

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICA**

SILVIO HENRIQUE GONSALVES

**ESTUDO DE PROPRIEDADES TRIBO-MECÂNICAS DE SUPERFÍCIES DE
TITÂNIO MODIFICADAS POR MÉTODOS FÍSICOS E QUÍMICOS**

**PONTA GROSSA
2014**

SILVIO HENRIQUE GONSALVES

**ESTUDO DE PROPRIEDADES TRIBO-MECÂNICAS DE SUPERFÍCIES DE
TITÂNIO MODIFICADAS POR MÉTODOS FÍSICOS E QUÍMICOS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-
Graduação em Ciências – Área de
concentração
Física – da Universidade Estadual de Ponta
Grossa como requisito parcial para obtenção
do
título de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Gelson Biscaia de
Souza

**PONTA GROSSA
2014**

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

G639 Gonsalves, Silvio Henrique
Estudo de propriedades tribo-mecânicas de superfícies de titânio modificadas por métodos físicos e químicos/ Silvio Henrique Gonsalves. Ponta Grossa, 2014. 125f.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Área de Concentração: Física), Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Orientador: Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza.

1.Titânio. 2.Biomateriais. 3.Nitretação por plasma. 4.Oxidação anódica. 5.Espectroscopia Raman. I.Souza, Gelson Biscaia de. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Ciências. III. T.

CDD: 535.846

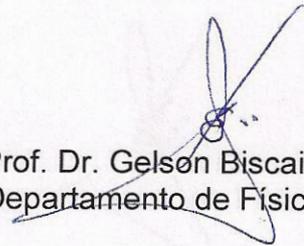
TERMO DE APROVAÇÃO

SÍLVIO HENRIQUE GONSALVES

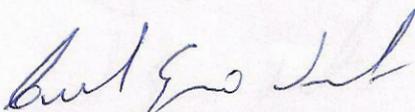
“ESTUDO DE ESTUDO DE PROPRIEDADES TRIBO-MECÂNICAS DE SUPERFÍCIES DE TITÂNIO MODIFICADAS POR MÉTODOS FÍSICOS E QUÍMICOS”.

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Ciências - Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

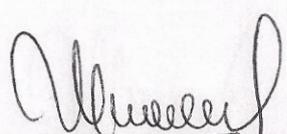
Orientador:



Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza
Departamento de Física - UEPG/PR.



Prof. Dr. Carlos Eugenio Foerster
Departamento de Física - UEPG/PR.



Profª Dra. Neide Kazue Kuromoto - UFPR
Departamento de Física - UEPG/PR.

Ponta Grossa, 03 de abril de 2014.

DEDICATÓRIA

*Para meus pais Paulo e
Maria, meu irmão Paulo
Henrique e aos meus
familiares.*

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Gelson Biscaia de Souza pela excelente orientação, paciência e conhecimentos transmitidos ao longo do trabalho;

Ao centro de microscopia da UFPR, pela utilização do MEV;

Aos acadêmicos e alunos de iniciação científica Bruno Alves da Silva, Henrique Lima Santos e Giovanne Steudel pelo auxílio no tratamento dos dados;

A UEPG pela utilização dos equipamentos do Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU);

Aos Técnicos Nilson Biagini Sabino e Simone Ferraz Sabino que realizaram as medidas de espectroscopia Raman, difração de raios X e espectroscopia de Infravermelho;

A Josecler da Conceição Kapp Lepiensi, secretária de Pós-Graduação em Ciências/Física, pela amizade e auxílios dados durante este trabalho;

Aos meus colegas e amigos Vagner dos Santos e Virgínia Moreira Justo pela amizade e apoio;

Ao CNPq (Processo n. 477973/2011-6) e Fundação Araucária (conv. FA-UEPG 363/2012) pelo apoio financeiro para a realização das atividades experimentais.

A CAPES pelo apoio financeiro;

Aos meus pais Paulo e Maria, meu irmão Paulo Henrique, à minha namorada Crislaine e todos os meus familiares e amigos pelo apoio e incentivo em todo o meu progresso;

Muito Obrigado!

“Don’t Panic!”

RESUMO

Os processos de modificação de superfície em Ti que visam induzir a osseointegração nesse material podem resultar em camadas ou filmes que não apresentam boa adesão (são mecanicamente instáveis), e/ou não atendem o requisito de apresentar módulo de elasticidade da ordem dos valores encontrados para os ossos. Neste trabalho amostras de titânio foram nitretadas e em seguida submetidas ao crescimento de filmes bioativos anódicos. A nitretação foi realizada em temperaturas de 600 °C e 400 °C, com tempos de tratamento entre 1 h e 3 h. As camadas de TiO₂ com presença de Ca e P foram produzidas por oxidação anódica em modo galvanoestático, utilizando-se densidade de corrente de 150 mA/cm². As amostras foram analisadas por difração de raios X (DRX), microscopia de força atômica (MFA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia micro-Raman, espectroscopia de infra-vermelho, espectroscopia de energia dispersiva (EDS), indentação instrumentada e ensaios de nanorisco. A análise por difração de raios X e espectroscopia de micro-Raman indicaram a presença de nitretos em todas as amostras, na estequiometria δ-TiN, e também de nitrogênio em solução sólida. Nas amostras tratadas à 600 °C também houve a presença de nitretos ε-Ti₂N. Para nitretação a 600 °C produziu mudanças significativas na dureza (5 para 15 GPa) e no módulo de elasticidade (170 para 200 GPa); a condição 400 °C – 3 h apresentou resistência ao risco duas vezes maior que o substrato de Ti, porém sem alterações no módulo de elasticidade. Na oxidação anódica, posterior à nitretação, observou-se a presença de óxidos de titânio (anatásio) em coexistência com os nitretos previamente depositados, além de quantidades menores de fosfato de cálcio. Observou-se que existe uma relação inversa entre a espessura das camadas e a eficiência do processo prévio de nitretação das superfícies. As camadas bioativas crescidas não apresentaram trincas durante os ensaios de nanoindentação, revelando-se mais resistentes. O módulo de elasticidade das camadas crescidas em quaisquer das superfícies nitretadas (75-90 GPa) é comparável aos valores dos ossos humanos (10-40 GPa), o que é favorável à biocompatibilidade mecânica das superfícies tratadas. A carga crítica para remoção da camada em ensaios de nanorisco se elevou de 135 mN (amostra apenas oxidada) para ~400 mN (nitretada 400 °C – 3 h e oxidada). Concluiu-se que a nitretação prévia forneceu uma melhor sustentação às camadas bioativas crescidas por oxidação anódica, melhorando a sua adesão ao substrato.

Palavras-chave: titânio, biomateriais, nitretação por plasma, oxidação anódica, propriedades mecânicas, espectroscopia Raman

ABSTRACT

Bioactive layers produced on titanium to induce osseointegration may not be mechanically stable and/or attend to the requirement for the bone-matching elastic modulus. The previous surface modification by ion nitriding can eventually improve adhesion and mechanical properties of such bioactive coatings. Titanium samples were DC plasma nitrided in low conditions of temperature (400 °C and 600 °C) and time (1 h and 3 h). Afterwards, Ca-P containing titania coatings were produced by anodic oxidation under the current density 150 mA/cm² in the galvanostatic mode. The surfaces were studied by grazing-incidence X-ray diffraction, micro-Raman spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy, atomic force microscopy, scanning electron microscopy, energy-dispersive spectroscopy, instrumented indentation and nanoscratch tests. Effects of roughness and substrate on mechanical properties were corrected by means of analytical methods. The treatments at 600 °C produced a stratified surface containing δ -TiN, ϵ -Ti₂N and N-solid solution Ti(N), whereas the 673 K samples presented Ti(N) and evidence of nitride precipitates at a very shallow depth, as suggested by micro-Raman (depth of analysis \leq 25 nm). The asperity degree and distribution increased with the treatment temperature and time. The most significant changes in the near surface hardness (5 to 15 GPa) and elastic modulus (170 to 200 GPa) profiles in respect to the pristine Ti were observed for 873 K treatments. However, the 673 K – 3 h sample presented scratch hardness twice as high as the substrate value, even if the ductile-like tribological response was preserved. Titania layers produced by anodic oxidation presented crystallographic phase anatase concomitantly with nitride compounds. The layers presented reduced brittleness under normal loading if grown on the previously nitrided surfaces, whereas elastic modulus profiles (75-90 GPa) were kept lower than bulk Ti and close to bone values (10-40 GPa). Because of the improved load bearing capacity, layers grown on Ti PN at 400°C-3h presented critical load in scratch tests three times higher (~400 mN) than the control one (135 mN). We conclude that Ti surfaces can be tailored by plasma nitriding to improve their load bearing capacity for deposition of bioactive layers.

Keywords: titanium, biomaterials, plasma nitriding, Raman spectroscopy, mechanical properties, anodic oxidation.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

α	Fase hexagonal compacta do titânio
γ	Penetração do feixe
δ	Nitreto de titânio (cfc);
ϵ	Nitreto de titânio Ti_2N (tetragonal)
θ	Ângulo de difração na DRX
λ	Comprimento de onda
χ	polarizabilidade
μ	Módulo de cisalhamento
A	Anatásio
Ca	Cálcio
CS	Rigidez de contato
DRX	Difração de raios X
E	Módulo de elasticidade
EDS	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva
E_r	Módulo de elasticidade reduzido
H	Dureza
H_2O	Água
J	Densidade de corrente na oxidação anódica
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
N	Nitrogênio
O	Oxigênio
OH	Radical hidroxila
P	Fósforo
pH	Medida de acidez e basicidade
R	Rutílio
R_a	Rugosidade média
R_q	Desvio padrão da rugosidade
SBF	Fluido corpóreo simulado (<i>Simulated Body Fluid</i>)
Ti	Titânio

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema estrutural das células unitárias das fases alfa e beta do Ti	26
Figura 2.2 - Esquemas das estruturas Tetragonal e Ortorrômbica em que se encontram os óxidos de Ti, anatásio, rutílio e broquita.	27
Figura 2.3 - Esquema de um equipamento para nitretação por plasma.	30
Figura 2.4 - Esquema de uma célula eletrolítica.	33
Figura 2.5 - Esquema de um filme cristalino de oxido formada sobre o titanio por meio de oxidação anódica. Sendo o fator adimensional 1,0 a espessura total da camada	34
Figura 2.6 - Filmes anódicos produzidos sobre titanio com eletrólitos de (a) Ácido fosfórico (b) Ácido sulfúrico.	36
Figura 3.1 - Esquema da distribuição das amostras sobre o cátodo para o processo de nitretação por plasma.	39
Figura 3.2 - Esquema de um equipamento de AFM.	43
Figura 3.3 - Configuração do sistema de XDR na configuração Seemann-Bohlin	44
Figura 4.1 - Imagens de microscopia de força atômica obtidos com o modo não-contato para a amostra não tratada e nitretadas. Note que as escalas verticais diferem de uma superfície para outra.	50
Figura 4.2 - Difrátogramas de raios X em ângulo rasante de 2° da amostra não tratada e daquelas nitretadas por plasma.	52
Figura 4.3 - Difrátogramas de raios X das amostras Nit43 e Nit63 analisadas com ângulo incidente fixo variando de 1° a 5°. O asterísco (*) indica as posições de Ti com N em solução sólida. $\epsilon = \epsilon\text{-Ti}_2\text{N}$.	54

Figura 4.4 - Espectro Raman das amostras nitretadas. As linhas verticais indicam as posições para espalhamento de δ -TiN: TA/LA=transversal e longitudinal acústico (rede de titânio cfc); TO/LO= transversal e longitudinal ótico (rede de nitrogênio cfc); 2TA= espalhamento de segunda ordem.	60
Figura 4.5 - Perfis de dureza da amostra não tratada e das nitretadas por plasma.	62
Figura 4.6 - Perfis do módulo de elasticidade das amostras nitretadas e não tratada.	63
Figura 4.7 - Perfis de da penetração da ponta em testes de risco realizados com carga crescente de 0 a 400 mN, para a amostra não tratada de Ti e nitretadas. Micrografia eletrônica obtida com elétrons secundários na região central do teste (correspondente a 200 mN) As linhas brancas nas micrografias indicam perfis transversais do sulco.	66
Figura 4.8 - Micrografias obtidas por MEV de regiões representativas da superfície de amostras oxidadas com e sem nitreção prévia.	69
Figura 4.9 - Imagens obtidas por MEV de seções transversais das amostras OA150 e OANit41 OANit61 sinalizando as camadas anódicas crescidas e o substrato.	70
Figura 4.10 - Espectro de EDS para as superfícies nitretadas e posteriormente oxidadas com densidade de corrente 150 mA/cm ² .	72
Figura 4.11 - Difrátogramas de raios-X com ângulo rasante de 3° para a amostra apenas oxidada e das amostras nitretadas durante 3 h e posteriormente oxidadas com densidade de corrente 150 mA/cm ² . As linhas verticais indicam posições de picos de acordo com difratometria de pó. A condição de nitrogênio em solução sólida, Ti(N), manifesta-se como deslocamentos dos picos α -Ti para ângulos menores. $\varepsilon = \varepsilon$ -Ti ₂ N; A = TiO ₂ anatásio.	74

Figura 4.12 - Espectros Raman para a amostra apenas oxidada e das amostras nitretadas e posteriormente oxidadas com densidade de corrente 150 mA/cm ² . As linhas verticais indicam espalhamentos da fase TiO ₂ anatásio. Na amostra de referência, sem tratamentos, não se observou picos na região analisada.	75
Figura 4.13 - Espectros de infra-vermelho com transformada de Fourier (FTIR) para a amostra apenas oxidada e das amostras nitretadas durante 3 h e posteriormente oxidadas com densidade de corrente 150 mA/cm ² .	76
Figura 4.14 - Imagens de MEV das indentações realizadas nas amostras somente oxidada e submetidas a nitretação previamente.	78
Figura 4.15 - Perfis de dureza das amostras oxidadas (a) com a influência do substrato; (b) corrigida pelo método de BHATTACHARYA- NIX, correspondendo aos perfis efetivos das camadas anódicas.	80
Figura 4.16 - Perfis de módulo de elasticidade das amostras oxidadas (a) com a influência do substrato; (b) corrigida pelo método de XU-PHARR, correspondendo aos perfis efetivos das camadas anódicas.	82
Figura 4.17 - Perfis de penetração em testes de risco, realizados com carga crescente até 400 mN, para a amostra apenas oxidada e das amostras nitretadas durante 3 h e posteriormente oxidadas com densidade de corrente 150 mA/cm ² .	83
Figura 4.18 - Espectros de EDS obtidos nas regiões A, B e C dos riscos e imagens obtidas por MEV das amostras OA150, OANit43 e OANit63 nas regiões B e C para cada amostra.	85
Figura A.1 - Exemplo de um espectro raman indicando as regiões de espalhamento stokes, anti-stokes e Rayleigh.	103

Figura A.2 - Esquema do espalhamento Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes respectivamente.	104
Figura A.3 - Exemplo de um espectro obtido por espectroscopia de infravermelho de álcool etílico.	106
Figura A.4 - Exemplo dos modos vibracionais de uma molécula.	108
Figura A.5 - Diagrama de energia e transições de um oscilador harmônico.	110
Figura A.6 - Gráfico demonstrativo de Tensão x Deformação indicando o limite de resistência à tração (TS).	115
Figura A.7 - Esquema do deslocamento da ponta durante o carregamento e descarregamento da carga de um nanoindentador.	116
Figura A.8 - Curva de um ciclo de carregamento e descarregamento de uma indentação.	117
Figura A.9 - Diferentes casos do contato entre a ponta Berckovich e a superfície rugosa.	119
Figura A.10 - Curva de Rigidez de Contato x Profundidade de Penetração mostrando os pontos iniciais definidos pelo indentador e pelo método de análise da rigidez de contato.	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Classificação dos biomateriais baseados nas interações com o tecido circundante.	22
Tabela 2.2 - Concentração de íons em fluido simulado corpóreo e plasma sanguíneo humano.	25
Tabela 2.3 - Comparação do módulo de elasticidade de ligas de titânio e osso humano	26
Tabela 3.1 - Nomenclatura das amostras e parâmetros utilizados para o tratamento de nitretação por plasma	40
Tabela 3.2 - Lista da nomenclatura utilizada para as amostras submetidas a oxidação anódica.	41
Tabela 3.3 - Parâmetros utilizados para a obtenção dos espectros Raman das amostras, oxidadas, nitretadas e oxidadas e nitretadas.	45
Tabela 4.1 - Rugosidade média quadrática das amostras nitretadas e da amostra não tratada, obtida através de MFA.	49
Tabela 4.2 - Determinação das durezas obtidas por indentação instrumentada para as amostras nitretadas e não tratadas.	62
Tabela 4.3 - Determinação do módulo de elasticidade obtido por indentação instrumentada das amostras nitretadas e não tratada a profundidade de 100 nm.	64
Tabela 4.4 - Valores obtidos para a dureza ao risco das amostras nitretadas e não tratada.	67
Tabela 4.5 - Tamanho médio dos poros das amostras estudadas.	68

Tabela 4.6 - Espessuras dos filmes crescidos por oxidação anódica nas superfícies de Ti e Ti nitretado.	71
Tabela 4.7 - Valores das razões Ca/P, determinadas por EDS, das amostras submetidas ao tratamento de oxidação anódica.	72
Tabela 4.8 - Valores obtidos para a dureza e módulo de elasticidade para as amostras oxidadas e oxidadas + nitretadas, para a superfície (com a influência do substrato) e para a camada (excluindo-se a influência do substrato). No primeiro caso, os valores foram interpolados dos perfis de dureza e módulo de elasticidade na profundidade de <i>400nm</i> . Por sua vez, os valores efetivos do módulo de elasticidade calculados para as camadas correspondem à média aritmética dos respectivos perfis.	81

SUMÁRIO

RESUMO	6
ABSTRACT	7
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações	8
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	13
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	17
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 Biomateriais, Bioatividade e Biocompatibilidade	21
2.2 Titânio	25
2.3 Modificações de Superfícies em Biomateriais	28
2.3.1 Nitretação.	28
2.3.2 Oxidação Anódica	32
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1 Preparação das Amostras	38
3.2 Nitretação por Plasma	39
3.3 Oxidação Anódica	40
3.4 Caracterização Química e Estrutural das Amostras	42
3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	42
3.4.2 Microscopia de Força Atômica – MFA	42
3.4.3 Difração de Raios X – DRX	43
3.4.4 Espectroscopias Micro-Raman e de Infravermelho	44

3.5 Propriedades Mecânicas	45
3.6 Nanorrisco	47
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
4.1 Nitretação por Plasma	48
4.1.1 Morfologia	48
4.1.2 Caracterização Microestrutural	51
4.1.3 Caracterização Química - Espectroscopia Raman	56
4.1.4 Propriedades Mecânicas e Tribológicas	61
4.2 Oxidação Anódica	67
4.2.1 Morfologia e Composição Química	67
4.2.2 Caracterização Microestrutural	73
4.2.3 Caracterização Química	74
4.2.4 Propriedades Mecânicas e Tribológicas	77
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	86
CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	87
CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90
APÊNDICE A – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	99
ANEXO I – TRABALHOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS	124

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

No mundo todo, entre 1940 e 1975, foram utilizados em torno de 100 milhões de implantes metálicos. No mercado de implantes, os Estados Unidos encabeçam o “*ranking*” de rendimento, com cerca de 63 bilhões de dólares anuais, seguido pela união europeia, 40 bilhões enquanto o Brasil ocupa a sétima posição com 3 bilhões de dólares anuais (AZEVEDO; HIPPERT, 2002). Nos Estados Unidos são registradas cerca de 250 mil fraturas de colo de fêmur, 700 mil fraturas de vértebras e 280 mil fraturas de quadril (HOLLINGER et al., 2000).

Segundo HOLLINGER et al. (2000), ao longo da vida, as mulheres perdem acima de 50% de resistência dos ossos trabeculares (esponjosos), enquanto que para os homens essa perda é em torno de 25% em sinal do seu envelhecimento. Das idades de 20 à 60 anos, há uma redução nos ossos corticais de 25% para os homens e 35% para as mulheres, esse fato pode refletir em uma queda na perda de 80 a 90% da resistência óssea. Essa perda considerável na capacidade óssea ao longo da vida resulta em um aumento na vulnerabilidade à fraturas, gerando assim à necessidade de novos métodos para aprimorar o tratamento destas. Segundo dados das Nações Unidas, a população mundial está envelhecendo, o que, no Brasil, corresponde a uma taxa de 8% da população com mais de 65 anos de idade (UNITED NATIONS, 2013).

O homem, em sua história, tem se dedicado às pesquisas médicas para a substituição, total ou parcial, de tecidos vivos desde os primórdios dos avanços medicinais. Porém, os avanços na busca de novos materiais para implantes avançou significativamente apenas nos últimos 30 anos, assim como a utilização do titânio como biomaterial na confecção de próteses ósseas e ortopédicas (SOARES et. al., 2007). O interesse pelas aplicações titânio para próteses médicas se iniciou no período pós Segunda Guerra Mundial, a partir de pesquisas destinadas a atender aos requisitos rigorosos dos setores militares e aeroespacial (LIU, 2004). O grande interesse em se utilizar o titânio e suas ligas para a confecção de próteses provém de sua biocompatibilidade, módulo de elasticidade reduzido e elevada resistência à

corrosão, quando comparado a ligas de aço inoxidável convencionais (GEETHA, 2009; LIU; CHU; DING, 2004; NIINOMI, 2008).

O conceito de osseointegração atualmente bem aceito foi proposto por Branemarrck em 1977 (SUL et al., 2002), correspondendo ao contato direto entre o osso e o implante sem o surgimento de tecido fibroso entre eles. Apenas em torno de 1980 houve interesse nesses estudos para o desenvolvimento de sistemas osseointegrados como implantes, sendo observados implantes de Ti com durabilidade de até 10 anos (SUL et al., 2002).

O titânio tem características bioinertes. Sua biocompatibilidade se deve a camada de óxidos fina que se forma em sua superfície, evitando assim que íons do metal sejam liberados no organismo vivo pela corrosão do metal. Outro fator que corrobora à biocompatibilidade do Ti é a rápida regeneração dessa camada óxida (passivação), que é da ordem de milisegundos, permitindo assim que o tecido vivo não entre em contato com o substrato (GEETHA, et al., 2009; NIINOMI, 2008). Em contrapartida, o titânio não é bioativo, necessitando assim de tratamentos superficiais para promover a sua bioatividade. Dentre esses tratamentos, podemos citar o tratamento alcalino, tratamento térmico e o crescimento de filmes anódicos de titânio, e ainda a deposição de filmes de hidroxiapatita (de SOUZA et al., 2011; de Lima, 2012). No processo de oxidação anódica, observou-se o crescimento de filmes ricos em Ca e P, elementos necessários para promover a osseoindução. De SOUZA (2010) cresceu filmes anódicos em Ti-cp contendo Ca e P que apresentaram elevada bioatividade em ensaios *in vitro*. No entanto, a análise das propriedades mecânicas revelou a fragilidade das camadas crescidas anodicamente, as quais são suscetíveis à fratura e a quebra destas sob carregamentos até 400 mN. Em tentativa de melhorar as propriedades mecânicas das camadas bioativas, afim de melhorar a osseointegração, de LIMA (2012) realizou tratamento térmico nas camadas bioativas crescidas por oxidação anódica. Como resultado, foram obtidos filmes com maior resistência e melhor bioatividade, porém, o módulo de elasticidade aumentou consideravelmente, se tornando incompatível com os requisitos desejados para uma boa osseointegração.

A nitretação iônica por meio da imersão da prótese em plasmas de baixa ou alta energia (respectivamente nitretação por plasma e implantação iônica por

imersão em plasma) são processos bem conhecidos para se elevar a resistência tribo-mecânica de peças de Ti submetidas a condições extremas de desgaste. Análises feitas por de SOUZA et. al. (2010) e UEDA et. al. (2003) mostram que tais processos tornam a superfície do titânio mais resistente, porém há um aumento significativo no módulo de elasticidade, o que diverge do almejado para a sua utilização em implantes ósseos e dentários. Ainda visando sua utilização em biomateriais, tais superfícies modificadas não apresentaram bioatividade *in vitro* por imersão em fluido corpóreo simulado (de SOUZA et al., 2010), no entanto FERRAZ e colaboradores (2013) reportaram um ligeiro favorecimento à diferenciação de osteoblastos nessas superfícies. Há, porém, outro fator relacionado à nitretação do Ti que pode ser favorável à sua biocompatibilidade mecânica, se associado a outros tratamentos. Relata-se que superfícies nitretadas elevam a resistência tribológica de filmes depositados sobre elas, em razão de que o substrato mais rígido e mais duro deforma-se menos sob carregamentos normais e tangenciais (FU et. al., 2000; DEARNLEY, 1999).

O presente trabalho visa dar continuidade às pesquisas iniciadas por de SOUZA et al. (2011) com o crescimento de filmes bioativos por oxidação anódica sobre a superfície de Ti. Neste trabalho, verificou-se que os filmes obtidos eram frágeis sob carga normal ou riscamento. Com o intuito de minimizar essa fragilidade, combinou-se o tratamento superficial do titânio com nitretação por imersão em plasma, com o fim de obter um substrato mais duro e assim promover uma melhor sustentação ao filme crescido com oxidação anódica. O objetivo geral desse trabalho é:

- Analisar os efeitos causados nas camadas de óxidos crescidas sobre a superfície de titânio previamente nitretado, bem como as mudanças nas propriedades morfológicas, mecânicas, químicas e estruturais, visando sua aplicação como biomaterial em próteses dentárias e ortopédicas

Especificamente, os objetivos são:

- Analisar a morfologia das amostras nitretadas em diferentes condições, com variação de temperatura e tempo de tratamento, como também as propriedades mecânicas das amostras e as mudanças químicas e estruturais obtidas.
- Avaliar as mudanças superficiais obtidas pelo método de oxidação anódica em modo galvanoestático em eletrólitos contendo íons de Ca e P. Analisar as características mecânicas, químicas, morfológicas e estruturais das camadas crescidas.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo tem como foco abordar o tema biomateriais, em especial o titânio e suas propriedades de bioatividade e biocompatibilidade. As propriedades de dureza e módulo de elasticidade e a técnica de indentação instrumentada também serão abordadas, assim como os processos de mudança de superfície utilizados no presente trabalho: oxidação anódica e nitretação. As técnicas de espectroscopia Raman e de infra-vermelho também receberão atenção especial, dada a sua importância para a caracterização das superfícies modificadas.

2.1 Biomateriais, Bioatividade e Biocompatibilidade

Biomateriais são utilizados como base para a confecção de implantes, por exemplo, placas, válvulas artificiais do coração, “stents” em vasos sanguíneos, próteses em ombros, joelhos, quadris, cotovelos, orelhas e estruturas ortodontais, para substituir a estrutura biológica doente ou perdida, afim de restaurar a sua função ou forma (GEETHA et al., 2009).

A boa aceitação desses materiais de forma prática, especialmente aqueles que estarão sob constante tensão mecânica, está condicionada à sua biocompatibilidade, relacionada às propriedades tais como elevada dureza e baixo módulo de elasticidade, resistência ao desgaste e baixa toxicidade (GEETHA et al., 2009). O estudo dessas características é de grande importância, pois elas são determinantes para garantir a compatibilidade e integração na interface tecido-implante de modo rápido e com efetividade de longo prazo (EI-WASSEFY et al., 2012).

Metais, cerâmicas, polímeros e compósitos podem ser biomateriais, os quais são classificados conforme a sua resposta biológica em relação ao tecido do organismo receptor como: bioinertes, biotolerantes, bioativos e bioreabsorvíveis (GEETHA et al., 2009). Materiais biotolerantes não estimulam resposta significativa do organismo receptor o que dificulta a sua rejeição pelo tecido (RIGO et al., 1999). Por outro lado, a resposta do organismo ao material bioinerte é a encapsulação do

mesmo por um tecido fibroso, que dificulta e/ou impede a fixação da prótese ao osso (RIGO et al., 1999; GEETHA et al., 2009). Os materiais bioativos tem a capacidade de induzir uma resposta do organismo que é capaz de iniciar a formação de um tecido novo, sem o encapsulamento da prótese pela camada fibrosa. Tal resposta, se deve às condições presentes na superfície do implante o que facilita a troca de íons entre este e o tecido vivo (RIGO et al., 1999). Para materiais biorreabsorvíveis, o implante é degradado pelo organismo e sendo reabsorvido durante o processo de crescimento do novo tecido (GEETHA et al., 2009).

A tabela 2.1 apresenta um esquema da classificação dos biomateriais e cita alguns exemplos de materiais e ligas comumente utilizados, além das possíveis respostas induzidas pelo organismo e suas consequências:

Tabela 2.1 - Classificação dos biomateriais baseados nas interações com o tecido circundante.

Biomaterial	Resposta	Exemplos	Efeito
Bioinerte	Formação de uma fina camada de tecido fibroso encapsulando a prótese impedindo a aderência do implante	Cerâmicas de alumina (Al_2O_3) de alta densidade, ligas de metais inoxidáveis, óxido de zircônio, carbono, nitretos, titânio e suas ligas	Rejeição do implante, o que pode levar a falha da implantação;
Biotolerante	Formação de uma fina camada de tecido fibroso encapsulando a prótese impedindo a aderência do implante	Ouro, ligas de Co-Cr, aço inoxidável, zircônio, nióbio, tântalo e polimetacrilato.	Rejeição do implante, o que pode levar a falha da implantação;
Bioativo	Formação de tecido ósseo em torno do implante permitindo uma melhor aderência entre o tecido e a superfície do implante	Biovidro, fosfato de cálcio sintético, incluindo a hidroxiapatita, carbono vítreo, brushita	Aceitação do implante conduzindo ao sucesso da implantação
Bio-reabsorvível	Degradação pelo organismo e reabsorção durante o processo de crescimento do novo tecido	Polímeros de ácido polilático e poliglicólico e enxertos ósseos, compostos de todos os tecidos extraídos	Aceitação do implante conduzindo ao sucesso da implantação

Fonte: adaptado de GEETHA et al, 2009.

Na tabela 2.1, é importante ressaltar que outros fatores também podem influenciar a biocompatibilidade do material, e que corroboram à resposta biológica. As propriedades mecânicas são igualmente importantes para a funcionalidade e durabilidade do implante, o que impede, por exemplo, o emprego de biovidros ou bioossilicatos na fabricação de próteses ósseas de fêmur e joelho. Esta questão será abordada em detalhes adiante. De acordo com Geetha e colaboradores (2009), os maiores problemas causadores da rejeição do implante pelo organismo receptor, que estão relacionados à biocompatibilidade são: a trombose, envolvendo a coagulação sanguínea e o acúmulo e adesão de plaquetas na superfície do implante e também a formação do tecido fibroso.

Como mencionado, a compatibilidade mecânica entre osso-implante é um ponto que merece grande atenção quando se trata de próteses em tecidos ósseos. O osso precisa estar sob tensões mecânicas frequentes para garantir uma melhor recuperação evitando-se assim a reabsorção óssea. A diferença do módulo de elasticidade entre o osso-implante não pode ser elevada, pois essa discrepância dificulta a transmissão de cargas mecânicas entre osso-implante, fenômeno denominado, em inglês, por “stress shielding”, cuja tradução é algo como “blindagem de tensões”. Tal contenção de estímulos mecânicos pode levar à atrofia óssea ou até mesmo ao desprendimento da prótese (NIINOMI et al, 2004; LIU et al, 2004). O titânio e suas ligas tem módulo de elasticidade relativamente baixo, quando comparado à outros metais e ligas (~100 GPa), mas ainda apresenta grande diferença com os valores médios para os ossos humanos (de ~20 GPa a ~40 GPa) (NIINOMI et al, 2004). O módulo de elasticidade do material pode ser aproximado aos valores do osso em ligas de titânio especialmente projetadas ou por meio de processos físicos e/ou químicos que alteram as propriedades de superfície. Em ligas de titânio, como a Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr o módulo de elasticidade pode apresentar valores em torno de 60 GPa (NIINOMI, 2003). Em processos químicos, como oxidação anódica, já se observaram valores para o módulo de elasticidade próximos de 40 GPa. (de SOUZA, 2010).

A capacidade de osseointegração do implante, ou seja, a sua fixação no tecido ósseo de forma eficiente e direta dispensa a necessidade do uso de outros artifícios médicos para a ancoragem da prótese, como a cimentação cirúrgica,

diminuindo assim as chances de rejeição. A osseointegração está relacionada à correlação de diversas propriedades de superfície do implante, como as condições químicas, energia de superfície e topografia superficial (LIU; CHU; DING, 2004).

A osseointegração, segundo estudos realizados, tem como pré-requisito a nucleação de apatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) em sua superfície. A apatita é nucleada na superfície do implante devido a sua baixa energia de ativação desta em fluido corpóreo e na existência de condições físicas e químicas adequadas na superfície do material. (YANG et al., 2004; EL WASSEFY et al., 2012; KOKUBO; TAKADAMA, 2006). A apatita é formada consumindo os íons de cálcio Ca^{+2} e grupos de fosfatos presentes no sangue que se ligam às hidroxilas que são encontradas na superfície do implante, na forma de Ti-OH no caso de implantes de titânio, por exemplo, ou se utilizando das hidroxilas de NaOH presentes no plasma sanguíneo (KOKUBO, 2006). A camada de apatita formada sobre a superfície artificial do implante ativa as proteínas que instigam as células de osteoblastos a começarem a cascata de eventos que resultam na formação do osso (EL WASSEFY, 2006).

Alguns autores afirmam que grupos Ti-OH na superfície de próteses de titânio anodizados são de grande importância para a nucleação de apatita, formada a partir da interação eletrostática dos íons de OH^- com íons de Ca^{+2} e depositados na superfície do implante, deixando-a positivamente carregada. A carga positiva da superfície do material atrai os íons de fosfatos (PO_4^{2-}) assim nucleando a apatita (UCHIDA et al., 2002). Outros autores ressaltam o papel da morfologia de superfície nas respostas celulares precursoras da osseointegração (FERRAZ et. al.,2013).

Para possibilitar testes rápidos de bioatividade *in vitro*, Kokubo desenvolveu uma solução simuladora do fluido corpóreo, SBF (*Simulated Body Fluid*) contendo os íons presentes no plasma sanguíneo. Esta solução apresenta aproximadamente a mesma natureza mineral do sangue, tendo com principal diferença, a concentração de bicarbonatos HCO^{-3} (KOKUBO, 2006). A tabela 2.2 apresenta a concentração dos íons presentes em SBF e no plasma sanguíneo. De acordo com KOKUBO; TAKADAMA (2006), um material que apresente condições para a nucleação da hidroxiapatita em SBF também terá condições para sua nucleação no organismo vivo, apresentando, desta forma, condições favoráveis à osseointegração do implante.

Tabela 2.2 - Concentração de íons em fluido simulado corpóreo e plasma sanguíneo humano.

Íons	Concentração (10^{-3} mol/L)								pH
	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²	Cl ⁻	HCO ⁻³	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	
Plasma sanguíneo	142,0	5	1,5	2,5	103	27	1,0	0,5	7,3
SBF	142,0	5	1,5	2,5	103	4,2	1,0	0,5	7,4

Fonte: adaptado de KOKUBO; TAKADAMA, 2006.

2.2 Titânio

Titânio é um metal com uma alta resistência, à corrosão na presença de fluidos corpóreos. O metal apresenta, densidade relativamente baixa e módulo de elasticidade em torno de 100 GPa. A biocompatibilidade do Ti é devida à sua bioinerteza, que permite a tecidos vivos crescer muito próximo à sua superfície. No entanto, se houver movimentos relativos, o Ti possui uma baixa resistência ao cisalhamento, resultando no desgaste na prótese, o que pode levar ao afrouxamento ou até mesmo à soltura da mesma (LIU et al, 2004; GEETHA et al, 2009).

Como mencionado anteriormente, o módulo de elasticidade é fator importante para se garantir a biocompatibilidade mecânica do implante ortopédico com o osso. A tabela 2.3 apresenta valores médios de valores de módulo de elasticidade do titânio com algumas das suas ligas mais utilizadas em bioimplantes. Observa-se que a liga NiTi apresenta um módulo de elasticidade mais próximo ao do osso humano, sendo que as demais têm valores até 4 vezes maiores do que o desejado.

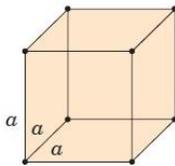
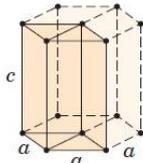
Tabela 2.3 - Comparação do módulo de elasticidade de ligas de titânio e osso humano

Material	Módulo de elasticidade (GPa)
CP Ti	100
NiTi	48
Ti-6Al-4V	112
Ti-13Nb-13Zr	77
Ti-29Nb-13Ta-4Mo	74
Ti-29Nb-13Ta-7.1Zr	55
Osso (média)	30

Fonte: adaptado de GEETHA, 2009.

Existem duas formas cristalográficas para o titânio puro. Em baixas temperaturas (temperatura ambiente), o titânio tem forma hexagonal com elevado fator de empacotamento (hcp), chamada de fase alfa (α -Ti). Para altas temperaturas, acima de 886°C em média, o titânio assume forma cúbica de corpo centrado (bcc), conhecida como fase beta (β -Ti). (NIINOMI, 2008). A figura 2.1 mostra um esquema das células unitárias das fases alfa e beta do Titânio. Adicionando-se elementos de liga, a temperatura de transição de fases se altera, e ambas podem coexistir no mesmo material, como na liga Ti-6Al-4V.

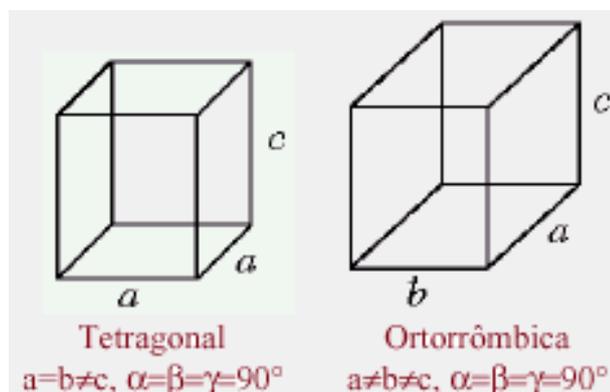
Figura 2.1 - Esquema estrutural das células unitárias das fases alfa e beta do Ti

Estrutura	Eixos	Ângulos interaxiais	Geometria da célula unitária
Cúbica Fase beta	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Hexagonal Fase alfa	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	

Fonte: adaptado de CALLISTER, 2001.

A biocompatibilidade do titânio está fortemente relacionada as propriedades da camada de óxidos formadas em sua superfície, como a morfologia, estrutura e composição. Os óxidos de TiO_2 podem ser encontrados em 3 fases alotrópicas naturais: anatásio, rutilo e broquita com estruturas tetragonal, tetragonal e ortorrômbica respectivamente (NIINOMI, 2008). A figura 2.2 exemplifica as estruturas características dos óxidos de Ti.

Figura 2.2 - Esquemas das estruturas Tetragonal e Ortorrômbica em que se encontram os óxidos de Ti, anatásio, rutilo e broquita.



Fonte: Adaptado de <http://www.metalurgicaunimetal.com.br>

O rutilo é a única fase estável dentre os óxidos de titânio (TANG, 2003). As fases de anatásio e broquita são metaestáveis independente da temperatura. Estudos apontam a transformação de fase de anatásio para rutilo quando a estrutura é submetida a temperaturas de ordem de 600° , com estudos mostrando que essa faixa de temperatura, para haver a transformação de fase, pode variar de $400^\circ C$ até $1200^\circ C$. Essa transformação de fase depende de diversos parâmetros, tais como o tamanho e a forma das partículas, a atmosfera, o volume da amostra, taxa de aquecimento, o tempo de imersão e as impurezas, tanto da amostra quanto do container. A transformação não é instantânea, acontece gradualmente com caráter reconstrutivo, com a quebra e a formação de bandas (HANAOR, et al., 2011). As fases de anatásio e rutilo são caracterizadas por octaedros formados com oxigênios posicionados nos vértices e o titânio no centro com estequiometria TiO_6 (SAVIO et al., 2012). As características de dióxidos de titânio são abordadas de forma mais detalhada por DIEBOLD (2003).

A capacidade do titânio de formar uma camada de óxidos superficiais naturalmente é o que lhe garante uma alta resistência à corrosão na presença de fluidos fisiológicos. Uma fina camada de óxidos amorfos e não estequiométricos é formada sob a superfície em escala nanométrica, o tempo de formação dessa camada é de cerca 49 milissegundos (MÄNDL; RAUSCHENBACH, 2002). É essa camada que fará a interface osso-implante e resultará no caráter inerte do Ti em relação ao sistema biológico, agindo como um escudo, evitando que íons metálicos sejam liberados no organismo (LIU; CHU; DING, 2004; LIU; CHU; DING, 2010). A não liberação de íons metálicos no ambiente biológico previne a intoxicação pelo metal, diminuindo-se os riscos de inflamação e necrose do tecido (GEETHA et al., 2009). Tal característica faz do Ti um material bioinerte, e portanto biocompatível, de acordo com a classificação apresentada na Tabela 2.1.

2.3 Modificações de Superfícies em Biomateriais

Neste tópico serão apresentados os tratamentos físicos e químicos utilizados para tratamento de superfície de materiais, em especial do titânio: a nitretação por plasma e a oxidação anódica. Os tratamentos têm, como objetivo melhorar propriedades como dureza, e módulo de elasticidade e alterar características químicas e morfológicas, visando à biocompatibilidade e bioatividade do material.

2.3.1 Nitretação

A nitretação iônica é um processo físico utilizado para efetuar mudanças superficiais em materiais pela deposição e/ou implantação de íons, criando-se um filme ou região modificada contendo precipitados em sua superfície. Essas mudanças podem ocorrer de modo a alterar a dureza superficial, o módulo de elasticidade, a rugosidade e topografia de superfície e a molhabilidade como também a composição e a estrutura superficial (de SOUZA, 2010; ALVES, 2006).

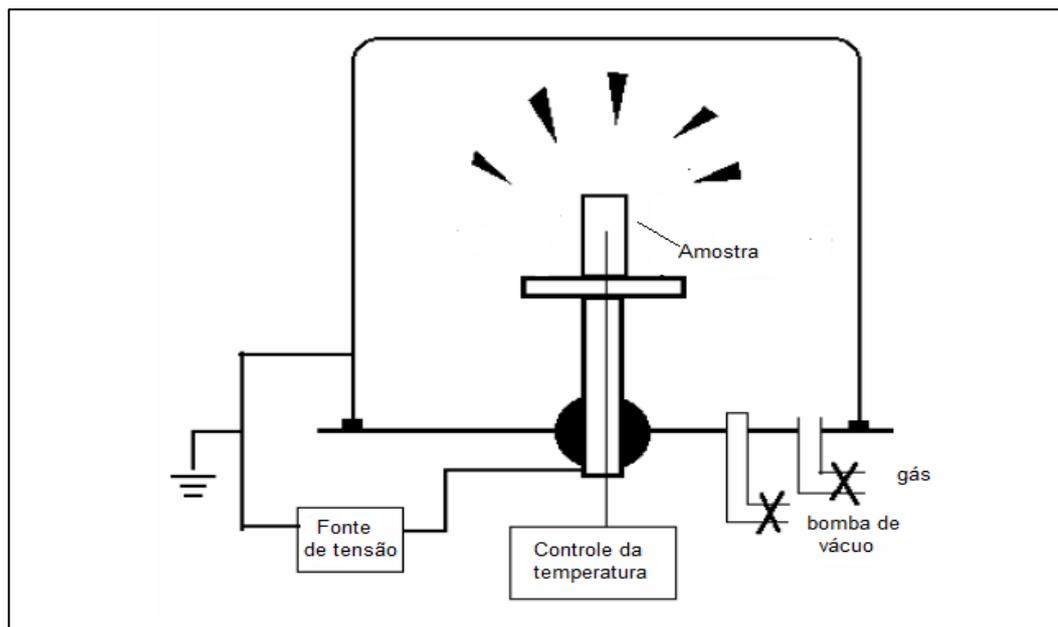
O plasma é basicamente é um gás altamente ionizado, ou seja, que contém espécies neutras e eletricamente carregadas como elétrons, íons positivos, íons negativos, átomos e moléculas (de SOUZA, 2010; ALVES, 2006). O grau de

ionização é como chamamos a fração de espécies inicialmente neutras que foram ionizadas no processo. Quando temos um grau de ionização menor do que a unidade (<1), ou seja, um plasma fracamente ionizado, ou plasma frio. É este tipo de plasma utilizado no processo de nitretação por plasma (ALVES, 2006).

De acordo com ALVES (2006), o processo de nitretação por plasma foi patenteado por J.J.Egan em 1931 nos Estados Unidos e por Berghaus em 1932 na Suíça. Nessa época seu uso não teve grande aceitação, mesmo seus resultados sendo de interesse industrial e tecnológico, os problemas com o alto custo do método e as restrições técnicas do equipamento dificultaram a popularização desse processo. Dois dos grandes problemas enfrentados era o controle da abertura dos arcos, que resultavam na queda brusca da tensão e no conseqüente desligamento do plasma impossibilitando o uso da técnica, como também o alto aquecimento que o plasma acarretava nas peças submetidas ao processo, causando deformações da mesma. Como alternativa para a solução destes problemas, foi proposto o uso de fontes de altas tensões (kV) pulsantes, permitindo manter constante os demais parâmetros tendo melhor controle do processo, e alterando a temperatura de tratamento apenas alternando o intervalo entre os pulsos (ALVES, 2006).

A figura 2.3 mostra um esquema de um equipamento de nitretação por plasma semelhante àquele utilizado no presente trabalho. O sistema consiste em uma câmara de ionização (reator) ligada uma fonte de tensão DC, uma bomba de vácuo, uma válvula para entrada do gás e um termopar ligado a mesa de ionização para controle da temperatura.

Figura 2.3 - Esquema de um equipamento para nitretação por plasma.



Fonte: Adaptado de ALVES, 2006.

O plasma é iniciado pela diferença de potencial aplicada entre a cúpula e a mesa-amostra. A diferença de potencial cria um forte campo elétrico dentro do gás, fazendo com que elétrons e íons positivos se movam em direções contrárias. Esse movimento de cargas acontece na tentativa de neutralizar o campo elétrico aplicado e, durante esse processo, ocorre a colisão de elétrons e íons com as moléculas do gás podendo resultar na ionização, excitação ou colisões elásticas. Para o gás de nitrogênio/hidrogênio, os processos durante essas colisões e associações podem ser os seguintes: ionização, excitação, relaxação ou emissão, dissociação e recombinação. A nitretação por plasma, por utilizar baixas temperaturas consegue contornar o problema de distorção das amostras no processo, além disso, a possibilidade de controle dos parâmetros como densidade de corrente, tensão, pressão e temperatura possibilitam a formação de filmes de espessuras específicas. Pode-se reverter o processo de nitretação fazendo o tratamento utilizando fluxo de gás de hidrogênio contínuo. O hidrogênio tende a formar amônia com os nitretos superficiais da peça, retirando assim o nitrogênio depositado durante o processo (ALVES, 2006; de SOUZA et al., 2005).

Em estudos feitos por BRADING e colaboradores (1992), observou-se a formação de uma camada de nitretos de titânio com espessura de 4 a 5 μm , constituída de uma fina camada de TiN e, em maiores profundidades, a fase Ti_2N . A presença de nitretos TiN aumenta com a temperatura de tratamento e a espessura do filme é maior para baixas pressões, do mesmo modo que a espessura da camada formada pela estequiometria Ti_2N aumenta com a temperatura, mas mostra relações diretas com a pressão de tratamento.

Com tratamentos de nitretação de Ti pelo método de Implantação Iônica por Imersão em Plasma (PI3, na sigla em inglês) realizados por FOUQUET et al. (2004), confirmou-se também a dependência da formação de nitretos TiN com a temperatura. Em temperaturas acima de 800 °C ocorre difusão do nitrogênio em até 30 μm de profundidade. Para essa temperatura, a fase $\epsilon\text{-Ti}_2\text{N}$ é encontrada em até 2 μm de profundidade, e para temperaturas abaixo de 800 °C, a fase não é encontrada. De acordo com FOUQUET e colaboradores (2004), a formação de nitretos do tipo TiN na superfície atua como uma camada de blindagem, que dificulta a difusão do nitrogênio no titânio gradativamente conforme a camada é formada.

Em trabalhos feitos por nitretação com descarga de cátodo oco (ALVES et al., 2005), conseguiu-se bombardear a amostra com um maior número de íons, mudando a sua topografia, rugosidade, propriedades mecânicas, molhabilidade e formações de novas fases. Com esse método foi possível observar a presença da fase Ti_2N em amostras tratadas a 500 °C. Os resultados obtidos para a difusão e formação de nitretos em temperaturas de 450 °C e 500 °C foram melhores do que os utilizados em implantações em superfícies planas a 700 °C, devido ao aumento de íons bombardeados sobre a superfície. Utilizando essa metodologia, a molhabilidade das amostras aumentou, devido ao aumento da energia de superfície e rugosidade conseguidos através da implantação do nitrogênio.

A nitretação por imersão em plasma com temperatura de 600 °C, tem como consequência o aumento da dureza da amostra, como observado por de SOUZA et al. (2010), os valores para a dureza chegam a 13 GPa na superfície das amostras e abaixo de 2 μm os valores caem para próximos ao do titânio puro. Em contrapartida o módulo de elasticidade também se eleva (em torno de 180 GPa), esse fato já se torna desinteressante para a utilização do método na confecção de próteses, de

modo que o foco é conseguir um módulo de elasticidade próximo ao do osso (aproximadamente 30-40 GPa).

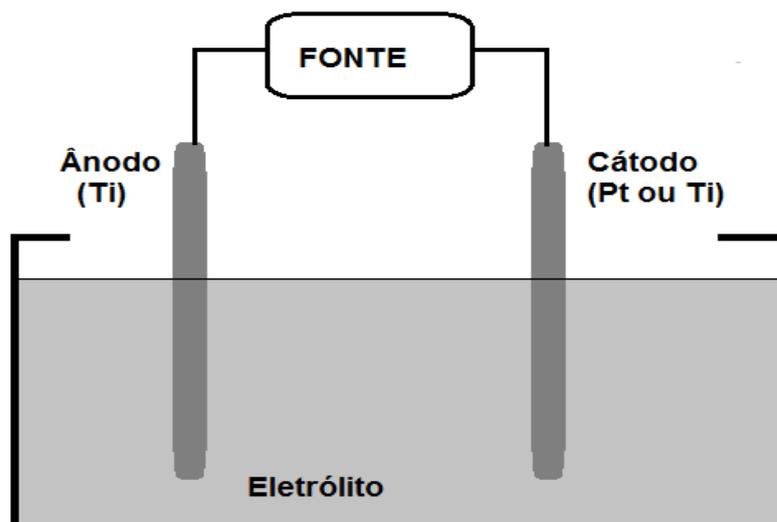
Algumas análises revelaram que a composição do gás tem grande importância no processo de nitretação, pois o hidrogênio influencia de forma direta a estequiometria dos nitretos formados na superfície da peça. Em estudos de nitretação sobre titânio, a mistura de gases na concentração N_x/H_{1-x} revelou que a presença do hidrogênio favorece a criação da fase TiN. O hidrogênio se recombina com as moléculas de NH, formando gás H_2 que será liberado, depositando assim o nitrogênio residual na superfície do material, que eventualmente irá reagir com o metal e formar uma camada de nitretos TiN (TAMAKI, 2000).

2.3.2 Oxidação Anódica

Dentre os tratamentos físicos e químicos que alteram as propriedades de superfícies, a oxidação anódica tem se mostrado eficiente na indução da bioatividade nos materiais (ELIAS et al., 2008). A técnica promove uma melhoria na resistência à corrosão da peça pela formação de uma camada de TiO_2 rugosa e porosa, o que promove uma melhor biocompatibilidade e favorece a aderência da prótese ao osso (LIU; CHU; DING, 2004; EI-WASSEFY et al., 2012). As condições químicas e microestruturais da camada anódica também contribuem para a osseointegração, como será visto adiante.

Na célula eletrolítica, o ânodo é o titânio e o cátodo pode ser de titânio ou platina (LIU et al, 2004; SOARES, 2008). Aplicando-se uma tensão constante entre os eletrodos, o campo elétrico criado é responsável pela difusão dos íons de oxigênio, iniciando a formação da camada de óxidos na superfície do ânodo (LIU, 2004). A figura 2.4 mostra um esquema da configuração de uma célula eletrolítica.

Figura 2.4 - Esquema de uma célula eletrolítica.



Fonte: próprio autor

A oxidação anódica, pode ser obtida duas maneiras: em modo galvanoestático, onde a densidade de corrente é mantida constante, ou em modo potencioestático, mantendo-se o potencial constante (LIU; CHU; DING, 2004; de SOUZA, 2011).

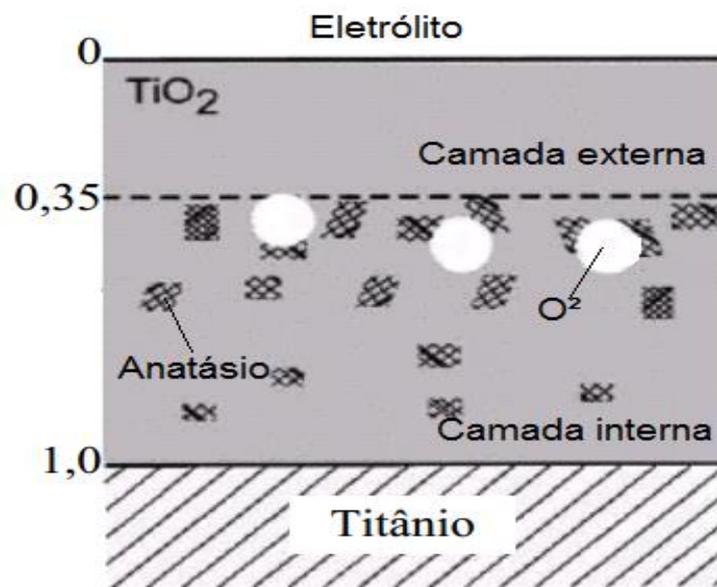
O modelo para a formação do filme de óxido de TiO_2 ainda não apresenta uma forma definitiva e completa do processo. A oxidação vai depender da concentração do eletrólito, pois os íons que se depositarão na superfície formando o filme são aqueles presentes no eletrólito, e da sua temperatura, da tensão aplicada, da densidade de corrente utilizada e também o modo de agitação da solução (de SOUZA, 2011; SUL et al., 2001).

As reações químicas mais relevantes durante o processo de oxidação de placas de Ti são aquelas formadoras de TiO_2 e O_2 que ocorre com a migração de íons de O^{2-} do eletrólito para o ânodo de titânio e íons de Ti^{+4} do metal para o eletrólito. A aplicação do potencial torna o eletrólito instável, induzindo o surgimento de íons O^{2-} e H^{2-} que aumentam a condutividade no eletrólito. A formação de moléculas de O_2 na interface filme-eletrólito que irrompem para a superfície devido à ruptura dielétrica da camada de óxidos resulta na formação de poros redondos no

filme, mudando consideravelmente a topografia do material (EI-WASSEFY et al, 2012).

De acordo com HABAZAKI et al. (2003), o filme formado pode ser dividido em duas camadas: uma interna, em que apresenta óxidos cristalinos de anatásio. Em uma camada mais externa a estrutura dos óxidos de TiO_2 se mostra amorfa. Estimasse que essa camada de óxidos amorfos tem espessura aproximada de 35% do filme crescido . A figura 2.5 ilustra as duas camadas de óxidos do filme e a região onde se formam as bolhas de O^2 e os cristais de anatásio.

Figura 2.5 - Esquema de um filme cristalino de oxido formada sobre o titânio por meio de oxidação anódica. Sendo o fator adimensional 1,0 a espessura total da camada.



Fonte: Adaptado de HABAZAKI et al., 2003.

A temperatura pode ser um obstáculo para o crescimento do filme óxido, uma vez que seu aumento ocasiona a queda da tensão entre os eletrólitos o que dificulta a formação da camada de óxidos. Isso ocorre porque o crescimento do filme é uma reação exotérmica e, qualquer aumento na temperatura irá favorecer as reações no eletrólito inibindo assim a formação do filme (SANTOS, 2005). Quando o potencial ultrapassa o limite de ruptura dielétrica, o filme óxido não conseguirá ser resistivo o suficiente para impedir que a corrente flua através da sua superfície. Nesse caso haverá uma grande quantidade de gás liberada da superfície ocasionando o

surgimento de centelhas (LIU; CHU; DING, 2004). A reação do crescimento eletroquímico pode ser descrita pela seguinte reação:



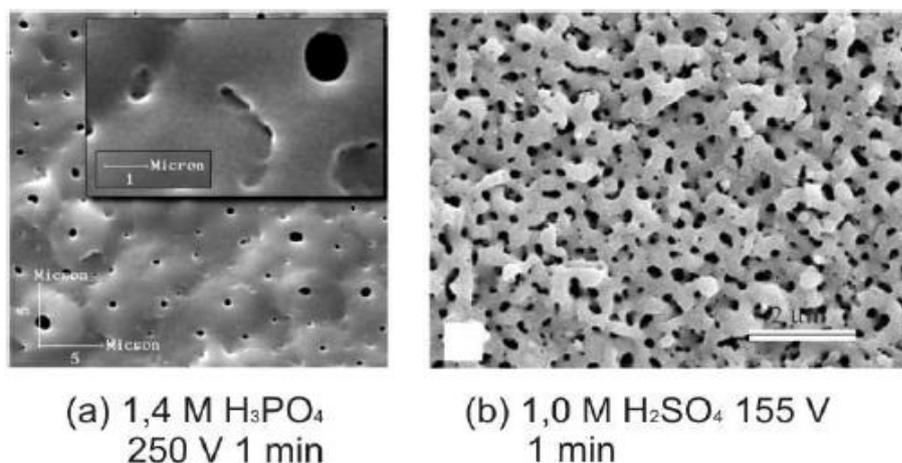
Estudos feitos em filmes anodizados com eletrólitos de ácido sulfúrico, mostraram resultados indicando que as faíscas ocorrentes durante o processo tiveram grande influência no surgimento de poros no filme óxido e tornando os cristais de anatásio e rutilo em estruturas nano e semicristalinas (EI-WASSEFY et al., 2012; KUROMOTO; SIMÃO; SOARES, 2007).

A formação de uma camada de óxidos de titânio porosas em altas potências acontece antes da formação de faíscas. Primeiramente é formada uma estrutura não porosa de titânia, a espessura desta barreira cresce com o aumento da tensão de anodização. Quando se formam estruturas cristalinas densas, como anatásio e rutilo, a compressão no filme óxido aumenta significativamente. A quebra dessa barreira corresponde ao surgimento de faíscas, e novos poros são formados dentro dos cristais (CHOI et al., 2004).

A osseointegração está relacionada a rugosidade e porosidade do implante, fatores estes que favorecerão a fixação da prótese e orientação do crescimento do tecido vivo. Como visto anteriormente, a bioatividade do material tem ligação com a capacidade do implante de induzir a formação de hidroxiapatita, Nos filmes anódicos, além das características morfológicas (rugosidade e porosidade), as condições químicas da superfície também desempenham papel importante nas reações que ocorrem no organismo. Os radicais OH formados em abundância pelo processo no regime de ruptura dielétrica, serão ligados com o cálcio e grupos de fosfatos presentes no sangue, permitindo assim que a hidroxiapatita seja formada (LIU et al; YANG et al, 2004). Há também a questão da microestrutura do filme. De acordo com resultados da literatura (SUL, 2001; SOARES 2008), alterações nos parâmetros do processo podem gerar filmes de anatásio, rutilo e anatásio + rutilo em diferentes graus de cristalinidade. Não há, no entanto, consenso sobre qual ou quais situações são favoráveis à bioatividade (LIU; CHU; DING, 2004). Por outro lado, YANG et al. (2004) sugerem que os parâmetros de rede do rutilo se ajustam àqueles da hidroxiapatita, sendo este um fator positivo à osseointegração.

Um refinamento empregado à técnica, com o intuito de promover uma maior formação mais rápida e efetiva de hidroxiapatita sobre os filmes crescidos anodicamente, é o emprego de eletrólitos que possibilitam a deposição de Ca e grupos de fostatos no filme óxido. Esses eletrólitos podem conter diferentes concentrações de ácidos como o ácido sulfúrico, acético e ácido fosfórico ou soluções de sais como por exemplo, acetato de cálcio com bifosfato de sódio. A composição e concentração dessas substâncias no eletrólito irão influenciar a morfologia do filme, porosidade e o tamanho dos poros, como mostrado na figura 2.6 (de SOUZA, 2010; SOARES et al., 2007; SUL, 2001; EI-WASSEFY et al., 2012).

Figura 2.6 - Filmes anódicos produzidos sobre titânio com eletrólitos de (a) Ácido fosfórico (b) Ácido sulfúrico.



Fonte: Adaptado de (a) SOARES, 2008 e (b) YANG et al, 2004.

Alguns autores relatam que a oxidação anódica forma camadas com elevada resistência ao desgaste (LIU; CHU; DING, 2004; EI-WASSEFY et al., 2012). No entanto, camadas produzidas com eletrólitos à base de Ca e P em regime galvanostático mostraram-se frágeis em ensaios de risco, fragmentando-se e soltando-se do substrato com cargas relativamente baixas da ordem de 20 gf (de SOUZA et al., 2011). As camadas anódicas também apresentaram significativa fragilidade ao carregamento normal em ensaios de indentação instrumentada (dos SANTOS et al., de SOUZA et al., 2011). É importante ressaltar que a fixação de uma prótese envolve tensões cisalhantes e o revestimento bioativo deve, ao menos, resistir a esse processo. Em um trabalho recente, de LIMA (2012) mostrou que o tratamento térmico converte as frações de anatásio em rutílio, com efeitos favoráveis à resistência ao desgaste das camadas anódicas; no entanto, o módulo de

elasticidade da camada aumenta, o que é desfavorável à biocompatibilidade mecânica do revestimento. Como dito na seção 2.1 deste trabalho, o módulo de elasticidade deve ser semelhante ao do osso humano para se obter uma melhor transmissão de cargas sem que ocorra o efeito de blindagem. Em contrapartida, as superfícies tratadas termicamente apresentaram maior dureza do que os filmes anodizados. Neste panorama, delimita-se o objetivo deste trabalho, que é investigar métodos alternativos para a resistência tribo-mecânica das camadas anódicas pela combinação dos métodos de nitretação por plasma com oxidação anódica. A nitretação pode elevar a capacidade do substrato em responder às ações na camada depositada (“load bearing capacity”).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, utilizou-se técnicas de modificações de superfície por processos físicos e químicos, sendo elas a nitretação por plasma e oxidação anódica respectivamente. As superfícies nitretadas, oxidadas e nitretadas + oxidadas foram analisadas quanto à microestrutura, morfologia propriedades mecânicas, rugosidade e propriedades tribológicas.

As técnicas de caracterização empregadas e descritas nesse capítulo são:

- Microscopia eletrônica de Varredura – MEV,
- Espectroscopia de raios X por Energia Dispersiva
- Difração de Raios X – DRX,
- Microscopia de Força Atômica –MFA,
- Espectrometria Raman e Infravermelho,
- Indentação Instrumentada,
- Nanorisco.

3.1 Preparação das Amostras

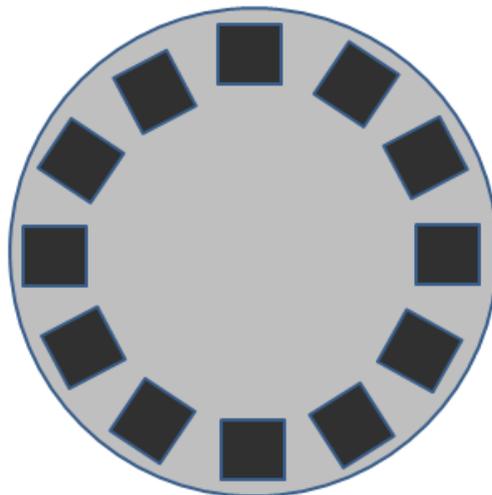
As amostras foram obtidas a partir de placas de titânio comercialmente puro de grau 2 seccionadas nas dimensões de (10x10x1,0)mm e (10x20x1,0) mm. As amostras foram lixadas em lixas de carbetto de silício nas granulometrias de 400, 600 e 1200 respectivamente. Em seguida as amostras foram polidas em tecido com pasta de diamante de 3 μ m e por fim, o acabamento foi feito com solução de sílica coloidal diluída em peróxido de hidrogênio (H₂O₂) com concentração de 85%.

Após o lixamento e polimento das amostras, as mesmas foram submetidas a 3 seções de banho em ultrassom, em acetona, álcool isopropílico e água destilada, respectivamente com duração de 15 minutos cada lavagem. As amostras foram secas em estufa a 40°C por 1 h.

3.2 Nitretação Por Plasma

Os tratamentos de nitretação por plasma foram realizados no Laboratório de Física dos Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). O equipamento utilizado consistia em um reator, um sistema de vácuo, e uma fonte de potencial DC. A disposição das amostras no porta-amostras está representada pela figura 3.1. Esta configuração das amostras foi escolhida afim de se obter uma nitretação igual para cada amostra, mantendo a densidade de campo elétrico nas superfícies equivalente. Inicialmente a câmara foi evacuada até a pressão da ordem de 10^{-3} Pa utilizando uma bomba de vácuo turbomolecular. Em seguida, introduziu-se no reator o gás de nitrogênio e hidrogênio na composição 60% e 40% respectivamente mantendo uma pressão da ordem de 10^2 Pa. Em trabalhos anteriores (de SOUZA et. al., 2010) a nitretação utilizando essa composição de gás obteve melhores resultados mecânicos, formando uma camada de nitretos duas vezes mais resistentes que o Ti e não proporcionando um aumento drástico no módulo de elasticidade. Durante o processo, a tensão e a corrente aplicada são controladas para manter a temperatura de tratamento constante.

Figura 3.1 - Esquema da distribuição das amostras sobre o cátodo para o processo de nitretação por plasma.



Fonte: esquema feito pelo autor

A nitretação do titânio e suas ligas é dependente da transformação da fase α para β , onde a presença da qual aumenta ao se aproximar de temperaturas

próximas a 882 °C. Visando obter titânio tratado por nitretação para a deposição subsequente de filmes bioativos, deve-se levar em consideração as exigências de um módulo de elasticidade próximo ao osso. O módulo de elasticidade total obtido é uma combinação do módulo do filme e do substrato juntos, mesmo para pequenas deformações dentro da camada. As temperaturas trabalhadas foram de 400 e 600 °C com o tempo de tratamento de 1 e 3 h. As tensões e correntes elétricas aplicadas durante o processo foram de 479 ± 9 V e 360 ± 1 mA para tratamentos a 400 °C e para as amostras tratadas a 600 °C foram de 609 ± 17 V e 391 ± 1 mA.

Quatro diferentes tratamentos foram realizados variando-se a temperatura e o tempo de nitretação. A nomenclatura utilizada neste trabalho referente as amostras tratadas por nitretação por plasma estão listadas na tabela 3.1. Por conveniência, as amostras foram denominadas conforme a coluna “Amostras” e serão assim referidas durante os capítulos seguintes.

Tabela 3.1 - Nomenclatura das amostras e parâmetros utilizados para o tratamento de nitretação por plasma.

Amostras	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Pressão (Pa)	Corrente (mA)	Tensão (V)
Nit41	421 ± 12	1	474 ± 14	356 ± 1	489 ± 1
Nit43	415 ± 9	3	604 ± 12	179 ± 7	426 ± 2
Nit61	614 ± 5	1	549 ± 9	304 ± 8	623 ± 9
Nit63	614 ± 10	3	610 ± 6	322 ± 5	552 ± 19

3.3 Oxidação Anódica

A oxidação anódica foi realizada no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas da Universidade Federal do Paraná. O esquema utilizado para o tratamento é semelhante ao apresentado na figura 2.4. A amostra é fixada pelo lado externo da cuba com o auxílio de um parafuso, ficando assim, através de um orifício na própria cuba, em contato com o eletrólito através de uma pequena área de sua superfície. A amostra é conectada ao ânodo da fonte de potência e uma haste de titânio foi utilizada como catodo. O eletrólito permanece em constante agitação durante o processo para evitar a precipitação da solução e a formação de bolhas que podem dificultar o crescimento do filme (de SOUZA, 2010).

O tratamento foi realizado em temperatura ambiente com solução eletrolítica com 0,14 mol/L de acetato de cálcio ((CH₃COO)₂Ca·H₂O) e 0,06 mol/L bifosfato de sódio bihidratado (NaH₂PO₄·2H₂O), com tempo de duração do processo de 1 minuto (de SOUZA, 2010). O tratamento foi feito no modo galvanostático com densidade de corrente de 150. As oxidações foram realizadas em amostras sem tratamento prévio e com as amostras nitretadas como descrito na seção 3.2. A nomenclatura de cada amostra está listada na tabela 3.2 de acordo com o substrato previamente modificado por nitretação por plasma. Os parâmetros utilizados para o crescimento das camadas anódicas foram escolhidos visando permitir a comparação dos resultados obtidos neste trabalho com resultados prévios de crescimento de camadas anódicas em titânio (de SOUZA et al., 2011). Desse trabalho, sabe-se que as camadas anódicas apresentam elevada bioatividade *in vitro* e valores de módulo de elasticidade próximos ao dos ossos, atendendo as exigências para biomateriais utilizadas em próteses dentárias e ósseas. Entretanto, a adesão de tais camadas com o substrato de titânio não se mostrou adequada para fins práticos. Como abordado na seção 2.3.2, o substrato de titânio nitretado pode melhorar a integridade mecânica da camada anódica através das condições químicas e microestruturais únicas resultantes da nitretação, e também pelo aumento da capacidade desse substrato em suportar cargas normais e tangenciais.

Tabela 3.2 - Lista da nomenclatura utilizada para as amostras submetidas a oxidação anódica.

AMOSTRAS ANODIZADAS	Nitretação do substrato
OA150	Sem nitretação
OANit41	400 °C – 1h
OANit43	400 °C – 3h
OANit61	600 °C – 1h
OANit63	600 °C – 3h

3.4 Caracterização Química e Estrutural das Amostras

3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

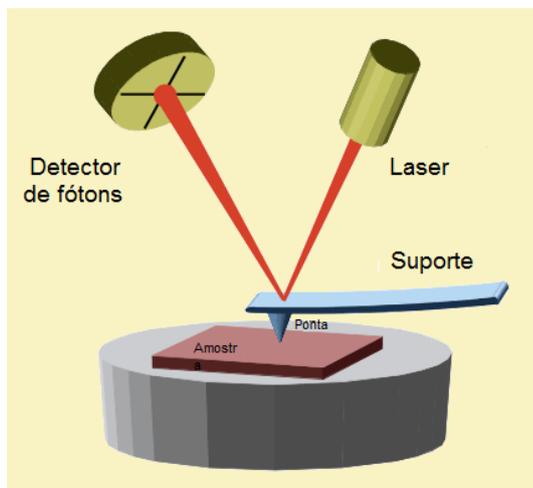
A análise das superfícies e ensaios foram feitos por microscopia eletrônica de varredura em um equipamento Jeol JSM-6360LV, disponibilizado pelo Centro de Microscopia Eletrônica de Varredura na Universidade Federal do Paraná, assim como os ensaios por espectrometria de energia dispersiva (EDS). A MEV foi empregada também para se determinar as espessuras das camadas produzidas por oxidação anódica, através da visualização da seção reta transversal das amostras. O conhecimento das respectivas espessuras das camadas anódicas é fundamental para se calcular, posteriormente, as suas propriedades mecânicas sem a influência do substrato nos resultados, como descrito na seção 3.5.

3.4.2 Microscopia de Força Atômica - MFA

Inventada em 1986, a microscopia de força atômica (MFA) tem se mostrado muito relevante para a detecção de estruturas, forças em escala nanométrica e interações químicas. No modo de operação de “não contato”, utilizam-se as forças de longo alcance, como Van der Waals e eletrostáticas, que são detectadas através da mudança da frequência de ressonância do braço de suporte em resposta ao gradiente dessas forças (BEZRODNA et al., 2005).

A figura 3.2 mostra um esquema de detecção de um equipamento de MFA. Um laser incide sobre o braço de suporte da ponta e é refletido em um fotodetector. A ponta é aproximada da amostra e através das forças de repulsão tem uma alteração na sua vibração na medida em que varre a superfície. A mudança de vibração da ponta é detectada pelo fotodetector e convertida em uma imagem tridimensional da superfície da amostra.

Figura 3.2 - Esquema de um equipamento de AFM.



Fonte: <http://www3.physik.uni-greifswald.de/method/afm/eafm.htm> (visto em 25/10/2013)

As imagens de microscopia de força atômica e análise de rugosidade foram feitas em um equipamento com microscópio da Shimadzu modelo SPM 9600 localizado no C-LABMU/UEPG. A resolução das imagens utilizadas foram de 512x512 *pixels*, com frequência de varredura de 0,8 Hz utilizando-se ponta no modo contato.

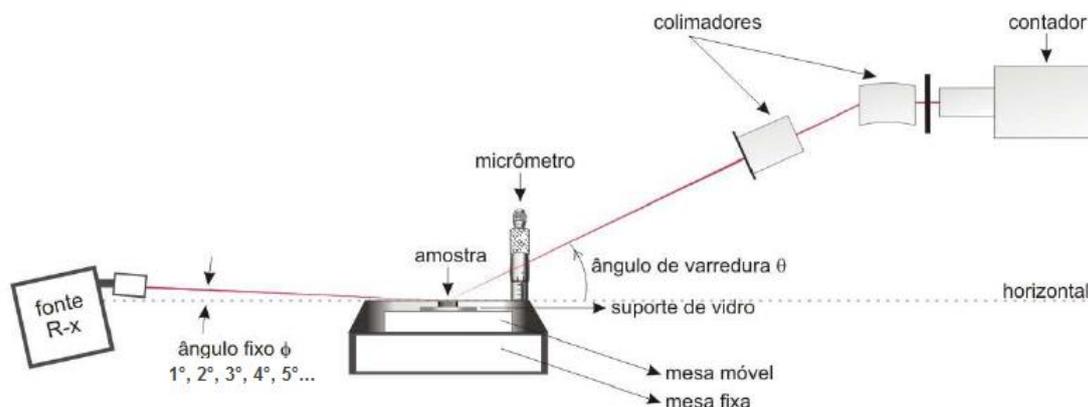
3.4.3 Difração de Raios X - DRX

A difração de raios X foi empregada para identificação micro-estrutural das amostras tratadas pelos métodos de oxidação anódica e nitretação por plasma. Os ensaios foram realizados no C-LABMU/UEPG com um difratômetro de raios X Rigaku modelo Ultima IV.

Para o estudo de materiais pulverizados, normalmente se utiliza a geometria Bragg-Bretano. Nesta configuração a incidência do feixe em metais pode chegar a ordem de micrômetros (de SOUZA, 2010). Para a análise de filmes finos essa configuração não se torna tão interessante, por isso optou-se pelo uso da geometria Seemann-Bohlin, em que o feixe rasante (θ) é fixo, promovendo um aumento no caminho ótico do feixe no interior do filme, enquanto a varredura do detector é feita em $2(\theta)$, conseguindo assim um difratograma mais superficial sem grandes

influências do substrato (da LUZ; 2013). A figura 3.3 mostra um esquema da configuração do sistema na geometria Seemann-Bohlin:

Figura 3.3 - Configuração do sistema de XDR na configuração Seemann-Bohlin



Fonte: Adaptado de de SOUZA, 2010.

Durante os ensaios a fonte operou sob 40kV e 20mA contra um alvo de cobre (CuK_α $\lambda=1,54056\text{\AA}$). Os difratogramas obtidos foram comparados com os padrões cristalográficos.

3.4.4 Espectroscopias Micro-Raman e de Infravermelho

Para o estudo das vibrações moleculares, é necessária a análise de dois mecanismos físicos, sendo eles a absorção e o espalhamento inelástico de fótons. A absorção de fótons pode ser observada através da espectrometria de infravermelho e o espalhamento inelástico dos fótons analisado através da espectrometria de micro-Raman, tornando assim, essas duas técnicas complementares para o estudo vibracional molecular (SALA, 2006). Neste trabalho empregou-se a espectroscopia micro-Raman para aprofundar análise da microestrutura das superfícies modificadas, em especial as regiões submicrométricas das amostras nitretadas, às quais o DRX é pouco sensível. A espectroscopia de infravermelho foi empregada para a caracterização química das superfícies submetidas à oxidação anódica.

A espectroscopia de infravermelho foi realizada no C-LABMU da Universidade Estadual do Paraná em um equipamento do modelo IR ORESTIGE-21. Foi utilizado

um laser de He-Ne com o acessório DRS-8.000A, na faixa de análise de 400-4000cm⁻¹.

Os espectros de micro-Raman foram obtidos utilizando o equipamento Bruker- Senterra com microscopia ótica acoplada, C-LABMU/UEPG. O equipamento dispõe de um laser verde de He-Ne gasoso de 532 nm. Em todas as análises, utilizou-se o feixe com polarização. As amostras não tratadas e nitretadas apresentam grande refletância do feixe incidente, sendo necessário uma mudança dos parâmetros para se obter um espectro apropriado para a análise, os parâmetros utilizados para as amostras de referência, nitretadas, oxidadas e nitretadas e oxidadas são apresentados na tabela 3.3:

Tabela 3.3 - Parâmetros utilizados para a obtenção dos espectros Raman das amostras, oxidadas, nitretadas e oxidadas e nitretadas.

Tipo de tratamento	Potência (mW)	Co-adições	Objetiva	Abertura (µm)
Oxidadas	0,2	5	20	50
Nitretadas e Referência (Ti)	20	5	20	50
Oxidadas/ Nitretadas	0,2	5	20	50

3.5 Propriedades Mecânicas

As caracterizações de propriedades mecânicas (dureza e módulo de elasticidade) foram obtidas por indentação instrumentada utilizando o método de OLIVER-PHARR (1992). Os ensaios foram realizados no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas da Universidade Federal do Paraná, utilizando o equipamento Nano Indenter XP (MTS Instruments).

Nos ensaios, empregou-se um penetrador de diamante do tipo Berkovich, que é uma pirâmide com as faces inclinadas em 60° da normal ao vértice. A carga aplicada variou de 0,14 mN a 400 mN em ciclos sucessivos de carregamento e descarregamento. Para cada ciclo de carregamento e descarregamento, a carga

máxima foi mantida por 15 segundos e depois aliviada em 90% do seu valor. Em cada amostra foram feitas matrizes com 20 ou 40 indentações separadas entre si por uma distância de 100 μm , para se obter uma boa estatística.

Em ambos os tratamentos de modificação superficial, a superfície do titânio (inicialmente lisa e polida) torna-se rugosa, devido aos tratamentos de nitretação e oxidação anódica. Esses fatos não permitem que o método de OLIVER-PHARR (1992) forneça os valores confiáveis para a dureza e módulo de elasticidade, pois essas propriedades dependem da área de contato estimada pela indentação instrumentada (como dito na seção A.5 do apêndice A). Nesses casos a ponta do indentador interage com picos ou vales da superfície, resultando em erros na determinação da profundidade “zero”. Conseqüentemente, ocorrem erros drásticos na determinação da profundidade de contato h_c e assim nas propriedades mecânicas como dureza e módulo de elasticidade, pois o deslizamento da ponta pelas asperidades da superfície será tratada pelo equipamento como deformação causada na amostra pela ponta do indentador. A minimização desses erros é possível através da análise da rigidez de contato, conforme procedimento descrito em de SOUZA et. al. (2010), com subsequente reaplicação do método tradicional de OLIVER-PHARR. As correções nas curvas de rigidez de contato S em função da profundidade são, tipicamente, da ordem da rugosidade média avaliada por MFA. Esse método foi empregado nos resultados de indentação instrumentada de todas as amostras nas tabelas 3.1 e 3.2.

Nas camadas anódicas produzidas sobre o Ti e o Ti nitretado, após o cálculo das propriedades mecânicas pelo método de OLIVER-PHARR (1992), os resultados foram submetidos a novos métodos analíticos visando subtrair a influência do substrato e assim obter propriedades efetivas dos filmes. Uma análise detalhada desses métodos e sua comparação com métodos concorrentes foi apresentada por de SOUZA (2010). A dureza da camada sem a influência do substrato foi calculada pelo método de BHATTACHARYA e NIX (1988) e o módulo de elasticidade pelo método proposto por XU e PHARR (2006), conforme descrito na seção A.6.3 do apêndice A. Para viabilizar os cálculos, as seguintes informações devem ser conhecidas: (i) espessura da camada (avaliada por MEV); (ii) coeficiente de Poisson

do substrato e da camada; (iii) dureza e módulo de elasticidade do substrato de titânio, obtidos nesse trabalho.

3.6 Nanorrisco

Os testes de nanorrisco foram feitos pelo mesmo equipamento de indentação instrumentada Nano Indenter XP instalado na UFPR utilizou-se ponta Berkovich deslocando-se paralelamente à superfície na direção de uma de suas arestas, com carga crescente (em rampa) variando de 50 μN a 400 mN. A velocidade de deslocamento da ponta foi de 10 $\mu\text{m/s}$ formando uma trilha de 600 μm de comprimento. Os perfis de penetração da ponta foram monitorados antes e durante o ensaio com a ponta varrendo a superfície sob a carga de 50 μN .

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo serão mostrados os resultados obtidos pelas técnicas empregadas e descritas no capítulo 3 para a caracterização química, morfológica e estrutural das amostras analisadas. A discussão dos resultados está dividida em duas etapas: na primeira, analisa-se as propriedades das amostras que foram submetidas a nitretação por plasma; na segunda parte, aborda-se os resultados obtidos para as amostras tratadas por oxidação anódica, com e sem a nitretação prévia do substrato.

4.1 Nitretação por Plasma

As amostras foram nitretadas com uma atmosfera de nitrogênio e hidrogênio, nas porcentagens de 60 e 40% respectivamente. Essa mistura gasosa é favorável à formação de nitretos, com quantidade reduzida de óxidos e propriedades mecânicas superiores (TAMAKI et al., 2000; de SOUZA et al., 2005) Para se reduzir a contaminação das superfícies com oxigênio, o gás de trabalho foi introduzido na câmara quando a pressão de base dentro desta era de 3×10^{-2} Pa, obtida com o uso de uma bomba turbo-molecular .

4.1.1 Morfologia

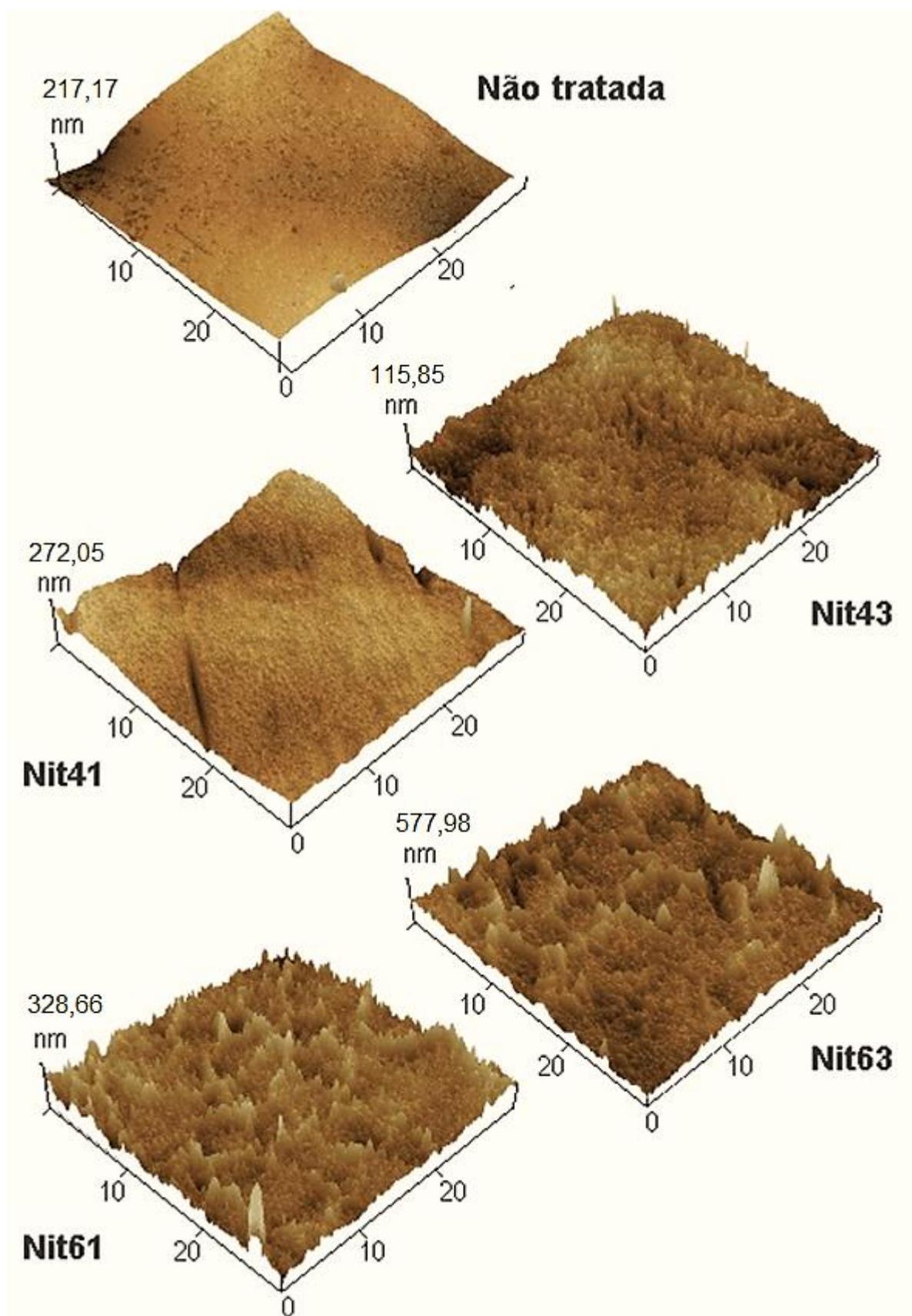
A morfologia das amostras nitretadas foi analisada utilizando-se um microscópio de força atômica (MFA) em áreas de $30 \times 30 \mu\text{m}$. A figura 4.1 mostra imagens representativas das superfícies, obtidas para a amostra sem tratamento e as nitretadas. Pode-se notar nas micrografias que ocorrem diferenças nos graus de rugosidade, os quais variam com a temperatura e o tempo de tratamento empregados no processo. As distâncias do ponto mais baixo para o mais alto são de 115 nm para a amostra Nit43 e 580 nm para a amostra Nit63. A rugosidade associada à nitretação por plasmas de baixa energia é uma consequência dos processos físicos e químicos que ocorrem próximos à superfície, tais como a taxa de “sputtering” (decapagem), combinação e recombinação com espécies ativas e redeposição (RICKERBY; MATTHEWS, 1991). A rugosidade média quadrática (R_q) foi calculada utilizando 5 regiões diferentes analisadas por MFA, os valores obtidos

são mostrados na tabela 4.1. Este parâmetro é útil na análise da uniformidade das superfícies, ou seja, na distribuição de altura entre picos (MAJUNDAR; BRUSHAN, 1999). Observou-se que, ao se elevar a temperatura de trabalho, o parâmetro R_q aumenta de 1,5 a 3 vezes em relação à amostra não tratada. Vale ressaltar que a rugosidade é um fator de grande importância para se melhorar o processo de osseointegração.

Tabela 4.1 - Rugosidade média quadrática das amostras nitretadas e da amostra não tratada, obtida através de MFA.

Amostras	R_q (nm)
Sem tratamento	22 ± 5
Nit41	35 ± 3
Nit43	36 ± 3
Nit61	39 ± 5
Nit63	59 ± 7

Figura 4.1 - Imagens de microscopia de força atômica obtidos com o modo não-contato para a amostra não tratada e nitretadas. Note que as escalas verticais diferem de uma superfície para outra.

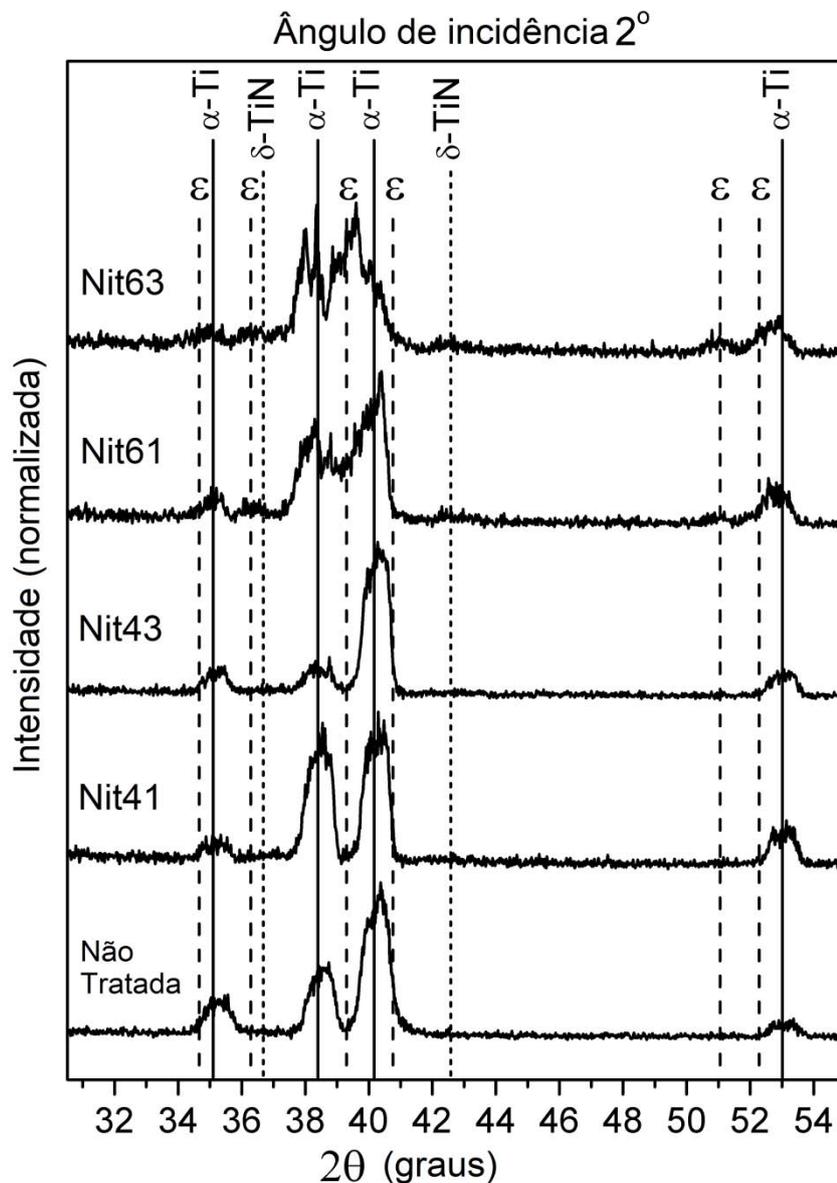


4.1.2 Caracterização Microestrutural

A figura 4.2 apresenta os difratogramas de raios X obtidos com um ângulo fixo de incidência de 2° para a amostra sem tratamento e para as nitretadas. As posições esperadas para os nitretos de titânio e para a fase α -Ti de acordo com dados de cristalografia também são mostrados na Figura 4.2. Os picos largos observados para a fase α -Ti são devidos à incidência rasante dos feixes de raios X, à tensão superficial induzida por polimento e à presença de sub-grãos orientados na superfície. Outro ponto que deve ser ressaltado é a ausência de hidretos e óxidos de Ti nas amostras submetidas ao tratamento de nitretação, o que indica a eficiência da atmosfera nitretante contendo hidrogênio em remover possíveis contaminações de oxigênio residual durante o processo.

As diferenças entre as intensidades dos picos de α -Ti das amostras nitretadas com e sem tratamento, em especial do plano (002) em torno de $38,4^\circ$, pode ser atribuída a orientação preferencial desta amostra. Através de uma análise visual, observou-se a coloração dourada em todas as amostras submetidas ao processo de nitretação, cuja intensidade aumenta conforme a temperatura e o tempo de tratamento. Este, efeito óptico é típico da nitretação do Ti. No entanto, as amostras tratadas em 400°C apresentam apenas os picos relativos ao α -Ti, suavemente assimétricos para a esquerda (provavelmente devido a incorporação de nitrogênio), enquanto as fases cristalinas de nitretos não foram observadas por DRX. Por outro lado, as superfícies tratadas em 600°C apresentam a fase ϵ - Ti_2N juntamente com contribuições menores da estequiometria δ -TiN.

Figura 4.2 - Difratogramas de raios X em ângulo rasante de 2° da amostra não tratada e daquelas nitretadas por plasma.



Resultados obtidos por MANOVA et al. (2006) indicam que ocorre aumento das contribuições das fases de δ -TiN no difratograma com o aumento do tempo de tratamento ou temperatura, o que foi atribuído à transformação das fases de Ti_2N em TiN. No presente trabalho, esse fenômeno não é observado. Nota-se um aumento na intensidade dos picos de ϵ - Ti_2N , em especial aquele centrado em $39,6^\circ$, com relação ao aumento da temperatura, e nenhuma mudança significativa para as fases δ -TiN. A discrepância entre os resultados obtidos por MANOVA et al. em relação com os que aqui são apresentados neste trabalho, pode ser atribuída a diferença nas temperaturas de trabalho empregadas. No trabalho de Manova et al.

as temperaturas utilizadas são razoavelmente altas (em torno de 900°C), o que poderia favorecer a transformação da fase Ti₂N para a estequiometria TiN, enquanto que no presente trabalho as temperaturas são de 400 e 600°C, pouco favoráveis à formação das fases de TiN. As contribuições em 38,0° e 39,4° podem ser atribuídas a fase de α-Ti deslocado para ângulos menores, devido a incorporação de nitrogênio em solução sólida na matriz

A figura 4.3 mostra os difratogramas de Raios X das amostras nitretadas com 3h de tratamento, com o ângulo rasante do feixe variando de 1° a 5°. As posições esperadas para difrações da fase expandida do α-Ti (incorporação de nitrogênio em solução sólida) são indicados na imagem por asteriscos. Tal posição se baseia em dados de cristalografia de fases sub-estequiométricas TiN_x, que deslocam seus picos de difração em pequenos ângulos (nesse caso, ~0,25°). A fase de Ti(N) é encontrada abaixo da região superficial que contém precipitados de nitretos, na qual a quantidade de nitrogênio diminui com a profundidade (TAMAKI et al., 2000; FOUQUET et al., 2004; de SOUZA et al., 2005; METIN; INAL, 1989; ANTTILA et al., 1983).

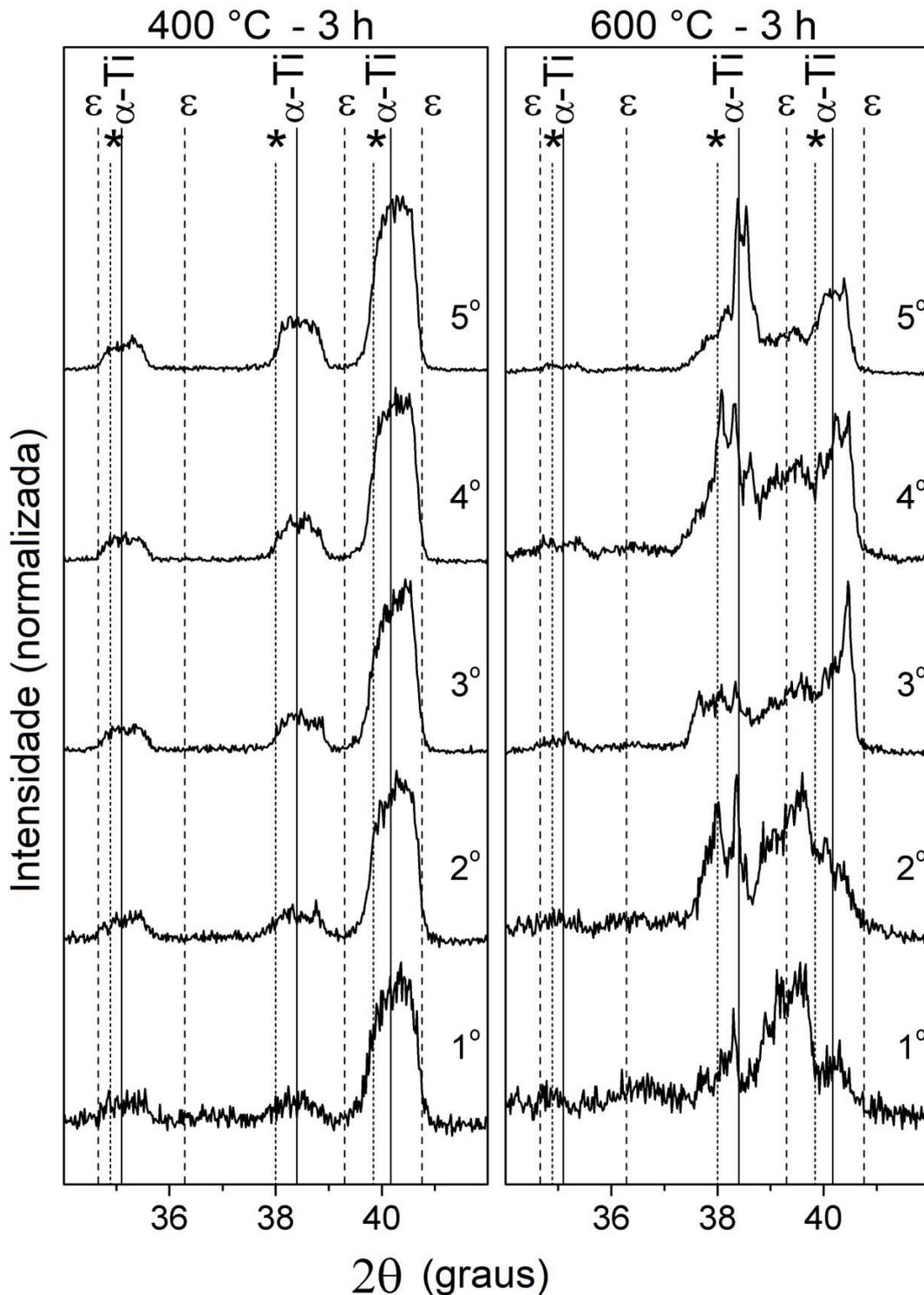
A profundidade de penetração t do feixe de raio X na superfície de um material pode ser obtida pela relação (CULLITY, 1978):

$$t = \frac{3,45 \cdot \sin \theta}{\frac{\mu}{\rho} \cdot \rho} \quad (4.1)$$

Onde μ é o coeficiente de absorção e ρ a densidade. Considerando-se a razão $\mu/\rho = 202,4 \text{ cm}^2/\text{g}$ e $\rho = 4,51 \text{ g/cm}^3$ para o titânio, a difração do feixe de raios-X com ângulos rasantes compreende um volume de ~3 μm de profundidade nestas amostras. Diminuindo-se o ângulo incidente fixo de 5° para 1°, a penetração dos raios X na superfície se torna cada vez mais rasa. No entanto, mesmo com baixa penetração, não foi possível observar nenhuma estequiometria Ti-N nas amostras tratadas em 400 °C. Para as amostras tratadas em 600 °C durante 3 h pode-se notar uma mudança gradual na composição da superfície com a profundidade, com significativa contribuição de fases de nitretos nos ângulos de incidência de 1° e 2°. A intensidade dos picos relativos à fase ε-Ti₂N diminui com o volume analisado (de 1° a 5°), ao mesmo tempo em que as intensidades dos picos referentes a fase α-Ti e Ti(N) aumentam. Observou-se também que nas amostras tratadas a 600 °C por 1h

(não mostrada na figura), a contribuição de ϵ -Ti₂N foi mais significativa do que a de Ti(N) apenas para o ângulo de incidência de 1°, indicando que a profundidade da região contendo nitretos aumentou com o tempo.

Figura 4.3 - Difratogramas de raios X das amostras Nit43 e Nit63 analisadas com ângulo incidente fixo variando de 1° a 5°. O asterisco (*) indica as posições de Ti com N em solução sólida. $\epsilon = \epsilon$ -Ti₂N.



Tais efeitos da temperatura e tempo de tratamento na formação de nitretos estão de acordo com modelos empíricos para a difusão de nitrogênio em titânio (METIN; INAL 1989; ANTTILA et al., 1983). A profundidade de difusão a uma temperatura T após um período de tempo t é proporcional à \sqrt{Dt} , onde:

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (4.2)$$

Sendo D o coeficiente de difusão, e R é a constante universal dos gases. Para α -Ti nitretado por plasma na faixa de temperaturas de 500-700 °C, tem-se que o fator de frequência é $D_0 = 0,21 \text{ cm}^2/\text{s}$ e a energia de ativação é $Q = 224,4 \text{ kJ/mol}$ (METIN; INAL, 1989; ANTTILA et al., 1983). Desse modo, pode-se estimar o comprimento de difusão das amostras tratadas em 600° como sendo de 50-90 nm. Aplicando-se os mesmos dados para a temperatura de 400 °C, os resultados sugerem comprimentos de difusão muito superficiais, de cerca de 10 nm. No entanto, tais constantes empíricas são apenas estimativas aproximadas, pois vários fatores influenciam a difusão de nitrogênio em Ti. As superfícies nitretadas em geral constituem-se de precipitados de nitretos incorporados na matriz de titânio (FOUQUET et al., 2004), o que é também sugerido pelos resultados de DRX mostrados na figura 4.2, devido à presença de picos de α -Ti em baixos ângulos de incidência (figura 4.3). A difusão do nitrogênio é mais lenta em nitretos δ do que em α -Ti (METIN; INAL, 1989). Além disso, após estágios iniciais de difusão e formação de nitretos, o “sputtering” (decapagem) pode se tornar mais significativo que a difusão (MANOVA et al., 2006). Em um estudo prévio, a análise por reação nuclear (NRA) de amostras de Ti nitretadas a 600 °C por 3 h, indicou que a concentração de N atinge ~30% em profundidades de até 200 nm, logo, maiores que as previstas teoricamente pela equação 4.2. Em suma, a análise acima permite inferir que, o Ti(N) e/ou nitretos produzidos nas amostras tratadas em 400 °C não tem grande contribuição no difratograma de raios X, devido ao curto comprimento de difusão nessas amostras.

4.1.3 Caracterização Química - Espectroscopia de Micro-Raman

A espectroscopia de micro-Raman foi empregada para se analisar as mudanças de composição nas superfícies de Ti nitretadas em regiões mais superficiais do que as estudadas por DRX, como mostrado na figura 4.3. Os modos Raman não foram observados na amostra não tratada. Antes de se prosseguir com a análise, existem duas considerações importantes sobre o uso desta técnica em amostras metálicas que serão inicialmente abordadas.

1ª consideração

As propriedades metálicas típicas de compostos TiN limitam a profundidade de penetração do feixe de laser com comprimento de onda λ , devido ao alto índice de refletividade dessas superfícies (PATSALES; LOGOTHETIDIS, 2001; SPENGLER et al., 1975). A profundidade de penetração de ondas planas que atingem a superfície de um condutor é $\delta = 1/\gamma$, onde γ é o coeficiente de absorção (LORRAIN; CORSON, 1988). Vamos inicialmente definir o γ .

Tomando-se o índice de refração $n = c/v$, (com c sendo a velocidade da luz no vácuo e v a velocidade da luz no meio) esta pode ser reescrita como $v = c/n$ (JACKSON, 1998). A frequência angular ω é

$$\omega = 2\pi f \quad (4.3)$$

Na equação acima, f é a frequência da onda, relacionada à velocidade v por $f = v/\lambda$. Desse modo,

$$v = \frac{\omega\lambda}{2\pi} \quad (4.4)$$

a, Combinando-se as equações anteriores, obtém-se a relação $\frac{\omega}{k} = \frac{c}{n}$, sendo k o número de onda associado a λ (JACKSON, 1998). Rearranjando os termos, a relação fica

$$k = \frac{2\pi n}{\lambda} \quad (4.5)$$

Por outro lado, o índice de refração também é definido como

$$n^2 = \frac{\mu \varepsilon}{\mu_0 \varepsilon_0} \quad (4.6)$$

Simplificando:

$$n^2 \approx \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \varepsilon_r \quad \text{Permissividade relativa} \quad (4.7)$$

Onde ε e ε_0 são as permissividades elétricas no meio e no vácuo e μ e μ_0 as permeabilidades magnéticas no meio e no vácuo, respectivamente (JACKSON, 1998; LORRAIN; CORSON, 1988). Mas ε_r é complexo e depende de ω :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad \text{o que leva a} \quad n(\omega) = n_1 + in_2 \quad (4.8)$$

Na equação de onda plana:

$$E = E_m \exp[i(kx - \omega t)] \quad (4.9)$$

Onde E é o campo elétrico, substituindo-se as expressões encontradas nas eq 4.5 e 4.8 em 4.9, teremos:

$$E = E_m \exp\left(-\frac{2\pi}{\lambda} n_2 x\right) \cdot \exp i\left(\frac{2\pi}{\lambda} n_1 x - \omega t\right) \quad (4.10)$$

Onde a primeira exponencial se refere à atenuação da onda no meio, onde a profundidade de extinção é (JACKSON, 1998; LORRAIN; CORSON, 1988):

$$\gamma = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 \quad (4.11)$$

Como a intensidade da onda é proporcional ao quadrado do campo elétrico:

$$|E|^2 = \exp\left[2\left(-\frac{2\pi n_2 x}{\lambda}\right)\right] \quad (4.12)$$

O coeficiente de absorção fica:

$$\gamma = \frac{4\pi}{\lambda} n_2 \quad (4.13)$$

Nesta equação, n_2 é a parte imaginária do índice de refração. Com isso podemos reescrever a profundidade de penetração do feixe como (JACKSON, 1998):

$$\delta = \frac{\lambda}{4\pi n_2} \quad (4.14)$$

Para o presente trabalho, onde o comprimento de onda do feixe incidente é $\lambda = 532$ nm, a energia do fóton é $E_{fóton} = 2,33$ eV. De acordo com o trabalho de PATSALAS; LOGOTHETIDIS (2001), nestas condições, $n_2 = 1,7$ para o nitreto de titânio. Com esses dados aplicados na equação 4.14, teremos que a profundidade de penetração δ do feixe na superfície do titânio nitretado é de aproximadamente 24,9 nm, ou seja, inferior àquela estimada para o feixe de raios-X (~ 3 μ m) (VASCONCELLOS et. al., 2007).

2ª consideração

O composto cúbico de face centrada α -Ti tem sido descrito como uma sub-rede de titânio entrelaçada com uma sub-rede de nitrogênio, semelhante a estrutura observada no composto NaCl. Nessas estruturas cada íon está em um local de inversão de simetria, e por seguinte os espalhamentos Raman de primeira ordem são proibidos (CHENG et al., 2002; CHOWDHURY et al., 1996; MONTGOMERY et al., 1972; CONSTABLE et al., 1999). Apesar disso, o espalhamento Raman é observável em situações reais devido aos defeitos presentes na estrutura do TiN. A falta ou excesso de nitrogênio na rede produz vacâncias de N ou Ti, respectivamente, o que diminui a simetria do composto de modo que os

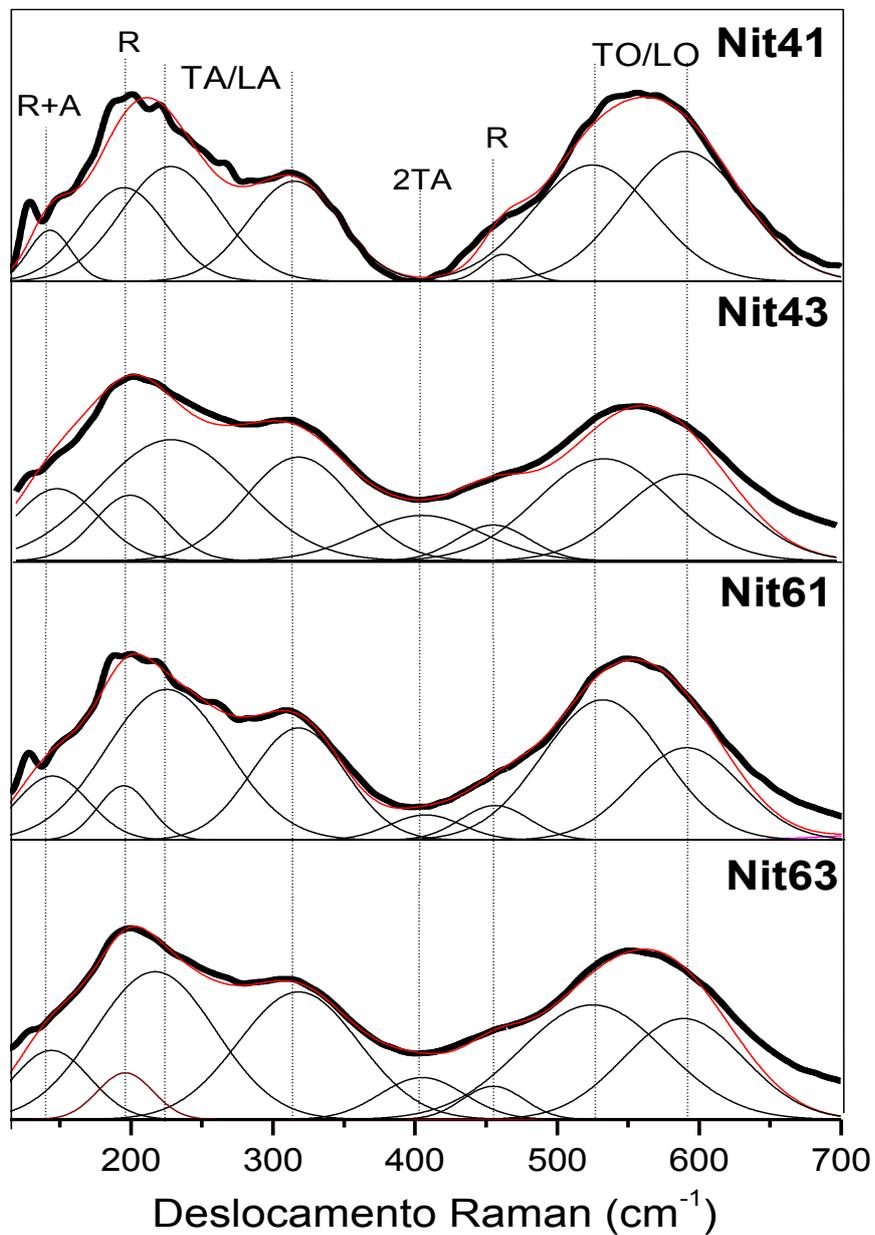
deslocamentos dos átomos vizinhos têm sinais de primeira ordem não nulos (SPENGLER et al., 1975; CONSTABLE et al., 1999; VASCONCELLOS et al., 2007; CHOWDHURY et al., 1996; CHENG et al., 2002). Os íons de N leves originam fônons ópticos, enquanto os íons de Ti mais pesados dão origem a fônons acústicos (SPENGLER, 1975; CONSTABLE, CHOWDHURY, 1996; CHENG, 2002). Assim, a razão entre os sinais de espalhamento óptico/acústico pode ser utilizada para se estimar a razão de Ti/N nas superfícies nitretadas (SPENGLER et al., 1975; CONSTABLE et al., 1999; CHOWDHURY et al., 1996; CHENG et al., 2002).

Os espectros Raman da figura 4.4 referentes as regiões superficiais das amostras (cerca de até ~25 nm de profundidade) são compatíveis com δ -TiN para todas as amostras nitretadas, e estão de acordo com resultados de outros autores (CONSTABLE et al., 1999; VASCONCELLOS et al., 2007; MONTGOMERY et al., 1972; CHOWDHURY et al., 1996; CHENG et al., 2002; ANANDAN; RAJAN, 2008). Vale ressaltar que nitretos não foram identificados por DRX nas amostras tratadas a 400 °C. Na figura, as posições dos deslocamentos Raman indicados como de primeira ordem transversal acústico TA (230 cm^{-1}) e longitudinal acústico LA (318 cm^{-1}) são atribuídos à sub-rede de Ti; os sinais transversais ópticos TO (538 cm^{-1}) e longitudinais ópticos LO (596 cm^{-1}) são atribuídos à sub-rede de nitrogênio. As posições marcadas como 2TA ($\sim 400\text{ cm}^{-1}$), LA+TO ($\sim 800\text{ cm}^{-1}$) e 2TO ($\sim 1100\text{ cm}^{-1}$) (as duas últimas não mostradas), são devidos a espalhamentos Raman de segunda ordem SPENGLER et al., 1975; CONSTABLE et al., 1999; CHOWDHURY et al., 1996; CHENG et al., 2002). Qualitativamente, as razões das intensidades dos picos TA-LA/TO-LO, relacionada a razão Ti/N, são semelhantes no caso da amostra Nit41, mas são ligeiramente assimétricos para todas as demais amostras. Nota-se um aumento nos sinais 2TA para a variação de tempo de 1 para 3h em uma dada temperatura.

A Figura 4.4 também apresenta ajustes gaussianos para cada uma das contribuições de espalhamento Raman acima citadas. Pelas áreas dos picos a razão TA-LA/TO-LO foi calculada e obteve-se uma relação de Ti/N de aproximadamente 0,95. Este valor sugere a presença de um composto não estequiométrico TiN_x produzido pela nitretação por plasma, o que está de acordo com resultados da bibliografia (VASCONCELLOS et al., 2007). Para se obter uma melhor deconvolução

foram utilizados picos adicionais, referentes aos óxidos de titânio TiO_2 anatásio ($147, 189, 360, 508$ e 620 cm^{-1}) e rutílio ($148, 221, 593$ e 444 cm^{-1}). A coexistência de óxidos de titânio e nitretos em processos de tratamento por plasma se deve à existência de oxigênio residual na câmara de ionização ou exposição ao ar e também a formação natural de óxidos na superfície de Ti.

Figura 4.4 - Espectro Raman das amostras nitretadas. As linhas verticais indicam as posições para espalhamento de $\delta\text{-TiN}$: TA/LA=transversal e longitudinal acústico (rede de titânio cfc); TO/LO= transversal e longitudinal ótico (rede de nitrogênio cfc); 2TA= espalhamento de segunda ordem.



4.1.4 Propriedades Mecânicas e Tribológicas

As alterações de morfologia causadas por processos de plasma em superfícies metálicas tem sido uma preocupação para a caracterização mecânica adequada desses materiais. As regiões modificadas com espessura inferior a 1 μm exigem a utilização da técnica de indentação instrumentada, que permite a utilização de cargas e profundidades da ordem de nN e nm, respectivamente. No entanto, as interações de ponta com as asperidades da superfície da amostra podem causar erros nos resultados obtidos pelo método de OLIVER-PHARR (2004), o qual foi desenvolvido para superfícies planas. Para minimizar esse problema, os resultados deste trabalho foram submetidos à análise da rigidez de contato (ACR) (de SOUZA, 2010), que corrige a profundidade “zero” de contato da ponta nas curvas de carregamento e descarregamento, o método é descrito na seção A.6.1 do apêndice A. Considerando-se as morfologias das superfícies estudadas, os resultados de todas as amostras nitretadas foram inicialmente corrigidos pelo ACR, com posterior cálculo de dureza e módulo de elasticidade pelo método de Oliver-Pharr.

A figura 4.5 mostra os perfis de dureza para as amostras nitretadas e sem tratamento. Os valores de dureza da amostra não tratada foram maiores em regiões próximas à superfície, devido principalmente às tensões induzidas durante o polimento mecânico. Entretanto, o valor se estabiliza em $\sim 2,7$ GPa a partir da profundidade de ~ 500 nm. As amostras nitretadas em 400 °C apresentaram perfis de dureza ligeiramente mais altos do que a amostra não tratada em regiões próximas à superfície. Esse aumento pode ser atribuído à presença de Ti(N), e de fases de nitretos indicadas pelos espectros de micro-Raman dessas amostras. Nota-se um aumento significativo da dureza das regiões mais superficiais nas amostras nitretadas em 600 °C, sendo este da ordem de 2,2 (Nit61) e 3 vezes (Nit63), em relação a amostra sem tratamento (ver tabela 4.2).

Figura 4.5 - Perfis de dureza da amostra não tratada e das nitretadas por plasma.

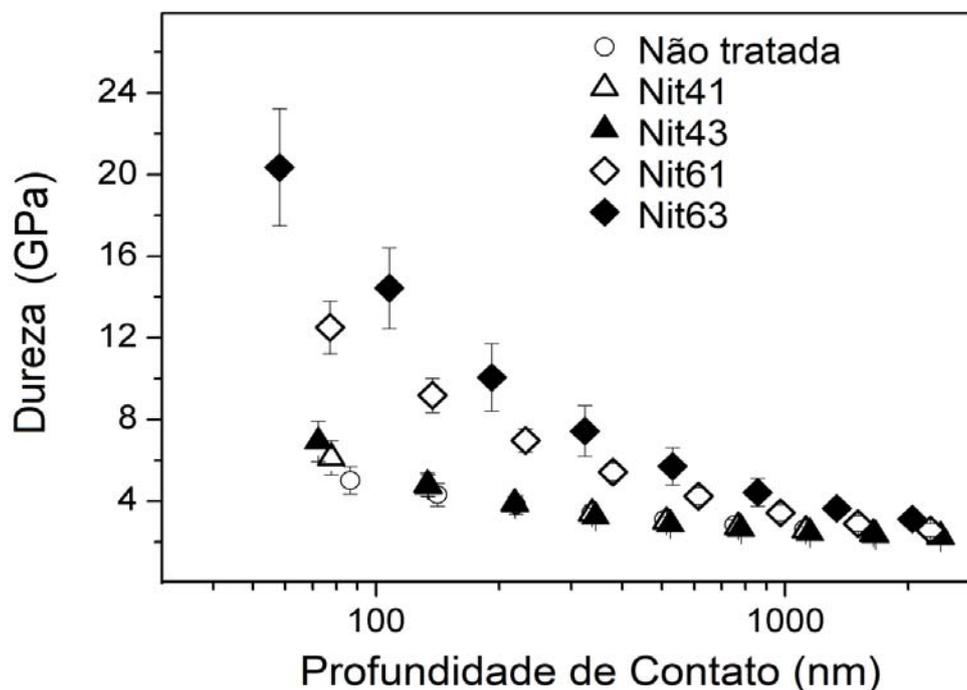


Tabela 4.2 - Determinação das durezas obtidas por indentação instrumentada para as amostras nitretadas e não tratadas.

Amostras	Dureza (GPa) (profundidade ~100nm)
Não tratada	4,8 ± 0,6
Nit41	5,4 ± 0,7
Nit43	5,7 ± 0,9
Nit61	10,9 ± 1,3
Nit63	14,7 ± 1,9

Analisando-se os perfis de dureza, pode-se concluir que a camada modificada mais espessa se formou nas amostras tratadas em 600 °C do que naquelas tratadas em 400 °C (BRADING et al., 1992; de SOUZA, 2010). Embora tal espessura seja de até 90 nm (ver seção 4.1.2), a dureza do substrato é alcançada por volta de 1000 nm de profundidade, uma vez que a camada dura acima ainda contribui para a sustentação da ponta (SAHA; NIX, 2002).

Os perfis de módulo de elasticidade, apresentados na figura 4.6, diminuem das amostras nitretadas em 400 °C em relação à não tratada, possivelmente devido ao relaxamento das tensões mecânicas induzidas pelo polimento, o mesmo fenômeno se mostrou menos significativo para as amostras tratadas a 600 °C, onde se teve módulos de elasticidade relativamente maiores devido a maior quantidade de nitretos. Apesar dessas relaxações, os precipitados de nitretos e Ti(N) afetam a medida do módulo de elasticidade, como fica evidente no caso das amostras tratadas em 600 °C, alcançando um aumento efetivo de 15% na amostra Nit63. Os resultados para o módulo de elasticidade das amostras são mostrados na tabela 4.3. Mesmo que, neste caso, precipitados rígidos e duros estejam dispersos na matriz mole, os resultados para 600 °C estão de acordo com valores reportados para filmes de nitretos de titânio (CHOU, 2002; CRACIUN, 2012; KARIMI; 1997).

Figura 4.6 - Perfis do módulo de elasticidade das amostras nitretadas e não tratada.

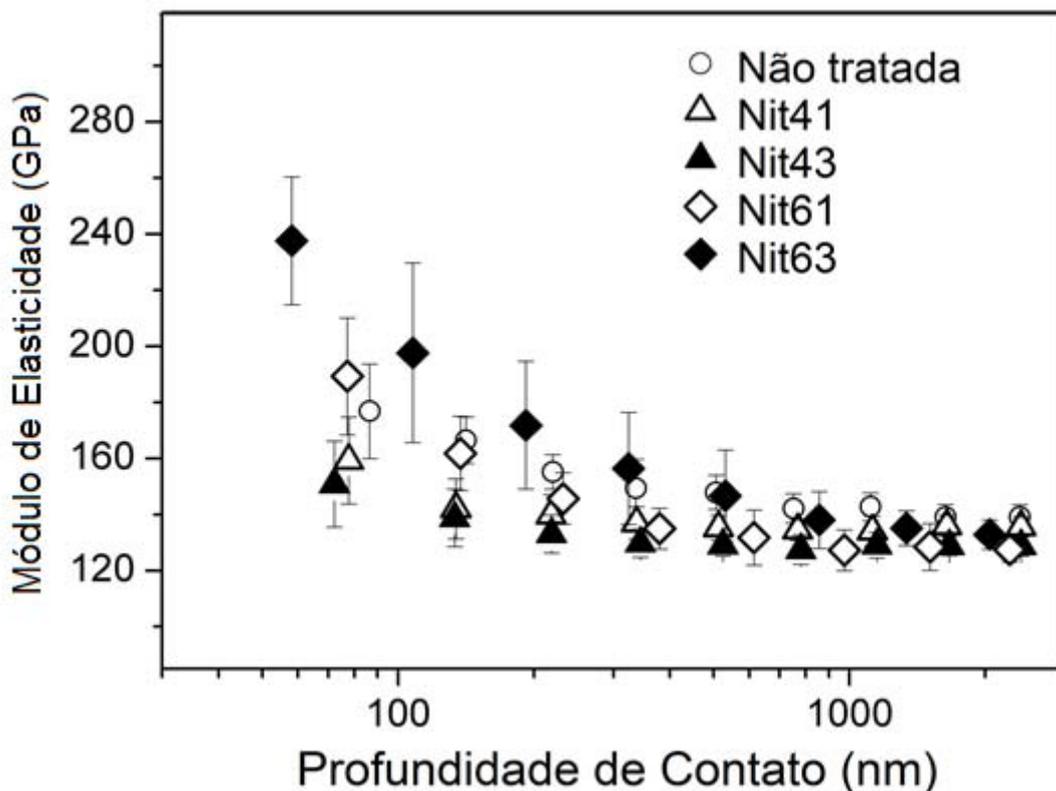
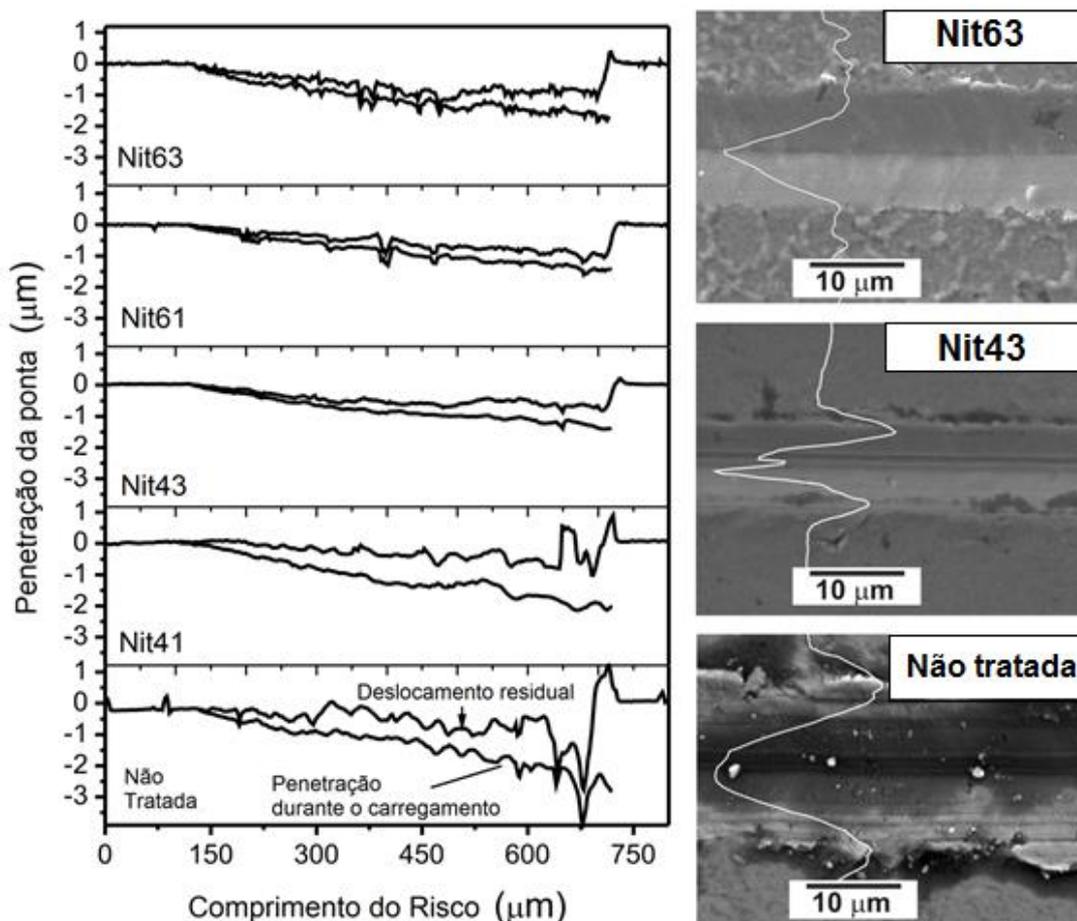


Tabela 4.3 - Determinação do módulo de elasticidade obtido por indentação instrumentada das amostras nitretadas e não tratada a profundidade de 100 nm.

Amostras	Módulo de Elásticidade (GPa) (profundidade ~100nm)
Não tratada	172 ± 17
Nit41	150 ± 14
Nit43	143 ± 15
Nit61	177 ± 21
Nit63	197 ± 31

A figura 4.7 mostra os perfis típicos de risco obtidos durante e após o carregamento até 400 mN de todas as amostras. A máxima profundidade do risco obtida na amostra não tratada e na Nit41 foi em torno de 2,3 µm. As amostras nitretadas em 600 °C (durante 1 e 3 h) e a amostra Nit43, apresentaram uma significativa redução na penetração da ponta. Apesar das cargas aplicadas terem simultaneamente componentes normais e tangenciais, observou-se o endurecimento na superfície para 600 °C de tratamento, como previamente observado nos ensaios de dureza (figura 4.5). No interior das trilhas, durante e após o carregamento, observam-se flutuações verticais (rugosidades, estrias) que podem ser atribuídas a diferentes orientações dos grãos na trilha. Em resposta a tal anisotropia, a energia de deformação pode ser acumulada sob a ponta, sendo liberada abruptamente durante o movimento, formando ou não detritos. A recuperação elástica foi menor nas amostras tratadas em 600 °C do que nas não tratadas e nitretadas em 400 °C. Pode-se explicar esse fenômeno devido a presença de uma camada mais dura e rígida sobre o substrato de Ti, conforme visto nas figuras 4.5 e 4.6.

Figura 4.7 - Perfis de da penetração da ponta em testes de risco realizados com carga crescente de 0 a 400 mN, para a amostra não tratada de Ti e nitretadas. Micrografia eletrônica obtida com elétrons secundários na região central do teste (correspondente a 200 mN) As linhas brancas nas micrografias indicam perfis transversais do sulco.



As microscopias de MEV do sulco para as amostras não tratada e nitretadas por 3 h também são mostrados na figura 4.7, correspondendo à região de 200 mN de carga aplicada. As linhas brancas indicam o perfil dos sulcos. Observa-se que a morfologia dos riscos difere drasticamente entre as diferentes superfícies. A amostra não tratada apresentou comportamento tipicamente dúctil, com grande quantidade de material removido plasticamente e deslocado para as bordas da trilha, além da formação de estrias e presença de detritos. A amostra Nit43 apresentou basicamente as mesmas características dúcteis, como o Ti não tratado, no entanto com morfologia “suave” e trilha mais estreita. Esta variação sutil, mas significativa, pode ser relacionada à presença de nitrogênio em solução sólida, com indicado nos difratogramas de raios X e espectrometria Raman, e também à tensão induzida na superfície pelo bombardeamento de íons.

Dentre os casos estudados, a amostra Nit63 apresentou maior resistência ao risco, com ausência de fragmentação ou “pile-up” (deslocamento de material para as bordas). Essa condição também não apresentou trincas laterais ou internas. Esses resultados estão de acordo com a literatura (de SOUZA, 2010).

Entre os diversos parâmetros existentes para quantificar as propriedades tribológicas, a *dureza ao risco* é uma opção apropriada para fins comparativos. A dureza ao risco é definida como a razão entre carga normal vertical por unidade de contato (metade da área da projeção vertical da ponta) (LI; SHAPIRO, 1998). Para a ponta Berkovich, cuja borda é 60°, $H_{risco} = \frac{4,6P}{w^2}$ onde P é a carga total aplicada e w a largura do sulco. Os valores de largura foram obtidos a partir da perfilometria dos sulcos, como ilustrado nas micrografias da Figura 4.7. Os valores da H_{risco} para cargas aplicadas de 200 mN são apresentados na tabela 4.4. Vale ressaltar que este parâmetro é bastante diferente que a dureza de indentação (Tabela 4.2), calculada pelo método Oliver-Pharr. No entanto, pode-se observar que ambos os parâmetros apresentam a mesma tendência de que a dureza aumente com o aumento da temperatura de tratamento, em relação à superfície não tratada.

Em suma, os resultados desta seção indicaram que os tratamentos em 600 °C alteram significativamente a morfologia das amostras, sua microestrutura e resistência mecânica. A amostra Nit43, por sua vez, teve um aumento de 2 vezes na resistência ao risco em relação à condição não tratada, porém com mudanças menos drásticas no módulo de elasticidade. Estas observações guiarão a discussão das camadas anódicas crescidas sobre as amostras nitretadas, o que é apresentado na seção seguinte.

Tabela 4.4 - Valores obtidos para a dureza ao risco das amostras nitretadas e não tratada.

Amostras	Resistência ao Risco (GPa) (carga de ~200 mN)
Não tratada	16 ± 2
Nit41	21 ± 4
Nit43	31 ± 6
Nit61	35 ± 7
Nit63	37 ± 7

4.2 Oxidação Anódica

As amostras nitretadas, estudadas na seção 4.1, foram submetidas à oxidação anódica em uma solução contendo cálcio e fósforo com densidade de corrente de 150 mA/cm² e as características das camadas óxidas formadas foram estudadas pelos métodos descritos no capítulo 3.

4.2.1 Morfologia e Composição Química

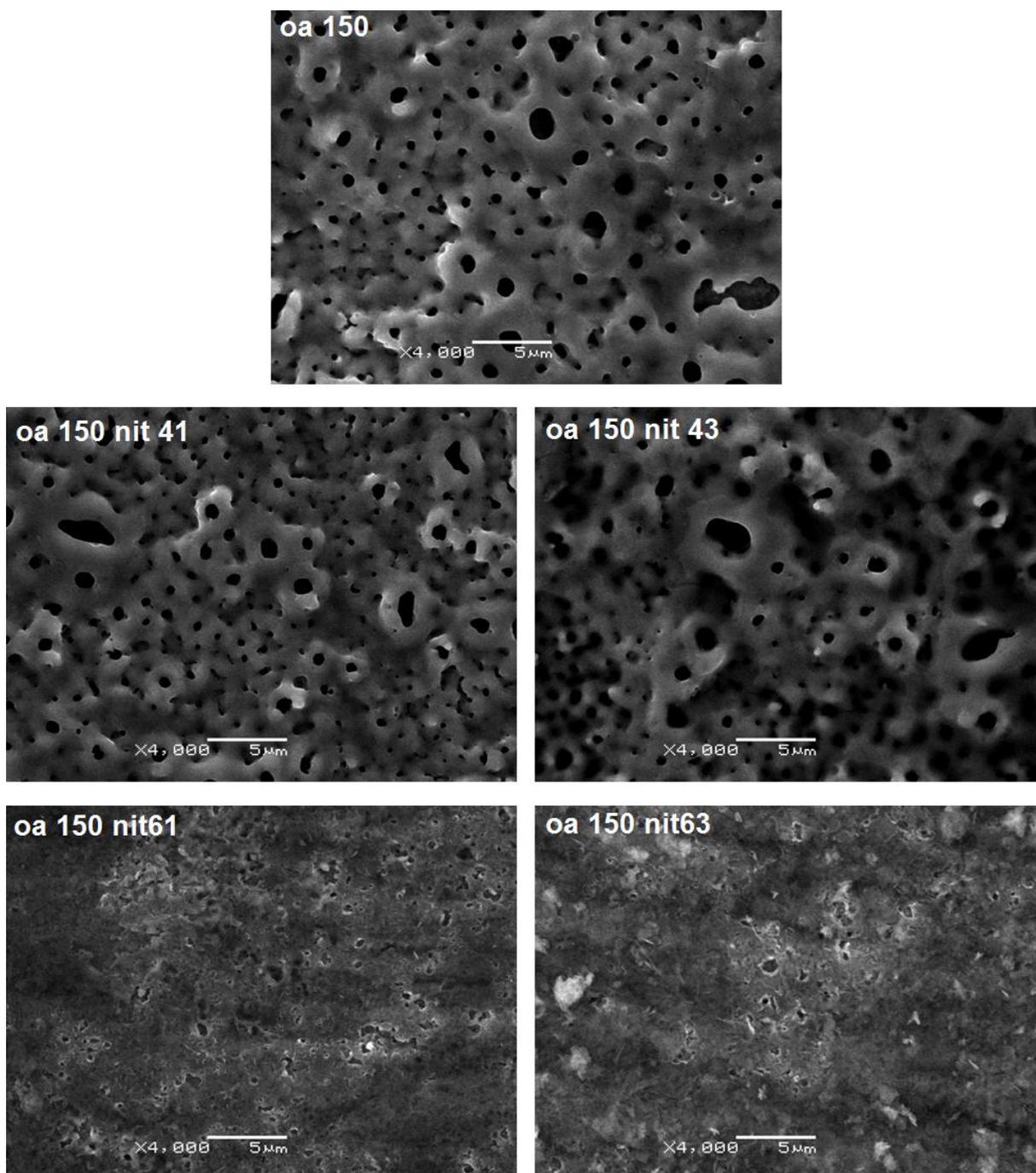
A figura 4.8 mostra as imagens das superfícies anodizadas, sem tratamento prévio e nitretadas com temperaturas variando de 400 °C e 600°C e o tempo de tratamento de 1 e 3h. Observa-se claramente a presença de poros nos filmes crescidos por anodização. Os poros foram formados por ruptura dielétrica, que causa centelhamento e a liberação de O₂ na interface eletrólito-substrato, resultando em poros de diferentes tamanhos e com formatos circulares. Os tamanhos dos poros foram analisados utilizando o programa gráfico ImageJ, devidamente calibrado conforme a escala das imagens. Na tabela 4.5 estão listados os tamanhos médios dos poros encontrados para cada amostra oxidada. Nota-se uma diminuição no tamanho dos poros para as amostras previamente nitretadas com temperatura de 600 °C tanto para 1 ou 3 horas de tratamento, como também a alteração na geometria dos poros, que variam de circulares a alongados. No entanto, em todos os casos o tamanho dos poros variou significativamente, ocasionando desvios elevados.

A porosidade, assim como a rugosidade, auxiliam na estabilidade do implante junto ao osso, evitando assim o desprendimento da peça, com o aumento do crescimento celular devido a maior área de contato osso-implante (ELIAS, 2007).

Tabela 4.5 - Tamanho médio dos poros das amostras estudadas

Amostra	Tamanho dos poros (μm)	Desvio padrão (μm)
Oa 150	0,977	0,437
Oa 150 nit41	1,197	0,462
Oa 150 nit43	1,163	0,671
Oa 150 nit61	0,676	0,321
Oa 150 nit63	0,773	0,262

Figura 4.8 - Micrografias obtidas por MEV de regiões representativas da superfície de amostras oxidadas com e sem nitretação prévia.



A figura 4.9 mostra imagens obtidas da seção reta transversal das amostras oxidadas. Este método foi empregado para se determinar as espessuras dos filmes óxidos crescidos sobre as superfícies nitretadas. A tabela 4.6 lista as espessuras médias obtidas para cada uma das amostras. A espessura da camada é um parâmetro importante na determinação das propriedades mecânicas do revestimento, o que será abordado na seção 4.2.3.

Figura 4.9 - Imagens obtidas por MEV de seções transversais das amostras OA150 e OANit41 OANit61 sinalizando as camadas anódicas crescidas e o substrato.

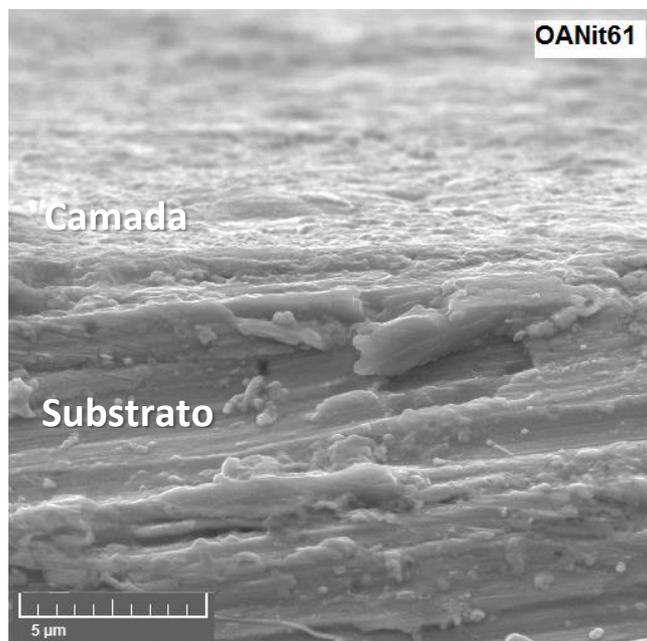
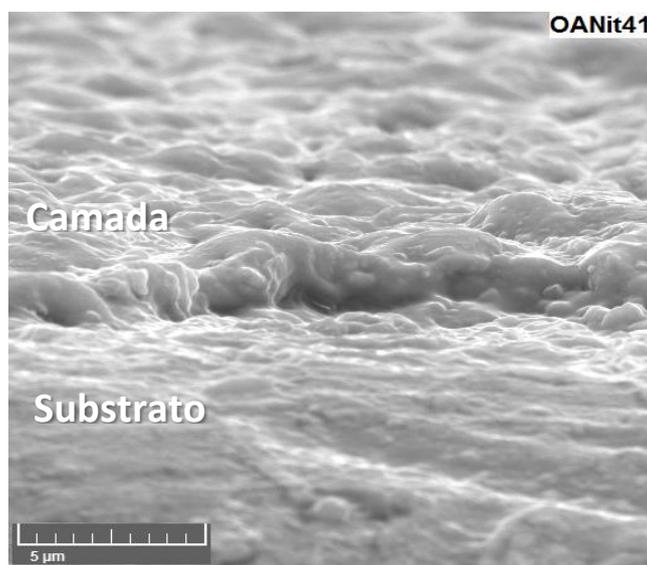
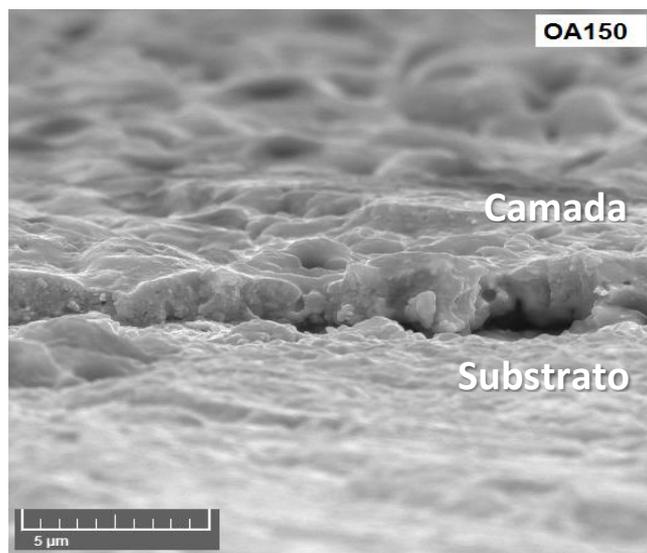


Tabela 4.6 - Espessuras dos filmes crescidos por oxidação anódica nas superfícies de Ti e Ti nitretado.

Amostras	Espessura média do filme (μm)
OA150	$2,3 \pm 0,3$
Nit41OA150	$2,3 \pm 0,1$
Nit43OA150	$2,2 \pm 0,1$
Nit61OA150	$1,5 \pm 0,1$
Nit63OA150	$0,9 \pm 0,1$

O espectro de EDS obtido das superfícies dos filmes crescidos por oxidação é mostrado na figura 4.10. Pode-se observar a presença de cálcio e fósforo incorporados nas camadas de titânia produzidas em quaisquer dos substratos nitretados que podem estar na forma de fosfatos de cálcio ou então como solução sólida no filme anódico. Observa-se também os picos esperados de Ti e O. As razões das concentrações de Ca/P foram calculadas pela integração das áreas sob os picos característicos do EDS, e estão mostrados na Tabela 4.7. Pode-se observar um aumento nas razões de Ca/P para as amostras com temperatura de tratamento de nitretação mais elevado. Estas razões são diferentes da razão de Ca/P da hidroxiapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, que é igual a 1,67.

Figura 4.10 - Espectro de EDS para as superfícies nitretadas e posteriormente oxidadas com densidade de corrente 150 mA/cm².

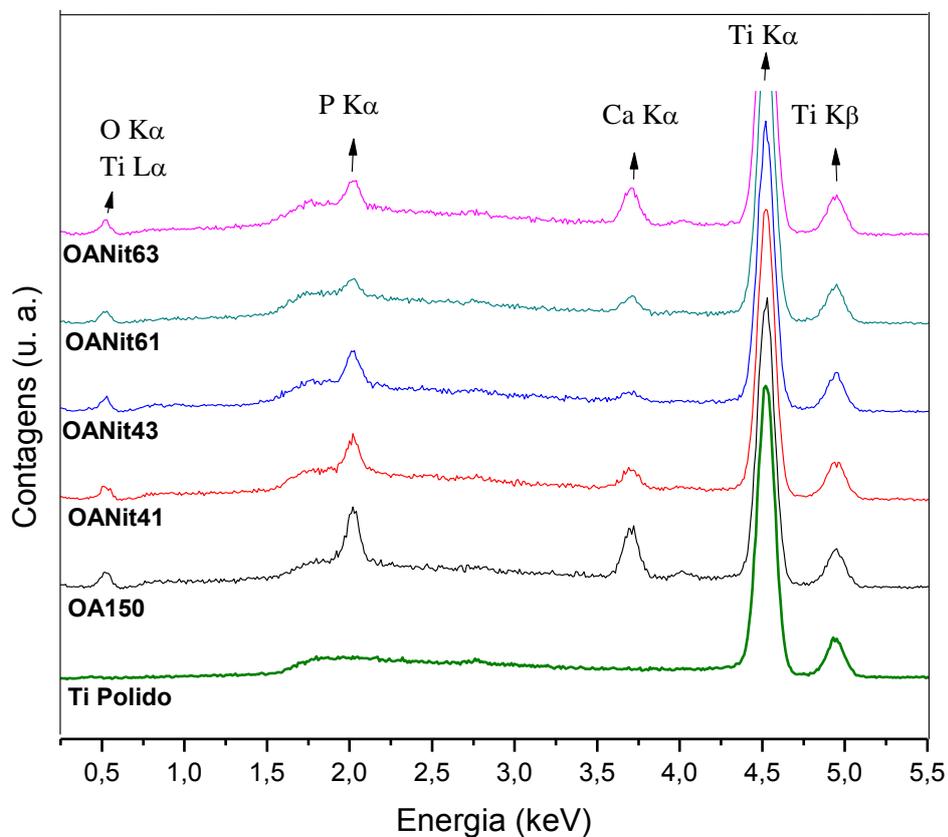


Tabela 4.7 - Valores das razões Ca/P, determinadas por EDS, das amostras submetidas ao tratamento de oxidação anódica.

Amostra	Razão Ca/P	Erro ±
Oa 150	1,37	0,17
OAnit41	0,84	0,20
OAnit43	0,83	0,22
OAnit61	1,26	0,12
OAnit63	1,79	0,12

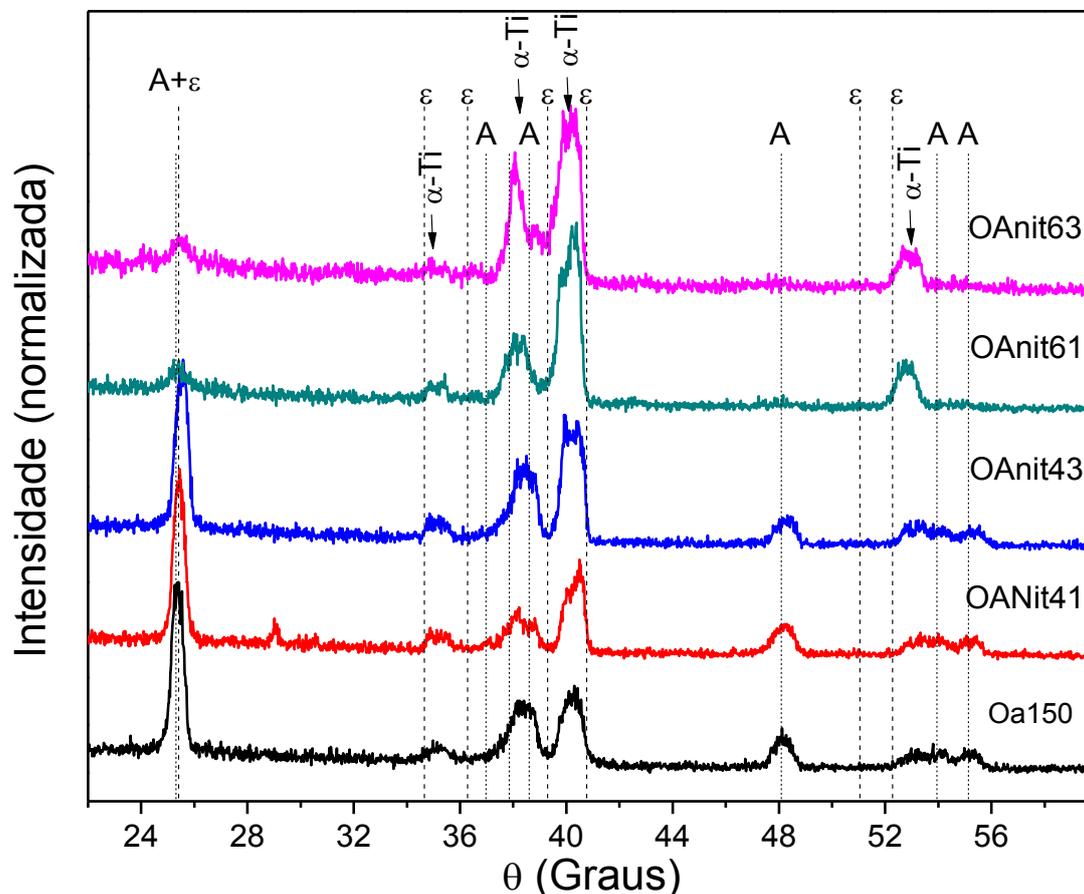
4.2.2 Caracterização Microestrutural

A figura 4.11 apresenta os difratogramas de DRX com ângulo rasante de 3° obtidos das amostras oxidadas a 150 mA/cm^2 sobre as superfícies nitretadas e sem tratamento prévio. Pode-se notar a presença da fase α -Ti em todas as amostras, como visto nos difratogramas das amostras somente nitretadas. A profundidade de penetração do feixe é da ordem de dezenas de μm , sendo assim, como a penetração do feixe é maior do que a espessura do filme, teremos a influência do sinal do substrato de α -Ti. Nota-se a formação de óxidos de titânio TiO_2 anatásio (A) e, também a permanência da presença de nitretos. Embora o crescimento do filme anódico ocorra a partir do Ti disponível na superfície, no processo combinado de nitretação + oxidação anódica observou-se que é possível a coexistência dessas diferentes microestruturas no tratamento combinado em titânio.

A fase de óxidos de titânio são presentes em todas as amostras, com contribuições mais significativas nas posições 25° e 39° . Os picos de anatásio são mais intensos nas amostras previamente nitretadas a 400°C e diminuem com o aumento do tempo e temperatura de tratamento do substrato. A fase ε - Ti_2N , de modo semelhante aos resultados obtidos para as amostras nitretadas, está predominantemente presente nas amostras tratadas a 600°C , enquanto a presença de nitrogênio em solução sólida está fortemente presente nas amostras tratadas a 400°C . A presença do nitrogênio em solução sólida $\text{Ti}(\text{N})$ pode ser notada pelo desvio dos picos da fase α -Ti para ângulos menores. Nas regiões $38,4^\circ$, $40,0^\circ$ e $53,0^\circ$, há um aumento na intensidade dos picos de anatásio, mais explícito na posição 53° , que pode ser atribuído ao crescimento dos filmes óxidos.

Em nenhum dos difratogramas foi possível identificar claramente picos que possam ser atribuídos a fosfatos de cálcio, como a hidroxiapatita. Esse composto pode estar presente em camadas anódicas crescidas em eletrólitos de Ca e P (de SOUZA et al., 2011), e, como visto na Tabela 4.7, tais elementos químicos foram identificados nestas amostras. No entanto, sua quantidade pode ser insuficiente para estar na faixa de detecção do DRX, ou então encontram-se em fases amorfas ou de baixa cristalinidade.

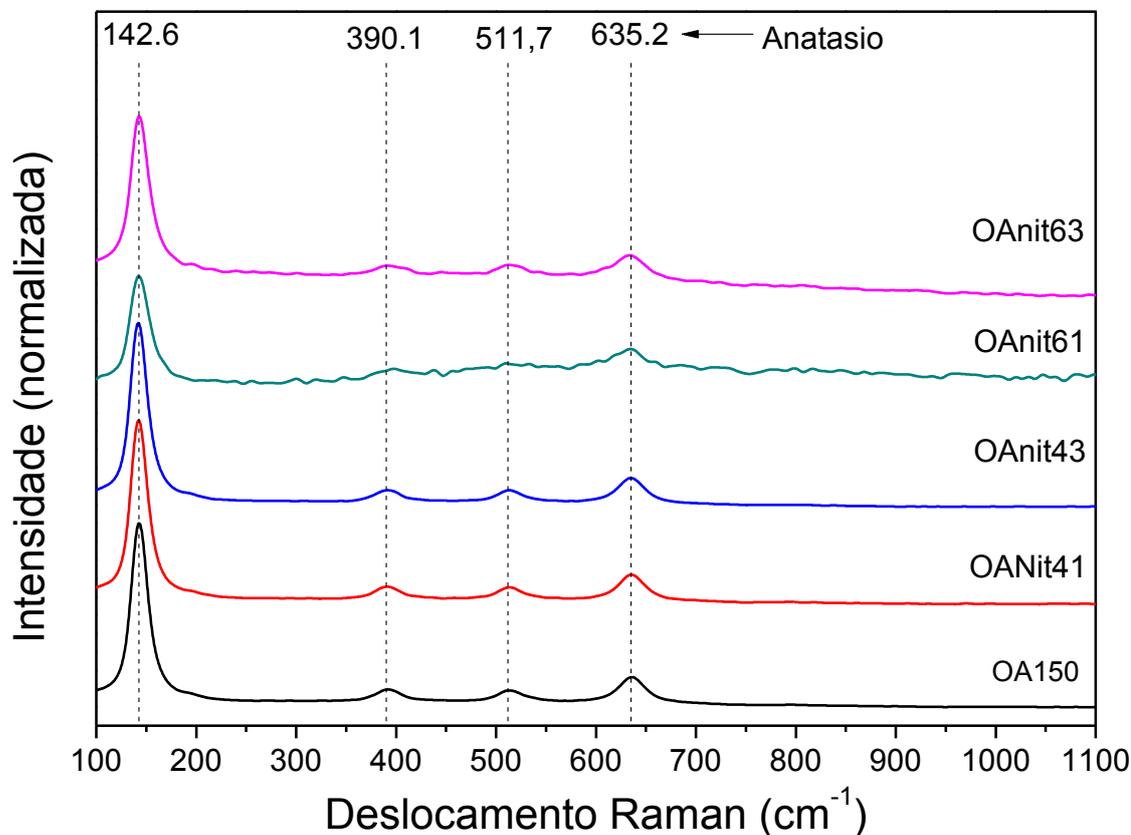
Figura 4.11 - Difratogramas de raios-X com ângulo rasante de 3° para a amostra apenas oxidada e das amostras nitretadas durante 3 h e posteriormente oxidadas com densidade de corrente 150 mA/cm^2 . As linhas verticais indicam posições de picos de acordo com difratometria de pó. A condição de nitrogênio em solução sólida, Ti(N) , manifesta-se como deslocamentos dos picos $\alpha\text{-Ti}$ para ângulos menores. $\epsilon = \epsilon\text{-Ti}_2\text{N}$; A = TiO_2 anatásio.



4.2.3 Caracterização Química

O espectro de micro-Raman (figura 4.12) obtidos para as amostras oxidadas confirmam os resultados de difração de raios X. Observa-se a predominância da fase anatásio em todas as amostras, com picos centrados em $142,6$, $390,1$, $511,7$, $635,2 \text{ cm}^{-1}$. A espectroscopia Raman foi realizada com laser incidente com comprimento de onda $\lambda = 532 \text{ nm}$ (luz visível), limitado a poucas centenas de nanômetros da superfície para este material. Devido ao alcance superficial desta radiação, estes espectros Raman não apresentam contribuições de nitretos observados previamente (Figura 4.4) e também por DRX (Figura 4.2).

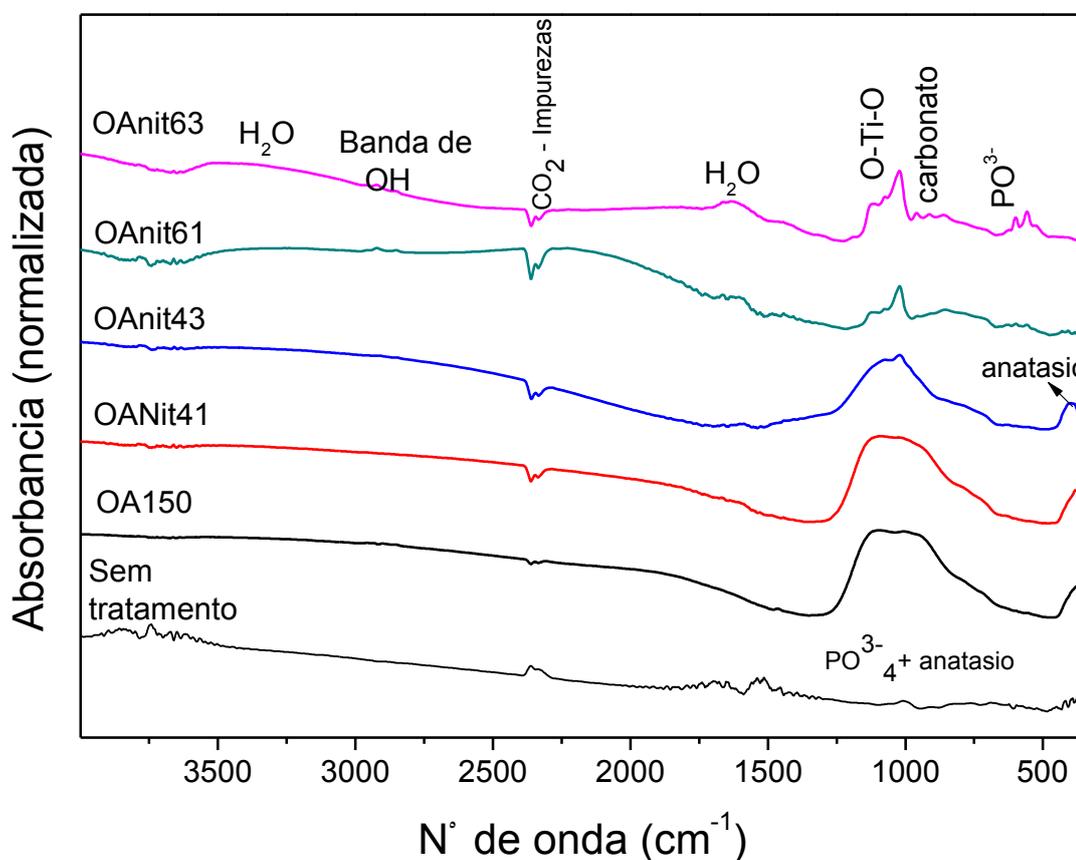
Figura 4.12 - Espectros Raman para a amostra apenas oxidada e das amostras nitretadas e posteriormente oxidadas com densidade de corrente 150 mA/cm². As linhas verticais indicam espalhamentos da fase TiO₂ anatásio. Na amostra de referência, sem tratamentos, não se observou picos na região analisada.



Os espectros Raman da Figura 4.12 não apresentam espalhamentos que possam ser atribuídos a fosfatos de cálcio (como a hidroxiapatita), da mesma forma como esses compostos não foram identificados por DRX. Com o objetivo de melhor compreender a forma como o Ca e P se apresentam nas superfícies modificadas, realizamos ensaios de espectroscopia de infra-vermelho, apresentadas na figura 4.13. Em todas as amostras submetidas à oxidação anódica, mesmo naquela nitretada na condição mais intensa (600° – 3 h), os espectros apresentam absorções devidas ao radical PO³⁻₄, além da banda OH alargada. A presença desses fosfatos na camada anódica pode favorecer a nucleação de fosfatos de cálcio na presença de fluidos corpóreos (KOKUBO; TAKADAMA, 2006; LIU; CHU; DING 2004; YANG et al., 2004), necessários para a formação óssea, através das atrações entre os grupos de fosfatos PO³⁻₄ e os íons Ca⁺² presentes no sangue (LEE et al., 2006). Durante a oxidação foram formados óxidos de titânio (TiO₂), grupos de fosfatos e hidroxilas.

Observa-se um pico entre 900-1000 cm^{-1} relativo as vibrações de O-Ti-O e Ti-OH. O alargamento do pico é devido a presença do grupo de fosfatos PO_4^{3-} que ocorre na mesma região. O alargamento do pico para as regiões entre 1100-1200 cm^{-1} é devido a presença de fosfatos na forma P=O (LARKIN, 2011). O pico largo na região de 3000 cm^{-1} é devido a adsorção de água e a presença de hidroxilas, e a presença de água também é vista no pico entre 1600-1850 cm^{-1} (LARKIN, 2011). Existe farta literatura na área de biomateriais ressaltando o papel dos radicais hidroxila como facilitadores da nucleação de hidroxiapatita na superfície do material (KOKUBO; TAKADAMA, 2006; EL WASSEFY et al., 2012; SUL et al., 2001). A presença de carbonatos na região de 950 cm^{-1} e CO_2 (1350 cm^{-1}) podem ser originárias de contaminações durante o processo de preparação ou manipulação das amostras.

Figura 4.13 - Espectros de infra-vermelho com transformada de Fourier (FTIR) para a amostra apenas oxidada e das amostras nitretadas durante 3 h e posteriormente oxidadas com densidade de corrente 150 mA/cm^2 .

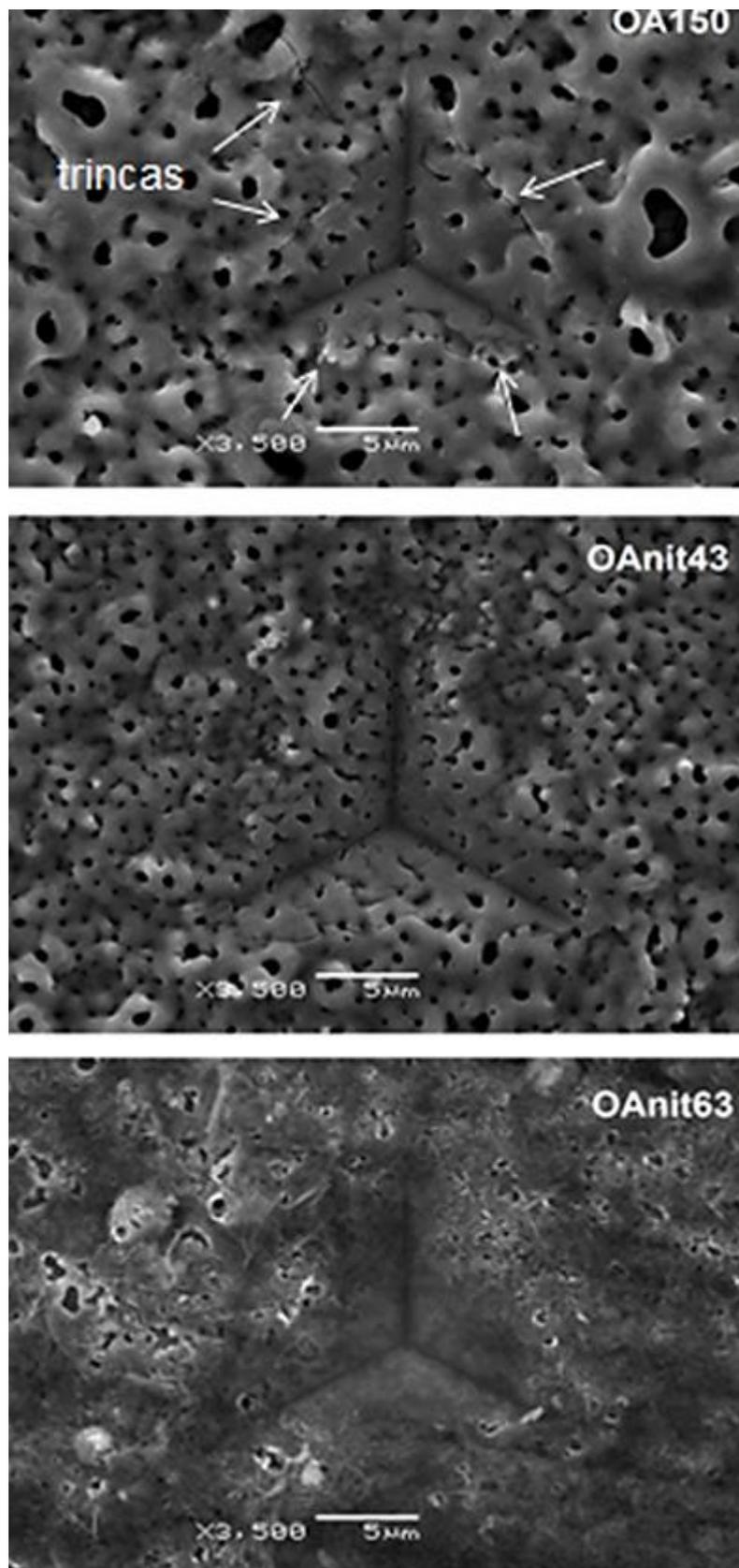


4.2.4 Propriedades Mecânicas e Tribológicas

A figura 4.14 mostra as imagens obtidas por MEV de impressões das indentações realizadas. Observa-se a existência de trincas laterais nas amostras OA150 e OAnit43, o que indica que as camadas oxidadas produzidas são quebradiças. Porém, na OAnit43, as trincas são menos pronunciadas do que na condição sem nitretação prévia. A formação de trincas em filmes óxidos também foi observada por de Souza (2010). Não foram observadas trincas nas amostras previamente nitretadas a 600 °C. Nas indentações não foram observadas a exposição do substrato, mesmo com a ocorrência de trincas. Qualitativamente, a redução da fragilidade do filme observada nas amostras previamente nitretadas corrobora para a melhora da integridade mecânica da camada anódica, conforme sugerido nos objetivos deste trabalho.

Para a determinação da dureza, é importante ressaltar que os valores obtidos não se devem somente à deformação plástica do material, mas também ao deslocamento da ponta devido às fraturas que se originam no processo. Para o módulo de elasticidade, a influência desse fator é menor, uma vez que essa propriedade está relacionada às interações elásticas entre átomos adjacentes na rede cristalina do material. Todavia, a dependência do módulo de elasticidade é dependente da área de contato A_c da indentação, que se relaciona linearmente com a profundidade de contato. Do método de OLIVER-PHARR (seção do apêndice A.5), para a dureza a dependência é proporcional à $1/A$, e o módulo de elasticidade a $1/A^{1/2}$, de modo que a influência de trincas se torna menos significativa para o módulo de elasticidade (de SOUZA, 2010).

Figura 4.14 - Imagens de MEV das indentações realizadas nas amostras somente oxidada e submetidas a nitretação previamente.



A Fig. 4.15a mostra os perfis de dureza obtidos por indentação instrumentada, para a amostra apenas oxidada e aquelas nitretadas e posteriormente oxidadas. Como referência, as linhas tracejadas indicam os valores do substrato de titânio (sem nitretação), sem nenhum dos tratamentos. Nas superfícies submetidas à nitretação em 400 °C, os perfis de dureza são estatisticamente semelhantes à amostra apenas nitretada. Estes resultados (apresentados na tabela 4.8) estão de acordo com o trabalho prévio para este filme anódico (de SOUZA et al., 2011). Por outro lado, os filmes crescidos sobre o titânio nitretado em 600 °C apresentam perfis de dureza inferiores ao substrato (que agora é uma superfície mais dura que o Ti) até aproximadamente 500 nm, o que é indicativo de duas características:

- I. o filme de óxidos é mais fino que o mesmo produto crescido no Ti não nitretado ou nitretado na temperatura mais baixa, conforme observado na Tabela 4.6, uma vez que a influência do substrato é mais significativa para estes casos em 600 °C (SAHA; NIX, 2002);
- II. a dureza do filme é menor que nos demais casos estudados, em função, possivelmente, da microestrutura, que por sua vez pode ser dependente de um processo competitivo com a presença de nitretos na superfície.

Afim de se explorar mais a fundo essas relações, calculou-se a dureza do filme de modo a excluir a contribuição do substrato, através do método analítico de BHATTACHARYA e NIX (1998) (figura 4.15b). Este método demanda do conhecimento prévio de algumas propriedades da camada e do substrato:

- dureza do compósito (camada + substrato) e do substrato (tabela 4.2);
- tensão de escoamento Y de ambos;
- profundidade de contato;
- espessura da camada (Tabela 4.6);
- módulo de elasticidade do substrato (Tabela 4.3) e da camada; o modo como este último foi obtido será apresentado adiante, nesta seção.

Figura 4.15 - Perfis de dureza das amostras oxidadas (a) com a influência do substrato; (b) corrigida pelo método de BHATTACHARYA- NIX, correspondendo aos perfis efetivos das camadas anódicas.

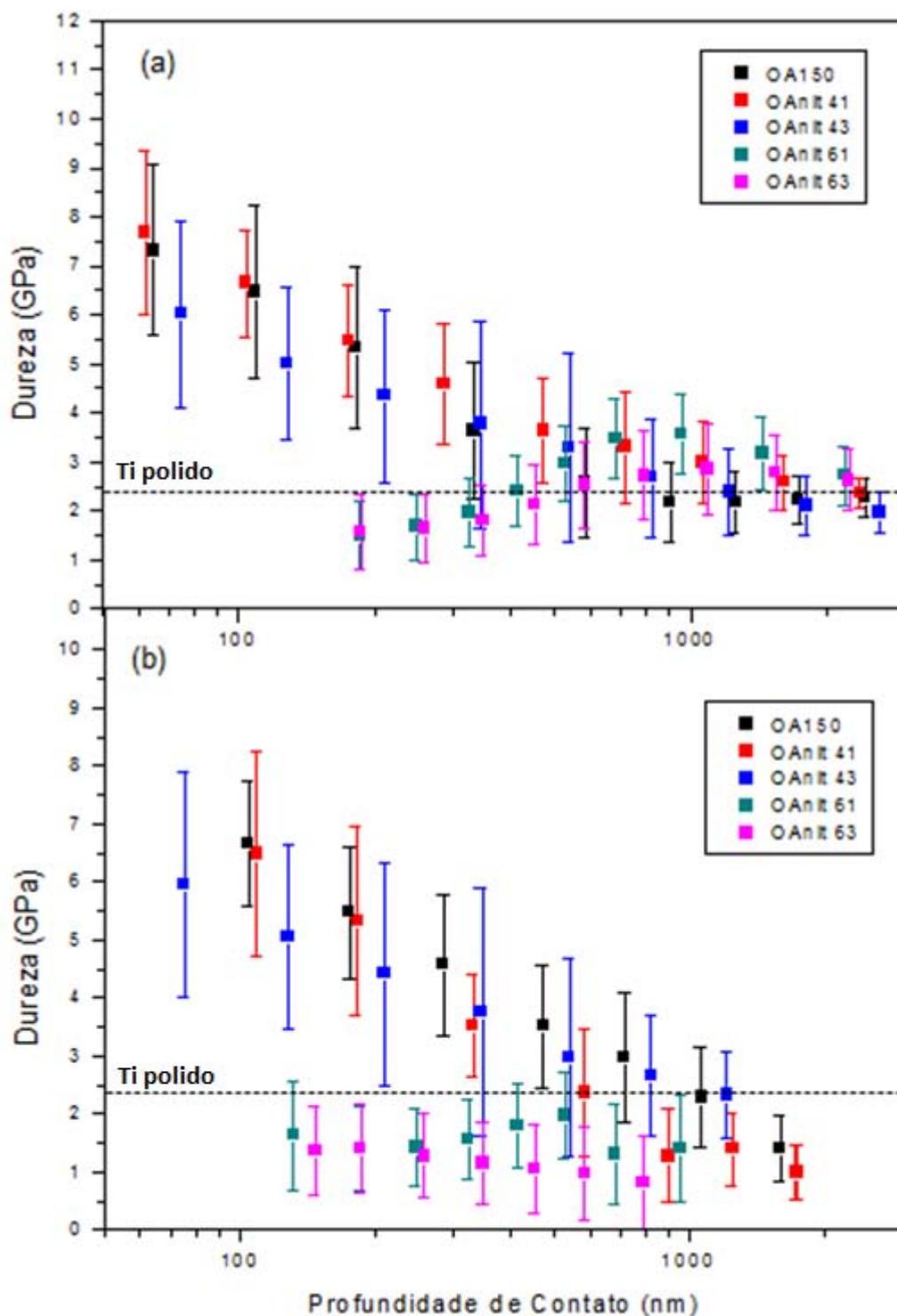


Tabela 4.8 - Valores obtidos para a dureza e módulo de elasticidade para as amostras oxidadas e oxidadas + nitretadas, para a superfície (com a influência do substrato) e para a camada (excluindo-se a influência do substrato). No primeiro caso, os valores foram interpolados dos perfis de dureza e módulo de elasticidade na profundidade de 400nm. Por sua vez, os valores efetivos do módulo de elasticidade calculados para as camadas correspondem à média aritmética dos respectivos perfis.

Amostra	Sem a Influência do Substrato		Com a Influência do Substrato	
	Dureza (GPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Dureza (GPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)
Oa 150	3,7 ± 0,2	58 ± 8	2,2 ± 0,1	87 ± 18
Oa 150 nit41	3,2 ± 0,8	77 ± 12	2,6 ± 0,3	108 ± 3
Oa 150 nit43	3,5 ± 0,3	73 ± 8	2,2 ± 0,2	99 ± 6
Oa 150 nit61	1,6 ± 0,4	61 ± 5	2,9 ± 0,3	111 ± 20
Oa 150 nit63	1,0 ± 0,1	58 ± 1	2,7 ± 0,1	98 ± 18

Os valores obtidos para a dureza com a correção da influência do substrato mostrou camadas mais moles em relação ao substrato para as amostras previamente nitretadas em 600 °C. Nas amostras tratadas em 400 °C, as camadas anódicas ainda apresentam perfis decrescentes que se aproximam do valor obtido para o titânio polido em ~1000 nm. Neste caso, vale ressaltar que a dureza de indentação é fortemente influenciada pela geração de trincas, bem como pela presença de poros, que causam incrementos na profundidade de contato sem o aumento proporcional de carga normal. Conforme mostra a Figura 4.14, a porosidade dessas camadas é comparável à da amostra apenas oxidada.

Para os perfis do módulo de elasticidade mostrados na figura 4.16a, os valores obtidos foram em torno de 15% inferiores aos medido para o titânio polido (~125 GPa). Este fator também corrobora com a biocompatibilidade mecânica destas superfícies modificadas, conforme discutido no capítulo 2 (HANAWA, 2004, GEETHA et al., 2009). Do mesmo modo, o módulo de elasticidade dos filmes pode ser obtido independentemente do substrato, agora com métodos analíticos específicos para este fim. A proposta de XU e PHARR (2006) mostrou-se eficiente em várias outras situações (de SOUZA, 2010). Este método demanda do conhecimento prévio de algumas propriedades da camada e do substrato:

- coeficiente de Poisson do substrato (0,33) e do TiO₂ (= 0,28);

- profundidade de contato;
- espessura da camada (Tabela 4.6);
- módulo de elasticidade do substrato (Tabela 4.3).

As curvas de módulo de elasticidade da Fig. 4.16b apresentam os valores efetivos para as camadas, calculados pelo método acima. Tais valores para os filmes anódicos ainda se situam abaixo do valor do titânio polido, em torno de 58 GPa para as amostras OAnit63 e o valor mais elevado de 77 GPa para a amostra OAnit41.

Figura 4.16 - Perfis de módulo de elasticidade das amostras oxidadas (a) com a influência do substrato; (b) corrigida pelo método de XU-PHARR, correspondendo aos perfis efetivos das camadas anódicas.

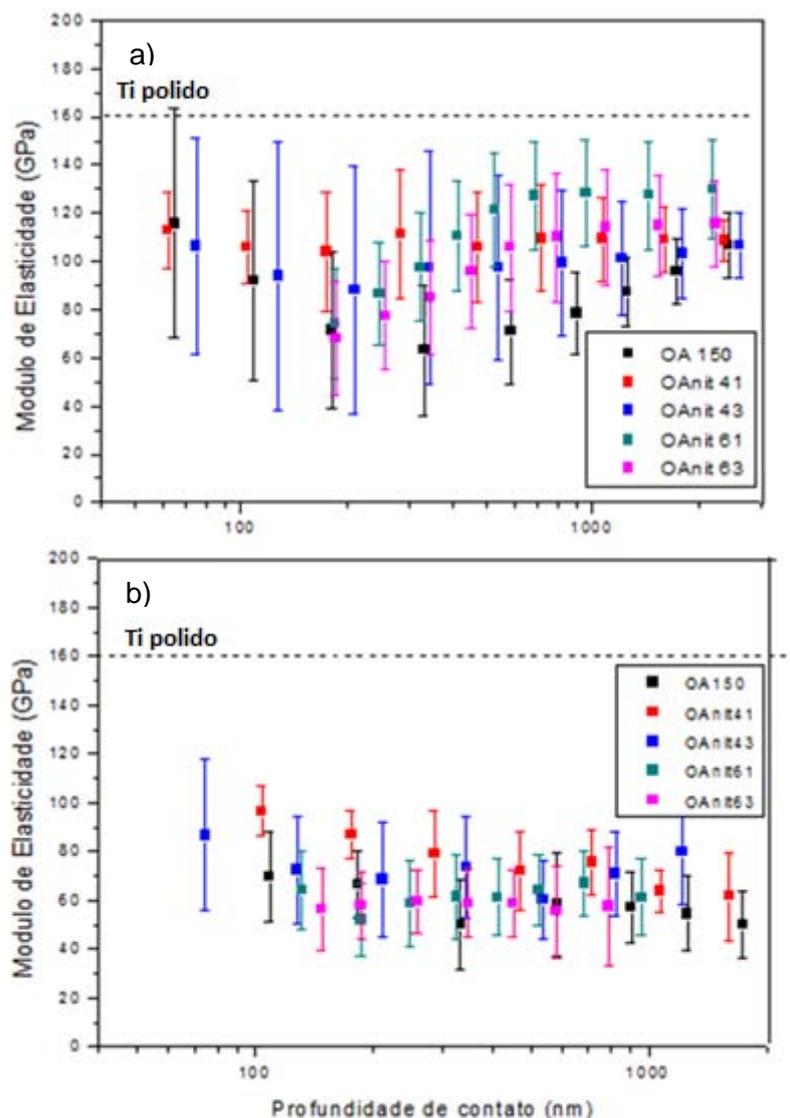
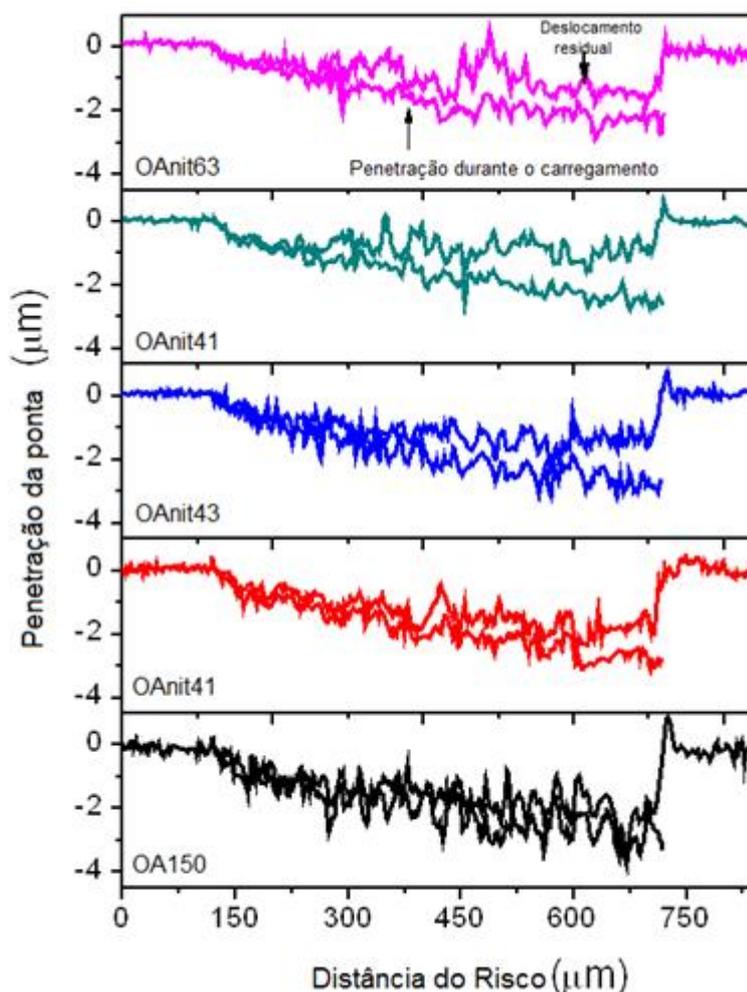


Figura 4.17 - Perfis de penetração em testes de risco, realizados com carga crescente até 400 mN, para a amostra apenas oxidada e das amostras nitretadas durante 3 h e posteriormente oxidadas com densidade de corrente 150 mA/cm².



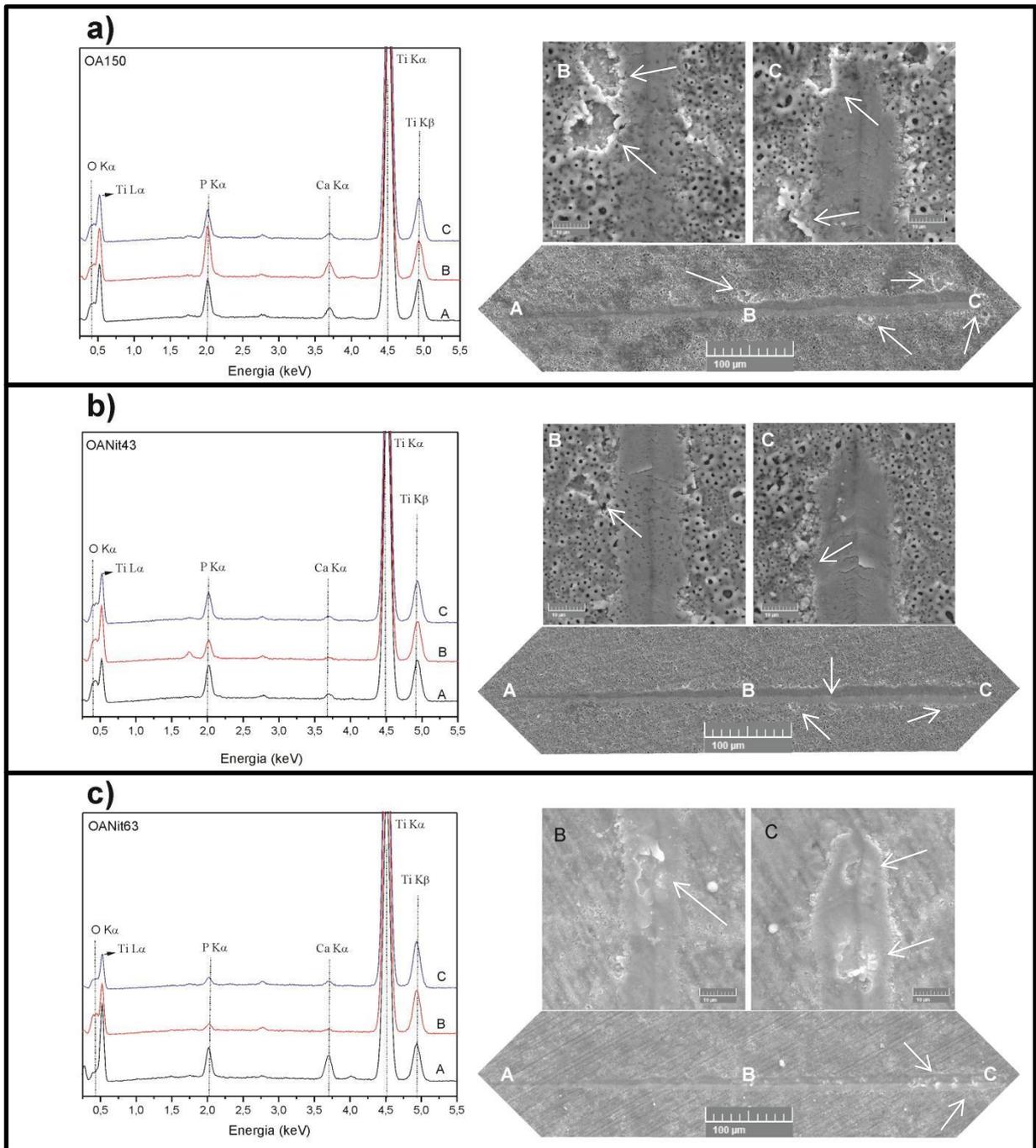
Anteriormente verificamos que a microestrutura e composição química dos filmes anódicos têm pouca dependência com o substrato, ou seja, com as condições de nitretação prévias. No entanto, os perfis de dureza indicaram variações significativas no comportamento sob carga normal. A Fig. 4.17 apresenta perfis de penetração obtidos durante e após ensaios de risco com ponta piramidal Berkovich, na direção do vértice da ponta, com carga crescente até 400 mN. Observa-se que a profundidade máxima de penetração durante o carregamento é ~3 µm para todos os casos, mas a recuperação elástica é maior para os filmes produzidos sobre superfícies nitretadas em 600 °C. Considerando-se as espessuras medidas e citadas

anteriormente, observa-se também a mudança no perfil dentro da trilha após a transição da interface.

Com o objetivo de verificar a integridade das camadas anódicas após efetuados os ensaios de nanorisco, as trilhas produzidas nas amostras OA150, OANit43 e OANit63 foram analisadas por MEV e EDS. A Figura 4.18 apresenta micrografias das trilhas e três espectros EDS de cada amostra, obtidos nos pontos iniciais da trilha, central (~200mN) e final. Para todas as amostras pode-se notar a presença dos picos característicos de P e Ca nos espectros de EDS nos pontos A-B-C, indicando que a camadas anódicas permaneceram ao longo do comprimento da trilha. No entanto, no interior dos sulcos nas regiões C e em quaisquer dos casos, observam-se trincas perpendiculares à direção de propagação da ponta, entre as quais a camada deformada apresenta aspecto de “placas soltas”, ou seja, com morfologia alterada pela deformação tangencial. Vale ressaltar que o nanorisco é um ensaio tribológico agressivo, em razão das elevadas pressões aplicadas na superfície sob a ponta piramidal. Deste modo, a análise que se segue focará, principalmente, na integridade da camada que margeia a trilha dos ensaios. A amostra com camada anódica crescida diretamente sobre o substrato de titânio (OA150) mostrou maior fragilidade ao riscamento, apresentando várias deformações ao longo da trilha (trincas, liberação de fragmentos e desprendimento), que se tornam mais evidentes a partir da carga tangencial de 200 mN (região B na Figura 4.18a). Com a carga máxima aplicada de 400 mN, observa-se o substrato exposto em uma grande área, além de trincas que se propagam radialmente à trilha. Na amostra OANit43, as deformações causadas pela ponta do indentador durante o risco apresentam o mesmo comportamento morfológico, porém os danos à camada são mais amenos em relação ao observado na condição OA150. Na Figura 4.18b, observa-se que houve o desprendimento de uma pequena área lateral à trilha na região de carga aplicada ~200 mN, mas no interior do canal a camada conserva o aspecto poroso, o que não ocorreu com a OA150. Sob a carga tangencial máxima (400 mN), a camada anódica ao redor do canal está ainda íntegra. Este resultado corrobora com a análise das impressões de indentação (Figura 4.14), que apresentam menos danos por fratura para a OANit43. A camada anódica sobre as superfícies nitretadas em 600 °C (Figura 4.18c) é mais fina (Fig 4.9) e com menor dureza (Fig. 4.15) que nas demais condições, porém, por meio da análise EDS na

trilha do risco, houve indicativos de sua presença até a carga máxima aplicada de 400 mN. Considera-se aqui um mecanismo diferente de deformação, no qual a camada anódica pode ter atuado como elemento lubrificante para o contato da ponta de diamante com a superfície nitretada.

Figura 4.18 - Espectros de EDS obtidos nas regiões A, B e C dos riscos e imagens obtidas por MEV das amostras OA150 (a), OANit43 (b) e OANit63 (c) nas regiões B e C para cada amostra. As setas brancas indicam as regiões de lascamento da camada anódica.



Em suma, os resultados de propriedades mecânicas e tribológicas aqui obtidos indicaram melhoras significativas da integridade mecânica das camadas anódicas, se estas forem crescidas sobre superfícies de Ti previamente nitretadas. A temperatura de de 400 °C 3 h proporcionou vantagens nessas propriedades, sem causar mudanças significativas nas características das camadas de titânia. Os tratamentos em 600 °C, que alteraram de modo considerável a superfície do Ti, também trouxeram vantagens à qualidade mecânica das camadas crescidas sobre eles, porém alterando a cinética de crescimento por oxidação anódica.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Durante este trabalho, amostras de Ti comercialmente puro foram nitretadas com variação de tempo de 1 h e 3 h, e também a temperatura em 400 °C e 600 °C. Após esse processo, realizou-se o crescimento de filmes óxidos sobre as superfícies nitretadas por oxidação anódica, utilizando-se eletrólito a base de Ca e P. Por meio desses processos combinados, visa-se obter superfícies de titânio bioativas que apresentem propriedades mecânicas adequadas para a utilização em próteses ósseas e dentárias.

(i) Nitretação por plasma

A morfologia das amostras, analisada por MFA, mostrou-se dependente dos parâmetros utilizados durante a nitretação, com valores de rugosidade maiores para as amostras Nit63 e menores para a Nit41. Em análise por DRX, as nitretações em 600 °C evidenciaram as fases de ϵ -Ti₂N, α -Ti e Ti com N em solução sólida. As amostras tratadas a 400 °C apresentaram Ti(N) e fases de nitretos na estequiometria TiN superficiais (≤ 25 nm), este último confirmado por espectroscopia Raman.

Os perfis de dureza e módulo de elasticidade foram obtidos para profundidades de até 3000 nm. A dureza para as amostras tratadas em 400 °C não apresentou mudanças significativas, por outro lado, as amostras nitretadas em 600 °C tiveram um aumento da dureza de até 3 vezes (de ~5 para ~15 GPa) e o módulo de elasticidade aumentou 39% em relação a amostra Nit43 (~155 to ~200 GPa). Esta última apresentou resultados semelhantes às amostras tratadas em 600 °C, tendo uma resistência ao risco cerca de duas vezes maior do que o substrato e, mesmo assim, preservaram as características tribológicas dúcteis.

(ii) Oxidação anódica

Através de técnicas de microscopia, DRX, Raman e EDS, verificou-se o crescimento de uma camada porosa e rugosa de óxidos de titânio acima das superfícies tratadas, com predominância da fase alotrópica anatásio, contendo íons de fosfatos e Ca incorporados ao óxido.

As camadas de óxidos crescidos mostraram uma dureza menor à encontrada no substrato exceto a amostra OAnit43 que mostrou valor ligeiramente maior. Em contrapartida, os valores de módulo de elasticidade das camadas foram menores do que o encontrado para o substrato de Ti. Os valores encontrados para a OAnit63 foram semelhantes ao da amostra apenas oxidada OA150 (~58 GPa). A queda do módulo de elasticidade é favorável as características desejadas para uma melhor osseointegração.

Nos ensaios de risco, a amostra OAnit43 apresentou resultados superiores àquela apenas oxidada, pois o filme se mantém na trilha de ensaio, comprovando a maior aderência da camada oxidada à superfície nitretada. Qualitativamente, esta condição (OAnit43) também apresentou maior resistência ao carregamento normal, verificada pela maior integridade da camada aos ensaios de indentação.

Em suma, neste trabalho foi possível observar que, ao se modificar o substrato de Ti pelo método de nitretação, consegue-se crescer filmes óxidos bioativos sobre a superfície nitretada mais resistentes, com melhor adesão e módulos de elasticidade inferiores ao Ti e suas ligas. A amostra OAnit43 apresentou melhorias tribológicas e mecânicas sem alterar significativamente as camadas de óxidos, o contrário das amostras nitretadas em 600 °C que produziram alterações drásticas nas características da camada anódica, devido a alterações na cinética de crescimento óxido. As razões para tais alterações podem ser: (i) a nitretação prévia do Ti torna a superfície mais suscetível à oxidação, pela alteração de sua energia e geração de defeitos; (ii) sob carregamento normal ou tangencial, a superfície nitretada mais dura e rígida oferece suporte à camada sobre ela produzida.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após os resultados obtidos no presente trabalho, confirmou-se que a combinação dos tratamentos de nitretação e oxidação anódica permite obter camadas de titânia com propriedades tribo-mecânicas superiores. Para maiores detalhes do efeito desse procedimento é de grande interesse estudar as mudanças de desgaste, molhabilidade, como também realizar ensaios de bioatividade *in vitro* em tais superfícies.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES Jr, C. Nitretação a Plasma: Fundamentos e Aplicações. Natal, RN (2006). Apostila.

ALVES Jr, C.; GUERRA NETO, C. L. B.; MORAIS G. H. S.; da SILVA, C. F.; HAJEK, V. Nitriding of titanium disks and industrial dental implants using hollow cathode discharge. **Surface and Coatings Technology**. v. 200, p. 3657-3663, 2006.

ANANDAN C.; RAJAM, K. S. MicroRaman study of the effect of oxide layer on nitriding of Ti-6Al-4V. **Surface Engineering Division, National Aerospace Laboratories**, v. 254, p. 2783-2789, 2008.

ANTTILA, A.; RAISANEN, J.; KEINONEN, J. Diffusion of nitrogen in α -Ti. **Applied Physics Letters**, v.42, 498, 1983.

AZEVEDO, C.R.F.; HIPPERT JR., E. Análise de falhas de implantes cirúrgicos no Brasil: a necessidade de uma regulamentação adequada. **Cad. Saúde Pública [online]**. v.18, n.5, p. 1347-1358. 2002.

BEZRODNA, T.; PUCHKOVSKA, G.; SHYMANOVSKA, V.; HAUSER, A. X-ray and AFM studies of polydisperse TiO₂ (anatase) particles. **Journal of Physics and Chemistry of Solids** v. 66, p. 1057 – 1063. 2005.

BHATTACHARYA, A.K.; NIX, W.D.; Analysis of elastic and plastic-deformation associated with indentation testing of thin-films on substrate. **International Journal of Solids and Structures**, v. 24, p. 1287-1298. 1988.

BRADING, H.J.; MORTON, P.H.; BELL, T.; EARWAKER, L.G. The structure and composition of plasma nitrided coatings on titanium. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B**, v. 66, p. 230-236, 1992.

CALLISTER, W. D., **Materials Science and Engineering: an introduction**. New York: John Wiley & Sons, 2001.

CHENG, Y.H.; TAY, B.K.; LAU, S.P.; KUPFER, H.; RICHTER, F. Substrate bias dependence of Raman spectra for TiN films deposited by filtered cathodic vacuum arc. **Journal of Applied Physics**, v. 92, p. 1845, 2002.

CHOI, J.; WEHRSPHORN, R.B.; LEE, J.; GÖSELE, U.; Anodization of nanoimprinted titanium: a comparison with formation of porous alumina. **Electrochimica Acta**, v.49, p. 2645–2652, 2004.

CHOU, W.-J.; YU, G.-P.; HUANG, J.-H. Mechanical properties of TiN thin film coatings on 304 stainless steel substrates. **Surface and Coatings Technology**, v. 149, p. 7-13, 2002.

CHOWDHURY, R, VISPUTE, R.D.; JAGANNADHAM, K.; NARAYAN, J;; Characteristics of titanium nitride films grown by pulsed laser deposition. **Journal of Materials Research**, v. 11, p. 1458-1469, 1996.

CONSTABLE, C.P.; YARWOOD, J.; MUNZ W.-D. Raman microscopy studies of PVD hard coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 155, p. 116-119, 1999.

CRACIUN, D.; STEFAN, N.; SOCOL, G.; DORCIOMAN, G.; MCCUMISKEY, E.; HANNA, M.; TAYLOR, C.R.; BOURNE, G.; LAMBERS, E.; SIEBEIN, K.; CRACIUN, V. Very hard TiN Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition, **Applied Surface Science**, vol. 260, pp. 2-6, 2012.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray Diffraction**, 2th ed, London: Addison-Wesley, 1978. 569p.

da LUZ, A.R. Caracterizações De Superfícies De Titânio Modificadas Anodicamente Para Aplicação Biomédica. Dissertação (MESTRADO). Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais. UFPR. Curitiba, 2013.

de LIMA, G.G.; Propriedades Mecânicas E De Bioatividade De Filmes Anódicos De Titânio, Contendo Íons De Ca E P, Submetidos A Tratamentos Térmicos E Hidrotérmicos. Dissertação (MESTRADO). Curso de Mestrado em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2012.

de SOUZA, G. B. Caracterizações Físicas, Químicas e de Bioatividade de Superfícies de Titânio Modificadas para Aplicação Biomédica. Curitiba, 2010. Tese (Doutorado), Curso de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Paraná.

de SOUZA, G. B.; Estudo de propriedades mecânicas e tribológicas de titânio nitretado por plasma. Dissertação (Mestrado), Curso de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2001.

de SOUZA, G. B.; FOERSTER, C. E. ; da SILVA, S. L. R.; SERBENA, F. C.; LEPIENSKI, C. M. ; DOS SANTOS, C. A. Hardness and elastic modulus of ion-nitrided titanium obtained by nanoindentation, **Surface and Coatings Technology**, v. 191 p.76–82. 2005.

de SOUZA, G. B.; FOERSTER, C. E; da SILVA, S. L. R.; LEPIENSKI, C. M. Nanomechanical properties of rough surfaces. **Materials Research**, v. 9, p. 159-163, 2006.

de SOUZA, G. B. ; LEPIENSKI, C. M. ; FOERSTER, C. E. ; KUROMOTO, N. K. ; Soares, P. ; Ponte, H. A. Nanomechanical and nanotribological properties of bioactive titanium surfaces prepared by alkali treatment. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, v. 4, p. 756-765, 2011.

DEARNLEY, P. A., A review of metallic, ceramic and surface-treated metals used for bearing surfaces in human joint replacements. **Journal of Engineering in Medicine**, v. 213, p. 107-135, 1999.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v.48, p.53-229, 2003.

ELIAS, C.N.; OSHIDA, Y.; LIMA, J.H.C.; MULLER, C.A. Relationship between surface properties (roughness, wettability and morphology) of titanium and dental implant removal torque. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, v. 1, p. 234-242, 2008.

EI-WASSEFY, N.A.; HAMMOUDA, I.M.; HABID, A.N.E.A.; EI-AWADY, G.Y.; MARZOOK, H.A. Assessment of anodized titanium implants bioactivity, **Clinical Oral Research**, v. 25, p.1-9, 2012.

FERRAZ E.P.; SA J.C.; de OLIVEIRA, P.T.; ALVES JR. C, BELOTI, M.M.; ROSA, A. L.; The effect of plasma-nitrided titanium surfaces on osteoblastic cell adhesion, proliferation, and differentiation. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 104, p. 991-998, 2013.

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

FOUQUET, V.; PICHON, L.; STRABONI, A.; DROUET, M. Nitridation of Ti6Al4V by PBI: study of the nitrogen diffusion and of the nitride growth mechanism. **Surface and Coatings Technology**, v. 186, p. 34-39, 2004.

FU, Y; LOH, N, L; WEI, J; YAN, B; HING, P. Friction and wear behavior of carbon nitride films deposited on plasma nitride Ti-6Al-4V. **Wear**, v. 237, p. 12-19, 2000.

GEETHA, M.; SINGH, A.K.; ASOKAMANI, R.; GOGIA, A.K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review, **Progress in Materials Science**, v. 54, p. 397–425, 2009.

GUIMARÃES, C. Espectroscopia raman e infravermelho na molécula (4e)-4((e)-3-fenilalilidenomanino)-1,2-dihidro-2,3dimetil-1-fenilpirazol-5-ona. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal de Mato Grosso. Cuiabá, 2011.

HABAZAKI, H.; UOZUMI, M.; KONNO, H.; SHIMIZU, K.; SKELDON, P.; THOMPSON, G.E.; Crystallization of anodic titânia on titanium and its alloys, **Corrosion Science**, v. 45, p. 2063-2073, 2003.

HANAOR, D., MICHELAZZI, M., VERONESI, P., LEONELLI, C., ROMAGNOLI, M., SORRELL, C. Anodic aqueous electrophoretic deposition of titanium dioxide using carboxylic acids as dispersing agents. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, 1041-1047, 2011.

HANAOKA, T. Metal ion release from metallic implants, **Material Science and Engineering: C**, v. 24, p.745-752, 2004.

HOLLINGER, J.O.; WINN, S.; BONADIO, J. Options for Tissue Engineering to Address Challenges of the Aging Skeleton. **Tissue Engineering**, v. 6, p. 341-350. 2000.

JACKSON, J.D. **Classical Electrodynamics**, 3rd ed. New York: Wiley. 1998.

KARIMI, A.; SHOJAEI, O.R.; KRUML, T.; MARTIN, J.L. Characterisation of TiN thin films using the bulge test and the nanoindentation technique. **Thin Solid Films**, v. 308-309, p. 334-339, 1997.

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**, 7th ed. Singapore: John Wiley & Sons. Inc. 1996.

KOKUBO, T.; TAKADAMA, H. How useful is SBF in predicting in vivo boné Bioactivity? **Biomaterials**, v.27, p. 2907–2915, 2006.

KUROMOTO, N. K.; SIMÃO, R. A.; SOARES, G. A. Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages. **Material Characterization**, v. 58, p. 114-121, 2007.

LARKIN, P.J. **Infrared and raman spectroscopy: principles and spectral interpretation**. USA: Elsevier, 2011.

LEE, J-H.; KIMB, S-E.; KIMC, Y.-J.; et al. Effects of microstructure of anodic titania on the formation of bioactive compounds. **Materials Chemistry and Physics**, v.98, p. 39–43, 2006.

LEPIENSKI, C.M.; FOERSTER, C.E. Nanomechanical properties by nanoindentation. In H. S. NALWA (Ed). **Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology**. USA: American Scientific Publishers, v. X, p. 1-12. 2003.

LI, K.; SHAPIRO, Y.; LI, J.C.M. Scratch test of soda-lime glass. **Acta Materialia**, v. 46, p. 5569-5578, 1998.

LIU, X.; CHU, P. K.; DING, C. Surface nano-functionalization of biomaterials. **Materials Science and Engineering R**. v. 70, 275-302, 2010.

LIU, X.; CHU, P.K.; DING, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. **Materials Science and Engineering**, v.47, p. 49-121, 2004.

LORRAIN, P.; CORSON, D.R. **Electromagnetic fields and waves**, 3rd ed. New York: W. H. Freeman and Company, 1988.

MAJUMDAR, A.; BHUSHAN B. Characterization and modeling of surface roughness and contact mechanics. In: BHUSHAN, B. (Ed). **Handbook of Micro/Nano Tribology**, Boca Raton, USA: CRC Press, 1999.

MÄNDL, S.; RAUSCHENBACH, B. Improving the Biocompatibility of Medical Implants with Plasma Immersion Ion Implantation, **Surface and Coatings Technology**. v. 156, p. 276-283, 2002.

MANOVA, D.; GERLACH, J.W.; NEUMANN, H.; ASSMANN, W.; MÄNDL, S. Phase Formation in Ti after High Fluence/High Temperature Nitrogen Implantation, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 242, p. 282-284. 2006.

METIN, E.; INAL, O.T. Microstructural and microhardness evaluations in ion nitrided titanium. **Metallurgical Transactions A**, v.20, p. 1819-1832, 1989.

MEYERS, M.A.; CHAWLA, K.K.; **Mechanical behavior of Materials**. New Jersey: Prentice Hall, 1999.

MILLEN, R.P.; de FARIA, D.L.A.; TEMPERINI, M.L.A. Modelos para dispersão Raman em polímeros conjugados. **Química Nova**, v. 28, p. 289-295, 2005.

MONTGOMERY Jr, G.P.; KLEIN, M. V.. KIRBY, R. D.; GANGULY, B. N. Raman-Active Resonance Modes, Overtones, and Anharmonicity in NaCl: Cu⁺. **Physical Review Letters**, v. 28, p. 307-309, 1972.

NIINOMI, M. Fatigue performance and cyto-toxity of low rigidity alloy, Ti 29Nb14Ta-4.6Zr. **Biomaterials**, v. 24, p. 2673-2683, 2003.

NIINOMI, M; HATTORI, T; NIWA, S. Material characteristics, and biocompatibility of low rigidity titanium alloys for biomedical applications. In: YASZEMSKI, M. J. et al. **Biomaterials in orthopedics**. New York: Marcel Dekker, p. 41, 2004.

NIINOMI, M. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 1, p. 30-42, 2008.

OLIVEIRA, M.V. Desenvolvimento de revestimento poroso de titânio para implantes cirúrgicos. Rio de Janeiro, 2003. Tese (Doutorado). (COPPE/UFRJ, D.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2003) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE.

OLIVER, W.C.; PHARR, G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal of Materials Research**, 7 , pp 1564-1583, 1992.

OLIVER, W.C.; PHARR, G.M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. **Journal Material. Research**. v. 19, n. 1, 2004.

PATSALAS, P.; LOGOTHETIDIS, S. Crystallization effects and Diamond formation in amorphous carbon films under low energy ion beam irradiation. **Nuclear instruments & methods in physics research section b-beam interactions with materials and atoms**, v. 178, p. 247-251, 2001.

PATSALAS, P AND LOGOTHETIDIS, S. Optical, electronic, and transport properties of nanocrystalline titanium nitride thin Films, **Journal of Applied Physics**, Vol. 90, p. 4725-4734, 2001.

RICKERBY, D.S.; MATTHEWS A. **Advanced Surface Coatings: a handbook of surface engineering**. New York: Blackie & Son Ltd., 1991.

RIGO, E.C.S.; OLIVEIRA, L.C.; SANTOS, L.A.; et al. Implantes metálicos recobertos com hidroxiapatita. **Revista Brasileira de Engenharia Biomédica**, c. 15, n. 1-2, p. 21-29, jan/ago 1999.

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

SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**, Editora UNESP, São Paulo, 1995.

SALA, O. Uma molécula Didática, **Química Nova**, v. 31, p. 1-3, 2008.

SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**, Editora UNESP: São Paulo, 1996.

SANTOS Jr, E.; Anodização de titânio comercialmente puro para aplicações biomédicas. Tese (Doutorado). Pós-graduação de Engenharia. UFRJ. Rio de Janeiro, 2005.

SAVIO, A. K.P.D.; STARIKOV, D.; BENSOUULA, A.; et al. Tunable TiO₂ (anatase and rutile) materials manufactured by mechanical means. **Ceramics International**, v.38, p.3529–3535, 2012.

SKOOG, D.A; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de Análisis instrumental**, 5ª ed. Madri, 2001.

SOARES, P.; MIKOWSKI, A.; LEPIENSKI, C. M.; et al. Hardness and Elastic Modulus of TiO₂. Anodic Films Measured by Instrumented Indentation. **Journal Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 84B, p.524–530, 2008.

SPENGLER, W.; KAISER, R.; BILZ, H. Resonant Raman scattering in a superconducting transition metal compound TiN. **Solid State Communications**. v.17, p. 19-22, 1975.

SUL, Y.; JOHANSSON, C.B.; JEONG, Y.; et al. Oxidized implants and their influence on the bone response. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 10, p. 1025–31, 2001.

SUL, Y.; JOHANSSON, C.B.; PETRONIS, S.; et al. Characteristics of the surface oxides on turned and electrochemically oxidized pure titanium implants up to dielectric breakdown: the oxide thickness, micropore configurations, surface roughness, crystal structure and chemical composition. **Biomaterials**. v. 23, p.491–501, 2002.

TAMAKI, M.; TOMII, Y.; YAMAMOTO, N. The role of hydrogen in plasma nitriding: Hydrogen behavior in the titanium nitride layer, **Plasmas & Ions**. v. 3, p.33–39, 2000.

TANG, G.; ZHANG, R.; YAN, Y.; ZHU, Z. Preparation of porous anatase titania film. **Material Letters**. v. 58, p. 1857-1860, 2003.

UCHIDA, M.; KIM, H.-M.; KOKUBO, T.; et al. Effect of water treatment on the apatite-forming ability of NaOH-treated titanium metal. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 63, p.522–30, 2002.

UEDA, M.; SILVA, M.M.; OTANI, C., REUTHER, H.; YATSUZUKA, M.; LEPIENSKI, C.M.; BERNI, L.A. Improvement of tribological properties of Ti6Al4V by nitrogen plasma immersion ion implantation. **Surface and Coatings Technology**. v. 169-170, p. 408-410, 2003.

UNITED NATIONS World population prospects: The 2013 revision. <http://www.un.org/en/development/desa/population/publications/pdf/development/pde_wallchart_2013.pdf> Acesso em 08 fevereiro de 2014.

VASCONCELLOS, M.A.Z.; HINRICHS, R.; JAVORSKY, C.S.; GIURIATTI, G.; BORGES DA COSTA, J.A.T. Micro-Raman characterization of plasma nitrided Ti6Al4V-ELI. **Surface and Coatings Technology**. v. 202, p. 275-279, 2007.

XU, H., PHARR, G.M.; An improved relation for the effective elastic compliance of a film/substrate system during indentation by a flat cylindrical punch. **Scripta Materialia**, v. 55, n. 4, p. 315-318. 2006.

YANG, B.; UCHIDA, M.; KIM, H.M.; et al. Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment. **Biomaterials**, v. 25, p. 1003–1010, 2004.

APÊNDICE A

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

SUMARIO

A.1 Espectroscopia Raman	101
A.2 Espectroscopia de Infravermelho	106
A.3 Dureza	111
A.4 Módulo de Elasticidade	112
A.5 Método de Oliver E Pharr	115
A.6 Técnicas Especiais	118
A.6.1 Análise de Rigidez de Contato	119
A.6.2 Método de Batthacharya e Nix para a Dureza	121
A.6.3 Método de Xu e Pharr para o Módulo de Elásticidade	122

A.1 Espectroscopia Raman

O efeito Raman consiste no espalhamento inelástico da luz pela matéria. O feixe de laser monocromático (geralmente monocromático de frequência ν_0), interage com os modos vibracionais das moléculas, aumentando a sua energia rotacional ou vibracional, caso estas estejam no estado fundamental, ou diminuindo-a, caso este esteja em algum estado de excitação. Quando o feixe é totalmente retro espalhado, denomina-se espalhamento Rayleigh, caso no qual a frequência da luz incidente é a mesma que a luz espalhada (SALA, 1995).

Uma explicação detalhada do espalhamento Raman em átomos e moléculas pode ser encontrado em SALA (1995). A seguir, vamos abordar o fenômeno em sólidos cristalinos, que é o tema de interesse neste trabalho. O efeito Raman pode ser explicado classicamente, tomando a interação do campo elétrico do laser \vec{E} no material, que induz neste um momento de dipolo \vec{P} . O surgimento deste momento de dipolo faz com que os elétrons das moléculas comecem a vibrar com a mesma frequência da radiação incidente. Esta vibração resulta numa variação da polarizabilidade χ , que descreve a facilidade com que a nuvem eletrônica se deforma para a criação do dipolo, em torno de um modo normal de vibração q característico do material. O momento de dipolo é dado pela expressão:

$$\vec{P} = \chi \cdot \vec{E} \quad (\text{A.1})$$

Pode-se escrever a variação da polarizabilidade com as vibrações do sistema pela série de Taylor, de forma que:

$$\chi = \chi_0 + \left(\frac{d\chi}{dq}\right) \cdot q + \dots \quad (\text{A.2})$$

Tomando sempre a derivada da polarizabilidade em função de q na posição de equilíbrio.

As relações para o campo elétrico incidente e o modo normal de vibração do material são dadas respectivamente por:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega_0 t \quad (\text{A.3})$$

$$q = q_0 \cos \omega t \quad (\text{A.4})$$

Onde ω e ω_0 são, respectivamente, as frequências do modo normal de vibração e da radiação incidente.

Substituindo as equações (A.3), (A.4) e (A.2) em (A.1) e efetuando um rearranjo trigonométrico, obtém-se a expressão:

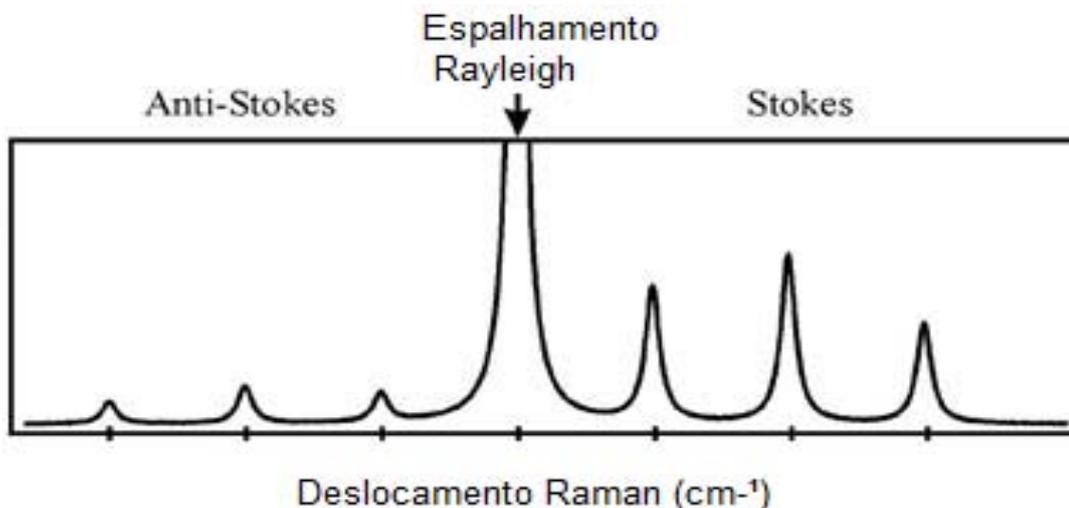
$$\vec{P} = \chi_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} \frac{d\chi}{dq} \vec{E}_0 q_0 [\cos(\omega_0 - \omega)t + \cos(\omega_0 + \omega)t] \quad (\text{A.5})$$

O primeiro termo da equação acima se refere ao espalhamento Rayleigh que depende unicamente da frequência da luz incidente ω_0 e, mesmo que não haja uma variação da polarizabilidade ($\frac{d\chi}{dq} = 0$), sua presença ainda pode ser detectada. No segundo termo, aparece a referência ao espalhamento Stokes e Anti-Stokes, que só podem ser observados quando:

$$\frac{d\chi}{dq} \neq 0 \quad (\text{A.6})$$

O termo que se refere à frequência $(\omega_0 - \omega)$ mostra a contribuição do espalhamento Stokes na polarização, de modo que, a diferença entre as frequências, incidente e espalhada, vem do processo de excitação da molécula. O termo referente à frequência $(\omega_0 + \omega)$, indica o espalhamento anti-Stokes. Neste caso há uma contribuição ω , na frequência da luz incidente, proveniente da excitação existente na molécula antes incidência do feixe (SALA, 1995; GUIMARÃES, 2011). Um esquema do espalhamento Raman do tipo Stokes e anti-Stokes e Rayleigh é mostrado abaixo na figura A.1.

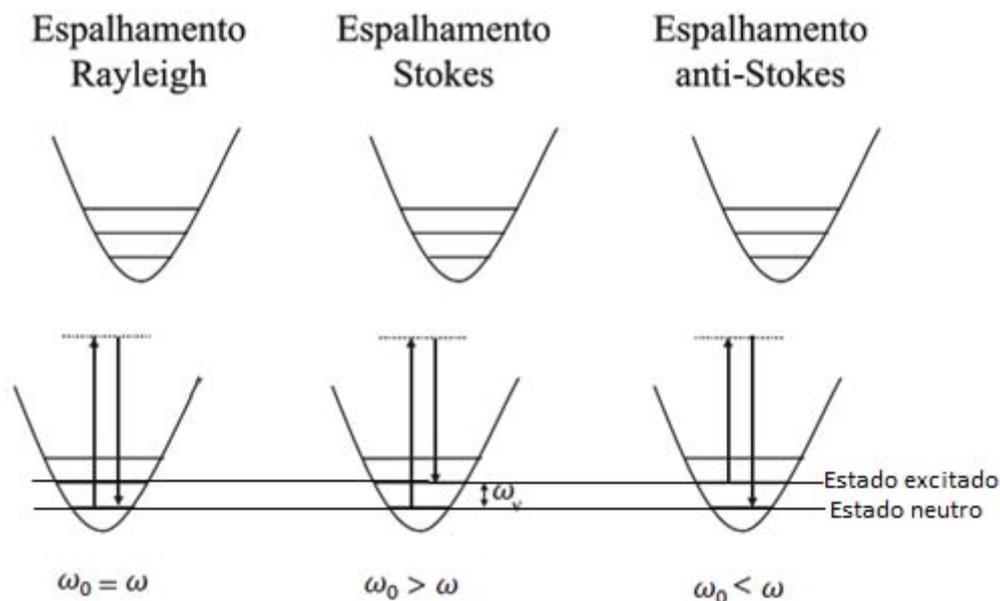
Figura A.1 - Exemplo de um espectro raman indicando as regiões de espalhamento stokes, anti-stokes e Rayleigh.



Fonte: http://www.omegafilters.com/userfiles/image/sim_spectrum.jpg. Acesso: 29/12/2013.

A figura A.2 traz um esquema dos espalhamentos Rayleigh, Stokes e anti-Stokes. No espalhamento Rayleigh, o fóton incidente não excita a molécula, sendo refletido com o mesmo comprimento de onda, no espalhamento Stokes, o fóton é absorvido pela molécula que passa para um estado excitado, emitindo em seguida um fóton de menor energia e, por fim, no espalhamento anti-Stokes, o fóton incidente é absorvido pela molécula já excitada, esta molécula passa para um estado neutro emitindo um fóton de maior energia do que o incidente (MILLEN et al., 2005).

Figura A.2 - Esquema do espalhamento Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes respectivamente



Fonte: Adaptado de <http://www.scielo.br/img/revistas/qn/v28n2/23652f1.gif>. Acesso 29/12/2013

Sendo esta uma aproximação clássica, a quantidade dos estados excitados segue a distribuição de Boltzmann. Espera-se então que a intensidade das bandas anti-Stokes seja de menor intensidade em relação às de espalhamento Stokes. Quando trata-se de baixas frequências, as bandas Stokes e anti-Stokes se tornam comparáveis, mas em altas frequências, as bandas anti-Stokes se tornam imperceptíveis. A relação entre as intensidades anti-Stokes/Stokes dada por (SALA, 1995):

$$\frac{I_A}{I_S} = \frac{(\omega_0 + \omega)^4}{(\omega_0 - \omega)^4} \cdot \exp\left(-\frac{e_v}{kT}\right) \quad (\text{A.7})$$

Onde k é a constante de Boltzmann e T a temperatura E a energia de excitação de um estado vibracional dado por e_v . A intensidade das bandas anti-Stokes e Stokes são representadas por I_A e I_S respectivamente (SALA, 1995).

Para uma boa descrição do efeito Raman é indispensável, apesar da boa aproximação alcançada pela teoria clássica, a análise do efeito do ponto de vista quântico.

O feixe de luz de frequência ν , interage na matéria com fótons de momentum $\hbar\nu_i$ e energia E_i . Após a interação com o material o fóton é espalhado com momentum $\hbar\nu_e$ e energia E_e . Ao interagir com a matéria, o feixe de luz incidente pode criar ou aniquilar, para temperaturas superiores ao zero absoluto, um fônon na rede cristalina, o que irá depender do estado de excitação da rede. O fônon criado ou aniquilado terá um momentum $\hbar\nu_F$ e energia E_F (Sala, 2006). Durante a criação do fônon, uma parte da energia do fóton incidente é convertida em um quantum de vibração da rede (fônon) e conseqüentemente, um fóton de menor energia é espalhado. Para o caso em que há a aniquilação de um fônon, a rede que já se encontra em um estado vibracional excitado, decai para um estado de menor excitação, acrescentando ao fóton espalhado a energia do fônon aniquilado. Assim para o momentum e energia dos fótons espalhados (KITTEL, 1996), tem-se que:

$$\hbar\nu_e = \hbar\nu_i \pm \hbar\nu_F \quad (\text{A.8})$$

$$E_e = E_i \pm E_F \quad (\text{A.9})$$

De modo que se toma o sinal (+) para o caso do espalhamento anti-Stokes e o sinal (–) para o espalhamento Stokes.

Os fônons criados podem ser classificados em fônons óticos e acústicos, transversais ou longitudinais. Fônons acústicos se referem às vibrações dos átomos da rede que ocorrem em fase, em movimentos coerentes em torno de suas posições de equilíbrio. Se o movimento dos átomos ocorre na direção da propagação do fônon (como uma onda sonora), chamamos de fônon longitudinal acústico (LA), caso o deslocamento seja perpendicular a esta propagação (como uma onda na água), terem-se um fônon transversal acústico (TA) (KITTEL, 1996).

Os fônons óticos são caracterizados pela defasagem das vibrações da rede. Isso ocorre principalmente em redes cristalinas compostas por átomos de massas ou cargas diferentes. Um exemplo disso é o caso das redes de NaCl, onde a luz incidente irá excitar os íons de sódio para uma direção e os íons de cloro em outra, criando assim uma diferença de fase na vibração da rede, Os fônons óticos são classificados como: transversais óticos (TO) e longitudinais óticos (LO) (CHOWDHURY et al., 1996).

Para materiais com propriedades metálicas, a eficiência da espectroscopia Raman se torna restrita pela baixa penetrabilidade do feixe de luz no material, devido ao alto índice de refletividade. Para estes materiais, a penetração do feixe de luz no material pode ser calculada pela expressão:

$$d = \frac{\lambda}{4\pi k} \quad (\text{A.10})$$

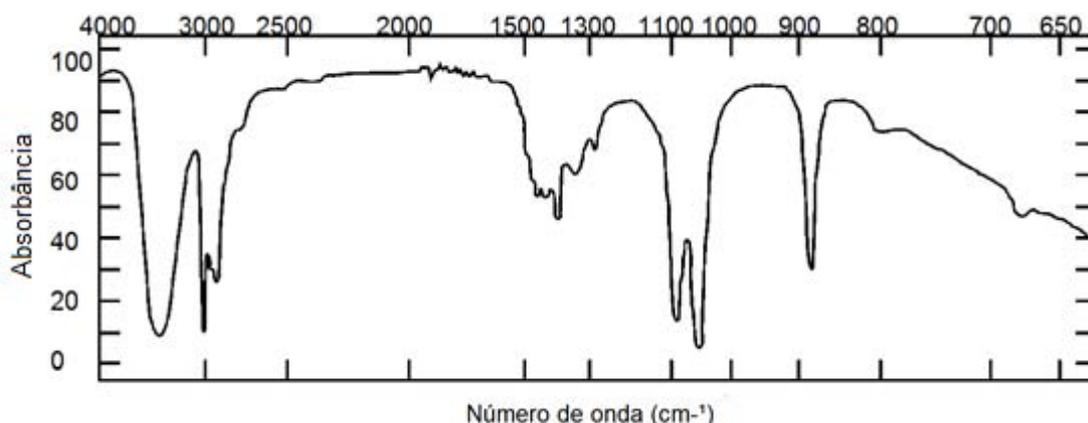
Onde d é a distância que o feixe consegue penetrar no material, λ é o comprimento de onda da luz incidente e k , um coeficiente de absorção característico do material, sendo que para o titânio o valor de k é aproximadamente 2 (CHOWDHURY et al., 1996). Mais detalhes sobre a penetração do feixe de laser em metais está discutido no capítulo 4 deste trabalho.

A.2 Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia de Infravermelho similarmente a espectrometria Raman, é de grande aceitação para a caracterização de materiais, devido à rapidez com que o espectro é obtido e a facilidade da técnica que possibilita o estudo de amostras em qualquer estado físico Rayleigh (SALA, 2008).

Ao contrário do espectro Raman, em que um feixe de luz monocromático é incidido na amostra e analisa-se o espectro espalhado, no infravermelho é utiliza-se uma gama de frequências de radiação infravermelha (SALA, 1995). O espectro analisado é uma comparação entre o emitido e o refletido pelo material observando as frequências da radiação absorvidas por este, ou seja, não espalhadas. Na faixa de comprimento de onda no infravermelho, a excitação provocada na molécula será de caráter rotacional, sendo assim, em grande parte, os modos vibracionais serão absorvidos (SALA, 1995). Na figura A.3 apresenta-se um espectro de infravermelho. Os modos de absorção (fótons absorvidos) ocorrem na faixa do infravermelho, o que resulta em vales no espectro refletido da amostra.

Figura A.3 - Exemplo de um espectro obtido por espectroscopia de infravermelho de álcool etílico.



Fonte: Adaptado de http://qnint.sbq.org.br/sbq_uploads/layers/imagem1882.png. Acesso: 29/12/2013

A radiação infravermelha não tem energia suficiente para efetuar uma transição eletrônica. A absorção do infravermelho pelo material ocorre pela variação do dipolo elétrico durante a vibração ou rotação da molécula. Assim a radiação infravermelha incidente pode interagir com a matéria, causando alguma variação na sua amplitude de vibração.

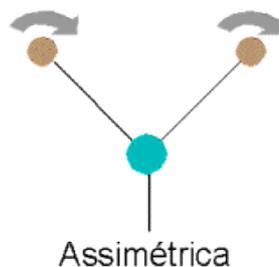
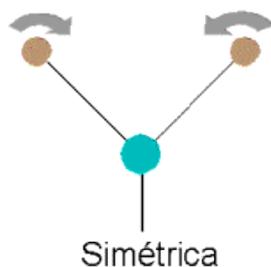
A variação do momento de dipolo elétrico é a causa da emissão ou absorção da radiação incidente, uma vez que a frequência absorvida ou emitida é igual à oscilação do dipolo. Sendo que o dipolo elétrico é determinado pela magnitude das cargas, tal como a distância entre os respectivos centros delas, a oscilação de uma molécula acarretará numa variação do seu dipolo elétrico (SKOOG et al., 2001). Os diferentes tipos de modos vibracionais de uma molécula são mostrados na figura A.4. As moléculas absorvem os fótons de comprimento de onda na faixa do infravermelho e oscilam em um modo vibracional característico, dependendo do grau de liberdade da molécula dentro da rede.

Figura A.4 - Exemplo dos modos vibracionais de uma molécula .

Deformações Axiais



Deformações Angulares



Fonte: <http://www2.sorocaba.unesp.br/gpm/ftir.htm>. Acesso: 30/12/2013

Para o caso de moléculas diatômicas, podemos escrever o momento de dipolo elétrico em série de Taylor sob uma única coordenada q , pois esta coincide com a coordenada interna de ligação, então:

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dq}\right)q + \dots \quad (\text{A.11})$$

onde o termo μ_0 é o momento de dipolo permanente, e a derivada em relação à posição é tomada na posição de equilíbrio. Note que para que haja de fato uma absorção da radiação incidente, a derivada do dipolo elétrico em função da coordenada generalizada tem que ser necessariamente não nula, pelo menos para qualquer uma das componentes x , y ou z (SALA, 1995).

A transição de fase entre dois estados caracterizada por μ_m e μ_n , pela mecânica quântica, é dada pelo momento transição do dipolo, sendo τ um diferencial volumétrico:

$$\mu_{mn} = \int \psi_m \mu \psi_n d\tau \quad (\text{A.12})$$

Ou também, para as componentes:

$$\mu_{xmn} = \int \psi_m \mu_x \psi_n d\tau \quad (\text{A.13.1})$$

$$\mu_{ymn} = \int \psi_m \mu_y \psi_n d\tau \quad (\text{A.13.2})$$

$$\mu_{zmn} = \int \psi_m \mu_z \psi_n d\tau \quad (\text{A.13.3})$$

Durante a transição de um estado para outro, cria-se um movimento de elétrons na molécula, este movimento pode ser tomado como uma interpretação física do momento de transição. Para que uma transição de estado aconteça, é preciso que pelo menos uma das integrais de qualquer coordenada seja diferente de zero. A intensidade do sinal infravermelho é obtida pelo valor encontrado das integrais acima, e a probabilidade de transição é igual ao $|\mu_{mn}|^2$ (SALA, 1995) .

A variação no operador Hamiltoniano pela radiação incidente tem como consequência uma variação no momento de transição.

$$H = H_0 + H' \quad (\text{A.14})$$

Onde H' é a perturbação criada no Hamiltoniano. A radiação incidente, interage com o material através de um campo elétrico \vec{E} que atua diretamente no dipolo μ , produzindo uma variação $\vec{E}\mu$ que será somada à energia do sistema estudado (SALA, 1995).

Substituindo a expressão do momento de dipolo expandido (A.11) na relação do operador transição de fase (A.12), tem-se:

$$\mu_{mn} = \mu_0 \int \psi_m \psi_n d\tau + \frac{d\mu}{dq} \int \psi_m q \psi_n d\tau + \dots \quad (\text{A.15})$$

A primeira integral do segundo membro é nula, devido a ortogonalidade das funções ψ_m e ψ_n , a não ser quando $m=n$, mas nesse caso os estados serão os mesmos, portanto não ocorrerá a transição.

Para que haja a transição de fase e a absorção do fóton incidente, o segundo termo tem que ser não nulo, e para isso duas condições precisam ser respeitadas:

- 1) Haja uma variação no momento de dipolo em torno da posição de equilíbrio
 $\frac{d\mu}{dq} \neq 0$
- 2) $\int \psi_m q \psi_n d\tau \neq 0$, ou seja, as funções ψ_m e ψ_n tem de ter diferentes paridades, uma vez que a função q é sempre ímpar. Lembrando que a regra de seleção para um oscilador harmônico é $\Delta v = \pm 1$, sendo o sinal positivo para a absorção e o negativo para a emissão, onde n_i é o n . quântico vibracional

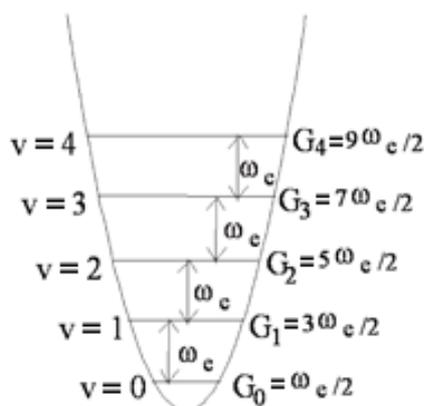
Em uma molécula homonuclear, não teremos um espectro vibracional no infravermelho, pois ela não terá alteração no seu momento de dipolo, desrespeitando a primeira condição. Para moléculas heteromoleculares o momento de dipolo se alterará com a incidência da radiação. A frequência observada será:

$$G_{v+1} - G_v = \omega_e \left(v + \frac{3}{2} \right) - \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) = \omega_e \quad (\text{A.16})$$

Onde G se refere a frequência observada em cada nível de energia, v indica o nível de excitação e ω_e a frequência de vibração

No diagrama de níveis de energia, da figura A.5 podemos notar que a diferença de energia entre um nível e outro se dá exatamente pela frequência vibracional da molécula:

Figura A.5 - Diagrama de energia e transições de um oscilador harmônico



A.3 Dureza

Dentre as propriedades mecânicas, a dureza é aquela utilizada para se determinar a capacidade de um material resistir a uma deformação plástica localizada, seja por uma impressão ou um risco. Entretanto, mesmo tendo grande importância na determinação das propriedades mecânicas de um material, não se pode tratar a dureza como uma propriedade física fundamental, pois a sua determinação tem caráter empírico (dependente do método empregado) e comparativo entre materiais (CALLISTER, 2002).

Os ensaios para a determinação da dureza de um material são realizados com mais frequência do que qualquer outro ensaio mecânico. Uma das razões é seu baixo custo e a simplicidade de execução, sem a necessidade de preparação dos corpos de prova. Durante os ensaios, o corpo de prova sofre apenas uma pequena impressão, ou risco, não sofrendo maiores deformações, o que torna o ensaio não destrutivo contribuindo assim para a usabilidade da técnica. Além dessas vantagens, através dos ensaios para a determinação da dureza de um material, pode-se obter outras propriedades mecânicas, tais como a tensão de escoamento (CALLISTER, 2002).

O método mais comum para se calcular a dureza de um material é por meio da penetração de uma ponta, ou indentador, onde estes podem ser: esféricos, esferocônico ou piramidal, como nos ensaios de dureza Brinell, Rockwell e Vickers respectivamente. A dureza é calculada através da razão entre a pressão exercida sobre o corpo de prova e a área da impressão deixada no material (MEYERS; CHAWLA, 2002).

$$H = \frac{P}{A} \quad (\text{A.17})$$

A área da impressão deixada pelo indentador no material é crucial para a obtenção da sua dureza. Vale constar que a área da deformação plástica depende de alguns fatores, como a geometria do indentador, se a área é de contato ou de perspectiva e também se ela será medida durante a carga ou depois do descarregamento. Estes parâmetros caracterizarão os diversos métodos de

obtenção da dureza. A unidade no Sistema Internacional adotada para a dureza é o pascal (Pa) (MEYERS; CHAWLA, 2002).

Alguns fatores microestruturais interferem na medida da dureza em materiais dúcteis, como é o caso dos metais, como o tamanho de grão, elementos de solução sólida, defeitos na estrutura cristalina e precipitados. Em materiais frágeis, como as cerâmicas, a deformação ocorre por meio da geração e propagação de trincas (MEYERS; CHAWLA, 2002).

Os ensaios Vickers de microindentação podem ter a sua carga variável de 1gf a 1kgf. Neste método é utilizada uma ponta piramidal de base quadrada com um ângulo de 136° de afastamento entre suas faces. Este ângulo foi escolhido baseado na sua proximidade com o ângulo formado no ensaio Brinell (ponta esférica), entre as duas linhas tangentes às bordas da impressão partindo do fundo desta impressão (LEPIENSKI e FOERSTER, 2003; MEYERS; CHAWLA, 2002). A dureza Vickers (H_v) é dada pela razão entre a carga P e a área de contato A_c deixada pela impressão e obtida após a remoção da carga. (MEYERS; CHAWLA, 2002; CALLISTER, 2000; LEPIENSKI; FOERSTER, 2003).

$$H_v = \frac{P}{A_c} = \frac{1,854P}{d^2} \quad (\text{A.18})$$

Onde d é a média das diagonais da impressão (mm) e P a medida em kgf da carga empregada no ensaio. A dureza Vickers tem unidade de medida kgf/mm² que é o equivalente a $9,8 \cdot 10^6$ Pa (de SOUZA, 2010).

A.4 Módulo de Elasticidade

O módulo de elasticidade, ou o módulo de “Young” (E), é a propriedade mecânica de um material relacionada à sua rigidez, dependendo fundamentalmente das forças de ligação interatômicas. Esta propriedade é obtida através do quociente da tensão convencional pela deformação, ou alongamento, convencional (LEPIENSKI; FOERSTER, 2003). Desta forma, quanto maior o módulo de elasticidade de um material, menor será a sua deformação quando tensionado. Se a magnitude da tensão não for grande o suficiente para deformar o corpo

permanentemente, a deformação será essencialmente elástica e a forma original será recuperada (MEYERS; CHAWLA, 2002; CALLISTER, 2000). O regime de deformação elástica é dado, segundo experimentos pioneiros de Robert Hook, por:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (\text{A.19})$$

Onde E é o módulo de elasticidade, σ a razão entre a tensão aplicada e a área transversal da amostra e ε a deformação da amostra submetida a tração.

Os ensaios de tração para a obtenção do módulo de elasticidade consistem em tracionar a amostra (geralmente em formato cilíndrico ou retangular), que deve ser padronizada conforme as normas técnicas desse tipo de ensaio. O equipamento aplica uma força longitudinal na amostra de modo que a taxa de alongação seja constante no tempo. A carga de tração é aplicada até ocorrer o rompimento da amostra. Conforme a tração \vec{F} é aplicada, o material sofre deformação elástica até alcançar um dado valor de tração onde as ligações internas do material são rompidas, impedindo que este volte à sua forma original. As reações internas que se opõe ao rompimento da amostra são chamadas de tensões e dependem diretamente com a geometria da amostra, assim podemos definir tensão normal σ_n , como a resistência por unidade de área (MEYERS; CHAWLA, 2002):

$$\sigma_n = \frac{F}{A} \quad (\text{A.20})$$

Pode-se definir deformação real como uma função da variação infinitesimal da deformação sofrida com um aumento dF da força de tração:

$$d\varepsilon_r = \frac{dl}{l} \quad (\text{A.21})$$

Esta expressão é válida para uma deformação uniaxial uniforme. A deformação real é dada pela integral de dl variando do seu estado inicial (sem aplicação da força), até o seu comprimento deformado pela tração aplicada:

$$\varepsilon_r = \int_{l_0}^l \frac{dl}{l} = \ln \frac{l}{l_0} \quad (\text{A.22})$$

Para diversas aplicações utiliza-se uma forma mais simples para a deformação, chamada de deformação convencional (ou de engenharia), definida por:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (\text{A.22})$$

Paralelamente podemos definir tensão nominal (ou de engenharia):

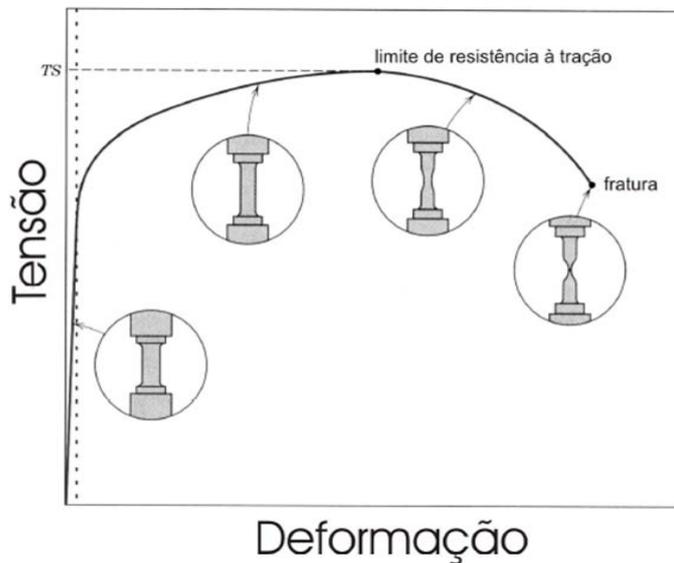
$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (\text{A.24})$$

Onde A_0 é a área original da secção transversal do material antes de ocorrer a deformação permanentemente (LEPIENSKI; FOERSTER, 2003; de SOUZA, 2010).

Ao analisar a curva típica da tensão de engenharia versus deformação de engenharia, teremos em um primeiro momento o material em regime elástico, ou seja, sem deformações permanentes e retornando à sua forma original quando relaxado. O limite de resistência à tração (TS- “tensile strength”) é determinada pela tensão máxima que o material consegue suportar no regime elástico, e a partir desse ponto a deformação criada é tida como plástica (de SOUZA, 2010; MEYERS; CHAWLA, 2002). A figura A.6 representa uma curva típica de tensão aplicada por deformação indicando o ponto limite para a irreversibilidade da deformação elástica (TS).

O módulo de elasticidade dos materiais pode também ser determinado por ensaios acústicos, através da velocidade de propagação das ondas no meio (MEYERS; CHAWLA, 2002). Entretanto, nesse trabalho é proposto investigar, entre outras características, o módulo de elasticidade de camadas com espessuras micrométricas e superfícies modificadas até a profundidade de meio micra. Para contornar a necessidade da remoção da camada criada do substrato para ser analisada individualmente, os ensaios mecânicos de penetração se constituem na opção de escolha para o conjunto camada-substrato (LEPIENSKI; FOERSTER, 2003). As dificuldades inerentes à análise das deformações elásticas nesse tipo de ensaio levou a um esforço de mais de duas décadas, consolidado por Oliver e Pharr no método analítico hoje bem estabelecido e descrito a seguir.

Figura A.6 - Gráfico demonstrativo de Tensão x Deformação indicando o limite de resistência à tração (TS).



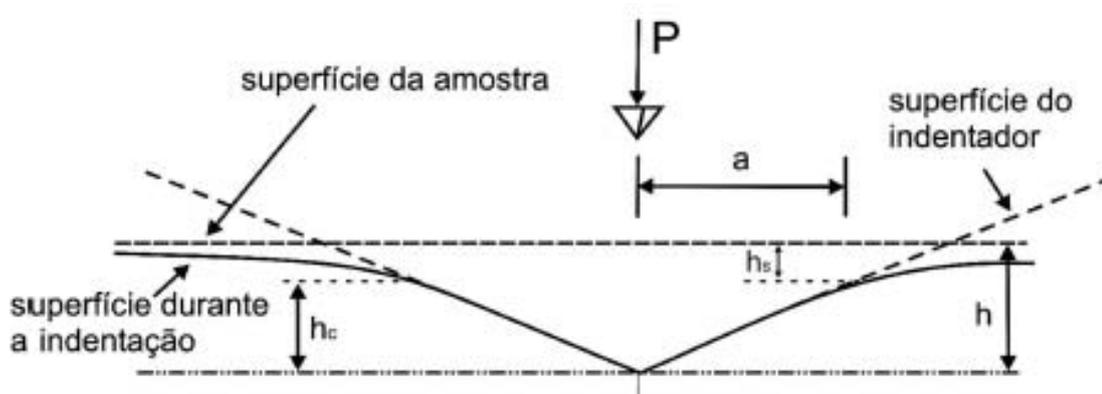
Fonte: de Souza, 2010.

A.5 Técnica de Nanoindentação

O método de Oliver e Pharr (OLIVER; PHARR, 1992), foi desenvolvido para a obtenção de propriedades mecânicas de superfícies e filmes finos, tais como dureza e módulo de elasticidade, usado somente em ensaios onde há o controle de carga e penetração em tempo real. O método proposto se baseia na análise das curvas de carregamento e descarregamento levando em consideração a interação da ponta do indentador com o material estudado.

A figura A.7 representa esquematicamente o corte transversal da superfície durante o processo de carregamento e descarregamento indicando os parâmetros utilizados para a análise.

Figura A.7 - Esquema do deslocamento da ponta durante o carregamento e descarregamento da carga de um nanoindentador.



Fonte: Oliver-Pharr, 2004.

Sendo h_c a profundidade de contato, h_s o deslocamento de superfície no perímetro de contato, a profundidade do penetrador no material h é dada por:

$$h = h_c + h_s \quad (\text{A.25})$$

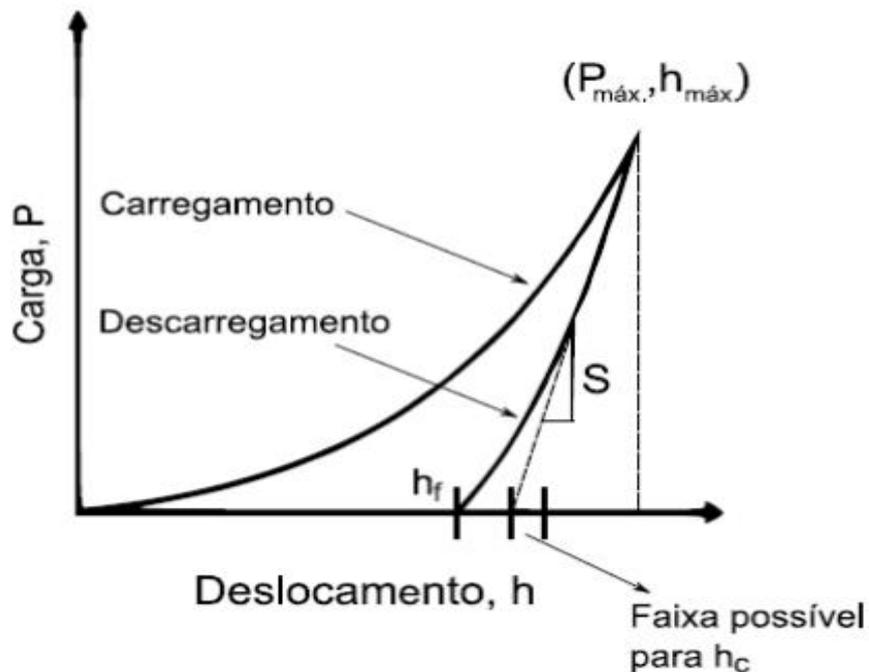
Quando se aplica uma carga máxima $P_{M\acute{a}x}$, a profundidade da penetração aumentará até um $h_{M\acute{a}x}$. Depois do alívio da carga ocorre no material uma recuperação elástica h_e , restando uma impressão residual, ou seja, uma deformação plástica, com profundidade h_f . Assim, a profundidade máxima do indentador no material é dada por (OLIVER; PHARR, 2004; de SOUZA, 2010):

$$h_{M\acute{a}x} = h_e + h_f = h_c + h_s \quad (\text{A.26})$$

As curvas de carregamento e descarregamento em função da profundidade, esquematizadas na Fig. A.8, fornecem os parâmetros necessários para a obtenção da dureza e do módulo de elasticidade, que, além do $h_{m\acute{a}x}$, são a rigidez de contato S e a carga máxima aplicada, P . A rigidez do material é calculada abaixo do ponto de carga máxima da curva de descarregamento como a inclinação dos primeiros estágios da recuperação elástica, tipicamente nos primeiros 50% desta porção da curva:

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (\text{A.27})$$

Figura A.8 - Curva de um ciclo de carregamento e descarregamento de uma indentação



Fonte: de SOUZA, 2010.

Deve-se também levar em conta a deformação elástica que ocorre também no indentador, e esta se relaciona com a amostra pela definição de módulo reduzido E_r (de SOUZA, 2010).

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (\text{A.28})$$

Onde ν é a razão de Poisson da amostra e E o módulo de elasticidade do material, as grandezas com índice i se referem aos valores do indentador.

A rigidez de contato se relaciona com o módulo reduzido, segundo OLIVER e PHARR (2004), pela expressão:

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta \cdot E_r \sqrt{A} \quad (\text{A.29})$$

Sendo A a área de contato projetada quando aplicada a carga máxima e $\beta \approx 1$ é um fator de correção geométrica da ponta (OLIVER; PHARR, 2004). O diferencial desse método é que a área é obtida ainda durante o contato da ponta com a superfície do material e não após a indentação feita.

Admitindo que as deformações do penetrador são pouco singnificativas em relação ao material, a área é uma função da profundidade de contato da ponta e a amostra:

$$A = F(h_c) \quad (\text{A.30})$$

A profundidade pode ser obtida pela expressão:

$$h_c = h_{M\acute{a}x} - h_s \quad (\text{A.31})$$

O valor de h_s pode variar dentro de uma faixa de valores para um mesmo material, pois depende diretamente das características do indentador:

$$h_s = \varepsilon \frac{P_{M\acute{a}x}}{S} \quad (\text{A.32})$$

A constante ε está relacionado à geometria das pontas, tomando valores: 1,0 para pontas planas, 0,75 para paraboloides de revolução e 0,72 para pontas cônicas.

Conhecendo-se a área A , obtém-se também a dureza do material pela expressão:

$$H = \frac{P_{M\acute{a}x}}{A} \quad (\text{A.33})$$

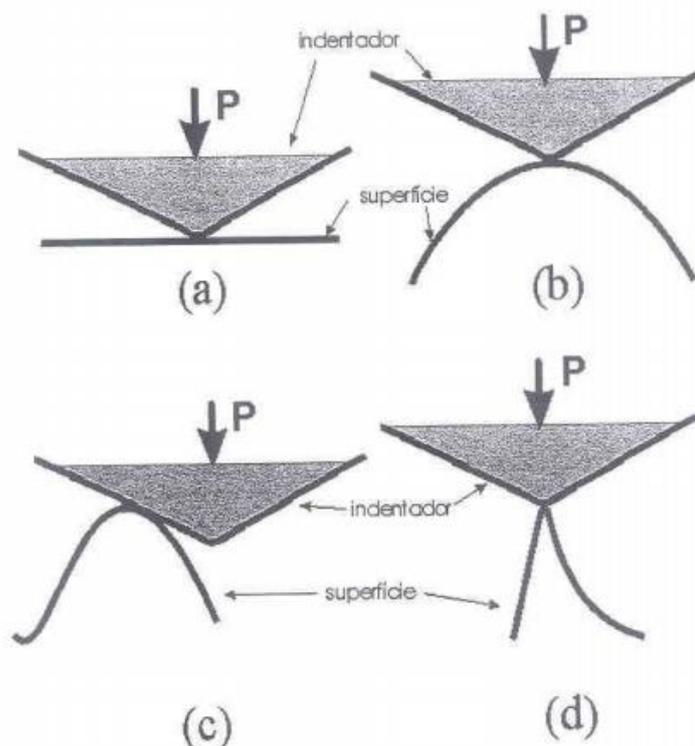
A.6 Métodos Analíticos

A indentação instrumentada, como proposta por OLIVER e PHARR (1992), aplica-se a superfícies com grau de rugosidade negligenciável. Neste tópico serão apresentados alguns métodos analíticos utilizados para o tratamento dos dados obtidos por indentação instrumentada em superfícies com rugosidade elevada. Apresenta-se, também, os métodos analíticos empregados para se obter propriedades dos filmes de modo independente do substrato.

A.6.1 Análise de Rigidez de Contato

A técnica de nanoindentação instrumentada é ideal quando se estuda superfícies de baixa rugosidade. Quando se estuda amostras com um grau de rugosidade elevado, os valores obtidos para a dureza com esta técnica são discrepantes em relação aos valores reais, devido ao comportamento atípico na determinação das medidas da dureza x profundidade de contato, consequentes da rugosidade da superfície estudada. A figura A.9 exemplifica alguns casos decorrentes durante a penetração da ponta do indentador (ponta Berkovich) em uma superfície com asperidades (de SOUZA, 2001).

Figura A.9 - Diferentes casos do contato entre a ponta Berkovich e a superfície rugosa.



Fonte: de SOUZA (2001)

A imagem A.9a mostra o caso “ideal” para a indentação. No caso A.9b o indentador entra em contato com uma asperidade de diâmetro muito maior do que a ponta, para esses casos a presença das asperidades não apresentam problemas na determinação da dureza. Para o caso A.9c, a ponta desliza pela lateral da asperidade, impedindo o sistema de determinar com certeza o ponto de profundidade “zero” da indentação. Na figura A.9d, a asperidade apresenta diâmetro

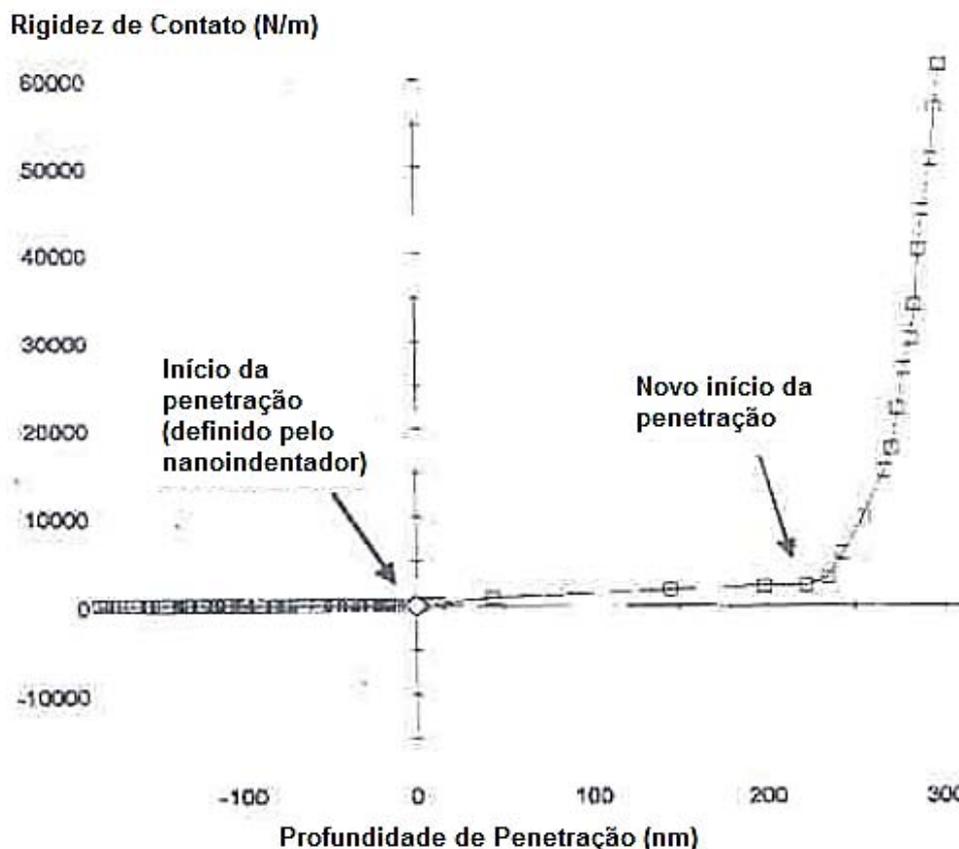
muito menor do que a ponta do indentador, o que pode ocasionar a deformação do material de forma plástica e não elástica como o desejado.

Para esses dois últimos casos, a determinação incorreta do ponto “zero” da indentação acarreta em um aumento do valor da profundidade máxima de penetração ($h_{máx}$) e conseqüentemente um aumento na área projetada de contato, resultando em um valor de dureza menor do que o esperado. Este efeito é mais significativo para pequenas cargas aplicadas (de SOUZA, 2001).

A correção dos dados obtidos das indentações consiste em encontrar o ponto onde a ponta encontra o material, livre das asperezas. Para isso, é feita uma análise das curvas de rigidez de contato x profundidade de penetração. Como visto anteriormente, a rigidez de contato CS (“*contact stiffness*”) é a derivada das curvas de carregamento ($CS = dP/dh$) representando o contato mecânico entre o indentador e a amostra. Quando o valor de CS cresce rapidamente no tempo, indica que tanto a ponta do indentador quanto a amostra estão sofrendo deformação devido a carga aplicada. A correção feita pela análise da rigidez de contato consiste em determinar, através da análise das curvas de rigidez de contato x profundidade o ponto “zero” da indentação.

A figura A.10 exemplifica a determinação do ponto zero por esse método. Note que na imagem A.10, há um intervalo, no início da indentação, onde a rigidez de contato não sofre grandes alterações, o que indica que o contato entre a ponta e a amostra está acontecendo como mostrado na figura A.9c e A.9b. Através do algoritmo do nanoindentador, é possível definir o ponto indicado como início da indentação, recalculando assim os valores para a dureza e módulo de elasticidade (de SOUZA, 2001; de SOUZA et al., 2006).

Figura A.10 - Curva de Rigidez de Contato x Profundidade de Penetração mostrando os pontos iniciais definidos pelo indentador e pelo método de análise da rigidez de contato.



Fonte: adaptado de de SOUZA (2001).

A.6.2 Método de Batthacharya e Nix para a Dureza

O método proposto por Batthacharya e Nix (1988) é uma alternativa de se remover a influência do substrato na determinação dos valores de dureza H de filmes e camadas finas. A dureza do composto (substrato+filme) H_c , obtida pelo método de OLIVER-PHARR (1992), se relaciona com o filme e o substrato da seguinte forma (de SOUZA, 2010):

$$H_c = H_s + (H_f - H_s) \exp \left[-\frac{Y_f E_s}{Y_s E_f} \left(\frac{h}{t} \right)^2 \right] \text{ (filme mole sobre substrato duro) (A.34)}$$

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

(A.35)

Sendo E o módulo de elasticidade e Y a tensão de escoamento, h a profundidade de contato e t a espessura do filme. Os índices f se referem ao filme e s ao substrato. A tensão de escoamento do substrato pode ser calculada pela relação (FISCHER; CRIPPS, 2004; SOARES et al., 2008):

$$H_s = 2,8Y_s \quad (\text{A.36})$$

A grande dificuldade desse método é se conhecer a tensão de escoamento do filme Y_f , para casos que não é possível se obter volumes macroscópicos para ensaios de tração. Segundo SOARES et al. (2008), os valores de Y_f de filmes cerâmicos (tais como os filmes de TiO_2) pode ser obtido pela expressão de MILMAN-CHUGUNOVA (1999):

$$Y_f = \frac{H_f}{\alpha} \delta_H + \frac{H_f}{\beta} (1 - \delta_H) \quad (\text{A.37})$$

onde $\alpha=4,9$ e $\beta=2,1$ são parâmetros numéricos e δ_H expressa a plasticidade do material. A plasticidade pode obtida pelas curvas de carregamento e descarregamento, utilizando-se os valores das deformações elástica ε_e e total ε_t :

$$\delta_H = 1 - \frac{\varepsilon_e}{\varepsilon_t} \quad (\text{A.38})$$

A.6.3 Método de Xu e Pharr para o Módulo de Elasticidade

O método proposto de Xu e Pharr (XU; PHARR, 2006) descreve um método analítico para obter propriedades elásticas independentes do substrato de filmes finos sólidos. Os autores apresentam uma solução para a elasticidade efetiva $[1 - \nu]/\mu$ de um compósito filme+substrato, com módulo de cisalhamento μ_f e μ_s , respectivamente, determinados por indentação utilizando ponta cilíndrica de face plana, ν é o coeficiente de Poisson, $\xi = t/a$, onde t é a espessura do filme e a o raio da ponta do indentador. A equação de XU e PHARR é

$$\left(\frac{1-\nu}{\mu}\right) = [1 - \nu_S + (\nu_S - \nu_f)I_1(\xi)] \left(\alpha \left\{ \frac{[1-I_0(\xi)]}{\mu_s} + \frac{I_0(\xi)}{\mu_f} \right\} + (1 - \alpha) \frac{1}{\mu_s + (\mu_s - \mu_s)I_0(\xi)} \right) \quad (\text{A.39})$$

A solução elástica geral para um indentador de ponta cilíndrica de face plana, penetrando em um meio homogêneo carregado por uma força P , produz um deslocamento vertical h e uma área projetada de raio a , é dada por (XU; PHARR, 2006):

$$\left(\frac{1-\nu}{\mu}\right) = 4a \frac{dH}{dP} = \frac{4a}{S} \quad (\text{A.40})$$

Onde S é a rigidez de contato e μ os módulos de cisalhamento do material. A relação entre o módulos de cisalhamento e o modulo de elasticidade para materiais elásticos isotrópicos é $\mu = E/[2(1+\nu)]$ (MEYERS; CHAWLA, 1999). O valor de S é medido experimentalmente pela porção superior das curvas de carregamento e descarregamento e está relacionado com a area de contato projetada A_c por:

$$S = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A_c} \quad (\text{A.41})$$

Sendo E_r o módulo de elasticidade reduzido. A equação acima se aplica a qualquer indentador com simetria axial (OLLIVER; PHARR, 2004). Assim, o modelo de XU-PHARR pode ser adaptado para o caso de uma ponta do tipo Berkovich, considerando-se que o parâmetro adimensional $\beta = (1,05 \pm 0,05)$ e a função da área de contato seja dada por:

$$A(h_c) = \sum_{n=0}^8 C_n (h_c)^{2-n} \quad (\text{A.42})$$

onde h_c é a profundidade de contato e C_n são constantes específicas da ponta utilizada. Em suma, para uma dada profundidade, a área de contato de uma ponta do tipo Berkovich é equivalente à area produzida por uma ponta cilíndrica com raio;

$$a = \sqrt{A_c/\pi} \quad (\text{A.43})$$

ANEXO I

TRABALHOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

TRABALHOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

RESUMOS EXPANDIDOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

de Souza, G.B. ; SANTOS, H. L. ; GONSALVES, S. H. ; LIMA, Gabriel G. ; KUROMOTO, Neide Kazue ; LEPIENSKI, Carlos Maurício . Bioactive layers grown by MAO on nitrogen plasma treated titanium with improved tribo-mechanical features. In: **PBII&D 2013 - 12th International Workshop on Plasma-Based Ion Implantation and Deposition, 2013**, Poitiers. PBII&D 2013, 2013.

de SOUZA, G B ; KUROMOTO, Neide Kazue ; SANTOS, H. L. ; GONSALVES, S. H. ; LIMA, Gabriel G. ; LEPIENSKI, Carlos Maurício ; FOERSTER, Carlos Eugênio . Dual surface processing of Ti by plasma nitriding and MAO. In: **1st International Conference on Materials in Medicine, 2013**, Faenza - Italy. Proceeding of the MiMe, 2013. p. 57MC-P.

de SOUZA, G B ; SILVA, B. A. ; STEUDEL, G. ; GONSALVES, S. H. ; FOERSTER, Carlos Eugênio ; LEPIENSKI, Carlos Maurício . Tribo-mechanical characterization of titanium modified by ion nitriding for bone implants. In: **I Encontro de Físicos do Sul, 2013**, Curitiba - PR. I ENFISUL, 2013. p. 118.

ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS INDEXADOS

de Souza, G. B.; da SILVA, B. A.; STEUDEL, G.; GONSALVES, S. H.; FOERSTER, C. E. ; LEPIENSKI, C, M. Structural and tribo-mechanical characterization of nitrogen plasma treated titanium for bone implants. **Surface & Coatings Technology**, 2013.

Aceito para publicação. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.12.009.