar o limite elástico, o que é possível se a inclinação das asperidades for menor que 2°. Isto ocorre porque o átomo em movimento aumenta sua energia ao deixar um átomo estacionário para trás, mas a diminui ao se aproximar do átomo adjacente, de modo que a energia líquida do movimento é muito baixa. A transição entre campos de força é abrupta, de modo que a rede cristalina vibra. No entanto as vibrações não são totalmente elásticas, havendo dissipação de parte da energia do movimento (LUDEMA, 2001).
- c) Interações plásticas. Asperidades de superfícies rugosas, com inclinação maior que 2°, deformam plasticamente sob força normal, tornando a área de contato das asperidades maior e aumentando a dureza da superfície. Se a força cisalhante é suficientemente intensa, as asperidades serão tensionadas e deformadas plasticamente em ambas as superfícies na direção do deslizamento. As superfícies se tornam ainda mais duras e a energia de deformação plástica aparece como atrito (LUDEMA, 2001).

- d) Interações viscoelásticas. Há consumo de energia para repor a dissipação por histerese do movimento entre superfícies viscoelásticas (BUSHAN; GUPTA, 1991).
- e) Ancoragem. Se uma das superfícies é mais dura que a outra, as asperidades da primeira podem penetrar e fazer uma ancoragem na superfície mole (BUSHAN; GUPTA, 1991).
- f) Fragmentos. O material arrancado das superfícies pode emperrar o deslizamento, consumindo energia (BUSHAN; GUPTA, 1991). Em metais, os óxidos superficiais são fraturados, e material do substrato também é removido por adesão ou fadiga. As cerâmicas são mais suscetíveis a desprender fragmentos, devido à baixa energia de ligação. Polímeros duros também produzem fragmentos e nos polímeros moles o material é removido por adesão (LUDEMA, 2001).

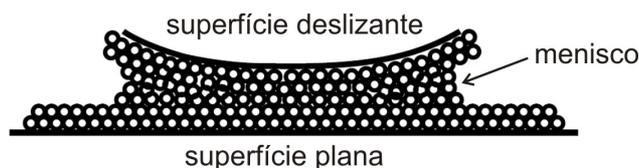


Figura A.12. Esquema de uma “ponte líquida” formada quando dois filmes de líquidos adsorvidos se tocam (adaptado de LUDEMA, 2001).

- g) Filmes de contaminantes. A energia de uma “nova” superfície é muito alta, em torno de 1 J/m^2 , de modo que átomos e moléculas da atmosfera circundante são atraídas para reduzi-la. A primeira camada molecular pouco contribui para a redução, porém algumas camadas até 10 ou 20 nm de espessura são satisfatórias, o que é da mesma ordem da rugosidade média de superfícies tecnológicas consideradas planas (25 nm). Tal filme fluído parece ser muito tenaz, ou seja, difícil de ser removido mesmo sob deslizamento contínuo. Se for removido e o objeto estiver rodeado por ar, novas camadas serão formadas. Em uma unidade de disco rígido de computador, o cabeçote de leitura se move em alta velocidade a poucos nanômetros da superfície. Quando o cabeçote pára, os filmes adsorvidos molham as partes, formando um menisco (Figura A.12). A força de coesão é tal que o torque do motor do disco não consegue cisalhar o filme. Para contornar essa situação o cabeçote é programado para estacionar sobre uma região deliberadamente rugosa, onde a largura do filme é menor. Se a superfície é revestida com H_2O , O_2 ou CO_2

adsorvido, o oxigênio desses compostos oxida a superfície, sobretudo nos metais. Essa adsorção química libera dez vezes mais energia do que a adsorção física. Se o filme óxido apresenta menor resistência ao cisalhamento que o substrato, o atrito será reduzido (LUDEMA, 2001).

A Figura A.13 mostra um gráfico típico para a evolução cronológica do coeficiente de atrito entre duas superfícies deslizantes. Normalmente a curva apresenta flutuações em torno de valores médios, que podem variar de intensidade dependendo do estágio da fricção. Grandes flutuações são características de comportamento abrasivo (CZICHOS, 1992). Observa-se quatro estágios principais (SCZANCOSKI, 2005):

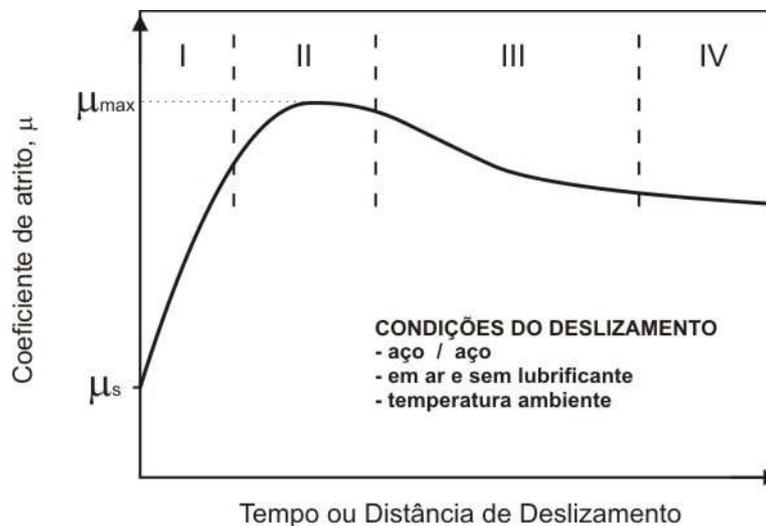


Figura A.13. Curva típica para a evolução do coeficiente de atrito com o tempo de deslizamento (adaptado de SCZANCOSKI, 2005).

- I. Fase de *acomodação de material* (“running-in”). A primeira medida corresponde ao coeficiente de atrito estático μ_s que, diferentemente de uma situação ideal, apresenta-se menor que o coeficiente de atrito dinâmico devido à presença dos contaminantes na superfície. O valor do coeficiente de atrito é baixo ($\approx 0,1$). Este estágio depende da ação de baixas cargas aplicadas F_N e da resistência de cisalhamento dos contaminantes na superfície, e independe das combinações de materiais. Ocorre a remoção da camada superficial e um aumento da adesão devido ao acréscimo na limpeza das áreas interfaciais. Há também um aumento nas interações entre as asperezas e as partículas desgastadas, podendo elevar gradualmente o valor do coeficiente de atrito.
- II. Atinge-se um valor máximo para o coeficiente de atrito (de aproximadamente 0,3 a 1 para a maioria dos pares de metais em contato), o qual está relacionado com a máxima adesão, deformação das asperezas e um crescimento no número de partículas residuais

que elevam a taxa de desgaste das superfícies em deslizamento (indicado pelo aumento no grau de flutuação dos valores de μ).

- III. Ocorre um decréscimo do coeficiente de atrito, talvez devido à formação de uma camada superficial protetora triboquímica ou por um decréscimo nos processos de sulcamento e deformação de asperezas.
- IV. Região caracterizada pelo estado estacionário interfacial das condições tribológicas, conduzindo a valores quase constantes do coeficiente de atrito, à medida que a superfície torna-se polida.

A.7.2. Desgaste

O desgaste pode ser adesivo, abrasivo, corrosivo, erosivo, por fadiga e por cavitação (KATO; ADACHI, 2001; SCZANCOSKI, 2005). Os tipos adesivo e abrasivo, que operam por contato mecânico, são de maior interesse para este trabalho.

No desgaste adesivo, se a força de adesão (abordada na seção anterior) for suficientemente elevada para resistir ao deslizamento relativo, a região de contato se deformará plasticamente através de discordâncias emitidas por compressão e cisalhamento. Pode ocorrer o surgimento de trincas que se propagam em um modo de fratura combinado entre tração e cisalhamento (Figura A.14a), levando ao desprendimento de uma partícula do material (KATO; ADACHI, 2001).

Os mecanismos de desgaste adesivo estão relacionados a diferentes fatores. Se as durezas são diferentes, o material será removido preferencialmente da superfície mole; se as durezas são semelhantes, ocorre encruamento nas asperidades e conseqüente aumento na resistência ao cisalhamento, levando a fratura para dentro dos materiais. A orientação cristalina influencia o desgaste, sendo baixo para altas densidades e pequenas energias de superfície. Observa-se também uma dependência com o fator de empacotamento atômico: metais com estrutura hexagonal (como o Ti) apresentam desgaste adesivo menor do que os metais cúbicos de face centrada (como o Al), em razão do menor número de planos de deslizamento (SCZANCOSKI, 2005).

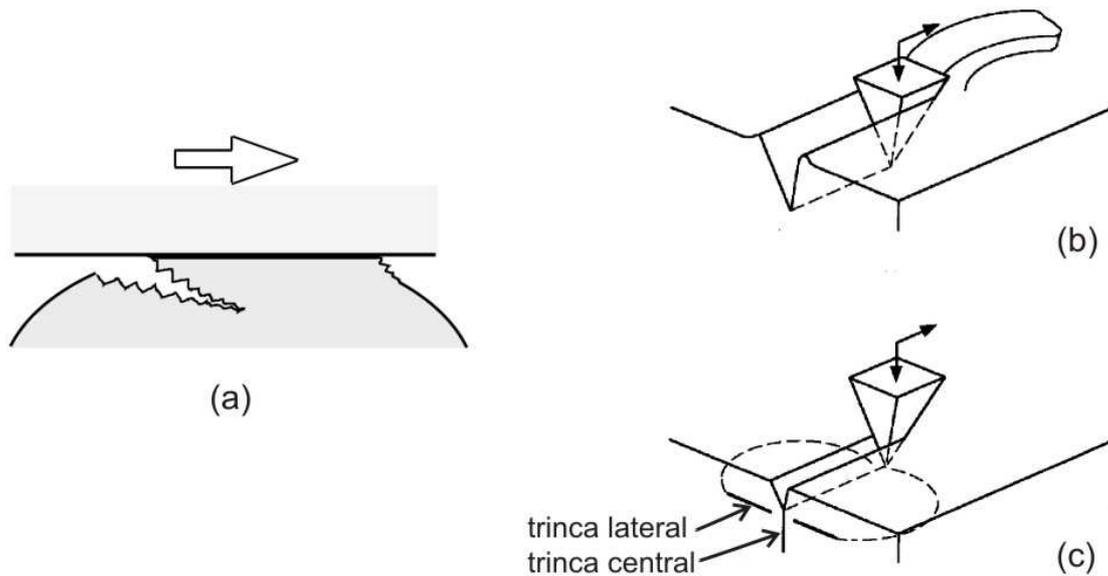


Figura A.14. Modos de desgaste: (a) adesivo; (b) abrasivo em materiais dúcteis, dominado por deformações plásticas; (c) abrasivo em materiais frágeis, dominado por fraturas frágeis (adaptado de KATO; ADACHI, 2001).

O volume removido por desgaste adesivo envolve todas essas variáveis, além da contaminação da superfície e de outras condições do ambiente. O coeficiente de Archard k é utilizado como um indicativo da severidade do desgaste entre os pares de materiais (KATO; ADACHI, 2001; SCZANCOSKI, 2005):

$$V = k \frac{F_N L}{H} \quad (\text{A.26})$$

Onde V é o volume removido, H a dureza do material desgastado, L a distância de deslizamento e F_N a força normal. Vale ressaltar que a dureza é um fator importante no desgaste dos materiais. A taxa de desgaste adesivo é

$$W_{adesivo} = \frac{V}{L} = k_{adesivo} \frac{F_N}{H} \quad (\text{A.27})$$

No desgaste abrasivo ocorre interconexão entre asperidades das superfícies, removendo-se material durante o deslizamento relativo e formando trilhas na superfície mais mole. Se o material desgastado tem propriedades dúcteis, as partículas são removidas por microcorte apresentando formato alongado, em tiras (Figura A.14b). O material pode ainda ficar acumulado nas laterais do sulco (microsulcamento). O desgaste pode ainda ser por microfadiga, devido à repetição do movimento relativo. Na

superfície que desempenha o papel de “abrasiva”, observa-se o surgimento de asperidades duras durante o deslizamento repetido, devido a encruamento, transições de fase ou incorporação de material (“third body”). O contato abrasivo é considerado a forma mais significativa de desgaste em materiais dúcteis. No caso de materiais frágeis a liberação de fragmentos ocorre principalmente por fratura frágil, causada pela iniciação e propagação de trincas (Figura A.14c). No entanto, a taxa de desgaste do material depende muito da sua tenacidade à fratura (KATO; ADACHI, 2001).

O comportamento abrasivo também é influenciado pela dureza, assim como pela carga aplicada. Porém cargas elevadas podem triturar os fragmentos, que geram mais pontos de desgaste. Metais cúbicos apresentam maior desgaste abrasivo do que os hexagonais, possivelmente devido à menor capacidade de encruamento destes últimos. A taxa de desgaste pode aumentar com a temperatura por fricção (SCZANCOSKI, 2005). Assim, define-se uma taxa de desgaste abrasivo, que também depende do par de materiais em movimento relativo (KATO; ADACHI, 2001):

$$W_{abrasivo} = \frac{V}{L} = k_{abrasivo} \frac{F_N}{H} \quad (A.28)$$

A Figura A.15 mostra um gráfico típico para a evolução cronológica do coeficiente de atrito entre duas superfícies deslizantes. Observa-se três estágios principais (AXÉN; HOGMARK; JACOBSON, 2001):

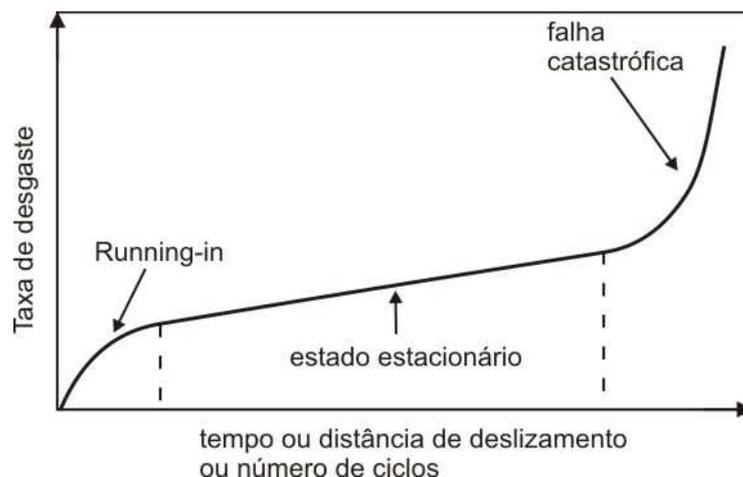


Figura A.15. Curva típica para a evolução da taxa de desgaste com o tempo de deslizamento (adaptado de AXÉN; HOGMARK; JACOBSON, 2001).

- I. Fase de acomodação (“running-in”). As superfícies em contato são conformadas para se adaptarem entre si de modo que a carga seja favoravelmente distribuída entre as superfícies. Durante os primeiros momentos da acomodação as taxas de desgaste podem ser relativamente elevadas, porém este estágio deve ser curto em comparação com a vida útil do componente.
- II. Atinge-se o estado estacionário com taxas de desgaste baixas e valores estáveis de atrito, que devem prevalecer pela maior parte da vida útil do sistema.
- III. O desgaste contínuo em estado estacionário pode alterar o modo de liberação de material ou causar alterações nas propriedades de superfície que, com o tempo, podem levar à falha catastrófica do componente. Este é um estágio breve, no qual as taxas de desgaste são elevadas e a superfície é severamente danificada.

A.8. TRIBOLOGIA EM NANOESCALA

Equipamentos de indentação instrumentada (seção A.3) podem ser projetados para a análise tribológica por **nanorisco**, ou seja, com controle de carga e profundidade de nN e nm, respectivamente. Esta técnica é muito utilizada no estudo da adesão de filmes finos, sendo também útil na caracterização de superfícies modificadas. O indentador se desloca por uma dada distância, tipicamente de centenas de μm , sob a aplicação de carga constante ou variável.

O coeficiente de atrito pode ser estimado, empregando-se transdutores de força lateral (Figura A.4), pela relação

$$\frac{F}{P} = \mu_{adesivo} + \mu_{abrasivo} \quad (\text{A.29})$$

Onde F é a força de atrito, P a carga aplicada (que deve tender a zero), e $\mu_{adesivo}$ e $\mu_{abrasivo}$ os coeficientes de atrito adesivo e abrasivo, respectivamente (LEPIENSKI; FOERSTER, 2003).

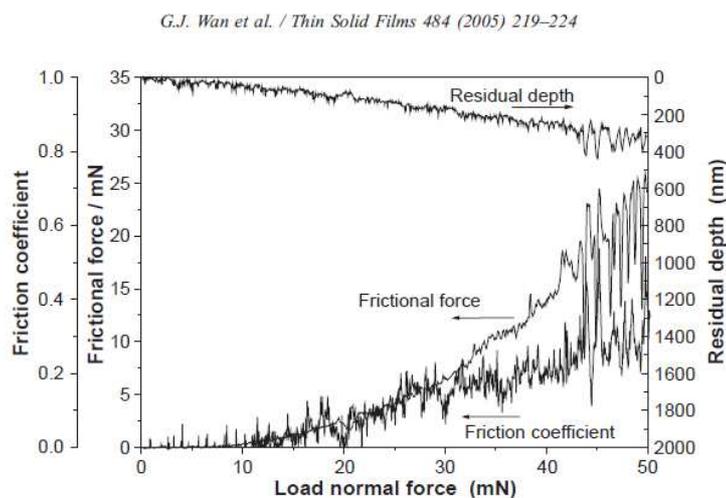


Figura A.16. Ensaio de nanorisco em filme de Ti-O/Ti-N produzidos sobre aço inoxidável 316L através da técnica PIII&D (WAN et al., 2005).

Na adesão, a curva de carregamento – deslocamento resultante de um ensaio de risco permite avaliar a qualidade de um filme ou revestimento, estimando-se a carga crítica que o faz se desprender do substrato. A figura A.16 apresenta resultados de nanorisco obtidos por WAN et al. (2005) em filmes Ti-O/Ti-N produzidos sobre aço inoxidável 316L através da técnica PIII&D (ver seção 2.6.2). A espessura do filme é 250 nm. O desprendimento ocorre quando o indentador atinge o substrato, o que é representado por um súbito aumento na força e no coeficiente de atrito (carga de 43 mN e profundidade de 220 nm na figura A.16). De acordo com os autores, este valor de profundidade, menor que a espessura do filme, reflete a estratificação nas interfaces.

Em alguns casos pode-se calcular o desgaste no filme, utilizando-se o próprio equipamento de indentação instrumentada para a perfilometria, porém existem limitações associadas ao arredondamento da ponta.

A resistência ao risco é um estudo comparativo entre materiais, para a qual a microscopia é uma técnica auxiliar indispensável para a análise da morfologia do risco e dos fragmentos liberados. A Figura A.17 mostra micrografias de riscos em carga crescente para uma superfície dúctil (titânio grau 2) e uma frágil (vidro aluminossilicato Corning®). Qualquer dano causado na superfície durante o teste resulta em alterações na força ou coeficiente de atrito. Materiais dúcteis apresentam inicialmente deformação plástica, o que resulta, em ensaios com carga crescente, em abrasão significativa, liberando fragmentos ondulados, e aumento progressivo na profundidade da trilha e no

coeficiente de atrito. Material removido pelo indentador se acumula nas laterais do risco. Por outro lado, materiais frágeis se deformam inicialmente por fratura frágil, e alguma deformação plástica; o coeficiente de atrito aumenta pouco até que se gere a fratura em um valor crítico de carga, ocorrendo aumento abrupto do coeficiente de atrito e a liberação de pequenos fragmentos. A extensão do dano causado pelo risco é estimada pela largura e profundidade da trilha e pela quantidade de fragmentos gerados (BUSHAN, 1999).

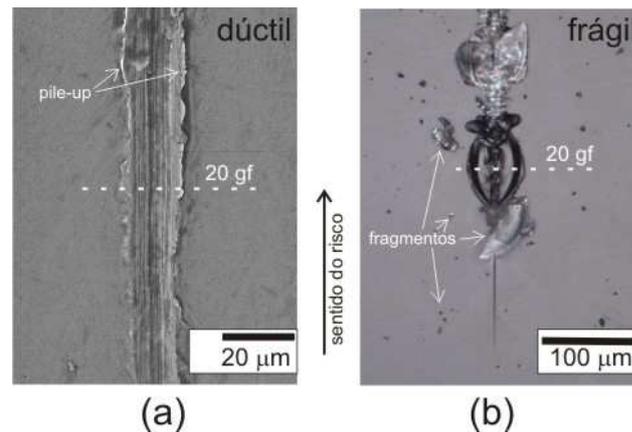


Figura A.17. Nanoriscos com carga crescente em (a) titânio (MEV – imagem do autor) e (b) vidro aluminossilicato (M.O. – cortesia Dr. A. Mikowski). O pontilhado indica a região riscada sob carga de 20 gf.

Nos ensaios da Figura A.17 o indentador utilizado foi do tipo Berkovich (Figura A.6), deslocando-se na direção de uma aresta. Caso o deslocamento seja na direção de uma das faces, o modo de deformação plástica será diferente (LEPIENSKI; FOERSTER, 2003).

A.9. TRIBOLOGIA EM MICRO E MILIESCALA

A avaliação das condições tribológicas em sistemas reais muitas vezes envolvem altos custos, como por exemplo o movimento dos pistões em um motor a explosão, o que a rigor exige o monitoramento de um automóvel se deslocando por milhares de quilômetros. Outras situações são ainda mais delicadas, tais como o desempenho de uma prótese de fêmur humano. Nestes casos, o comportamento real pode ser satisfatoriamente estimado a partir de testes modelo, no qual os componentes são reais, mas o restante do sistema tribológico é simulado (AXÉN; HOGMARK;

JACOBSON, 2001). Nesse sentido, há diversos equipamentos disponíveis para se medir coeficiente de atrito e desgaste, nos quais se acelera uma superfície em relação à outra. Leva-se em conta a geometria da amostra, a carga aplicada, a velocidade de deslizamento, a temperatura ambiente e a umidade do ar (BUSHAN; GUPTA, 1991), e ainda se as condições do teste são seca ou imersa em fluido. As cargas utilizadas nesse tipo de teste permitem avaliar o comportamento do material em profundidades que podem variar de centenas de micrometros a dezenas de milímetros. Um ensaio comum é o pino sobre disco, onde um pino estacionário aplica uma carga conhecida F_N sobre um disco em rotação do material a ser testado. O sistema registra a força F_T necessária para manter a velocidade de rotação constante durante um certo tempo ou percurso (de SOUZA, 2001).

Neste trabalho o ensaio de interesse é o *deslizamento com movimento recíproco*, esquematizado na Figura A.18a. A esfera é tipicamente de material mais duro que o material a ser testado. A amostra move-se para a esquerda e para a direita sob a esfera, restrita a um passo ajustado no equipamento que corresponderá ao comprimento da trilha (Figura A.18b).

No movimento recíproco, o software do sistema registra a força tangencial F_T que é necessária para manter o módulo da aceleração e da desaceleração constantes. Conhecendo-se a força normal F_N aplicada sobre a esfera, o coeficiente de atrito μ é obtido através da Equação A.25 (seção A.7.1):

$$\mu = \frac{F_T}{F_N} \quad (\text{A.25})$$

Na avaliação do desgaste, e para fins de simplificação, as taxas de desgaste adesivo $W_{adesivo}$ e abrasivo $W_{abrasivo}$ (definidas nas equações A.27 e A.28) podem ser unificadas no conceito de *taxa de desgaste específico* W (KATO; ADACHI, 2001):

$$W = \frac{V}{LF_N} \quad (\text{A.30})$$

onde V é o volume removido por desgaste e L a distância total de deslizamento. A unidade da taxa de desgaste específico é usualmente dada por mm^3/Nm . A Figura A.18c mostra-se o esquema de um corte transversal do ensaio, indicando o deslocamento de

material para os lados devido ao sulcamento (“pile-up”), típico em materiais dúcteis; normalmente, no cálculo do volume removido por desgaste desconsidera-se o material deslocado e que permanece aderido [$A_{desgaste} = |A_1| - (A_2 + A_3)$]. Segundo BÜCHNER et al. (2009), a área transversal da trilha de desgaste, região A_1 na Figura A.18c, apresenta perfil elíptico, de modo que o volume da trilha desgastada é dado por

$$V = \frac{\pi}{2} whl \tag{A.31}$$

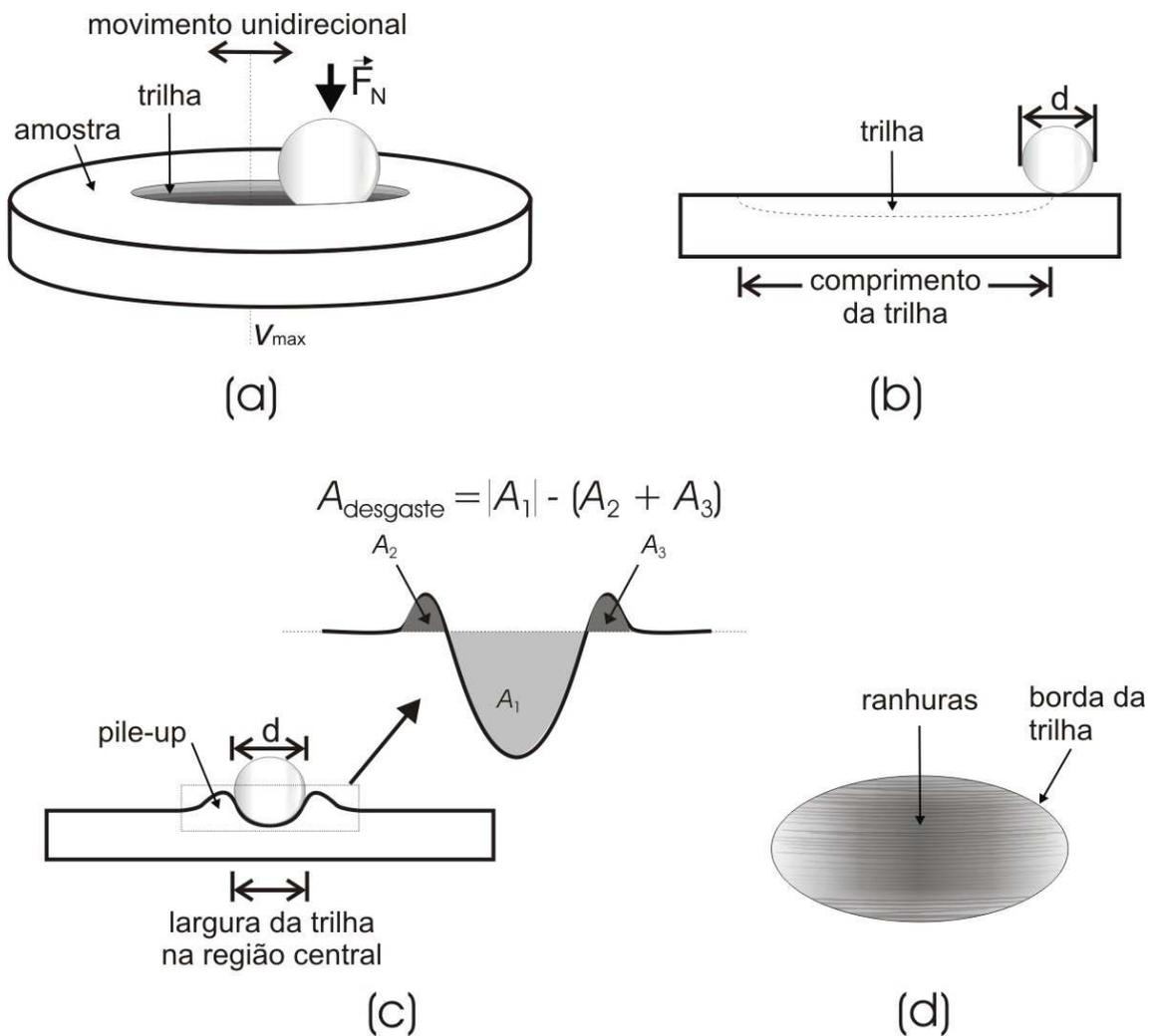


Figura A.18. (a) Esquema de um tribômetro com movimento recíproco. (b) Corte longitudinal indicando o comprimento da trilha. (c) Corte transversal indicando o empilhamento de material nas bordas da trilha. (d) Visão superior da trilha de desgaste (ilustração: Sandra Nadal).

onde w é metade da largura (semi-eixo menor), h a profundidade (semi-eixo maior) e l o comprimento da trilha. Aqui a microscopia também é uma poderosa ferramenta, que permite avaliar os modos de desgaste do material. Em alguns casos, como ilustrado na

Figura A.18d, observa-se ranhuras paralelas no interior da trilha (AXÉN; HOGMARK; JACOBSON, 2001), evidenciando desgaste abrasivo por incorporação e encruamento de material aderido (“third body”).

No ensaio de deslizamento com movimento recíproco, a aceleração ocorre até o centro da trilha, onde a velocidade máxima é atingida. A partir desse ponto ocorre desaceleração, e na extremidade oposta o movimento muda de sentido. Assim, o coeficiente de atrito e o desgaste devem ser calculados preferencialmente na região central da trilha.

ANEXO II

DIVULGAÇÃO DOS RESULTADOS

A seguir, relacionam-se resultados publicados em revistas científicas e apresentações em congressos, decorrentes de trabalhos realizados no período do doutorado (de agosto/2006 a julho/2010).

A. ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS INDEXADOS¹

1. de SOUZA, G.B.; LEPIENSKI, C.M.; FOERSTER, C.E.; KUROMOTO, N.K.; SOARES, P.; PONTE, H.A. Nanomechanical and nanotribological properties of bioactive Ti surfaces prepared by alkali treatment. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials** ^(F.I.: 3,176), aceito para publicação em 2010.

Relativo a: resultados da seção 5.2.

2. de SOUZA, G.B.; FOERSTER, C.E.; LEPIENSKI, C.M.; KUROMOTO, N.K.; da SILVA, S.L.R.; SCHREINER, W.E. Structural, chemical and tribo-mechanical surface features of Ti and nitrided Ti submitted to hydrogen low energy implantation. **Materials Chemistry and Physics** ^(F.I.: 2,015), aceito para publicação em 2010.

Relativo a: resultados da seção 5.5.

3. de SOUZA, G. B.; de Lima, G.G.; LEPIENSKI, C.M.; FOERSTER, C.E.; KUROMOTO, N.K. Nanomechanical properties of bioactive films grown on low energy ion implanted Ti. **Surface & Coatings Technology** ^(F.I.: 1,793), v. 204, p. 2944-2949, 2010.

Relativo a: resultados da seção 5.7

4. de SOUZA, G.B.; MIKOWSKI, A.; LEPIENSKI, C.M.; FOERSTER, C.E. Some comments about Comment on hardness definitions, by J. Malzbender [J. Eur. Ceram. Soc. 23 (2003) 1355-1359]. **Journal of the European Ceramic Society** ^(F.I.: 2,090), v. 30, p. 1967-1969, 2010.

Relativo a: primeira parte dos resultados da seção 4.1

5. de SOUZA, G.B.; MIKOWSKI, A.; LEPIENSKI, C.M.; FOERSTER, C.E. Indentation hardness of rough surfaces produced by plasma-based ion implantation processes. **Surface & Coatings Technology** ^(F.I.: 1,793), v. 204, p. 3013-3017, 2010.

Relativo a: segunda parte dos resultados da seção 4.1

¹ F.I. = fator de impacto, de acordo com o *Journal of Citation Reports*, edição 2009 (de junho/2010).

6. de SOUZA, G. B.; LIMA, G.G.; KUROMOTO, N.K.; SOARES P.; MARINO, C.E.B.; LEPIENSKI, C.M. Elastic modulus and hardness of bioactive Ti obtained by anodic oxidation using Ca/P-based solutions. **Key Engineering Materials** ^(F.I.:0,278), v. 396-8, p. 323-326, 2009.

Relativo a: primeira parte dos resultados da seção 5.3

7. AZAMBUJA, P.; RODRIGUES, P.; JURELO, A.R.; SERBENA, F.C.; FOERSTER, C.E.; COSTA, R.M.; de SOUZA, G.B.; LEPIENSKI, C.M.; CHINELATTO, A.L. Effects of Ag Addition on Some Physical Properties of Granular YBaCuO Superconductor. **Brazilian Journal of Physics** ^(F.I.: 0,575), v. 39, p. 638-644, 2009.

Relativo a: outros trabalhos desenvolvidos no período

B. ARTIGOS SUBMETIDOS A PERIÓDICOS INDEXADOS

- de SOUZA, G.B.; de LIMA, G.G.; KUROMOTO, N.K.; SOARES, P.; LEPIENSKI, C.M.; FOERSTER, C.E.; MIKOWSKI, A. Elastic modulus and hardness of rough, porous and bioactive Ti anodic layers. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials** ^(F.I.: 3,176).

Relativo a: segunda parte dos resultados da seção 5.3.

C. ARTIGOS EM FASE DE ELABORAÇÃO

- de SOUZA, G.B.; MIKOWSKI, A.; MÜLLER, C.; SCHMIDT, O.G.; LEPIENSKI, C.M.; MOSCA, D.H. Determination of elastic modulus of rolled-up of Au/Co/Au nanomembranes using nanoindentation.

Relativo a: outros trabalhos desenvolvidos no período.

D. RESUMOS EXPANDIDOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

1. de SOUZA, GB; LEPIENSKI, CM; FOERSTER, CE; KUROMOTO, NK; PONTE, HA; SOARES, P. Nanomechanical and nanotribological properties of bioactive titanium surfaces prepared by alkali treatment. In: **Third International Conference on Mechanics of Biomaterials & Tissues, 2009**, Clearwater Beach, Florida. Proceedings, 2009.
2. KUROMOTO, NK; de SOUZA, GB; LIMA, GG; MIKOWSKI, A; SOARES, P; LEPIENSKI, CM, FOERSTER, CE. Elastic modulus and hardness of rough, porous and bioactive Ti anodic films. In: **Third International Conference on Mechanics of Biomaterials & Tissues, 2009**, Clearwater Beach, Florida. Proceedings, 2009.
3. de SOUZA, GB; MIKOWSKI, A; LEPIENSKI, CM; FOERSTER, CE. Indentation hardness of rough surfaces produced by PBII. In: **PBII&D 2009 - 10th International Workshop on Plasma Based Ion Implantation & Deposition, 2009**, São José dos Campos - SP. PBII&D 2009 - Book of Abstracts, 2009.
4. de SOUZA, GB; LIMA, GG; LEPIENSKI, CM; FOERSTER, CE; KUROMOTO, NK. Nanomechanical properties of bioactive films grown on low energy ion implanted Titanium. In: **PBII&D 2009 - 10th International Workshop on Plasma Based Ion Implantation & Deposition, 2009**, São José dos Campos - SP. PBII&D 2009 - Book of Abstracts, 2009. p. 98.
5. SZESZ, EM; KRÜGER, VH; de SOUZA, GB; KUROMOTO, NK. Surface characterization of Ti sand blasted for medical applications. In: **11th International Conference on Advanced Materials - VIII Encontro SBPMat, 2009**, Rio de Janeiro - RJ. 11th ICAM, 2009.
6. LIMA, GG; SZESZ, EM; de SOUZA, GB; SWINKA-FILHO, V; SOARES, P; KUROMOTO, NK. Nucleation kinetics of the TiO₂ anodic films obtained with sulfuric acid under galvanostatic mode.

- In: **11th International Conference on Advanced Materials - VIII Encontro SBPMat, 2009**, Rio de Janeiro - RJ. 11th ICAM, 2009.
7. KUROMOTO, NK; de SOUZA, GB; SZESZ, EM; de LIMA, GG; KRÜGER, VH; MIKOWSKI, A; LEPIENSKI, CM; SOARES, P; FOERSTER, CE. Propriedades nanomecânicas e de bioatividade de revestimentos produzidos em biomateriais. In: **Neodent International Congress 2009**. Anais. Curitiba, 2009.
 8. KUROMOTO, NK; de SOUZA, GB; SZESZ, EM; de LIMA, GG; KRÜGER, VH; MIKOWSKI, A; LEPIENSKI, CM; SOARES, P; FOERSTER, CE. Propriedades tribológicas de revestimentos produzidos em biomateriais. In: **Neodent International Congress 2009**. Anais. Curitiba, 2009.
 9. de SOUZA, GB; LEPIENSKI, CM; FOERSTER, CE; KUROMOTO, NK; SILVA, SLR; SOARES, P; PONTE, HA. Nanomechanical properties of bioactive surfaces prepared on low energy ion implanted Ti. In: **8th World Biomaterials Congress, 2008**, Amsterdam. 8th World Biomaterials Congress. Amsterdam, 2008.
 10. KUROMOTO, NK; LIMA, GG; SZESZ, EM; de SOUZA, GB; CAMARGO, R; SWINKA-FILHO, V; MARINO, CEB; PONTE, HA; SCHREINER, WE; LEPIENSKI, CM; SOARES, P. Apatite nucleation on Ca / P anodic film obtained on titanium substrate. In: **8th World Biomaterials Congress, 2008**, Amsterdam. 8th World Biomaterials Congress. Amsterdam, 2008.
 11. de SOUZA, GB; MIKOWSKI, A; LEPIENSKI, CM. Energy-based method to determine surface hardness by instrumented indentation. In: **VII Encontro da SBPMat, 2008**, Guarujá - SP. VII Encontro SBPMat - 7th Brazilian MRS Meeting. Rio de Janeiro : SBPMat, 2008.
 12. MIKOWSKI, A; de SOUZA, GB; SZESZ, EM; LIMA, GG; SOARES, P; LEPIENSKI, CM; KUROMOTO, NK. Elastic modulus of TiO₂ anodic films measured by instrumented indentation. In: **VII Encontro da SBPMat, 2008**, Guarujá - SP. VII Encontro SBPMat - 7th Brazilian MRS Meeting. Rio de Janeiro : SBPMat, 2008.
 13. de SOUZA, GB; LEPIENSKI, CM; FOERSTER, CE; KUROMOTO, NK; SILVA, SLR; SOARES, P. Nanomechanical properties and in vitro bioactivity of Ti surfaces prepared by N₂ and H₂ glow discharge. In: **VI Encontro da SBPMat - 6th Brazilian MRS Meeting, 2007**, Natal. VI Brazilian MRS Meeting Abstracts. Natal - RN : SBPMat, 2007.

E. PARTICIPAÇÕES EM EVENTOS

1. **VII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais - SBPMat**. "Energy-based method to determine surface hardness by instrumented indentation" e "Elastic modulus of TiO₂ anodic films measured by instrumented indentation". 2008. (Congresso).
2. **21st International Symposium of Ceramics in Medicine**. Elastic modulus and hardness of bioactive Ti obtained by anodic oxidation using Ca/P-based solutions. 2008. (Simpósio).
3. **1st Neodent International Congress**. "Propriedades tribológicas de revestimentos produzidos em biomateriais" e "Propriedades mecânicas e de bioatividade de revestimentos produzidos em biomateriais". 2009. (Congresso).
4. **XXIX Congresso Brasileiro de Aplicação de Vácuo na Indústria e na Ciência**. Ouvinte. 2009. (Congresso).
5. **PBII&D 2009 - 10th International Workshop on Plasma Based Ion Implantation & Deposition**. "Nanomechanical properties of bioactive films grown on low energy ion implanted Titanium" e "Indentation hardness of rough surfaces produced by PBII". 2009. (Congresso).

F. PREMIAÇÕES

- Categoria de **Melhor Apresentação de Trabalho**, 2ª colocação: "Propriedades tribológicas de revestimentos produzidos em biomateriais". Neodent International Congress 2009 (Premiação: viagem para Buenos Aires com acompanhante).

REFERÊNCIAS

- AFMA – AMERICANS FOR MEDICAL ADVANCEMENT. **Advocates for science-based medical research**. Disponível em: <<http://www.curedisease.com/index.html>> Acesso em: 24 junho 2009.
- AGILENT TECHNOLOGIES. **Nano Indenter® G200**. Disponível em: <<http://www.agilentnano.com/products/g200/>> Acesso em: 8 junho 2009.
- AIGNER, T.; SODER, S. Typing, grading and staging of osteoarthritis. **Zeitschrift fur Rheumatologie**, Leipzig, v. 67, n. 1, p. 32-40, 2008.
- ALVES Jr., C. **Nitreção a plasma: Fundamentos e aplicações**. Natal, RN [2006?]. Apostila.
- ALVES Jr., C.; GUERRA-NETO, C. L. B.; MORAIS, G. H. S.; da SILVA, C. F.; HAJEK, V. Nitriding of titanium discs and industrial dental implants using hollow cathode discharge. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 3657-3663, 2006a.
- ALVES Jr., C.; de ARAÚJO, F. O.; RIBEIRO, K. J. B.; da COSTA, J. A. P.; SOUSA, R. R. M.; de SOUSA, R. S. Use of cathodic cage in plasma nitriding. **Surface & Coatings Technology**, v. 201, p. 2450-2454, 2006b.
- ANAGNOSTIS, P.; KARAGIANNIS, A.; KAKAFIKA, A. I.; TZIOMALOS, K.; ATHYROS, V. G.; MIKHAILIDIS, D. P. Atherosclerosis and osteoporosis: age –dependent degenerative process or related entities?. **Osteoporosis International**, New York, v. 20, p. 197-207, 2009.
- ANDERSON, A. B.; DALLMIER, A. W.; CHUDZIK, S. J.; DURAN, L. W.; GUIRE, P. E.; HERGENROTHER, R. W.; LODHI, M. A.; NOVAK, A. E.; OFSTEAD, R. F.; WORMUTH, K. Technologies for the surface modification of biomateriais. In: YASZEMSKI, M. J. et al. **Biomaterials in orthopedics**. New York: Marcel Dekker, 2004. p. 107.
- ANDRADE, A. L.; DOMINGUES, R. Z. Cerâmicas bioativas – estado da arte. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 100-104, 2006.
- ANDRADE, M. C. **Nucleação e crescimento de hidroxiapatita em titânio**. Rio de Janeiro, 1999. Tese de doutorado, PEMM/COPPE/UFRJ.
- ASMANI, M.; KERMEL, C.; LERICHE, A.; OURAK, M. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 1081-1086, 2001.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. UEA: Thomson Learning, 1976.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E 384 – 89**: Standard test method for microhardness of materials. USA, 1996. v. 03.01: Metals: mechanical testing, elevated and low-temperature tests; metallography. p. 385-403.
- AXÉN, N.; HOGMARK, S.; JACOBSON, S. Friction and wear measurement techniques. In: BHUSHAN B. (Ed.). **Modern tribology handbook**. Volume one: Principles of tribology. Boca Ratón, USA: CRC Press, 2001.
- BALLS, M.; FENTEM, J. H. The validation and acceptance of alternatives to animal testing. **Toxicology in Vitro**, n. 13, p. 837-846, 1999.
- BERTÓTI, I.; MOHAI, M.; SULLIVAN, J. L.; SAIED, S. O. Surface characterization of plasma-nitrided titanium: an XPS study. **Applied Surface Science**, v. 84, p. 357-371, 1995.
- BHATTACHARYA, A. K.; NIX, W. D. Analysis of elastic and plastic-deformation associated with indentation testing of thin-films on substrates. **International Journal of Solids and Structures**, v. 24, p. 1287–1298, 1988.

- BHUSHAN B. Surface roughness analysis and measurement techniques. Characterization and modeling of surface roughness and contact mechanics. In: BHUSHAN B. (Ed.). **Modern tribology handbook**. Volume one: Principles of tribology. Boca Ratón, USA: CRC Press, 2001.
- BHUSHAN, B. Nanomechanical properties of solid surfaces and thin films. In: BUSHAN, B. (Ed.). **Handbook of micro/nano tribology**. Boca Ratón, USA: CRC Press, 1999.
- BHUSHAN, B.; GUPTA, B. K. **Handbook of Tribology: Materials, Coatings, and Surface Treatments**. New York: McGraw-Hill, 1991.
- BOBJI, M. S.; BISWAS, S. K. Estimation of hardness by nanoindentation of rough surfaces. **Journal of Materials Research**, v. 13, n. 11, 1998.
- BOBJI, M.S.; BISWAS, S.K. **Tribol. Lett.** v. 7 (1999) 51-56.
- BOBJI, M.S.; SHIVAKUMAR, K., ALEHOSSEIN, J. ; VENKATESHWAR-LU, V. ; BISWAS, S.K. **Int. J. Rock Mech.Min. Sci.** v.36, p. 399-404, 1999.
- BRACERAS, I.; ALAVA, J. I.; GOIKETXEA, L.; de MAEZTU, M. A.; ONATE, J. I. Interaction of engineered surfaces with the living world: ion implantation vs. osseointegration. **Surface & Coatings Technology**, v. 201, p. 8091-8098, 2007.
- BRADING HJ, MORTON PH, BELL T, EARWAKER LG. Plasma nitriding with nitrogen, hydrogen, and argon gas mixtures: structure and composition of coatings on titanium. **Surf. Eng.** 1992; 8(3): 206-212.
- BRAIC M., BALACEANU M., VLADESCU A., KISS A., BRAIC V., EPURESCU G., DINESCU G., MOLDOVAN A., BIRJEGA R., DINESCU M., **Appl. Surf. Sci.** 253 (2007) 8210.
- BRIANT CL, WANG ZF, CHOLLOCOOP N. Hydrogen embrittlement of commercial purity titanium. **Corros. Sci.** 2002; 44: 1875-1888.
- BRIGGS, D. **Surface analysis of polymers by XPS and static SIMS**. Cambridge: Cambridge University Press, 1998. p. 7-45.
- BRUNDLE, C. R. XPS: X-ray photoelectron spectroscopy. In: BRUNDLE, C. R.; EVANS Jr., C. A. E.; WILSON, S. (Ed.) **Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, interfaces, thin films**. Boston: Butterworth-Heinemann, 1992. p. 120-134.
- BÜCHNER, S.; MIKOWSKI, A.; LEPIENSKI, C. M.; FERREIRA, E. B.; ZANOTTO, E. D., SOARES, P. **Mechanical and Tribological Properties of a Sintered Glass-ceramic Compared to Granite and Porcelain Tile**. Comunicação interna, Curitiba, 2009. No prelo.
- CALLISTER JR, W. D. **Materials Science and Engineering: an Introduction**. New York: John Wiley & Sons, 2000.
- CEN - EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARIZATION. **ISO 14577-1 :2002**. Metallic materials – Instrumented indentation test for hardness and materials parameters. Part 1: Test method. Bruxelas, 2002. 28 p.
- CHAN, H. L. W.; CHOY, S. H.; CHONG, C. P.; LI, H. L.; LIU, P. C. K. Bismuth sodium titanate based lead-free ultrasonic transducer for microelectronics wirebonding applications. **Ceramics International**, v. 34, p. 773–777, 2008.
- CHAO, L-P.; HUANG, E. J. H. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 18, p. 592, 1999.
- CHAPPELL, H., DUER, M., GROOM, N., PICKARD, C., BRISTOWE, P. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 2008, 10, 600–606.
- CHEN CQ, LI SX. Tensile and low-cycle fatigue behaviors of commercially pure titanium containing γ hydrides. **Mat. Sci. Eng. A-Struct.** 2004; 387-389: 470-475.
- CHEN CQ, LI SX, ZHENG H, WANG LB, LU K. An investigation on structure, deformation and fracture of hydrides in titanium with a large range of hydrogen contents. **Acta Mater.** 2004; 52: 3697-3706.
- CHEN SH, SCHUMACHER G, XU ZY, RICHTER M. Changes in hardness and elasticity of a Ti6Al4V alloy under helium irradiation. **J. Nucl. Mater.** 2006; 358: 26-34.

- CHEN, J.; SHI, Y.; WANG, L.; YAN, F.; ZHANG, F. Preparation and properties of hydroxyapatite-containing titania coating by micro-arc-oxidation. **Materials Letters**, v. 60, p. 2538-2543, 2006.
- CHEN, J. Y.; ZHANG, X.; WAN, G. J.; LENG, Y. X.; SUN, H.; YANG, P.; WANG, J.; ZHAO, A. S.; HUANG, N. Effect of hydrogen on the behavior of cultured human umbilical vein endothelial cells (HUVEC) on titanium oxide fabricated by plasma immersion ion implantation and deposition. **Surf. Coat. Tech.** v. 201, p. 8140-8145, 2007.
- CHENG, Y-T.; CHENG, C-M. Relationships between hardness, elastic modulus, and the work of indentation. **Applied Physics Letters**, v. 73, n. 5, p. 614-616, 1998.
- CHENG, Y-T. ; CHENG, C-.M. Scaling, dimensional analysis, and indentation measurements. **Mat. Sci. Eng. Rev.**, v. 44, p. 91-149, 2004.
- CHU, C. L. ; JI, H. L. ; YIN, L. H. ; PU, Y. P. ; LIN, P. H. ; CHU, P. K. Microstructure, mechanical properties, and blood compatibility of zirconium nitride deposited on nickel-titanium shape memory alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, p. 2841-2845, 2010.
- CHU P. K. Plasma surface treatment of artificial orthopedic and cardiovascular biomaterials. **Surface & Coatings Technology**, v. 201, p. 5601-5606, 2007.
- CHU, P. K.; CHEN, J. Y.; WANG, L. P.; HUANG, N. Plasma surface modification of biomaterials. **Materials Science and Engineering**, v. R36, p. 143-206, 2002.
- COMBES, C.; REY, C.; FRECHE, M. XPS and IR study of dicalcium phosphate dihydrate nucleation on titanium surface. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 11, p. 15-27, 1998.
- CONEXÃO SISTEMAS DE PRÓTESE. Superfícies dos implantes. Disponível em: <<http://www.conexaomaster.com.br/superficies.html>> Acesso em: 21 junho 2010.
- CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray diffraction**. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall; 2001. pp. 11-12.
- CZICHOS, H. Presentation of Friction and Wear Data. In: ASM International Handbook Committee. **ASM Handbook**, USA, 1992, v. 18: Friction, lubrication and wear technology, p. 489-492.
- DAWKINS, R. **The God delusion**. London, Bantam Press, 2006, p. 265-271.
- DAWKINS, R. **O gene egoísta**. São Paulo, Companhia das Letras, 2007. 540 p.
- de JONGE, L. T.; LEEUWENBURGH, S. C. G.; WOLKE, J. G. C.; JANSEN, J. A. Organic-Inorganic Surface Modifications for Titanium Implant Surfaces. **Pharmaceutical Research**, v. 25, n. 10, p. 2357-2369, 2008.
- de SENA, L. A.; ROCHA, N. C. C.; ANDRADE, M. C.; SOARES, G. A. Bioactivity assessment of titanium sheets electrochemically coated with thick oxide film. **Surface & Coatings Technology**, v. 166, p. 254-258, 2003.
- de SOUZA, G. B. **Estudo de propriedades mecânicas e tribológicas de titânio nitretado por plasma**. Curitiba, 2001. Dissertação (Mestrado), Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Paraná.
- de SOUZA, G. B; FOERSTER, C. E.; da SILVA, S. L. R.; SERBENA, F. C.; LEPIENSKI, C. M.; dos SANTOS, C. A. Hardness and elastic modulus of ion-nitrided titanium obtained by nanoindentation. **Surface & Coatings Technology**, v. 191, p. 76-82, 2005.
- de SOUZA, G. B.; FOERSTER, C. E.; da SILVA, S. L. R.; LEPIENSKI, C. M. Nanomechanical properties of rough surfaces. **Materials Research**, v. 9, p. 159-163, 2006.
- DENT, A. C.; BOWEN, C. R.; STEVENS, R.; CAIN, M. G.; STEWART, M. Effective elastic properties for unpoled barium titanate. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 3739-3743, 2007.
- DICIONÁRIO LIVRE DE GEOCIÊNCIAS. **Apatita**. Disponível em: <<http://www.dicionario.pro.br/dicionario/index.php/Apatita>> Acesso em: 21 junho 2009.
- DOERNER, M. F.; NIX, W. D. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. **Journal of Materials Research**, v. 1, n. 4, p. 601-609, 1986.
- DONACHIE Jr., M. J. **Titanium: a technical guide**. Metals Park, USA: ASM International, 1988.
- EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica**. Rio de Janeiro: Campus, 1994. p. 54-69.

FIOCRUZ – FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ. Agência Fiocruz de Notícias. **Lei que regulamenta a experimentação com animais é aprovada pela Câmara.** Disponível em: <<http://www.fiocruz.br/ccs/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?infoid=1808&sid=9>> Acesso em: 24 junho 2009.

FERBER H, WOLF GK. Aqueous corrosion behaviour of ion-implanted metals. **Mat. Sci. Eng.** 1987; 90:213-221.

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

FOERSTER, C. E. **Ferro e aço implantados com nitrogênio e irradiados com gases nobres:** estudo sobre dissolução e comportamento térmico dos nitretos e carbonitretos. Porto Alegre, 1994. 132 f. Tese (Doutorado em Física), Curso de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

FOERSTER, C.E.; LEPIENSKI, C.M.; NASCIMENTO, F.C.; SERBENA, F.C. The effects of Ar post-bombardment and heat treatment on hardness of N implanted iron. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 175-177, p. 511-515, 2001.

FORRESTER, J. S.; KISI, E. H. Ferroelastic switching in a soft lead zirconate titanate. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 595–602, 2004.

FOUQUET V., PICHON L., STRABONI A., DROUET M. **Surf. Coat. Tech.** 186, 34, 2004.

FRAME – FUND FOR THE REPLACEMENT OF ANIMALS IN MEDICAL EXPERIMENTS. **About FRAME.** Disponível em: <<http://www.frame.org.uk>> Acesso em: 24 junho 2009.

FRAUCHIGER, V. M.; SCHLOTTIG, F.; GASSER, B.; TEXTOR, M. Anodic plasma-chemical treatment of CP titanium surfaces for biomedical applications. **Biomaterials**, v. 25, p. 593-606, 2004.

FU, Y.; LOH, N. L.; WEI, J.; YAN, B.; HING, P. Friction and wear behaviour of carbon nitride films deposited on plasma nitrided Ti-6Al-4V. **Wear**, v. 237, p. 12-19, 2000.

FUJIBAYASHI, S.; NAKAMURA, T.; NISHIGUCHI, S.; TAMURA, J.; UCHIDA, M.; KIM, H. M.; KOKUBO, T. Bioactive titanium: Effect of sodium removal on the bone-bonding ability of bioactive titanium prepared by alkali and heat treatment. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 56, n. 4, p. 562-570, 2001.

GALVANETTO, E.; GALLIANO, F. P.; BORGIOLO, F.; BARDI, U.; LAVACCHI, A. XRD and XPS study on reactive plasma sprayed titanium-titanium nitride coatings. **Thin Solid Films**, v. 384, p. 223-229, 2001.

GAO, H.; CHIU, C-H.; LEE, J. Elastic contact versus indentation modeling of multi-layered materials. **International Journal of Solid Structures**, v. 29, n. 20, p. 2471-2492, 1992.

GAVARINI, S.; TOULHOAT, N.; PEAUCELLE, C.; MARTIN, P.; MENDE, J.; PIPON, Y.; JAFFREZIC, H. Xenon migration behavior in titanium nitride. **Journal of Nuclear Materials**, v. 362, p. 364-373, 2007.

GEISS, R. H. EDS: Energy-dispersive X-ray spectroscopy. In: BRUNDLE, C. R.; EVANS Jr., C. A. E.; WILSON, S. (Ed.) **Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, interfaces, thin films.** Boston: Butterworth-Heinemann, 1992. p. 120-134.

GIL, F. J.; PLANELL, J. A. Aspects of the clinical application of Ni-Ti and Ni-Ti-Cu shape memory alloys. In: YASZEMSKI, M. J. et al. **Biomaterials in orthopedics.** New York: Marcel Dekker, 2004. p. 437-448.

GONG, J.; SI, W.; GUAN, Z. Effect of load-dependence of hardness on indentation toughness determination for soda-lime glass. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 282, p. 325-328, 2001.

GOULDSTONE, A.; van VLIET, K.J.; SURESH, S. Simulation of Defect Nucleation in a Crystal. **Nature** v. 411, June 2001. p. 656.

GYÖRGY E., PÉREZ Del PINO A., SERRA P., MORENZA J.L. **Surf. Coat. Tech.** 173 (2003) 265.

HANAWA, T. In vivo metallic biomaterials and surface modification. **Materials Science and Engineering**, v. A267, p. 260-266, 1999.

HANAWA, T. Metal ion release from metal implants. **Materials Science and Engineering C**, v. 24, p. 745-752, 2004.

- HAY, J. L.; PHARR, G. M. Instrumented indentation testing. In: **Metals Handbook**. ASM International, v. 8, n. 10, p. 232-43, 2000.
- HERBERT, E. G.; PHARR, G. M.; OLIVER, W. C.; LUCAS, B. N.; HAY, J. L. On the measurement of stress-strain curves by spherical indentation. **Thin Solid Films**, v. 398 –399, p. 331–335, 2001.
- HERRMANN, M.; RICHTER, F.; SCHULZ, S. E. **Microelectronic Engineering**, v. 85, 2172–2174, 2008.
- HIRAMATSU, D. A.; TOMITA, N. E.; FRANCO, L. J. Perda dentária e a imagem do cirurgião-dentista entre um grupo de idosos. **Ciência & Saúde Coletiva**, São Paulo, v. 12, n. 4, p. 1051-1056, 2007.
- HOLLINGER, J. O.; WINN, S.; BONADIO, J. Options for tissue engineering to address challenges of the aging skeleton. **Tissue Engineering**, v. 6, n. 4, p. 341-350, 2000.
- HONG W.-J., KANG M., **Mater. Lett.** 60 (2006) 1296.
- HOWELL, J. A.; HELLMANN, J. R.; MUHLSTEIN, C. L. Nanomechanical properties of commercial float glass. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 354, p. 1891-1899, 2008.
- HUANG, H.; SPAEPEN, F. Tensile testing of free-standing Cu, Ag and Al thin films and Ag/Cu multilayers. *Acta Materialia*, v. 48, p. 3261-3269, 2000.
- HWANG, K. S.; LEE, Y. H.; KANG, B. A.; SANG, B. K.; OH, J. S. Effect of annealing titanium on in vitro bioactivity. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 14, p. 521-529, 2003.
- IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Perfil dos idosos responsáveis pelos domicílios no Brasil - 2000**. Rio de Janeiro: IBGE, 2002. 97 p. Disponível em: < <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/perfilidoso/perfilidosos2000.pdf>> Acesso em: 29 maio 2009.
- INAGAKI, M.; YOKOGAWA, Y.; KAMEYAMA, T. Effects of plasma gas composition on bond strength of hydroxyapatite/titanium composite coatings prepared by rf-plasma spraying. **Journal of European Ceramic Society**, v. 26, p. 495-499, 2006.
- JAGIELSKI, J.; PIATKOWSKA, A.; AUBERT, P.; THOMÉ, L.; TUROS, A.; ABDUL KADER, A. Ion implantation for surface modification of biomaterials. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 6355-6361, 2006.
- JCPDS – JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS. **JCPDS Powder diffraction file: 1985-1995**. International Centre for Diffraction Data: UK, 1995.
- JIAN, S-R.; CHANG, W-J.; FANG, T-H.; JI, L-W.; HSIAO, Y-J., CHANG, Y-S. Nanomechanical characteristics of $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ thin films. **Materials Science and Engineering B**, v. 131, p. 281–284, 2006.
- JIANG, N.; ZHANG, H. J.; BAO, S. N.; SHEN, Y. G.; ZHOU, Z. F. XPS study for reactively sputtered titanium nitride thin films deposited under different substrate bias. **Physica B**, v. 352, p 118-126, 2004.
- JIANG W.-G., SU J.-J., FENG Xi.-Q., **Eng. Fract. Mech.** 75 (2008) 4965–4972.
- JONÁSOVÁ, L.; MÜLLER, F. A.; HELEBRANT, A.; STRNAD, J.; GREIL, P. Biomimetic apatite formation on chemically treated titanium. **Biomaterials**, v. 25, p.1187-1194, 2004.
- KATO, K.; ADACHI, K. Wear mechanisms. In: BHUSHAN B. (Ed.). **Modern tribology handbook**. Volume one: Principles of tribology. Boca Ratón, USA: CRC Press, 2001.
- KESE, K. O.; LI, Z. C.; BERGMAN, B. Method to account for true contact area in soda-lie glass during nanoindentation with the Berkovich tip. **Mat. Sci. Eng. A**, v. 404, p. 1-8, 2005.
- KESHMIRI, M.; TROCZYNSKI, T. Apatite formation on TiO_2 anatase microspheres. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 324, p. 289-294, 2003.
- KHOR, K. A.; LI, H.; CHEANG, P. Characterization of the boné-like apatite precipitated on high velocity oxy-fuel (HVOF) sprayed calcium phosphate deposits. **Biomaterials**, v. 24, p. 769-775, 2003.
- KIM, H. M.; MIYAJI, F.; KOKUBO, T.; NAKAMURA, T. Preparation of bioactive Ti and its alloys via simple chemical surface treatment. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 32, p. 409-417, 1996.
- KIM, H. M.; MIYAJI, F.; KOKUBO, T.; NAKAMURA, T. Apatite-forming ability of alkali-treated Ti metal in body environment. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 105, n. 2, p. 111-116, 1997a.

- KIM, H. M.; MIYAJI, F.; KOKUBO, T.; NAKAMURA, T. Effect of heat treatment on apatite-forming ability of Ti metal induced by alkali treatment. **Journal of Materials Science – Materials in Medicine**, v. 8, p. 341-347, 1997b.
- KIM, H-M.; SASAKI, Y.; SUZUKI, J.; FUJIBAYASHI, S.; KOKUBO, T.; MATSUSHITA, T.; NAKAMURA, T. Mechanical properties of bioactive titanium metal prepared by chemical treatment. **Key Engineering Materials**, v. 192-1, p. 227-230, 2000.
- KIM, H. M.; HIMENO, T.; KAWASHITA, M.; LEE, J. H.; KOKUBO, T.; NAKAMURA, T. Surface potential change in bioactive titanium metal during the process of apatite formation in simulated body fluid. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 67A, p. 1305-1309, 2003.
- KIM, J.; KANG, S.; LEE, J.; JANG, J.; LEE, Y.; KWON, D. Influence of surface-roughness on indentation size effects. **Acta Materialia**, 55, p. 3555-3562, 2007.
- KIZUKI, T.; TAKADAMA, H.; MATSUSHITA, T.; NAKAMURA, T.; KOKUBO, T. Improvement of apatite-forming ability of titanium metal enriched with calcium ion on its surface. **Key Engineering Materials**, v. 396-398, p. 341-344, 2009.
- KOBAYASHI, S.; INOUE, T.; NAKAI, K. Effect of heat treatment on cohesion of films on alkali-treated titanium. **Materials Transactions**, v. 46, n. 2, p. 207-210, 2005.
- KOENINGER V., UCHIDA H.H., UCHIDA H., **Journal of Alloys and Compounds** 222 (1995) 117-122
- KOKUBO, T. Bioactive glass-ceramics: properties and applications. **Biomaterials**, v. 12, p. 155-163, 1991.
- KOKUBO, T. Apatite formation on surfaces of ceramics, metals and polymers in body environment. **Acta Materialia**, v. 46, n. 7, p. 2519-2527, 1998.
- KOKUBO, T.; KIM, H-M.; KAWASHITA, M. Novel bioactive materials with different mechanical properties. **Biomaterials**, v. 24, p. 2161-2175, 2003.
- KOKUBO, T.; KIM, H-M.; KAWASHITA, M.; NAKAMURA, T. Bioactive metals: preparation and properties. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 15, p. 99-107, 2004.
- KOKUBO, T.; MATSUSHITA, T.; TAKADAMA, H. Titania-based bioactive materials. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 1553-1558, 2007.
- KOKUBO, T.; TAKADAMA, H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? **Biomaterials**, v. 27, p. 2907-2915, 2006.
- KORKUSUZ, P.; KORKUSUZ, F. Hard tissue-biomaterial interactions. In: YASZEMSKI, M. J. et al. **Biomaterials in orthopedics**. New York: Marcel Dekker, 2004. p. 1.
- KOSTOV K.G., UEDA M., LEPIENSKY M., SOARES Jr. P.C., GOMES G.F., SILVA M.M., REUTHER H., **Surf. Coat. Tech.** 186 (2004) 204–208.
- KRUPA, D.; BASZKIEWICZ, J.; KOZUBOWSKI, J. A.; BARCZ, A.; SOBCZAK, J. W.; BILINSKI, A.; LEWANDOWSKA-SZUMIEL, M.; RAJCHEL, B. Effect of phosphorus-ion implantation on the corrosion resistance and biocompatibility of titanium. **Biomaterials** v. 23, p. 3329-3340, 2002.
- KRUPA, D.; BASZKIEWICZ, J.; KOZUBOWSKI, J. A.; BARCZ, A.; SOBCZAK, J. W.; BILINSKI, A.; LEWANDOWSKA-SZUMIEL, M.; RAJCHEL, B. Effect of dual ion implantation of calcium and phosphorus on the properties of titanium. **Biomaterials**, v. 26, p. 2847-2856, 2005.
- KUMARI, S. I.; JAMIL, K. Biotechnology: An answer to alternatives for animal model testings. **Current Science**, v. 76, n. 8, p. 1087-1090, 1999.
- KUROMOTO, N. K.; SIMÃO, R. A.; SOARES, G. A. Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages. **Materials Characterization**, v. 58, p. 114-121, 2007.
- LAMARTINE B.C., HAAS T.W., **Applications of Surface Science** 4(1980) 537.
- LARSEN-BASSE, J. Introduction to friction. In: ASM International Handbook Committee. **ASM Handbook**, USA, c1992. v. 18: Friction, lubrication and wear technology, p. 25-26.

- LE GUÉHENNEC, L.; SOUEIDAN, A.; LAYROLLE, P.; AMOURIQ, Y. Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. **Dental Materials**, v. 23, p. 844–854, 2007.
- LEE, J-H.; KIM, S-E.; KIM, Y-J.; CHI, C-S.; OH, H-J. Effects of microstructure of anodic titania on the formation of bioactive compounds. **Materials Chemistry and Physics**, v. 98, p. 39-43, 2006.
- LEE, K. H., YIM, J. H.; BAKLANOV, M. R. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 94, p. 113–121, 2006.
- LEPIENSKI, C. M. **Aulaindent1.pdf** a **aulaindent10.pdf**. Notas de aula da disciplina Tópicos especiais em Física do Estado Sólido: indentação instrumentada, ministrada aos programas de pós-graduação em Física e em Engenharia da Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 16 junho 2007. 10 arquivos (29,1 Mbytes); 1 DVD-R. Adobe Acrobat Reader.
- LEPIENSKI, C. M.; FOERSTER, C. E. Nanomechanical properties by nanoindentation. In: H. S. NALWA (Ed.). **Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**. USA: American Scientific Publishers, v. X, p. 1-20, 2003.
- LEPIENSKI CM, KUROMOTO NK, SOUZA JFP, FOERSTER CE, SERBENA FC, SILVA SLR. Effect of hydrogen on mechanical properties of nitrided austenitic steels. **Philos. Mag.** 2006; 86(33-35): 5407-5418.
- LI, L-H., KONG, Y-M., KIM, H-W., KIM, Y-W., KIM, H-E., HEO, S-J., KOAK, J-Y. Improved biological performance of Ti implants due to surface modification by micro-arc oxidation. **Biomaterials** 25, 2867-2875, 2004.
- LIN, D.; XIAO, D.; ZHU, J.; YU, P.; YAN, H.; LI, L. Synthesis and piezoelectric properties of lead-free piezoelectric $[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{yKxLi}_y)_{0.5}]\text{TiO}_3$ ceramics. **Materials Letters**, v. 58, p. 615– 618, 2004.
- LISOWSKI W., van den BERG A.H.J., SMITHERS M. **Surf. Interface Anal.** 26 (1998) 213.
- LIU, X.; CHU, P. K.; DING, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. **Materials Science and Engineering**, v. R47, p. 49-121, 2004.
- LIU, X.; POON, R. W. Y.; KWOK, S. C. H.; CHU, P. K.; DING, C. Structure and properties of Ca-plasma-implanted titanium. **Surface & Coatings Technology**, v. 191, p. 43-48, 2005.
- LIU, F.; SONG, Y.; WANG, F.; SHIMIZU, T.; IGARASHI, K.; ZHAO, L. Formation characterization of hydroxyapatite on titanium by microarc oxidation and hydrothermal treatment. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 100, n. 1, p. 100-104, 2005.
- LIU, X.; ZHAO, X.; FU, R. K.Y.; HO, J. P. Y.; DING, C.; CHU, P.K. Plasma-treated nanostructured TiO_2 surface supporting biomimetic growth of apatite. **Biomaterials**, v. 26, p. 6143-6150, 2005.
- LU, G.; BERNASEK, S. L.; SCHWARTZ, J. Oxidation of a polycrystalline titanium surface by oxygen and water. **Surface Science**, v. 458, p. 80-90, 2000.
- LU, H.B., CAMPBELL, C.T., GRAHAM, D.J., RATNER, B.D. **Anal. Chem.** 2000, 72, 2886-2894.
- LUDEMA, K. C. Friction. In: BHUSHAN B. (Ed.). **Modern tribology handbook**. Volume one: Principles of tribology. Boca Ratón, USA: CRC Press, 2001.
- LUO L, SU Y, GUO J, FU H. Formation of titanium hydride in Ti-6Al-4V alloy. **J. Alloy Compd.** 2006; 425: 140-144.
- LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J.C. **Titanium**, 2a. ed., Springer-Verlag, Berlin, 2007.
- MAEX, K.; BAKLANOV, M. R.; SHAMIRYAN, D.; IACOPI, F.; BRONGERSMA, S. H.; YANOVITSKAYA, Z. S. Low dielectric constant materials for microelectronics. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 11, p. 8793-8841, 2003.
- MAITZ, M. F.; PHAM, M. T.; MATZ, W.; REUTHER, H.; STEINER, G. Promoted calcium-phosphate precipitation from solution on titanium for improved biocompatibility by ion implantation. **Surface and Coatings Technology**, v. 158-159, p. 151-156, 2002.

- MAITZ, M. F.; POON, R. W. Y.; LIU, X. Y.; PHAM, M. T.; CHU, P. K. Bioactivity of titanium following sodium plasma immersion ion implantation and deposition. **Biomaterials**, v. 26, p. 5465-5473, 2005.
- MAJUMDAR, A.; BHUSHAN, B. Characterization and modeling of surface roughness and contact mechanics. In: BHUSHAN B. (Ed.). **Handbook of micro/nano tribology**. Boca Ratón, USA: CRC Press, 1999.
- MALZBENDER, J. Comment on hardness definitions. **Journal of the European Ceramic Society**, 23, p. 1355-1359, 2003.
- MALZBENDER, J.; de WITH, G. Indentation load-displacement curve, plastic deformation, and energy. *Journal of Materials Research* v. 17, p. 502-511, 2002.
- MALZBENDER, J.; de WITH, G.; den TOONDER, J. M. J. Elastic modulus, indentation pressure and fracture toughness of hybrid coatings on glass. **Thin Solid Films**, v. 366, p. 139-149, 2000.
- MALZBENDER, J.; den TOONDER, J. M. J.; BALKENENDE, A. R.; de WITH, G. Measuring mechanical properties of coatings: a methodology applied to nano-particle-filled sol-gel coatings on glass. **Materials Science and Engineering R**, n. 36, p. 47-103, 2002.
- MAN H.C., CUI Z.D., YANG X.J. **Appl. Surf. Sci.** 199 (2002) 293.
- MÄNDL, S.; RAUSCHENBACH, B. Improving the biocompatibility of medical implants with plasma immersion ion implantation. **Surface & Coatings Technology**, v. 156, p. 276-283, 2002.
- MANTE, F. K.; BARAN, G. R.; LUCAS, B. Nanoindentation studies of titanium single crystals. **Biomaterials**, v. 20, p. 1051, 1999.
- MASSALSKI T. B., editor. **Binary alloy phase diagrams**. Materials Park, OH: ASM International, 2nd edition; 1990. pp. 2066-2068.
- MEILLE, S.; GARBOCZI, E. J. **Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering**, v. 9, p. 371-390, 2001.
- MENAI, T. Vida de cobaia. **Revista Superinteressante**. São Paulo: Editora Abril, Ed. 278, p. 56-61, maio/2010.
- MENCIK J., SWAIN M.V., **J. Mater. Res.** 10 (1995) 1491-1501.
- MENG W.J., EESLEY G.L. **Thin Solid Films** 271 (1995) 108-116.
- MERCADO, P.G.; JARDINE, A.P. In: ROGERS, C.A.; WALLACE, G.G. **Proceedings of the second International Conference on Intelligent Materials**, p. 665-676, 1994.
- MERCADO, P.G.; JARDINE, A.P. Smart thin film TiNi/piezoelectric heterostructures. **J. Vac. Sci. Technol. A**, v. 13, n. 3, p. 1017-1021, 1995.
- MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Mechanical Behavior of Materials**. New Jersey: Prentice Hall, 1999.
- MICHEL, M. D.; MIKOWSKI, A.; LEPIENSKI, C. M.; FOERSTER, C. E.; SERBENA, F. C. High temperature microhardness of soda-lime glass. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 348, p. 131-138, 2004.
- MIKOWSKI, A. **Propriedades nanomecânicas e processos de fratura em materiais lamelares**. Curitiba, 2008. 166 f. Tese (doutorado), Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Paraná.
- MIKOWSKI, A.; SOARES, P; WYPYCH, F; GARDOLINSKI, J. E. F. C.; LEPIENSKI, C. M. . Mechanical properties of kaolinite “macro-crystals”. **Philosophical Magazine**, v. 87, p. 4445-4459, 2007.
- MILMAN, Y. V.; CHUGUNOVA, S. I. Mechanical properties, indentation and dynamic yield stress of ceramic targets. **International Journal of Impact Engineering**, v. 23, p. 629-638, 1999.
- MORITZ, N.; AREVA, S.; WOLKE, J.; PELTOLA, T. TF-XRD examination of surface-reactive TiO₂ coatings produced by heat treatment and CO₂ laser treatment. **Biomaterials**, v. 26, p. 4460-4467, 2005.
- MRS – Materials Research Society. The first Innovation in Materials Characterization Award was presented to W.C. Oliver and G.M. Pharr. **Materials 360**[®], v. 10, n. 8, abril de 2010. Disponível em <www.mrs.org> Acesso em: 08 junho 2010.

- MOULDER, J. F.; STICKLE, W. F.; SOBOL, P. E.; BOMBEN, K. D. **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy**. Eden Prairie, MN: Perkin-Elmer Corp., 1992.
- MTS SYSTEMS CORPORATION. **Nano Indenter[®] XP Users Manual**. MTS, 2002. 406 p.
- MÜLLER, L.; CONFORTO, E.; CAILLARD, D.; MÜLLER, F. A. Biomimetic apatite coatings – carbonate substitution and preferred growth orientation. **Biomolecular Engineering**, v. 24, p. 462-466, 2007.
- MÜLLER, L.; MÜLLER, F. A. Preparation of SBF with different HCO₃⁻ content and its influence on the composition of biomimetic apatites. **Acta Biomaterialia**, v. 2, p. 181-189, 2006.
- NAVS – THE NATIONAL ANTI-VIVISECTION SOCIETY. **Compilation of the interview with AFMA/EFMA/JFMA personnel**. Disponível em: <www.navs.org/site/DocServer/Science_FAQs.pdf?docID=601> Acesso em: 24 junho 2009.
- NEU K, BAUMANN H, ANGERT N, RÜCK D, BETHGE K. Gettering of hydrogen in titanium caused by nitrogen implantation. **Nucl. Instrum. Meth. B** 1994; 89:379-381.
- NIINOMI, M. Fatigue performance and cyto-toxicity of low rigidity titanium alloy, Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr. **Biomaterials**, v. 24, p. 2673-2683, 2003.
- NIINOMI, M. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 1, p. 30–42, 2008.
- NIINOMI, M.; HATTORI, T.; NIWA, S. Material characteristics and biocompatibility of low rigidity titanium alloys for biomedical applications. In: YASZEMSKI, M. J. et al. **Biomaterials in orthopedics**. New York: Marcel Dekker, 2004. p. 41.
- NISHIGUCHI, S.; NAKAMURA, T.; KOBAYASHI, M., KIM, H.; MIYAJI, F.; KOKUBO, T. The effect of heat treatment on bone-bonding ability of alkali-treated titanium. **Biomaterials**, v. 20, p. 491-500, 1999.
- NISHIGUCHI, S.; KATO, H.; FUJITA, H.; OKA, M.; KIM, H-M.; KOKUBO, T.; NAKAMURA, T. Titanium metals form direct bonding to bone after alkali and heat treatments. **Biomaterials**, v. 22, p. 2525-2533, 2001.
- NIST – NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. **Thin film and coatings measurements**. Disponível em: <<http://www.cstl.nist.gov/div837/Division/expertise/ThinfilmsCoatings/thinfilms.html>> Acesso em: 8 junho 2009a.
- NIST – NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. **X-ray photoelectron spectroscopy database**. Disponível em: <<http://srdata.nist.gov/xps/>> Acesso em: 25 junho 2009b.
- ODO, G. Y. **Fundamentos de Nanoindentação e Aplicações em Vidros com Superfícies Modificadas por Migrações Iônicas**. Curitiba, 2001. 126 f. Tese (doutorado), Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Paraná.
- OGINO, M.; OHUCHI, F.; HENCH, L. L. Compositional dependence of the formation of calcium phosphate films on bioglass. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 14, p. 55–64, 1980.
- OLIVER W. C., PHARR G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements to methodology. **Journal of Materials Research**, v. 19, n. 1, p. 3-20, 2004.
- PARK, J. B. Biomaterials. In: BRONZINO, J. D. **The biomedical engineering handbook**. Boca Raton: CRC Press LLC, 2000. 2a. ed.
- PARK, S. H.; LLINÁS, A.; GOEL, V. K.; KELLER, J. C. Hard Tissue Replacements. In: BRONZINO, J. D. **The biomedical engineering handbook**. Boca Raton: CRC Press LLC, 2000. 2a. ed. p. 216.
- PATSALAS P., CHARITIDIS C., LOGOTHETIDIS S., **Surf. Coat. Tech.** 125 (2000) 335–340.
- PHANI, K. K. Correlation between ultrasonic shear wave velocity and Poisson's ratio for isotropic porous materials. **Journal of Materials Science**, v. 43, p. 316–323, 2008.
- PHANI, K. K.; SANYAL, D. Critical reevaluation of the prediction of effective Poisson's ratio for porous materials. **Journal of Materials Science**, v. 40, p. 5685–5690, 2005.
- POUND BG. Hydrogen ingress in titanium. **Corrosion** 1991; 47(2): 99-104.

- QASMI M., DELOBELLE P. **Surf. Coat. Tech.** 201 (2006) 1191–1199.
- RABIEI, A.; THOMAS, B.; JIN, C.; NARAYAN, R.; CUOMO, J.; YANG, Y.; ONG, J. L. A study on functionally graded HA coatings processed using ion beam assisted deposition with in situ heat treatment. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 6111-6116, 2006.
- RAKNGARM, A.; MIYASHITA, Y.; MUTOH, Y. Formation of hydroxyapatite layer on bioactive Ti and Ti-6Al-4V by simple chemical technique. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 19, p. 1953-1961, 2008.
- RAMBECK, B. The myth of animal experiments. In: DOCTORS AND LAWYERS FOR RESPONSIBLE MEDICINE. **Speech Transcriptions**. (apresentado no Second International Scientific Congress, 1992, London). Disponível em: <<http://www.dlrm.org/speeches/sp12.htm>> Acesso em: 24 junho 2009.
- RATNER, B. D. Biomaterials science: an interdisciplinary endeavor. In: RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. **Biomaterials science: an introduction to materials in medicine**. San Diego: Academic Press, 1996. p. 1.
- RESENDE, C. X.; DILLE, J.; PLATT, G. M.; BASTOS, I. N.; SOARES, G. A. Characterization of coating produced on titanium surface by a designated solution containing calcium and phosphate ions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 109, n. 2-3, p. 429-435, 2008.
- RIBEIRO, C.C., GIBSON, I., BARBOSA, M.A., **Biomaterials** 27 (2006) 1749–1761.
- RIBEIRO, K. J. B.; de SOUSA, R. R. M.; C.; de ARAÚJO, F. O.; de BRITO, R. A.; BARBOSA, J. C. P.; ALVES Jr., C. Industrial application of AISI 4340 steels treated in cathodic cage plasma nitriding technique. **Materials Science and Engineering A**, v. 479, p. 142-147, 2008.
- RODRIGUES, R. A. P.; SCUDELLER, P. G.; PEDRAZZI, E. C.; SCHIAVETTO, F. V.; LANGE, C. Morbidade e sua interferência na capacidade funcional de idosos. **Acta Paulista de Enfermagem**, São Paulo, v. 21, n. 4, p. 643-648, 2008.
- RUSSELL, J. B. **Química geral**, v. 1. São Paulo, Makron Books, 2005.
- SAGAN, C. **O mundo assombrado pelos demônios**. São Paulo, Companhia das Letras, 2008. 510 p.
- SAHA, R.; NIX, W. D. Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation. **Acta Materialia**, v. 50, n. 1, p. 23-38, 2002.
- SANTOS Jr., E. **Caracterização e avaliação in vitro de titânio comercialmente puro anodizado em diferentes soluções eletrolíticas**. Rio de Janeiro, 2005. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- SANTOS Jr., E.; KUROMOTO, N. K.; SOARES, G. A. Mechanical properties of titania films used as biomaterials. **Materials Chemistry and Physics**, v. 102, p. 92-97, 2007.
- SCHKENRAAD, J. M. Cells: their surface and interactions with materials. In: RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. **Biomaterials science: an introduction to materials in medicine**. San Diego: Academic Press, 1996. p. 141-147.
- SCHÖFFL, H.; FROSCHAUER, S. M.; DUNST, K. M.; HAGER, D. KWASNY, O.; HUEMER, G. M. Strategies for the reduction of live animal use in microsurgical training and education. **ATLA – Alternatives to Laboratory Animals**, v. 36, n. 2, p. 153-160, 2008.
- SCZANCOSKI, J. C. **Propriedades mecânicas e tribológicas de Al submetido a nitrocementação por implantação iônica**. Ponta Grossa, 2005. 126 f. Dissertação (mestrado), Programa de Pós-Graduação em Ciências - Física, Universidade Estadual de Ponta Grossa.
- SEO, M.; KURATA, Y. Nano-mechano-electrochemical properties of passive titanium surfaces evaluated by in-situ nano-indentation and nano-scratching. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 3221-3228, 2003.
- SERRO, A. P.; SARAMAGO, B. Influence of sterilization on the mineralization of titanium implants induced by incubation in various biological model fluids. **Biomaterials**, v. 24, p. 4749-4760, 2003.
- SHANKS, N.; GREEK, R.; GREEK, J. Are animal models predictive for humans?. **Philosophy, Ethics, and Humanities in Medicine**, v. 4, n. 2, 2009. (Disponível em <http://www.peh-med.com/content/4/1/2>).
- SHARE – SURVEY OF HEALTH, AGEING AND RETIREMENT IN EUROPE. **European elderly: how are they?**. Disponível em: <<http://www.share-project.org/>> Acesso em: 29 maio 2009.

- SHAW, M. C. The fundamental basis of the hardness test. In: WESTBROOK, J. H.; CONRAD, H. **The Science of Hardness Testing and its Research Applications**. Metals Park, USA: ASM, 1973. p. 1-15.
- SILVA, M. M.; UEDA, M.; OTANI, C.; REUTHER, H.; LEPIENSKI, C. M.; SOARES Jr., P. C.; OTUBO, J. Hybrid processing of Ti-6Al-4V using plasma immersion ion implantation combined with plasma nitriding. **Materials Research**, v. 9, n. 1, p. 97-100, 2006.
- SIMKA, W., IWANIAK, A., NAWRAT, G., MACIEJ, A., MICHALSKA, J., RADWANSKI, K., GAZDOWICZ, J. Modification of titanium oxide layer by calcium and phosphorus. **Electrochim. Acta** 54, 6983–6988, 2009.
- SINGER, P. **Libertação Animal**. Rio de Janeiro, Lugano Editora, 2004. (Tradução do original de 1975).
- SOARES, P.; MIKOWSKI, A., LEPIENSKI, C. M., SANTOS Jr. E.; SOARES G. A.; SWINKA FILHO, V.; KUROMOTO, N. K. Hardness and elastic modulus of TiO₂ anodic films measured by instrumented indentation. **Journal of Biomedical Materials Research B**, v. 84B, p. 524-530, 2008.
- SOLTANI-FARSHI M, BAUMANN H, RÜCK D, RICHTER E, KREISSIG U, BETHGE K. Content of hydrogen on boron-, carbon-, nitrogen-, oxygen-, fluorine- and neon-implanted titanium. **Surf. Coat. Tech.** 1998; 103-104: 299-303.
- SONG, J. F., VORBURGER, T. V. Surface texture. In: ASM International Handbook Committee. **ASM Handbook**, USA, c1992. v. 18: Friction, lubrication and wear technology, p. 334-345.
- SONG, W. H.; JUN, Y. K.; HAN, Y.; HONG, S. H. Biomimetic apatite coatings on micro-arc oxidized titania. **Biomaterials**, v. 25, p. 3341-3349, 2004.
- STAFFORD, C. M.; HARRISON, C.; BEERS, K. L.; KARIM, A.; AMIS, E. J.; VANLANDINGHAM, M. R.; KIM, H.-C.; VOLKSEN, W.; MILLER, R. D.; SIMONYI, E. E. **Nature Materials**, v. 3, p. 545-550, 2004.
- SUGIZAKI Y, YASUNAGA T, SATOH H. Effect of ion beam modification on hydrogen absorption by metals. **Surf. Coat. Tech.** 1994; 65:40-44.
- SUL, Y. T.; JOHANSSON, C. B.; KANG, Y.; JEON, D. G.; ALBREKTSSON, T. Bone reactions to oxidized titanium implants with electrochemical anion sulphuric acid and phosphoric acid incorporation. **Clinical Implant Dentistry and Related Research**, v. 4, p. 78-87, 2002.
- SUNDGREN J.E., HENTZELL H.T.G. **J. Vac. Sci. Technol. A** 5 (1986) 2259-2279.
- TABOR, D. **The hardness of metals**. Oxford, Clarendon Press, 1951.
- TAL-GUTELMACHER E, ELIEZER D. Hydrogen cracking in titanium-based alloys. **J. Alloy Compd.** 2005; 404-406: 621-625.
- TAKADAMA, H.; KIM, H.-M.; KOKUBO, T.; NAKAMURA, T. TEM-EDX study of mechanism of bonelike apatite formation on bioactive titanium metal in simulated body fluid. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 57, p. 441-448, 2001a.
- TAKADAMA, H.; KIM, H.-M.; KOKUBO, T.; NAKAMURA, T. XPS study of the process of apatite formation on bioactive Ti-6Al-4V alloy in simulated body fluid. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 2, p. 389-396, 2001b.
- TAKEMOTO, M.; FUJIBAYASHI, S.; NEO, M.; SUZUKI, J.; KOKUBO, T.; NAKAMURA, T. Mechanical properties and osteoconductivity of porous bioactive titanium. **Biomaterials**, v. 26, p. 6014–6023, 2005.
- TAKEMOTO, M.; FUJIBAYASHI, S.; NEO, M.; SUZUKI, J.; MATSUSHITA, T.; KOKUBO, T.; NAKAMURA, T. Osteoinductive porous titanium implants: effect of sodium removal by dilute HCl treatment. **Biomaterials**, v. 27, p. 2682-2691, 2006.
- TANI, T. Crystalline-oriented piezoelectric bulk ceramics with a perovskite-type structure. **Journal of the Korean Physical Society**, vl. 32, p. S1217-S1220, 1998.
- THOMSON REUTERS. **ISI Web of Knowledge**. Disponível em: <www.isiknowledge.com> Acesso em: 25 junho 2009.
- TOMASZEK, R.; PAWLOWSKI, L.; GENGEMBRE, L.; LAUREYNS, J.; LE MAGUER, A. Microstructure of suspension plasma sprayed multilayer coatings of hydroxyapatite and titanium oxide. **Surface & Coatings Technology** v. 201, p. 7432-7440, 2007.

TÓTH, A.; MOHAI, M.; UJVÁRI, T.; BELL, T.; DONG, H.; BERTÓTI, I. Surface chemical and nanomechanical aspects of air PIII-treated Ti and Ti-alloy. **Surface & Coatings Technology**, 186, p. 248-254, 2004.

TSUCHIYA, K.; KAWAMURA, H.; TANAKA, S. Evaluation of contact strength of Li₂TiO₃ pebbles with different diameters. **Fusion Engineering and Design**, v. 81, p. 1065–1069, 2006.

TSUI, T. Y.; PHARR, G. M. Substrate effects on nanoindentation mechanical property measurement of soft films on hard substrates. **Journal of Materials Research**, v. 14, n. 1, p. 292 - 301. 1999.

TSYGANOV, I. A.; MAITZ, M. F.; RICHTER, E.; REUTHER, H.; MASHINA, A. I.; RUSTICHELLI, F. Hemocompatibility of titanium-based coatings prepared by metal plasma immersion ion implantation and deposition. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 257, p. 122-127, 2007.

TURHAN, N. Ageing-related movement disorders: anti-ageing approach. **Turkiye Klinikleri Tip Bilimleri Dergisi**, Ankara, v. 28, n. 6, p. 134-136, 2008.

U.S. CENSUS BUREAU. **Population profile of the United States**. Disponível em: <<http://www.census.gov/population/www/pop-profile/elderpop.html>> Acesso em: 29 maio 2009.

UCHIDA, M.; KIM, H. M.; KOKUBO, T.; FUJIBAYASHI, S.; NAKAMURA, T. Effect of water treatment on the apatite-forming ability of NaOH-treated titanium metal. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 63, p. 522-530, 2002.

UEDA M., SILVA M.M., OTANI C., REUTHER H., YATSUZUKA M., LEPIENSKI C.M., BERNI L.A., **Surf. Coat. Tech.** 169 –170 (2003) 408–410.

UNITED NATIONS. **World Population Ageing 2007**. Department of Economic and Social Affairs, Population Division (2008). Disponível em: <<http://www.un.org/esa/population/>> Acesso em: 29 maio 2009.

UNITED NATIONS. **World population prospects: The 2008 revision**, Highlights, Working Paper No. ESA/P/WP.210. Department of Economic and Social Affairs, Population Division (2009). Disponível em: <<http://www.un.org/esa/population/>> Acesso em: 29 maio 2009.

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY. **New biochip could replace animal testing**. Disponível em: <http://www.berkeley.edu/news/media/releases/2007/12/18_datachip.shtml> Acesso em: 24 junho 2009.

UNIVERSITY OF MINNESOTA – RESEARCH ANIMAL RESOURCES. **Ethics and alternatives**. Disponível em: <<http://www.ahc.umn.edu/rar/ethics.html>> Acesso em: 24 junho 2009.

Van NOORT, R. Titanium: the implant material of today. **Journal of Materials Science**, v. 22, p. 3801-3811, 1987.

VERCIK, L. C. O.; de ASSIS, C. M.; LIA FOOK, M. V.; SANTOS, M. L.; GUASTALDI, A. C. Recobrimento de apatitas “in vitro” sobre titânio – influência do tratamento térmico. **Eclética Química**, v. 28, n. 1, p. 25-31, 2003.

WALTER, K. C.; SRIDHARAN, K.; NASTASI, M. Materials characterization and testing methods – a brief survey. In: ANDERS, A. **Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition**. New York: John Wiley & Sons, 2000, p. 324.

WALTER C., ANTRETTTER, A., DANIEL R., MITTERER C. **Surf. Coat. Tech.** 202 (2007) 1103–1107.

WALTHER, L. E.; NIKOLAUS, T.; SCHAAF, H.; HÖRMANN, K. Vertigo and falls in the elderly. Part 1: Epidemiology, pathophysiology, vestibular diagnostics and risk of falling. **HNO**, Heidelberg, v. 8, p. 833-841, 2008.

WAN, G. J.; HUANG, N.; YANG, P.; LENG, Y. X.; SUN, H.; CHEN, J. Y.; WANG, J. Ti-O/TiN films synthesized by plasma immersion ion implantation and deposition on 316L: study of deformation behavior and mechanical properties. **Thin Solid Films**, 484, p. 219-224, 2005.

WANG, X. X.; YAN, W.; HAYAKAWA, S.; TSURU, K.; OSAKA, A. Apatite deposition on thermally and anodically oxidized titanium surfaces in a simulated body fluid. **Biomaterials**, v. 24, p. 4631-4637, 2003.

- WEI, M.; KIM, H-M.; KOKUBO, T.; EVANS, J. H. Optimising the bioactivity of alkaline-treated titanium alloy. **Materials Science and Engineering C**, v. 20, p. 125-134, 2002.
- WEILER, W. Are hardness values quantities or characteristics? In: WESTBROOK, J. H.; CONRAD, H. **The Science of Hardness Testing and its Research Applications**. Metals Park, USA: ASM, 1973. p. 16-20.
- WIESER, E.; TSYGANOV, I.; MATZ, W.; REUTHER, H.; OSWALD, S.; PHAM, T.; RICHTER, E. Modification of titanium by ion implantation of calcium and-or phosphorus. **Surface & Coatings Technology**, v. 111, p. 103-109, 1999.
- WONG, M. H.; CHENG, F. T.; MAN, H. C. Characteristics, apatite-forming ability and corrosion resistance of NiTi surface modified by AC anodization. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 7527-7534, 2007.
- WU, K-R.; WANG, J-J.; LIU, W-C.; CHEN, Z-S.; WU, J-K. Deposition of graded TiO₂ films featured both hydrophobic and photo-induced hydrophilic properties. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 5829-5838, 2006.
- XIANG, P-H.; DONG, X-L.; FENG, C-D.; ZHONG, N.; GUO, J-K. Sintering behavior, mechanical and electrical properties of lead zirconate titanate/NiO composites from coated powders. **Ceramics International**, v. 30, p. 765-772, 2004.
- XIE, Y.; LIU, X.; HUANG, A.; DING, C.; CHU, P. K. Improvement of surface bioactivity on titanium by water and hydrogen plasma immersion ion implantation. **Biomaterials**, v. 26, p. 6129-6135, 2005.
- XIONG, T. Y.; CUI, X. Y.; KIM, H-M.; KAWASHITA, M.; KOKUBO, T.; WU, J.; JIN, H. Z.; NAKAMURA, T. Effect of surface morphology and crystal structure on bioactivity of titania films formed on titanium metal via anodic oxidation in sulfuric acid solution. **Key Engineering Materials**, v. 254-256, p. 375-378, 2004.
- XU, H.; PHARR, G. M. An improved relation for the effective elastic compliance of a film/substrate system during indentation by a flat cylindrical punch. **Scripta Materialia**, v. 55, n. 4, p. 315-318, 2006.
- YAMAGUCHI, S.; TAKADAMA, H.; MATSUSHITA, T.; NAKAMURA, T.; KOKUBO, T. Morphological study of apatite formation on NaOH- and heat-treated titanium metal. **Key Engineering Materials**, v. 396-398, p. 361-364, 2009.
- YAN, W-Q.; NAKAMURA, T.; KAWANABE, K.; NISHIGOCHI, S.; OKA, M.; KOKUBO, T. Apatite layer-coated titanium for use as bone bonding implants. **Biomaterials**, v. 18, p. 1185-1190, 1997.
- YAN L, RAMAMURTHY S, NOËL JJ, SHOESMITH DW. Hydrogen absorption into alpha titanium in acidic solutions. **Electrochim. Acta** 2006; 52: 1169-1181.
- YANG, B.; UCHIDA, M.; KIM, H-M.; ZHANG, X.; KOKUBO, T. Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment. **Biomaterials**, v. 25, p. 1003-1010, 2004.
- YEN SK. Retardation effects of thermally grown oxide films on the hydrogen embrittlement of commercial pure titanium. **Corros. Sci.** 1999; 2031-2051.
- YOSHIMURA, H. N.; MOLISANI, A. L.; NARITA, N. E.; CESAR, P. F.; GOLDENSTEIN, H. Porosity Dependence of Elastic Constants in Aluminum Nitride Ceramics. **Materials Research**, v. 10, n. 2, p. 127-133, 2007.
- YU, S.R., YANG, X.Z., YANG, L., LIU, Y.H. YU, Y.J. Novel technique for preparing Ca- and P-containing ceramic coating on Ti-6Al-4V by micro-arc oxidation. **J. Biomed. Mater. Res. B** 83, 623-627, 2007.
- ZHANG, H.; WU, H. DFT studies on the thermodynamic properties of Na₂Ti₃O₇ under high temperature and high pressure. **Physica Status Solidi (b)**, v. 245, n. 1, p. 37-43, 2008.
- ZHAO, X.; LIU, X.; DING, C.; CHU, P. K. In vitro bioactivity of plasma-sprayed TiO₂ coating after sodium hydroxide treatment. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 5487-5492, 2006.
- ZHU, X.; KIM, K.H., JEONG, Y., Anodic oxide films containing Ca and P of titanium biomaterial. **Biomaterials** 22, 2199-2206, 2002.
- ZIEGLER J.F., BIRSACK J.P., LITTMARK U., **The stopping and ranges of ions in solids**, Pergamon Press, New York, 1978.