



FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS DA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Estudo do Comportamento Tribológico em Ambientes Biológicos de Revestimentos DLC Dopados com Ti

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Biomédica na
Especialidade de Instrumentação Biomédica e Biomateriais

Orientadores:

Prof. Doutor Albano Cavaleiro

Doutor Tomas Polcar

Ana Isabel Costa Escudeiro

COIMBRA

Julho 2010



FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS DA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Estudo do Comportamento Tribológico em Ambientes Biológicos de Revestimentos DLC Dopados com Ti

Júri

Presidente	Doutor António Castanhola Batista Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra Professor Doutor Albano Cavaleiro Professor da Universidade de Coimbra Doutor Tomas Polcar
Vogais	Investigador Doutora Ana Paula Piedade Investigadora Auxiliar da Universidade de Coimbra Doutora Sandra Maria Carvalho Professora Auxiliar da Universidade do Minho

Ana Isabel Costa Escudeiro

COIMBRA

Julho 2010

Ao padrinho, à Nana e à avó, que não tiveram
tempo para me ver chegar até aqui.

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho não teria sido possível sem o apoio, directo ou indirecto, de um largo conjunto de pessoas e instituições, não podendo deixar de expressar um sincero agradecimento por tudo o que fizeram por mim ao longo desta etapa.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer do fundo do meu coração à minha família, principalmente aos meus pais e irmão, que sempre foram e serão o pilar que me mantém firme em todos os momentos da minha vida. Agradeço todo o esforço, dedicação, carinho, motivação, apoio, ou seja, TUDO o que sempre fizeram por mim, pois sem vocês eu não seria nada e nunca teria conseguido chegar aqui.

Quero expressar os meus profundos agradecimentos ao Prof. Doutor Albano Cavaleiro que durante o decorrer de todo o trabalho sempre me recebeu com extraordinária dedicação, sabedoria, incentivo e muita paciência e ao Doutor Tomas Polcar, que para além da disponibilidade e incentivo, me apoiou incondicionalmente em toda a minha estadia em Praga. Agradeço, assim, a ambos pela orientação dada, pelas críticas, pelas oportunidades que sempre me ofereceram e pela confiança que depositam em mim.

Presto também um agradecimento especial a todos os elementos do grupo do CEMUC, em especial à Roseli, pela amizade, apoio, incentivo e ajuda na realização das mais variadas metodologias, ao Evaristo pelos esclarecimentos de tantas dúvidas, realização e ajuda na realização de inúmeros testes, que sem eles era impossível a realização deste trabalho e ao Eng. João Carlos pela realização dos ensaios de SMPA. Ao IPN e seus colaboradores pela disponibilização de equipamentos, sem os quais uma parte importante deste trabalho não poderia ser realizada, bem como ao Nelson Duarte pela realização dos ensaios de XRD. A todos aqueles com quem tive o prazer de trabalhar na minha deslocação a Praga ao Advanced Material Group da Faculty of Electrical Engineering of Czech Technical University, pela hospitalidade, disponibilidade e pelos esclarecimentos oferecidos.

Por último, mas não menos importantes, gostaria de agradecer à minha segunda família, os meus amigos, pois em todos os momentos da minha vida me presentearam com a palavra certa, o abraço no momento exacto, o sorriso, a amizade, o amor, o carinho e o apoio que tanto necessitava. Obrigado por me acompanharem também nesta etapa.

Simplesmente, obrigada a todos,

Ana

RESUMO

Com este trabalho pretendeu-se fazer face aos problemas exibidos pelos materiais usados na produção de próteses articulares através do revestimento da sua superfície com filmes de DLC, dopados com titânio. A sua elevada dureza, baixo coeficiente de atrito e elevada resistência ao desgaste e à corrosão, bem como biocompatibilidade e hemocompatibilidade, permitem evitar a perda asséptica do implante devido à libertação de resíduos tóxicos provenientes de acções de desgaste e corrosão prolongando o tempo de vida em serviço e protelando a remoção cirúrgica dos implantes e sua substituição por novos. Os revestimentos DLC estudados foram depositados em substratos de aço 100Cr6 e silício por co-pulverização catódica por magnetron, a partir de três alvos: um de titânio e dois de carbono. A deposição em atmosfera reactiva (Ar/CH_4) e não reactiva (Ar), permitiu o crescimento de filmes hidrogenados e não hidrogenados. Variando a potência do alvo de Ti, foi possível produzir filmes com diferentes conteúdos em titânio, com teores num intervalo de [10-13 %at.] e [7-14 %at.], respectivamente, nos filmes sem e com H. foi depositada uma intercamada de Ti (300 nm), com o intuito de melhorar a adesão dos revestimentos aos substratos.

A análise estrutural, através dos difractogramas de raios X, mostrou, para além dos picos provenientes da intercamada, a presença de picos alargados e mal definidos atribuídos a uma fase TiC, sugerindo uma estrutura nanocompósita de nanocristais de TiC embebida numa matriz de carbono. A análise por espectrometria Raman, permitiu constatar que a presença de Ti promovia uma destruição da ordem local dos anéis grafiticos, enquanto a adição de H tinha uma acção inversa nos revestimentos. No que diz respeito às características mecânicas, o aumento do teor em Ti promoveu uma melhoria da adesão, consequência directa, um aumento da dureza dos filmes DLC, esta variou entre 5 e 9 GPa e 4 e 9 GPa nos filmes não hidrogenados e hidrogenados.

Os testes tribológicos foram realizados à temperatura ambiente num equipamento tipo pino-disco a seco e com lubrificante, sendo o antagonista bolas de aço 100Cr6 com 6 mm de diâmetro. Foram utilizadas como lubrificantes solução aquosa com 0,9% NaCl e 10% de *serum* de feto bovino, de modo a estudar a influência dos fluidos corpóreos na superfície e o comportamento ao desgaste em ambiente biológico. Os filmes hidrogenados apresentaram o melhor desempenho em ambiente lubrificado, em particular na presença da solução contendo albumina. As pistas de desgaste era praticamente indetectáveis embora os coeficientes de atrito fossem superiores aos alcançados nos ensaios sem lubrificação. Os resultados dos testes de molhabilidade, mostraram que os filmes com Ti eram mais hidrófobos permitindo uma mais fácil adsorção das proteínas do lubrificante e permitindo a formação de uma camada protectora que impede o desgaste.

Palavras-chave: Próteses articulares; Revestimentos DLC-Ti; Biotribologia; DLC/Lubrificação.

ABSTRACT

The aim of this work was to study interaction of DLC coating with the biological environment in order to respond to joint prosthesis limitations. DLC films with and without small additions of Ti were deposited by dc magnetron co-sputtering from one Ti and two C targets, onto 100Cr6 steel and Si substrates. The processing gas, Ar and, for H-containing coatings, methane, was introduced in the glow discharge. The power in the Ti-target was varied to obtain different Ti contents, in the range [0-14 at.%]. A Ti interlayer (300 nm) was applied to enhance the adhesion between the films and the substrate.

The structure was analysed by X-Ray diffraction. Superimposed to the crystalline peaks corresponding to the Ti interlayer, broad bands were detected in the coatings with Ti addition, confirming the presence of a nanocrystalline TiC phase, suggesting that a nanocomposite structure was being deposited consisting of TiC nanocrystals dispersed in an amorphous C-based matrix. With increasing Ti content, improvements of the adhesion, as well as of the hardness (from 5 to 9 GPa and from 7 to 9 GPa for H-free and hydrogenated ones, respectively), were observed.

The sliding tests were performed at room temperature in a pin-on-disk equipment in both dry and lubricated conditions having as antagonist 100Cr6 steel balls, 6 mm diameter. As lubricants, 0,9% NaCl water solution, pure and with 10% fetal bovine serum dissolved, were used, in order to study the influence of the body fluids in the surface properties and the tribological behaviour in biological environment. Hydrogenated films showed the best performance in lubricated conditions, particularly in the presence of the saline solution containing albumin. The wear tracks were almost undetectable although the friction coefficient was larger than those reached in dry conditions. Wettability tests showed that Ti containing films were more hydrophobic allowing an easier adsorption of the proteins of the lubricants and, consequently, easily forming a protective layer impeding the wear of the coating.

Keywords: Joint prosthesis; Ti-DLC coatings; biotribology; DLC lubrication.

ÍNDICE

	Página
Índice de Figuras	vi
Índice de Tabelas	viii
Introdução	1
Capítulo 1 Revisão Bibliográfica	3
1.1 Breve contextualização histórica	4
1.2 Definição e requisitos de um implante biomédico	5
1.3 Implantes articulares sinoviais	6
1.3.1 Estrutura e função das articulações sinoviais	7
1.3.2 Lubrificação sinovial	8
1.3.3 Materiais Utilizados	9
1.4 Limitações mecânicas e tribológicas das superfícies de implantes articulares.	10
1.5 A solução DLC	13
1.5.1 Composição e estrutura	13
1.5.2 Técnicas de deposição	15
1.5.3 Propriedades mecânicas e tribológicas	16
1.5.4 Biocompatibilidade e hemocompatibilidade	18
1.5.5 Limitações dos DLC	18
1.5.6 Dopagem	20
Capítulo 2 Materiais e Métodos	22
2.1 Materiais	23
2.1.1 Alvos e gases	23
2.1.2 Substratos	23
2.2 Método de deposição	24
2.2.1 Procedimentos de deposição	25
2.3 Métodos de caracterização básica	26
2.3.1 Espessura e rugosidade	26
2.3.2 Composição química	27
2.3.3 Estrutura e tamanho de grão	27
2.3.4 Estrutura molecular	28
2.3.5 Dureza e módulo de elasticidade	29
2.3.6 Adesão	30
2.4 Molhabilidade	30
2.5 Caracterização tribológica	31
2.5.1 Desgaste do filme	31

Capítulo 3 Análise e Discussão dos Resultados	33
3.1 Introdução	34
3.2 Caracterização básica	34
3.2.1 Velocidade de deposição	34
3.2.2 Composição química	36
3.2.3 Estrutura e tamanho de grão	37
3.3 Propriedades mecânicas	42
3.3.1 Dureza e módulo de elasticidade	42
3.3.2 Adesão	43
3.4 Molhabilidade	47
3.5 Caracterização tribológica	49
Conclusões	60
Referências Bibliográficas	62

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Fig. 1.1 Pé mumificado junto com o dedo artificial [2]	4
Fig. 1.2 Representação esquemática de uma articulação sinovial [12]	7
Fig. 1.3 Variações de coeficiente de atrito em função do tipo de lubrificação [14]	11
Fig. 1.4 Diagrama ternário das ligações nos carbonos amorfos com conteúdo em hidrogénio [17]	14
Fig. 1.5 Imagem SEM de uma cabeça femoral retirada de um paciente [23]	19
Fig. 2.1 Fotografias da máquina de deposição e da câmara de deposição	24
Fig. 2.2 Ângulo de contacto entre a gota de líquido e uma superfície sólida	30
Fig. 3.1 Evolução da velocidade de deposição e da espessura dos revestimentos em função da potência aplicada ao alvo de Ti, em modos reactivo e não-reactivo	35
Fig. 3.2 Difractogramas de raios X dos filmes DLC puros e DLC-Ti hydrogenados e não hydrogenados, com a identificação dos picos correspondentes a Ti, TiC e Si	37
Fig. 3.3 Desconvolução dos difractogramas de raios X dos (a) filmes não reactivos e (b) filmes reactivos, no intervalo de 2 teta de 38° a 60°	38
Fig. 3.4 Espectros de Raman dos filmes (a) não hydrogenados e (b) hydrogenados	40
Fig. 3.5 Influência do teor de Ti na razão I_D/I_G	41
Fig. 3.6 Micrografias ópticas das pistas de indentação deslizante e respectivas definições de Lc_1 e Lc_2 para os filmes depositados em processo não reactivo	44
Fig. 3.7 Micrografias ópticas das pistas de indentação deslizante e respectivas definições de Lc_1 e Lc_2 para os filmes depositados em processo reactivo	45
Fig. 3.8 Dureza e carga crítica em função da percentagem atómica de Ti	46
Fig. 3.9 Tensão de adesão dos filmes em função da percentagem atómica em Ti	48
Fig. 3.10 Gráfico de coeficiente de atrito em função do número de ciclos nos diferentes ambientes: (a) seco, (b) SF e (c) SFB	50
Fig. 3.11 Representação esquemática dos mecanismos de contacto dos revestimentos DLC, em diferentes ambientes: (a) seco, (b) fluido biológico simulado e (c) serum de albumina humano [74]	51
Fig. 3.12 Espectros de Raman relativos ao filme DLC-Ti-13 na superfície livre e das pistas de desgaste (duas medições em locais diferentes) e razões I_G/I_D	52
Fig. 3.13 Imagens ópticas do desgaste das esferas contra o filme DLC-Ti-13 nos diferentes ambientes lubrificados: (a) Seco, (b) SF e (c) SFB	53
Fig. 3.14 Imagens ópticas do desgaste das esferas contra o filme DLC-Ti-7(H) nos diferentes ambientes lubrificados: (a) Seco, (b) SF e (c) SFB	53
Fig. 3.15 Imagens ópticas do desgaste das esferas contra o filme DLC-Ti-13(H) nos diferentes ambientes lubrificados: (a) Seco, (b) SF e (c) SFB	53

Fig. 3.16 Esquema ilustrativo dos factores que influenciam a lubrificação parcial da albumina [77]	54
Fig. 3.17 Coeficiente de desgaste dos filmes, onde (*) corresponde a valores de coeficiente considerados desprezáveis ($< 0,01 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$)	56
Fig. 3.18 Perfis 3D das pistas de desgaste do filme DLC-Ti-13 nos diferentes ambientes lubrificados: (a) Seco, (b) SF e (c) SFB	56
Fig. 3.19 Perfis 3D das pistas de desgaste do filme DLC-Ti-7(H) nos diferentes ambientes lubrificados: (a) Seco, (b) SF e (c) SFB	57
Fig. 3.20 Perfis 3D das pistas de desgaste do filme DLC-Ti-14(H) nos diferentes ambientes lubrificados: (a) Seco, (b) SF e (c) SFB	57
Fig. 3.21 Coeficiente de desgaste das esferas após ensaio pino-disco	58

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
Tabela 1.1 Tipos de próteses articulares [4].....	6
Tabela 1.2 Biomateriais utilizados na produção de próteses articulares [4]	10
Tabela 2.1 Condições de deposição utilizadas durante a deposição dos filmes	26
Tabela 2.2 Propriedades dos filmes avaliadas e as respectivas técnicas de caracterização utilizadas	26
Tabela 3.1 Composição química e velocidade de deposição em função da potência aplicada ao alvo de Ti	36
Tabela 3.2 Propriedades mecânicas em função da composição química e da espessura dos revestimentos	42
Tabela 3.3 Ângulos de contacto e razão I_D/I_G dos diferentes filmes em estudo	47

INTRODUÇÃO

Hoje em dia, o envelhecimento da população e o aumento da esperança média de vida têm levado a uma maior incidência de doenças articulares, tais como osteoartrose ou artrite reumatóide, que, em alguns casos, necessitam da substituição total ou parcial da articulação por implantes artificiais. Os problemas surgem, em particular, nas articulações da anca e do joelho, estendendo-se, em menor escala, a outras articulações como ombro e tornozelo.

Os materiais utilizados na produção de implantes articulares têm de ser quimicamente e biologicamente inertes, duros, resistentes ao desgaste e apresentarem baixo coeficiente de atrito, de modo a que as superfícies deslizantes suportem eficazmente as elevadas cargas de contacto a que são constantemente sujeitas. Os materiais comumente utilizados nesta área são materiais cerâmicos (ex. alumina e zircônia), metálicos (ex. titânio e suas ligas) e poliméricos (ex. polietileno de ultra alto peso molecular, UHMWPE¹), apresentando cada um deles vantagens e inconvenientes. Infelizmente, todos eles falham prematuramente quando solicitados a longo prazo, devido a fenómenos de citotoxicidade, libertação de partículas tóxicas, corrosão e/ou desgaste. Tais fenómenos, para além de promoverem a perda asséptica do implante, podem ainda provocar reacções alérgicas nos pacientes, fenómeno que ocorre principalmente com os materiais metálicos. Assim, de modo a fazer face a esta problemática, e sabendo que é a superfície dos materiais que governa o seu bom desempenho, o uso de materiais revestidos tem estado cada vez mais em voga.

Recentemente, os revestimentos de DLC (*Diamond-Like Carbon*) têm vindo a ser apresentados como alternativa à modificação de superfícies para aplicações biomédicas devido às excelentes propriedades que apresentaram em diversos estudos biotribológicos *in vitro*, tais como elevada dureza, alta resistência ao desgaste e à corrosão, baixo coeficiente de atrito, biocompatibilidade e hemocompatibilidade. Apesar da sua designação poder indicar semelhanças directas com o diamante, tal não se verifica quer a nível das propriedades mecânicas quer da estrutura. De facto, os DLC podem ser pretos, bastante menos duro que o diamante, condutores eléctricos e o carbono possui dois estados de hibridização: sp^2 , característico da grafite, e sp^3 característico do diamante. Estes filmes podem ser obtidos por diferentes técnicas de deposição, tais como a deposição química em fase de vapor assistida por plasma, a deposição com feixes iónicos, a implantação iónica ou a pulverização catódica por magnetron. Em qualquer destas técnicas, o controlo adequado das condições de deposição permite depositar revestimentos DLC com estruturas moleculares e razões sp^2/sp^3 diferentes, que conduzem a propriedades finais dos filmes adequadas às necessidades requeridas por uma aplicação específica.

¹ Do ingles “*Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene*”

As características peculiares dos DLC podem, no entanto, proporcionar diversos inconvenientes, tais como, elevadas tensões residuais, fraca adesão ao substrato e grande sensibilidade às condições de contacto. Tal facto, torna bastante problemática a implantação dos componentes protésicos revestidos com DLC *in vivo*, onde a aplicação de forças em ambiente corporal provocou a delaminação e falha dos revestimentos em serviço. Para ultrapassar estes problemas têm sido propostas diversas soluções, entre as quais se destacam, a dopagem da matriz carbonada com elementos metálicos (W, Si, Ti, Cu e Ag) ou elementos leves (Si, F, O e N) ou a adição de hidrogénio. Para além disso, a adesão entre o filme e o substrato pode ser melhorada pela deposição de uma intercamada, entre o DLC e o substrato. Esta pode ser, simplesmente, de um elemento metálico, tais como titânio ou crómio, ou, bastante mais complexa, consistindo num filme funcional, onde se cria um gradiente desde o carácter metálico do substrato até à formação de carbonetos que são enriquecidos, progressivamente, em C até se atingir a deposição do DLC.

O principal objectivo deste trabalho foi estudar o comportamento ao desgaste, em ambiente biológico, de filmes de DLC, com e sem hidrogénio, dopados com titânio, de modo a estimar a sua utilização em próteses articulares. Os revestimentos foram depositados através da técnica de deposição por pulverização catódica por magnetron em ambiente reactivo e não reactivo. Alterando as condições de deposição foi possível obter-se filmes com diferentes teores em Ti e H. Para além disso, e para melhorar a adesão entre o filme e o substrato, foi interposta uma camada de Ti. O elemento dopante, foi seleccionado tendo em conta a componente biomédica do estudo, onde a biocompatibilidade dos revestimentos é um elemento chave para o bom desempenho dos implantes. Existem estudos que indicam que a incorporação de Ti nos revestimentos DLC possibilita não só solucionar os problemas que estes filmes apresentam mas, também, aumentar a sua biocompatibilidade. Finalmente, é importante referir que de entre todos os elementos que podem ser usados para melhorar as propriedades dos revestimentos DLC, o Ti é o que poderá compatibilizar-se melhor com os materiais utilizados na produção de próteses articulares, sendo estas cada vez mais fabricadas em ligas de Ti.

Este trabalho de investigação está, então, dividido em três capítulos. O primeiro, que corresponde à revisão bibliográfica, onde se fez uma primeira abordagem aos implantes biomédicos e seus requisitos, especialmente no que diz respeito aos implantes articulares sinoviais, culminando com uma revisão acerca dos revestimentos DLC e suas características e limitações. No segundo capítulo, são delineados os fundamentos acerca das metodologias usadas na produção e caracterização dos filmes. A apresentação e discussão dos resultados encontram-se reportadas no terceiro capítulo, onde é efectuada uma análise de forma sequencial das características básicas dos revestimentos, seguindo-se com a análise das propriedades mecânicas, superficiais e tribológicas. Finalmente, nas conclusões, faz-se um resumo sucinto dos principais resultados.

CAPÍTULO 1

Revisão bibliográfica

Ao longo deste capítulo será introduzida a problemática inerente aos implantes articulares, bem como os materiais utilizados na sua produção e suas limitações, culminando com a estratégia de modificação de superfícies com revestimentos DLC, como resposta a tais limitações.

1.1 Breve contextualização histórica

Desde dos nossos antepassados, o Homem sempre recorreu a materiais para substituir total/parcialmente partes do corpo humano lesionadas, podendo até dizer-se que o desenvolvimento dos materiais, ditos biomateriais, coincide com o início da cirurgia. Os antigos egípcios são conhecidos por terem sido os primeiros a usar próteses para substituir membros amputados. Em aproximadamente 1000 a.C., uma senhora, por sofrer de gangrena (necrose isquêmica), perdeu o dedo grande do pé, tendo sido substituído por uma prótese cuidadosamente esculpida em madeira. Assim, foi mantida a capacidade relativa de flexão do pé, movimento este muito influenciado por esse dedo. Na Fig. 1.1 está representado o referido exemplar protésico, que relaciona a sua implantação a um elemento vivo através de cirurgia. Os egípcios, para além deste caso, eram famosos pela substituição de órgãos em corpos destinados à mumificação [1]. Nesse período, a madeira era o material rei, devido à sua elevada resistência, densidade reduzida e alta tenacidade. No entanto, não foi apenas no antigo Egipto onde foi reportado o uso de próteses, também no período Veda da literatura indiana antiga (1500-1800 a.C.) existem referências ao uso de pernas, olhos e dentes artificiais [1].



Fig. 1.1 Pé mumificado junto com o dedo artificial. [2]

A cirurgia foi popularizada com a descoberta da anestesia (1846), o que permitiu aumentar significativamente a incorporação de implantes no corpo humano, sem que isso causasse qualquer dor [1,3]. Um exemplo bem conhecido é a introdução de placas de metal presas por parafusos nas extremidades de ossos fracturados, de modo a reparar fracturas complexas [4]. As patologias como a rigidez articular e artrite, receberam atenção especial em meados do século XX, quando um investigador londrino, Philip Wiles, desenvolveu um conjunto articulado, de metal, que poderia ser implantado dentro da anca [5]. Esta prótese metálica foi mais tarde, em 1962, melhorada por Sir John Charnley, que combinou o uso de materiais poliméricos e metálicos [6]. Esta prótese era destinada a simular o comportamento da articulação da anca permitindo a total liberdade de movimentos, com a utilização de três componentes: o

acetábulo, a cabeça femoral e a haste femoral. As próteses de Charnley foram particularmente bem sucedidas entre os milhares de pacientes onde foram implantadas, ao aumentarem significativamente a mobilidade [7]. Com este sucesso, houve um desenvolvimento acentuado no design de novas próteses articulares que pudessem, simultaneamente, promover uma grande liberdade de movimento, facilitar a implantação cirúrgica e não apresentarem dificuldades pós-operatórias. Desde então, a substituição das mais diversas articulações por implantes artificiais tem vindo a proliferar com a utilização dos mais variados representantes das diferentes classes de materiais.

1.2 Definição e requisitos de um implante biomédico

Um implante biomédico é definido, em termos simples, como um órgão artificial usado para restaurar a funcionalidade natural de um órgão ou tecido corporal [1]. É esperado que este desempenhe a função do órgão natural ou tecido, sem afectar adversamente outras partes do corpo, o que exige o cumprimento de vários requisitos, para que possa ser considerada a sua aplicação. Segundo Williams, [8], um biomaterial é, por definição, todo o material que está em contacto com fluidos biológicos, deve ser biocompatível, não cancerígeno, apresente baixa toxicidade e seja resistente à corrosão e ao desgaste. Estes requisitos dependem intimamente da aplicação e diferem mediante as funcionalidades que se pretende alcançar.

De um modo geral, os requisitos principais de um biomaterial podem ser agrupados em quatro categorias [9]:

- **Biocompatibilidade:** capacidade do material desempenhar a sua função, sem provocar uma cascata de reacções imunológicas no hospedeiro. O biomaterial deve, assim, promover a harmonia e, quando requerido, uma boa integração do tecido.
- **Esterilização:** os materiais, antes de serem implantados, necessitam de ser submetidos a processos de esterilização; logo, é importante que sejam capazes de suportar, sem que as suas propriedades sejam alteradas.
- **Funcionalidade:** depende da capacidade de resposta do material às solicitações impostas numa determinada aplicação.
- **Produtibilidade:** existem inúmeros materiais que podem ser considerados biomateriais, no entanto, nem todos podem permitir a produção real do dispositivo médico. O biomaterial deve, portanto, ser capaz de ser produzido através das técnicas de fabrico disponíveis.

Ao longo dos anos, vários materiais metálicos, cerâmicos, poliméricos e naturais têm vindo a ser desenvolvidos e utilizados para a produção de implantes biomédicos, tentando responder de uma forma otimizada a todas estas categorias. No entanto, mesmo satisfazendo todas estas especificações, os materiais utilizados em implantes biomédicos têm um tempo de vida útil limitado. É, então, necessário ter em conta que não é fácil reproduzir, a partir de ensaios

in vitro, as condições exactas de funcionamento do corpo humano. Os implantes ortopédicos, devem durar pelo menos, aproximadamente, 15 anos, antes que a falha asséptica do implante ocorra [1]. Não obstante a utilização de testes e previsões cada vez mais acertadas, a realidade mostra que muitos novos materiais continuam a causar problemas inesperados quando implantados *in vivo*, conduzindo muitas vezes, à remoção do implante.

1.3 Implantes articulares sinoviais

Em consequência dos avanços na área dos biomateriais e das tecnologias biomédicas, muitas articulações do corpo têm vindo a ser substituídas por articulações artificiais, devido à limitada capacidade de regeneração destas estruturas [4]. Este procedimento, denominado por artroplastia, veio fazer face aos problemas provocados por variadas patologias que afectam inúmeros pacientes em todo o mundo, com idades, normalmente, compreendidas entre os 55 e 65 anos [10]. Doenças como a osteoartrose, artrite reumatóide, cancro dos ossos ou mesmo fracturas, são as que mais requerem substituições das articulações, pois promovem experiências de dor ao flexionar as articulações, inchaços, deformações e, em alguns casos, perda total dos movimentos aos pacientes [11].

Na Tabela 1.1, encontram-se assim resumidas as próteses articulares sinoviais que têm vindo a ser produzidas.

Tabela 1.1 Tipos de próteses articulares [4]

Articulação	Tipo
Anca	Bola e encaixe
Joelho	Articulada, semi-confinada, substituição superficial, unicompartmental ou bicompartimental
Ombro	Bola e encaixe
Tornozelo	Substituição superficial
Cotovelo	Articulada, semi-confinada, substituição superficial
Pulso	Bola e encaixe, preenchimento do espaço
Dedo	Articulada, preenchimento do espaço

O restabelecimento do movimento livre e indolor através da implantação de articulações artificiais tornou-se, por conseguinte, uma aplicação muito importante dos biomateriais. Tal como referido anteriormente, as próteses ortopédicas devem apresentar uma durabilidade funcional de pelo menos 15 anos, de modo a coincidir, aproximadamente, com o tempo de vida dos pacientes.

No entanto, isto pode ser um problema para a maioria dos biomateriais conhecidos. Parte dessas dificuldades assentam na incompreensão sobre as condições de serviço dos referidos implantes. É, então, de particular interesse para este estudo perceber o comportamento natural das articulações para assim, compreender os problemas que um biomaterial pode ter a longo prazo.

1.3.1 Estrutura e função das articulações sinoviais

As articulações sinoviais são um dos três tipos de articulações que existem no corpo humano; contém líquido sinovial e permitem movimentos mono-axiais, bi-axiais ou multi-axiais entre ossos [10]. São exemplos de articulações multi-axiais as do joelho, da anca, do cotovelo, do tornozelo, dos dedos e do ombro. Na Fig. 1.2 está representada, de um modo simplificado, esta articulação.

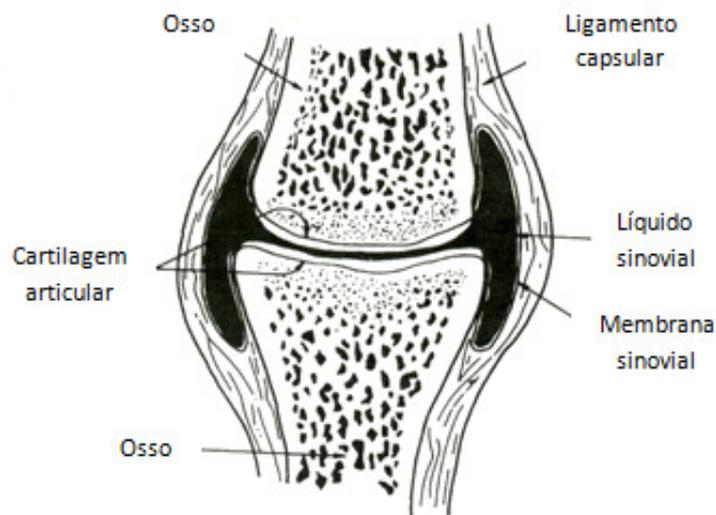


Fig. 1.2 Representação esquemática de uma articulação sinovial [12]

As superfícies articulares dos ossos estão cobertas por uma fina camada de cartilagem articular (*“articular cartilage”*), banhada pelo líquido sinovial (*“synovial fluid”*). Estas articulações têm uma função bem vinculada, sendo através delas que é possível realizar os movimentos básicos, ou seja, que os ossos articulem entre si com o mínimo de atrito e desgaste. As forças geradas pelo movimento são elevadas e o movimento relativo é complexo. A cartilagem articular tem uma aparência simples e uniforme; no entanto, é um material extremamente complexo, com propriedades muito incomuns. Basicamente, é constituída na sua grande maioria por água (aproximadamente 75%), onde se encontram emaranhados de fibras de colagénio e proteoglicanos com alto peso molecular, apresentando propriedades mecânicas muito específicas (elevado suporte de cargas e resistência à compressão) [12]. Para além disso não tem qualquer inervação ou vascularização, sendo os condrócitos as únicas células que a constituem, que se encontram suspensos na matriz ocupando os espaços vazios desta [10].

Tal como referido anteriormente, uma outra grande componente das articulações sinoviais é o líquido sinovial. Este é uma mistura complexa de proteínas (albumina), polissacarídeos (ácido hialurónico) e outros componentes, embebidos em água (aproximadamente 85%) [12]. O líquido sinovial tem como principais funções: a lubrificação da articulação, nutrição da cartilagem e absorver choques [13].

As articulações sinoviais assemelham-se a uma estrutura passiva, que executa uma função mecânica. Ao contrário de um local onde haja actividade bioquímica, como a maioria dos órgãos humanos, este não tem actividade metabólica celular significativa, assim é promovida a lubrificação e durabilidade da articulação [13].

1.3.2 Lubrificação sinovial

O termo lubrificação refere-se ao processo de reduzir o atrito e/ou desgaste (ou outras formas de danos na superfície) entre superfícies que se movem relativamente através da aplicação de um substância sólida, líquida ou gasosa (i.e, lubrificante) [12]. Na articulação sinovial, este fenómeno ocorre por meio do líquido sinovial, facilitando o movimento dos ossos em contacto. Este líquido está relacionado com o *serum* sanguíneo diferindo, fundamentalmente, no seu conteúdo celular e proteico, ou seja, o conteúdo celular é muito menor. O processo de coagulação do *serum*, com base na fibrina, é praticamente inexistente no líquido sinovial, onde a albumina é a proteína mais comum.

Acredita-se que a lubrificação sinovial é baseada na lubrificação hidrodinâmica, onde a alta viscosidade do líquido sinovial humano, comparativamente com a água, é significativa [1]. A lubrificação hidrodinâmica é um fenómeno físico que se verifica quando as pressões geradas permitem que o fluido seja arrastado por forças viscosas dentro do espaço fechado entre as duas superfícies deslizantes [1]. Contudo, o líquido sinovial está longe de ser considerado um simples fluido newtoniano, pois contém numerosas macromoléculas, que reagem às tensões de corte, através da viscosidade, ou seja alterando as suas propriedades reológicas. Um fluido newtoniano é caracterizado por uma proporcionalidade linear entre as taxas de deformação e tensões de corte. A teoria da lubrificação hidrodinâmica baseia-se na viscosidade do lubrificante e nas condições de contacto, em particular as cargas aplicadas e velocidade de deslizamento [12]. Devido às tensões de corte a que estão sujeitas entre as superfícies de deslizamento da cartilagem, as moléculas de albumina e outras proteínas podem desnaturar, formando uma rede de moléculas emaranhadas [1]. Este processo pode ser comparado com o endurecimento da clara de ovo depois de se bater, fazendo com que o líquido sinovial forme uma película mecanicamente robusta capaz de separar a superfície da cartilagem. No entanto, nas articulações sinoviais, é possível que a única forma de lubrificação hidrodinâmica que ocorra seja a chamada lubrificação por "*weeping mechanism*" [14], pois a cartilagem sinovial pode ser comparada a uma esponja, quanto à sua estrutura física, onde o líquido é mantido dentro da matriz porosa, por forças iónicas e quando sujeito a elevadas cargas o lubrificante é expulso da cartilagem de modo a lubrificar as articulações [1].

Quando as superfícies da cartilagem estão muito próximas, pode não ocorrer lubrificação hidrodinâmica. Em vez disso, a lubrificação passa a ser do tipo limite (*“Boundary lubrication”*), podendo haver contacto directo entre as superfícies da cartilagem. Por exemplo quando se apoia o pé, iniciando o movimento da articulação [14]. Assim, sempre que o par de contacto é sujeito a cargas muito elevadas, quando se inicia o movimento (velocidades de deslizamento baixas), ou quando a viscosidade do líquido sinovial é reduzida, como por exemplo devido a doença é favorecida este tipo de lubrificação. As proteínas sinoviais podem, assim, ser adsorvidas pela superfície da cartilagem e formar um filme semi-sólido, que pode afectar o coeficiente de atrito. Para além do efeito provocado pelas proteínas, também o ácido hialurónico, constituinte maioritário do líquido sinovial, se pode comportar de forma comparável ao das proteínas [1].

O líquido sinovial não é a única fonte de espécies moleculares capaz de formar camadas adsorvidas com influência na lubrificação. A superfície da cartilagem está coberta com uma fina camada de fosfolípidos, bem como, no seu interior, existem vesículas de fosfolípidos. Em articulações saudáveis, a camada de fosfolípidos da superfície consiste em numerosas partículas esféricas aglomeradas, de modo a formarem uma lâmina contínua que reduz o atrito de deslizamento da cartilagem sinovial, na ausência de lubrificante [1].

Pode-se então dizer, que o fenómeno de lubrificação sinovial não é por si simples, havendo diversos mecanismos de lubrificação concorrentes entre si, portanto, é evidente a dificuldade de produzir um implante artificial sinovial que funcione de forma semelhante à articulação sinovial natural.

1.3.3 Materiais utilizados

O design de um implante articular deve ter as características cinéticas de dinâmicas de transferência de carga das articulações. Por isso, é muito importante ter em conta as propriedades dos materiais, forma, propriedades superficiais e métodos de fixação do implante no paciente [1,6,9]. Os materiais utilizados para a produção de implantes articulares, tal como já referido, podem pertencer a todas as classes conhecidas de materiais.

As décadas de investigação já realizadas na produção de tais próteses resultaram num vasto número de combinações de materiais utilizados. Na Tabela 1.2 estão, então, resumidos alguns dos biomateriais mais utilizados em próteses articulares, bem como as suas propriedades

Tabela 1.2 Biomateriais utilizados na produção de próteses articulares [4]

Material	Propriedade	Aplicação
Ligas de Co-Cr (fundidas ou forjadas)	Leve, duras, rígidas Elevada resistência ao desgaste	Haste, bola Superfície de deslizamento, revestimento poroso, suporte metálico
Ligas de Ti	Baixa dureza Baixa resistência ao desgaste	Haste, revestimento poroso, suporte metálico
Ti puro	Excelente osteointegração	Revestimento poroso
Tântalo	Excelente osteointegração Boa resistência mecânica	Revestimento poroso
Alumina	Duro, frágil Elevada resistência ao desgaste	Bola, superfície de deslizamento
Zircônia	Leve, Elevada tenacidade Elevada resistência ao desgaste	Bola
UHMWPE	Baixo coeficiente de atrito, Resíduos de desgaste Baixa resistência à fluência	Superfície de deslizamento
PMMA	Frágil, Baixa resistência à tração Baixa resistência à fadiga	Cimento ósseo (fixação)

1.4 Limitações mecânicas e tribológicas das superfícies de implantes articulares.

Quando se pensa em implantes articulares, facilmente se associa processos de deslizamento que, por sua vez, podem promover desgaste superficial nos materiais em contacto. É necessário realçar que, para além das fortes tensões mecânicas a que os componentes do par de contacto estão sujeitos, a presença de soluções fisiológicas ou biológicas pode corroer a superfície e, por conseguinte, libertarem-se partículas possivelmente tóxicas para o organismo e que contribuem para a ocorrência de desgaste levando à falha dos implantes. No entanto, é impossível evitar a ocorrência de desgaste num implante, pois este advém da sua normal utilização, sob solicitação contínua. É, por conseguinte, fundamental o estudo de tais fenómenos tribológicos.

Atrito, lubrificação e desgaste são os conceitos com que se tem de lidar ao analisar o movimento relativo de duas superfícies em contacto. Ao longo de várias décadas, muitos têm sido os estudos sobre o comportamento tribológico de implantes biomédicos em ambientes biológicos, tendo sido Dowson o primeiro a usar o termo biotribologia [14]. Os processos tribológicos que estão envolvidos em tais implantes, podem ter resultados catastróficos no seu desempenho a nível biológico.

A maior parte dos estudos tribológicos na área dos materiais é sobre o atrito tanto em ambiente lubrificado como a seco. O problema é, muitas vezes, tratado num ponto de vista mecânico, sem ter em conta o ambiente, a superfície dos materiais ou mesmo a química subjacente ao processo. O atrito pode ser definido como a resistência, ao movimento tangencial durante o processo de deslizamento entre dois corpos quando carregados normalmente à superfície [12], sendo dependente da presença ou não de lubrificante. O coeficiente de atrito é independente do tipo de superfície e da velocidade de deslizamento. Na ausência de lubrificante, são válidas as leis clássicas, ou seja, a força de atrito, em casos ideais, é dependente da carga normal aplicada [14]. Já em ambiente lubrificado, o comportamento friccional é dependente, não só da carga aplicada mas, também, da viscosidade do lubrificante.

O processo de lubrificação natural faz com que o coeficiente de atrito de uma articulação humana seja na ordem de 0,005-0,025 [1], mediante o estágio do movimento, por exemplo, quando se inicia o movimento o coeficiente de atrito será maior devido ao maior contacto que existe entre as superfícies articulares. Contrariamente ao que se pensava, o líquido sinovial não promove uma lubrificação eficaz nos materiais artificiais. De facto, os coeficientes de atrito medidos em testes com próteses ortopédicas são superiores aos das articulações sinoviais naturais e dependentes do material utilizado [1]. Por conseguinte, o baixo coeficiente de atrito e a durabilidade da lubrificação sinovial de uma articulação não podem ser atribuídos apenas a uma substância (líquido sinovial) mas a todo um sistema, bem como ao tipo de lubrificação que ocorre entre as superfícies [14]. Na Fig. 1.3 está apresentada a curva de Stribeck, que demonstra a variação dos coeficientes de atrito em função do regime de lubrificação.

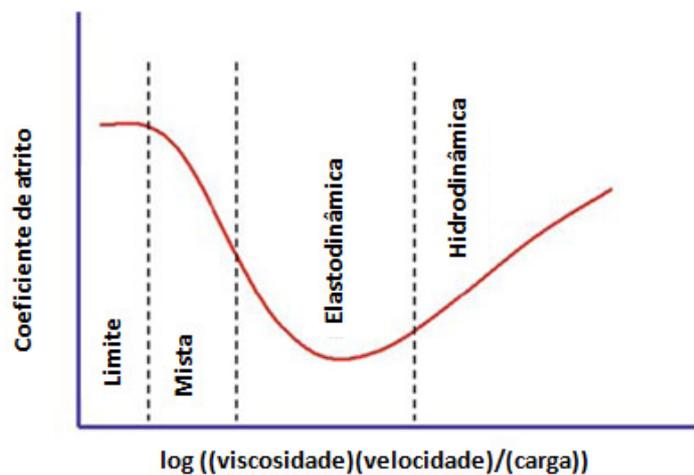


Fig. 1.3 Variações de coeficiente de atrito em função do tipo de lubrificação [14]

Desgaste, por sua vez, é definido pela perda progressiva de substâncias da superfície do corpo, como resultado do movimento de deslizamento da sua superfície, sendo, normalmente, associado às variações que ocorrem a nível friccional [12]. Ao longo dos anos, inúmeras próteses da anca têm falhado devido à libertação de resíduos de desgaste e sua fixação da componente acetabular [14]. Em implantes articulares podem, então, ocorrer diferentes tipos de desgaste:

adesivo, abrasivo, fadiga e químico ou corrosivo [12]. Neste último tipo, ambos os processos estão intimamente relacionados com o ambiente de utilização, com a presença ou não de lubrificantes e com as associações de materiais participantes no par de desgaste. Também a taxa de desgaste depende de vários factores, incluindo o tipo de movimento e a interacção entre os componentes subjacente, bem como o número de ciclos de movimentos que a prótese suporta. Assim, devido à elevada incidência de fenómenos de desgaste em implantes biomédicos é sobre eles que recaem a maioria dos estudos.

Tal como referido anteriormente, podem ser consideradas inúmeras combinações de materiais na produção de próteses articulares, apresentando para cada uma delas diferentes coeficientes de desgaste. O caso mais comum é a combinação de materiais metálicos com poliméricos. Neste caso, a maioria dos resíduos de desgaste são provenientes da superfície polimérica deixando nesta sulcos ou poros. Como resultado, estes resíduos poliméricos podem ser transferidos para o material metálico devido ao processo de formação-destruição-reformação que pode ocorrer na junção, promovendo desgaste do tipo adesivo. Geralmente, o material mais duro (metal) exhibe maior resistência ao desgaste abrasivo, sendo o material mais macio aquele que sofre, normalmente, de maior desgaste. A presença de imperfeições na superfície metálica pode, assim, promover desgaste abrasivo na superfície polimérica [14]. Este tipo de combinação apresenta coeficientes de desgaste médio na ordem dos 20-60 mm³/ano, ou seja, aproximadamente 10¹⁰-10¹¹ partículas poliméricas libertadas por ano (50.000/passo) [15]. O corpo humano apresenta um ambiente altamente corrosivo para as próteses ortopédicas. Segundo Chandrasekaran et al, [16], as proteínas constituintes do líquido sinovial interagem com os materiais poliméricos aumentando os coeficientes de atrito e levando à sua degradação. Quando solicitadas em deslizamento, são capazes de promover a formação de óxidos no metal e desgastar extensivamente os polímeros que de facto, os óxidos metálicos são suficientemente duros para arrancar partículas da superfície polimérica ou ser incorporados dentro do polímero podendo, conseqüentemente, arrancar partículas da superfície original do metal, promovendo os desgastes de ambos os corpos em contacto e, conseqüentemente, a falha do implante metal-polímero [1].

Devido aos problemas enunciados para o par metal-polímero, tem crescido o interesse sobre os contactos metal-metal e cerâmico-cerâmico. Uma combinação metal-metal, apresenta coeficientes de 1-5 mm³/ano, o que equivale a partículas de cerca de 10⁹ µm de tamanho. No entanto, a libertação de partículas metálicas para o corpo humano, pode criar reacções alérgicas no hospedeiro, promovendo a perda asséptica do implante. A combinação cerâmico-cerâmico, por sua vez, é aquela que apresenta melhor desempenho a nível de desgaste, ou seja, 0,05 mm³/ano [15]. Apesar do baixo coeficiente de desgaste, estes materiais são frágeis, podendo partir devido às elevadas solicitações, o que provoca a libertação desmesurada de partículas, impossibilitando a remoção cirúrgica do implante. Para além da influência do material, pode ainda ocorrer desgaste devido à presença de partículas duras provenientes dos materiais usados para a fixação do implante (ex. cimento ósseo), que funcionam como terceiro-corpo promovendo a abrasão das superfícies desgastando-as [14].

Corrosão e, conseqüentemente, desgaste são, então, os problemas mais comuns que podem levar à falha de um implante articular. Para além disso, a libertação de partículas devido ao desgaste das superfícies pode levar a inflamações não só a nível local, mas também em tecidos

mais distantes, devido à migração dessas partículas. Acredita-se que, as partículas mais pequenas são a causa da perda asséptica do implante e osteólise (destruição do osso) através da inflamação dos tecidos [1]. A necessidade de evitar a libertação de resíduos de desgaste para o organismo reflecte a importância da superfície dos implantes. Actualmente, tem crescido o interesse pela modificação de superfícies, que possibilita não só a melhoria das suas propriedades mecânicas e tribológicas, de modo a minimizar a produção de resíduos de desgaste, mas também promove a biocompatibilidade do material. Portanto, o recurso a revestimentos biocompatíveis super-duros, incluindo nitreto de titânio, carboneto de silício, carboneto de tungsténio e *diamon-like carbon* (DLC), têm vindo a ser muito utilizados pois promovem o aumento da resistência ao desgaste e à corrosão dos materiais metálicos [14].

1.5 A solução DLC

A superfície de um implante é a zona de contacto entre o biomaterial e o organismo que o hospede. Assim, para além das boas propriedades mecânicas e químicas que os materiais das próteses devem possuir têm também de ser biocompatíveis, sendo esta é a razão porque algumas ligas e materiais desenvolvidas actualmente e consideradas de elevado desempenho não têm sido estudadas para aplicação na área Biomédica. O tratamento de superfícies ou a modificação de superfície fornece, assim, um meio que permitiria superar tal problema, do ponto de vista tanto da integração dentro do corpo humano como na estabilização (corrosão e desgaste).

Os revestimentos DLC apareceram como uma possível resposta a tais problemas, devido às excelentes propriedades mecânicas e tribológicas que apresentam e, sem nunca esquecer, serem biocompatíveis e hemocompatíveis.

1.5.1 Composição e estrutura

A estrutura dos DLC tem vindo a ser descrita como um estado meta-estável do carbono entre a grafite e o diamante, ou seja, é uma forma de carbono amorfo que contém uma significativa fracção de ligações do tipo sp^3 [17].

O carbono tem a capacidade de formar uma variedade de estruturas cristalinas e desordenadas devido à existência de três estados de hibridização: sp^1 , sp^2 e sp^3 [17,18]. As configurações tetragonais sp^3 são características do diamante que, com a formação de ligações covalentes fortes entre os átomos de C adjacentes, lhe conferem propriedades físicas excepcionais. As configurações trigonais planares sp^2 , por sua vez, características da grafite, permitem a formação de ligações fortes entre átomos de C no plano (intra-camadas), no entanto, e, contrariamente ao diamante, são as ligações fracas do tipo *van der Waals* que se formam entre-camadas que determinam o comportamento mecânico deste material [17,19]. Os DLC contém ambos os tipos de hibridizações, que dependendo da fracção sp^3 apresentam algumas das

propriedades do diamante, tais como dureza, módulo de elasticidade e inércia química [17], todavia, este apresenta uma estrutura amorfa (a-C) o que lhe permite a incorporação de outros elementos, tais como o hidrogénio (a-C:H) [20]. Variando a razão sp^3/sp^2 , bem como o teor em H, é possível obterem-se diferentes tipos de DLC, que podem ser representados por um diagrama de fases ternário (Fig. 1.4)

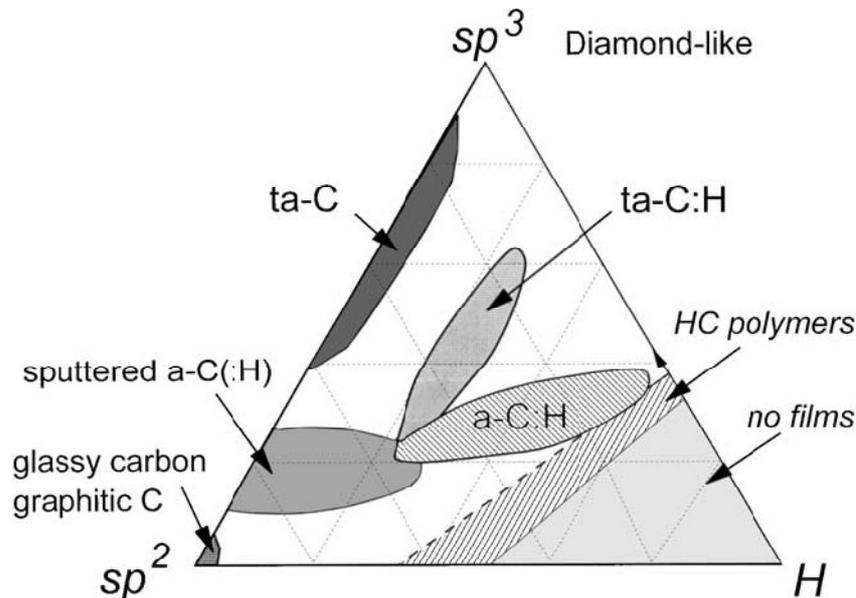


Fig. 1.4 Diagrama ternário das ligações nos carbonos amorfos com conteúdo em hidrogénio [17]

Este diagrama é dividido em três regiões principais. A primeira, vértice inferior esquerdo, é referente à fase amorfa sem hidrogénio, ou seja, a-C com alguma ordem da grafite desordenada, onde o conteúdo de ligações sp^2 é elevado, não sendo, portanto considerado como DLC. São exemplos deste tipo a fuligem, carvões, carbono vítreo e o a-C sob a forma de filmes. Quando o conteúdo sp^3 aumenta forma-se o chamado DLC e se a fracção sp^3 alcançar um grau elevado, o a-C é denominado de carbono amorfo tetraédrico (ta-C), de modo a distingui-lo da forma amórfica sp^2 , atingindo-se, assim, o vértice superior do triângulo. A segunda região do diagrama de fase, refere-se ao vértice inferior direito, onde o conteúdo em H é tão elevado, que é impossível formarem-se interconexões entre as redes C-C e, apenas, se formam moléculas gasosas. Os limites desta região são definidos pela composição de C_2H_2 , no eixo de sp^2 -H e de $(CH_2)_n$, no eixo de sp^3 -H. Esta região diz respeito à produção de polímeros com propriedades mecânicas muito reduzidas. Em determinadas situações é possível transformar ligações sp^3 , podendo-se alcançar-se o interior do triângulo (terceira região do diagrama) e obter a-C:H ou mesmo ta-C:H [20].

Normalmente, os átomos superficiais de sólidos covalentes, apresentam ligações pendentes e, por conseguinte, aumentam a energia superficial. De modo a minimizar essa energia, a reconstrução ou reestruturação das superfícies é muitas vezes utilizada para reduzir o número dessas ligações. Assim, com a adição de diferentes elementos, ou mesmo hidrogénio,

consegue-se alcançar tal objectivo, isto é, diminui-se a polaridade do revestimento, devido a perda de hibridizações sp^2 ou ligações pendentes [21]. A alteração da estrutura molecular do DLC tem assim um papel importante não apenas internamente, mas também a nível superficial. Estas variações podem alterar significativamente as propriedades dos filmes, de modo a melhorar as suas propriedades mecânicas, tribológicas e biológicas.

1.5.2 Técnicas de deposição

A estrutura do DLC, ou seja, o conteúdo em configurações sp^2 e sp^3 , bem como o conteúdo em H dos revestimentos, depende em grande escala da técnica utilizada para a deposição do filme, da energia dos iões de C incidentes e da presença ou não de um gás precursor [20]. Existem inúmeras técnicas utilizadas na produção de DLC, entre as quais se realçam pela sua utilização as seguintes: pulverização por feixe de iões e/ou deposição assistida por feixe de iões (IBAD²), pulverização catódica por magnetron (PVD³), deposição química em fase de vapor (CVD⁴) ou reforçada com plasma (PECVD⁵), galvanização iónica (“ion plating”), deposição por feixes iónicos por selecção de massas (MSIB⁶), arco catódico filtrado em vácuo (FCVA⁷) e deposição por laser pulsado (PLD⁸) [22].

Quando se pretende um grande conteúdo em sp^3 , sem a adição de H, normalmente recorre-se à técnica de pulverização catódica. Esta é das técnicas PVD mais versátil e disponível no CEMUC (Centro de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra), que conduz à formação maioritariamente de ligações sp^2 que podem, no entanto, estender-se em ligações sp^3 , se o filme em crescimento for devidamente bombardeado. Devido à baixa pulverização da grafite, é comum a utilização de um campo magnético (pulverização por magnetron) aumentando a taxa de deposição. A pulverização dos alvos de grafite pode ser efectuada em modo DC ou RF sendo possível estender o plasma de Ar ao substrato através da aplicação de uma polarização negativa a este eléctrodo. O bombardeamento de iões ajuda, conseqüentemente, a formação de ligações sp^3 . Por meio desta técnica é, ainda, possível a produção de filmes do tipo a-C:H, mas, para isso, é usado um plasma não só de Ar, mas também com metano ou hidrogénio. Nesta situação acaba por se ter um processo misto PVD / PECVD. Alternativamente a este processo, encontra-se a deposição assistida por feixe de iões, ou seja, em vez de se utilizar um plasma com um gás inerte, é utilizado um feixe de iões de Ar que pulveriza o alvo de carbono e, conseqüentemente, cria um fluxo de átomos de carbono ejectados. É ainda possível utilizar um segundo feixe de iões de Ar, que bombardeia o filme em crescimento densificando o filme ou mesmo encorajando a formação de ligações sp^3 [17].

² Do inglês “*Ion Beam-Assisted Deposition*”

³ Do inglês “*Physical Vapor Deposition – magnetron sputtering*”

⁴ Do inglês “*Chemical Vapor Deposition*”

⁵ Do inglês “*Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*”.

⁶ Do inglês “*Mass selected ion beam*”

⁷ Do inglês “*Filtered Cathodic Vacuum arc*”

⁸ Do inglês “*Pulsed Laser Deposition*”

Para se alcançar a segunda e terceira região do diagrama ternário (Fig. 1.4), ou seja, filmes conhecidos como *polymer-like* a-C:H e a-C:H com menor teor em H, recorre-se à técnica PECVD [18]. A deposição por PECVD é uma técnica com base na decomposição química de um gás contendo carbono (metano ou acetileno) [17]. Para tal é criado um plasma, podendo ocorrer em descarga contínua (DC) ou em rádio frequência (RF), que devido ao alto conteúdo de H, promove a formação de filmes ricos em ligações sp^3 . Assim, esta técnica é utilizada exclusivamente para depositar filmes a-C:H.

Esta breve revisão de técnicas de deposição de DLC indica que estes podem ser depositados por um vasto número de técnicas mediante a estrutura pretendida. No entanto, a maioria dos sistemas possuem uma natureza complexa em termos de: (i) pureza do feixe e natureza das espécies que bombardeiam o alvo, (ii) a energia e velocidade de distribuição das espécies e (iii) a pressão atmosférica durante a deposição [24]. Esta complexidade pode então influenciar em muito as propriedades dos filmes depositados, podendo até obter-se resultados controversos.

1.5.3 Propriedades mecânicas e tribológicas

Os DLC têm vindo a ser seleccionados como revestimentos para implantes ortopédicos devido ao seu baixo coeficiente de atrito e boa resistência ao desgaste, apresentando, para além disso, elevada dureza, que pode rondar o intervalo de 1 a 60 GPa, e elevado módulo de elasticidade, que pode variar entre algumas dezenas a algumas centenas de GPa, dependendo principalmente, do conteúdo em ligações sp^3 e em hidrogénio [17,25]. No entanto, em aplicações biomédicas os valores de dureza devem ser altos mas não excessivamente altos quando em combinações com materiais mais macios [23]. As suas propriedades são, então, fortemente influenciadas pela técnica de deposição, bem como pelas condições atmosféricas onde operam.

No que diz respeito às propriedades tribológicas dos revestimentos DLC e considerando os filmes de DLC não-hidrogenados, estes podem apresentar coeficientes de atrito na ordem dos 0,05 e 0,2 contra diversos materiais, quando testado a seco [26]. Estes revestimentos tem a capacidade de transformar as camadas exteriores em grafite, devido ao aquecimento durante o processo de deslizamento [27], o que funciona como um excelente lubrificante sólido [28]. Sabendo que, em fenómenos de deslizamento, normalmente, o material mais macio tem tendência a desgastar-se mais, quando testado contra DLC este pode ser protegido pela presença de uma camada de transferência gráfitica, que se deposita no contra-corpo. Esta camada tem, por conseguinte, duas funções fundamentais: (i) ajudar a reduzir o atrito entre as duas superfícies e (ii) proteger o contra-corpo contra o desgaste [29]. Considerando, agora, os filmes hidrogenados, estes, por sua vez, apresentam coeficientes de atrito muito inferiores aos não hidrogenados, sendo na ordem dos 0,001-0,02, e dependendo linearmente da quantidade de H que apresentam [30].

Uma outra importante propriedade que muito influencia o comportamento tribológico é a rugosidade da superfície. Se os filmes forem depositados sobre substratos muito rugosos, o

coeficiente de atrito obtido será superior ao apresentado por superfícies mais lisas [30], o que também influencia o desgaste do contra-corpo, especialmente quando este é macio [19].

Tal como foi dito anteriormente, os implantes articulares não operam em ambientes secos mas em ambientes lubrificados, ou seja, na presença do líquido sinovial. Existem, portanto, inúmeros estudos biotribológicos envolvendo DLC contra os diferentes materiais utilizados na produção de próteses articulares, em diversos lubrificantes (*serum* de feto bovino, líquido sinovial, solução salina, solução de *Ringer* ou fosfolípidos):

DLC/UHMWPE

A combinação mais comum é DLC/UHMWPE. O revestimento de superfícies metálicas com DLC promove o aumento da dureza, protegendo-o contra riscos e corrosão [15], no entanto, para proteger o polímero do desgaste é necessário que se forme uma camada de transferência. Para além disso, a adsorção de proteínas pela superfície revestida será diferente da superfície não revestida. Testes com solução aquosa de NaCl e água demonstram que há redução do desgaste do polímero, num factor de 10-100 comparado com os obtidos contra metais não revestidos [23]. Saikko et al, [31], compararam o desgaste do UHMWPE, em *serum* de feto bovino, contra cabeças femorais de CoCr, alumina e CoCr revestido com DLC, num simulador biaxial da anca. Nos testes executados não foram encontradas diferenças significativas entre as três combinações (48 e 57 mg/milhões de ciclos). Portanto, pode-se dizer que o comportamento tribológico destes revestimentos é fortemente influenciado pelo lubrificante utilizado [15]. Para além disso e tal como já referido, também a textura do revestimento é muito importante, pois a presença de um arranção pode induzir um aumento do desgaste do polímero num factor de 30-70 [23]. Este tipo de combinações deve, por conseguinte, ser estudada num simulador apropriado em presença de um lubrificante que mantenha uma adequada distribuição de proteínas, de modo a reproduzir ao máximo o processo articular real.

DLC/DLC ou DLC/Metal

Neste caso, os testes feitos em simuladores, com *serum* de feto bovino como lubrificante, apresentaram uma redução significativa do desgaste, apresentando coeficientes de desgaste na ordem de 10^{-4} mm³/ano, quando testados em testes de longa duração com substituição regular do lubrificante e de 10^{-3} a 10^{-4} mm³/ano quando testado em solução salina ou água destilada [15]. O comportamento biotribológico desta combinação não se altera com a presença de proteínas, bem como, parece que o factor chave da redução do coeficiente de desgaste não está na presença da camada de transferência.

É, então, possível dizer que os revestimentos DLC, apresentam propriedades excelentes quando se encontram em ambientes secos ou em vácuo, onde promovem a protecção do contra-corpo sobre o qual deslizam, aumentando a resistência à abrasão por terceiro-corpo. No entanto, quando se colocam os filmes para ambiente lubrificado, ou melhor, em ambiente corporal, estes

podem manter ou não essas características. É possível que estes revestimentos quando utilizados contra materiais cerâmicos ou superfícies revestidas com DLC apresentem a propriedades tribológicas características dos cerâmicos (“*ceramic like*”) [26], mas a grande questão é se estes verdadeiramente exibem melhor desempenho que as próteses já comercializadas cerâmico/cerâmico ou metal/metal.

1.5.4 Biocompatibilidade e hemocompatibilidade

A biocompatibilidade e hemocompatibilidade são factores fundamentais que podem determinar uma possível utilização destes revestimentos como resposta às limitações dos materiais utilizados para a produção de implantes articulares.

A biocompatibilidade apresentada pelas mais variadas formas do carbono (exemplo, fibras de carbono, carbono vítreo, entre outros) com os tecidos e o sangue, está já largamente estabilizada [32]. Portanto, é de se esperar que os revestimentos DLC sejam também biocompatíveis. Segundo Hauert, [15], quando um material é implantado no corpo e dependendo das propriedades químicas da superfície pode ocorrer adsorção de proteínas. Estas, vão distribuir-se e interagir com as diferentes células, influenciando a adesão, proliferação e diferenciação celular, de modo a não serem considerados como elementos estranhos para o organismo. No caso particular das superfícies dos implantes articulares, a energia superficial e a capacidade de atrair biomoléculas (por exemplo, fosfolípidos e glicoproteínas) presentes no líquido sinovial influenciam toda a sua biotribologia [15,33-35]. Dos estudos feitos neste âmbito, não foram reportados efeitos adversos nas células em contacto, logo os filmes DLC podem ser considerados biocompatíveis [15].

No que diz respeito à hemocompatibilidade, estes filmes apresentam uma diminuição de adesão e da activação de plaquetas, o que previne a trombogenicidade, demonstrando a melhoria desta propriedade em implantes cardiovasculares [22].

1.5.5 Limitações dos DLC

Até à bem pouco tempo, não existiam empresas que comercializassem componentes articulares revestidos com DLC. No entanto, recentemente, apareceram um largo número de empresas de materiais e revestimentos que têm oferecido implantes revestidos com DLC para testes *in vivo*, tais como, a Morgan Tecnical Ceramics (prótese da anca revestida por Diamonex DLC), a M.I.L.⁹ SA (bolas articulares do ombro e próteses do tornozelo feitas de aço nitrado AISI Z5 CNMD 21 revestido a DLC), a Implant Design AG (prótese do joelho revestidas com DLN¹⁰ - “*Diamond Rota Gliding*”) e a Biomecanique (cabeça femoral – Adamate®) [23]. Apesar de apresentarem bons resultados nos primeiros meses ou anos, após este período todas elas

⁹ *Matériels Implants du Limousin SA*

¹⁰ Do inglês “*Diamond-like nanocomposie*”, ou seja, SiO_x contendo DLC

falharam, tendo sido necessário a remoção total/parcial das próteses e substituição das mesmas [15]. Os revestimentos de DLC apresentam, por conseguinte, algumas limitações.

O maior problema associado aos revestimentos DLC em superfícies metálicas é a pobre adesão, que é associada às elevadas tensões residuais de compressão e às fracas ligações que ocorrem entre o revestimento e o substrato [14]. Em geral, o desenvolvimento de tensões internas em filmes finos é dependente da técnica de deposição utilizada, ou seja, da energia das partículas bombardeantes ou da energia do processo de deposição [36]. Estas tensões são suficientes, especialmente em substratos de aço [37,38], para fazerem descolar o filme do substrato mesmo sem aplicação adicional de outra solicitação mecânica exterior, o que se traduz em termos práticos por uma adesão muito reduzida. Os filmes de DLC, para além de apresentarem problemas adesivos, não são termicamente estáveis e as suas propriedades de auto-lubrificação são, tal como referido, em muito dependentes do ambiente onde se encontram [38]. Quando se pretende utilizar estes revestimentos em ambiente biológico, é necessário ter em conta todos estes factores, pois a libertação de resíduos para o organismo activa toda a cascata de resposta imunológica, resultando na reabsorção do osso e, conseqüentemente, na falha asséptica do implante [23].

Da análise de implantes extraídos dos pacientes, foram visíveis alterações na rugosidade da superfície revestida, devido aos fenómenos de delaminação consequentes da falha adesiva dos revestimentos. Este, para além de ser fortemente dependente das tensões residuais internas presentes nos filmes, é também influenciado pelo meio envolvente, bem como pela interface existente entre filme e substrato (intercamada) [39]. Na Fig. 1.5 está apresentada uma imagem obtida por microscópio electrónico de varrimento (SEM¹¹) demonstrando o fenómeno de delaminação, onde se pode ver que, apesar de à volta da cova o revestimento estar intacto, quando se dá o dano superficial adicionado à presença dos fluidos corpóreos, este estende-se expondo o substrato.

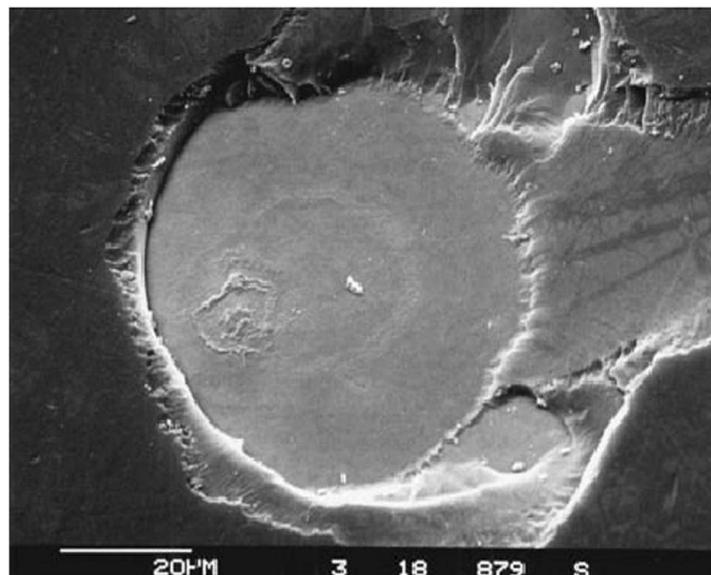


Fig. 1.5 Imagem SEM de uma cabeça femoral retirada de um paciente [23].

¹¹ Do inglês “*Scanning electron microscope*”

Este fenómeno foi, também, observado por Joyce, [40], que analisou próteses do metatarso falangeal, que falharam quando implantadas, e verificou que a presença de fluidos corpóreos altera as propriedades da superfície, principalmente a rugosidade. A presença de defeitos pode dramaticamente gerar partículas de desgaste e, conseqüentemente, delaminação dos revestimentos, deixando à vista o substrato. Para além disso, os fluidos corpóreos são corrosivos induzindo a corrosão da interface e promovendo a falha do implante.

É, então, de particular interesse minimizar os problemas de adesão dos revestimentos de modo a que resistam às solicitações contínuas a que estão sujeitos. Para isto, pode recorrer-se a vários procedimentos: (i) limpeza dos substratos antes da deposição; (ii) dopagem da matriz com elementos metálicos, leves ou hidrogénio no sentido de diminuir o grau de tensões residuais [41-43]; (iii) interposição de uma intercamada metálica (por ex., crómio ou titânio) ou consistindo num filme funcional, que melhora a transição e adapta os valores das propriedades entre o filme e o substrato [37,42,44]; (iv) aplicação de polarização de substrato aquando da deposição; e (v) recozimento [43], numa tentativa do controlo das tensões residuais.

1.5.6 Dopagem

A dopagem dos DLC surge, assim, como possível resposta às limitações acima referidas. A introdução de diferentes elementos, possibilita a modificação da natureza e das propriedades dos revestimentos, mantendo a fase de carbono amorfo do revestimento. Através disso, as diferentes propriedades dos filmes, tais como, estabilidade térmica, dureza, tensões internas, propriedades tribológicas, condutividade eléctrica, energia superficial e biocompatibilidade podem ser continuamente adaptadas de modo a responder às especificações da aplicação do revestimento [41]. A dopagem pode então ser feita através de elementos leves ou metálicos, influenciando de modo diverso as propriedades. Por exemplo, para diminuir as tensões internas e melhorar a adesão são geralmente usados elementos como N, Si ou elementos metálicos; para modificar a energia superficial, N, F, O e Si, enquanto que para melhorar a biocompatibilidade, são geralmente dopados com Ti, Si e Ca [41].

O titânio, tem sido um dos elementos dopantes mais utilizado, quando se pretende estudar revestimentos para a área da biomédica devido a ser um material biocompatível [45]. A utilização deste elemento, como dopante ou como elemento de interface entre filme e substrato, reduz eficazmente as tensões internas presentes nos filmes de DLC, bem como previne a difusão do carbono no ferro, aumentando a carga crítica obtida em testes de adesão [46]. Para além disso, os filmes dopados com Ti mantêm a dureza e o baixo desgaste apresentados pelos puros devido a produzirem uma fase dura (TiC) que compensa a perda de configurações sp^3 devido à sua incorporação [43].

No que diz respeito à biocompatibilidade e hemocompatibilidade dos revestimentos DLC dopados com Ti, segundo Cheng et al, [45] a incorporação de Ti promove um aumento na proliferação comparativamente com o titânio ou filmes puros de DLC, sugerindo um aumento na biocompatibilidade dos revestimentos, promovido pelo aumento de hidrofobicidade da superfície

que, por sua vez, aumenta a área superficial de contacto de proteínas adsorvidas. A variação da concentração de tal elemento influencia, assim, toda a resposta biológica ao implante [15].

Em suma, a adição de elementos, neste caso Ti, não só minimiza as limitações impostas pelos revestimentos de DLC, sem alterar as propriedades destes, como pode melhorar a aceitação oferecida pelo corpo humano.

CAPÍTULO 2

Materiais e Métodos

Neste capítulo estão apresentadas os materiais utilizados, os métodos de deposição e as técnicas de caracterização usados neste trabalho, como auxiliares à interpretação e compreensão dos resultados.

2.1 Materiais

Na técnica de deposição por pulverização catódica por magnetron designa-se por alvo, o componente constituído pelo material que se quer depositar e, por substrato, o material sobre o qual se vai formar o revestimento.

2.1.1 Alvos e gases

Na deposição dos filmes foram utilizados dois alvos de carbono (grafite) com pureza de 99,999% e um de Ti (99,99% pureza) que serviu para a deposição não só da intercamada de adesão, mas também para a deposição do revestimento. As dimensões dos alvos rectangulares eram de 175x380 mm e uma espessura de 6 mm.

As deposições foram realizadas numa atmosfera inerte ou reactiva; ambos os gases Ar e CH₄ tinham uma pureza de 99,999 %

2.1.2 Substratos

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de substratos: aço 100Cr6 (L1 AISI) e silício, consoante as exigências das técnicas de caracterização utilizadas. A selecção do aço 100Cr6 foi devida à sua grande utilização como substrato para este tipo de estudos e ser passível de comparação com resultados já existentes na literatura. As dimensões destes substratos eram: ϕ 25 x 5 mm, utilizados para as caracterizações mecânica e superficial, e ϕ 35 x 7 mm, na caracterização tribológica.

Os substratos em aço foram polidos mecanicamente com lixas de carboneto de silício com granulometria decrescente entre 120 e 1200 *mesh*, finalizando com suspensão líquida de pó de diamante de 3 μ m. A rugosidade média final foi de $R_a < 50$ nm. O silício utilizado foi fornecido com uma das superfícies já polidas. Todos os substratos, antes de serem colocados na câmara de deposição, foram limpos por ultra-sons em diferentes banhos, durante 10 min/banho, segundo a sequência: álcool e acetona. Todas as amostras foram coladas com cola de prata no porta-substratos, e foi colocada uma gota de suspensão de nitreto de boro no centro da placa de silício.

2.2. Método de deposição

A técnica utilizada neste trabalho foi a pulverização catódica por magnetrão. Nesta técnica PVD, onde é utilizada energia mecânica, os átomos da superfície do alvo são ejetados através do bombardeamento por iões de um gás raro (Ar) e transportados no seio de um plasma até à superfície a revestir onde se dá a condensação. Esse arrancamento de partículas do alvo é devido à colisão de iões produzidos que, devido à carga eléctrica que possuem, são atraídos por aquele. Por sua vez, as partículas do alvo, com movimento contrário ao das partículas incidentes, vão ser depositadas no substrato.

O equipamento utilizado foi um Teer Coating Limited, podendo ser identificadas quatro partes fundamentais: câmara de deposição, sistema de vácuo, fontes de potência e sistema computacional (Fig. 2.1).



Fig. 2.1 Fotografias da máquina de deposição e da câmara de deposição.

A câmara de vácuo, ou de deposição, é constituída por um cilindro de aço inoxidável com paredes duplas. Dentro da câmara estão localizados 4 alvos, tendo sido apenas utilizados neste trabalho 3 deles, e um porta-substratos circular, que roda no eixo central da câmara. O sistema de vácuo é composto por duas bombas: uma bomba rotatória, responsável pelo vácuo primário, e uma bomba difusora, responsável pelo alto vácuo, podendo alcançar-se valores de pressão na ordem dos 10^{-5} mbar. O vácuo é então monitorizado por três sondas: *Pirani*, *Penning* e *Barocel*. Esta última, é a única capaz de fornecer medidas reais de pressão independentemente da presença do gás. O seu mecanismo de funcionamento baseia-se na medição da deformação de um diafragma de metal fino que constitui uma placa do condensador que está imerso num gás a pressão conhecida. Os magnetrões promovem um campo fechado de configuração assimétrica, o

que aumenta a densidade do fluxo magnético na câmara e aumentando, conseqüentemente, a ionização do plasma. Este fenómeno é, então, influenciado pela presença dos magnetes nos cátodos, promovendo um aumento da taxa de deposição.

O sistema de deposição utilizado está equipado por dois geradores de corrente contínua acoplados aos cátodos e um de corrente pulsada conectado com o porta substratos (MDX Pinnacle Advanced Energy).

2.2.1 Procedimentos de deposição

Os revestimentos estudados neste trabalho foram depositados recorrendo a duas metodologias diferentes, com o intuito de depositar filmes hidrogenados e não-hidrogenados: aplicação de uma atmosfera reactiva (Ar/CH₄) e não reactiva (Ar). De um modo geral, todos os filmes foram obtidos seguindo os mesmos procedimentos de deposição. Estes procedimentos compreendiam três passos principais:

- Limpeza dos alvos e dos substratos;
- Deposição da intercamada;
- Deposição do revestimento.

Após terem sido previamente montados nos cátodos os 3 alvos a utilizar, nomeadamente o alvo de titânio e os dois alvos de carbono, e colocadas os substratos no porta-substratos, procedeu-se ao fecho da máquina e evacuação da câmara de deposição até valores compreendidos entre $2,2 \times 10^{-5}$ e $2,8 \times 10^{-5}$ mbar. O passo seguinte consistiu na introdução do gás precursor (Ar) na câmara de deposição, a que se seguiu a limpeza dos alvos e dos substratos, de modo a evitar a contaminação, em particular do oxigénio absorvido na superfície do alvo de Ti e tornar a superfície dos substratos mais reactiva melhorando a adesão. Este passo foi executado com a utilização de potências de 300 W, para cada alvo de carbono durante 15 min, e de 2000W, para o alvo de Ti durante 30 min. Os substratos durante esta fase encontravam-se polarizados a -400 V, que permitia estabelecer o plasma na sua vizinhança contribuindo para a sua limpeza superficial por bombardeamento iónico. Após a limpeza dos alvos, procedeu-se à deposição da intercamada de Ti com duração de 30 minutos com uma potência no alvo de Ti de 2000W.

Na Tabela 2.1 estão apresentados os parâmetros da última fase deste processo, ou seja, a deposição dos filmes quer em ambiente reactivo quer em ambiente não reactivo. A potência do alvo de Ti, variou de modo a obterem-se filmes com diferentes teores em Ti.

Tabela 2.1 Condições de deposição utilizadas durante a deposição dos filmes.

	Processo não Reactivo	Processo Reactivo
Pressão de deposição [mbar]	6,1 – 6,8 x 10 ⁻³	5,8 x 10 ⁻³
Potência do alvo de Ti [W]	0-400	0-600
Potência dos alvos de C [W]	3500	3500
Polarização de substrato [V]	-50	-50
% Árgon	35	35
% CH₄	----	5
Tempo de deposição [h]	5	5

2.3 Métodos de caracterização básica

Foram utilizadas diferentes técnicas para interpretar e compreender o comportamento dos revestimentos. Na Tabela 2.2 estão sumariadas todas as técnicas utilizadas com as respectivas propriedades que avaliavam.

Tabela 2.2 Propriedades dos filmes avaliadas e as respectivas técnicas de caracterização utilizadas.

Caracterização do revestimento	Técnica
Espessura	Perfilometria
Composição química	Microsonda electrónica (EPMA)
Estrutura	Difracção de raios X (XRD)
Estrutura Molecular	Espectroscopia Raman
Dureza	Nanoindentação
Adesão	Indentação deslizante

Seguidamente, serão descritos os métodos e as condições utilizados na caracterização dos filmes e, sempre que se julgar pertinente será elaborado um resumo sucinto dos princípios de funcionamento da técnica utilizada.

2.3.1 Espessura e rugosidade

A espessura dos filmes foi avaliada através da técnica de perfilometria. Esta técnica consiste na medição da altura de um degrau intencionalmente criado entre o filme e o substrato. Este degrau foi criado através da colocação da pequena gota de suspensão de nitreto de boro nos substratos de silício, que é facilmente removida e, assim, deixa um resalto no revestimento. Foi então utilizado um rugosímetro MAHR, modelo Perthometer S4P, com uma cabeça óptica (Mahr

Perthen - Focodyn), que faz o varrimento da superfície. Os registos foram obtidos em perfil com a compensação da inclinação, reproduzindo o degrau produzido.

2.3.2 Composição química

A composição química, qualitativa e quantitativa, dos filmes foi avaliada por micro-análise por sonda electrónica (EPMA¹²), num equipamento CAMECA, modelo Camebax SX 50. A análise por microsonda é uma técnica não destrutiva e, neste caso particular, não exige uma preparação prévia das amostras, já que a sua superfície é plana e tem baixa rugosidade. O princípio de funcionamento desta técnica baseia-se em espectroscopia dos raios X emitidos pela amostra, depois de sujeita ao bombardeamento por um feixe de electrões. O feixe é acelerado e, finalmente, focado sobre a amostra através de um sistema óptico-magnético constituindo uma sonda fina. Acoplado aos sistemas de produção do feixe de electrões e de detecção de raios X está um sistema computadorizado de aquisição e processamento de dados.

A EPMA está equipada com dois espectrómetros de dispersão de comprimento de onda (WDS¹³) e seis cristais distintos que permitem a detecção de raios X de todos os elementos da tabela periódica, desde o boro até ao urânio.

Os resultados da composição química obtidos foram resultado de 4 a 5 medições pontuais, obtidas aleatoriamente na superfície das amostras. As condições de análise (tensão de aceleração do feixe de electrões) foram escolhidas de modo a que os resultados não fossem influenciados pela composição da intercâmara de Ti ou do substrato. No presente estudo essa tensão foi de 5 kV para a identificação de todos os elementos. Os resultados para a composição química apresentam variações de 1 %at. dos elementos constituintes dos revestimentos entre as várias medições efectuadas na mesma amostra.

2.3.3 Estrutura e tamanho de grão

A estrutura dos revestimentos foi avaliada por difracção de raios X. Esta é uma técnica não destrutiva que possibilita a identificação das fases cristalinas. Uma estrutura policristalina é constituída por vários cristais apresentam uma ordem estrutural. Cada cristal está organizado em pequenos domínios coerentes de difracção, separados por uma rede de deslocações, em que cada um destes domínios é constituído por um empilhamento regular de átomos. Nestes empilhamentos ou arranjos de átomos, pode ser descrito um conjunto de átomos, denominados planos cristalinos, identificados através dos índices de Miller e caracterizados por uma distância interplanar d_{hkl} .

¹² Do inglês “*Electron Probe Micro Analysis*”

¹³ Do inglês “*Wave Dispersive X-Ray Spectrometer*”

Quando se irradia um material cristalino com radiação X, este é capaz de difractar a radiação incidente quando esta é da mesma ordem de grandeza das distâncias interplanares das estruturas cristilanas. Este fenómeno, pode ser analisado através da lei de Bragg,

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda.$$

Esta lei relaciona o ângulo de difracção (θ), o comprimento de onda dos raios X (λ) e a distância interplanar dos cristais (d_{hkl}) [47].

Os ensaios de difracção raios X foram efectuados num difractómetro Philips, modelo X'Pert, com um goniómetro PW3020/00, sob uma tensão de 40 kV e uma intensidade de corrente de 35 mA, equipado por um arco circular de 120° com uma resolução de 0,01° e geometria Bragg-Brentano. A ampola de raios X possui um anticátodo de cobalto, com λ de valores: $\lambda(\text{K}\alpha_1) = 0,178896$ nm e $\lambda(\text{K}\alpha_2) = 0,179285$ nm. Os ensaios foram realizados em modo rasante, num intervalo de difracção $20 < 2\theta < 120$ (°) com um ângulo de incidência de 2°, com as seguintes condições: um passo de 0,03° e o tempo de aquisição de 1s por canal.

No caso particular dos materiais nanocompositos, é observado um alargamento dos picos de difracção. Os dados obtidos foram, então, tratados num programa de análise (*Data Analysis and Technical Graphics* - Origin® 6.1), onde se procedeu à desconvolução dos picos obtidos e a identificação das fases presentes nos filmes por comparação dos resultados obtidos com os das Tabelas das fichas ICDD¹⁴.

Para além disso, uma análise mais precisa dos picos de difracção pode fornecer informação valiosa sobre as características estruturais dos materiais sólidos em análise, em particular o tamanho médio de grão (D), relacionado com a largura a meia altura (FWHM¹⁵) dos picos difractados e o parâmetro de malha que está associado à posição dos picos de difracção. Para isso, recorreu-se à fórmula de Scherrer,

$$D = 0,9 \frac{\lambda}{\cos \theta \cdot FWHM_{pico}}$$

onde, a FWHM é introduzida em radianos de modo a manter as unidades de λ e D [47].

É importante, ainda, referir que a desconvolução foi realizada com o auxílio de uma função mista do tipo Voigt, que corresponde à convolução das funções Cauchy ou Lorentziana (traduz a influência do tamanho das cristalites) e Gaussiana (traduz a influência das microtensões).

2.3.4 Estrutura molecular

A estrutura molecular de filmes foi analisada com recurso à microscopia micro Raman. Esta é uma ferramenta essencial para para o estudo das frequências vibracionais, rotacionais e outros modos de baixa frequência de um dado sistema.

¹⁴ Do inglês “*International Center for Diffraction Data*”

¹⁵ Do inglês “*Full Width at Half Maximum*”

A espectroscopia de Raman baseia-se na dispersão elástica (ou dispersão Raman) de luz monocromática, ou seja, quando uma molécula é excitada devido ao efeito da incidência de um feixe de luz dá origem a uma radiação que depende do tipo de excitação e do grau de ordem molecular.

Para tal, foi utilizado um espectrómetro HORIBA Jobin-Yvon Raman, modelo Xplora, com uma fonte de laser de luz visível com comprimento de onda de 532 nm. A potência do laser utilizada foi de 20-25 mW filtrada a 1%, de modo a não danificar a superfície, e tempos de aquisição de 30s. O espectrómetro de Raman está acoplado a um sistema computadorizado com um programa (LabSpec 5) específico para a aquisição e processamento destes dados. Os espectros obtidos, tal como aconteceu nos difractogramas de raios X, foram desconvolvidos, com recurso ao mesmo programa de análise de gráficos, bem como à mesma função.

2.3.5 Dureza e módulo de elasticidade

A avaliação da dureza dos revestimentos foi realizada com um equipamento de *MicroMaterials NanoTest*, o qual permite a aquisição, o registo e o tratamento de dados.

Os ensaios de dureza consistem na aplicação de uma carga, num indentador, que actua na superfície plana da amostra. A dureza determinada é razão entre o valor da carga máxima aplicada durante o ensaio (P_{max}) e a área de contacto entre o indentador e a amostra no início da descarga, projectada na superfície da amostra (A_c) [48],

$$H = \frac{P_{max}}{A_c}.$$

Foram realizadas 32 indentações por ensaio usando um indentador Berkovich com uma carga de 5mN. A escolha teve em consideração a espessura do filme e a sua relação com a força aplicada pelo indentador de modo a evitar ao máximo a influência do substrato na medição. A aplicação de carga pelo aparelho é feita de um modo progressivo iniciando-se nos 0,04 mN até 5 mN. Para cada carga aplicada foram medidos os deslocamentos do indentador através de um sensor capacitivo com uma resolução de 0,1 nm.

Foi utilizada uma amostra padrão de sílica para o cálculo da função de área,

$$A = A + BPd + CPd^2,$$

onde A é a área de contacto projectada, Pd a profundidade de deformação plástica e A, B e C são constantes calculadas que tomaram os valores de 28492, 1208 e 22,2, respectivamente.

Com os ensaios de dureza, é ainda possível calcular o módulo de elasticidade (E) dos revestimentos, através do módulo de elasticidade reduzido (E_r). Este é geralmente dependente dos módulos de elasticidades do material em análise e do indentador, e pode ser obtido através da seguinte equação:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E_r} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i},$$

onde E_i representa o módulo de elasticidade do indentador, ν e ν_i são os coeficientes de Poisson da amostra e do indentador respectivamente [48].

2.3.6 Adesão

A adesão dos filmes ao substrato foi avaliada pela técnica de indentação deslizante, que consiste no deslizamento de um indentador de diamante sobre uma superfície revestida. Os testes foram realizados num equipamento de marca CSEM REVETEST, com as seguintes condições: indentador de diamante de forma cónica com ângulo de 120° e raio de curvatura da extremidade de $200\ \mu\text{m}$; velocidade de deslizamentos $\frac{dx}{dt} = 10\ \text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ e taxa de aplicação de carga de $\frac{dL}{dt} = 100\ \text{N} \cdot \text{min}^{-1}$. Foram realizados 3 ensaios, onde a força normal aplicada aumentava progressivamente, iniciando com 2N até um máximo de 50N.

Através da utilização de um microscópio óptico, foram observados as pistas de deslizamento e medidas as distâncias desde o início do teste até cada tipo de falha. Foram considerados dois tipos de falha traduzidos depois por cargas críticas: o primeiro dano visível (L_{c1}) no canal de deslizamento e a completa falha do revestimento, que atinja a largura total do canal (L_{c2}) [49].

2.4 Molhabilidade

Para a determinação dos ângulos de contacto foram realizados testes de molhabilidade do tipo gota séssil com água desionizada à temperatura de aproximadamente $37,5^\circ\text{C}$. As gotas foram produzidas por uma seringa micrométrica, com 4 e 6 μm de abertura, e depositadas sobre a superfície previamente aquecida. Foram efectuados no mínimo 3 ensaios com duração de 30s, tendo sido capturada uma fotografia em cada 3s de ensaio começando no momento em que a gota entra em contacto com a superfície. Esta sequência de imagens foi obtida com o auxílio de uma câmara fotográfica digital (CCD camera-H3 Sony), que permitiu monitorizar a evolução do ângulo de contacto durante o teste.

A partir das fotografias e com o auxílio de um programa informático (AxioVision Rel. 4.7) foi possível medir os ângulos de contacto, tal como demonstrado na Fig. 2.2.

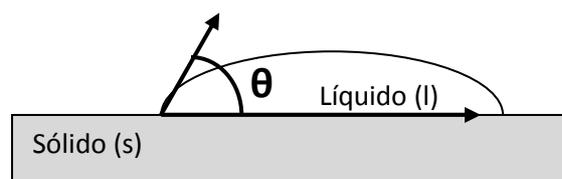


Fig. 2.2 Ângulo de contacto entre a gota de líquido e uma superfície sólida.

2.5 Caracterização tribológica

O comportamento ao desgaste dos revestimentos foi analisado através de testes unidireccionais pino-disco (CSM Instruments), em três ambientes diferentes:

- Seco (humidade relativa, RH ~35%);
- Solução aquosa com 0,9% NaCl – Solução fisiológica (SF)
- *Serum* de feto bovino diluído a 10% (SFB)

Como elemento antagonista/contra-corpo foram utilizadas esferas com 6 mm de diâmetro em aço 100Cr6. Os discos revestidos ($\phi = 35$ mm) possibilitaram a realização de 6 ensaios concêntricos, o que correspondeu a 2 ensaios por cada ambiente testado. Antes de cada ensaio, o par tribológico (esfera e disco) foi cuidadosamente limpo em ultra-sons com acetona e álcool. Após a montagem, foi calibrada a velocidade linear de deslizamento para os valores de 30 mm/s ou 20 mm/s. A variação deste valor ficou a dever-se à verificação de que, nalguns ensaios lubrificados a 30 mm/s, era promovido o espalhamento do lubrificante das paredes do suporte, impedindo o contacto na zona de teste, no número de ciclos pretendidos (10000 ciclos). Depois de colocada a esfera no braço e a carga aplicada (5 N) foi variado o nível de posicionamento horizontal do braço, de modo que a força aplicada fosse vertical e não possui-se componentes noutras direcções.

Todo o processo finaliza com a programação dos parâmetros pretendidos no computador e com o início do ensaio. Através da análise dos dados obtidos do programa TriboX 4.1.A, que se encontra acoplado ao instrumento, é possível calcular os coeficientes de atrito apresentados pelas amostras. Após a realização dos testes de deslizamento, as pistas de desgaste foram analisadas recorrendo à espectroscopia Raman, para estudar as possíveis alterações na estrutura molecular dos revestimentos.

2.5.1 Desgaste do filme

As transformações dimensionais que ocorrem nas zonas de contacto, da esfera e do disco, são utilizadas para calcular os volumes e os coeficientes de desgaste. Os sulcos e as crateras das pistas de desgaste foram observados através da utilização de um perfilometro ZYGO NewView 100 associado a um computador com um programa (MetroPro 8.3.2) que permite fazer a análise 3D da pista e medir a profundidade e as dimensões da pista de desgaste. A medida do desgaste da bola, por sua vez, foi realizada por análise das fotografias obtidas por microscópio óptico, com o programa Gimp versão 2.6.

Destes dados, é então possível obter-se o coeficiente de desgaste, k , parâmetro este normalizado à carga normal aplicada e expresso por [50]:

$$k = \frac{V}{s.L},$$

onde V é o volume de desgaste do filme ou da bola (m³), s a distância total percorrida da esfera sobre o disco (m) e L a carga normal aplicada (N). Para o caso da amostra revestida, de um modo simplificado,

$$k = \frac{A}{N.L},$$

sendo, A a área da secção transversal do sulco de desgaste (m²), N o número de ciclos decorridos no ensaio e L a carga normal aplicada (N). A área da secção transversal do sulco de desgaste foi calculada a partir de 2 perfis sensivelmente desfasados de 180° um do outro, no perímetro do sulco, sendo o primeiro escolhido aleatoriamente. O cálculo da área dos perfis da secção transversal do sulco foi realizado com recurso a um programa de desenho, referido anteriormente, que possibilita o cálculo de áreas de superfícies fechadas. A área utilizada no cálculo do coeficiente de desgaste é uma média aritmética dos 2 valores medidos. Assim, o volume de desgaste do disco é dado pela seguinte expressão, onde ϕ é o diâmetro médio do sulco de desgaste.

$$V = A \times \pi \times \phi.$$

No que diz respeito às esferas, na maioria dos ensaios foi observada a formação de uma camada de transferência impedindo a medição dos volumes de desgaste. Para os casos em que tal não aconteceu, o coeficiente de desgaste das esferas foi obtido calculando V, o volume de desgaste, considerado uma calote esférica de acordo com as normas ASTM¹⁶ [51,52]. Assim, o volume de desgaste é dado pela expressão:

$$V = \frac{\pi \cdot h}{6} \times \left(\frac{3}{4}d^2 + h^2 \right)$$

com

$$h = R - \left(R^2 - \frac{d^2}{4} \right)^{1/2},$$

sendo R o raio da esfera, d o diâmetro da calote e h a altura da calote, isto é, a altura de material removido da esfera.

¹⁶ Do inglês “American Society for Testing and Materials”

CAPÍTULO 3

Análise e Discussão dos Resultados

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais obtidos, desde a caracterização elementar dos revestimentos, aos estudos do seu comportamento tribológico, que poderão determinar a selecção de um revestimento que apresente o melhor desempenho para responder ao objectivo que motivou este trabalho.

3.1 Introdução

Os filmes em estudo, e tal como referido no Capítulo 2, foram revestidos recorrendo à deposição por pulverização catódica por magnetron, Teer Coating Limited, fazendo uso de diferentes condições de deposição, de modo a obter filmes com diferentes teores em titânio e com ou sem incorporação de hidrogénio. As condições de deposição seleccionadas foram as seguintes: deposição por co-deposição com dois alvos individuais de carbono e um de titânio, fazendo variar a potência deste último, utilização de plasma reactivo ($\text{Ar}+\text{CH}_4$) e não reactivo (Ar), com a deposição de uma intercamada de Ti.

A exposição que se segue, dedicada à apresentação, interpretação e discussão de resultados experimentais, está dividida em quatro subcapítulos. O primeiro, referente à caracterização elementar dos revestimentos onde se analisaram taxas de deposição, composição química e estrutura. No segundo, abordaram-se as propriedades mecânicas, tais como, dureza e adesão, e no terceiro, as propriedades superficiais, ou seja, molhabilidade da superfície. Com esta pré-caracterização dos filmes no estágio pós-deposição, foi possível seleccionar os filmes que apresentaram as melhores propriedades, para serem testados e caracterizados tribologicamente, quarta e última parte, de modo a que o objectivo final deste estudo seja cumprido.

3.2 Caracterização básica

3.2.1 Velocidade de deposição

A deposição de filmes finos pela técnica de pulverização catódica por magnetron é influenciada pelas condições de deposição, as quais, por seu lado, determinam as suas propriedades funcionais. A espessura dos filmes variou entre 1,5 e 1,8 μm e 2,2 e 2,3 μm respectivamente para os processos de deposição não reactivo e reactivo. Para o revestimento dos filmes, foi utilizada uma polarização do substrato de -50V, o que promoveu o bombardeamento do filme em crescimento pelos iões de plasma, que foram acelerados para o substrato devido ao potencial negativo.

A evolução da taxa de deposição e espessura dos filmes em função da potência aplicada no alvo de Ti está ilustrada na Fig. 3.1 para ambos os processos de deposição analisados. Tal como seria de esperar, e tendo em consideração que o tempo e restantes condições de deposição foram mantidas aproximadamente constantes, o comportamento da velocidade de deposição (espessura/tempo de deposição) e espessura são similares. Genericamente, há um pequeno aumento da velocidade de deposição com o aumento da potência no alvo de Ti. Este

comportamento deveu-se ao aumento do fluxo de partículas que eram ejetadas do alvo e, previsivelmente, daquelas que chegavam ao substrato [53]. De facto, o aumento da potência traduz-se por um maior número e uma maior energia dos iões bombardeantes devido, respectivamente, aos aumentos de corrente e do potencial no alvo, induzindo um maior número de átomos ejetados [54]. A não linearidade entre as duas quantidades, pode ser devida a um efeito de repulverização do filme em crescimento, quando se utiliza o alvo de Ti.

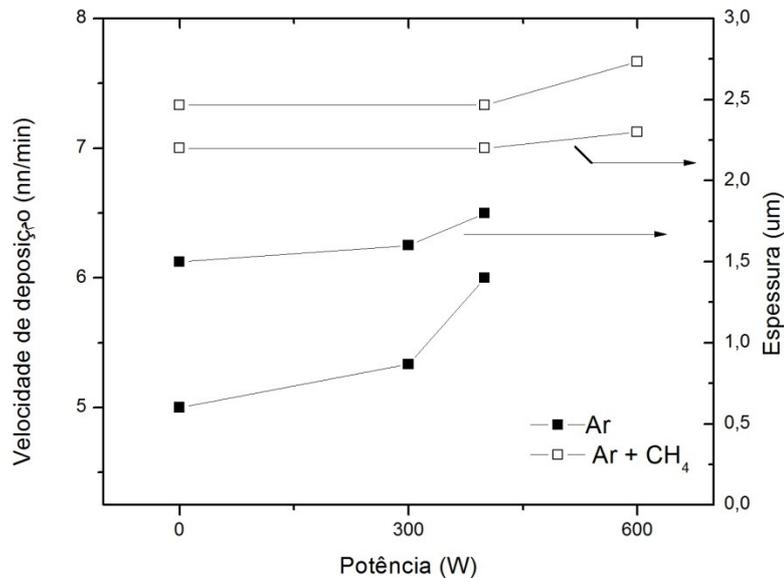


Fig. 3.1 Evolução da velocidade de deposição e da espessura dos revestimentos em função da potência aplicada ao alvo de Ti, em modos reactivo e não-reactivo

Com a pulverização do alvo de Ti que, em comparação com o de carbono, tem uma massa atómica muito maior, os neutros de Ar reflectidos no alvo adquirem energias mais elevadas. Assim, o seu efeito no bombardeamento do filme em crescimento é mais eficaz, produzindo uma repulverização mais intensa e contribuindo para um decréscimo do número de átomos depositados, que contrabalançam inicialmente o maior número de átomos que chegam. Este efeito é atenuado quando são utilizadas potências superiores, pois o aumento do potencial no alvo de Ti, que determina a energia dos neutros reflectidos, não aumenta proporcionalmente com a potência aplicada. Assim, o resultado final da velocidade de deposição não é linear com o aumento da potência.

Em suma, as espessuras finais e as velocidades de deposição dos filmes depositados em ambiente reactivo, são superiores às dos filmes não reactivos. A dissociação dos elementos do gás reactivo (metano) fornece átomos adicionais de carbono e hidrogénio que, somados aos provenientes do alvo, originam uma maior taxa de deposição e, conseqüentemente, uma maior espessura dos filmes [55].

3.2.2 Composição química

As composições químicas globais dos revestimentos determinadas, tal como referido no capítulo anterior, pela técnica de EPMA encontram-se compiladas na Tabela 3.1. Para além dos dois elementos principais (titânio e carbono) foi também registada a presença de oxigénio e árgon, referidos como contaminantes dos revestimentos. É de referir que, como a técnica de EPMA não permite detectar e quantificar o elemento hidrogénio, os teores apresentados para os filmes reactivos não incluem este elemento tendo sido normalizados a 100 %. No entanto, de trabalhos anteriores com filmes do mesmo tipo dopados com W e depositados em idênticas condições, o teor de H rondava os 20 %at. [56]. A presença de cobre não estava prevista nos filmes. A sua detecção advém da utilização de amarras que sustentam os alvos. Estas amarras são fabricadas em cobre que, marginalmente, são também bombardeadas durante o processo de deposição. No entanto, a sua percentagem é relativamente baixa, sendo mesmo nula no caso do DLC(H).

Tabela 3.1 Composição química e velocidade de deposição em função da potência aplicada ao alvo de Ti

Filme	Potência no alvo de Ti	C [% at.]	Ti [% at.]	O [% at.]	Ar [% at.]	Cu [% at.]	V _{dep} [nm/min]
DLC	0	92,7	0	5,4	0,1	1,9	5,0
DLC-Ti-10	300	82,2	9,6	6,0	0,1	2,1	5,3
DLC-Ti-13	400	76,7	13,1	7,3	0,9	2,0	6,0
DLC(H)	0	92,4	0	7,6	0,1	0	7,3
DLC-Ti-7(H)	400	86,7	6,9	3,9	1,2	1,4	7,3
DLC-Ti-14(H)	600	80,2	14,3	3,2	1,1	1,2	7,7

Tal como era esperado, o aumento da potência no alvo de titânio promoveu um aumento do seu teor nos revestimentos até valores de 13 % at. e 14 % at., respectivamente para os filmes não hidrogenados e hidrogenados. Consequentemente, a razão Ti/C aumentou até atingir cerca de 0,18. É importante referir que, em ambiente não reactivo, para atingir um mesmo teor de Ti nos revestimentos, a potência aplicada no alvo de Ti é inferior àquela utilizada em ambiente reactivo. Quando são utilizados os mesmos parâmetros de deposição (polarização do substrato, pressão, e potência nos alvos de C) há, como já referido, um aumento da velocidade de deposição, motivada pela incorporação adicional de C no revestimento proveniente do gás reactivo [57]. Além disso, este gás facilitou o envenenamento do alvo de Ti, formando Ti-C à sua superfície e diminuindo a velocidade de pulverização. Em consequência, no processo reactivo há, simultaneamente, um aumento do número de átomos de C e uma diminuição de átomos de Ti a chegar ao alvo. Logo, para alcançar as mesmas relações Ti/C, encontradas no processo não reactivo, é necessário aumentar a potência no alvo de Ti.

O oxigénio foi incorporado nos filmes, maioritariamente, pela exposição das amostras ao ar após a realização das deposições. Além disso, é importante salientar que na câmara de deposição existe oxigénio e vapor de água residuais que podem promover a sua incorporação no

filme durante a deposição. Tal facto é confirmado pela variação do teor em O em função das condições de deposição, ou seja, (i) o O aumenta com o aumento do teor em titânio e (ii) o teor de O é maior nos processos não reactivos. No primeiro caso, é manifesta a grande afinidade entre os dois elementos, Ti e O, a qual em consequência promove a reacção entre os dois, contribuindo para a incorporação de O nos filmes. No segundo caso, devido à adição do gás reactivo (metano), a sua dissociação permite a formação de espécies fortemente redutoras (H e C) que podem reagir com o oxigénio formando novos compostos, tais como moléculas H_2O , CO ou CO_2 , que são bombeadas para fora da câmara de deposição, contribuindo assim para a diminuição da sua incorporação no filme em crescimento [58].

3.2.3 Estrutura e tamanho de grão

Com a análise dos difractogramas de raio X (DRX) pretendeu-se avaliar, por um lado, as alterações de estrutura que poderiam surgir devido à adição de Ti aos revestimentos e, por outro, se a utilização de diferentes parâmetros de deposição a iria influenciar.

Na Fig. 3.2 estão apresentados os difractogramas dos filmes em análise. Os filmes pobres em Ti apresentaram uma estrutura amorfa, sendo a única fase cristalina detectada correspondente à intercamada de titânio (ICDD card. N 44-1294). Para além dos picos referentes a este elemento, nalguns difractogramas foi também visível a presença de um pico posicionado em $2\theta \approx 33,5^\circ$, que corresponde ao pico (111) do silício (ICDD card. N 80-0018) do substrato.

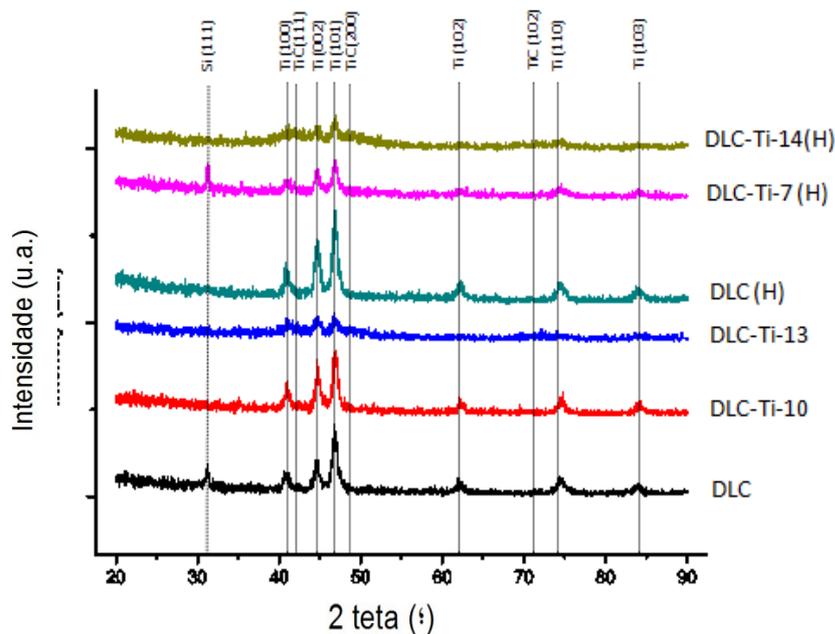


Fig. 3.2 Difractogramas de raios X dos filmes DLC puros e DLC-Ti hidrogenados e não hidrogenados, com a identificação dos picos correspondentes a Ti, TiC e Si.

Com o aumento do teor em Ti, é observada uma variação nos difractogramas com o aparecimento de picos largos, que promovem uma progressiva indefinição dos picos correspondentes à intercamada, os quais diminuem, também, de intensidade devido ao aumento de espessura dos filmes. A presença dessas bossas, bem visíveis na Fig. 3.2, sugere o aparecimento de uma fase nanocristalina nos revestimentos. Para melhor compreender a estrutura, e tal como referido no Capítulo 2, foi necessário efectuar uma desconvolução dos picos de DRX. Os resultados obtidos, são exibidos na Fig 3.3, para ambos os processos de deposição.

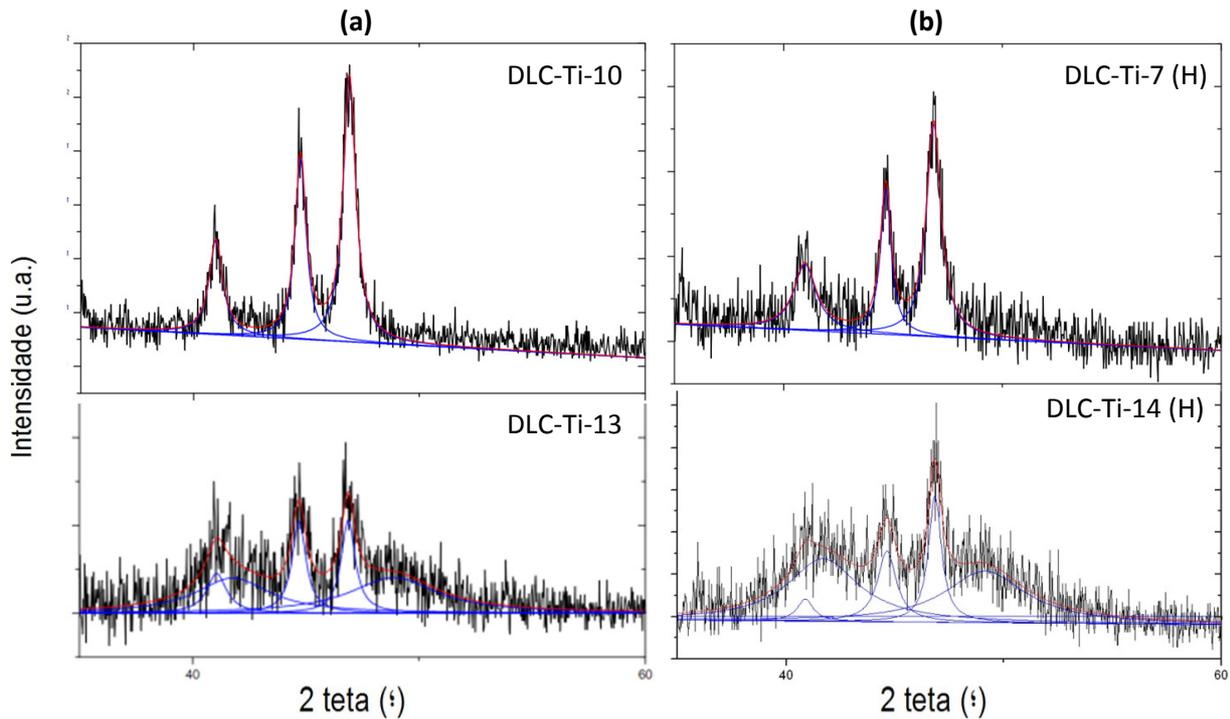


Fig. 3.3 Desconvolução dos difractogramas de raios X dos (a) filmes não reactivos e (b) filmes reactivos, no intervalo de 2 teta de 38° a 60°.

No difractograma do filme não reactivo com maior teor em Ti (13 % at.) foi possível ajustar o sinal experimental com a introdução de duas bossas alargadas em $2\theta \approx 41,8^\circ$ e em $2\theta \approx 48,9^\circ$, a adicionar aos três picos representativos da fase Ti da intercamada, identificadas como pertencentes aos planos (111) e (200) da fase cúbica TiC (ICDD card. N 73-0472), (Fig. 3.3 (a)). O tamanho dos grãos de TiC, determinado com recurso à largura a meia altura dos picos desconvoluídos, apresentava um valor próximo de 2,5 nm. Já no difractograma do filme DLC-Ti-10, a irregularidade do barulho de fundo poderia sugerir a presença de um pico extremamente largo em $2\theta \approx 41,9^\circ$, que corresponderia ao plano (111) da fase TiC. No entanto, o ajuste efectuado com a desconvolução não necessitou de considerar qualquer bossa nessa posição para conseguir coeficientes de correlação elevados. Assim, pode dizer-se que o valor de transição entre a precipitação de nanocristais de TiC na matrix amorfa, detectáveis por DRX, se deve situar à volta dos 10 % at. em Ti. No entanto, isto não quer dizer que não existam já agregados de dimensões inferiores a 1,5 nm no seio da matrix rica em C, tal como sugerido por Voevodin, et al. [44].

A adição de hidrogénio aos filmes não mudou o perfil dos difractogramas de raios X, como mostrado na Fig 3.3 (b). Do mesmo modo, no filme com maior teor em Ti (14 %at.) foram visíveis os picos alargados correspondentes aos planos supracitados da fase cúbica de TiC, com um tamanho de grão similar ao calculado no processo não reactivo. Neste filme, foi ainda detectada uma reflexão na posição $2\theta \approx 71,5^\circ$, referente ao plano (220). No filme de menor teor em Ti (7 %at.), tal como acontece no não hidrogenado, não foi possível indubitavelmente detectar a formação de TiC, sendo apenas visíveis os picos correspondentes à intercamada. Como conclusão final, pode então classificar-se os revestimentos, com adição de Ti, como nanocompósitos de TiC embebidos numa matriz de carbono amorfo.

A estrutura molecular dos revestimentos foi analisada com recurso à espectroscopia Raman. Esta técnica tem vindo a ser largamente usada para o estudo das propriedades vibracionais de filmes á base de carbono, por ser uma técnica não destrutiva permitindo diferenciar facilmente as diversas formas do C e distinguir entre estruturas amorfas, cristalinas e nanocristalinas. O diamante é caracterizado pelo aparecimento de um modo activo em 1332 cm^{-1} , correspondente ao modo central de simetria T_{2g} , enquanto a grafite é caracterizada pelo aparecimento de dois modos activos: pico G, entre $1580\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$, atribuído ao modo de vibração E_{2g} , e o pico D, perto dos 1350 cm^{-1} , correspondente ao modo A_{1g} , devido à desordem. A razão de intensidades entre estes dois picos (I_D/I_G) demonstra o grau de ordem estrutural da grafite, sendo nula na presença de grafite cristalina. Nos espectros de Raman de filmes de carbono amorfo e filmes nanocristalinos, estes dois picos variam de intensidade, largura e posição dando indicações preciosas para a compreensão da estrutura molecular [59].

Na Fig. 3.4, encontram-se representados os espectros dos filmes depositados por processo não reactivo (a) e por processo reactivo (b) num intervalo de frequência de $50\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ e a Fig. 3.5 apresenta a razão I_D/I_G , após desconvolução dos espectros Raman.

A primeira grande conclusão resultante da observação destas figuras é o aumento do grau de desordem que ocorre em ambos os tipos de revestimentos com a adição de Ti. É notória a diminuição de intensidade relativa do pico G, sugerindo uma perda de organização dos anéis de grafite. No primeiro caso (Fig 3.4 (a)), é claramente visível que a intensidade do pico de desordem aumenta quando foi incorporado Ti na matriz carbonada, contribuindo para impedir a formação dos anéis de grafite e a sua organização planar [43]. Nos espectros dos filmes com diferentes teores em Ti, ambas as bandas, G e D, têm quase igual intensidade. A desconvolução dos espectros de Raman, utilizando uma função Voigt, confirma a observação visual dos espectros. Nos filmes não dopados, a intensidade do pico G é maior, indicando um aumento de tamanho dos clusters ligados por sp^2 . Estes resultados foram ainda confirmados com o aumento da razão I_D/I_G com a adição de Ti indicando um aumento do grau de desordem [60] (Fig. 3.5).

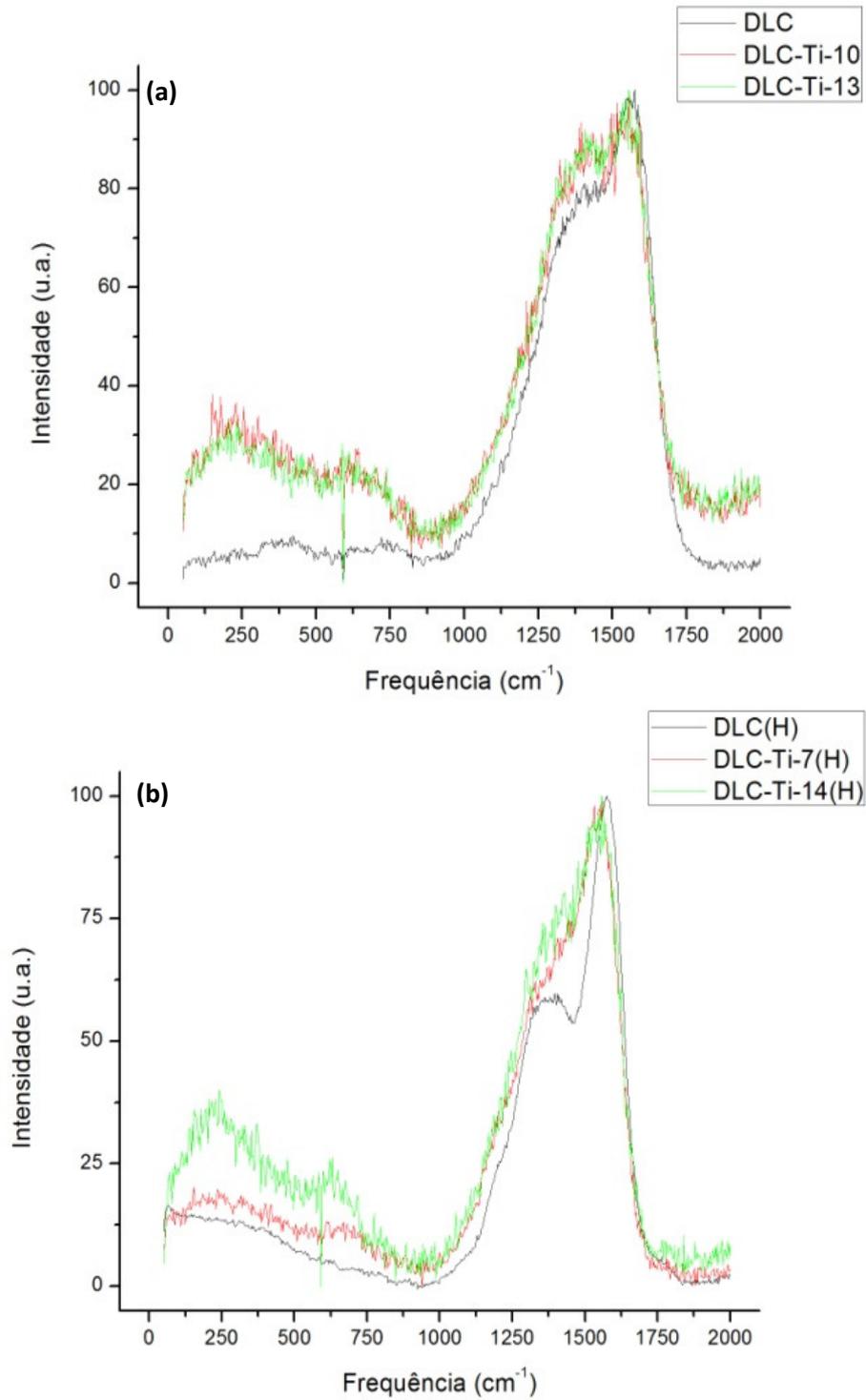


Fig. 3.4. Espectros de Raman dos filmes (a) não hidrogenados e (b) hidrogenados.

A adição de H aos filmes (Fig. 3.4 (b)), promove a saturação nas cadeias $C = C$, convertendo as ligações sp^2 em ligações sp^3 , $= CH_2$ e $\equiv CH$ [17]. Assim, se o teor em hidrogénio for suficientemente elevado pode mesmo ter-se a formação de cadeias, ou seja, pode ser formado um material polimérico macio. No entanto, dependendo das condições energéticas

durante a formação do filme, os sítios sp^2 podem ficar predominantemente organizados em anéis aromáticos, aumentando a intensidade da banda G [59]. A adição de H promoveu a formação dos referidos anéis aromáticos, permitindo uma melhor ordenação dos clusters de grafite, pois é bem visível um aumento de intensidade do pico G e, simultaneamente, a diminuição da sua largura a meia altura. Com a adição de Ti, esta tendência é invertida, obtendo-se um regresso progressivo aos espectros de DLC puro não hidrogenado, confirmado pelo aumento da razão I_D/I_G , ou seja, uma desordem progressiva com o aumento do teor em Ti (Fig. 3.5). A confirmação do grau de desordem é dada para todos os revestimentos, já que a posição do pico G foi deslocada para frequências menores relativamente às posições da grafite [61].

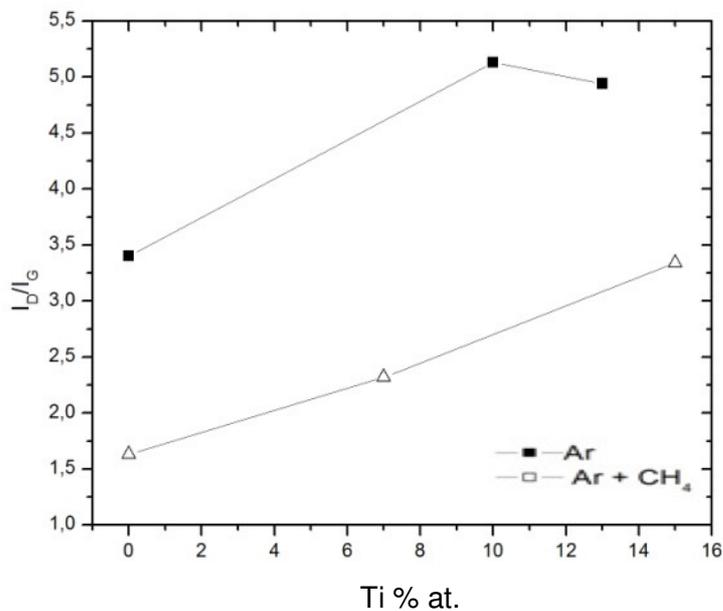


Fig. 3.5. Influência do teor de Ti na razão I_D/I_G

Considerando o intervalo de 100 a 850 cm^{-1} nos espectros Raman (Fig. 3.4) puderam ser observadas diferenças entre os filmes puros e os dopados com Ti. Após desconvolução neste intervalo, foi possível identificar três picos adicionais nos espectros dos filmes contendo titânio, nas regiões de 189 , 395 e 645 cm^{-1} , que aumentam de intensidade com o aumento do teor do metal. Tal como reportado na literatura por outros autores [43,62,63], estes picos correspondem a um carboneto de titânio. Este resultado permite confirmar a suposição feita anteriormente da presença de nanocristais de TiC, mesmo quando esta fase não é detectada por DRX. De igual modo, é claro que a fracção de TiC é maior com o aumento da potência no alvo de Ti, correspondendo a cristais de maior tamanho embebidos na matriz de C amorfo.

3.3 Propriedades mecânicas

Os Revestimentos estudados neste trabalho tinham como potenciais aplicações, a modificação de superfícies metálicas utilizadas em próteses articulares, de modo a reduzirem o atrito quando sujeitos a solicitações contínuas. Para serem utilizados neste âmbito, os revestimentos têm que possuir características mecânicas adequadas, nomeadamente dureza e adesão ao substrato elevadas. Na Tabela 3.2 estão apresentados os valores obtidos de dureza, módulo de elasticidade reduzido e carga crítica em função do teor em Ti (os valores de Ti e C foram normalizados a 100%).

Tabela 3.2 Propriedades mecânicas em função da composição química e da espessura dos revestimentos

Filme	Composição Química (% at.)		Espessura (μm)	Dureza (GPa)	Módulo de elasticidade reduzido (GPa)	Carga crítica	
	Ti	C				Lc ₁ (N)	Lc ₂ (N)
DLC	0	100	1,5	4,8 \pm 0,3	38 \pm 1	23	25
DLC-Ti-10	10	90	1,6	5,1 \pm 0,2	52 \pm 1	22	36
DLC-Ti-13	13	87	1,9	8,6 \pm 0,6	119 \pm 5	37	>50
DLC:H	0	100	2,2	3,8 \pm 0,3	27 \pm 1	9	10
DLC-Ti-7:H	7	93	2,2	7,9 \pm 1,0	68 \pm 3	35	>50
DLC-Ti-14:H	14	86	2,3	8,8 \pm 1,0	83 \pm 5	32	>50

3.3.1 Dureza e módulo de elasticidade

Os revestimentos de DLC, obtidos por PVD podem apresentar durezas muito variáveis, dependendo das condições de deposição, numa gama muito alargada de 1 a 60 GPa. Normalmente, esta dureza é muito superior à dos materiais usados como contra-corpo em testes tribológicos [23,34]. Os factores que mais influenciam o valor de dureza nestes revestimentos são o tipo de ligação química (razão sp²/sp³), o teor em H, a morfologia e a presença de nanocristais de carbonetos [43]. Na Tabela 3.2, estão apresentados os valores de dureza e módulo de elasticidade reduzido obtidos para os filmes em estudo, a partir das medidas de nano-indentação.

Ao contrário do que era de esperar, os filmes não hidrogenados apresentaram uma dureza muito abaixo daquela reportada na literatura [48], e muito similar à obtida para os filmes hidrogenados. Para o filme sem Ti, o valor de dureza é ligeiramente superior ao filme correspondente hidrogenado. Em ambos os casos, o espectro Raman (Fig. 3.4) mostra a predominância do pico G, indicativa de alguma ordem estrutural dos anéis de C, sugerindo a presença de uma fase grafitica e abundância de ligações do tipo sp². Com a adição de H, o valor foi ainda mais baixo podendo ser previsto o princípio da polimerização dos filmes, tal como

referido anteriormente na análise da estrutura molecular dos revestimentos. Esta situação é usual na deposição deste tipo de filmes em condições de baixa energia junto do substrato, pois o bombardeamento iónico, do filme em crescimento, é reduzido.

Com o aumento da concentração de Ti houve um aumento de dureza e módulo de elasticidade, que poderá ser atribuído à presença de nanocristais de TiC embebidos na matriz amorfa de carbono, formando um filme nanocompósito, melhorando assim as suas propriedades mecânicas [65]. Este comportamento foi também observado com a adição de Si [66]. A adição de Ti pode influenciar de diferentes modos a estrutura e a dureza: (i) ao promover a desordem na organização dos anéis de C, impede a formação da grafite, fase que é muito macia; (ii) ao formar a fase TiC sob a forma de nanopartículas, insere na matriz amorfa de C uma fase muito dura, contribuindo para o endurecimento do material; (iii) a deposição a partir do alvo de Ti aumenta, como explicado anteriormente, o bombardeamento do filme pelos neutros reflectidos, o que tende a destruir as ligações sp^2 e promover a formação de ligações sp^3 , mais energéticas, e aumentando a dureza. A importância do bombardeamento é claramente visível pelo aumento do teor em Ar nos filmes de maior dureza (Tabela 3.1).

3.3.2 Adesão

Para que os revestimentos depositados por pulverização catódica por magnetron, apresentem um bom desempenho a nível tribológico, é importante que ostentem uma boa adesão ao substrato. No entanto, como já referido no Capítulo 2, é frequente nos filmes de DLC haver um excessivo acumular de tensões residuais de compressão durante o crescimento do revestimento, que pode resultar em valores reduzidos de carga crítica imediatamente após a deposição. A redução destas tensões pode ser feita através do recozimento dos filmes, incorporação de um elemento metálico na matriz de DLC, interposição de uma intercamada, que melhora a transição entre o filme e o substrato, e incorporação de hidrogénio no revestimento, tal como já referido no Capítulo 1. O recozimento dos revestimentos nem sempre pode ser utilizado, pois pode alterar as propriedades do substrato [43]. Em substratos de aço, como os utilizados neste trabalho, a adição de uma intercamada, permite uma diminuição das tensões residuais, tal como referem vários autores [42,46].

Nas Fig. 3.6 e 3.7 estão apresentadas as imagens ópticas observadas ao microscópio óptico das pistas obtidas pelos testes de indentação deslizante, (a) não hidrogenados e (b) hidrogenados. A falha por adesão está relacionada com as tensões de corte que ocorrem na interface, induzidas pelas forças, normal e tangencial, geradas durante o deslocamento do indentador. A fragmentação/'lascagem' que ocorreu em frente ao indentador sugere que a falha foi devida a tensões de compressão excessivas, sendo por isso previsto que a diminuição da tensão residual possa retrair essas falhas, dando origem a maiores cargas críticas (L_c). Os valores de carga crítica foram determinados segundo o critério referido no Capítulo 2. A primeira grande conclusão da análise dos resultados de adesão é que há um aumento da carga crítica com o aumento do teor em Ti, em ambos os tipos de filmes, com e sem H. Genericamente pode também ser afirmado que em processo reactivo se obteve a adesão mais fraca para o revestimento sem Ti.

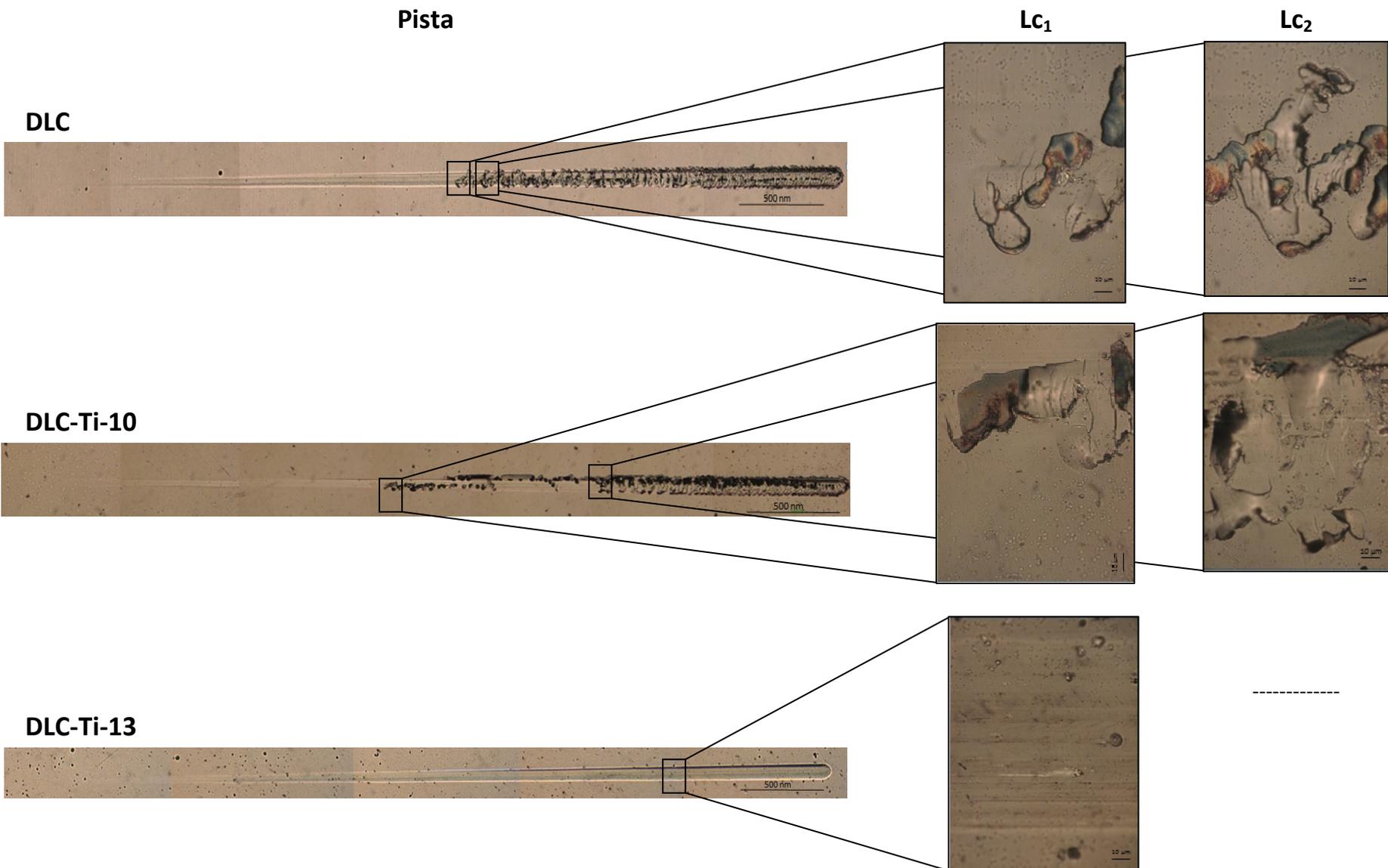


Fig. 3.6. Micrografias ópticas das pistas de indentação deslizante e respectivas definições de Lc₁ e Lc₂ para os filmes depositados em processo não reactivo.

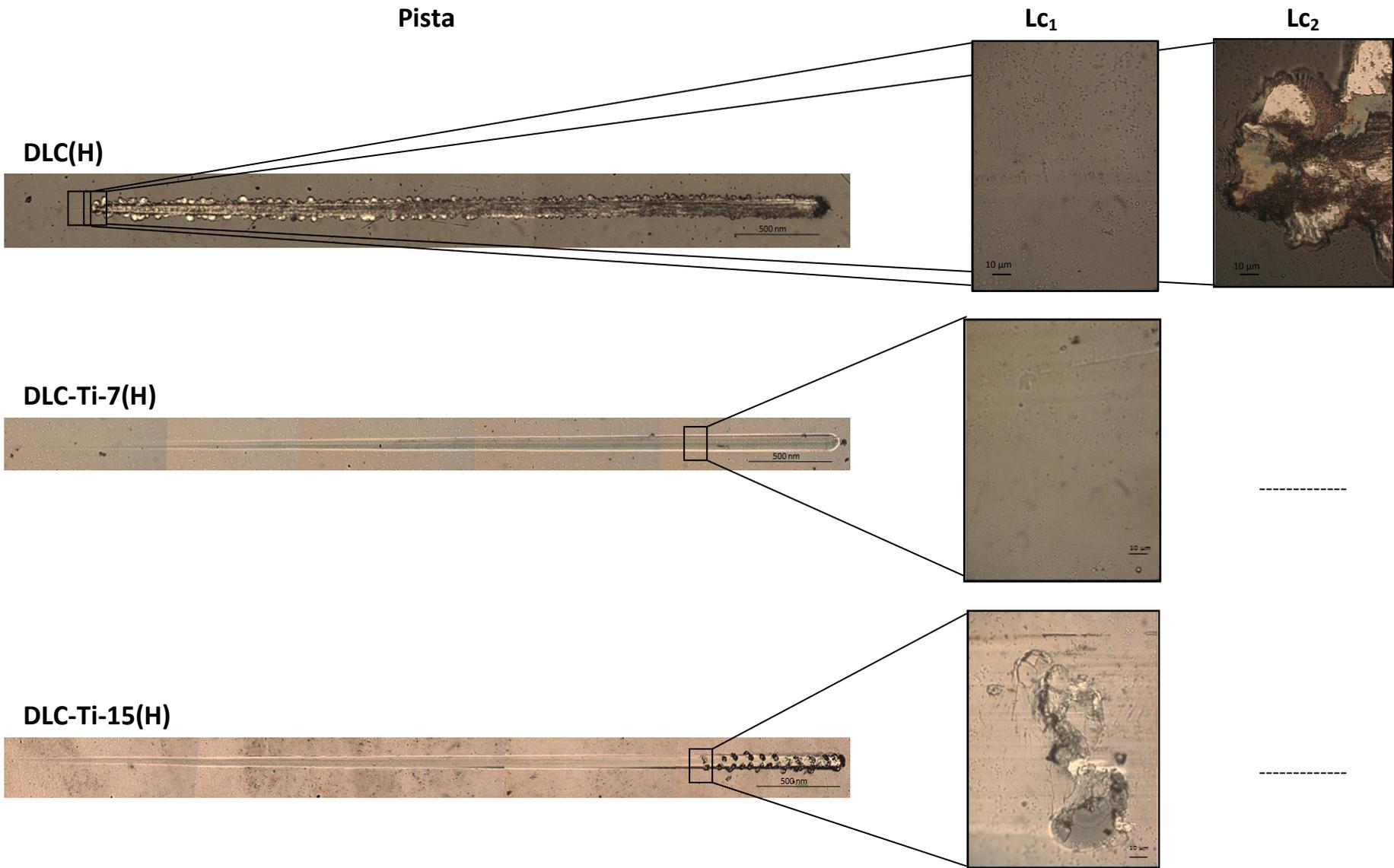


Fig. 3.7. Micrografias ópticas das pistas de indentação deslizante e respectivas definições de Lc₁ e Lc₂ para os filmes depositados em processo reactivo.

Inicialmente, era pensado que a diminuição do valor da carga crítica poderia estar ligada à incorporação de H [56]. No entanto, observou-se que para os revestimentos com Ti o valor da carga crítica era elevado, mesmo maior num dos casos que nos filmes não hidrogenados (DLC(H)-Ti-14). Uma análise mais detalhada da Tabela 3.2 permite estabelecer uma relação entre a dureza e a carga crítica (ver Fig. 3.8).

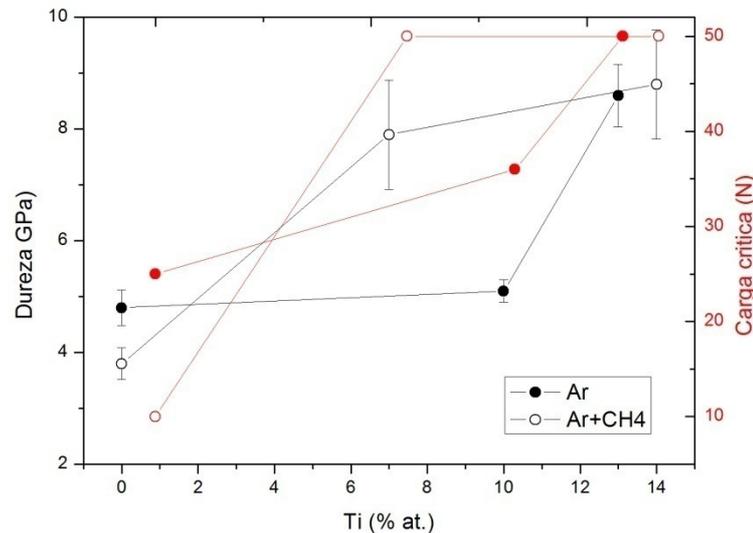


Fig.3.8 Dureza e carga crítica em função da percentagem atômica de Ti

Este comportamento poderia ser esperado, já que um aumento da dureza do revestimento, sendo mais resistente à indentação, impede deformações tão elevadas do conjunto filme/substrato e logo menores tensões de corte na interface necessitando de cargas mais elevadas para promover o descolamento do filme [67]. Para além da influência da dureza dos revestimentos, também a espessura dos filmes tem um importante papel neste âmbito. Filmes mais espessos podem necessitar de tensões maiores para alcançar as mesmas tensões de corte na interface, resultando consequentemente em cargas críticas mais elevadas [67]. No presente estudo, foi observado tal fenómeno em ambos os tipos de filmes com conteúdo em Ti. No filme hidrogenado puro, apesar de apresentar uma espessura elevada, esta não foi uma mais valia, com o valor mais baixo de carga crítica. Não sendo de esperar tensões internas elevadas, a diminuição da carga crítica só pode ser devida à dureza muito baixa e a algum problema que possa ter ocorrido na limpeza dos substratos antes da deposição. Li et al, [68], observaram também um aumento da carga crítica com o aumento de teor em Ti, em processos não reactivos.

3.4 Molhabilidade

As propriedades tribológicas dos materiais depositados dependem em grande parte das características da sua superfície, isto é, rugosidade, molhabilidade e energias superficiais. No presente estudo, foram realizados testes de molhabilidade do tipo gota séssil, através dos quais foram medidos os ângulos de contacto. Com este dado, é possível verificar se as superfícies têm ou não alguma afinidade com o líquido em análise de modo a caracterizar a superfície. Quando uma gota de líquido é colocada sobre uma superfície sólida, vai deformar-se devido às ligações que consegue ou não estabelecer com a referida superfície, servindo para a caracterizar como hidrofóbica ou hidrófila. O líquido escolhido para o referido teste foi água desionizada. Como o propósito deste projecto é o revestimento de substratos com DLC dopado com Ti para melhorar o comportamento de próteses articulares, a sua implantação no interior do corpo humano põe-nas em contacto directo com um ambiente aquoso [69]. Esta é a razão porque também os líquidos utilizados nos testes tribológicos foram à base de água. De facto, os ensaios de desgaste em ambiente lubrificado foram realizados em solução diluída de *serum* de feto bovino e solução fisiológica. Na Tabela 3.3, estão expostos os ângulos de contacto dos diferentes materiais, após estabilização (12s), bem como as razões I_D/I_G encontradas para cada um dos revestimentos.

Tabela 3.3 Ângulos de contacto e razão I_D/I_G dos diferentes filmes em estudo

	DLC	DLC-Ti-10	DLC-Ti-13	DLC(H)	DLC-Ti-7(H)	DLC-Ti-14(H)	Aço
$\Theta_{\text{water}} (^\circ)$	72,1	84,2	84,8	51,6	82,4	84,7	80,8
I_D/I_G	3,4	5,1	4,9	1,6	2,3	3,3	----

Os ângulos de contacto são influenciados por muitos factores, nomeadamente rugosidade da superfície e heterogeneidade do substrato, reacções entre o líquido e o substrato sólido, atmosfera do ensaio, tempo e temperatura. No presente estudo, apenas vamos considerar a rugosidade e heterogeneidade da superfície, pois não foram observadas dissoluções do substrato ou formação de qualquer tipo de produtos após o teste, logo não ocorreram reacções químicas entre os dois materiais [70]. Durante os ensaios não foram observadas diminuições de tamanho de gota ao longo do tempo e a temperatura foi mantida aproximadamente constante ($\sim 37,5^\circ$). Dos valores obtidos, pode concluir-se genericamente que, com o aumento da concentração de Ti, o filme apresentava cada vez mais um carácter hidrófobo, ou seja, a molhabilidade diminui, tal como referido por Corbella et al, [71], onde foram revestidos filmes com adição de elementos metálicos (W, Mo, Nb, Ti) e todos apresentaram superfícies hidrofóbicas. O único filme em que houve variação significativa dos valores é o de DLC puro hidrogenado, para o qual a molhabilidade é elevada ($\theta = 51,6^\circ$). Este comportamento provavelmente deve-se à sua afinidade com moléculas polares [72]. Sendo a água uma molécula polar constituída por dois átomos de hidrogénio e um de oxigénio, vai interagir com a superfície, ou seja, vai ocorrer o “*collapsed hydrogen-bonded network*”, provavelmente motivado pela terminação das moléculas do filme

com átomos de H. Nas restantes amostras, a molhabilidade é baixa, ou seja, o seu ângulo de contacto é $\theta > 65^\circ$, neste caso vai haver “*open hydrogen-bonded network*” [73].

Da análise estrutural observou-se, como já referido, uma diminuição da grafitização com o aumento do conteúdo em Ti, como mostra a evolução da razão I_D/I_G . Comparando os resultados obtidos com os dos ângulos de contacto (Tabela 4.3), é possível estabelecer uma tendência entre os ângulos de contacto e esta razão. Do ponto de vista biológico, o aumento da presença de Ti nos filmes DLC, pode ser associado à hidrofobicidade dos revestimentos, podendo contribuir positivamente para a biocompatibilidade dos mesmos [45].

A determinação dos ângulos de contacto, permite ainda calcular as tensões de adesão da água,

$$\tau_0 = \gamma^0 \cos \theta ,$$

sendo γ^0 a tensão superficial da água ($\gamma^0 = 72,8 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ [73]) e θ o ângulo de contacto. Do mesmo modo, e de acordo com a equação acima, este valor pode ser utilizado como uma medida de reactividade da água quando em contacto com uma superfície. Na fig. 3.9 estão apresentados os resultados obtidos.

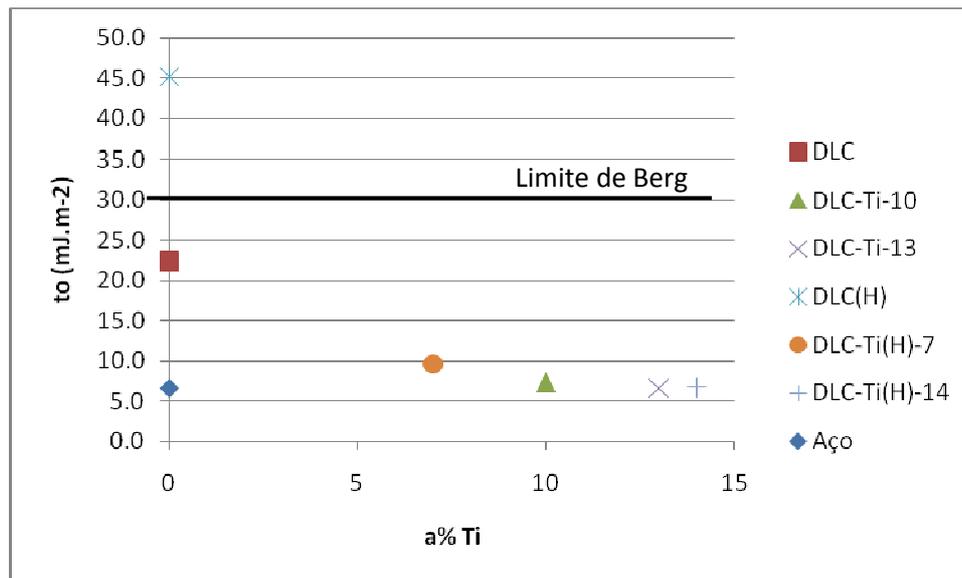


Fig. 3.9. Tensão de adesão dos filmes em função da percentagem atômica em Ti

Acima do limite de Berg ($\tau_0 = 30 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$) as superfícies são consideradas como hidrófilas; tal como foi referido anteriormente, apenas o DLC hidrogenado o é. Abaixo deste, as superfícies são consideradas hidrofóbicas [73]. As propriedades reactivas da superfície, quando em contacto com soluções aquosas, são de particular interesse no âmbito biomédico, pois podem determinar a resposta biológica ao meio envolvente. No que toca às superfícies hidrofóbicas, a repulsão que exercem sobre a água permite-lhes adsorver as proteínas e diversos surfactantes

que nela existam. O mesmo não acontece nas superfícies hidrofílicas, onde a adsorção é um mecanismo energeticamente desfavorável, impedida pela ligação das moléculas da água [35]. Este tipo de superfícies, como repele as proteínas, é identificado como objecto estranho para o organismo, activando a cascata de coagulação sanguínea [22].

Em suma, aumentando a concentração de titânio nos filmes, tem-se uma menor molhabilidade, sendo menor a rejeição do material pelo corpo humano, ou seja, é promovida a adesão celular. Para além disso, como se verá posteriormente, a adição de Ti influencia também o comportamento tribológico dos revestimentos.

3.5 Caracterização tribológica

A análise do comportamento tribológico dos revestimentos foi efectuada recorrendo a ensaios pino-disco, em ambiente lubrificado e não lubrificado, com o objectivo de avaliar o comportamento tribológico em função dos teores em Ti e H nos revestimentos. Recordando o que foi já referido no capítulo 2, os lubrificantes utilizados foram solução aquosa com 0,9% NaCl (SF) e *serum* de feto bovino diluído a 10% (SFB). Como elemento antagonista/contra-corpo foram utilizadas esferas com 6 mm de diâmetro em aço 100Cr6. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, com humidade relativa média de 33 %, com velocidades lineares de 30 mm/s e 20 mm/s, carga normal de 5 N e um número fixo de voltas de 10000. A velocidade foi alterada nalguns ensaios devido ao facto que 30 mm/s era uma velocidade muito elevada fazendo com que o lubrificante se espalhasse pelas paredes do suporte sem permanecer na superfície de contacto. É importante referir que apenas foi possível a realização dos testes de deslizamento nos revestimentos que apresentaram carga crítica superior a 50 N, ou seja, DLC-Ti-14, DLC(H)-Ti-7 e DLC(H)-Ti-14. Em todos os outros casos, foram observadas falhas adesivas durante o processo de deslizamento.

O comportamento tribológicos dos filmes relativamente aos coeficientes de atrito (μ) está representado na Fig. 3.10 com os gráficos do valor de μ em função do número de voltas efectuadas.

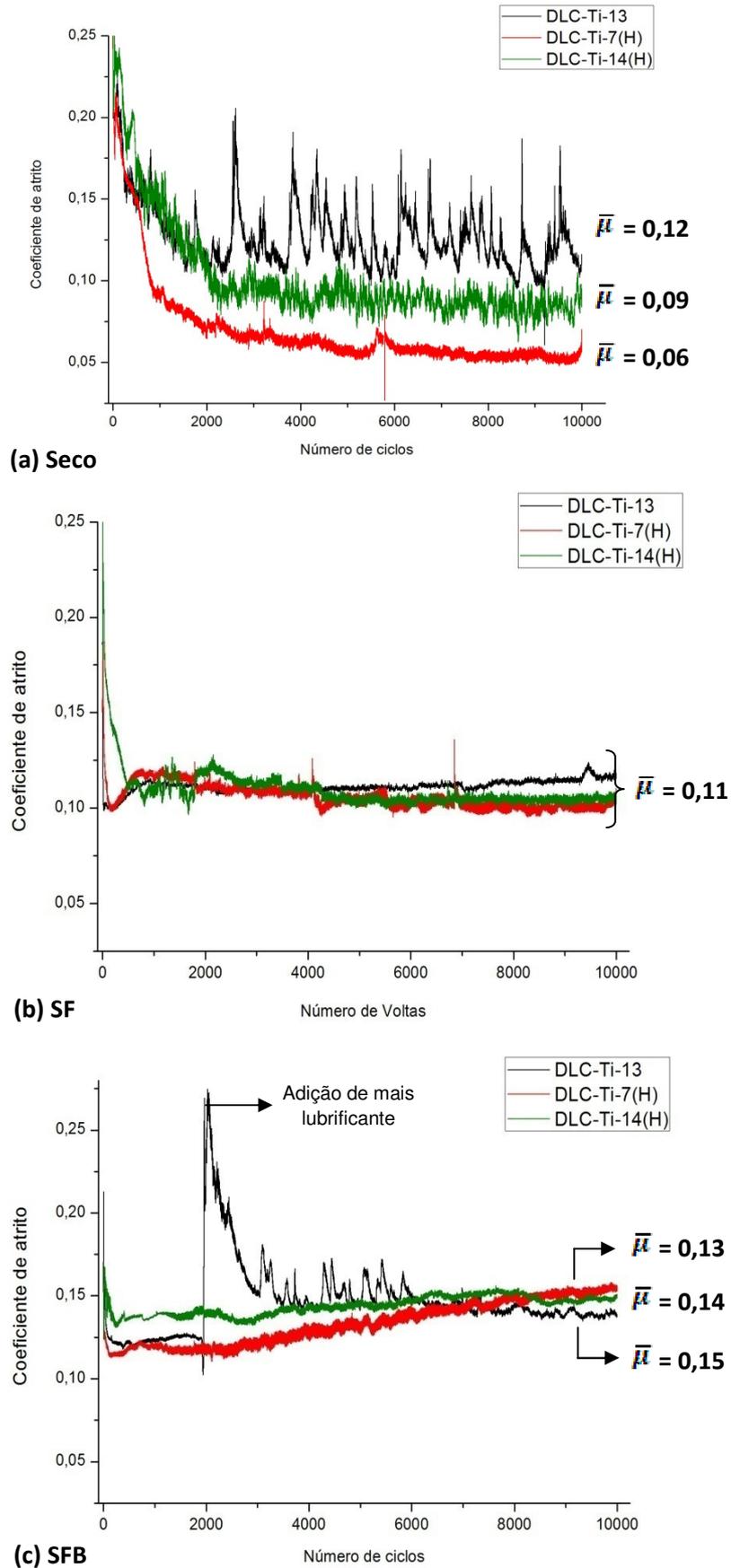


Fig. 3.10 Gráfico de coeficiente de atrito em função do número de ciclos nos diferentes ambientes: (a) seco, (b) SF e (c) SFB

As variações encontradas entre os diferentes filmes podem ser interpretadas com recurso a um esquema apresentado por Hang e Li, [74], que realizaram ensaios tribológicos em condições ambientais similares à do presente estudo. O referido esquema está apresentado na Fig. 3.11, onde sumariamente se exemplificam as interações que podem existir no contacto entre superfícies nas diferentes condições.

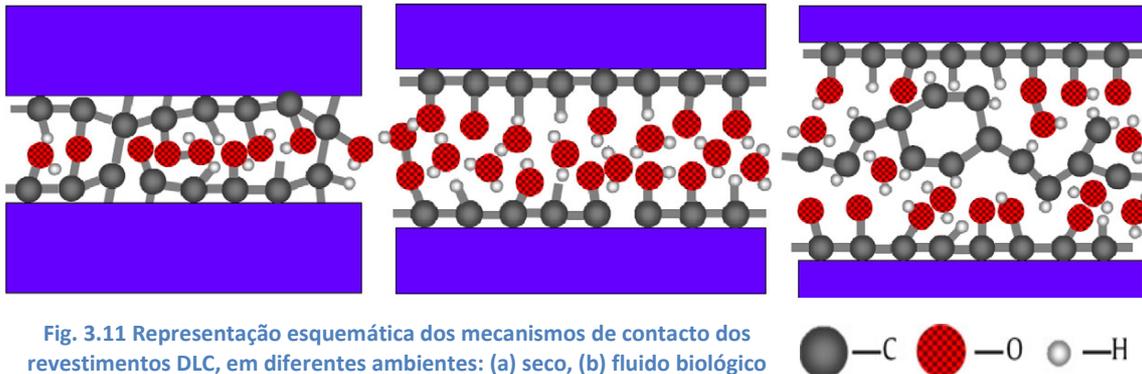


Fig. 3.11 Representação esquemática dos mecanismos de contacto dos revestimentos DLC, em diferentes ambientes: (a) seco, (b) fluido biológico simulado e (c) serum de albumina humano. [74]

Esta análise é iniciada pelos ensaios não lubrificados (Fig. 3.10 (a)), onde se verificou que o filme não hydrogenado apresentou o maior coeficiente de atrito. A partir do esquema da Fig. 3.11 (a) este comportamento é facilmente explicado pelo maior número de ligações pendentes que, em determinadas condições, permitem estabelecer ligações fortes entre as duas superfícies em contacto, impedindo um fácil deslizamento. A grande maioria dessas ligações são terminadas com a junção de moléculas de O_2 ou H_2O , que se encontram na atmosfera, durante o deslizamento (ligações C-H, C=O e C-OOH) restando, no entanto, algumas disponíveis para estabelecer ligações mais fortes. A redução progressiva do coeficiente de atrito, até ser atingido um valor estável, deve-se à formação de uma camada de transferência (ver Fig. 3.13 (a)) e à progressiva grafitização, quer do material desta camada quer da pista de desgaste. Os espectros Raman obtidos da pista de desgaste da amostra não hydrogenada, mostram uma relação IG/ID superior relativamente à do filme original (0,24 contra 0,20 – Fig. 3.12). Neste filme, é ainda visível uma grande irregularidade do coeficiente de atrito, com aumentos bruscos do seu valor, que pode ser explicado pela destruição parcial da camada de transferência e pela sua posterior reformação.

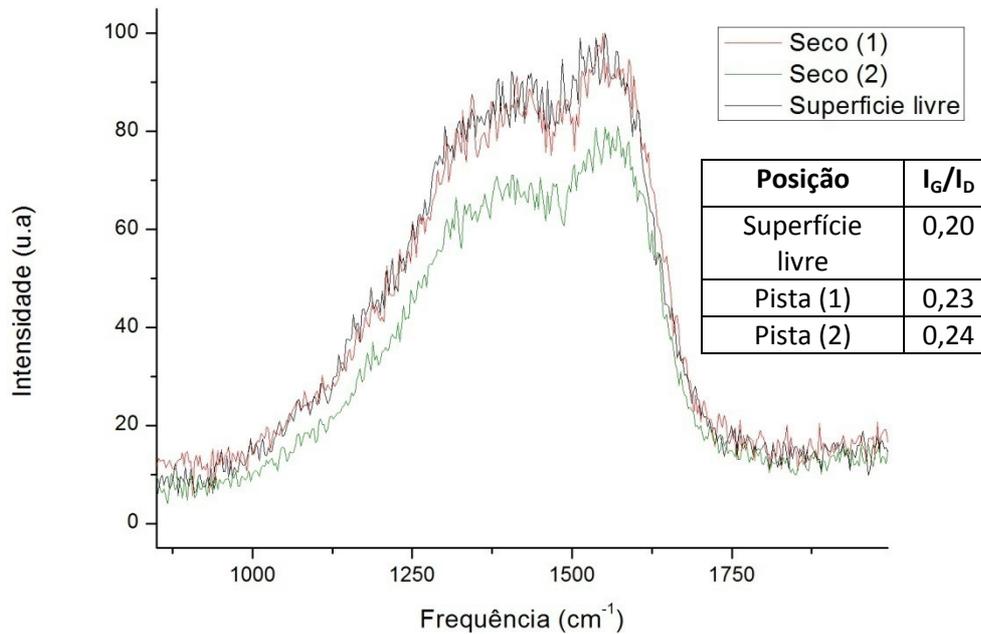


Fig. 3.12 Espectros de Raman relativos ao filme DLC-Ti-13 na superfície livre e das pistas de desgaste (duas medições em locais diferentes) e razões I_G/I_D .

Nos filmes hidrogenados as ligações encontram-se completamente fechadas, devido à acção conjunta do H e duma maior grafitização (ver espectros Raman Fig. 3.4 (b)). O deslizamento é mais fácil com a consequente diminuição do coeficiente de atrito que atinge valores bastante reduzidos (0.06) no filme com menor teor de Ti. Este resultado é similar ao verificado anteriormente no CEMUC para filmes DLC ligados com W, depositados também com e sem H [56]. O aumento do teor em Ti, ao provocar um crescimento da quantidade de TiC no revestimento e um menor grau de grafitização (Fig. 3.4 (b)), promove um ligeiro aumento do coeficiente de atrito.

O comportamento friccional mais similar entre todos os revestimentos, é observado quando os testes são realizados com SF como lubrificante. Como existe uma presença abundante de H_2O na sua constituição, é fácil fechar todas as ligações pendentes e formar C-H, C=O e C-OOH (Fig. 3.11 (b)). O coeficiente de atrito ficará, então, dependente do meio aquoso intercalar entre as superfícies em contacto e directamente relacionado com as ligações de Van der Waals e pontes de hidrogénio que se estabelecem. Esta situação é semelhante para qualquer dos casos (repare-se que agora a abundância de moléculas de água, cria condições para que a formação de ligações fortes pontuais nos filmes não hidrogenados seja pouco provável) de modo que o coeficiente de atrito é similar em todos eles ($\sim 0,11$). A acção deste meio corrosivo sobre o contra-corpo permite a formação de óxidos que podem justificar o valor um pouco mais elevado do coeficiente de atrito relativamente aos filmes hidrogenados em deslizamento a seco [63]. Como seria de esperar, não há formação de camadas de transferência, sendo os detritos, provenientes do desgaste,

arrastados pelo meio aquoso durante o deslizamento, tal como pode ser visto pelas imagens do contra-corpo Fig. 3.14 (b).

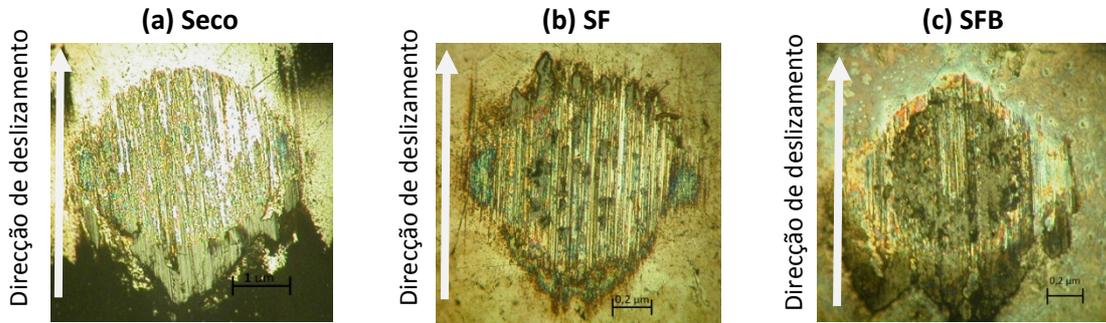


Fig. 3.13 Imagens ópticas do desgaste das esferas contra o filme DLC-Ti-13 nos diferentes ambientes lubrificados: (a) Seco, (b) SF e (c) SFB.

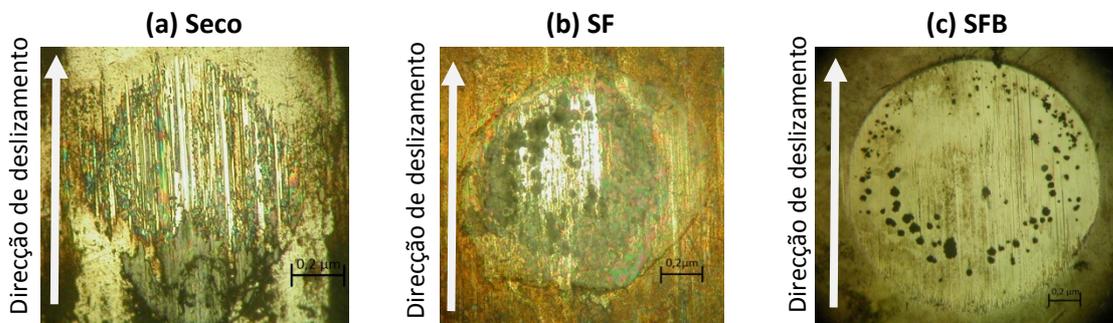


Fig. 3.14 Imagens ópticas do desgaste das esferas contra o filme DLC-Ti-7(H) nos diferentes ambientes lubrificados: (a) Seco, (b) SF e (c) SFB.

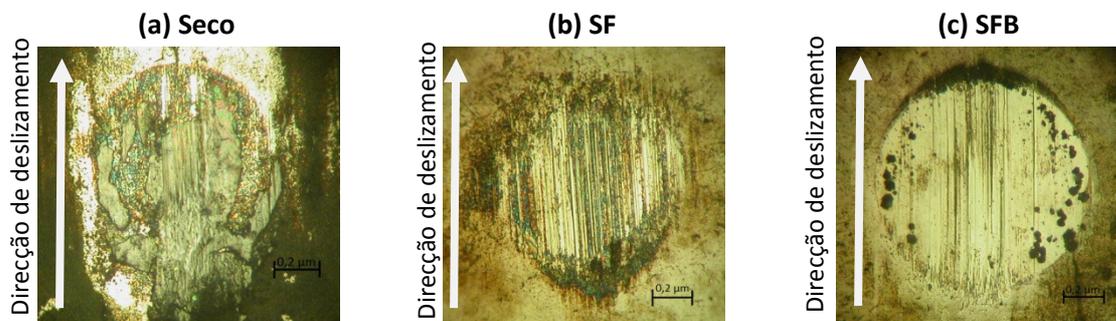


Fig. 3.15 Imagens ópticas do desgaste das esferas contra o filme DLC-Ti-13(H) nos diferentes ambientes lubrificados: (a) Seco, (b) SF e (c) SFB.

Na presença de SFB, com proteínas na sua constituição, as ligações formadas na interface de contacto são mais complexas (Fig. 3.11 (c)). Maioritariamente, são do tipo pontes de hidrogénio e Van der Waals, mas podem-se formar outras ligações que promovam a adesão entre as superfícies e o lubrificante, que podem conduzir ou não a coeficientes de atrito mais elevados, comparativamente aos restantes ambientes testados [75]. Todos os revestimentos testados tribologicamente são hidrófobos, bem como a esfera utilizada (ver subcapítulo 4.3 - molhabilidade) pelo que, é de esperar uma forte adsorção da albumina (proteína) em ambas as

superfícies de contacto [35,75]. Como o ângulo de contacto é similar para todos os casos, é provável que as condições de absorção sejam também similares.

Acredita-se que o tipo de lubrificação que maioritariamente ocorre nas articulações artificiais é do tipo mista ou limite, que ocorre quando existe alta pressão de contacto ou baixa velocidade de deslizamento, promovendo a adsorção de uma camada protectora de moléculas lubrificantes nas superfícies articulares. A albumina é uma proteína em forma de coração, com um grande conteúdo em hélices- α , no entanto, não apresenta folhas- β . A sua estrutura ternária é constituída por três domínios repetidos e cada um deles composto por dois domínios hidrofóbicos com elementos estruturais comuns [76]. Existem diversos factores que afectam a eficiência da lubrificação por meio da albumina: (i) alterações conformacionais das moléculas de albumina induzidas termicamente ou por processos tribológicos; (ii) comportamento superficial na adsorção da albumina; (iii) concentração de albumina na solução e (iv) condições mecânicas do processo tribológico [77]. A Fig. 3.16 ilustra esquematicamente estes factores chave.

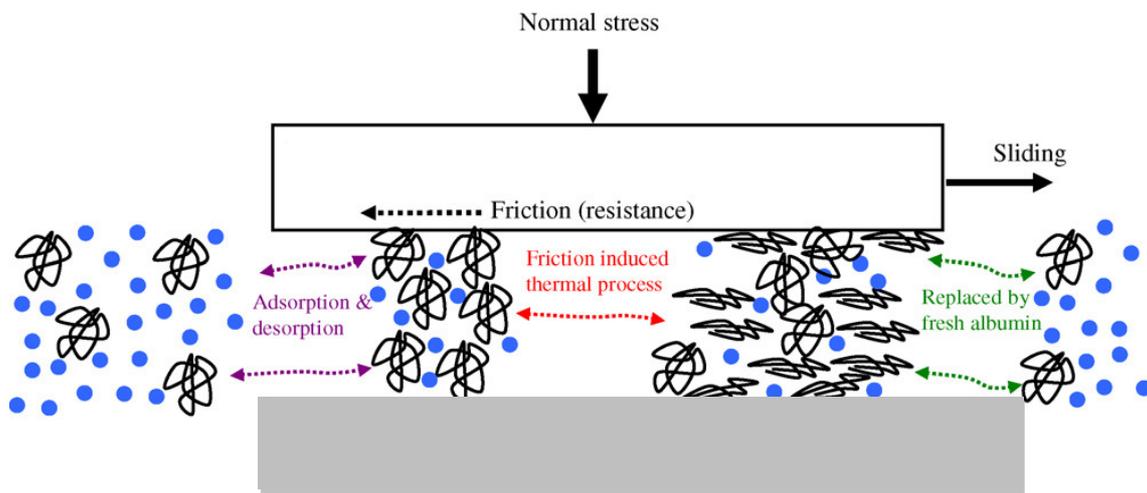


Fig. 3.16 Esquema ilustrativo dos factores que influenciam a lubrificação parcial da albumina [77].

Durante o teste tribológico, a temperatura na interface entre as duas superfícies pode aumentar, devido à interacção mecânica existente. Por acção simultânea da temperatura e das tensões de corte criadas devido ao deslizamento, pode dar-se a desnaturação das proteínas, fenómeno este que altera de modo irreversível a sua configuração [74]. Este fenómeno pode ocorrer em duas fases diferentes na albumina adsorvida, dependendo dos valores de temperatura e tensões de corte atingidas na interface:

- (i) Numa primeira fase, para valores mais reduzidos desses parâmetros, são quebradas as ligações por pontes de hidrogénio entre as hélices da proteína levando a uma nova configuração menos regular que a proteína nativa, estendendo a molécula. Esta nova conformação promove uma melhor adsorção por parte da superfície, em particular se ela for hidrofóbica [34]. Para além disso, Fang et al, [78], verificaram que a área de superfície hidrofóbica acessível

umenta com o aumento da temperatura de processo. Assim, a proteína, quando desnaturada, têm mais sítios hidrofóbicos das cadeias de aminoácidos expostos, resultando numa maior interação com as superfícies e facilitando a criação duma camada (fenómeno semelhante ao que ocorre com o endurecimento da clara de ovo, referido no Capítulo 1) entre estas superfícies, aumentando o coeficiente de atrito [77]. Este dependerá das características tribológicas e reológicas desta camada. Deste modo o seu valor deveria ser similar em todas as amostras.

- (ii) Com a acção concentrada da temperatura e das tensões de corte provocadas pelo atrito, numa segunda fase pode acontecer dar-se a quebra das ligações principais na hélice aumentando a viscosidade do lubrificante, ao estabelecer pontes com ambas as superfícies, e tornando-o menos eficiente, do ponto de vista do coeficiente de atrito. A quebra das ligações covalentes da albumina, fomentada pelo deslizamento mecânico pode ainda promover a formação de novas proteínas, com influência também no aumento da viscosidade do lubrificante [74,77,79]. Na Fig. 3.10 (c) é visível um ligeiro aumento do valor de μ com o decorrer do teste, justificado pelo facto do aumento progressivo da temperatura e, conseqüentemente, da degradação molecular da proteína.

Em suma, a eventual criação de ligações fortes da camada de interface com as superfícies, motivada pela desnaturação da albumina, torna o deslizamento mais difícil. Esta situação é claramente demonstrada no filme não hidrogenado. Neste caso, após algumas centenas de voltas, houve uma eliminação do lubrificante por expulsão da zona de contacto (combinação de uma velocidade de deslizamento elevada com um diâmetro de pista muito reduzido) que temporariamente perdeu a lubrificação, aumentando bruscamente o valor de coeficiente de atrito (veja-se o salto brusco no gráfico da Fig. 3.10 (c) referente ao filme DLC-Ti-13)). Neste momento, foi introduzido no contacto mais lubrificante com proteínas nativas na sua constituição. Inicia-se, assim, todo um novo processo de desnaturação, possível quebra das ligações covalentes das proteínas já desnaturadas da primeira dose de lubrificante, nova adsorção e formação da camada compacta. Progressivamente, observa-se um retorno ao comportamento exibido inicialmente pelo par tribológico, com a exibição de um ligeiro aumento, possivelmente, motivado pelo aumento de viscosidade do lubrificante. A existência de um pequeno período de tempo em que a superfície não se encontra lubrificada, pode ter permitido a criação de ligações entre ambas as superfícies que, tal como acontece nos ensaios a seco, podem ter formado uma camada de transferência (ver Fig. 3.13 (c)), o que não aconteceu nos restantes filme.

Os valores do coeficiente de desgaste dos filmes estão apresentados na Fig. 3.17. A primeira grande conclusão da observação desta Fig. é que os filmes apresentam desgastes consideráveis quando testado em ambiente não lubrificado. Além disso, os revestimentos não hidrogenados apresentam um maior desgaste comparativamente com os hidrogenados, particularmente em ambiente lubrificado onde os valores de desgaste destes são desprezáveis.

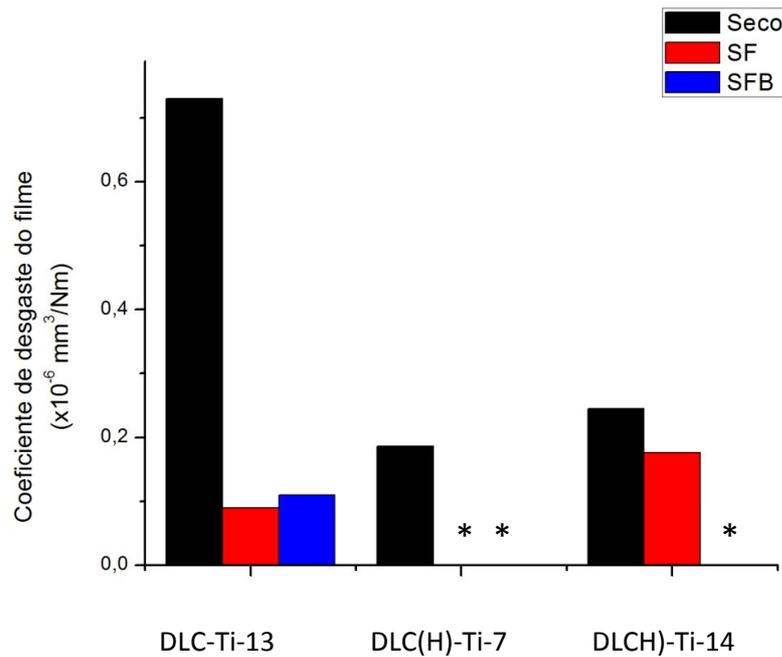


Fig. 3.17 Coeficiente de desgaste dos filmes, onde (*) corresponde a valores de coeficiente considerados desprezáveis (< 0,01 x 10⁻⁶ mm³/Nm).

A morfologia das pistas de desgaste dos revestimentos estão apresentadas nas Fig. 4.18, 19 e 20, e, para o caso dos revestimentos hidrogenados testados com lubrificação, as análises efectuadas com o auxílio do perfilmetro 3D e do microscópio óptico não permitem, nalguns casos, identificar a sua localização.

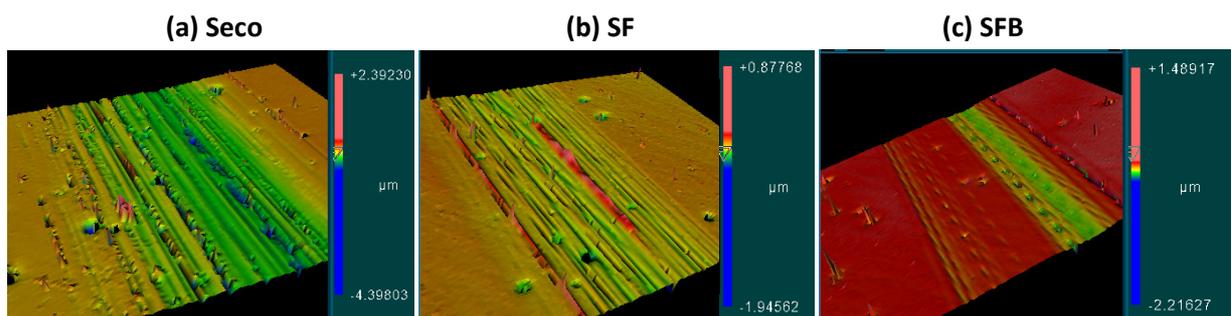


Fig. 3.18 Perfis 3D das pistas de desgaste do filme DLC-Ti-13 nos diferentes ambientes lubrificadas: (a) Seco, (b) SF e (c) SFB.

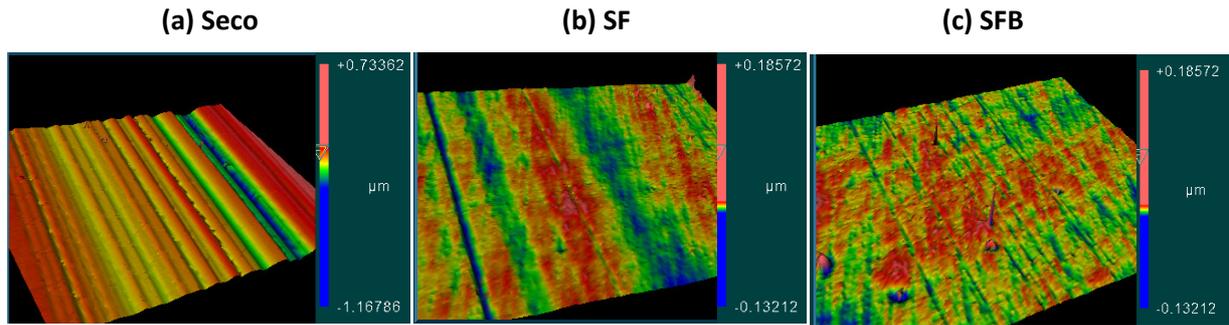


Fig. 3.19 Perfis 3D das pistas de desgaste do filme DLC-Ti-7(H) nos diferentes ambientes lubrificadas: (a) Seco, (b) SF e (c) SFB.

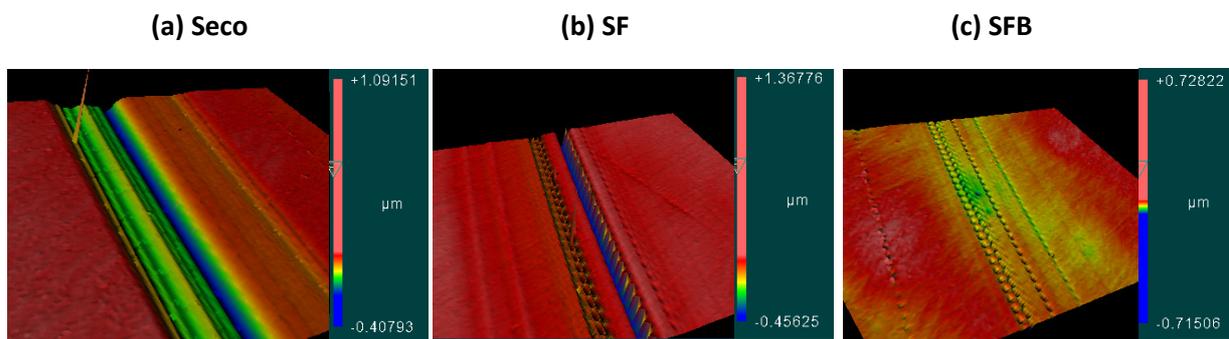


Fig. 3.20 Perfis 3D das pistas de desgaste do filme DLC-Ti-14(H) nos diferentes ambientes lubrificadas: (a) Seco, (b) SF e (c) SFB.

A utilização de SF como lubrificante protege suficientemente a superfície de desgaste, sendo observado mesmo, para o caso do filme com menos Ti, a quase ausência de sulcos. Estes são mais facilmente detectados nos filmes com e sem H com elevados teores de Ti. Nestes casos, podem aparecer alguns sulcos apesar de profundidade reduzida, que poderão ser atribuídos à libertação de partículas de TiC que funcionam como abrasivos. Já a utilização de SFB mostra um lubrificante mais protector com nítida influência na superfície de desgaste do filme, confirmando a acção protectora da camada adsorvida de proteínas [74], tendo sido quase impossível identificar a superfície de desgaste nos filmes o que conduziu a coeficientes de desgaste praticamente nulos. A excepção é nos filmes não hydrogenados onde os sulcos de desgaste são mais profundos. No entanto, é pensado que tal facto pode estar relacionado com a eliminação pontual da lubrificação durante o teste tribológico, como já foi explicado anteriormente. Nestas condições, é possível formar uma camada de transferência que, durante uma parte do ensaio, conduz a resultados similares aos dos testes sem lubrificação. Este facto é suportado pela detecção de uma camada de transferência no contra-corpo, único caso em que tal é observado para os testes lubrificadas (ver Fig. 3.13, 3.14 e 3.15 (c)).

Nos testes sem lubrificação, as pistas apresentam sulcos bem definidos e escamação característicos de acções do desgaste de tipo abrasivo. A formação de um terceiro corpo aderente ao contra-corpo com inclusões de cristais de TiC pode justificar os sinais de abrasão, tanto na pista

como no contra-corpo. As oscilações bruscas observadas no gráfico do coeficiente de atrito do filme não hydrogenado que sugerem a destruição parcial e conseqüente reformação da camada de transferência, contribuindo para os elevados desgastes que são medidos quer no filme quer na bola (ver Fig. 3.18 e 3.21).

A Fig. 3.21 apresenta os coeficientes de desgaste das esferas utilizadas como contra-corpo, em todos os ambientes testados. De acordo com o apresentado para os coeficientes de desgaste nas pistas, o desgaste na bola para o teste não lubrificado no filme sem H atinge, também, valores elevados. Tal facto fica a dever-se, tal como já referido, ao carácter instável na formação do terceiro corpo que permite o contacto directo entre as superfícies conduzindo a um desgaste elevado da bola. Já nos casos em que a camada de transferência se mantém homogénea durante todo o ensaio, filmes hydrogenados sem lubrificação, a bola fica protegida e o coeficiente de desgaste é dos mais reduzidos.

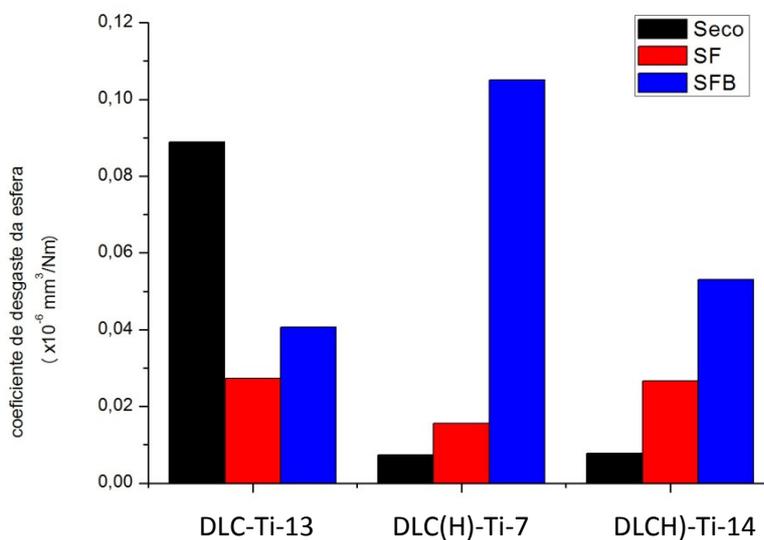


Fig. 3.21 Coeficiente de desgaste das esferas após ensaio pino-disco

Nos ensaios lubrificados os desgastes nas bolas é sempre significativo. Primeiramente o contacto com uma superfície mais dura (filme) origina o desgaste do material mais macio. Nestas condições, não há formação de um terceiro corpo e, portanto, não há protecção do contra-corpo. A única excepção foi no filme não hydrogenado no teste com SFB onde, como referido, se verificou pontualmente ausência de lubrificação e condições de ensaio não lubrificado com formação de camada de transferência. Mesmo assim, numa fase inicial o desgaste ocorrido na bola foi suficiente para que o valor alcançado seja um dos mais elevados.

Para além do que foi já mencionado, o processo de deslizamento em ambientes biológicos pode ser fortemente influenciado pela tribocorrosão [63]. É clara, na superfície de desgaste das bolas ensaiadas em SF, zonas coloridas que sugerem a presença de óxidos (ver Fig. 3.13, 3,14 e 3,15 (b)). Durante o processo de deslizamento, a acção conjunta da temperatura e das espécies

agressivas do meio promovem a corrosão da superfície. Os óxidos/hidróxidos formados, pouco aderentes, são facilmente removidos conduzindo a desgastes elevados do contracorpo. Esta acção é pouco significativa na superfície revestida, pois esta é conhecida pela sua excelente inércia química [80,81]. Em ambiente SFB a acção triboquímica é ainda mais agressiva. A presença de corrosão é nítida nas superfícies de desgaste das bolas com picadas profundas, denotando uma acção de corrosão forte (Fig.s 4.11 e 4.12 (c)). É para estes casos que os coeficientes de desgaste foram mais elevados, exceptuando-se o filme não hydrogenado em que, como já foi explicado, se verificou a formação de uma camada de transferência por falha de lubrificação, que pode ter protegido a esfera. É, por conseguinte, de particular interesse o estudo do comportamento tribológico das superfícies de implantes quando em contacto com tais biomoléculas, pois podem afectar largamente o comportamento tribológico dos filmes, tal como acontece no presente estudo.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi, estudada a influência da incorporação de Ti e de H no comportamento de revestimentos do tipo DLC, em ambiente biológico. Após análise da composição química, estrutura e estrutura molecular dos revestimentos DLC, hidrogenados e não hidrogenados, depositados com diferentes teores de Ti, foram avaliadas as suas propriedades mecânicas. Finalmente, foi estudado o comportamento tribológico em ambientes que simulam o meio em que as próteses estão inseridas.

A incorporação de Ti leva à formação de nanocristais de TiC e aumenta o grau de desordem da matriz de carbono. Por seu lado, a adição de hidrogénio, parece ter uma acção inversa pois proporcionou uma maior grafitização da matriz. No que concerne as propriedades mecânicas, a dureza dos revestimentos aumentou com o teor de Ti, o que se traduziu também por um aumento do valor de carga crítica nos ensaios de indentação deslizante. O filme de menor dureza e pior adesão ao substrato foi o de C hidrogenado sem adição de Ti. A estrutura nanocompósita dos filmes DLC+Ti contribuiu assim para a melhoria das suas propriedades mecânicas.

A incorporação de Ti, demonstrou, ainda, que promove a diminuição da tensão superficial das superfícies, tornando-as mais hidrofóbicas. Esta propriedade proporciona a adsorção de proteínas pelas superfícies, o que promove um aumento de biocompatibilidade e influência todo o comportamento tribológico dos filmes, quando lubrificados com soluções biológicas.

O comportamento tribológico dos filmes DLC estudados dependeu de vários factores:

- (i) a formação de camadas de transferência no contra-corpo pôde influenciar positivamente a redução do coeficiente de atrito;
- (ii) a lubrificação com SF foi eficiente permitindo obter valores de coeficientes de atrito similares em todas as condições de contacto; simultaneamente, os valores de coeficiente de desgaste dos filmes eram baixos já que o lubrificante eliminou os resíduos onde poderiam existir partículas duras de TiC que funcionariam como abrasivos; a acção química deste lubrificante foi perniciosa para o material do contra-corpo levando a coeficientes de desgaste elevados;
- (iii) a presença de proteínas no lubrificante, foi o factor de maior influência: a sua acção entre as superfícies em contacto determinou o coeficiente de atrito, mais elevado do que com SF; protegeu o revestimento (coeficientes de desgaste muito reduzidos) e atacou fortemente o material do contra-corpo desgastando-o profundamente devido à lubrificação tipo limite que se formava entre as superfícies.

Tendo em conta o objectivo deste trabalho, verificou-se que o revestimento hidrogenado com menor teor em Ti, foi o que apresentou melhor desempenho em todos os testes tribológicos, ou seja, menor coeficiente de atrito e menor desgaste do filme e da bola em todos os ambientes testados.

Em jeito de conclusão final, ficou demonstrado que os revestimentos DLC dopados com Ti, proporcionam uma diminuição do desgaste, quando em ambientes biológicos. No entanto, este resultado pode ser considerado uma gota no oceano dos implantes biomédicos, onde não basta concluir que se reduz o desgaste ou que se melhora a adesão, de modo a minimizar o risco de delaminações. Até se provar que esta pode ser uma solução viável, muitos testes têm, ainda, de ser realizados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Batchelor, A.W. and Chandrasekaran, M. (2004) *“Service characteristics of biomedical materials and implants – Series on Biomaterials and Bioengineering”*, Vol. 3, Imperial College Press.
- [2] El-Aref, N. (2002, 15-21 de Agosto), *“Prosthesis in ancient Egypt”*, 599. Acedido em Junho de 2010, no Web site da: Al-Ahram Weekly on-line: <http://weekly.ahram.org.eg/2002/599/her1.htm>.
- [3] Biblioteca universal, *“Invenções e Descobertas”*. Acedido em Junho de 2010 em: <http://www.universal.pt/main.php?id=55>.
- [4] Park, S.-H., Llinás, A. and Goel, V.K. (2007) *“Hard Tissue Replacements”*, In: Wong, J.Y. and Bronzino, J.D. (eds.) *Biomaterials*, CRC Press, 9-1 – 9-35.
- [5] Park, J. and Lakes, R.S. (2007), *“Biomaterials – An Introduction”*, 3ª Ed., Springer.
- [6] Kurtz, S.M. (2009) *“UHMWPE Biomaterials Handbook – Ultra High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement and Medical Devices”*, 2ª Ed., Academic Press.
- [7] Katz, J.L. (1996), *“Orthopedic Applications”*, In: Ratner, B.D., Hoffman, A., et al. (eds.) *Biomaterial Science: an introduction to materials in medicine*, Academic Press, 335 – 346.
- [8] Ratner, B.D. (1996), *“Biomaterials Science: An Interdisciplinary Endeavor”*, In: Ratner, B. D., Hoffman, A., et al. (eds.) *Biomaterial Science: an introduction to materials in medicine*, Academic Press, 1-35.
- [9] Teoh, S.H. (2004), *“Introduction to biomaterials engineering and processing – An Overview”*, In: Teoh, S.H. (eds.) *Engineering materials for biomedical applications*. World Scientific Publishing Co, 1-1 – 1-16.
- [10] Seeley, R. R., Stephens, T.D. and Tate, P. (2003) *“Anatomy & Physiology”*, 6ª Ed., McGraw-Hill Companies.
- [11] Keaveny, T.M. (1998) *“Cancellous bone”*, In: Black, J. and Hastings G. (eds.) *Handbook of Biomaterials Properties*, Chapman & Hall, 15-23.
- [12] Furey, M.J. (2008) *“Joint Lubrication”*, In: Peterson, D.R. and Bronzino, J.D. (eds.) *Biomechanics: Principles and Applications*. CRC Press, 4-1 – 4-25.

- [13] Lacroix, D. and Planell J.A. (2009) *"Biomaterials: Processing, Characterization and Applications"*, In: Narayan, R. (eds.) Biomedical Materials, Springer, 123-154.
- [14] Jin, C. and Wei, W. (2009) *"Wear"*, In: Narayan, R. (eds.) Biomedical Materials, Springer, 183-200.
- [15] R. Hauert (2008) *"DLC Films in Biomedical Applications"*, In: Donnet, C. and Erdemir, A. (eds.), Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications, Springer, 494-509.
- [16] Chandrasekaran, M., et al. (1998), *"Tribology of UHMWPE tested against a stainless steel counterface in unidirectional sliding in presence of model synovial fluids: part 1"*, Wear **223** 13-21.
- [17] Robertson, J. (2002) *"Diamond-like amorphous carbon"*, Materials Science and Engineering R **37** 129-281.
- [18] Ferrari, A.C. (2008) *"Non-destructive Characterisation of Carbon-Films"*, In: Donnet, C. and Erdemir, A. (eds.), Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications, Springer, 25-82.
- [19] Dearnaley, G. and Arps, J.H. (2005) *"Biomedical applications of diamond-like carbon (DLC) coatings: A review"*, Surface & Coatings Technology **200** 2518-2524.
- [20] Robertson, J. (2008) *"Classification of Diamond-like Carbons"*, In: Donnet, C. and Erdemir, A. (eds.), Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications, Springer, 13-24.
- [21] Grill, A. (1997) *"Tribology of diamondlike carbon and related materials: an updated review"*, Surface & Coatings Technology **94-95** 507-513.
- [22] Roy, R.K. and Lee, K.-R. (2007) *"Biomedical applications of diamond-like carbon coatings: A review"*, Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials 72-81.
- [23] Hauert, R. (2004) *"An overview on the tribological behavior of diamond-like carbon in technical and mechanical applications"*, Tribology International **37** 991-1003.
- [24] Lifshitz, Y. (1996) *"Hydrogen-free amorphous carbon films: correlation between growth conditions and properties"*, Diamond & Related Materials **5** 388-400.
- [25] Fontaine, J., et al. (2008) *"Fundamentals of Tribology of DLC Coatings"*, In: Donnet, C. and Erdemir, A. (eds.), Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications, Springer, 139-154.
- [26] Hauert, R. (2003) *"A review of modified DLC coatings for biomedical applications"* Diamonds & Related Materials **12** 583-589.
- [27] Liu, Y., et al. (1997) *"Influence of environmental parameters on the frictional behavior of DLC coatings"*, Surface & Coatings Technology **94-95** 463-468.

- [28] Singh, V. (2004) *"Synthesis, structure, and tribological behaviour of nanocomposite DLC based thin films"* Dissertação de Doutorado. Indian Institute of Technology, Kanpur.
- [29] Hauert, R. and Müller, U. (2003) *"An overview on tailored tribological and biological behavior of Diamond-like carbon"* Diamond & Related Materials **12** 171-177.
- [30] Ronkainen, H. and Holmberg, K. (2008) *"Environmental and Thermal Effects on the Tribological Performance of DLC Coatings"*, In: C. Donnet, A. Erdemir (Eds.), Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications, Springer, 155-200.
- [31] Saikko, V., et al. (2001) *"Wear simulation of total hip prostheses with polyethylene against CoCr, alumina and diamond-like carbon"* Biomaterials **22** 1507-1514.
- [32] Park, J. (2008) *"Bioceramics: Properties, Characterizations, and Applications"*, Springer.
- [33] Anil, M., et al. (2010) *"Tribological performance of hydrophobic diamond-like carbon on Ti-6Al-4V in biological environment"* Diamond & Related Materials **19** 300-304.
- [34] Heuberger, M.P., et al. (2005) *"Protein-mediated boundary lubrication in arthroplasty"* Biomaterials **26** 1165-1173.
- [35] Noh, H. and Vogler, E.A. (2006) *"Volumetric interpretation of protein adsorption: Mass and energy balance for albumin adsorption to particulate adsorbents with incrementally increasing hydrophilicity"* Biomaterials **27** 5801-5812.
- [36] Pauleau, Y. (2008) *"Residual Stresses in DLC Films and Adhesion to Various Substrates"*, In: Donnet, C. and Erdemir, A. (eds.), Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications, Springer, 102-136.
- [37] Wei, C., et al. (2009) *"The role of metal interlayer on thermal stress, film structure, wettability and hydrogen content for diamond like carbon films on different substrate"* Diamond & Related Materials **18** 407-412.
- [38] Pauleau, Y. and Thièry, F. (2004) *"Deposition and characterization of nanostructured metal/carbon composite films"* Surface & Coatings Technology **180-181** 313-322.
- [39] Thorwarth, G., et al. (2010) *"Tribological behaviour of DLC-coated articulation joint implants"* Acta Biomaterialia **6** 2335-2341.
- [40] Joyce, T.J. (2007) *"Examination of failed ex vivo metal-on-metal metatarsophalangeal prosthesis and comparison with theoretically determined lubrication regimes"* Wear **263** 1050-1054.
- [41] Sánchez-López, J.C. and Fernández, A. (2008) *"Doping and Alloying Effects on DLC Coatings"*, In: C. Donnet, A. Erdemir (eds.), Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications, Springer, 311-338.

- [42] Wei, C. and Yen, J.-Y. (2007) "*Effect of thickness and interlayer on the adhesion strength of diamond like carbon films on different substrates*" *Diamond & Related Materials* **16** (2007) 1325-1330.
- [43] Tay, B.K., et al. (2001) "*Hard carbon nanocomposite films with low stress*" *Diamond & Related Materials* **10** 1082-1087.
- [44] Voevodin, A.A., et al. (1997) "*Design of a Ti/TiC/DLC functionally gradient coating based on studies of structural transitions in Ti-C thin films*" *Thin Solid Films* **298** 107-115.
- [45] Cheng, H.-C., et al. (2009), "*Effect of plasma energy on enhancing biocompatibility and hemocompatibility of diamond-like carbon film with various titanium concentrations*", *Journal of Alloys and Compounds* **477** 931-935.
- [46] Wang, P., et al. (2007) "*Comparing internal stress in Diamond-like carbon films with different structure*" *Thin Solid Films* **515** 6899-6903.
- [47] Galva, D. (2007) "*Nanocomposite Coatings: Processing, Structure and Tribological Performance*". Tese de Doutorado, Netherland Institute for Metal Research, Groningen.
- [48] Lemoine, P., et al. (2008) "*Mechanical Characterization and Properties of DLC Films*", In: C. Donnet, A. Erdemir (eds.), *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications*, Springer, 83-101.
- [49] Zaidi, H., et al. (2006) "*Characterization of DLC coating adherence by scratch testing*" *Tribology International* **39** 124-128.
- [50] Holmberg, K. and Matthews, A. (1998) "*Coating Tribology*", Elsevier.
- [51] Norma ASTM G 99-95 (1995) "*Standard test method for wear testing with pin-on-disc apparatus*".
- [52] Norma ASTM G 133-02 (2002) "*Standard test method for linearly reciprocating ball-on-flat sliding wear*".
- [53] Evaristo, M. (2007) "*Revestimentos nanocompósitos para aplicações de baixo atrito*". Dissertação de doutoramento, Faculdade de Ciências e Tecnologias, Universidade de Coimbra, Coimbra.
- [54] Nossa, A. (2004) "*Revestimentos auto-lubrificantes do sistema W-S dopados com N/C*". Dissertação de doutoramento, Faculdade de Ciências e Tecnologias, Universidade de Coimbra, Coimbra.
- [55] Moura e Silva, C.W., et al. (2006) "*Influência do hidrogênio nas propriedades dos filmes de DLC com tungstênio incorporado*" 17^o CBECIMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, ISBN: 978-85-60238-01-9, Brasil.

- [56] Moura e Silva, C.W., et al. (2009) "How can H influence the tribological behaviour fo W-containing DLC coatings" *Solid State Sciences* **11** 1778-1782.
- [57] Deng, J. and Braun, M. (1995) "DLC multilayer coatings for wear protection" *Diamond & Related Materials* **4** 936-943.
- [58] Evaristo, M., et al. (2005) "W-S-C sputtered films: Influence of the carbon alloying method on the mechanical properties" *Surface & Coatings Technology* **200** 1076-1079.
- [59] Ferrari, A.C. (2002) "Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy" *Diamond & Related Materials* **11** 1053-1061.
- [60] Yamatomo, T. et al. (1993) "Tribological of protetive carbon films for films magnetic media" **62** 543-549.
- [61] Ferrari, A.C., et al. (2000) "Interpretationof Raman spectra of disorder and amorphous carbon" *Physical Review B* **61** 14095-14107.
- [62] Amer, M., et al. (1998) "The Raman spectrum of Ti_3SiC_2 " *Journal of Applied Physics* **84** 5817-5819
- [63] Vitu, T., et al. (2008) "Structure and tribology of biocompatible Ti-C:H coatings" *Surface & Coatings echnology* **202** 5790-5793.
- [64] Hogmark, S., et al. (2000) "Design and evaluation of tribological coatings" *Wear* **246** 20-33.
- [65] Zehnder, T. and Patscheider, J. (2000) "Nanocomposite TiC/ α -C:H hard coatings deposited by reactive PVD" *Surface & Coatings Technology* **133-134** 138-144.
- [66] Lin, Y.-H., et al. (2010) "Structure and characterization of the multilayered Ti-DLC films by FCVA" *Diamond & Related Materials* **19** 1034-1039.
- [67] Cavaleiro, A. and Vieira, M.T. (1991) "Influence of deposition conditions on the adhesion of sputter-deposited W-C-(Co) films" *Materials Science and Engineering A* **140** 631-638.
- [68] Li, R.L., et al. (2009) "Microstructure and tribological properties of Ti-contained amorphous carbon film deposited by DC magnetron sputtering" *Journal of Applied Physics* **106** 123508-1 - 123508-5.
- [69] Borruto, A., et al (2005) "The difference of material wettability as critical factor in the choice of a tribological prosthetic coupling without debris release" *Tribology Letters* **20** 1-10.
- [70] Luz, A.P., et al (2008) "Artigo revisão: Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários" *Cerâmica* **54** 174-183.
- [71] Corbella, C., et al. (2004) "Preparation of metal (W, Mo, Nb, Ti) containing α -C:H films by reactive magnetron sputtering" *Surface & Coatings Technology* **177-178** 409-414.

- [72] Kalin, M., et al. (2008) *“Review of boundary lubrication mechanisms of DLC coatings used in mechanical applications”*; *Meccanica* **43** 623-637.
- [73] Vogler, E.A. (1998) *“Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces.”* *Advanced in colloid and interface science* **74** 69-117.
- [74] Hang, R. and Qi, Y. (2010) *“A study of biotribological behaviour of DLC coatings and its influence to human serum albumin”*. *Diamond & related materials* **19** 62-66.
- [75] Carapeto, A.P., et al. (2010) *“Characterization of two DLC coatings for joint prosthesis: the role of albumin on the tribological behavior”* *Surface & Coatings Technology* **204** 3451-3458.
- [76] He, X.M. and Cartes, D.C. (1992) *“Atomic Structure and Chemistry of human serum albumin”* *Nature* **358** 209-215.
- [77] Fang, H.W., et al. (2009) *“Conformational and adsorptive characteristics of albumin affect interfacial protein boundary lubrication: From experimental to molecular dynamics simulation approaches”* *Colloids and surfaces B: Biointerfaces* **68** 171-177.
- [78] Fang, H.W., et al. (2007) *“Association of polyethylene friction and thermal unfolding of interfacial albumin molecules”* *Applied Surface Science* **253** 6896.
- [79] Mishina, H. and Kojima, M. (2008) *“Changes in human serum albumin on arthroplasty”* *Wear* **265** 655-663.
- [80] Kim, D.-H., et al (2002) *“Characterization of diamond-like carbon films deposited on commercially pure Ti and Ti-6Al-4V”* *Material Science Engineering C* **22** 9-14.
- [81] Tiainen, V.-M. (2001) *“Amorphous carbon as a bio-mechanical coating – mechanical properties and biological applications”* *Diamond & Related Materials* **10** 153-160.