



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

A influência do contra-corpo no comportamento tribológico em ambientes biológicos de filmes DLC

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de mestre em Engenharia Biomédica no ramo de
Instrumentação Biomédica e Biomateriais

Ana Miriam Pais Rosado

Coimbra

Julho 2011



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

A influência do contra-corpo no comportamento tribológico em ambientes biológicos de filmes DLC

Orientadores

Prof. Doutor Albano Cavaleiro

Doutor Tomas Polcar

Ana Miriam Pais Rosado

Coimbra

Julho 2011



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

A influência do contra-corpo no comportamento tribológico em ambientes biológicos de filmes DLC

Júri

Doutor António Castanhola Batista

Doutora Ana Paula Piedade

Professor Doutor Albano Cavaleiro

Doutor Tomas Polcar

Ana Miriam Pais Rosado

Coimbra

Julho 2011

À mãe e ao mano.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, que é o culminar do percurso que iniciei há cinco anos atrás.

Ao Prof. Dr. Albano Cavaleiro pela simpatia com que me recebeu e por toda a sua constante disponibilidade, interesse e acompanhamento, quer em Coimbra, quer em Praga. Ao Dr. Tomas Polcar pela sua prontidão e assertividade com que sempre me ajudou, bem como pelo total apoio durante a minha estadia em Praga. Agradeço a ambos as orientações, a paciência que tiveram comigo e a sabedoria para contornar os mais diversos obstáculos que se levantaram na realização deste trabalho.

Não posso deixar de agradecer também à Ana por toda a imensa ajuda que me deu, pelos sacrifícios que fez em prol deste projecto e por tudo aquilo que me ensinou. Ao João Vitor pela sua constante disponibilidade, prontidão e ajuda, em especial durante o trabalho laboratorial que desenvolvi em Praga. À Romina pela amizade, incentivo, companhia, sentido de humor e toda a ajuda que me tem dado nestes últimos meses. Ao Jorge pelo que me ensinou, pelas piadas e pela companhia. Agradeço aos elementos do grupo pela ajuda que me deram na realização deste trabalho, quer directa quer indirectamente.

Aos colegas e amigos, do curso e que fiz em Coimbra, os quais têm enriquecido a minha vida académica e pessoal, estando, por vezes, simplesmente presentes nesta importante etapa da minha vida.

Nada teria sido possível sem aqueles que têm sido e são os pilares da minha vida: Deus, a minha família e os meus amigos. Gostaria de destacar a minha mãe por tudo o que lutou e sacrificou para me ter vindo a dar, ao longo da vida e especialmente nestes últimos cinco anos, a oportunidade de ter um futuro mais risonho, e por todas as palavras de incentivo que me ajudaram a seguir em frente quando simplesmente teria sido mais fácil desistir.

Muito obrigada a todos

Miriam

Resumo

Nos dias que correm cada vez mais surgem problemas nas articulações ósseas, seja em virtude do aumento da longevidade do Homem, de patologias como a obesidade, ou devido ao excesso de esforço físico. Não é, assim, de estranhar que cada vez mais se recorra à utilização de próteses para ultrapassar estes problemas. Contudo, a duração limitada destas próteses requer intervenções cirúrgicas em prazos normalmente inferiores a 15 anos. No sentido de ultrapassar o défice de qualidade de vida que estas intervenções proporcionam, o revestimento da prótese com filmes de DLC, poderá permitir aumentar a sua durabilidade para um tempo de vida útil que, na grande maioria de casos a possa considerar já como definitiva.

Tendo em vista estes aspectos, o âmbito deste trabalho centra-se no estudo tribológico de filmes de DLC:H, depositados pela técnica PECVD sobre substratos de aço (DIN X153CrMoV12) e liga de titânio (Ti6Al4V). Com o intuito de simular o ambiente biológico humano, os testes foram realizados em meios de solução salina e soro de feto bovino, às temperaturas ambiente e 35°C. Os elementos antagonistas utilizados foram o aço 100Cr6, DLC:H, PEEK e uma liga de Cr-Co.

A caracterização estrutural, morfológica e mecânica dos filmes depositados em ambos os substratos foi realizada, respectivamente, por difracção de raios X, espectroscopia Raman, perfilometria óptica 3D, nanoindentação e indentação deslizante. Tal como esperado, os testes revelaram propriedades muito semelhantes nas amostras revestidas, com excepção da rugosidade, oriunda da diferença já existente nos substratos não revestidos.

Os ensaios tribológicos revelaram que as proteínas presentes no soro de feto bovino promovem influência significativa no atrito, devido à extensão linear que sofrem promovendo ligações livres de hidrogénio que podem ser estabelecidas com a superfície do DLC. A temperatura não se mostrou preponderante nos valores do coeficiente de atrito. Entretanto, a rugosidade dos filmes foi o parâmetro mais determinante nos valores dos coeficientes de atrito e desgaste, facto que pôde ser interpretado como a alteração ao regime de lubrificação elastohidrodinâmico.

Em conclusão, este trabalho contribuiu com informações para o estudo da vida útil do filme de DLC em diferentes meios biológicos e levantou algumas questões que mostram que este tema ainda não está totalmente consolidado.

Palavras-chave: DLC, tribologia, soro de feto bovino, solução salina.

Abstract

Nowadays, it is possible to notice an increase in bones articulation's problems, due to either human longevity or pathologies such as obesity, or excess of fitting exercise. Thus, it is normal that more and more prostheses are applied in order to overcome those problems. Nevertheless, the limited duration of these prostheses require very often medical surgeries in a time span of less than 15 years. In order to overcome the deficit of life's quality caused by these surgeries, the coating of the prostheses with DLC films envisages to extend their durability to achieve a lifetime which, in most of cases, allows to consider them as definitives.

Regarding these aspects, the scope of this work is centered around the tribological study of DLC:H coatings, deposited by PECVD technique over steel (DIN X153CrMoV12) and titanium alloy (Ti6Al4V) substrates. Intending to simulate the human biological environment, the tests were performed in saline solution and fetal bovine serum environments, at room temperature and 35°C. The selected antagonist elements were 100Cr6 steel, DLC:H, PEEK and the CrCo alloy.

The structural, morphological and mechanical characterization of the the DLC film deposited on both substrates was performed by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, 3D optical profilometry, nanoindentation and, scratch testing, respectively. As expected, the results of these tests revealed very similar properties for both coated samples, with the exception of roughness, caused by the original differences of the bare substrates surface finishing.

The tribologic tests demonstrated that proteins present in fetal bovine serum have a significant influence on the friction coefficient, due to the linear extension they are submitted, promoting the establishment of free hydrogen bonds with the DLC surface. The temperature was not significant to the friction coefficient values. In the meanwhile, roughness of the films was the most determinant parameter on the values of friction and wear coefficients, fact that could be interpreted as the change of the elastohydrodynamic lubrication regime.

In conclusion, this work has made a contribution to the study of the lifetime of the DLC coating in different biological environments and raised some questions which showed that this an issue still not totally consolidated.

Keywords: DLC, tribology, fetal bovine serum, saline solution.

Índice

Capítulo 1 – Introdução.....	1
1.1. Introdução.....	2
1.2. Biomateriais.....	3
1.3. Tribologia – Atrito, desgaste e lubrificação.....	5
1.4. DLC	9
1.4.1. Técnicas de deposição.....	11
1.4.2. Dopagem.....	12
1.4.3. Tribologia dos DLC.....	12
Capítulo 2 – Materiais e Métodos.....	14
2.1. Substratos	15
2.2. Método de deposição.....	15
2.3. Métodos de caracterização básica.....	16
2.3.1. Espessura.....	16
2.3.2. Rugosidade.....	18
2.3.3. Estrutura e tamanho de grão.....	19
2.3.4. Estrutura molecular	19
2.3.5. Dureza e módulo de elasticidade.....	20
2.3.6. Adesão.....	21
2.4. Caracterização tribológica.....	21
2.4.1. Contra-corpos.....	22
2.4.2. Desgaste do revestimento e dos contra-corpos.....	23
Capítulo 3 – Resultados e Discussão.....	24
3.1. Introdução.....	25
3.2. Caracterização preliminar dos filmes em estudo.....	26
3.2.1. Estrutura e tamanho de grão.....	26
3.3. Propriedades mecânicas.....	30
3.3.1. Dureza e módulo de elasticidade.....	30
3.3.2. Adesão.....	31
3.4. Propriedades tribológicas.....	33
3.4.1. Testes a seco.....	33
3.4.2. Testes lubrificados.....	38
3.4.2.1. Filme DLC.....	39
3.4.2.2. Filme DLCgrad.....	45
Conclusão.....	49
Referências bibliográficas.....	50

Índice de Figuras

	Página
Figura 1 – Representação dos modos de desgaste: a) adesivo; b) abrasivo; c) fadiga e delaminação; d) corrosivo [4].....	6
Figura 2 – Curva de Stribeck e os regimes de lubrificação a ela associados. Adaptada de [6].....	7
Figura 3 – Diagrama de fases ternário das ligações presentes nos DLC [6].....	9
Figura 4 – Representação do modelo esfera-plano para o cálculo de espessuras num plano revestido. Adaptada de [21].....	17
Figura 5 – Representação do modelo esfera-esfera para o cálculo de espessuras numa esfera revestida. Adaptada de [21].....	18
Figura 6 – Arranjo transversal dos filmes testados. a) DLC; b) DLCgrad.....	25
Figura 7 – Difractograma de raios X dos filmes DLC e DLCgrad.....	26
Figura 8 – Factores que afectam os picos G e D do espectro Raman de materiais à base de carbono com estrutura amorfa. Adaptada de [29].....	27
Figura 9 – Espectros Raman dos filmes de todas as amostras antes dos testes tribológicos.	28
Figura 10 – Esquema da evolução da posição do pico G e do valor da razão I_D/I_G nas diferentes etapas da amorfização do carbono. Adaptada de [29].....	29
Figura 11 – Imagens obtidas em microscópio óptico das pistas resultantes do teste de indentação deslizante, evidenciando as cargas críticas 1 e 2 (L_{c1} e L_{c2} , respectivamente) nos dois tipos de amostras a estudar, a) DLC e b) DLCgrad.....	32
Figura 12 – Gráfico do coeficiente de atrito em função do número de ciclos para o contacto entre DLC:H e 100Cr6, a seco, à temperatura ambiente.....	33
Figura 13 – Coeficiente de atrito para os filmes DLC e DLC grad, testados a seco com 100Cr6 como contra-corpo, à temperatura ambiente e a 35°C.....	34
Figura 14 – Espectros Raman para o filme DLC antes e após o teste tribológico.....	34
Figura 15 – Imagem do desgaste do filme DLC em teste tribológico a seco com contra-corpo de 100Cr6, carga normal de 5 N a 35°C.....	35
Figura 16 – Desgaste do filme DLC em teste tribológico a seco com contra-corpo de 100Cr6, carga normal de 5 N a 35°C. a)perfil 2D;b) perfil 3D.....	35
Figura 17 – Taxa de desgaste dos filmes DLC e DLCgrad em função da temperatura..	36

Figura 18 – Imagem do desgaste da esfera de 100Cr6 em teste tribológico a seco em filme de DLC com carga de 5 N a 35°C.....	36
Figura 19 – Desgaste da esfera de 100Cr6 em teste tribológico a seco em filme de DLC com carga de 5 N a 35°C. a) perfil 2D; b) perfil 3D.....	37
Figura 20 – Taxa de desgaste da esfera de 100Cr6 em teste tribológico a seco em filme de DLC com carga de 5 N à Ta e a 35°C.....	37
Figura 21 – Curvas do coeficiente de atrito para os diferentes contra-corpos em solução salina à temperatura ambiente no filme DLC.....	38
Figura 22 – Curva do coeficiente de atrito para o DLC à temperatura ambiente em solução salina, com 60000 ciclos.....	40
Figura 23 – Coeficiente de atrito para as temperaturas ambiente e 35°C e para os lubrificantes solução salina e soro de feto bovino.....	40
Figura 24 – Dados relativos do coeficiente de atrito em função das diferenças de a) Temperatura, $\mu(35^{\circ}\text{C}) - \mu(\text{Ta})$; e b) Lubrificante, $\mu(\text{SFB}) - \mu(\text{SS})$	41
Figura 25 – Perfil 3D do filme DLC no local onde ocorreu um teste tribológico em SFB a 35°C.....	42
Figura 26 – Imagens do desgaste de contra-corpos após testes tribológicos no filme DLC; a) esfera de DLC:H em SS à Ta e b) esfera de CrCo em SFB a 35°C.....	42
Figura 27 – Espectro Raman do centro da cratera da esfera revestida de DLC:H após teste tribológico à Ta em SS, com desconvolução dos picos G e D.....	43
Figura 28 – Taxa de desgaste dos contra-corpos às temperaturas ambiente e 35°C e nos lubrificantes SS e SFB.....	43
Figura 29 – Curvas do coeficiente de atrito para o filme DLCgrad em SFB a 35°C.....	45
Figura 30 – Coeficiente de atrito médio para os filmes DLC e DLCgrad para as temperaturas ambiente e 35°C, em SFB.....	45
Figura 31 – Dados relativos do coeficiente de atrito em função de a) Temperatura, $\mu(35^{\circ}\text{C}) - \mu(\text{Ta})$ e b) Filme $\mu(\text{DLCgrad}) - \mu(\text{DLC})$	46
Figura 32 – Perfil do filme DLCgrad no local onde ocorreu um teste tribológico em SFB a 35°C.....	47
Figura 33 – Imagens do desgaste de contra-corpos após testes tribológicos no filme DLCgrad; a) esfera de DLC:H em SFB à Ta e b) esfera de CrCo em SFB a 35°C.....	47
Figura 34 – Taxa de desgaste dos contra-corpos às temperaturas ambiente e 35°C, nos filmes DLC e DLCgrad em SFB.....	48

Índice de tabelas

	Página
Tabela 1 – Materiais mais utilizados na produção de próteses articulares. Adaptada de [8].....	3
Tabela 2 – Principais características dos diferentes métodos de deposição do DLC. Adaptada de [16].....	11
Tabela 3 – Propriedades mecânicas avaliadas e respectivas técnicas.	16
Tabela 4 – Valores dos picos G e D e razão I_D/I_G	28
Tabela 5 – Propriedades mecânicas das amostras testadas.....	30
Tabela 6 – Valores da pressão de contacto entre os revestimentos e os contra-corpos utilizados nos testes pino-disco.....	38

Capítulo 1

Introdução

1.1. Introdução

É do conhecimento geral que a população mundial está a envelhecer, havendo uma diminuição da taxa de natalidade, especialmente na Europa. Em 2007, de acordo com o Instituto Nacional de Estatística, o número de nascimentos foi superior ao de óbitos, existindo 114 idosos para cada 100 jovens. Segundo a organização mundial de saúde, em poucos anos metade da população da Terra terá mais de 50 anos. Perante tal perspectiva, as doenças degenerativas das articulações, nomeadamente as dos membros inferiores por estarem sujeitos a esforços muito maiores, tenderão a aumentar. A osteoartrose é a que assume maior relevância, originando dor e incapacidade funcional progressivas da anca ou do joelho [1].

No sentido da melhoria da qualidade de vida, é frequente o recurso a tratamento cirúrgico, artroplastia, de substituição da articulação doente por uma prótese. No caso do joelho, a cirurgia consiste na substituição da extremidade do fémur, da rótula e da extremidade da tíbia por três peças protésicas; na anca são substituídas a cavidade do ilíaco (osso da bacia) e a extremidade do fémur por duas peças que se articulam entre si [1]. No entanto, a utilização de implantes para repor a funcionalidade de uma articulação oferece apenas uma solução parcial, eliminando a dor e desconforto, mas, entre outras limitações, possui um tempo de vida limitado (cerca de 10 anos) devido à ocorrência de desgaste do material [2]. A geração de partículas de desgaste provenientes do contacto entre as duas superfícies pode resultar em reacções adversas dos tecidos na proximidade da prótese, originando o fracasso do procedimento [3].

A necessidade de prolongar a longevidade de uma prótese emerge do facto de que não somente pacientes idosos sofrem com a osteoartrose, mas também indivíduos mais jovens que utilizam em excesso as articulações, como os atletas, e indivíduos obesos que apresentam maior risco no desenvolvimento precoce da patologia. Por conseguinte, o número de cirurgias de revisão tem também aumentado [2], bem como o estudo do comportamento tribológico¹ [4] dos materiais e possíveis alternativas aos existentes, sendo algo fundamental do ponto de vista técnico/científico e socioeconómico. [2]

¹ Tribologia – ciência que se dedica ao estudo do desgaste, atrito e lubrificação entre duas superfícies em contacto e em movimento relativo e a todas as práticas relacionadas.

1.2. Biomateriais

“Biomaterial é todo o tipo de material polimérico, cerâmico, metálico ou celular que, sendo estranho ao meio onde vai actuar, entra em contacto com o sistema biológico, quer dentro quer fora do organismo, e que cumpre os objectivos para o qual foi concebido.” [5]

O perfil de um biomaterial deve observar as seguintes características:

- Biocompatibilidade – capacidade de resistência à colonização bacteriana e ausência de qualquer resposta adversa por parte do hospedeiro [6].
- Inércia química ou esterilização – processo através do qual são eliminadas todas as formas de microrganismos e ao qual o material deve resistir sem alteração das suas propriedades [7,8].
- Processabilidade – deve ser possível ao biomaterial ser produzido através das técnicas de fabrico disponíveis [8].

Na Tabela 1 apresentam-se alguns dos materiais utilizados no âmbito dos implantes articulares, bem como as suas propriedades e aplicações.

Tabela 1 – Materiais mais utilizados na produção de próteses articulares. Adaptada de [8].

Material	Propriedade	Aplicação
Ligas de CrCo (fundidas ou forjadas)	Dureza moderada Elevada rigidez Elevada resistência ao desgaste	Haste Bola Superfície de deslizamento Revestimento poroso Suporte metálico
Ligas de Ti	Baixa densidade Dureza moderada Rigidez moderada Baixa resistência ao desgaste	Haste Revestimento poroso Suporte metálico
Ti puro	Excelente osteointegração	Revestimento poroso
Tântalo	Excelente osteointegração Boa resistência mecânica	Revestimento poroso
Alumina	Baixa densidade Resistência à corrosão Dureza elevada Rigidez elevada Grande fragilidade Elevada resistência ao desgaste	Bola Superfície de deslizamento
Zircónia	Baixa densidade Elevada tenacidade Elevada resistência ao desgaste	Bola
UHMWPE	Baixo coeficiente de atrito Baixa resistência ao desgaste Baixa resistência à fluência	Superfície de deslizamento
PMMA	Tenacidade reduzida Baixa resistência à tracção Baixa resistência à fadiga	Cimento ósseo (fixação)

As características da superfície do material a implantar assumem assim extrema importância, pois é nela que ocorrem as reacções entre o biomaterial e o meio biológico envolvente, mediante as quais são desencadeadas respostas, benéficas ou não, por parte do hospedeiro. Portanto, neste contexto a modificação de superfícies é uma mais-valia [5].

1.3. Tribologia – Atrito, desgaste e lubrificação

O atrito é um termo que designa a perda de energia cinética em situações onde corpos ou substâncias se movem relativamente um ao outro. Neste trabalho só será considerado o atrito por deslizamento, ignorando o atrito por rolamento.

A força de atrito é dada pela equação

$$F = \mu N,$$

onde μ é o coeficiente de atrito e N a força normal à superfície. Então, a força de atrito é aquela que deve ser exercida num corpo para que este se mova quando em contacto com outro [4,6].

O desgaste é a perda progressiva de massa de um material que ocorre na sequência do movimento relativo da superfície. Os principais tipos de desgaste são:

1. Adesivo – ocorre entre materiais que possuem alguma afinidade química, promovendo ligações fortes quando as asperezas entram em contacto. Através do movimento tangencial das superfícies pode ocorrer nova separação, mas numa interface diferente, havendo transferência mútua dos materiais e eventualmente perda de material sob a forma de partículas de desgaste (Figura 1a)).
2. Abrasivo – ocorre entre materiais de durezas diferentes; as asperezas da superfície mais dura são pressionadas na mais macia, o que, a par com o movimento tangencial, origina remoção do material mais macio (Figura 1b)).
3. Fadiga – ocorre quando os materiais estão sujeitos a esforços cíclicos, podendo levar à formação de crateras na superfície (Figura 1c)).
4. Corrosivo – ocorre na sequência de reacções químicas iniciadas pela influência do meio em materiais não inertes. Tem como consequência a remoção do material e formação de partículas de desgaste (Figura 1d)).

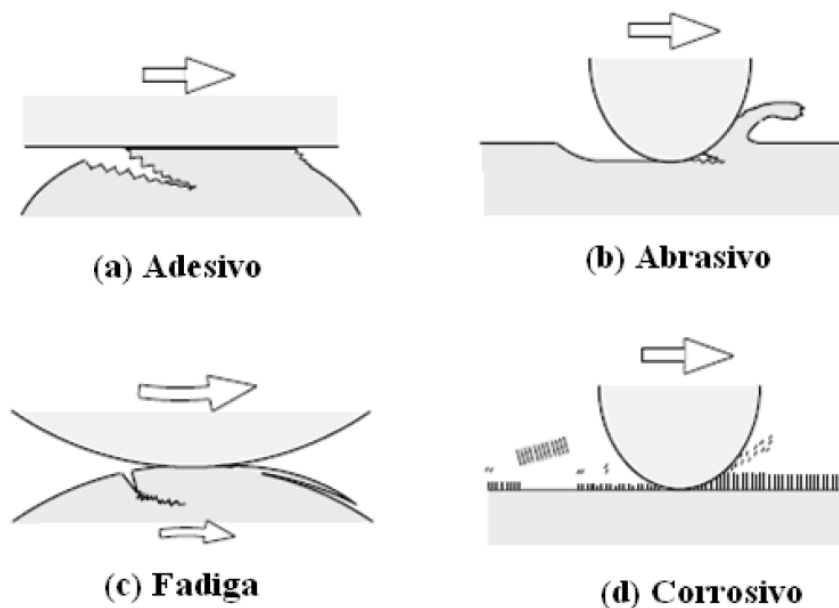


Figura 1 – Representação dos modos de desgaste: a) adesivo; b) abrasivo; c) fadiga e delaminação; d) corrosivo [4].

No campo das próteses articulares, o desgaste, para além da indesejada perda de material, pode também significar, como referido anteriormente, reacções adversas por parte dos tecidos adjacentes, podendo levar à perda asséptica do implante. A modificação da superfície dos implantes surge, então, como uma das soluções para melhorar as propriedades mecânicas e tribológicas, bem como a biocompatibilidade, condições estas necessárias para alcançar o sucesso almejado.

No contacto entre dois corpos, são muitas vezes utilizados lubrificantes, os quais tendem a reduzir o atrito e o desgaste, protegendo as superfícies em movimento. Contudo, este efeito não ocorre necessariamente à mesma escala nos dois fenómenos. Pode dizer-se que o atrito e o desgaste são influenciados pelo lubrificante maioritariamente por três processos distintos: adsorção nas superfícies, modificação química das superfícies e separação física das superfícies. Os dois primeiros tendem a reduzir a resistência das ligações nas junções adesivas e o último tende a reduzir o número de junções [9,10].

Características como a geometria dos corpos em contacto e a viscosidade do lubrificante são determinantes para que exista a separação das duas superfícies pelo fluido, o que se reflecte no atrito e desgaste. Pode também ocorrer alteração nas propriedades do lubrificante e das características da lubrificação através de reacções que ocorrem na sequência do processo tribológico (oxidação, polimerização, etc), ou através das condições de pressão, temperatura e velocidade na zona de contacto [10].

A presença de um lubrificante pode impedir a formação de uma camada de transferência, a qual é constituída por material de um dos corpos que é transferido para a superfície do outro. A camada de transferência, sendo formada no processo de deslizamento entre duas superfícies, estabiliza o coeficiente de atrito. Os detritos de desgaste, quando não

inseridos nesta camada, podem ser arrastados para fora da zona de contacto, aumentando o desgaste [10,11].

Uma das propriedades mais importantes de um lubrificante é a sua viscosidade, ou seja, a capacidade do fluido resistir ao movimento. A taxa de corte num processo tribológico pode alterar este parâmetro e, nesse caso, o fluido é denominado não-newtoniano [12]. A temperatura e pressão podem também alterar a viscosidade de um fluido. [9]. A lubrificação pode ocorrer em vários regimes:

1. Lubrificação hidrodinâmica – as duas superfícies são separadas por um filme fluido.
2. Lubrificação elastohidrodinâmica – as duas superfícies são separadas por uma pequena quantidade de filme fluido.
3. Lubrificação por camada limite – as duas superfícies estão parcialmente separadas e parcialmente em contacto.
4. Lubrificação de camada limite deslocada – as duas superfícies estão maioritariamente em contacto uma com a outra, mesmo estando presente um fluido.

Existe ainda a lubrificação sólida, na qual as duas superfícies são separadas por um filme sólido, a camada de transferência.

A espessura do filme fluido é determinada através de vários parâmetros do contacto: a carga transportada pelas superfícies e a velocidade à qual estas se deslocam uma relativamente à outra. Na figura 2, encontra-se representada a curva de Stribeck que relaciona o coeficiente de atrito em função do contacto entre um plano e uma esfera, sendo η a viscosidade do lubrificante, v a velocidade da esfera e r o seu raio.

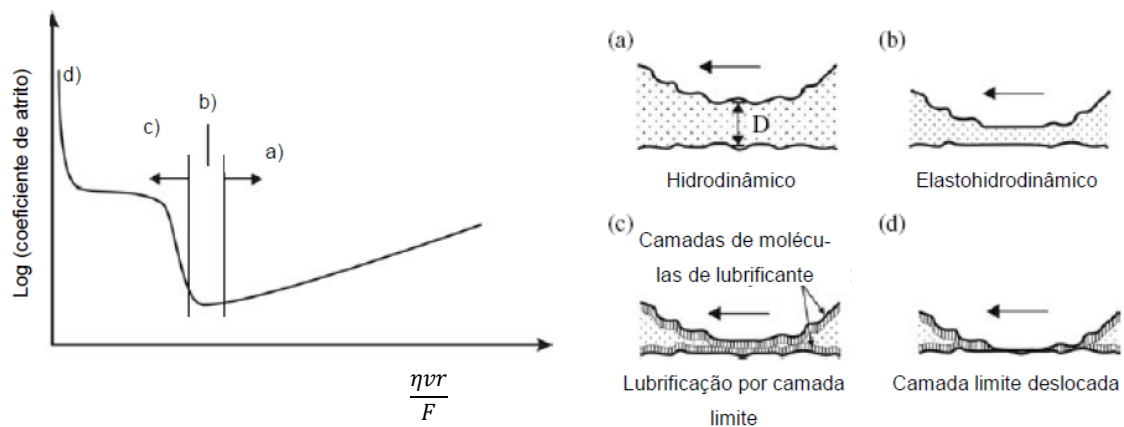


Figura 2 – Curva de Stribeck e os regimes de lubrificação a ela associados. Adaptada de [6].

Analisando a curva de Stribeck, observa-se que à medida que a velocidade, v , e viscosidade, η , aumentam, ou a força normal na região de contacto, F , diminui, começa a formar-se um filme fluido que separa as duas superfícies, tendo como resultado a lubrificação por camada limite (Figura 2c)), ocorrendo uma diminuição do coeficiente de atrito devido a uma diminuição da superfície de contacto e algum lubrificante entre as superfícies.

As superfícies vão-se afastando cada vez mais com o aumento da velocidade ou da viscosidade do fluido lubrificante, atingindo-se o regime de lubrificação elastohidrodinâmico (Figura 2b)). Este regime é, pois, caracterizado por baixo coeficiente de atrito e desgaste muito reduzido. No final da curva, a separação das duas superfícies é total devido à grande quantidade de lubrificante. Nestas circunstâncias, a carga na interface é inteiramente suportada pelo fluido, sendo o atrito e o desgaste nulos, características da lubrificação hidrodinâmica. Nesta zona (Figura 2a)), a curva indica um ligeiro aumento do coeficiente de atrito, o qual provém do atrito produzido pelo fluido, dada a sua elevada viscosidade. A lubrificação por camada limite deslocada (Figura 2d)) ocorre normalmente no início ou no fim do movimento das superfícies.

No âmbito deste trabalho, a lubrificação em regime elastohidrodinâmico é de particular importância pois é característica de contactos esfera-plano, nos quais o contacto é pontual, e, portanto, a pressão é extremamente elevada. Nesta condição é particularmente notória a influência desta elevada pressão na viscosidade do fluido, alterando-a [9]. Tendo em vista os implantes articulares, o contacto entre os materiais é também lubrificado, sendo o fluido lubrificante o líquido sinovial. Este é obtido a partir da filtração do plasma através da membrana sinovial, sendo a albumina a proteína mais abundante [8,13]. Comparativamente com a água, este fluido é altamente viscoso [8]. Em situações normais, é este o fluido que facilita o movimento dos ossos em contacto. No entanto, em situações patológicas, pode ocorrer a alteração da composição deste lubrificante natural. Portanto, a tarefa de criar um implante que tenha um comportamento similar ao do osso e que ofereça um bom desempenho num fluido viscoso cujas características podem ser alteradas por motivos patológicos acresce consideravelmente.

1.4. DLC

A utilização de revestimentos DLC (“*diamond-like carbon*”) tem despertado interesse nesta área dadas as suas excelentes propriedades, tais como: elevada resistência ao desgaste, baixo coeficiente de atrito em condições de não lubrificação, inércia química e biocompatibilidade. A utilização de revestimentos com estas propriedades poderá permitir ultrapassar uma das principais causas da perda/falha dos implantes articulares introduzidos no organismo, a libertação de partículas resultantes do desgaste.

O carbono, sendo um dos elementos químicos mais abundantes no universo, graças aos diferentes estados de hibridização que possui (sp^3 , sp^2 e sp^1), forma uma grande variedade de estruturas, tanto cristalinas como amorfas. A configuração sp^3 , existente no diamante, confere-lhe uma ligação forte com os átomos adjacentes. Por sua vez, na hibridização sp^2 , característica da grafite, as ligações são fortes apenas entre átomos presentes no mesmo plano, sendo fracas entre os átomos situados em planos adjacentes. O DLC é uma forma meta-estável de carbono amorfo (hidrogenado ou não), possuindo uma fracção significativa de ligações sp^3 (daí a semelhança ao diamante que o nome sugere). As suas propriedades variam assim consoante o teor de ligações sp^2 , sp^3 e de hidrogénio na sua composição [14]. A figura 3 ilustra a relação existente entre o tipo de ligação química e as propriedades dos DLC.

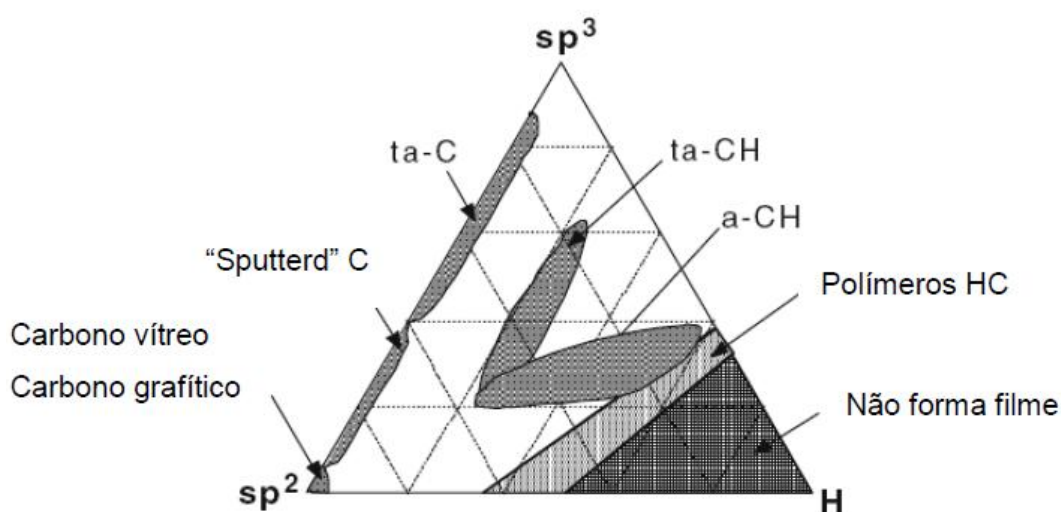


Figura 3 – Diagrama de fase ternário das ligações presentes nos DLC [6].

O diagrama da figura 3 consiste em três regiões principais:

1. No vértice inferior esquerdo encontra-se a zona em que existem maioritariamente ligações sp^2 . Os materiais característicos desta zona são a grafite, o carbono vítreo, entre outros, não sendo classificados de DLC. No vértice superior, com o aumento do teor de ligações sp^3 , já pode ser utilizada a designação de DLC. O carbono é amorfo tetraédrico, ta-C.

2. No vértice inferior direito o conteúdo em hidrogénio (H) é tão elevado que não é possível a formação de estruturas agregadas entre os átomos de carbono, mas apenas moléculas de gás, tais como C_2H_2 no eixo sp^2 -H ou $(CH_2)_n$ no eixo sp^3 -H.
3. No interior do triângulo encontra-se a zona dos materiais de ta-C:H e a-C:H, carbono amorfo tetraédrico hidrogenado e carbono amorfo hidrogenado, respectivamente. Este último, a-C:H é aquele sobre o qual versa o estudo neste trabalho [8].

O carbono amorfo hidrogenado possui os três tipos de hibridização do carbono e, quando produzido como um filme fino, encontra-se isotropicamente desordenado e com limites de grão não definidos. Nestas condições possui, normalmente, elevada inércia química, dureza e módulo de elasticidade. O conteúdo de hidrogénio do material precursor, e dos gases em geral, tem um papel importante nas propriedades tribológicas dos filmes de DLC. Superfícies que apresentam hidrogénio com ligações livres tendem a ter um maior coeficiente de atrito em meios com água ou oxigénio. No entanto, à atmosfera, os filmes de DLC hidrogenados permitem obter um baixo coeficiente de atrito e desgaste devido às ligações pendentes do carbono que existem à sua superfície e que são ocupadas pelo hidrogénio, reduzindo significativamente a componente de adesão do atrito [15].

No campo biológico estes filmes são aplicados maioritariamente no revestimento de implantes que estão em contacto directo com o sangue, tal como válvulas cardíacas, bombas sanguíneas e *stents*, bem como em revestimentos protectores, usados para diminuição do desgaste em articulações de carga, nomeadamente próteses de anca e joelho [14]. Para além da razão sp^2/sp^3 e a presença ou ausência de hidrogénio, também a técnica de deposição e os parâmetros utilizados influenciam as propriedades finais.

1.4.1. Técnicas de deposição

Os DLC podem ser depositados por processos, físicos ou químicos, os quais estão relacionados com os teores de hibridizações pretendidos nos filmes. Na Tabela 2 encontram-se os principais métodos de deposição, as suas características, vantagens e desvantagens.

Tabela 2 – Principais características dos diferentes métodos de deposição do DLC. Adaptada de [16].

Método de deposição	Características	Vantagens	Desvantagens
Feixe de iões (Ion beam)	São produzidos iões de carbono pelo bombardeamento da grafite.	Proporciona uma deposição controlável das espécies e da energia, bem como a dopagem de outras espécies iónicas.	Alto custo e tamanho do equipamento.
Pulverização catódica (Sputtering)	Utiliza plasma de Ar para pulverizar em modo DC ou RF um eléctrodo de grafite.	Versátil, diversas aplicações para o uso em diferentes materiais e fácil de parametrizar.	Alto custo e baixa taxa de deposição.
Arco catódico	É produzido um arco em alto vácuo num cátodo de grafite promovendo a evaporação de espécies de C.	Produz plasma altamente ionizado com espécies energéticas, alta taxa de deposição, e baixo custo.	Formação de “droplets” que deterioram as propriedades mecânicas dos filmes
Deposição por laser pulsado	Um laser de excímeros pulsado, como o ArF, gera pequenos e intensos pulsos de energia, os quais podem ser usados para vaporizar o material.	Método versátil em escala laboratorial, o que permite a sua utilização para depositar diferentes materiais.	Não é possível parametrizar em proporções industriais.
Deposição química em fase vapor assistida por plasma (PECVD²)	O reactor consiste em dois eléctrodos de áreas diferentes. O menor é o cátodo, local onde os substratos são colocados e onde é aplicada a tensão. O ânodo, por sua vez, é formado pelas paredes da câmara e está ligado à massa.	Versatilidade na utilização de diferentes precursores, facilidade de deposição em amostras com diferentes tamanhos e formas, baixo custo de produção.	Não é possível ter um controlo independente da corrente e da energia iónica, visto que as duas variam com a tensão da fonte.

² Do inglês “Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition”.

Apesar da flexibilidade do DLC em ser obtido por diferentes métodos de deposição, é de extrema importância considerar que diferentes processos induzem diferentes tensões residuais, o que interfere directamente na adesão do filme ao substrato, bem como na sua espessura. É, então, comum recorrer-se à dopagem do filme com elementos metálicos, com o objectivo de diminuir as tensões residuais.

1.4.2. Dopagem

Os filmes de DLC são conhecidos por terem problemas de adesão que afectam a sua durabilidade. Os problemas de adesão podem ser causados por vários factores, entre os quais a infiltração de fluidos na região da interface entre o filme e o substrato, podendo causar corrosão, levando a uma deficiência na adesão do filme. A incorporação de metais (Ti, Zr, Cu, etc) pode reduzir as tensões residuais de compressão comparando com DLC puros. A utilização de uma ou mais intercamadas pode também ser uma solução, já que permitem uma progressiva adaptação das propriedades mecânicas, químicas ou térmicas entre o filme e o substrato [15].

As potenciais aplicações dos filmes de DLC podem expandir-se ainda mais através da incorporação de outros elementos, os quais podem modificar as propriedades dos filmes de DLC enquanto mantêm o seu comportamento tribológico. Segundo Hakovirta, M. et al [17], o DLC é hidrófobo. Por esse motivo, normalmente incorporam-se N, F, O e Si no revestimento para melhorar as suas propriedades hidrófobas. Além disso, a adição de metais tem o potencial de modificar o comportamento tribológico diminuindo a cinética da grafitização e aumentando a estabilidade térmica e propriedades mecânicas [15,17].

1.4.3. Tribologia dos DLC

O comportamento tribológico dos revestimentos de DLC está fortemente dependente da natureza dos filmes controlados pelo processo de deposição e os parâmetros empregues nos testes de desgaste dos filmes [15]. Podem ser considerados três regimes de atrito diferentes no comportamento tribológico em deslizamento dos filmes de DLC:

- Inicialmente ocorre um período de adaptação com a diminuição contínua do coeficiente de atrito – atribuído à libertação gradual de hidrogénio da estrutura dos DLCs em “*hot spots*” produzindo uma camada de baixa resistência às tensões de corte. (Período “*running-in*”)
- Seguidamente é observado um patamar intermediário de atrito constante com uma duração relativamente curta – formação da camada de transferência com possível grafitização em pequena escala.
- Finalmente, atinge-se uma etapa de estado estacionário (“*Steady-state*”) de baixo atrito (cerca de 0,05) – resultado da extensa grafitização na camada tribológica (*tribolayer*) [15].

Contudo, em regime lubrificado, como referido anteriormente, a formação da camada tribológica ou de transferência pode estar comprometida, alterando este processo.

Os resultados do desgaste dos DLC dependem de vários factores, entre eles: o tipo de teste (*pin-on-disk*, *ball-on-disk*, etc), o contra-corpo e o lubrificante utilizado. Quando se utilizam fluidos biológicos, tais como soro de feto bovino ou fluido sinovial, como lubrificante, as biomoléculas podem influenciar muito o comportamento tribológico. A transferência de materiais, nomeadamente a quantidade e tamanho das partículas produzidas, é influenciada pela composição biomolecular. Quando se varia a concentração de proteína, os resultados do desgaste são diferentes [14]. A mudança do estado conformacional das biomoléculas adsorvidas devido ao sobreaquecimento localizado e que causa desnaturação, também origina resultados diferentes. Para além disso, também a rugosidade da superfície pode influenciar. Nos testes tribológicos, o lubrificante deve ser continuamente fornecido para compensar as proteínas decompostas nos testes devido ao aumento de pressões nas zonas de cargas de contacto elevadas. [14]

Capítulo 2

Materiais e Métodos

2.1. Substratos

Os substratos são os materiais cuja superfície é modificada, neste caso revestida. O filme em estudo, DLC:H, foi depositado sobre dois substratos diferentes: DIN X153CrMoV12 (ao qual, por “comodidade” passará a ser referido apenas como aço) e a liga de titânio Ti6Al4V.

O aço é um material extremamente resistente à abrasão e com elevada densidade (7700 kg/m^3) [18].

O titânio é um material de elevada resistência, durabilidade, baixa densidade e capacidade de suportar temperaturas quer baixas quer elevadas, sendo resistente à corrosão. No âmbito de um trabalho com perspectivas de aplicação biomédica, assume elevada importância pois é aceite pelo organismo, não é tóxico e é biologicamente inerte, sendo por isso utilizado em implantes [19]. A liga de Ti6Al4V (4430 kg/m^3) possui excelente biocompatibilidade, especialmente quando em contacto directo com tecidos, entre os quais o ósseo. No entanto, possui baixa resistência ao desgaste e ao corte, sendo por isso desaconselhável para parafusos de osso ou placas. Constitui, por isso, um excelente alvo para a modificação de superfície de modo a melhorar as suas propriedades tribológicas [20]. Comparativamente com o aço, o titânio (neste caso sob a forma da liga Ti6Al4V) possui uma melhor combinação resistência/peso. Além disso, os implantes de aço são propensos a alterações médicas graves e ao desenvolvimento de doenças [19]. No presente estudo a sua utilização foi devida á necessidade de comparação de resultados relativos ao estudo da influência do substrato nas propriedades mecânicas e tribológicas dos revestimentos.

2.2. Método de deposição

Os filmes em estudo foram depositados num equipamento industrial pela empresa HVF através da técnica PECVD (“*Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*”) utilizando C_2H_2 como gás reactivo. Para além disso, houve necessidade da utilização de um alvo de Ti para a deposição da intercamada e da camada gradiente (Ti-C:H). Contudo, os parâmetros de deposição não são de todo conhecidos, pois estes não foram facultados pela referida empresa devido a sigilo profissional.

2.3. Métodos de caracterização básica

De forma a obter uma caracterização preliminar dos filmes, foram utilizadas várias técnicas experimentais tal como sumariado na tabela 3.

Tabela 3 – Propriedades mecânicas avaliadas e respectivas técnicas.

Caracterização dos revestimentos	Técnica
Dureza e módulo de elasticidade	Nanoindentação dinâmica
Adesão	Indentação deslizante
Rugosidade	Software Zygo
Espessura	Teste da calote ou erosão por bola

2.3.1. Espessura

Para a obtenção da espessura dos filmes em estudo recorreu-se ao teste da calote ou erosão por esfera (*“ball cratering”*).

O equipamento usado foi um CSM Calotest 3-192 da CSM Instruments. O teste consiste primeiramente na execução de uma cratera feita por uma esfera de raio conhecido na amostra em estudo. Foi utilizada uma esfera de aço (AISI 52100m) com um diâmetro de 30 mm e uma solução abrasiva constituída por pasta de diamante de 0,25 μm . A figura 4 contém um esquema em que são evidenciados os parâmetros envolvidos na determinação de espessuras de filmes planos por este método.

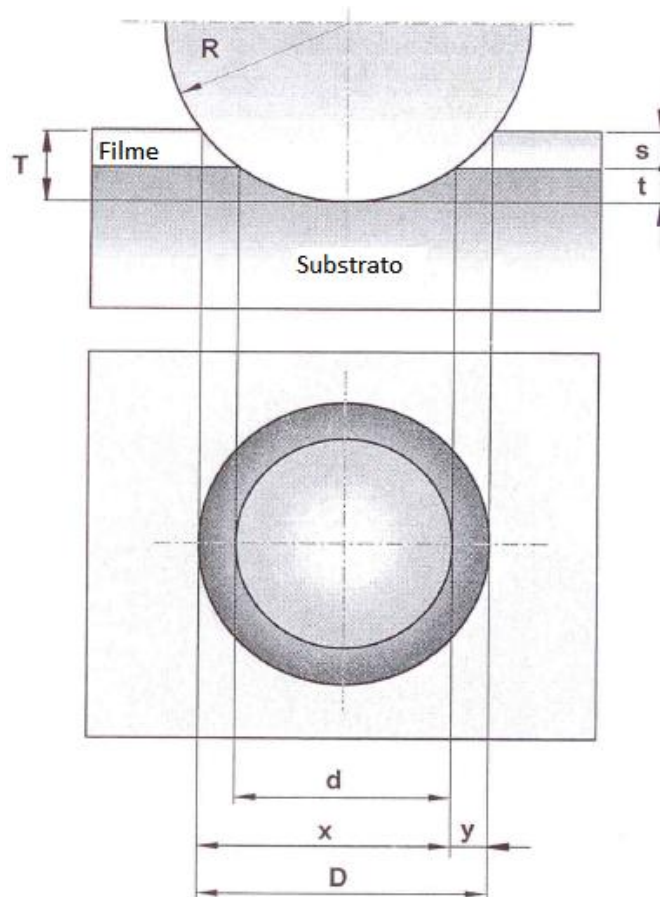


Figura 4 – Representação do modelo esfera-plano para o cálculo de espessuras num plano revestido. Adaptada de [21].

Recorrendo à microscopia óptica é possível observar o perfil produzido pela criação da calote e medir os parâmetros x e y (ver Figura 4).

Para valores em que $d \ll R$ e $D \ll R$, que é o caso, a espessura do filme pode ser obtida através da relação

$$s = \frac{xy}{2R}$$

Como referido anteriormente, este teste foi ainda utilizado para a determinação da espessura do revestimento de DLC:H numa das esferas utilizada como contra-corpo. A figura 5 representa os novos parâmetros a utilizar perante o sistema esfera-esfera.

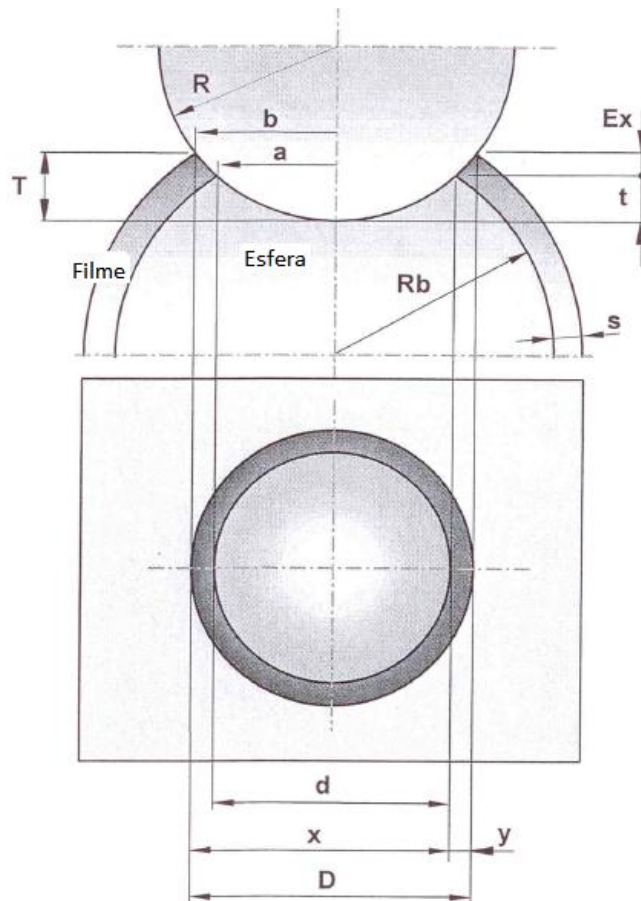


Figura 5 - Representação do modelo esfera-esfera para o cálculo de espessuras numa esfera revestida. Adaptada de [21].

De onde se obtém que

$$s = \frac{xy}{2} \left(\frac{1}{Rb} + \frac{1}{R} \right) = xy \left(\frac{1}{Db} + \frac{1}{D} \right). [21]$$

2.3.2. Rugosidade

A rugosidade foi determinada através da utilização do software MetroPro 8.3.2, acoplado a um perfilmetro óptico 3D, ZYGO NewView 7200, tendo sido realizadas 4 medições por amostra.

2.3.3. Estrutura e tamanho de grão

A estrutura e tamanho de grão foram avaliados pela técnica de difracção de Raios X. Este é um método não destrutivo, exige uma pequena quantidade de amostra, permite a identificação das espécies cristalinas presentes no material analisado e tem a capacidade de distinguir as diferentes formas alotrópicas ou polimórficas de um composto [22]. Ao irradiar um material cristalino, quando o tamanho dos átomos é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação X, ocorre a difracção da radiação, a qual pode ser analisada através da lei de Bragg [8],

$$\lambda = 2d \sin \theta,$$

onde d é o espaço entre os planos atômicos da fase cristalina e λ o comprimento de onda do raio X, cuja intensidade é medida em função de 2θ e da orientação da amostra.

Foi utilizado um difractómetro Philips, modelo X'Pert com um goniómetro PW 3020/00, com uma tensão de 40 kV e uma intensidade de corrente de 35 mA, equipado com detector em arco circular de 120°C e geometria Bragg-Brentano. Este equipamento possui um anticátodo de cobalto com $\lambda(k\alpha_1) = 0,178896$ nm e $\lambda(k\alpha_2) = 0,179285$ nm. Os ensaios foram realizados em modo rasante com ângulo de incidência de 2°, um passo de 0,025 e tempo de aquisição de 1 s por canal.

2.3.4. Estrutura molecular

A estrutura molecular dos revestimentos foi avaliada por espectroscopia Raman, cujo princípio de funcionamento se centra na análise da dispersão elástica de um feixe de luz monocromático. O espectro obtido é comparado com os espectros dos padrões: diamante e grafite, duas formas alotrópicas do elemento carbono, permitindo inferir o grau de ordem/desordem da estrutura dos filmes em estudo, DLC:H.

Foi utilizado um espectrómetro HORIBA Jobin-Yvon Raman, modelo Xplora, e o tratamento de dados foi realizado no software LabSpec 5. A fonte de luz visível tinha comprimento de onda de 532 nm, e a potência do laser 20-25 mW com filtro de 1% com vista a não queimar o filme. O tempo de aquisição de cada medição foi de 30 s.

2.3.5. Dureza e módulo de elasticidade

A dureza (H) é a capacidade de um material resistir à deformação plástica por penetração. O ensaio de dureza consiste na aplicação de uma carga, num indentador, que actua na superfície da amostra. Esta grandeza é calculada através da razão entre a carga máxima aplicada durante o ensaio (P_{max}) e a área de contacto entre o indentador e a amostra no início da descarga, projectada na superfície da amostra (A_c)

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} [23].$$

A dureza e módulo de elasticidade foram determinados através do equipamento MicroMaterials NanoTest, o qual permite a aquisição, registo e tratamento de dados através do software NanoTestPlatform.

Realizaram-se 32 indentações por cada ensaio com um indentador de diamante ($E_d = 1141 \text{ GPa}$ e $\nu = 0,7$) do tipo Berkovich. A carga exercida foi de 10 mN, a qual é aplicada progressivamente a partir dos 0,04 mN. Este valor foi escolhido tendo em conta a espessura do filme, de modo a que fosse minimizada a interacção filme/intercamada/substrato. Para cada carga são medidos os deslocamentos do indentador através de um sensor capacitivo com resolução de 0,1 nm. A função de área utilizada foi

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

onde A é a área de contacto projectada, Pd a profundidade da deformação plástica e A, B e C foram determinados após testes de calibração com uma amostra padrão de sílica, tendo tomado os valores de 140300,80, 1563,53 e 24,23, respectivamente.

Os ensaios de dureza permitem ainda a determinação do módulo de elasticidade (E) dos revestimentos através do módulo de elasticidade reduzido (E_r) pela equação

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

onde E_i é o módulo de elasticidade do indentador e ν e ν_i os coeficientes de Poisson da amostra e do indentador, respectivamente [8,23], e do módulo de elasticidade pela equação

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

onde E é o módulo de elasticidade e os restantes parâmetros mantêm-se [23].

2.3.6. Adesão

A adesão dos revestimentos ao substrato foi avaliada através da técnica de indentação deslizante, recorrendo a um equipamento da marca CSEM – REVETEST. Foram realizados 3 ensaios a uma velocidade de deslizamento de 10mm/min, com uma carga normal progressiva de 2 a 50N, a uma taxa de aplicação de 100N/min. Utilizou-se um indentador de diamante de forma cónica com ângulo de 120° e um raio de curvatura na extremidade de 200µm. Através da análise ao microscópio óptico das pistas adquiridas mediram-se o comprimento de cada indentação e os locais de cada tipo de falha.

2.4. Caracterização tribológica

O comportamento tribológico dos revestimentos foi avaliado recorrendo a testes pino-disco no equipamento CSM Instruments. Para a realização dos ensaios foram utilizados 4 contra-corpos tendo sido, antes de cada teste, limpos com isopropanol, procedimento este que foi repetido para o filme em estudo. Os testes foram realizados em diversas condições: à temperatura ambiente e a 35°C; a seco para o contra-corpo de 100Cr6, e para os restantes contra-corpos em dois ambientes lubrificados, solução salina (SS) com 0,9% de NaCl e em soro de feto bovino (SFB) diluído a 50%. A temperatura ambiente foi aproximadamente constante, cerca de 25°C, bem como a humidade relativa, 30%. As medidas foram efectuadas com as amostras ($\varnothing = 50\text{mm}$) presas a um suporte em movimento giratório à velocidade linear de 15cm/s, tendo sido realizados vários testes concêntricos. O número de ciclos foi de 5000, sendo que num dos testes foi de 60000. A carga normal nos testes a seco foi de 5 N e nos lubrificados 1 N.

Os parâmetros de cada ensaio foram estabelecidos através do software TriboX 2.9.C, acoplado ao tribómetro, o qual fornece os valores de coeficiente de atrito. Após cada teste procedeu-se à análise do contra-corpo e do revestimento por perfilómetro e espectroscopia Raman, a fim de avaliar o seu desgaste.

2.4.1. Contra-corpos

Os contra-corpos utilizados nos testes pino-disco permitiram, em alguns casos, uma comparação com valores existentes na literatura e, noutros, permitiram averiguar o comportamento de materiais actualmente utilizados em implantes ou que se pretende que sejam utilizados. Foram eles:

- **Esfera de 100Cr6 ($\varnothing = 6 \text{ mm}$)**

O aço 100Cr6 foi utilizado como material padrão, permitindo estabelecer comparações com a literatura no que diz respeito à viabilidade do filme em teste.

- **Esfera de DLC:H ($\varnothing = 7,94 \text{ mm}$)**

Foi utilizada uma esfera cuja superfície foi revestida por DLC:H, o mesmo material do filme a ser testado, sendo o cerne o aço 440C. A espessura do revestimento foi calculada através do teste da calote (ver secção 2.3.1), sendo de 1,93 μm . A utilização deste contra-corpo permite estudar a interacção tribológica do par DLC:H/DLC:H.

- **Pino de PEEK (“Poli-ether-ether-ketona”)**

O PEEK é um polímero termoplástico não homogéneo semicristalino. Possui elevada estabilidade térmica e dimensional, elevada rigidez, grande resistência química e ao desgaste abrasivo. Tem uma dureza de 0,23 GPa, módulo de elasticidade de 10,5 GPa e coeficiente de Poisson de 0,4 [24,25].

Escolheu-se este material pois é inerte em meio biológico [26] e, comparativamente com o UHMWPE, produz menos detritos de desgaste [27], que é uma das causas da falha de implantes ortopédicos.

- **Esfera de CrCo ($\varnothing = 12 \text{ mm}$).**

Foi também utilizado como contra-corpo uma esfera de Crómio-Cobalto-Molibdénio (Micro-Melt® BioDur® Carpenter CCM®, ASTM F 1537), que passará a ser referida como CrCo. Este material exhibe elevada resistência, à corrosão e ao desgaste. Possui uma dureza de 1,485 GPa, módulo de elasticidade de 241 GPa e coeficiente de Poisson de 0,3. Esta liga tem sido usada na indústria de implantes ortopédicos para substituição da articulação e dispositivos de fixação de fractura, tais como anca, joelho e ombro. É particularmente adequada para aplicações onde elevada resistência ou elevada resistência à fadiga são necessárias [28].

2.4.2. Desgaste do revestimento e dos contra-corpos

Os desgastes no revestimento e no contra-corpo após os testes tribológicos foram determinados calculando a variação do volume dos componentes antes e depois dos testes. As pistas de desgaste foram observadas no perfilómetro ZYGO NewView 7200 com o software MetroPro 8.3.2, e através dos mesmos foi possível uma análise tridimensional de cada pista de desgaste medindo as suas dimensões. No que diz respeito aos contra-corpos, apenas foi medido o desgaste nas esferas, excluindo, portanto, o pino de PEEK. Foi utilizado o mesmo equipamento usado para medir o desgaste nas pistas.

O coeficiente de desgaste para a esfera, k , foi calculado a partir da expressão

$$k = \frac{V}{sL},$$

onde V é o volume desgastado (m^3), s a distância total percorrida pela esfera sobre o filme (m) e L a carga normal aplicada (N). O volume de desgaste foi obtido considerando uma calote esférica de acordo com as normas ASTM³:

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

com

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

onde R é o raio da esfera, d o diâmetro da calote esférica e h a altura do seu desgaste.

De modo semelhante, para o filme, o coeficiente de desgaste foi calculado a partir de

$$k = \frac{A}{NL},$$

onde A é a área da secção transversal da pista de desgaste (m^2), N o número de ciclos do ensaio e L a carga normal aplicada (N). A área dos perfis foi obtida directamente do software acoplado ao perfilómetro. O volume desgastado dos filmes foi calculado a partir de

$$V = A\pi\phi,$$

onde A é a área de desgaste do filme e ϕ o diâmetro médio do sulco de desgaste.

³ Do inglês "American Society for Testing and Materials"

Capítulo 3

Resultados e Discussão

3.1. Introdução

Os filmes estudados foram obtidos pelo método de deposição PECVD – *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*, a partir do gás acetileno (C_2H_2), pela empresa HVF.

A figura 6 esquematiza o arranjo transversal das camadas constituintes dos filmes testados. O primeiro grupo, DLC (figura 6 a)), é constituído por um substrato de aço (DIN X153CrMoV12), seguido de uma intercamada de Ti e outra de Ti-DLC:H, sendo a camada limite de DLC hidrogenado (DLC:H). No segundo grupo, DLCgrad (figura 6 b)), o substrato é uma liga de Titânio, Ti6Al4V, sendo a restante estrutura semelhante à do primeiro grupo, mas com uma diminuição do gradiente de titânio à medida que a distância ao substrato aumenta. Possuem igual percentagem de hidrogenação pois foram obtidos pelo mesmo método de deposição com condições similares.

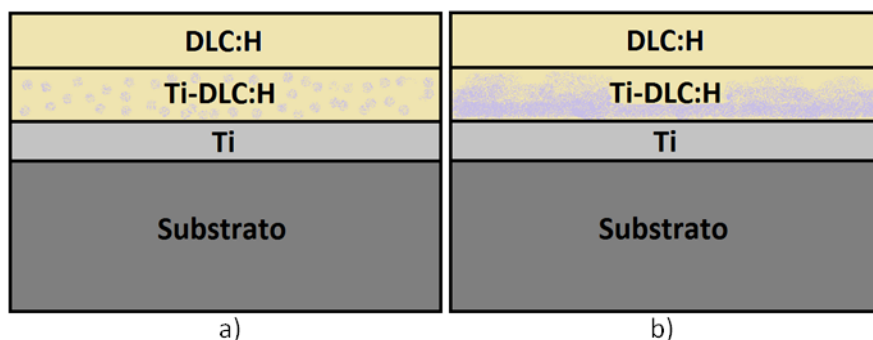


Figura 6 – Arranjo transversal dos filmes testados. a) DLC; b) DLCgrad.

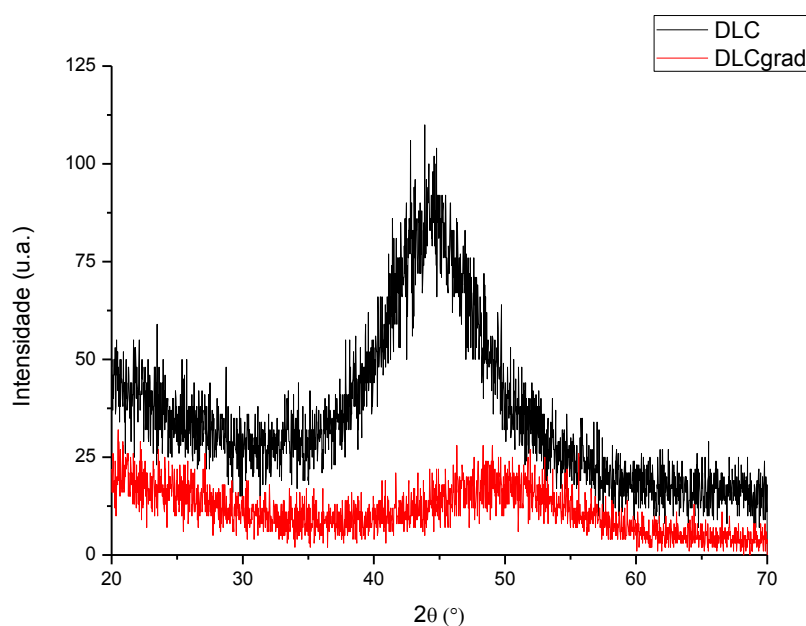
Foi medida a rugosidade para ambos os grupos de amostras e, em termos médios, a de DLC é cerca de 3,2 nm, e a de DLCgrad é de 114,8 nm (ver Tabela 5). Estes valores são consistentes com a preparação dos substratos para a deposição, sendo bastante mais difícil polir a liga Ti6Al4V do que o aço. A espessura dos revestimentos foi também determinada, sendo para o DLC de 2,2 μm e para o DLCgrad de 1,5 μm .

3.2. Caracterização preliminar dos filmes em estudo

3.2.1. Estrutura e tamanho de grão

A técnica de difracção de raios X permite estudar a estrutura cristalina (tamanho de grão), a composição química e as propriedades físicas de materiais e filmes finos, tirando partido do facto de o comprimento de onda dos raios X ser comparável ao tamanho dos átomos [6].

Na figura 7 encontra-se o difractograma de raios X dos filmes DLC e DLCgrad.



Através da análise da figura 7 verifica-se que ambos os filmes apresentam uma estrutura amorfa, como esperado, dado tratar-se de revestimentos de DLC:H, amorfos. Apesar de o filme DLC apresentar uma proeminência na zona correspondente à fase TiC (comparando com os difractogramas padrão ICDD card N. 73-0472), provavelmente este detalhe é proveniente da intercamada de Ti-DLC:H da amostra (ver figura 6 a)).

A espectroscopia Raman é uma técnica muito utilizada pois fornece informação qualitativa acerca da estrutura das ligações presentes no DLC de modo simples e não destrutivo. Esta técnica permite distinguir entre estruturas amorfas e cristalinas do carbono, tendo como padrões o diamante, que possui um modo activo na frequência de 1332 cm^{-1} , e o grafite, que tem dois modos activos: um em torno de $1580\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$, denominado pico G, e o outro a cerca de 1350 cm^{-1} , denominado pico D, que se relaciona com o grau de desordem. Estes picos variam de posição, intensidade e largura consoante a estrutura molecular presente, podendo ser facilmente analisados após desconvolução [29]. A figura 8 ilustra esquematicamente os factores que afectam os picos Raman G e D.

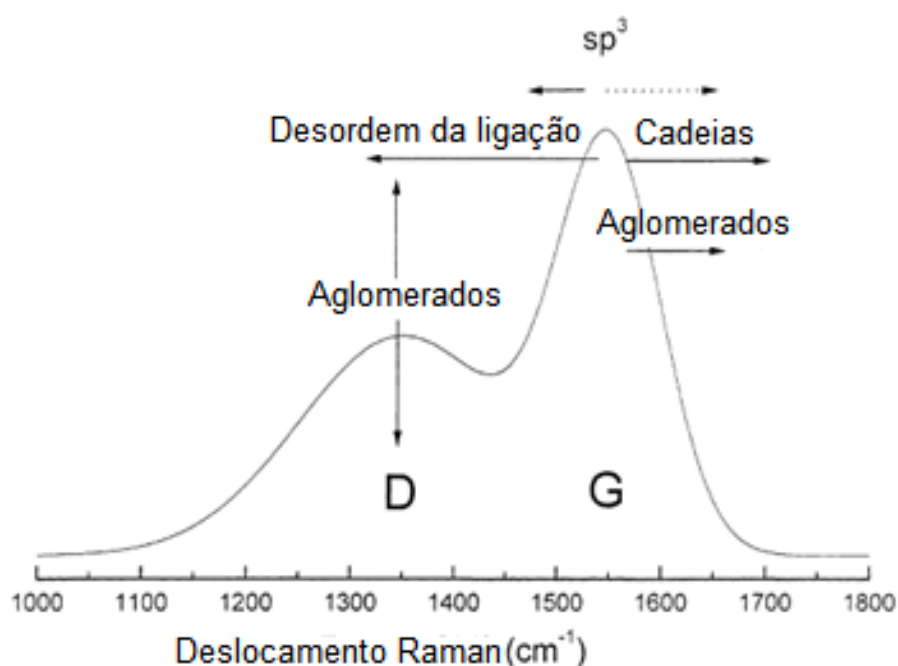


Figura 8 – Factores que afectam os picos G e D do espectro Raman de materiais à base de carbono com estrutura amorfa. Adaptada de [29].

No carbono amorfo a razão de intensidades, I_D/I_G , é um parâmetro a ter em conta, uma vez que constitui uma medida do grau de ordem estrutural. Se este valor for próximo de zero significa que o material em causa é desordenado (figura 10) [29,30].

Na figura 9 encontram-se os espectros Raman dos filmes das amostras após deposição e antes de testados tribologicamente. Verifica-se que são praticamente coincidentes, o que revela a sua homogeneidade, podendo a estrutura dos revestimentos ser considerada a mesma. De notar que a profundidade analisada pela técnica de Raman é de algumas dezenas de nanómetros, o que faz com que ambos os filmes tenham espectros iguais uma vez que a camada superior foi obtida de modo similar em ambos os casos.

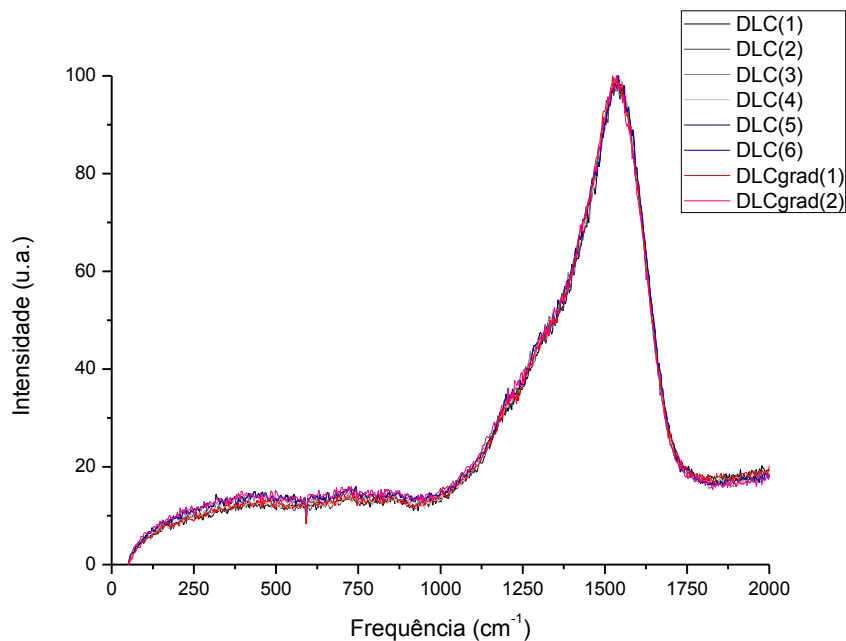


Figura 9 – Espectros Raman dos filmes de todas amostras antes dos testes tribológicos.

A tabela 4 contém os valores dos picos G e D e a razão I_D/I_G , obtidos após desconvolução utilizando uma função Voigt. A literatura mostra, conforme apresentado na figura 10, que filmes de carbono amorfo (a-C) possuem uma razão I_D/I_G baixa, menor que 1, com a posição do pico G em torno de 1520 cm^{-1} , o que está em conformidade com os filmes apresentados neste trabalho.

Tabela 4 – Valores dos picos G e D e razão I_D/I_G .

	Pico G (cm-1)	Pico D (cm-1)	I_D/I_G
DLC(1)	1545	1365	0,79
DLC(2)	1544	1363	0,83
DLC(3)	1545	1364	0,85
DLC(4)	1546	1370	0,88
DLC(5)	1547	1368	0,83
DLC(6)	1547	1369	0,82
DLCgrad(1)	1541	1360	0,73
DLCgrad(2)	1541	1356	0,78

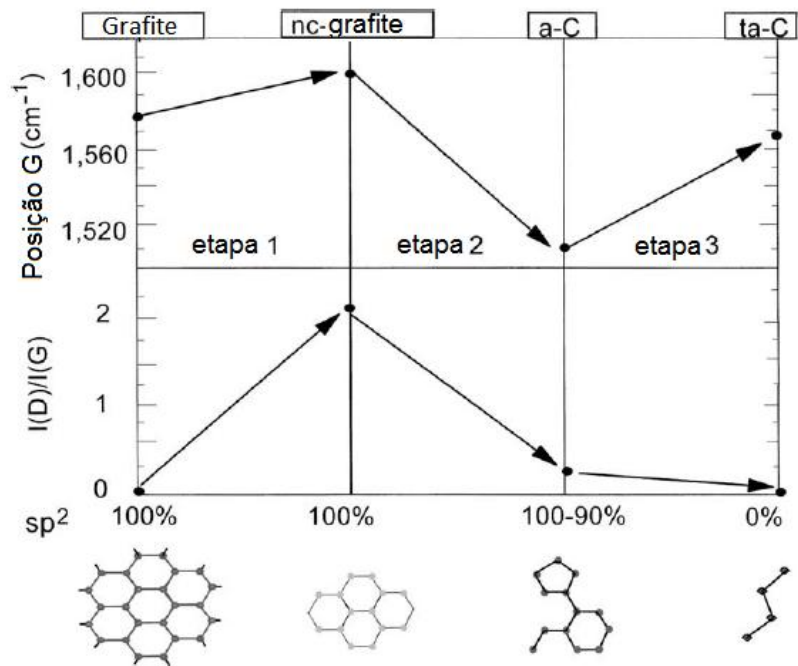


Figura 10 – Esquema da evolução da posição do pico G e do valor da razão I_D/I_G nas diferentes etapas da amorfização do carbono. Adaptada de [29].

3.3. Propriedades mecânicas

Este item contempla todas as propriedades mecânicas estudadas com a finalidade de proporcionar uma melhor compreensão do comportamento tribológico dos materiais em estudo. Na tabela 3 encontram-se os vários tipos de testes realizados e respectivas técnicas utilizadas. A tabela 5 apresenta os valores de várias características, confrontando o filme DLC com o DLCgrad.

Tabela 5 – Propriedades mecânicas das amostras testadas.

Amostras	Espessura (μm)	Dureza (GPa)	Módulo de elasticidade reduzido (GPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Carga crítica		Rugosidade média (nm)
					Lc ₁ (N)	Lc ₂ (N)	
DLC	2,22 \pm 0,11	15 \pm 0,5	130 \pm 2,3	118 \pm 1,4	20	35	3,2 \pm 0,9
DLCgrad	1,45 \pm 0,07	14 \pm 1,0	133 \pm 6,0	121 \pm 3,1	9	10	114,8 \pm 29,7

3.3.1. Dureza e módulo de elasticidade

A dureza de revestimentos deste tipo é altamente influenciada por parâmetros tais como: as ligações químicas existentes (razão sp^2/sp^3), a hidrogenação, a morfologia e a presença de nanocristais de carbonetos [8,31]. Como o nanoindentador perfurou apenas uma pequena parte dos revestimentos, profundidade máxima de 185,1 \pm 5,3 nm, a influência dos substratos nestes resultados não era esperada [32], uma vez que a espessura dos revestimentos é muito superior. A tabela 5 indica os valores de dureza e módulo de elasticidade reduzido para os dois filmes testados, tendo a carga utilizada sido de 10 mN. Verificou-se que os resultados são semelhantes em ambos os casos, mesmo sendo os substratos e as intercamadas diferentes, já que correspondem essencialmente à camada superior que, como já referido, é a mesma nos dois filmes.

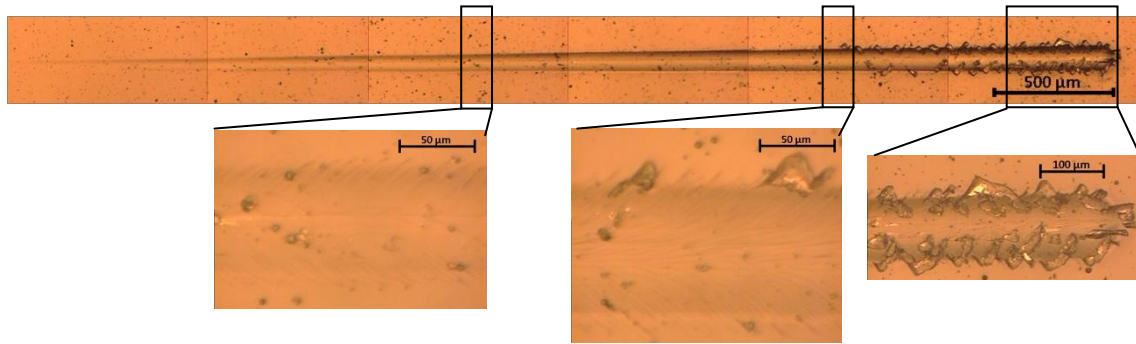
3.3.2. Adesão

A adesão do filme ao substrato é um factor importante quando se tem como objectivo realizar testes tribológicos. A adesão é influenciada por diversos factores, entre os quais se destacam as tensões residuais que, geralmente, são consequência do método de deposição ou do arrefecimento que o segue. Para diminuir a influência deste factor, pode introduzir-se entre o substrato e o filme uma camada de um material que permita uma transição mais progressiva das propriedades dos outros dois. A introdução de um elemento metálico na matriz de DLC, bem como a hidrogenação do revestimento, ajudam também a reduzir as tensões. [8,31,33]

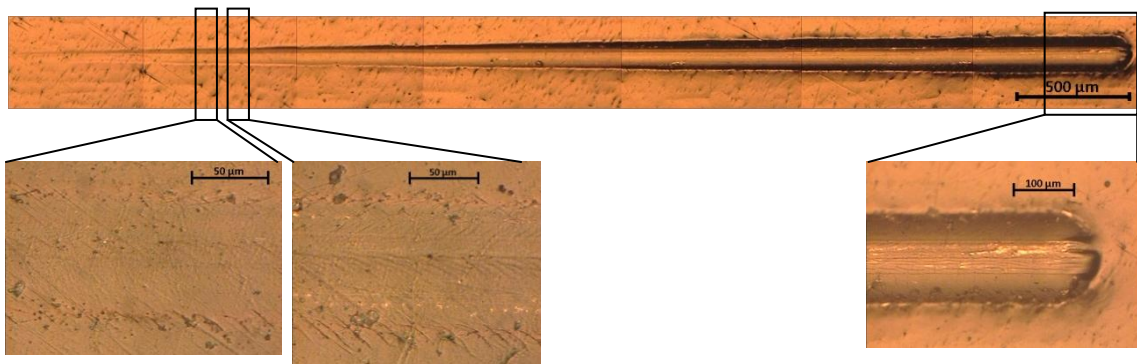
Este parâmetro foi avaliado pelo teste de indentação deslizante (*scratch test*), realizado nos dois tipos de amostra: DLC e DLCgrad (figura 10 a) e b), respectivamente). A observação ao microscópio óptico das pistas originadas permite a identificação do dano no que diz respeito à carga normal. Foi aplicada uma carga normal progressiva de 2 a 50N, com uma velocidade de carga de 10N/mm. Através da análise da figura 11, verifica-se que ambos os tipos de amostras apresentam falhas coesivas⁴ e adesivas⁵ [34] (ver valores na Tabela 5), existindo, no entanto, diferenças entre ambas: as cargas críticas no filme DLC são sempre superiores às do filme DLCgrad, ou seja, a adesão do filme DLC é superior à do filme DLCgrad. Isto acontece pois a resistência oferecida pelo substrato do filme DLC à indentação é superior à oferecida pelo do DLCgrad, isto é, a dureza do aço é superior à do Ti6Al4V. De facto, ao compararmos na figura 11 as micrografias tiradas com a mesma ampliação nos pontos onde se verificam as primeiras fissuras (ou primeiros descolamentos), a largura das indentações é sempre maior no caso do DLCgrad indicando que ele suporta uma maior deformação antes de fissurar. Se os substratos fossem semelhantes, muito provavelmente esta amostra apresentaria valores de cargas críticas superiores. Assim, o filme DLCgrad pode considerar-se suficientemente bom para ser sujeito a testes tribológicos.

⁴ Falha coesiva – Lc_1 – dano no material sob a forma de fissuração no revestimento ou no substrato, conforme a norma ASTM C1624 – 05;

⁵ Falha adesiva – Lc_2 – descolamento e separação de um revestimento do substrato com fendas e descolamento na interface revestimento-substrato, conforme a norma ASTM C1624 – 05.



a)



b)

Figura 11 – Imagens obtidas em microscópio óptico das pistas resultantes do teste de indentação deslizante, evidenciando as cargas críticas 1 e 2 (L_{c1} e L_{c2} , respectivamente) nos dois tipos de amostras a estudar, a) DLC e b) DLCgrad.

3.4. Propriedades tribológicas

3.4.1. Testes a seco

Foram realizados testes pino-disco com esferas de aço 100Cr6 de 6 mm de diâmetro, carga normal de 5 N, a seco, realizando 5000 ciclos à temperatura ambiente e a 35 °C, e com velocidade linear de 15 cm/s. O objectivo foi avaliar a viabilidade dos revestimentos, comparando os valores obtidos com os existentes na literatura, para que se pudesse realizar os testes tribológicos em condições mais próximas das biológicas, nomeadamente, com lubrificação e carga/pressão de contacto semelhantes.

Na figura 12 encontra-se o gráfico com as curvas e respectivos valores médios do coeficiente de atrito para as amostras DLC(1), DLC(2), DLC(5) e DLCgrad(2), testadas à temperatura ambiente.

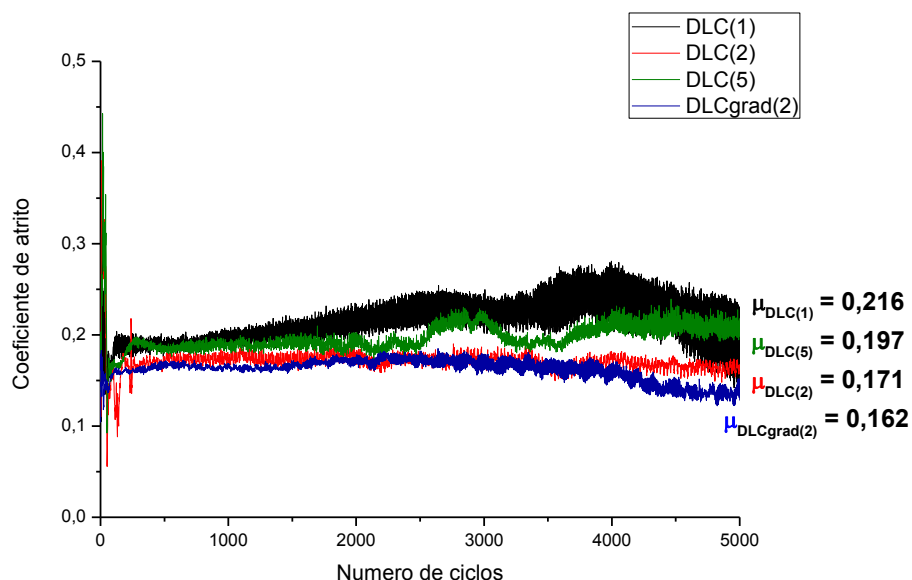


Figura 12 – Gráfico do coeficiente de atrito em função do número de ciclos para o contacto entre DLC:H e 100Cr6, a seco, à temperatura ambiente.

Através da análise da figura 12 verifica-se que o padrão de curva para o coeficiente de atrito é semelhante para ambos os filmes, DLC e DLCgrad, sendo que o facto de o valor médio do coeficiente de atrito para o filme DLCgrad ser ligeiramente inferior é desprezável, evidenciando a uniformidade dos filmes entre si.

Os valores dos coeficientes de atrito médios obtidos para a temperatura ambiente e 35°C estão apresentados na figura 13, revelando que o factor temperatura não é relevante para o valor médio do coeficiente de atrito em testes realizados a seco.

Quer o padrão instável para as curvas de atrito, quer os seus valores médios obtidos para o contacto DLC:H/100Cr6 são concordantes com a literatura [35,36]. Segundo Czyniewski, [37], tal deve-se à presença de óxidos de ferro na camada de transferência e partículas de desgaste.

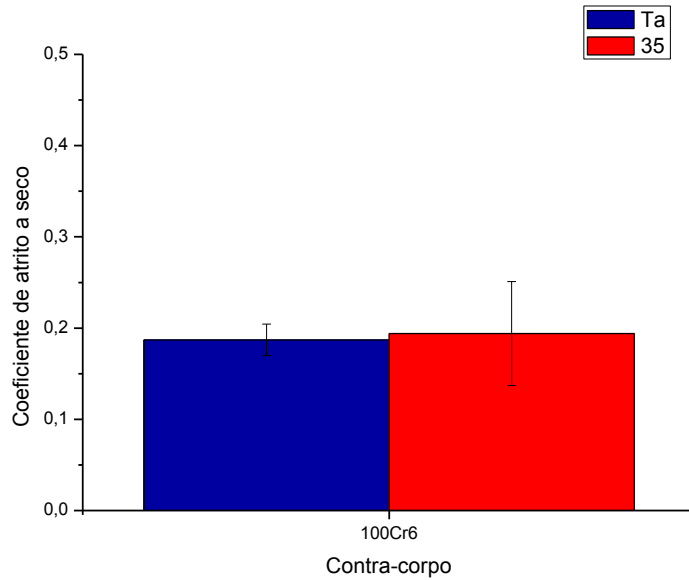


Figura 13 – Coeficiente de atrito para os filmes DLC e DLC grad, testados a seco com 100Cr6 como contra-corpo, à temperatura ambiente e a 35°C.

Os espectros Raman adquiridos antes e depois do teste pino-disco no filme DLC, testado a 35°C, encontram-se na figura 14.

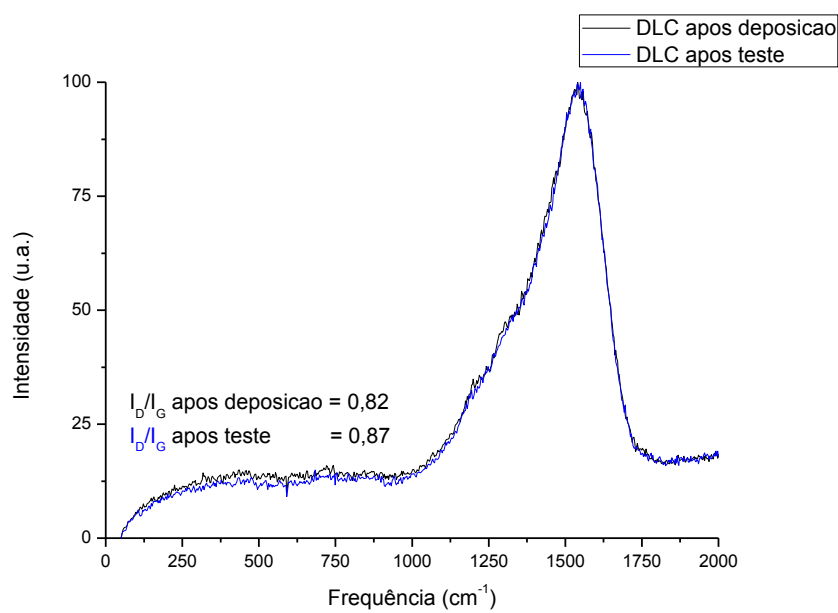


Figura 14 – Espectros Raman para o filme DLC antes e após o teste tribológico.

A razão I_D/I_G após deposição é 0,82, sendo que após o teste aumentou para 0,87. Uma vez que este valor está relacionado com a razão entre as hibridizações sp^2 e sp^3 , uma variação sugere uma alteração estrutural. Contudo, dada a variação ser muito pequena, não é significativa, o que é coerente com a quase total sobreposição dos espectros Raman presentes na figura 14.

Nas figuras 15 e 16 encontram-se a imagem e os perfis 2D e 3D, respectivamente, para a pista de desgaste do filme DLC e os valores da taxa de desgaste do revestimento na figura 17.

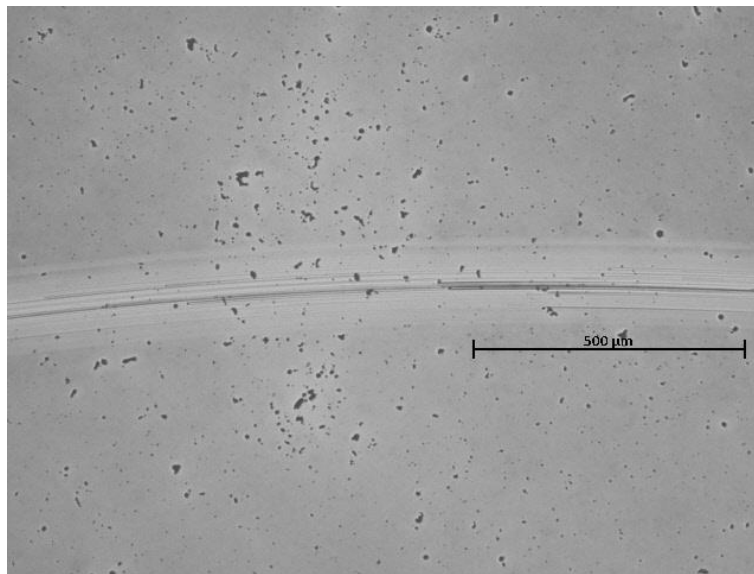


Figura 15 – Imagem do desgaste do filme DLC em teste tribológico a seco com contra-corpo de 100Cr6, carga normal de 5 N a 35°C.

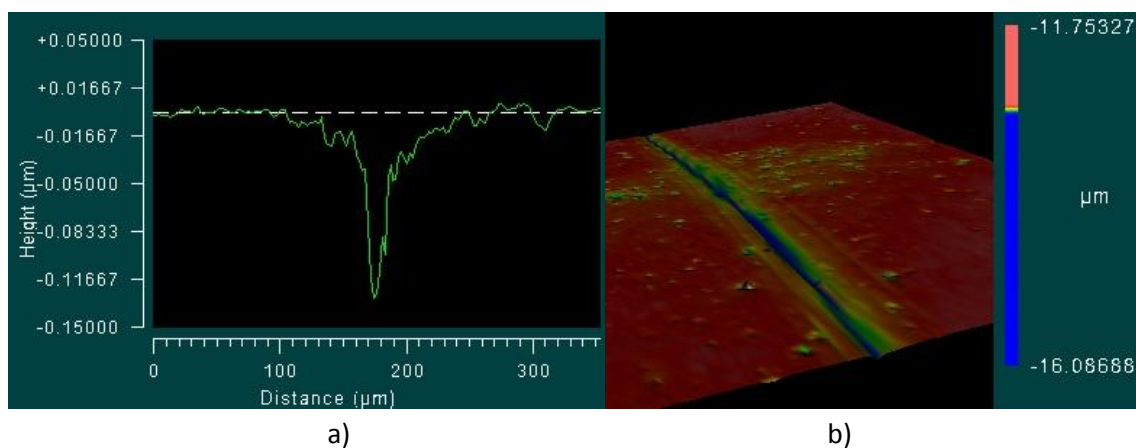


Figura 16 – Desgaste do filme DLC em teste tribológico a seco com contra-corpo de 100Cr6, carga normal de 5 N a 35°C. a) perfil 2D; b) perfil 3D.

Observa-se que a profundidade do desgaste da pista vai até cerca de 0,13 μm (figura 16 a)). Sendo a espessura do filme de DLC 2,22 μm, pode dizer-se que o desgaste foi baixo.

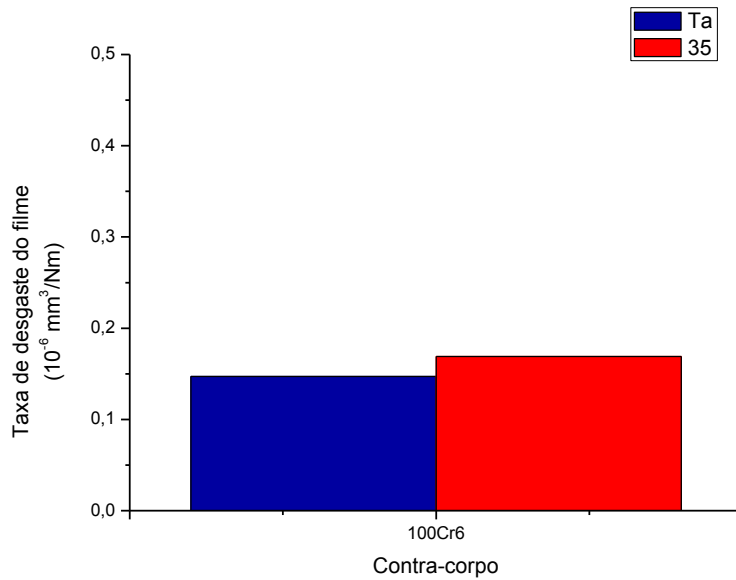


Figura 17 – Taxa de desgaste dos filmes DLC e DLCgrad em função da temperatura.

Através da análise do gráfico da figura 17, constata-se que o factor temperatura continua a não ser relevante, sendo os valores da taxa de desgaste da ordem de grandeza dos obtidos por Polcar et al, [38].

Nas figuras 18 e 19 encontram-se a imagem e os perfis 2D e 3D, respectivamente, para a esfera de 100Cr6 testada no filme de DLC. Os valores da taxa de desgaste do contra-corpo, esfera de 100Cr6, encontram-se na figura 20.

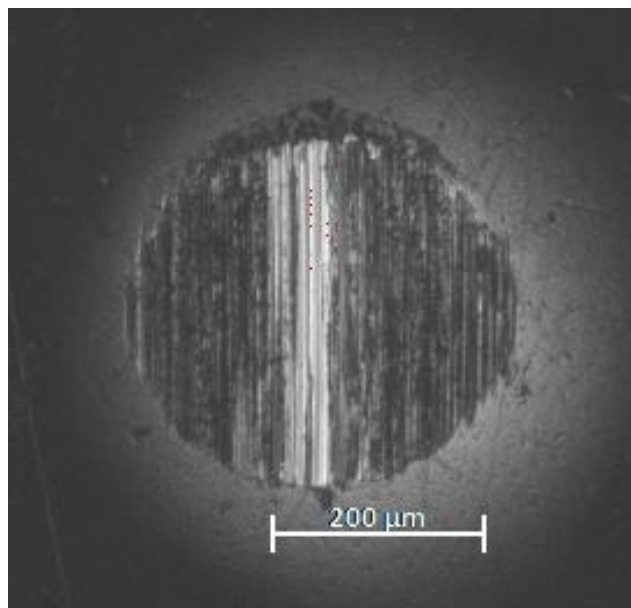
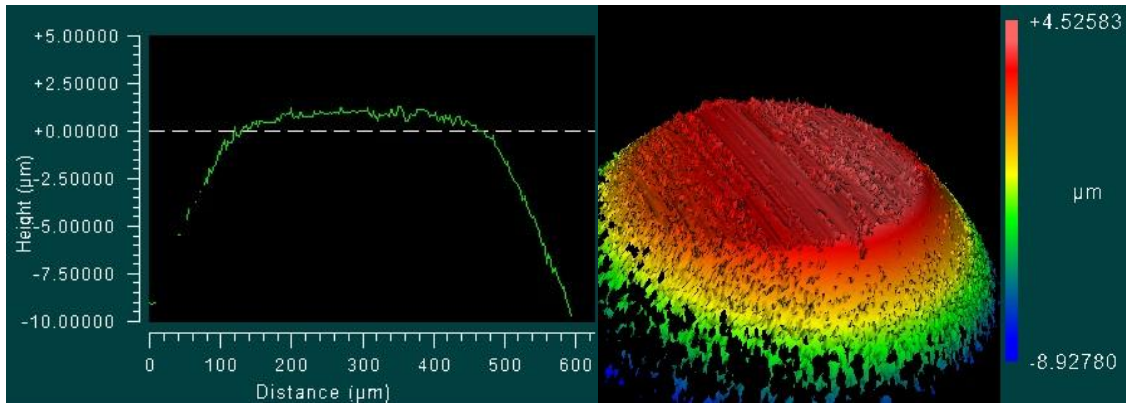


Figura 18 – Imagem do desgaste da esfera de 100Cr6 em teste tribológico a seco em filme de DLC com carga de 5 N a 35°C.



a)

b)

Figura 19 – Desgaste da esfera de 100Cr6 em teste tribológico a seco em filme de DLC com carga de 5 N a 35°C. a)perfil 2D; b) perfil 3D.

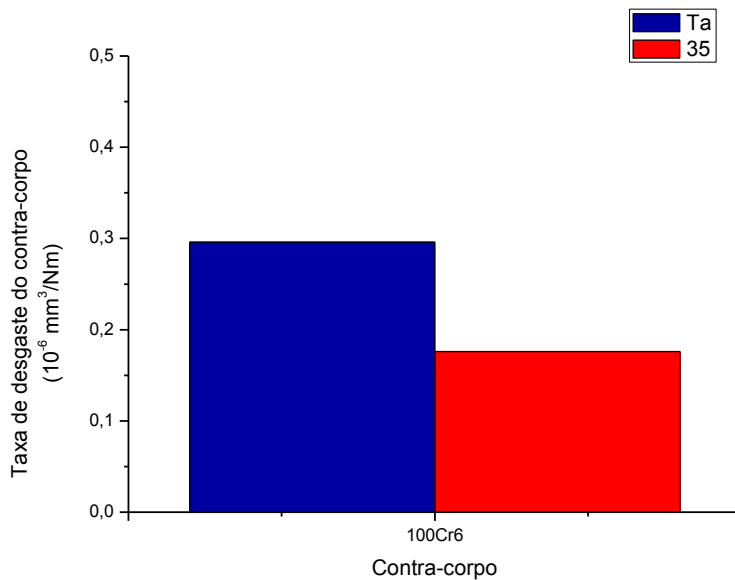


Figura 20 – Taxa de desgaste da esfera de 100Cr6 em teste tribológico a seco em filme de DLC com carga de 5 N à Ta e a 35°C.

Na figura 18 observa-se uma zona mais clara na parte central da cratera que pode ser consequência dos óxidos também identificados por Czyzniewsk, [37].

A figura 20 dá conta de um ligeiro aumento da taxa de desgaste do contra-corpo à temperatura ambiente comparativamente com a 35°C. Tendo em consideração a formação de uma camada de transferência sobre a esfera, que em certas circunstâncias mascaram a medida exacta da cratera, não foi dada muita importância a esta variação da taxa de desgaste.

3.4.2. Testes lubrificados

Foram realizados testes tribológicos pino-disco em dois ambientes lubrificados, solução salina com 0,9% de NaCl (SS) e soro de feto bovino diluído a 50% (SFB), a duas temperaturas, ambiente (cerca de 25°C) e 35°C, a uma humidade relativa aproximadamente constante (cerca de 30%). Os ensaios decorreram com uma carga normal de 1 N e um número de ciclos de 5000, tendo sido feito um teste longo de 60000 ciclos. Os elementos antagonistas ou contra-corpos utilizados foram esferas de aço 440C revestidas com DLC:H ($\varnothing = 7,94\text{mm}$, com a espessura do revestimento igual a cerca de $1,9\ \mu\text{m}$), um pino de PEEK e uma esfera de CrCo ($\varnothing = 12\ \text{mm}$). Nas amostras ($\varnothing = 50\ \text{mm}$) realizaram-se vários testes concêntricos com o objectivo de avaliar a influência do lubrificante e da temperatura nos dois filmes, DLC e DLCgrad, e nos contra-corpos em termos do coeficiente de atrito e desgaste, respectivamente.

As pressões de contacto entre os filmes e os contra-corpos foram calculadas a partir de [39], sendo consideradas as áreas de contacto. Os seus valores encontram-se na tabela 6.

Tabela 6 – Valores da pressão de contacto entre os revestimentos e os contra-corpos utilizados nos testes pino-disco.

	DLC	DLCgrad
	(GPa)	
DLC:H	0,230	0,232
PEEK	0,001	0,001
CrCo	0,236	0,239

3.4.2.1. Filme DLC

A figura 21 contém as curvas do coeficiente de atrito para os testes realizados em solução salina à temperatura ambiente.

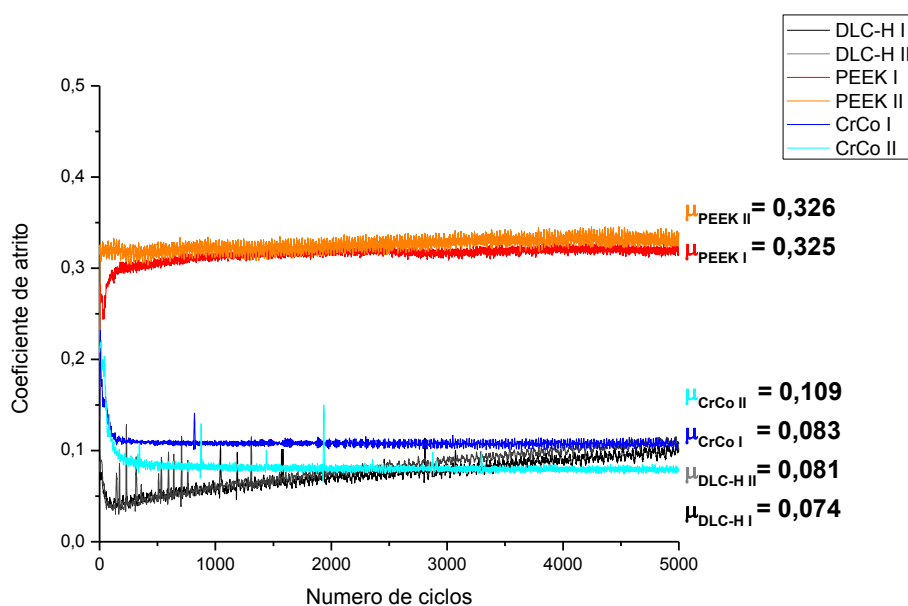


Figura 21 – Curvas do coeficiente de atrito para os diferentes contra-corpos em solução salina à temperatura ambiente no filme DLC.

Observa-se uma semelhança de padrões de curva para os testes realizados com o mesmo contra-corpo. Para o PEEK e o CrCo o coeficiente de atrito mantém-se aproximadamente constante ao longo de todo o ensaio. Tal facto advém do período de “*running-in*”, durante o qual o atrito é maioritariamente resultado da fricção entre as superfícies que inicialmente possuem rugosidade mais elevada, ser muito curto, sendo atingido o “*steady-state*”. Nesta fase, as superfícies estão já adaptadas uma à outra, a rugosidade de cada uma diminui e o coeficiente de atrito é constante devido à formação de uma camada de transferência entre as superfícies em deslizamento. Estes períodos dependem de cada material e não da combinação entre cada um, das condições da superfície ou das condições ambientais [16,40]. Por outro lado, para o contacto DLC:H/DLC:H observa-se uma curva crescente. Tal acontece pois o DLC é um material de elevada dureza que provavelmente necessitará de um maior número de ciclos até atingir o “*steady-state*”, tratando-se neste caso da figura 21 de uma parte do período de “*running-in*”. Realizou-se um teste de longa duração com o contra-corpo de DLC:H nas mesmas condições (figura 22) que permite concluir isso mesmo, uma vez que só após cerca de 10000 ciclos o valor do coeficiente de atrito estabilizou.

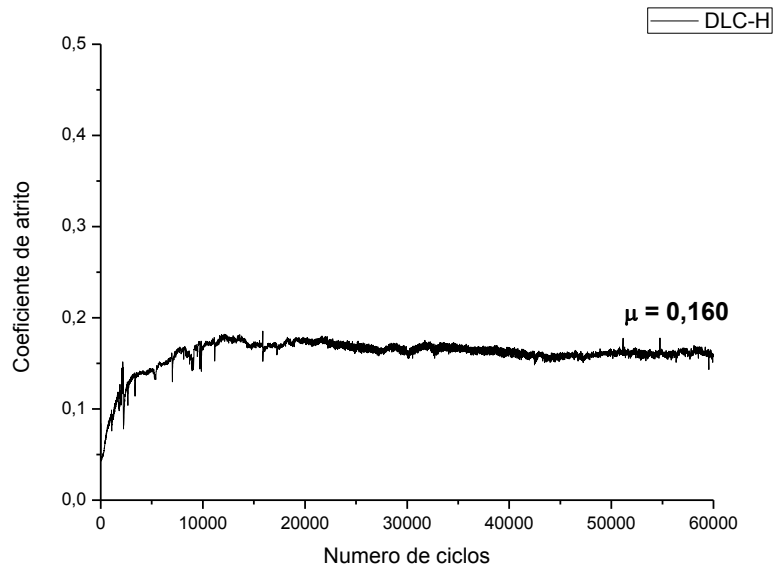


Figura 22 – Curva do coeficiente de atrito para o DLC à temperatura ambiente em solução salina, com 60000 ciclos.

Na figura 23 encontra-se o gráfico com os coeficientes de atrito para as temperaturas ambiente e 35°C, e para os lubrificantes, solução salina e soro de feto bovino.

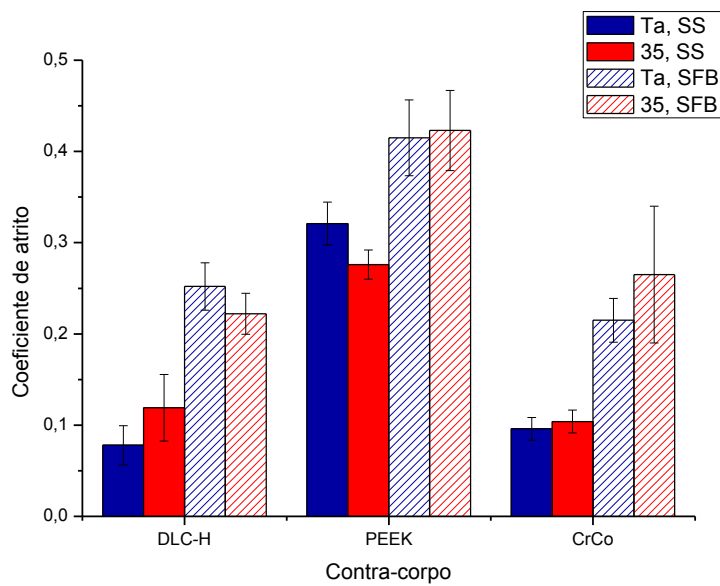


Figura 23 – Coeficiente de atrito para as temperaturas ambiente e 35°C e para os lubrificantes solução salina e soro de feto bovino.

Através da análise do gráfico da figura 23 verifica-se que a temperatura não se mostra um factor determinante nas mesmas soluções, ou seja, não é possível notar grande variação no coeficiente de atrito com o aumento da temperatura, tanto para a SS quanto para o SFB. Contudo, para cada contra-corpo o coeficiente de atrito na solução de SFB é sempre superior do que em SS. Tal pode estar relacionado com a desnaturação da albumina, proteína que é o maior constituinte do SFB e do líquido sinovial [41]. A temperatura na zona de contacto das duas superfícies pode efectivamente aumentar como consequência do movimento dos corpos entre si e afectar a albumina, desnaturando-a. Esse processo é irreversível e pode dar-se através do deslizamento que ocorre nos testes tribológicos, sendo através da temperatura ou através das tensões de corte às quais as moléculas estão sujeitas. A desnaturação térmica origina a ruptura das pontes de hidrogénio, as quais mantêm a estrutura tridimensional da proteína. Esta ruptura provoca uma extensão linear da proteína promovendo ligações livres de hidrogénio que podem ser estabelecidas com a superfície do DLC. Essas ligações interferem no movimento relativo entre as superfícies, o que pode levar a um aumento do coeficiente de atrito [8,41,42]. No que diz respeito às tensões de corte, estas também podem estar correlacionadas com o aumento do coeficiente de atrito, acentuando as alterações descritas anteriormente [8]. Esta análise é subscrita pelos gráficos da figura 24 onde são resumidos todos os resultados para todas as condições de teste.

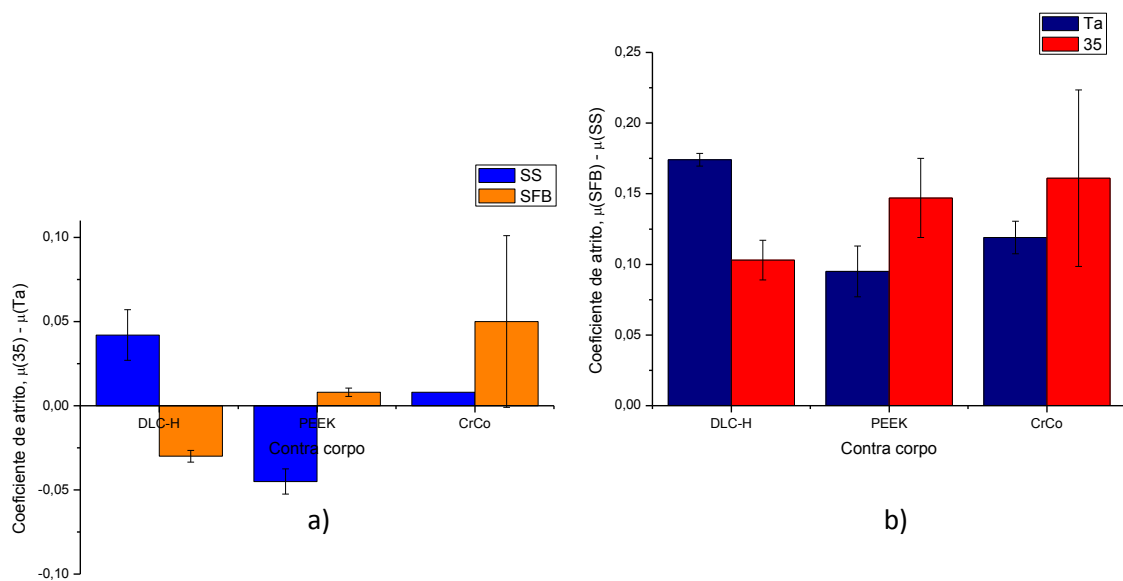


Figura 24 – Dados relativos do coeficiente de atrito em função das diferenças de a) Temperatura, $\mu(35^{\circ}\text{C}) - \mu(Ta)$; e b) Lubrificante, $\mu(SFB) - \mu(SS)$.

Uma vez que não foi possível medir por microscopia 3D (com resolução vertical de 0,1 nm) quaisquer pistas de desgaste relativas aos testes tribológicos em ambiente lubrificado (ver figura 25), não se procedeu à aquisição de espectros Raman e considerou-se nulo o desgaste nos filmes DLC.

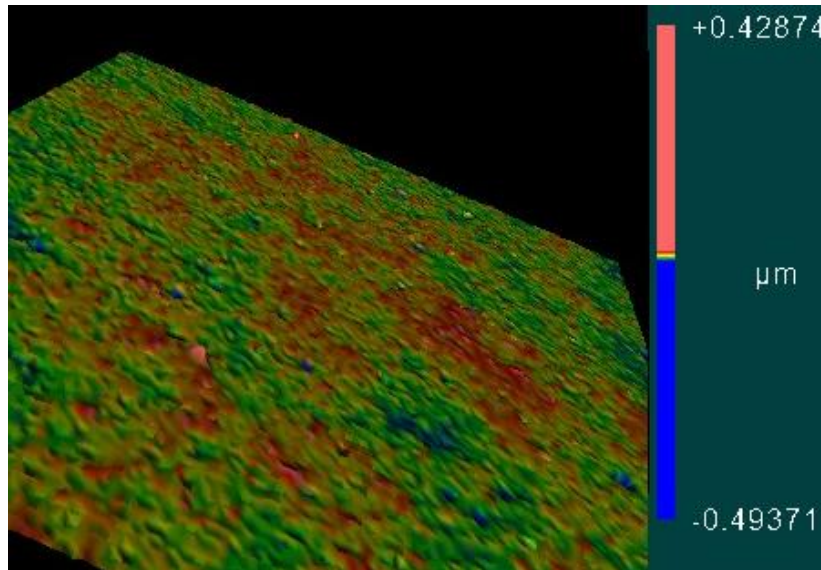


Figura 25 – Perfil 3D do filme DLC no local onde ocorreu um teste tribológico em SFB a 35°C.

No que diz respeito aos contra-corpos, na figura 26 encontram-se exemplos de crateras em esferas utilizadas como contra-corpos nos testes tribológicos executados e na figura 28 os valores das taxas de desgaste para os factores temperatura e lubrificante.

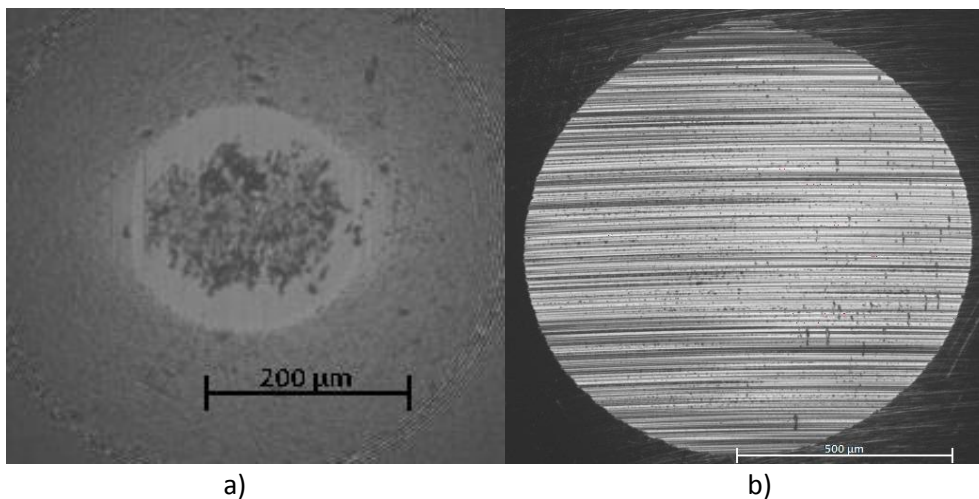


Figura 26 – Imagens do desgaste de contra-corpos após testes tribológicos no filme DLC; a) esfera de DLC:H em SS à Ta e b) esfera de CrCo em SFB a 35°C.

Na figura 26 a) observam-se no centro da cratera zonas mais escuras do que na periferia. Uma vez que esta esfera é revestida de DLC:H, averiguou-se se estas manchas seriam ou não resultado de exposição do substrato de aço. A esfera sofreu um desgaste de 1,44 μm num eixo perpendicular à imagem e, como referido anteriormente, a espessura do revestimento é de cerca de 1,9 μm, eliminando a hipótese do desgaste total do mesmo. Ainda assim, procedeu-se à aquisição do espectro Raman no centro da cratera (figura 27), que após

desconvolução confirmou tratar-se ainda de DLC:H. Então, pensa-se que a sua proveniência esteja relacionada com a camada de transferência que se forma durante o ensaio.

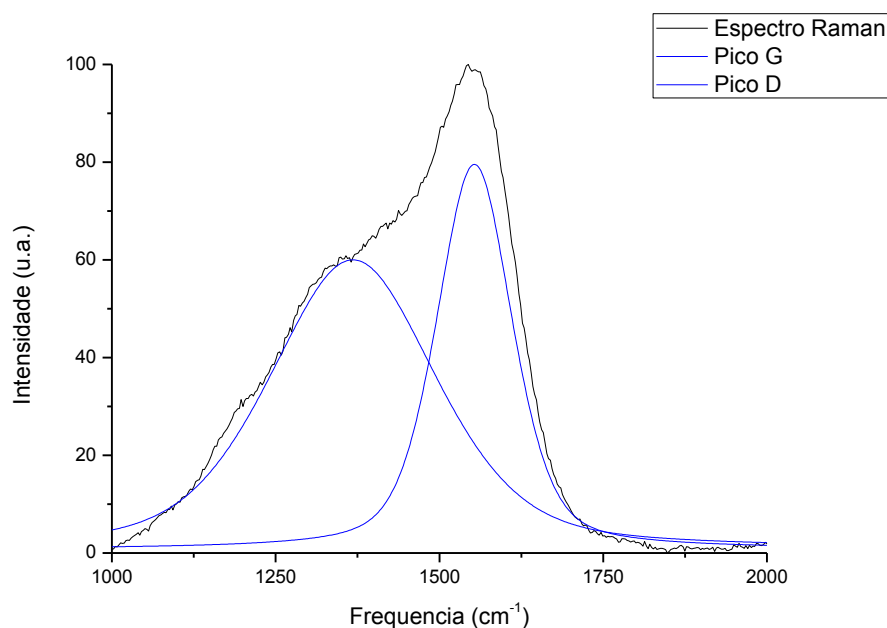


Figura 27 – Espectro Raman do centro da cratera da esfera revestida de DLC:H após teste tribológico à Ta em SS, com desconvolução dos picos G e D.

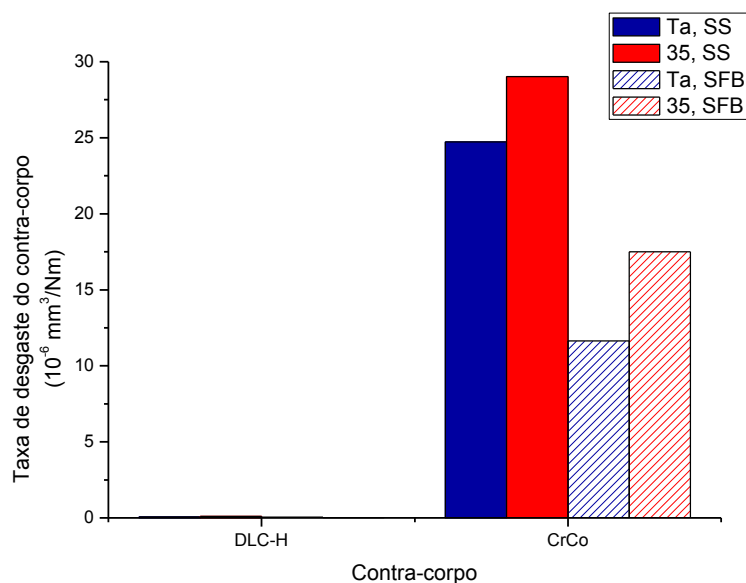


Figura 28 – Taxa de desgaste dos contra-corpos às temperaturas ambiente e 35°C e nos lubrificantes SS e SFB.

A partir da análise do gráfico da figura 28, observa-se que o desgaste na esfera de DLC:H é desprezável em SS, sendo quase nulo na solução de SFB. A diferença de desgaste entre os contra-corpos de DLC:H e CrCo patente nas imagens da figura 26 é concordante com a literatura [43], com os dados do gráfico da figura 28, com os valores da pressão de contacto

(tabela 6), e com a dureza dos materiais em causa, pois a dureza da liga de CrCo é muito inferior à do DLC:H.

No que diz respeito à liga de CrCo, verificou-se que existe maior desgaste em SS do que em SFB, e a 35°C do que à temperatura ambiente. O efeito proveniente do lubrificante pode estar relacionado com uma eventual corrosão do CrCo inerente ao meio salino [43]. Foram também encontrados dados na literatura que dão conta de uma taxa de desgaste superior relativamente ao SFB, com proveniência de um efeito protector das proteínas presentes no SFB [6].

Para o PEEK não foi medida a taxa de desgaste uma vez que a sua forma geométrica, pino e não esfera, não o permitiu fazer com rigor. Contudo, possivelmente é aquele que teve maior taxa de desgaste pois possui baixa dureza quando comparado com o DLC e com a liga de CrCo. Além disso, entre todos os contra-corpos, o seu coeficiente de atrito é sempre o mais elevado em qualquer condição (figura 23), e este é um factor que está directamente relacionado com a energia envolvida no contacto entre o PEEK e DLC, podendo, então, dar origem a um elevado desgaste.

3.4.2.2. Filme DLCgrad

O filme DLCgrad foi também testado à temperatura ambiente e a 35°C, mas apenas no lubrificante de SFB.

A figura 29 contém as curvas do coeficiente de atrito para os testes realizados em SFB a 35°C e a figura 30 os dados gerais para os valores do coeficiente de atrito médio obtidos às diferentes temperaturas em comparação com os do filme DLC nas mesmas condições.

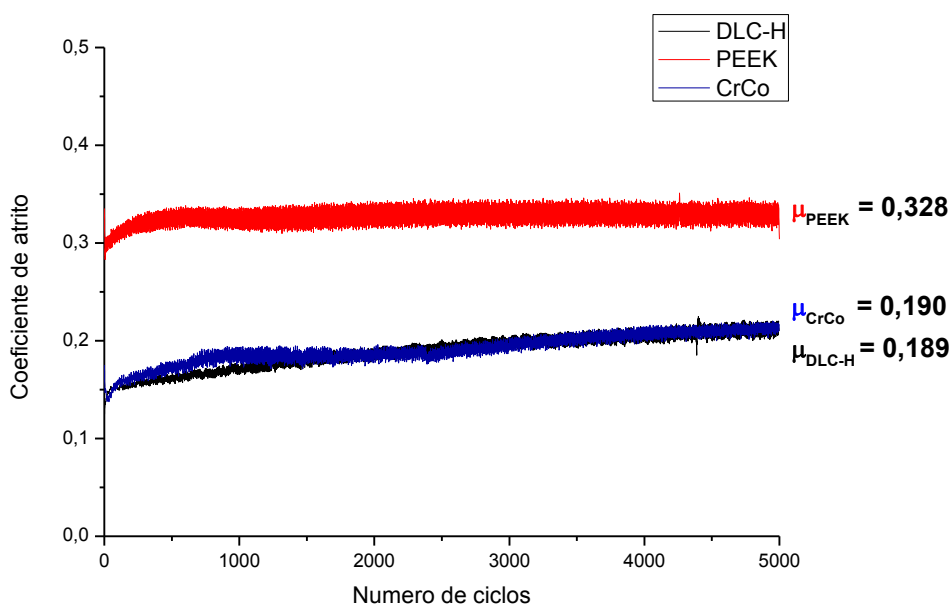


Figura 29 – Curvas do coeficiente de atrito para o filme DLCgrad em SFB a 35°C.

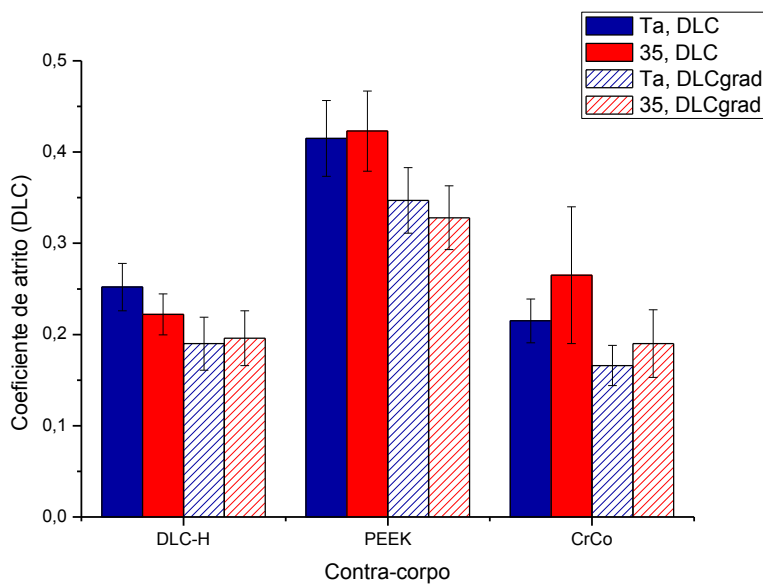


Figura 30 – Coeficiente de atrito médio para os filmes DLC e DLCgrad para as temperaturas ambiente e 35°C, em SFB.

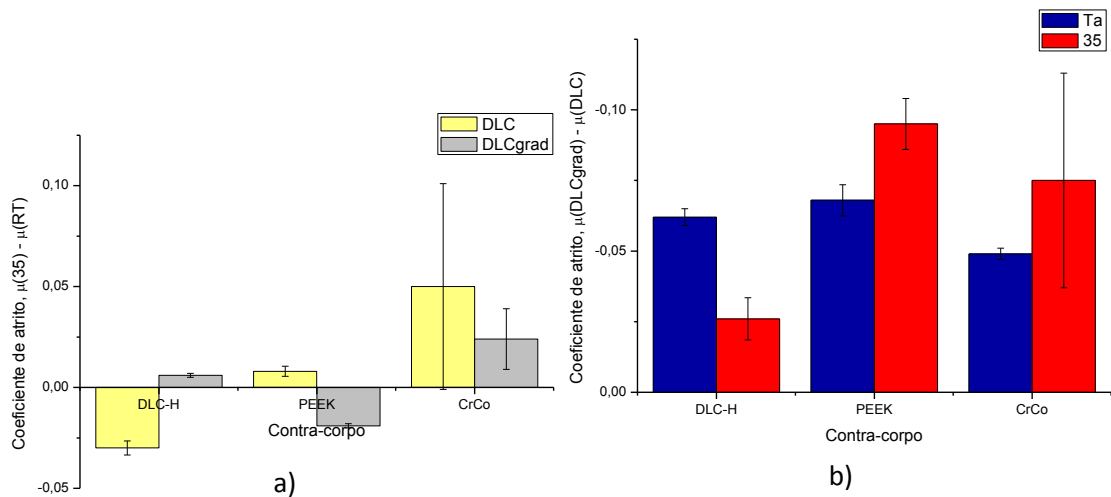


Figura 31 – Dados relativos do coeficiente de atrito em função de a) Temperatura, $\mu(35^{\circ}\text{C}) - \mu(Ta)$ e b) Filme $\mu(DLCgrad) - \mu(DLC)$.

A partir da figura 30 observa-se que, à semelhança do que aconteceu no filme de DLC, o factor temperatura não é relevante para efeito do coeficiente de atrito. No entanto, relativamente aos dois filmes testados, o DLCgrad apresentou sempre coeficiente de atrito inferior relativamente ao DLC. Tal factor pode estar relacionado com o regime de lubrificação elastohidrodinâmico, no qual estes testes ocorreram. Tendo em conta a curva de Stribeck (analisada na introdução), e uma vez que a velocidade foi a mesma, acredita-se que a elevada rugosidade do filme DLCgrad terá tido um papel determinante nesta diferença nos coeficientes de atrito. O contacto entre o filme e o contra-corpo pode ter acontecido exclusivamente no topo das rugosidades do revestimento, havendo uma área de contacto menor, aumentando a pressão de contacto; a elevadas pressões pode ocorrer uma alteração da viscosidade do lubrificante (SFB), que se traduzirá numa alteração do valor do coeficiente de atrito [9].

Quanto ao desgaste do revestimento, à semelhança do que aconteceu no filme DLC, não foram observadas pistas de desgaste (figura 32). Como tal, pelas mesmas razões mencionadas, o desgaste no filme DLCgrad considera-se nulo.

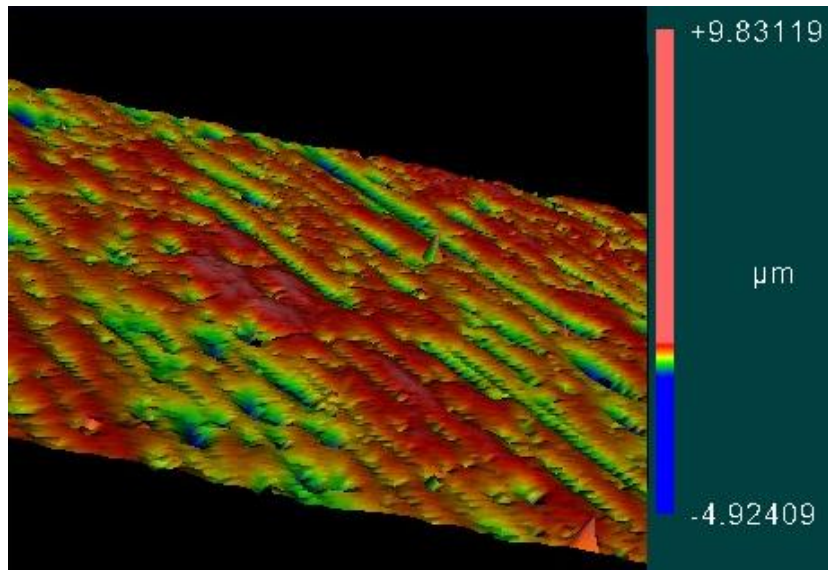


Figura 32 – Perfil do filme DLCgrad no local onde ocorreu um teste tribológico em SFB a 35°C.

Na Figura 33 encontram-se dois exemplos de crateras obtidas após testes tribológicos no filme DLCgrad. A notória diferença na largura das crateras indicia, mais uma vez, um desgaste superior no contra-corpo de CrCo relativamente ao de DLC:H, no entanto, de forma bem menos acentuada, como se pode verificar no gráfico da figura 34.

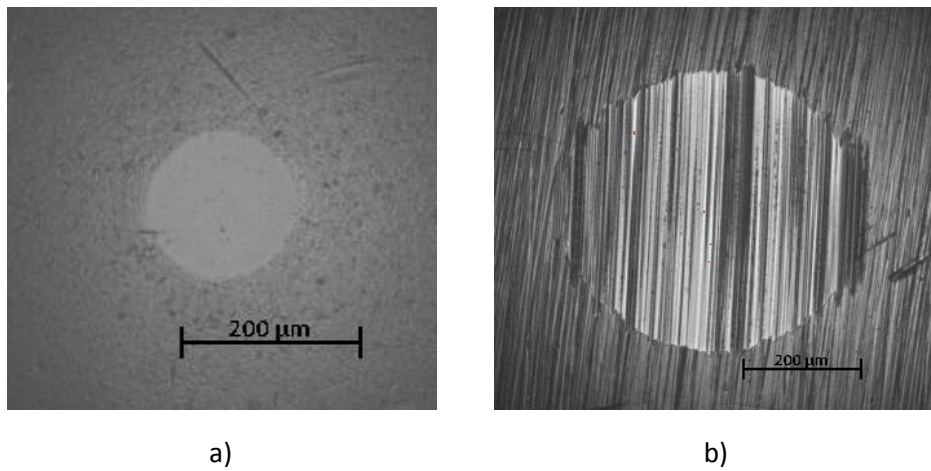


Figura 33 – Imagens do desgaste de contra-corpos após testes tribológicos no filme DLCgrad; a) esfera de DLC:H em SFB à Ta e b) esfera de CrCo em SFB a 35°C.

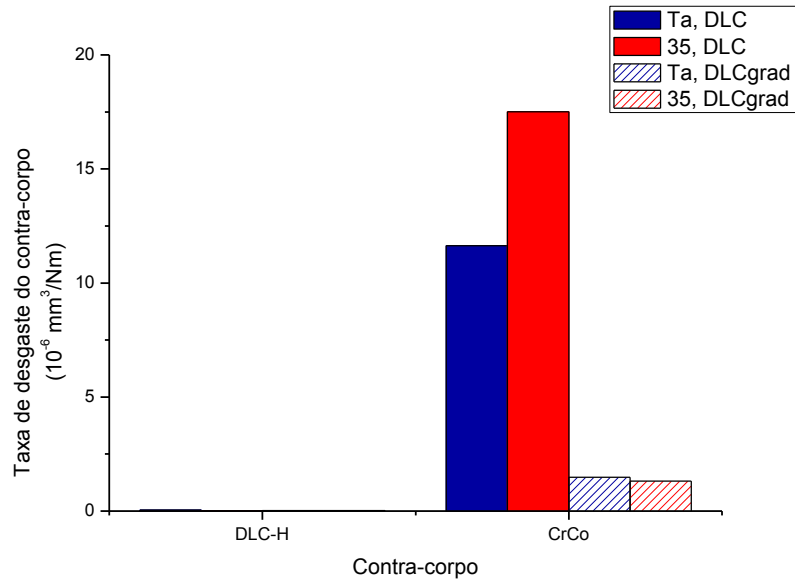


Figura 34 – Taxa de desgaste dos contra-corpos às temperaturas ambiente e 35°C, nos filmes DLC e DLCgrad em SFB.

Verifica-se novamente uma taxa de desgaste inferior por parte do contra-corpo de DLC:H relativamente ao de CrCo, bem como do filme de DLCgrad relativamente ao DLC. Uma vez que o coeficiente de atrito no filme de DLCgrad é menor, a energia dissipada no contacto é menor, o que poderá ter como consequência uma diminuição do desgaste nos materiais em contacto, DLC:H e CrCo.

Conclusão

Neste trabalho foi avaliado o comportamento tribológico de revestimentos de DLC hidrogenado em dois ambientes que simulam o biológico, solução salina e soro de feto bovino, para possível aplicação em próteses articulares. Foram utilizados vários materiais para melhor compreensão das interações que ocorrem nos DLC quando em contacto com outros.

Pode então concluir-se que que:

- As proteínas presentes no soro de feto bovino têm uma influência significativa no coeficiente de atrito e no desgaste, aumentando o primeiro e diminuindo o segundo relativamente à solução salina.
- Aparentemente a temperatura não desempenha um papel preponderante em termos dos valores de coeficiente de atrito, talvez por a diferença entre as temperaturas às quais foram realizados os testes diferirem em apenas 10°C.
- A diferença de rugosidade entre os filmes DLC e DLCgrad foi significativa nos valores do coeficiente de atrito e no desgaste, tendo ambos sido inferiores no filme DLCgrad para as mesmas condições.

Os melhores resultados obtidos foram do filme DLCgrad, pois apresentou menor atrito e menor desgaste quando comparado com o DLC para as mesmas condições, podendo vir a ser estudado mais exaustivamente para uma eventual aplicação biomédica

Relativamente aos contra-corpos, o PEEK revelou ser o que possui um maior coeficiente de atrito, sendo que o DLC:H e o CrCo se revelaram semelhantes em termos deste parâmetro. Excluindo o o contra-corpo polimérico, pode concluir-se que quanto menor a dureza do contra-corpo, maior o seu desgaste e, quanto maior a pressão de contacto, maior o desgaste.

Referências bibliográficas

- [1] Registo Português de Artroplastias, acessido em Julho de 2011 em: <http://www.rpa.spot.pt/>.
- [2] Gale, L. (2007) "*Biotribological assessment for artificial synovial joints: the role of boundary lubrication*". Dissertação de doutoramento. Institute of Health and Biomedical Innovation, Brisbane.
- [3] Platon, F. et al (2001) "*Tribological behaviour of DLC coatings compared to different materials used in hip joint prostheses*", *Wear*, 227-236.
- [4] Marciano, F. (2011) "*Estudo de crescimento de filmes de DLC com nanocristais de diamante para aplicações tecnológicas e industriais*". Dissertação de doutoramento. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São Paulo.
- [5] Piedade, A. P. (2000) "*A pulverização catódica e os biomateriais*" Dissertação de doutoramento. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Coimbra.
- [6] Carapeto, A. (2009) "*Estudo de dois novos DLC's para revestimento de próteses articulares: Efeito da albumina no seu comportamento tribológico*". Dissertação de mestrado. Instituto Superior Técnico, Lisboa
- [7] www.cih.com.br, acessido em Julho de 2011.
- [8] Escudeiro, A. (2010) "*Estudo do comportamento tribológico em ambientes biológicos de revestimento DLC dopados com Ti*". Dissertação de mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Coimbra.
- [9] Society of tribologists and lubrication engineers, acessido em Julho de 2011: <http://www.stle.org>.
- [10] Bayer, R. G. (1994) "*Mechanical wear prediction and prevention.*" 1ª edição, Marcel Dekker, New York.
- [11] Stachowiak, G.W. and Batchelor, A.W. (2001) "*Engineering tribology*", 2ª edição, Butterworth Heinemann, Boston
- [12] Dowson, Z. M. and Fisher, J. (1997) "*Analysis of Fluid Film Lubrication in Artificial Hip Joint Replacements with Surfaces of High Elastic Modulus*". *Journal of Engineering in Medicine* 211 247-256.
- [13] Strasinger, S. (1991) "*Uroanálise e Fluidos Biológicos*", Editorial Médica Panamericana, 2ª edição, São Paulo, ISBN 85-303-0019-X.
- [14] C. Donnet, A. Erdemir, (2008) "*Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications*", Springer Science.
- [15] Sigh, V. (2004) "*Synthesis, structure and tribological behavior of nanocomposite DLC based thin films*" Dissertação de doutoramento. Indian Institute of Technology, Kanpur.

[16] Costa, R. (2010) “*Estudo de lubrificação híbrida usando filmes de DLC com lubrificantes nas áreas espacial, automotiva e médica*” Dissertação de doutoramento. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São Paulo.

[17] Hakovirta, He,X.M. and Nastasi, M., (2000) *J. Appl. Phys.*, 88(3), 1456.

[18] Oz Celik Ticaret Ltd.Sti, acessido em Julho de 2011: <http://www.ozct.com.tr/en/pdf/1.2379%20X153CrMoV12.pdf>.

[19] <http://www.differencebetween.net/object/difference-between-steel-and-titanium/>, acessido em Julho de 2011.

[20] Aerospace Specification Metals Inc., acessido em Julho de 2011: <http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=MTP641>.

[21] Manual do equipamento CSM Calotest 3-192 da CSM Instruments.

[22] Nunes, J. (2008) “*Filmes finos funcionais em Gradiente para Dispositivos de Cirurgia Vascular*”. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Coimbra.

[23] Lemoine, P., et al. (2008) “*Mechanical Characterization and Properties of DLC Films*”, In: C. Donnet, A. Erdemir (eds.), *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications*, Springer, 83-101.

[24] Lapa, V. (2008) “*Optimização da Maquinagem do PEEK e seus compósitos PEEK/CF30 e PEEK/GF30*” Dissertação de Doutoramento. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Aveiro.

[25] Bearing Works Inc., acessido em Junho de 2011: <http://www.bearingworks.com/>.

[26] Kurtz, S. M. and Devine, J. N. (2007) “*PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants.*” *Biomaterials* 28 4845-4869.

[27] Utschneider, S. et al (2010) “*Inflammatory response against different carbon fiber-reinforced PEEK wear particles compared with UHMWPE in vivo*” *Acta Biomaterialia* 6 4296-4304.

[28] Especificações do material do qual foram feitas as esferas de CrCo.

[29] Robertson, J. (2002) “*Diamond-like amorphous carbon*”, *Materials Science and Engineering R* 37 129-281.

[30] Ferrari, A.C. (2008) “*Non-destructive Characterisation of Carbon-Films*”, In: Donnet, C. and Erdemir, A. (eds.), *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications*, Springer, 25-82.

[31] Cavaleiro, A., Vieira, M. T. (1995) “*Textos de apoio às disciplinas de engenharia de superfícies e degradação e protecção de superfícies*”, Coimbra.

-
- [32] Pauschitz, A. et al (2003) *"Nanoindentation and AFM studies of PECVD DLC and reactively sputtered Ti containing carbon films"* Bull. Mater. 26 585-591.
- [33] Zaidi, H., et al. (2006) *"Characterization of DLC coating adherence by scratch testing"* Tribology International **39** 124-128
- [34] Norma ASTM - C1624 – 05, *"Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing"* - ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, United States.
- [35] Czyzniewski, A. (2007) *"Characterisation of Transfer Layer and Wear Debris on Various Counterparts Sliding Against Undoped and Doped DLC coatings"*, Plasma Processes and Polymers 4 231-236.
- [36] Park, S. J. et al (2004), *"Tribological reaction of hydrogenated diamond-like carbon films: a clue to understand the environmental dependence."* Tribology International, 37, 913-921.
- [37] Czyzniewski, A. (2007) *"Characterisation of Transfer Layer and Wear Debris on Various Counterparts Sliding Against Undoped and Doped DLC coatings"*, Plasma Processes and Polymers 4 231-236.
- [38] Polcar, T. et al (2009) *"Tribological behavior of nanostructured Ti-C:H coatings for biomedical applications"*, Solid State Sciences 11 1757-1761.
- [39] <http://www.tribology-abc.com/sub10.htm>, acedido em Julho de 2011.
- [40] Holmberg, K., et al, (1994) *"Coatings Tribology. Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering"* vol10, Elsevier.
- [41] Mishina, H. and Kojima, M. (2008) *"Changes in human serum albumin on arthroplasty frictional surfaces"* Wear 265 655-663.
- [42] Fang, H.W., et al. (2009) *"Conformational and adsorptive characteristics of albumin affect interfacial protein boundary lubrication: From experimental to molecular dynamics simulation approaches"* Colloids and surfaces B: Biointerfaces 68 171-177.
- [43] Santos, C. B. et al (2009) *"Wear–Corrosion Resistance of DLCCoCrMo System for Medical Implants with Different Surface Finishing"* Tribology Letters 37 251-259.