

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO” - UNESP

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

TESE DE DOUTORADO

**Deposição por *sputtering* de filmes finos resistentes à
tribocorrosão, sobre titânio, visando aplicações
biológicas.**

Patrícia Corrêa

Orientador: Prof. Dr. Luís Augusto Sousa Marques da Rocha

Co-orientador: Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva

Bauru/SP

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO” - UNESP

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Deposição por *sputtering* de filmes finos resistentes à tribocorrosão, sobre titânio, visando aplicações biológicas.

Tese apresentada à Universidade Estadual Paulista, como um dos requisitos à obtenção do título de Doutora em Ciência e Tecnologia de Materiais, Área de Concentração Biomateriais, sob a orientação do Prof. Dr. Luís Augusto Sousa Marques da Rocha e co-orientação do Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva.

Bauru/SP
2020

C824d Corrêa, Patricia
Deposição por sputtering de filmes finos resistentes à tribocorrosão, sobre titânio, visando aplicações biológicas. / Patricia Corrêa. -- Bauru, 2020
102 p.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências, Bauru
Orientador: Luis Augusto Sousa Marques da Rocha
Coorientador: José Humberto Dias da Silva

1. Biomateriais. 2. tribocorrosão. 3. dióxido de titânio. 4. titânio. 5. sputtering. I. Título.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Faculdade de Ciências
Câmpus Universitário de Bauru
SEÇÃO TÉCNICA DE PÓS-GRADUAÇÃO



PROPOSTA DE ALTERAÇÃO DO TÍTULO

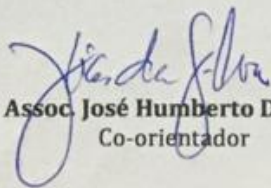
A COMISSÃO EXAMINADORA PROPÕE A ALTERAÇÃO DO TÍTULO DO TRABALHO DA ALUNA: **PATRÍCIA CORRÊA**

DE: "**Desenvolvimento de filmes finos bioativos e resistentes à tribocorrosão, por *sputtering*, sobre ligas de titânio**".

PARA:

"Deposição por *sputtering* de filmes finos resistentes à tribocorrosão sobre titânio visando aplicações biológicas".

Bauru, 24 de janeiro de 2020.


Prof. Assoc. **José Humberto Dias da Silva**
Co-orientador

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE PATRICIA CORREA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 24 dias do mês de janeiro do ano de 2020, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro da Seção Técnica de Pós-Graduação - FC/Bauru, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - UNESP/ Bauru, Profa. Dra. LUCIA VIEIRA do(a) UNIVERSIDADE DO VALE DO PARAIBA, Prof. Dr. ANDRÉ AVELINO PASA do(a) Departamento de Física / Universidade Federal de Santa Catarina, Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - UNESP - Bauru, Prof. Dr. STEVEN FREDERICK DURRANT do(a) Departamento de Engenharia de Controle e Automação / ICT - Unesp / Sorocaba, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de PATRICIA CORREA, intitulada **Desenvolvimento de filmes finos bioativos e resistentes à tribocorrosão, por sputtering, sobre ligas de titânio..** Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovada. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA

Profa. Dra. LUCIA VIEIRA

Prof. Dr. ANDRÉ AVELINO PASA

Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO

Prof. Dr. STEVEN FREDERICK DURRANT

Dedico esse trabalho aos meus pais Genival e Cecília

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer, primeiramente, aos professores que orientaram e supervisionaram meu trabalho: prof. **Dr. Luís Augusto Rocha** e, em especial, ao prof. **Dr. José Humberto Dias da Silva**, pela sempre presença e parceria desde o desenvolvimento das primeiras amostras até a elaboração desta tese.

À **Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP**, por toda minha trajetória acadêmica.

Ao suporte oferecido no **Laboratório de Filmes Semicondutores e o Laboratório de Biomateriais e Anelasticidade** da Faculdade de Ciências, da UNESP, Campus de Bauru.

Aos centros de pesquisa que me receberam, **Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LLNano)** no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) em Campinas. Ao **Laboratório de nanotecnologia e processos a plasma da Universidade do Vale do Paraíba – UNIVAP** – São José dos Campos/SP. Ao **CMEMS-UMinho - Center MicroElectroMechanical Systems, Universidade do Minho**, Campus de Azurém, Guimarães, Portugal. Ao **Laboratório e Plasmas e Processos - LPP do Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA/São José dos Campos** e ao **Laboratório Multiusuário de Nanociência e Nanotecnologia - LABNANO** no Centro Brasileiro de Pesquisas Física - CBPF - Rio de Janeiro/RJ.

Aos pesquisadores que prontamente me receberam e contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, prof^a. **Dr^a. Lúcia Vieira**, **Dr^a. Polyana Alves Radi**, prof. Dr. **Douglas Marcel Gonçalves Leite** e o prof. **Dr. André Linhares Rossi**.

Aos meus companheiros de laboratório: **Nilton Azevedo e Lucas Affonso** do laboratório de Filmes Semicondutores. **Pedro Kuroda, Fábio Bossoi, Raul Araújo, Marcos, Caio Castanho, Vinícius Manso, Natália, Tiago de Souza** e, em especial, **Fernanda Quadros e Mariana Lourenço**, que se tornaram minhas amigas para a vida, do laboratório de Biomateriais e Anelasticidade.

Ao prof. **Dr. Carlos Roberto Grandini**, coordenador do Laboratório de Biomateriais e Anelasticidade, por me abrir as portas e permitir que meu trabalho pudesse ser desenvolvido nesse espaço.

Ao ***Centro Universitário Sudoeste Paulista, UniFSP***, por todo suporte oferecido para que eu pudesse desenvolver meu trabalho da melhor forma possível.

À minha família, meus pais ***Genival e Cecília***, por todo suporte e incentivo de vida. Aos meus irmãos, ***Marco Aurélio e Samantha***, aos meus sobrinhos ***Bruno e Livia*** e a minha cunhada ***Bárbara***, por todo carinho e paciência ao longo desses anos.

Aos meus tios, ***Dito e Dina Capelloti***, e aos meus primos ***Karina, Fernando e José Eduardo*** pelo amparo, ofertando tempo e abrigo durante o desenvolvimento do trabalho em Campinas.

Aos amigos que me receberam em Bauru e me ofereceram pouso durante esses anos: ***Taína Pascoto, Gaby Guimarães, Luana Silva, Fernanda Quadros, Mariana Lourenço e família.***

Aos meus amigos queridos que estiveram ao meu lado, me dando atenção e carinho, e incentivando-me sempre: ***Adriano Pereira, Janaína Bosso, Taína Pascoto, João Otávio Batista, Tony Forti, Lilian Forti, Adrielli Peres, Vanessa Batista, Cláudia Albuquerque, Daniella Marques e José Eduardo Paludo.***

Ninguém faz um doutorado sozinho. Seria impossível. Quantas vezes essas e outras pessoas dedicaram seu tempo para me auxiliar. Sou infinitamente grata por todas as mãos que se estenderam a mim durante esse período da minha vida. Deus os abençoe infinitamente! Minha eterna gratidão.

CORREA, P. **Deposição por *sputtering* de filmes finos resistentes à tribocorrosão, sobre titânio, visando aplicações biológicas.** 2020. 102 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru (SP), 2020.

RESUMO

O titânio (Ti) é um material que apresenta boa resistência à fadiga e à corrosão. Ainda que seja utilizado na fabricação de próteses ortopédicas e implantes dentários, o titânio metálico não é bioativo, ou seja, não é capaz de provocar reações que favoreçam a fixação de implantes, biocolonização ou a regeneração de tecidos, além de apresentar alguns inconvenientes relacionados a propriedades de superfície, que podem levar à sua degradação. Para fins biomédicos, essa degradação se dá principalmente por processos de tribocorrosão, que ocorre quando ações mecânicas e químicas acontecem de formas concomitantes. Diante deste cenário, superfícies de titânio (Ti) foram recobertas com filmes finos de óxido de titânio (TiO₂) por meio da técnica de *Sputtering* reativo. O principal objetivo do trabalho foi entender como as fases anatase e rutilo dos filmes de TiO₂, produzidos por *sputtering* reativo, podem influenciar na resistência dessas superfícies de titânio, recobertas, à tribocorrosão.

São apresentadas análises estruturais e de composição desses filmes, a partir de difração de raios-X e espectroscopia Raman, que confirmam a obtenção de filmes finos compostos de diferentes proporções entre as fases anatase e rutilo, além de uma análise detalhada da forma de crescimento, a partir de microscopia eletrônica de transmissão (MET). O trabalho apresenta uma análise da resistência dos filmes finos de TiO₂ no que diz respeito aos mecanismos de tribocorrosão, em meios fisiológicos. Nesse sentido, os ensaios de tribocorrosão foram realizados, os dados eletroquímicos são apresentados e estão em bom acordo no que diz respeito à maior resistência à tribocorrosão da fase rutilo em comparação à fase anatase, onde as quedas de potencial são menos acentuadas. Enquanto superfícies de titânio sem a camada de filme fino apresentou quedas de potencial por volta de 0,60 V, superfícies recobertas com filmes finos compostos por anatase predominantemente apresentaram quedas de 0,16 V e de rutilo de 0,10 V. Essa característica tem sido, de acordo com a literatura, atribuída à maior dureza e estabilidade da fase rutilo em comparação à fase anatase.

Pistas de desgaste foram avaliadas por microscopia confocal e microscopia eletrônica de varredura (MEV) e os resultados estão em bom acordo com os dados eletroquímicos. Portanto, o trabalho apresenta uma nova abordagem que atribui essa característica não

somente à dureza e estabilidade da fase rutilo, mas também à forma de crescimento desses filmes.

A fim de buscar novas formas de funcionalizar superfícies de implantes, o presente trabalho ainda contém um estudo preliminar de incorporação de zinco – considerado um oligoelemento – na constituição desses filmes. Com isso, buscaram-se agregar propriedades de resistência ao desgaste, bem como o favorecimento de processos biológicos.

Palavras chaves: Biomateriais, tribocorrosão, dióxido de titânio, titânio, sputtering.

CORREA, P. ***Sputtering deposition of thin films resistant to tribocorrosion, on titanium, for biological applications.*** 2020. 102 p. Thesis (PhD in Materials Science and Technology) UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru (SP), 2020.

ABSTRACT

Titanium (Ti) is a material that has good resistance to fatigue and corrosion. Although it is used in the manufacture of orthopedic prostheses and dental implants, metallic titanium is not bioactive, that is, it is not capable of causing reactions that favor the fixation of implants, biocolonization or tissue regeneration, in addition to presenting some inconveniences related to surface properties, which can lead to its degradation. For biomedical purposes, this degradation occurs mainly through tribocorrosion processes, which occur when mechanical and chemical actions occur in concomitant ways. In view of this scenario, titanium (Ti) surfaces were covered with thin films of titanium oxide (TiO_2) using the reactive Sputtering technique. The main objective of the work was to understand how the different phases present in TiO_2 films, anatase and rutile, can influence the resistance of these surfaces related to tribocorrosion.

Structural and composition analyzes of these films are presented, using X-ray diffraction and Raman spectroscopy, which confirm the achievement of thin films composed of different proportions between the anatase and rutile phases. In addition, a detailed analysis of the growth morphology was performed using transmission electron microscopy (TEM). The work presents an analysis of the resistance of TiO_2 thin films with respect to tribocorrosion mechanisms, in physiological media. In this sense, the tribocorrosion tests were carried out, the electrochemical data are presented and are in good agreement with regard to the greater resistance to tribocorrosion of the rutile phase compared to the anatase phase, where the power drops are less pronounced. While titanium surfaces without the thin film layer showed potential drops of around 0.60 V, surfaces covered with thin films composed of anatase predominantly showed drops of 0.16 V and rutile of 0.10 V. This characteristic has been, according to the literature, attributed to the hardness and stability of the rutile phase compared to the anatase phase.

Wear tracks were evaluated by confocal microscopy and scanning electron microscopy (SEM) and the results are in good agreement with the electrochemical data. Therefore, the

work presents a new approach that attributes this characteristic not only to the hardness and stability of the rutile phase, but also to the way of growth of these films.

In order to search for new ways to functionalize implant surfaces, the present work still contains a preliminary study on the incorporation of zinc - considered an trace element - in the constitution of these films. The results indicate that the Zn incorporated TiO₂ films combine the resistance to wear and the favoring of biological activity.

Keywords: Biomaterials, tribocorrosion, titanium dioxide, titanium, sputtering.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	17
3. REVISÃO DA LITERATURA	18
3.1 Titânio	18
3.2 Óxido de titânio: TiO ₂	21
3.3 Zinco como biomaterial	23
3.4 Filmes finos	24
3.5 Deposição de filmes finos por <i>Sputtering</i>	25
3.6 Degradação de materiais: Tribologia	28
3.6.1. Corrosão eletroquímica	28
3.6.2 Corrosão por atrito	28
3.6.3 Tribocorrosão	29
4. DESENVOLVIMENTO E ANÁLISES DE FILMES FINOS DE TiO ₂	31
4.1 MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1.1 Materiais	31
4.1.2 Procedimentos experimentais	31
4.1.2.1 Deposição de filmes finos por <i>Sputtering</i>	31
4.1.2.2 Ensaio de tribocorrosão	34
4.1.3 Caracterizações	38
4.1.3.1 Estrutural	38
4.1.3.1.1: Difração de raios-x	38
4.1.3.1.2: Espectroscopia Raman	41
4.1.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão	42

4.1.3.2.1 Preparo das amostras para análise na microscopia de transmissão	44
4.1.3.3 Espessura dos filmes finos por transmitância óptica	45
4.1.3.4 Avaliação das pistas de desgaste	48
4.1.3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	48
4.1.3.4.2 Microscopia óptica Confocal	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES PARA FILMES FINOS DE TiO_2	50
5.1 GRUPO DE AMOSTRAS PT	50
5.1.1 Análise estrutural	50
5.1.2 Análise de tribocorrosão: Comportamento eletroquímico	53
5.1.3 Detalhamento do crescimento dos filmes finos	59
5.2 GRUPO DE AMOSTRAS TS	69
5.2.1 Análise estrutural	69
5.2.2 Análise de tribocorrosão: Comportamento eletroquímico	73
6. DESENVOLVIMENTO E ANÁLISES DE FILMES FINOS DE COMPOSTOS TERNÁRIOS DE Ti, O e Zn.	79
6.1 MATERIAIS E MÉTODOS	79
6.1.1 Estudo da taxa de deposição do óxido de zinco - ZnO	79
6.1.2 Materiais	82
6.1.3 Deposição de filme por <i>Sputtering</i>	82
6.1.4 Ensaios de tribocorrosão	84
6.1.5 Caracterizações	84
6.1.5.1 Estrutural	84
6.1.5.1.1 Difração de raios-x	84
6.1.5.1.2 Espectroscopia Raman	84
6.1.5.1.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão	84
6.1.5.1.4 Espessura dos filmes finos por transmitância óptica	85

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES PARA FILMES FINOS DE COMPOSTOS TERNÁRIOS DE Ti, O e Zn.	86
7.1 GRUPO DE AMOSTRAS Ti/Zn	86
7.1.1 Análise estrutural	86
7.1.2 Análise de tribocorrosão: Comportamento eletroquímico	91
8. CONCLUSÕES	93
9. REFERÊNCIAS	95

1. INTRODUÇÃO

Os biomateriais são definidos como materiais colocados em contato com o tecido humano, com o objetivo de recompor alguma parte que tenha sido danificada. Este tipo de material se diferencia de outros por conter uma combinação de propriedades mecânicas, químicas, físicas e biológicas que torna viável a sua utilização no corpo humano. Essa relação é específica para cada tecido ou para cada função que se deseja restaurar.

Desse modo, tornam-se imprescindíveis, por exemplo, propriedades óticas na elaboração de um biomaterial para a confecção de lentes intraoculares, bem como boas propriedades mecânicas serão características essenciais aos biomateriais utilizados em implantes odontológicos ou em tecidos ósseos. O sucesso na implantação de um biomaterial pode ser associado, em alguns casos, por exemplo: à severidade do processo inflamatório desencadeado, ao nível de satisfação do paciente, ao tempo necessário para o restabelecimento das atividades básicas do paciente, ao tempo de permanência do implante no corpo, entre outros (ORÉFICE, 2012).

Materiais metálicos se apresentam, de fato, eficientes em aplicações biomédicas principalmente por sua alta capacidade de suportar cargas. No entanto, quando em contato com os tecidos fisiológicos e fluídos corporais, várias interações ocorrem. Infelizmente, materiais metálicos são facilmente influenciados por danos de corrosão devido a reações eletroquímicas, inflamação e resposta do hospedeiro. A longo prazo, as principais causas de falha do implante incluem, não apenas a fixação instável do implante no tecido ósseo, mas também a infecção bacteriana (TSOU; HSIEH, 2017).

O titânio e suas ligas são materiais amplamente utilizados como biomateriais aplicados em dispositivos biomédicos, devido às suas propriedades de biocompatibilidade química e mecânica, como baixa toxicidade, maior resistência à corrosão e baixo módulo de elasticidade, quando comparado a outros metais utilizados em implantes, como ligas de cromo-cobalto e aços inoxidáveis (CHOUBEY, 2005; MANHABOSCO et al., 2011; MARINO, 2011). Apesar de ser o material metálico mais biocompatível; não cria uma ligação direta com o osso para promover a nova formação óssea no estágio inicial após a implantação, o que é necessário para uma rápida fixação ao implante, podendo, ainda, acarretar falência precoce deste, particularmente para os grupos de pacientes com doenças como diabetes, osteoporose ou inflamação crônica (TOPTAN, 2017). As propriedades de biofixação com o tecido periprotético e a resistência à corrosão são propriedades diretamente relacionadas à superfície, e, no caso do titânio, está ligada à sua reatividade com o oxigênio e à formação de

um filme passivo e aderente à superfície que consiste principalmente de dióxido de titânio amorfo.

Outro fator de relevância e que concerne as propriedades de superfície é a tribocorrosão – processo que ocorre quando o sistema é submetido a um ambiente corrosivo e está sujeito a solicitações mecânicas – ou seja, há ações mecânicas e químicas concomitantemente (LANDOLT, 2001). Os implantes ficam, assim, sujeitos a esse efeito, quando em contato com o osso, é submetido a cargas biológicas e sofrem desgaste em função de micro-movimentos que ocorrem, além de ficarem também expostos ao complexo meio biológico, responsável pelo processo de corrosão que sinergicamente amplia e reforça o desgaste causado por esse fenômeno (OLIVEIRA et al., 2015).

Desse modo, buscar meios para minimizar esses efeitos tem sido de extrema importância. O filme amorfo, que é naturalmente formado sobre a superfície do titânio e suas ligas, e responsável pela biocompatibilidade dos implantes, pode ser facilmente danificado quando exposto aos efeitos da tribocorrosão (HANAWA, 1998; MARINO, 2011). Recentemente, alguns trabalhos evidenciam que implantes metálicos à base de Ti são quimicamente atacados por fluídos corporais, o que resulta em liberação de partículas da superfície (AUCIELLO, 2019). Logo, a possível remoção desse filme passivo elimina a capacidade de proteção da superfície e um processo de corrosão pode ser iniciado (BARÃO et al., 2012).

Filmes finos de dióxido de titânio (TiO_2) cristalinos podem ser crescidos sobre as superfícies de Ti usadas nos implantes (KULKARNI et al., 2014). Na fase cristalina, o TiO_2 pode ser encontrado em três fases alotrópicas naturais: anatase, rutilo e brookita. A fase rutilo é considerada estável, enquanto a anatase e brookita são consideradas metaestáveis (COSTA et al., 2006; HANAOR et al., 2011; RAFIEIAN et al., 2015). Nesse sentido, trabalhos recentes, apresentam a fase rutilo do TiO_2 como mais resistente aos efeitos da tribocorrosão, e atribuem essa propriedade à sua dureza e estabilidade (DE VITERI et al., 2016; MARQUES et al., 2016; LAURINDO et al., 2018).

Nesse contexto, tratamentos de superfície são realizados na intenção de preservar propriedade do substrato e otimizar superfícies. Podem acontecer através de processos químicos ou físicos e buscam modificar a topografia e energia superficial, visando ao aumento da proliferação celular e osseointegração acelerada. Estudos mostram que a rugosidade da superfície do implante, no caso de implantes dentários, por exemplo, desempenha papel importante. Além de seu aumento melhorar a migração celular e também o processo de osseointegração (JEMAT et al., 2015).

Nos últimos anos, os filmes finos vêm sendo estudados com o intuito de revestir superfícies, protegê-las e proporcionar boa aparência. Além de efeitos estéticos, as características relacionadas à durabilidade dessas superfícies são de grande interesse (ARIZA et al., 2004; MATHEW et al., 2008). Outros fatores ainda merecem destaque quando se trata de revestimentos superficiais, e estão relacionados à resistência ao desgaste e à corrosão (MATHEW et al., 2010).

Técnicas como sol-gel, deposição por vapor químico, evaporação por feixe de elétrons e pulverização catódica – *sputtering*, são utilizadas para a produção de filmes finos. O *Sputtering* é um processo interessante, pois proporciona o revestimento de grandes áreas oferecendo boa uniformidade e aderência ao substrato, bem como boa qualidade do filme no que diz respeito à propriedade de durabilidade mecânica, além de proporcionar controle no que concerne a composição e forma (RAFIEIAN et al., 2015; ZHANG, 2007).

Além disso, o uso da técnica de *sputtering*, para fins biomédicos, tem sido explorado graças à possibilidade de depositar uma ampla variedade de filmes (ALIAS et al., 2018). Muitos trabalhos são encontrados, em que a técnica estudada visa, entre outros, ao crescimento de filmes finos para aplicações em células fotovoltaicas (CHELVANATHAN et al., 2014; ZHANG et al., 2018), efeito fotocatalítico (RATOVA et al., 2018), superfícies antibacterianas (BARTHOMEUF et al., 2017).

Outro fator relevante é a deposição dos filmes finos por *sputtering* sobre substrato metálico de Ti, contudo poucos trabalhos são encontrados na literatura (MAJEED et al., 2015; PANTAROTO et al., 2018). De acordo com BRANDT et al., 2018, há influência do substrato na obtenção das diferentes fases cristalinas do TiO_2 pela técnica de *sputtering*. Ainda que não esteja diretamente relacionado a aplicações biomédicas, trabalhos como o de ZHU et al., 2017b, que apresenta uma análise da influencia do substrato no crescimento de filmes de TiO_2 e na obtenção das fases anatase e rutilo para a eficiencia desses filmes em fotocátalise. O trabalho apresenta uma relação de cristalização e uniformidade de grãos relacionados a a superfície em que estão sendo depositados. O estudo em questão apresentou dados sobre substratos de Si e Pt.

Dentro desse cenário, obter superfícies mais resistentes aos efeitos da tribocorrosão, no titânio e suas ligas são o foco deste trabalho.

2. OBJETIVO

Este trabalho tem, por objetivo principal, entender como as fases do óxido de titânio (TiO_2), anatase e rutilo apresentam influência nos mecanismos que envolvem a tribocorrosão, em superfícies de titânio modificadas a partir da deposição de filmes finos de TiO_2 , por *sputtering*, para aplicações biomédicas. Visa também a explorar a incorporação e controle de pequenas concentrações de Zn em compostos ternários de Ti, O e Zn.

3. REVISÃO DA LITERATURA

Nas últimas duas décadas, os biomateriais têm sido considerados bem-sucedidos, uma vez que conseguiram cumprir seu papel pelo período de tempo projetado, aproximadamente 10 anos. Assim, implantes utilizados em próteses ortopédicas, por exemplo, apresentam 90% de êxito, promovem uma restauração eficiente e rápida às atividades do paciente e garantem padrão de vida de boa qualidade. No entanto, todo o sucesso se restringe aos 10 anos; além desse prazo, os insucessos começam a se evidenciar. Falhas nas próteses, infecções, fratura do tecido adjacente e expulsão do implante são processos observados. Outro desafio ainda é a permanência funcional dos biomateriais por mais tempo. Desta forma, observou-se que problemas como:

- Inflamações crônicas, infecções e alergias.
- Instabilidade interfacial tecido – implante.
- Incompatibilidade biomecânica.
- Desempenho insatisfatório a longo prazo.
- Não se autorreparam.

Acabam por acarretar consequências como:

- Perda do implante.
- Deterioração dos tecidos.
- Fratura.
- Dor.
- Cirurgias de revisão.

Hoje, novos biomateriais são esperados, por várias razões, dentre elas: a) atender as necessidades dos novos padrões e promover condições de estabilidade interfacial entre tecido e implante; b) apresentar compatibilidade biomecânica; c) favorecer a regeneração de tecidos e órgãos e substituir parcial ou totalmente tecidos e órgãos a partir de cultivos in vitro. Estes deverão, ainda, ser capazes de guiar processos de restauração da funcionalidade dos tecidos afetados e conduzir processos inflamatórios e imunológicos para viabilizar a regeneração do tecido anfitrião em termos morfológicos e de atividades (ORÉFICE, 2012).

3.1 Titânio

Desde que descoberto por Brånemark, para uso na odontologia, uma grande quantidade de pesquisas vem sendo realizadas com titânio e suas ligas para aplicações biomédicas (PRASAD et al., 2015). Várias gerações de implantes de titânio surgiram em razão das últimas descobertas devido aos enormes avanços na ciência do biomaterial (ALVES

et al., 2017), sendo matéria prima para a produção de próteses de reposição de tecidos duros (dentárias, ortopédicas e placas de reconstrução maxilo-facial) e em aplicações cardiovasculares e cardíacas (marca passos e válvulas cardíacas) (RENZ, 2007).

Uma atenção maior, no entanto, vem sendo dada no que diz respeito a interações moleculares, resposta celular, tratamento de superfície e a melhora da osseointegração. À vista dos trabalhos, os relacionados ao tratamento de superfícies têm levado à melhora da estabilidade do implante durante o processo de cicatrização, resultando em melhor desempenho clínico, especialmente em casos desafiadores, com menor quantidade e qualidade óssea (PRASAD et al., 2015). Isso se deve ao fato do titânio sem revestimento, ou seja, sem o tratamento de superfície, não apresentar a característica de se unir quimicamente ao osso. Como biomateriais, os utilizados são o comercialmente puro (Ti-cp) ou titânio - 6 alumínio - 4vanádio (Ti-6Al-4V).

Como exemplo, a figura 1 ilustra a utilização dos implantes a base de ligas de titânio em odontologia, em parafusos dentários (1a) e em ortopedia, prótese total de quadril (1b).

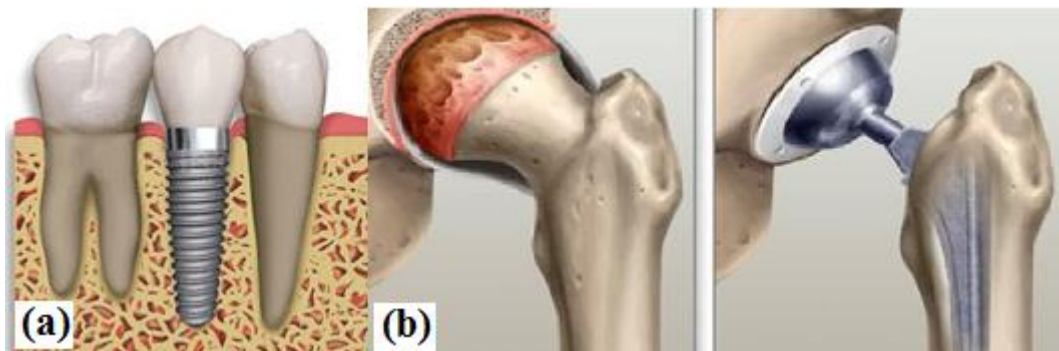


Figura 1: Ilustração da utilização de implantes metálicos: (a) implantes dentários; (b) implantes ortopédicos
Fonte: 1(a):Dica de Dentista, 2015; 1(b): InterFISIO .

De fato, o titânio é um dos elementos mais abundantes na crosta, o nono, e desde 1936 seu uso industrial aumentou exponencialmente. Ele se destaca entre os biomateriais metálicos por ser biocompatível, possuir resistência à corrosão, boa osseointegração e módulo de elasticidade mais baixo (Ti-cp ~ 105 GPa e Ti-6Al-4V ~ 110 GPa), quando comparado às ligas de Cobalto-Cromo (Co-Cr) e ao aço inoxidável. Há uma diferença significativa entre os módulos de elasticidade dos implantes e do osso, cujo módulo varia entre 4-30 GPa, que pode causar atrofia e reabsorção óssea devido à diferença no módulo de elasticidade entre ambos. Este fenômeno – conhecido como “stress shielding” – é uma das principais causas de falhas de implantes ortopédicos (TOPTAN, 2017).

Vale ressaltar ainda que o sucesso de um implante é determinado pela resposta inflamatória e o comportamento dos tecidos adjacentes na interface tecido-implante. E que a

má osseointegração ainda é uma das principais causas de possíveis insucessos e consequente necessidade de remoção do implante (BESINIS et al., 2017).

Por sua vez, a boa resposta do titânio e suas ligas no que diz respeito à biocompatibilidade e à corrosão estão diretamente relacionadas a uma fina camada de óxido, que naturalmente se forma sobre a superfície desses materiais. O titânio metálico é bastante reativo, tendo um potencial de redução de 1,6 V, o que indica possuir uma grande tendência a sofrer oxidação. Assim, detém alta afinidade pelo oxigênio, e, quando exposto à água ou ao ar, o Ti metálico puro reage espontaneamente para formar uma fina camada de óxido na superfície.

A tabela abaixo apresenta a tendência de alguns metais e ligas metálicas com maior ou menor tendência a sofrer corrosão. Como é sabido, a corrosão é um fenômeno que depende diretamente do meio em que o material se encontra. A tabela prática traz a água do mar como meio. Sua utilização se faz necessária, pois, em tabelas de potenciais padrão, há limitações. Isso se dá uma vez que as ligas não são incluídas. Já nas tabelas práticas, metais e ligas metálicas estão distribuídos de acordo com seus potenciais, medidos em um dado meio corrosivo.

Tabela 1: Tabela prática em água do mar (GENTIL, 2017).

Extremidade anódica (maior tendência a corrosão)			
1.Magnésio	12.Aço-liga	23.Latão amarelo	34.Monel
2.Ligas de Magnésio	13.Ferro Fundido	24.Latão Almirantado	35.Hastelloy C
3.Zinco	14.Aço AISI 410 (ativo)	25.Latão Alumínio	36.Aço AISI 410 (passivo)
4.Alclad 38	15.Aço AISI 430 (ativo)	26.Latão vermelho	37.Aço AISI 430 (passivo)
5.Alumínio 3S	16.Aço AISI 304 (ativo)	27.Cobre	38.Aço AISI 304 (passivo)
6.Alumínio 61S	17.Aço AISI 316 (ativo)	28.Bronze	39.Aço AISI 316 (passivo)
7.Alumínio 63S	18.Chumbo	29.Cupro-Níquel 90/10	40.Titânio
8.Alumínio 5S	19.Estanho	30.Cupro-Níquel 70/30 (baixo teor de ferro)	41.Prata
9.Cádmio	20.Níquel (ativo)	31.Cupro-Níquel 70/30 (alto teor de ferro)	42.Grafite
10.Aço doce	21.Inconel (ativo)	32.Níquel (passível)	43.Ouro
11.Aço baixo teor liga	22.Metal Muntz	33.Inconel (passivo)	44.Platina
			Extremidade catódica (menor tendência a corrosão)

Nesse contexto, o titânio se apresenta próximo a metais nobres, e isso ocorre devido à formação da camada de óxido sobre a superfície (TiO_2), como mencionado anteriormente. É este fenômeno que o caracteriza como um material passivo e lhe garante grande estabilidade em alguns meios de elevada corrosão. De acordo com o apresentado por Prasad, et al (2015), a formação da camada de óxido se inicia com a adsorção de oxigênio na superfície de titânio

puro para criar uma monocamada de óxido e esse processo evolui enquanto houver contato do metal com o oxigênio. (PRASAD et al., 2015).

Deve-se ressaltar ainda que a camada passiva de óxido depende do meio em que o material se encontra e é este meio que lhe confere propriedades. Assim, o filme, que naturalmente é formado, pode aumentar em alguns meios, mas pode haver uma reatividade com outro meio e uma dissolução, ou seja, a qualidade do filme depende das condições (meio) onde se encontra o material (OLIVEIRA, 2011).

Como supracitado o uso do Ti e suas ligas estão diretamente relacionadas às suas propriedades mecânicas. O desempenho mecânico é importante na aplicação de implantes, mas, quando o dispositivo é implantado no corpo humano, sua superfície é quem experimenta o primeiro contato com os tecidos e, portanto, também desempenha função crucial (DONG; ZHOU; VIRTANEN, 2019). Essa camada, além de proteger o material contra a corrosão, também promove uma ligação e crescimento eficazes das células.

No entanto, a adesão entre o implante e o osso pode ser bastante pobre e levar à falha do implante (COSTA et al., 2019). Um biomaterial apropriado deve apresentar propriedade de bioatividade, ou seja, permitir uma resposta biológica específica na interface com o tecido vivo e possibilitar uma ligação entre tecido e material. Implantes ortopédicos, por exemplo, devem ser capazes de facilitar a indução e proliferação óssea, o que conhecemos por osteoindução. Já implantes cardiovasculares devem ser capazes de induzir o crescimento de vasos sanguíneos, angiogênese; essas características estão intimamente relacionadas às propriedades da superfície do implante e às ações de interface entre implantes e tecido. Quando a superfície do implante não se integra bem aos tecidos hospedeiros, pode ocorrer o afrouxamento e eventual falha do implante (OLIVER et al., 2019).

3.2 Óxido de titânio: TiO_2

O dióxido de titânio (TiO_2) foi produzido comercialmente no início do século XX e tem despertado interesse nos últimos anos em aplicações como remediação ambiental, geração de energia e biomedicina (RAFIEIAN et al., 2015). Em pressão atmosférica, o TiO_2 pode ser encontrado em 3 fases alotrópicas naturais: anatase, rutilo e brookita. Há um maior interesse em estudar as fases anatase e rutilo, uma vez que a fase brookita é de difícil síntese.

Desse modo, a fase rutilo é considerada estável, enquanto a anatase é considerada metaestável, ou seja, pode perder a estabilidade através de pequenas modificações. (COSTA et al., 2006; HANAOR et al., 2011; RAFIEIAN et al., 2015). As propriedades do TiO_2 dependem significativamente da microestrutura e fase cristalográfica. Anatase, por exemplo,

se mostra eficiente em sistemas fotovoltaicos, eletrodos para baterias de íons de lítio, fotocatalise e purificação de água e de ar. Já o rutilo, por apresentar maior índice de refração, é estudado para optoeletrônica, eletrônica de semicondutores e revestimentos óticos. O controle da produção dessas fases é de suma importância, baseado em sua intenção de aplicação (RAFIEIAN et al., 2015).

Tabela 2: Propriedades das fases anatase e rutilo.

Propriedades	Anatase	Rutilo
Estrutura	Tetragonal	Tetragonal
Parâmetros de rede (nm)	a = 0,3785 c = 0,9514	a = 0,4594 c = 0,2959
Densidade (g/cm ³)	3,9	4,25
Dureza (Mohs)	5-6	6-7

Fonte: adaptada de HANAOR; SORRELL, 2011.

A figura 2 exemplifica as estruturas cristalinas das fases do óxido de TiO₂: anatase (2a) e rutilo (2b).

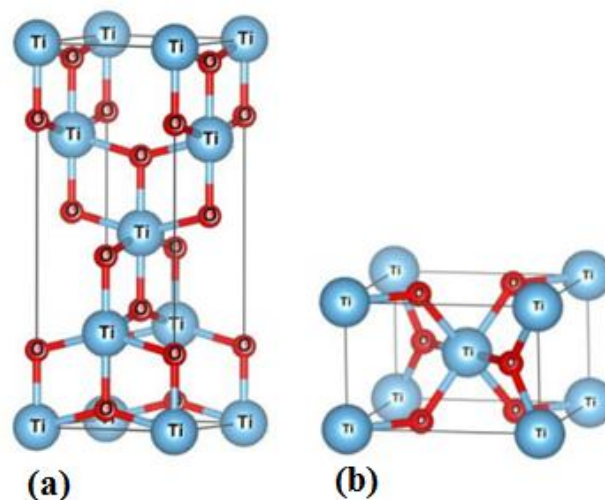


Figura 2: Representação das estruturas cristalinas das fases do óxido de TiO₂: anatase (a) e rutilo (b)

Fonte: TIBURTIUS; SCHEFFER, 2015.

A estrutura anatase é mais alongada e possui maior volume que a célula do rutilo, dessa forma, a anatase possui menor densidade que o rutilo (GONG et al., 2006), como indicado na tabela 2.

Há, contudo, possibilidade de transformação dessas fases. Estudos apontam a transformação de fase de anatase para rutilo quando a estrutura é submetida a temperaturas de ordem de 600°C, podendo esta variar entre 400° C e 1200° 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 e as impurezas, tanto da amostra quanto do container. A transformação, entretanto, não é instantânea; acontece gradualmente com caráter

reconstrutivo, com a quebra e a formação de bandas, e se dá de modo irreversível (HANAOR et al., 2011).

A fase rutilo é a mais comum e a mais conhecida entre as três fases desse composto. A fase anatase tem algumas propriedades próximas da fase rutilo, como, por exemplo, o brilho. Quando a titânia está totalmente na fase anatase, as propriedades bactericidas são potencializadas; além disso, não é um produto tóxico, sendo bastante estável e barato. A fase anatase é a que melhor favorece a nucleação da hidroxiapatita (parte inorgânica do osso) (SILVA, 2012; UCHIDA, 2003).

Em contrapartida, há evidências de que a presença da fase rutilo na estrutura dos óxidos melhora o comportamento das superfícies dos implantes a base titânio no que diz respeito ao desgaste (OLIVEIRA et al., 2015).

3.3 Zinco como biomaterial

No caso dos implantes de Ti, cujo óxido desempenha papel importante relacionado à resistência a efeitos de desgaste e corrosão na superfície, fica evidente a necessidade da adição de um material que promova uma resposta biológica e melhora à osseointegração do implante, ou seja, que venha agregar às propriedades do óxido. Compostos bioativos são compostos que tem efeito sobre organismos vivos, tecidos ou células. A hidroxiapatita (HAp), por exemplo, é um material muito semelhante à apatita natural do osso, caracterizado por sua excelente biocompatibilidade, osteocondutividade e adesão celular e, portanto, interage com o ambiente biológico, melhorando a formação de tecido ósseo e a ligação entre implante e osso (COSTA et al., 2019).

O zinco, por sua vez, é considerado um dos elementos essenciais do corpo humano, por ser um elemento importante nos processos bioquímicos das células. Ossos e dentes são compostos por partículas de zinco em sua estrutura, e este ainda contribui significativamente para o crescimento e proliferação celular (DING et al., 2015). Conhecido como um oligoelemento, é essencial para a função e estruturação de proteínas, envolve-se em processos celulares, como síntese de DNA, atividade enzimática e divisão celular (TONG et al., 2018; ZHU et al., 2017a). Acredita-se na sua contribuição em relação ao estímulo e à formação óssea, além de aumentar funções osteogênicas em osteoblastos (HU et al., 2012; HUO et al., 2013; JIN et al., 2014). O retardo de crescimento ósseo também foi correlacionado à deficiência de zinco na dieta, ou seja, este material tem sido considerado essencial ao desenvolvimento esquelético, que é considerado o maior reservatório de zinco, armazenado principalmente na camada osteoide (QAYSI et al., 2016; QIAO et al., 2014).

Em contexto, o zinco não se apresenta apenas como um elemento essencial para o crescimento celular, mas também revela excelentes atividades antibacterianas, por esse motivo se mostra muito promissor na área da medicina. Ele é biocompatível com as células humanas, enquanto tóxico para uma ampla gama de microrganismos como bactérias (FU et al., 2018; SONIA et al., 2017). O trabalho apresentado por HU et al., 2012, associa a atividade antibacteriana à geração de espécies reativas de O_2 pelo Zn. Essas espécies são prejudiciais às bactérias. A prata, por sua vez, tem sido amplamente investigada por apresentar mecanismos antibacterianos, mas desperta também preocupações quanto à sua citotoxicidade. A preocupação em razão de sua difusão, que, ao entrar nas células, pode vir a liberar íons que danifiquem as funções intracelulares (HU et al., 2012).

Deve-se salientar que os efeitos positivos do zinco, como biomaterial, relacionado a estimular a formação óssea e os efeitos antibacterianos, são apenas um lado, uma vez que altas concentrações de zinco podem causar reações citotóxicas; portanto, o controle de sua incorporação é importante (JIN et al., 2014). Outro fator que deve ser levado em consideração é que o estudo sobre o uso do Zn, na forma de óxido, como material bioativos, ainda é bastante recente (HANAWA, 2010) (FU et al., 2018).

3.4 Filmes finos

No que diz respeito aos filmes finos, de modo geral, desempenham funções importantes e podem ser empregados de diversas formas em dispositivos de comunicação, elementos estruturais de dispositivos, isolantes de camadas condutoras, películas protetoras, dentre outros. Com essa variedade de aplicações, são produzidos filmes dos mais diferentes materiais, dependendo dos objetivos de aplicação.

Dessa forma, os filmes podem ser crescidos por diferentes técnicas, como evaporação resistiva, evaporação por feixe de elétrons, *sputtering*, por laser pulsado, sol-gel, deposição eletroquímica, entre outras, que consistem em processos termicamente ativados, por meio de processos físicos, ou então, através de processos químicos. As diferentes técnicas levam a diversas possibilidades de trabalho, de acordo com o que se necessita produzir, de forma prática e eficaz (CORREA, 2008).

3.5 Deposição de filmes finos por *Sputtering* (Pulverização catódica)

A técnica de *Sputtering* consiste num mecanismo físico, em que os átomos de uma dada superfície (alvo) são removidos por intermédio da colisão de íons acelerados por uma diferença de potencial. Os filmes produzidos por *sputtering* são bastante utilizados na produção de dispositivos eletrônicos bem como no recobrimento de grandes superfícies, tornando a técnica uma alternativa simples e menos dispendiosa (SMITH, 1995).

A técnica ainda favorece um bom controle em relação à composição e forma, além de possibilitar boa aderência. Mas é mister mencionar que, mesmo sendo versátil, a relação entre parâmetros de deposição nem sempre são lineares, principalmente quando se utiliza gases reativos no processo de deposição (BERG, 2005), filmes finos de TiO_2 produzidos pela técnica apresentam uniformidade em grandes áreas, o que os tornam atraentes para aplicações industriais (BRANDT et al., 2018; RAFIEIAN et al., 2015).

O processo, então, ocorre dentro de uma câmara, quando dois eletrodos, em áreas de baixa pressão de um gás, são submetidos a uma tensão suficientemente alta, de modo que o gás possa ser ionizado e uma descarga elétrica se forme (CHAPMAN, 1980). Esse processo se sustenta uma vez que íons positivos são acelerados em direção ao cátodo e, nesse meio, há emissão de elétrons secundários, que são acelerados na direção do campo elétrico e geram novos íons.

O processo tem início com a excitação elétrica de um gás inerte, como o argônio, por exemplo, que acontece devido à presença de eletrodos dentro de uma câmara em vácuo. A exposição do gás a uma excitação elétrica faz com que sejam retirados elétrons das moléculas que constituem o gás. Dessa forma, são gerados íons positivos, elétrons e átomos neutros, que constituem aquilo que a ciência denomina de plasma (CHAPMAN, 1980). Os principais processos que ocorrem no plasma são: ionização, excitação, relaxação e recombinação (CHAPMAN, 1980).

Assim, na ionização, um elétron colide com um átomo e lhe remove um elétron:



A excitação ocorre quando o elétron de um átomo realiza transição para um nível de maior energia.



Ar^* refere-se ao estado excitado.

A relaxação, por sua vez, surge de modo inverso à excitação. O elétron que estava excitado retorna para seu estado original, e, nessa transição, ocorre a emissão de um fóton, com energia específica, caracterizada pela diferença entre os níveis excitado e original. É nesse fenômeno que se observa o brilho da descarga (CHAPMAN, 1980).

Por fim, o processo de recombinação está relacionado a processos em que íons positivos capturam elétrons presentes na descarga e se recombina para voltarem ao estado neutro. Esse processo deve ser equilibrado para que se mantenha o estado estacionário.

Quando um íon colide contra o alvo, constata-se a reflexão de alguns desses íons e emissão de elétrons secundários, e uma série dessas colisões possibilita que alguns átomos do alvo sejam ejetados da superfície, processo que recebe o nome “*sputtering yield*”. Nesse processo há uma relação diretamente proporcional entre a massa do íon e do átomo do alvo e com a energia que o íon chega a superfície do alvo e inversamente proporcional a energia de ligação entre os átomos do alvo (SMITH, 1995).

O material que sofrerá o *sputtering* é chamado de alvo, e é localizado no cátodo, de um circuito elétrico, onde uma diferença de potencial negativa é aplicada. O substrato, onde o filme será depositado se localiza no ânodo aterrado, posicionado a poucos centímetros do alvo (Figura 3). Nessas condições dentro da câmara de deposição, é possível acelerar os íons positivos e orientá-los no sentido do alvo (cátodo). De forma inversa, os elétrons são repelidos e dirigem-se para o ânodo (substrato), alguns deles eventualmente colidem com os átomos do gás, os quais ionizam-se positivamente. Já os íons positivos, ao se chocarem com o alvo, ejetam átomos em todas as direções. Esses átomos acabam se depositando nos obstáculos que encontram, e neste caso, é no substrato onde o filme se forma (SMITH, 1995).

A figura 3, a seguir, mostra, de forma simplificada, o esquema para a deposição de filmes finos por deposição *Sputtering* – pulverização catódica.

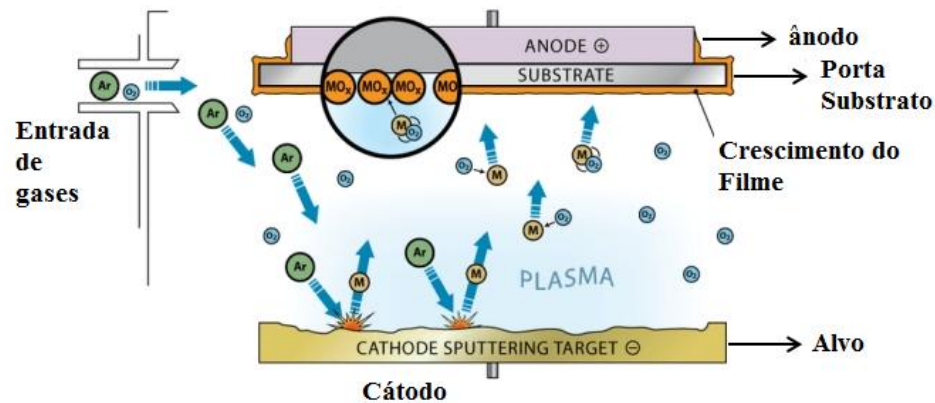


Figura 3: Processo de pulverização catódica - Processo de pulverização catódica que resulta na formação de filmes finos após uma descarga elétrica em átomos de argônio. Após a ionização, os íons de argônio atingem o alvo (cátodo), ejetando átomos deste que seguem e se depositam no substrato (ânodo), ocorrendo a formação do filme.

Fonte: Adaptado de ALCATECHNOLOGY

Há possibilidade de variações desse processo, como ocorre com a deposição reativa. Nesse caso, gases reativos são introduzidos na câmara com o intuito de reagirem quimicamente com os átomos ejetados do alvo e formarem composto a ser depositado sobre o substrato. Em geral, esses gases possuem pequena massa e sozinhos não são eficazes na promoção do sputtering, e então faz-se necessário a mistura do gás reativo com o Argônio, por exemplo (DEPLA & MAHIEU, 2008). A grande vantagem na utilização dessa técnica é a obtenção de maiores taxas de deposição, controle de estequiometria, produção de uma grande variedade de filmes, como óxidos, nitretos, carbetos, fluoretos e arsenetos, além de permitir um maior controle dos parâmetros do processo.

O processo de Sputtering não é linear, e há um grande número de parâmetros que o afetam (DEPLA & MAHIEU, 2008). Por exemplo, o gás reativo não reage apenas com os átomos que estão sendo ejetados, mas também com a superfície do alvo, causando o que é comumente chamado de envenenamento do alvo, contaminação (SAFI, 2000).

O sistema de Sputtering se faz eficaz pela possibilidade de controle de parâmetros, de acordo com o que se espera da deposição, no que diz respeito às propriedades do material que constitui o alvo e também das características do filme a ser produzido. É possível, assim, o controle de parâmetros como pressão total do sistema, fluxo de gases, temperatura do substrato antes da deposição e também da potência de operação, isso o torna versátil, e sua aplicação em escala industrial de interesse.

3.6 Degradação de materiais: Tribologia

3.6.1. Corrosão eletroquímica

A corrosão é um processo natural nos metais, de ataque destrutivo não intencional, que se inicia na superfície e causa deterioração. Este processo prejudica sua durabilidade e desempenho, fazendo com que deixem de realizar suas funções (TOLENTINO, 2015). Quando materiais metálicos estão imersos em um eletrólito, a corrosão ocorre mediante reações na superfície metálica, com a liberação de íons para o meio, resultando na corrosão do mesmo, o que pode ocasionar reações indesejáveis (TOLENTINO, 2015). De modo geral, o processo eletroquímico consiste em reações na qual há uma transferência de elétrons de uma espécie química para outra. Os metais, que têm por característica ceder elétrons (segundo o potencial de oxidação de cada espécie metálica). Hipoteticamente:



Essas reações ocorrem no anodo e, por esse motivo, são chamadas de anódicas. O processo de corrosão apresenta dependência do meio, por meio da disponibilidade de substâncias, que se comporta como eletrólitos, garantindo a transferência de elétrons do ânodo-cátodo, que inclui atmosfera, soluções aquosas, solos, ácidos, bases, solventes inorgânicos, sais fundidos, metais líquidos e não menos importante, o corpo humano.

É válido ressaltar que velocidade, temperatura e composição do fluido são fatores determinantes nos mecanismos de corrosão. Sistemas contendo oxigênio dissolvido são os principais agentes corrosivos e são os principais responsáveis pelas maiores perdas do material metálico. (CALLISTER, 2016).

O processo de corrosão em implantes é decorrente de reações eletroquímicas, uma vez que os mesmos estão em contato direto com tecidos adjacentes e imersos em fluidos corporais, aliadas ou não a esforços mecânicos.

3.6.2 Corrosão por atrito

Quando duas superfícies estão em contato, sendo uma delas um metal, sob efeito de carga e submetidos a pequenos deslizamentos originados por vibrações, observa-se corrosão na interface. É importante ressaltar que a condição para que ocorra esse tipo de corrosão é a interface com o metal estar sujeita à ação de uma carga.

Dessa forma, os danos causados por esse tipo de corrosão são caracterizados por descoramento da superfície do metal, e em alguns casos, pites (GENTIL, 2017). Trata-se de

uma forma de corrosão difícil de detectar, por causar perfurações no metal de pequenas dimensões (TOLENTINO, 2015). Forma-se em determinadas regiões da superfície, como pontos de grande profundidade. Esses pites podem servir de núcleos para a ocorrência de fraturas por fadiga. A incidência do fenômeno é muito alta, sendo quase todos os metais suscetíveis à sua ocorrência. Esse efeito pode ser observado em locais de uniões como ajustes prensados ou locais onde os metais estão em movimento relativo, como rolamentos de esferas e mancais, implantes ortopédicos e em contatos elétricos (GENTIL, 2017).

3.6.3 Tribocorrosão

Tribologia é definida como a ciência e tecnologia do atrito, lubrificação e desgaste. Nesse processo, as ações mecânicas e químicas ocorrem de modo concomitante, ou seja, o material é posto em contato e exposto a um ambiente corrosivo. Podem ser citados como exemplos: bombas químicas, processamento de alimentos, equipamentos de mineração e implantes ortopédicos e dentários (LANDOLT, 2001).

No caso do material de implante, quando preso ao osso, durante o ciclo de cargas, fica sujeito a movimentos relativos que causam desgaste; eles, por serem envoltos por fluidos corpóreos corrosivos, sofrem ação simultânea de corrosão e desgaste mecânico, processo denominado tribocorrosão. Trata-se de um processo irreversível e que causa a degradação do material. Sob essa ação simultânea, a perda total do material pode ser significativamente maior do que a do desgaste mecânico ou corrosão de modo individual (TOPTAN, 2017). Esse processo não pode ser avaliado de modo separado, devido à influência que um exerce sobre o outro.

Nesse processo, a degradação pode resultar na liberação de produtos de corrosão e desgaste, que podem causar reações biológicas prejudiciais, como inflamação, reações alérgicas, necrose local, entre outros, e acarretar na falha do implante, além da possível liberação de partículas de desgaste que afetam a interação material-célula e podem comprometer a osseointegração (CRUZ, 2011; MARQUES et al., 2016).

A figura 4 ilustra regiões nas quais observam-se o processo de tribocorrosão em implante ortopédico de prótese total de quadril.

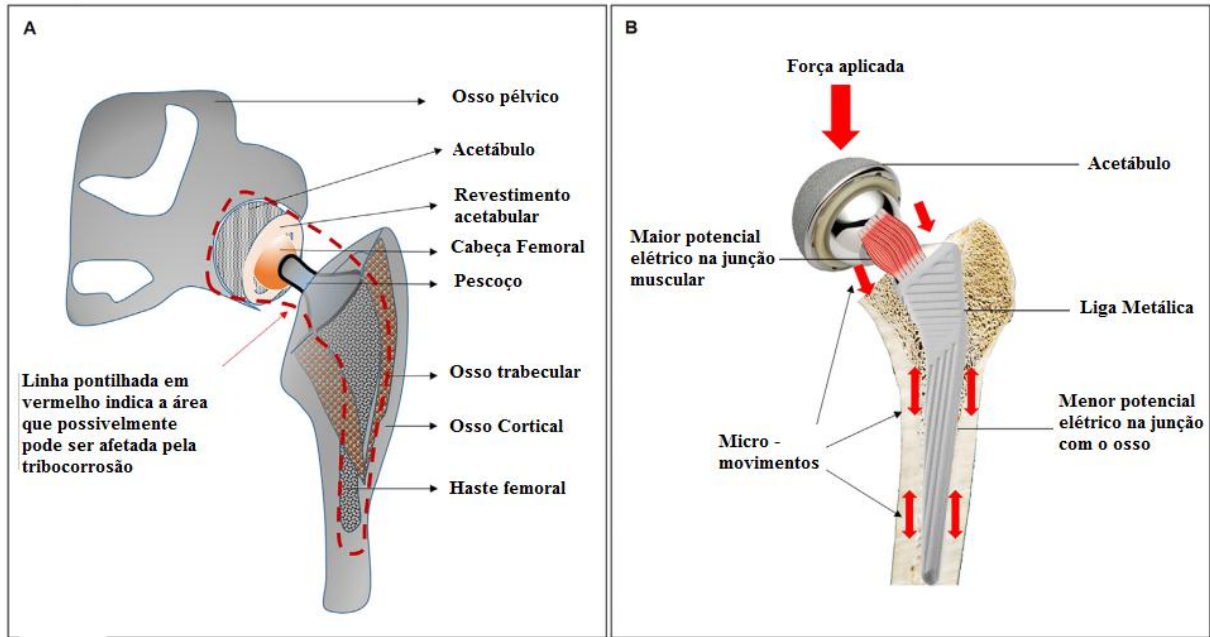


Figura 4: (A) Componentes de um implante total de quadril e indicação da região que possivelmente pode ser afetada pelos efeitos da tribocorrosão; (B) Indicação da ação dos micro-movimentos durante atividade física em um implante total de quadril.

Fonte: BIJUKUMAR et al., 2018.

Vale salientar ainda que o sinergismo resultante da ação simultânea de efeitos mecânicos e corrosivos pode ocasionar processos positivos ou negativos, dependendo das características das superfícies de contato, da composição do ambiente local e das propriedades dos produtos resultantes das reações que ocorrem entre as duas superfícies (CRUZ; SOUZA; HENRIQUES, 2011).

Assim, os mecanismos de tribocorrosão desempenham um papel importante na vida dos implantes, uma vez que esses materiais ficam submetidos a micro-movimentos em fluidos biológicos agressivos.

4. DESENVOLVIMENTO E ANÁLISES DE FILMES FINOS DE TiO_2

4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1.1 Materiais

Pequenas chapas metálicas de titânio comercialmente puro (Ti – cp), com espessura de 2 mm, foram cortadas em quadrados de 10 mm x 10 mm e submetidas a polimento mecânico, a fim de remover pequenos defeitos de superfície e promover a uniformização destas. Para a limpeza das chapas, estas foram banhadas em ultrassom com acetona por 5 minutos e álcool isopropílico por mais 5 minutos, e, em seguida, foram expostas a ar quente para secagem.

4.1.2 Procedimentos experimentais

4.1.2.1 Deposição de filmes finos por *Sputtering*

Os filmes finos de dióxido de titânio (TiO_2) foram depositados por Magnetron *Sputtering* reativo em rádio frequência (RF), utilizando alvo de Ti (99,999%) de 75 mm de diâmetro, e uma mistura de Argônio (Ar) e Oxigênio (O_2), em câmara evacuada, com pressão residual da ordem 10^{-6} Torr.

O grupo de amostras no qual a pressão de trabalho foi sistematicamente modificada, nomeado como grupo PT, foi produzido variando a pressão total do sistema e o fluxo de O_2 , buscando filmes finos cujas fases do TiO_2 , anatase e rutilo, fossem obtidas em diferentes proporções. Os parâmetros para as deposições desse grupo de amostras, contidos na Tabela 3, tiveram, como referência, o trabalho de MRÁZ; SCHNEIDER, 2011. Nesse estudo, a obtenção das diferentes fases do TiO_2 tem relação com o produto da pressão total do sistema e distância do alvo ao substrato ($p.d$). Pôde ser constatado que, quanto maior o valor do produto, maior a tendência a formação da fase anatase. A referência também indica uma densidade de potência de $4,7 \text{ W/cm}^2$ (para o alvo de Ti de 8 cm de diâmetro), tomando como constante a distância alvo/substrato, a variação de pressão tornou-se fator determinante para buscar diferentes fases do TiO_2 . A potência de trabalho foi constante e de 240 W para todos os grupos de amostras PT. Cada grupo foi produzido a partir de quatro substratos de Ti - cp e um de sílica amorfa (a- SiO_2).

O tempo de deposição, variou entre 10 e 24 horas, buscando filmes com espessura de aproximadamente 500nm. O fluxo de massa de Ar foi de 40 sccm, a temperatura dos substratos antes do início da deposição foi de 200°C , e o sistema operou numa potência de 240 W, como já mencionado. Foram produzidos, dessa forma, cinco grupos de amostras. Nas deposições, antes que o fluxo de oxigênio fosse aberto, o alvo de Ti puro foi pulverizado com Ar por 10 minutos, para que pudesse ser efetuado um plasma de limpeza da superfície do

alvo, e os substratos foram protegidos por um fecho obstrutor existente no sistema – “shutter”, para que Ti metálico não fosse depositado sobre ele.

A figura 5 ilustra o posicionamento dos substratos para deposição dos filmes finos de TiO_2 .

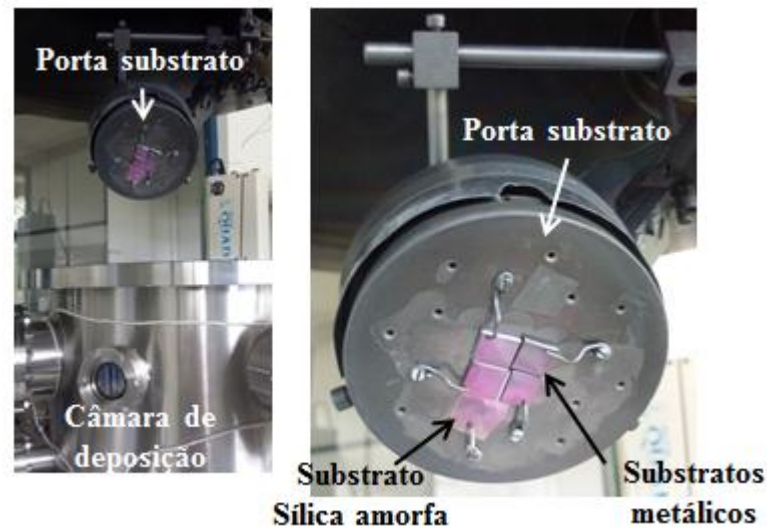


Figura 5: Vista do posicionamento dos substratos de Ti – cp e de sílica do grupos de amostras TS e PT sobre o porta substrato, com diâmetro de 75mm, os substratos metálicos de Ti-cp e sílica são de 10x10mm.

Os dados referentes aos parâmetros de deposição, relacionados aos parâmetros de variação como: fluxo de O_2 , pressão total do sistema e tempo de deposição constam na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros variáveis de deposição de filmes finos de TiO_2 sobre substrato de Ti - cp para o grupo de amostras PT

Grupo de amostras PT	Tensão de baias (V)	Fluxo de O_2 (sccm)	Pressão total (Torr)	Tempo de deposição (horas)
PT ₁	123	1	$3 \cdot 10^{-2}$	24:00
PT ₂	95	1,75	$1 \cdot 10^{-2}$	20:40
PT ₃	94	2,50	$8 \cdot 10^{-3}$	15:40
PT ₄	98	3,25	$5 \cdot 10^{-3}$	10:50
PT ₅	105	4	$3 \cdot 10^{-3}$	10:20

A figura 6 ilustra o sistema em operação para deposição de filmes finos de TiO_2 sobre substrato de Ti - cp.

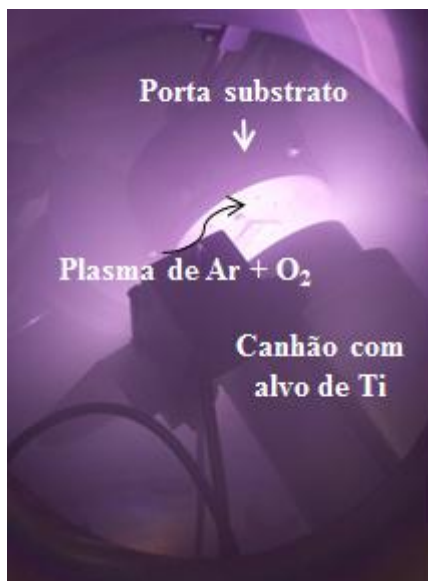


Figura 6: Processo de deposição de filmes finos de TiO_2 sobre Ti-cp. Vista do plasma de $\text{Ar} + \text{O}_2$ e do posicionamento do canhão e porta substratos durante o processo.

O sistema de deposição por *Sputtering* permite, por sua vez, variar diferentes parâmetros de deposição, como supracitado, potência, temperatura do substrato, fluxo de gases e pressão total de operação do sistema. Para o grupo PT, optamos em trabalhar com a variação da Pressão Total (PT) de trabalho.

O segundo grupo de amostras de filmes finos de TiO_2 sobre substrato de Ti – cp – nomeado como grupo TS – foi preparado em função da variação da Temperatura do Substrato (TS), antes do início da deposição, foi também crescido. De acordo com o apresentado THORNTON et al., 1974, a temperatura do substrato apresenta influência na estrutura do crescimento dos filmes.

Assim, é sabido que filmes espessos sofrem alterações morfológicas que ocorrem à medida em que o filme cresce, a partir de núcleos iniciais discretos, migração e recristalização dos contornos de grão. Dessa forma, fatores como, taxa de crescimento, probabilidade de adsorção atômica, mobilidade atômica, entre outros, apresentam influência na estrutura de crescimento dos filmes (THORNTON et al., 1974), ou seja, há influência da temperatura do substrato sobre a forma de crescimento do filme. De acordo com o apresentado por OLIVEIRA et al., 2015, a presença da fase rutilo aumenta a resistência dos filmes quanto a tribocorrosão, pautado nessas condições, buscou-se produzir um grupo de amostras onde houvesse predominância da fase rutilo, com o intuito de estudar possíveis variações nas características dessa fase.

Ainda para o grupo de amostras TS, a pressão de trabalho foi da ordem de 5×10^{-3} Torr, pressão que resultou na predominância da fase rutilo do grupo PT. A potência de operação foi

240 W e tensão média de baias de 141 V. A tabela 4 contém os dados referentes ao grupo de amostras TS, a temperatura dos substratos em graus Celsius e Kelvin de cada conjunto de amostras, bem como a relação entre a temperatura do substrato (T_s) pela temperatura de fusão (T_{melt}) do TiO_2 na fase anatase de 2095K. Variou-se, então, a temperatura do substrato antes da deposição e os demais parâmetros foram mantidos constantes. Cada conjunto foi produzido a partir de quatro substratos de Ti – cp e um de sílica – amorfa (SiO_2). O tempo de deposição foi de 5 horas, buscando filmes com espessura de aproximadamente 500 nm. O fluxo de massa de Ar foi de 40 sccm e de O_2 de 4 sccm.

Tabela 4: Temperatura dos substratos para cada grupo de amostras do grupo de amostras TS.

Grupo de amostras TS	Temperatura do Substrato (°C/K)	T_s/T_{melt}
TS ₁	250/523	0,25
TS ₂	400/673	0,32
TS ₃	560/833	0,40

A variação da temperatura do substrato, antes do início da deposição, teve, como intuito, observar, de forma gradativa, sua influência na forma de crescimento da fase rutilo e quanto significativo isso seria na resistência dessa fase a tribocorrosão. A microestrutura do filme pode sofrer mudanças em função da temperatura do substrato. No entanto essas mudanças não são contínuas, mas é possível identificar faixas de temperatura onde essa mudança de microestrutura ocorre. Dessa forma é possível estabelecer um modelo que relaciona a razão entre a temperatura do substrato (T_s) e temperatura de melting do material (T_{melt}) (SMITH, 1995). De acordo com (THORNTON et al., 1974), a relação entre a temperatura do substrato e a temperatura de fusão do material pode ajudar a entender a forma de crescimento e a influência no crescimento das amostras. Quando $T_s/T_{\text{melt}} < 0,25$, observa-se o crescimento de cristais cônicos. Para $0,25 < T_s/T_{\text{melt}} < 0,45$ consiste no crescimento de grãos colunares, e $T_s/T_{\text{melt}} > 0,45$ consiste no crescimento de grãos equiaxiais. Por limitações do equipamento atingiu-se a temperatura máxima de 560° C.

4.1.2.2 Ensaio de tribocorrosão

Os mecanismos que envolvem a tribocorrosão são observados nos mais diversos setores como industrial, mineração, processamento de alimentos, biomateriais, entre outros. É sabido que esse processo resulta na degradação dos materiais na ação combinada dos

processos mecânicos (atrito) e eletroquímicos (corrosão). Trata-se, portanto, de um processo de sinergismo bastante complexo, em que a corrosão é acelerada pelo desgaste mecânico e, simultaneamente, o desgaste pode ser afetado pelo fenômeno de corrosão.

Por ser um processo bastante complexo, o mecanismo ainda não é completamente compreendido. E esse fato possui relação direta com a dependência dos mecanismos físicos, químicos, mecânicos e eletroquímicos (GALO, 2008).

A figura 7 esclarece, de modo simplificado, as condições que devem ser consideradas para os testes e sua análise.

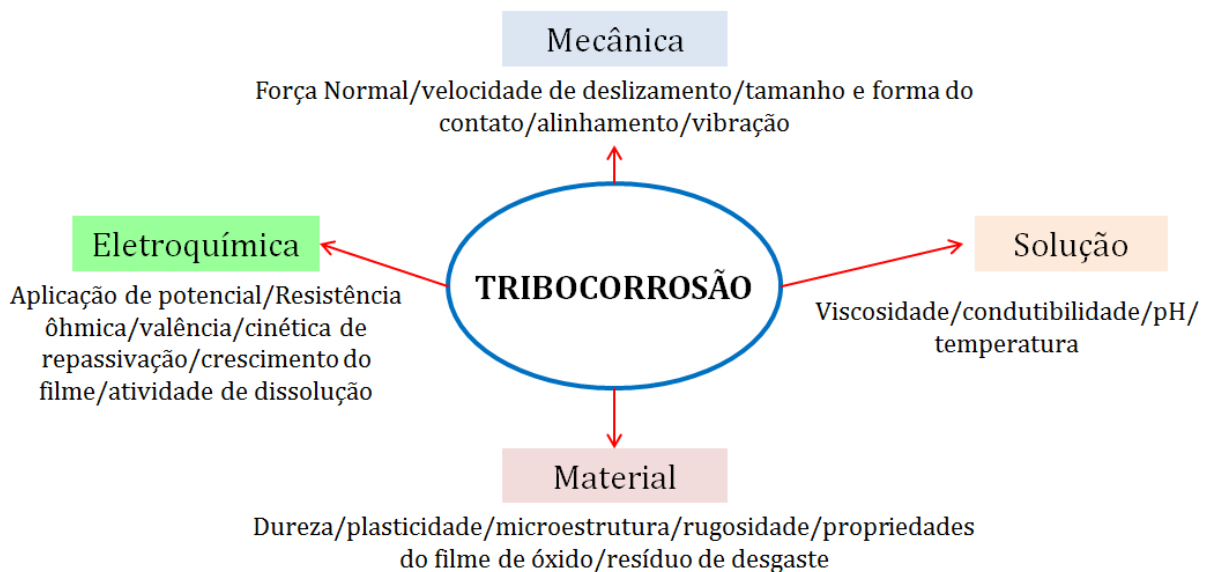


Figura 7: Parâmetros que afetam diretamente os testes de tribocorrosão. Adaptado de GALO, 2008.

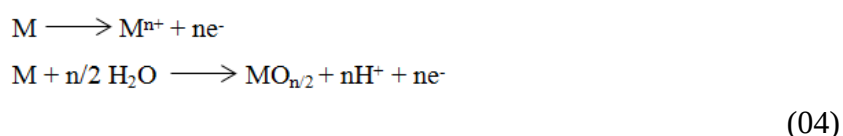
O sistema utilizado para análise é constituído por uma célula eletroquímica na configuração de três eletrodos: eletrodo de referência (foi utilizado o saturado Ag/AgCl para as amostras do grupo PT), um contra-eletrodo, um contador, de platina e o eletrodo de trabalho (amostra). É chamado de contra-corpo o material a ser usado no contato com a superfície a ser analisada. Para os ensaios foram utilizadas esferas de alumina. Existem diferentes tipos de contra-corpos que podem ser utilizados como um pino cilíndrico, um cone ou uma esfera. O pino possui uma superfície lisa com um contato bem definido; contudo, o alinhamento na superfície é extremamente crítico, e, quando utilizado, a reprodutividade torna-se muito difícil. A esfera, por sua vez, permite um bom alinhamento, mas sua área de contato não é bem definida e pode variar durante o teste, em razão da formação de ranhuras, resultante do desgaste. O deslizamento pode ocorrer de modo cíclico e linear (GALO, 2008).

Os testes foram realizados em circuito aberto (*Open Circuit Potencial* – OCP). Nesse modo, reações catódicas e anódicas ocorrem em um sistema eletroquímico amostra/eletrólito.

Um potencial espontâneo é estabelecido entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, mas não fornece informações sobre a cinética das reações eletroquímicas. No entanto, indica se o material encontra-se ativo ou passivo em um determinado eletrólito. Quando o OCP tem um valor baixo, indica que o material é ativo no meio, e quando o OCP indica valores mais altos significa que o material é passivo no meio (AZZI; KLEMBERG-SAPIEHA, 2011).

O teste consiste, portanto, em aplicar uma carga sobre a superfície e realizar o desgaste por deslizamento em um material submerso em um eletrólito, escolhido baseado na aplicação do material. Durante esse processo, não é aplicado potencial sobre o material. O Potencial de circuito aberto é observado antes, durante e depois do processo de deslizamento. Foi realizada análise antes do teste para um processo de estabilização, que pode levar até uma hora. Durante o desgaste, a superfície não é linear, uma condição de potencial de eletrodo misto é estabelecida. E após o desgaste observa-se a evolução da capacidade do material de se recuperar após o carregamento tribológico. Para metais passivos, como aços inoxidáveis e ligas de titânio, uma queda súbita de OCP é comumente observada no início da fricção, fato atribuído à destruição da fina camada passiva, na pista de desgaste, e à exposição de metal ao eletrólito (AZZI; KLEMBERG-SAPIEHA, 2011).

O metal exposto na pista de desgaste sofre reações de oxidação formando íons solúveis e/ou produtos sólidos conforme as seguintes reações:



No caso acima, M representa o material metálico. É importante ressaltar que os elétrons gerados devem ser consumidos por uma reação catódica para que as reações de oxidação possam prosseguir (AZZI; KLEMBERG-SAPIEHA, 2011).

Já para os ensaios de tribocorrosão das amostras do grupo PT, foram adaptados os procedimentos de acordo com o apresentado no trabalho de Oliveira, et al., 2015. As amostras foram colocadas em uma célula eletroquímica montada sobre um tribômetro (CETR UMT-2). Três grupos pertencentes ao grupo de amostras PT e Ti sem recobrimento foram submetidos aos ensaios de tribocorrosão. As amostras sem recobrimento (Ti-cp) foram inicialmente polarizadas por 10 minutos com tensão de -900 mV. Para todas as amostras os potenciais de circuito aberto foram medidos, antes e depois dos testes de tribocorrosão. A frequência de oscilação foi controlada a 2 Hz sob uma carga normal de 0,70 N (pressão de contato inicial de 0,35 GPaHertzian) e o comprimento da pista de deslizamento de 2 mm. Uma esfera de

alumina ($\Phi = 4,76$ mm) foi usada como contra-corpo. A configuração foi de três eletrodos, com eletrodo contador de fio de platina e o eletrodo de referência Ag / AgCl (3M KCl).

As amostras atuaram como eletrodo de trabalho e ficaram imersas em 140ml do eletrólito de solução de SBF (NaCl 6,213 g/L; NaHCO_3 2.974 g/L; KCl 0.225 g/L; $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.231 g/L; $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.311 g/L; CaCl_2 0.292 g/L; Na_2SO_4 0.072 g/L; HCl $0.85 \times 10^{-3}\text{M}$) (BOHNER; LEMAITRE, 2009) a uma temperatura de 25°C. Os deslizamentos aconteceram por 30 minutos para as amostras do grupo PT. A figura 8 representa, de forma esquemática, a célula eletroquímica para testes de tribocorrosão realizados nas amostras dos grupos PT e Ti/Zn.

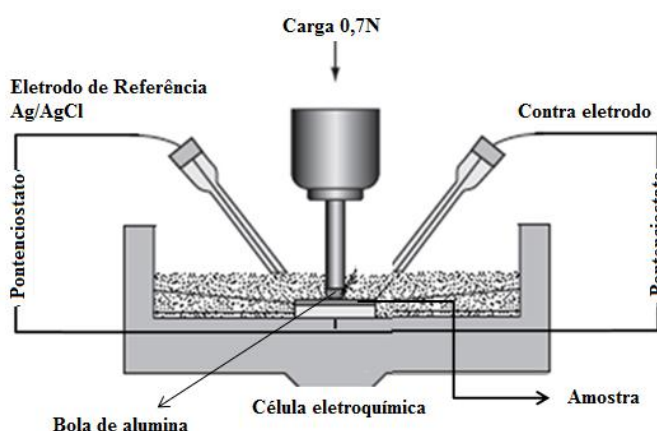


Figura 8: Representação esquemática da célula eletroquímica para ensaio de tribocorrosão.

Os dados eletroquímicos foram obtidos pelo potenciostato Gamry Instrumentos potenciostato/galvanostato Referência 600. Três amostras de cada grupo foram submetidas ao teste a fim de garantir sua reprodutibilidade. Os testes de tribocorrosão para os grupos de amostras PT foram realizados no Laboratório de nanotecnologia e processos a plasma da Universidade do Vale do Paraíba – UNIVAP – São José dos Campos/SP.

Para os ensaios de tribocorrosão do grupo de amostras TS, foram utilizados os procedimentos semelhantes ao apresentado no trabalho de Oliveira, et al., 2015. As amostras foram colocadas em uma célula eletroquímica montada sobre um tribômetro multimodo contendo um sistema disk reciprocating sliding tribometer (CETR-UMT 2). As amostras, com superfícies modificadas e uma amostra sem tratamento de superfície, atuaram como eletrodo de trabalho, numa configuração de três eletrodos completados com eletrodo saturado de calomelano (SCE) ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{saturado em solução de KCl}$; SCE = +244 mV/NHE) e um eletrodo de platina, atuando como referência e contrarreferência, respectivamente. O eletrólito consistiu numa solução de SBF (NaCl 6,213 g/L; NaHCO_3 2.974 g/L; KCl 0.225 g/L; $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.231 g/L; $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.311 g/L; CaCl_2 0.292 g/L; Na_2SO_4 0.072 g/L; HCl

$0.85 \times 10^{-3}\text{M}$) (BOHNER; LEMAITRE, 2009) a uma temperatura de 37°C, simulando a temperatura corporal.

Uma esfera de alumina ($\Phi = 10\text{ mm}$) foi utilizada como contra-corpo, deslizando sobre a superfície das amostras com amplitude de deslizamento de 5mm, numa frequência de 2 Hz e com carga normal de 1,5 N. O tempo de deslocamento foi de 1814 s e 7256 eventos de contato com cada ponto da pista de desgaste. Durante os testes de tribocorrosão, a variação de circuito aberto foi medida antes, durante e depois do deslizamento usando potenciostato do Gamry Instrumentos potenciostato/galvanostato Referência 600.

Após os deslizamentos, as amostras ficaram em repouso no eletrólito para permitir a estabilização do OCP. Duas amostras de cada grupo foram submetidas ao teste a fim de garantir sua reprodutibilidade. Os ensaios para as amostras TS, foram realizados no CMEMS-UMinho - Center MicroElectroMechanical Systems, Universidade do Minho, Campus de Azurém, Guimarães, Portugal.

4.1.3 Caracterizações

4.1.3.1 Estrutural

4.1.3.1.1: Difração de raios-x

A difração ocorre quando uma onda encontra uma série de obstáculos regularmente separados, com espaçamentos compatíveis, em magnitude, com o comprimento de onda, e que são capazes de dispersá-la. A difração ainda se apresenta como consequência de relações de fase específicas estabelecidas entre duas ou mais ondas dispersas pelos obstáculos. A ideia é que, em um sólido cristalino, um pequeno conjunto de átomos (conhecido como célula unitária) se repete em todo o material, por isso quando um feixe de raios-X penetra numa substância como essa, é difratado, em todas as direções pelos átomos da substância.

Contudo, em algumas direções, as ondas espalhadas sofrem interferência destrutiva, o que leva aos mínimos de intensidade; em outras direções, a interferência é construtiva e produz máximos de intensidade (CALLISTER, Jr e RETHWISCH, 2016). Os raios-X são uma forma de onda eletromagnética com altas energias e comprimentos de onda pequenos, da ordem do espaçamento atômicos nos sólidos (CULLITY, 1978). Quando os raios-X incidem em um material sólido, uma fração desses feixes é dispersa em todas as direções pelos elétrons que estão associados a cada átomo, ou íon, que se encontram na trajetória do feixe de modo que a diferença de fase entre os raios deve-se unicamente à diferença entre as distâncias percorridas. Portanto, para que os dois raios estejam em fase, basta que a diferença entre as distâncias percorridas seja igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda dos raios-X (CULLITY, 1978).

De acordo com a figura 9(a), constata-se três planos pertencentes a uma mesma família, com distância interplanar d , nos quais imaginamos que os raios-X incidem e refletem. Se os raios chegam em fase e, depois de refletidos, saem novamente em fase, podem ser observados os máximos de intensidades de uma figura de difração de raios-X por um cristal. Traçando perpendiculares como as indicadas na figura 9(b), foi possível descobrir que a diferença entre as distâncias percorridas é $2d\sin\theta$. Essa diferença é a mesma para qualquer par de planos vizinhos pertencentes à mesma família (CULLITY, 1978).

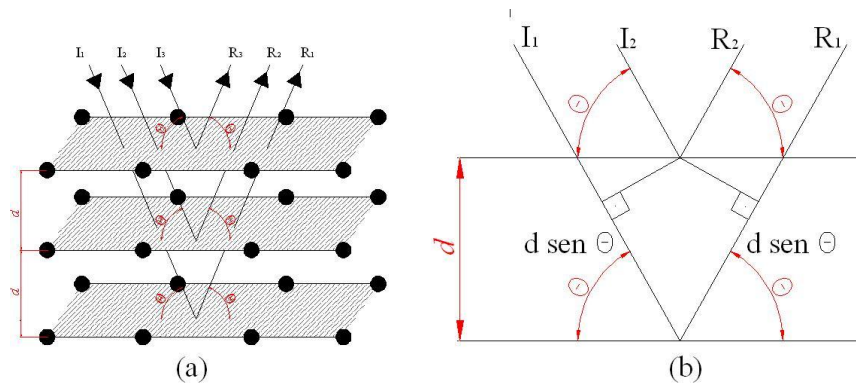


Figura 9: (a) Ilustração de três planos pertencentes a uma mesma família, com distância interplanar d ; (b) Determinação da distância percorrida por um raio-X.

Assim, temos como critério, para que a intensidade de difração seja máxima, a equação 01, denominada por Lei de Bragg (CULLITY, 1978), abaixo representada.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (05)$$

Onde: n é o número inteiro de ordem de um dos máximos de intensidade.

θ é o ângulo de incidência dos raios-X sobre o plano.

d é a distância entre os planos.

λ é o comprimento de onda dos raios-X.

É importante salientar que a Lei de Bragg é uma condição necessária, mas não suficiente para a difração em cristais reais (CALLISTER, Jr e RETHWISCH, 2016). Para ângulos de incidência específicos do raio-X em um cristal, haverá uma família de planos, nos quais se pode supor que os raios se refletem e aos quais se pode aplicar a Lei de Bragg para um determinado valor de θ . Quando a Lei de Bragg não é satisfeita, então ocorre uma interferência de natureza não construtiva, e será produzido um feixe de baixa intensidade.

A técnica de difração de raios-X consiste em expor a amostra, pulverizada ou policristalina, composta por inúmeras partículas, a uma radiação X, monocromática. O feixe monocromático, assim, é gerado e as intensidades dos feixes difratados são detectados por um

contador. Amostra, fonte de raios-X e contador ficam num mesmo plano. A medida em que o contador se move a uma velocidade constante, um registrador plota automaticamente a intensidade do feixe difratado, em função de 2θ , na qual 2θ é chamado de ângulo de difração. Os picos de alta intensidade ocorrem quando as condições de difração de Bragg são satisfeitas por um conjunto de planos cristalográficos.

A principal aplicação da técnica, a via de regra, é a determinação da estrutura cristalina dos sólidos. Informações como tamanho e geometria da célula unitária podem ser obtidas a partir das posições angulares dos picos de difração e o arranjo dos átomos no interior da célula unitária pode ser associado a intensidade dos picos (CALLISTER, Jr e RETHWISCH, 2016).

A técnica de difração de raios-X permite observar a estrutura dos filmes quando há micro cristais apresentados através dos picos de difração e estimar o tamanho médio dos cristalitos através da equação de Scherrer (CULLITY, 1978).

$$Lg = k \cdot \lambda \cdot (B \cos \theta)^{-1} \quad (06)$$

Onde:

k é uma constante de proporcionalidade, uma função da forma geométrica do cristalito. Para medida da largura do pico a meia altura, K varia entre 0,84 e 0,89 dependendo da geometria. Caso não se conheça a geometria do cristalito, admite-se esférico e vale 0,90. É importante ressaltar que se trata de uma constante empírica (CULLITY, 1978).

λ é o comprimento de onda dos raios-X.

B é a largura do pico medido na altura média, medido em radianos.

θ é o ângulo de reflexão de Bragg.

A técnica de difração de raios-X ainda permite uma análise quantitativa da fração de massa das fases anatase e rutilo pelo método SPURR; MYERS, 1957, em que a fração em massa da fase rutilo pode ser obtida em função do quociente dos picos de maior intensidade das fases anatase e rutilo.

Assim, temos:

$$\chi_R = [1 + 0,8x(I_A/I_R)]^{-1} \quad (07)$$

Onde, χ_R – fração em massa da fase rutilo; I_A – intensidade do pico de anatase e I_R – intensidade do pico de rutilo.

Vale a ressalva de que a quantificação de fases pelo método SPURR; MYERS, 1957 é aplicado a pó, quando os cristalitos estão aleatoriamente dispostos. Quando há efeitos de

textura de orientação, como ocorre no caso de filmes, é importante mencionar que esse tipo de análise vale apenas como uma avaliação qualitativa, uma estimativa, uma vez que não se aplica. O crescimento de filmes policristalinos raramente ocorre de forma isotrópica. Entretanto, podem existir situações em que haja direção cristalográfica preferencialmente orientada em relação ao referencial da amostra. Esta anisotropia, de orientação de cristalito é que chamamos de textura de orientação ou orientação preferencial. (BIRKHOLZ, 2006).

As amostras de TiO_2 sobre substrato de Ti – cp foram submetidas à análise estrutural por difração de raios-X. Foi utilizado um difratômetro X'Pert Pro MRD XL da marca Panalytical (LNNano - Laboratório Nacional de Nanotecnologia, no CNPEM), o potencial de aceleração usado foi 45 kV e corrente de 40 mA, usando a configuração de ângulo rasante ω - 2θ com incidência rasante fixa em $1,5^\circ$ e radiação $\text{Cu-K}\alpha = 1,544 \text{ \AA}$. As medidas foram realizadas com a configuração de 0,4 grau/minuto, no intervalo de 20° a 80° .

4.1.3.1.2: Espectroscopia Raman

As técnicas de espectroscopia baseiam-se nas interações da radiação eletromagnética com a matéria, desse modo, a espectroscopia Raman é uma técnica fotônica, capaz de fornecer informações estrutural e química do material sem a necessidade de preparação da amostra para análise. Emprega-se uma fonte monocromática de radiação (laser) geralmente no visível, na qual a radiação incidente interage com os elétrons mais externos das substâncias e nesse processo pode haver ou não transferência de energia.

O fenômeno físico envolvido está relacionado a um espalhamento de luz pela matéria (FARIA; AFONSO; EDWARDS, 2002). Quando a onda eletromagnética atinge a superfície do material, parte é refletida pela superfície e parte é transmitida para dentro do material. Dessa radiação, parte é absorvida na forma de calor e parte é retransmitida na forma de onda espalhada. A radiação espalhada possui energia levemente distinta da radiação incidente. Quando a energia da radiação espalhada é menor, o processo é denominado “espalhamento Stokes”, e quando maior, “espalhamento anti-Stokes”. Os processos desse espalhamento são de natureza inelástica. Os modos vibracionais do material são obtidos a partir das diferenças entre frequências do espectro de radiação incidente e espalhado. O espectro Raman apresenta, então, a diferença entre o número de onda da radiação incidente e espalhada, com unidade convencional, expressa em inverso do centímetro (cm^{-1}), e a intensidade espectral, em unidades arbitrárias (RODRIGUES; GALZERANI, 2012).

Em relação ao espectro Raman, este fornece uma medida direta de energias dos modos normais de oscilação de um meio, que dependem intrinsecamente das interações entre os átomos constituintes.

As amostras foram submetidas à análise estrutural por espectroscopia Raman, sendo utilizado um Espectrômetro Raman (Laboratório de Plasmas e Processos - LPP do Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA/São José dos Campos), modelo/marca: LabRAM Horiban Evolution, com um laser de estado sólido de Nd:YAG de 2 dobras de 532nm. O Software usado para a aquisição de dados foi o LabSpec6. A intensidade do laser incidente de 25% da intensidade total, com tempo de aquisição variando de 5 a 20 segundos, com 3 acumulações.

4.1.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Microscópio eletrônico de varredura (MEV) e o microscópio eletrônico de transmissão (MET) são amplamente utilizados na área de ciência e tecnologia de matérias. O que difere as duas técnicas tem uma relação direta com a interação do elétron com a matéria. No MEV, inúmeras interações ocorrem e o feixe é totalmente absorvido pela amostra, diferentemente do que ocorre no MET, onde interações são observadas e a maior parte do feixe atravessa a amostra (CALLISTER, 2016).

Por meio da microscopia eletrônica de transmissão (MET), é possível observar as características da microestrutura interna das amostras. As imagens apresentam contrastes que são obtidos pelas diferenças na dispersão ou difração do feixe, que são produzidos entre os vários elementos da microestrutura ou defeitos. A imagem é formada simultaneamente à passagem do feixe através da amostra. O feixe, assim, interage com a amostra suficientemente fina à medida que a atravessa, que é posicionada entre a fonte de elétrons e um anteparo. A imagem, a seu turno, é formada pelo impacto dos elétrons transmitidos e difratados. As interações do elétron com a matéria podem ser de natureza elástica ou inelástica. Quando elas ocorrem de modo elástico, o espalhamento ocorre com ângulos ditos intermediários (0,5-1) ou grandes (>1).

No que diz respeito aos ângulos intermediários, a relação de fase é preservada e chamada de coerente, e, a partir desse espalhamento, são formadas imagens de contrastes de materiais amorfos, imagens de fase de alta resolução e padrões de difração.

Quando os ângulos são maiores, são nomeados incoerentes, pois não preservam a relação de fase e o tipo de sinal não inclui contraste, fornecendo informações referentes a número atômico, densidade e espessura das amostras. Já quando os elétrons espalhados apresentam ângulos inferiores a 0,5 a interação é inelástica, há perda de energia e são geradas

irregularidades cromáticas nas imagens, mas podem fornecer informações sobre composição química, por exemplo (ZUIM, 2017).

A técnica é bastante eficiente na análise de defeitos e fases internas dos materiais e consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o feixe, encerrados em uma coluna evacuada. Microscópios modernos de transmissão possuem cinco ou seis lentes magnéticas, além de várias bobinas eletromagnéticas de deflexão e aberturas localizadas ao longo do caminho do feixe eletrônico. Os elétrons saem da amostra pela superfície inferior com uma distribuição de intensidade e direção controladas principalmente pelas leis de difração impostas pelo arranjo cristalino dos átomos na amostra. Em seguida, a lente objetiva opera, formando a primeira imagem desta distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados. As lentes restantes servem apenas para aumentar a imagem ou diagrama de difração (CALLISTER, 2016).

No modo STEM (Microscopia eletrônica de transmissão com varredura), a imagem projetada é o padrão de difração quando o feixe focalizado for parado sobre um cristal. Colocando uma amostra conhecida e realizando a indexação do padrão de difração, é possível relacionar a distância em nanômetros do spot (pontos específicos definidos pela convergência de feixes difratados específicos) indexado com o ângulo de espalhamento do spot, usando a lei de Bragg. As imagens produzidas por STEM, em que os spots de difração são apresentados representam um ponto do espaço recíproco que, por sua vez, corresponde a um plano (hkl) no espaço real. Um ponto (h,k,l) da rede recíproca é obtido traçando-se pela origem do espaço real uma perpendicular ao plano (hkl) e marcando-se sobre esta reta um segmento igual ao inverso do espaçamento d entre os planos (hkl) do espaço real.

A figura 10 exemplifica as principais imagens de padrão de difração que podem ser obtidas para materiais amorfos, policristalinos e monocristalinos.

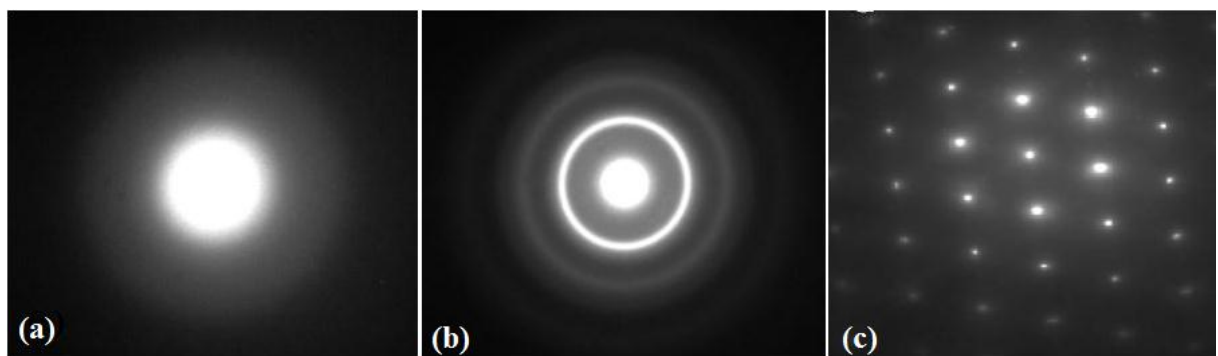


Figura 10: Ilustração das imagens de padrão de difração obtidas por MET modo STEM: (a) Material amorfo; (b) Material policristalino e (c) Material monocristalino.

Contextualizando, é possível notar que materiais monocristalinos (10c) e policristalinos (10b) difratam mantendo periodicidade do cristal, formando “spots” definidos pela convergência de feixes difratados específicos. Quando a estrutura se apresenta perfeitamente ordenada, observa-se uma organização dos “spots”, no caso de monocristais, como visto na figura 10c. Quando vários monocristais contribuem para essa formação do padrão, a sobreposição de vários padrões resulta em padrão de anéis, como visto na figura 10b, característicos de materiais policristalinos. No entanto, quando se verifica um material amorfo, devido à sua desorganização estrutural, o feixe incidente difrata de modo aleatório, produzindo anéis difusos, como mostrado na figura 10a (NAVARRO, 2013).

4.1.3.2.1 Preparo das amostras para análise na microscopia de transmissão

As amostras foram preparadas por FIB (*focused ion beam – feixe de íons focalizado*) técnica que remove materiais, com grande precisão, a partir da interação íon-matéria.

Esse processo se dá quando um feixe de íons incide sobre a amostra e inúmeros eventos ocorrem, desacelerando e espalhando íons, até que toda energia seja dissipada. Existem duas formas de interação: as elásticas, as quais ocorrem entre os íons e os núcleos dos átomos da amostra e as inelásticas, gerando sinais secundários, que, assim como na microscopia eletrônica de varredura (MEV), os elétrons secundários gerados pelo bombardeamento dos íons são utilizados para a formação de imagens da superfície da amostra. É sabido que íons mais leves tem cerca 2000 vezes a massa do elétron e os íons mais pesados podem ser 250 vezes mais massivos. No MEV, os elétrons de massa relativamente baixa interagem com uma amostra de forma não destrutiva e geram elétrons secundários que, quando coletados, fornecem resolução de imagem.

Íons de Ga^+ são muito maiores do que elétrons. Assim, a seção de choque confere maior taxa de perda de energia por distância percorrida na amostra, aumentando a taxa de sputtering, ou seja, ejeção de átomos da superfície da amostra. Controlando a energia e intensidade do feixe de íons, é possível uma usinagem muito precisa da amostra, que pode ocorrer desde a composição de materiais minúsculos até a remoção de material.

Algumas amostras do grupo PT foram preparadas no FIB e caracterizadas no MET (Laboratório Multiusuário de Nanociência e Nanotecnologia - LABNANO no Centro Brasileiro de Pesquisas Física - CBPF - Rio de Janeiro/RJ). Uma pequena parte do feixe que interage com a amostra gera sinais que formam imagens e padrões de difração. Finos cortes transversais foram feitos nos filmes (cerca de 500 nm) e realizados em um instrumento de feixe duplo equipado com feixe de íons focalizado (FIB) (TESCAN LYRA 3) operado com

fonte de íons gálio (Ga). Uma camada de platina (Pt) de 1 μm foi depositada localmente, in situ, usando um sistema de injeção de gás e 1 nA Ga^+ de corrente iônica acelerada a 30 keV. A gravação inicial foi realizada com 5 e 2 nA a 30 keV. A lamela foi então transferida para uma grade de microscopia eletrônica de transmissão de cobre (Cu) usando um nanomanipulador e deposição de Pt. O desbaste foi realizado em 3 etapas para obter uma lamela de ~ 100 nm: 1) 1 nA / 30 keV; 2) 0,1 nA / 10 keV; 3) 10 pA / 5 keV. Um passo final foi realizado com ~ 5 pA / 3 keV para reduzir a camada danificada produzida durante o processo de desbaste.

As seções transversais FIB foram investigadas por microscopia eletrônica de transmissão de varredura de campo escuro (STEM-DF) usando um JEOL 2100F operando a uma voltagem de aceleração de 200 kV. No modo STEM (STEM-EDS), os padrões de difração de elétrons da área selecionada foram obtidos para investigar a cristalinidade dos filmes.

4.1.3.3 Espessura dos filmes finos por transmitância óptica

Os filmes finos são películas delgadas com espessuras que variam da ordem de alguns nanômetros a algumas dezenas de micrômetros. São depositados sobre superfícies planas, que são denominados substratos, para que suas propriedades físicas sejam estudadas ou para a construção de dispositivos. Na análise óptica desses filmes, franjas de interferência estão ligadas às múltiplas reflexões que ocorrem nas interfaces dos filmes. Esses fenômenos estão relacionados ao comprimento de onda da luz incidente, espessura do filme, índice de refração e o coeficiente de absorção dos filmes.

A figura 11 mostra uma representação esquemática das reflexões múltiplas do sistema de interface dupla. Não há representação da refração, uma vez que o objetivo é ilustrar as múltiplas reflexões.

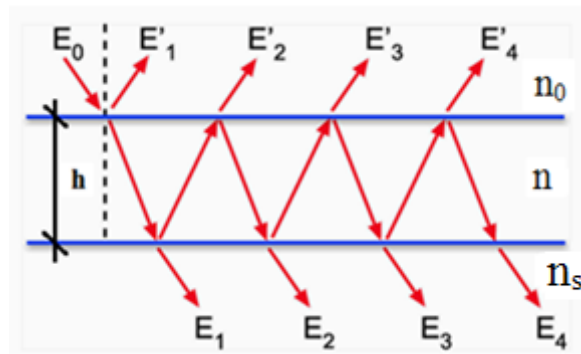


Figura11: Representação esquemática das reflexões múltiplas do sistema de interface dupla onde n_0 , n e n_s são os índices de refração do ar, do filme e do substrato, respectivamente e h é a espessura do filme. Não há representação da refração, uma vez que o objetivo é ilustrar as múltiplas reflexões.

Foram identificados filmes finos a partir de espectros de transmissão e/ou de reflexão medidos em uma larga faixa de frequência. É possível obter as partes real e imaginária do índice de refração em função do comprimento de onda e também a espessura do filme. Os espectros de transmissão apresentam uma região de absorção pequena e/ou desprezível, e outra em que a absorção cresce rapidamente com a frequência, exemplificada na figura 12. A primeira região que possui franjas de interferência é utilizada para determinar a parte real do índice de refração e a espessura do filme (CISNEROS, 2001).

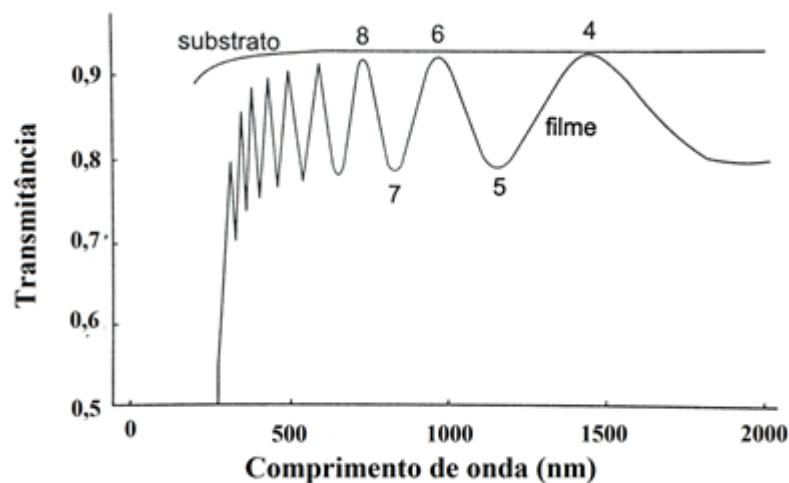


Figura 12: Espectro de transmissão de filme fino meramente ilustrativo. A região onde a transmitância cai abruptamente é denominada borda de absorção (entre 200 e 300nm), segunda região mencionada no texto.

Assim, o cálculo se baseia nas franjas de interferência observadas no espectro de transmitância na faixa de comprimentos de onda, onde o filme demonstra-se transparente e semitransparente (baixa absorção). Para que ocorram extremos de interferência e possam ser

observados máximos e mínimos nos espectros de Transmissão e Reflexão a condição seguinte deve ser satisfeita.

$$\frac{4\pi nh}{\lambda_m} = m\pi, \quad (08)$$

Expressa em função da espessura, do índice de refração do filme e do comprimento de onda da luz (h , n e λ) é possível determinar a ordem (m). Partindo da equação (04) aplicada a dois extremos consecutivos, podem ser encontradas três equações possíveis de serem utilizadas na determinação dos valores de m para cada extremo:

$$m \cong \frac{\lambda_{m+1}}{\lambda_m - \lambda_{m+1}}, \quad (09)$$

$$m \cong \frac{\lambda_{m-1} + \lambda_{m+1}}{\lambda_{m-1} - \lambda_{m+1}}, \quad (10)$$

$$m \cong \frac{\lambda_{m-1}}{\lambda_{m-1} - \lambda_m} \quad (11)$$

Ao serem considerados os extremos de interferência presentes na região transparente do espectro, sendo estes os de máximo e os de mínimo, os extremos com m par não apresentam dependência, pois, por se tratar dos extremos de máximo, a curva de Transmitância do filme tangencia a curva de Transmitância do substrato. Os extremos com m ímpar são os extremos de mínimo de interferência e dependem dos índices de refração do filme, do substrato e do ar. De acordo com a relação,

$$T_{\min} = \frac{4n_0 n^2 n_s}{(n_0^2 + n^2)(n^2 + n_s^2)}, \quad (12)$$

Conhecendo os valores de n , na região de baixa absorção, pode ser calculado o valor da espessura do filme partindo do valor para nh encontrado anteriormente a partir da equação (04) com boa precisão. O cálculo apresenta dependência do quão absorvente o material se apresenta na região considerada, uma vez que as equações utilizadas no cálculo supõem que o filme seja transparente. Ainda é necessário considerar as condições da amostra, tais como os fatores homogeneidade e rugosidade, pois quanto mais homogênea a amostra e com as faces planas e paralelas (sem rugosidade superficial), melhor a qualidade das franjas de interferência e melhor a qualidade do cálculo de h .

Assim, a espessura dos filmes foi avaliada a partir de transmitância óptica, sobre as amostras depositadas sobre sílica. As medidas foram realizadas no espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 1050 UV/Vis/NIR de feixe duplo e duplo monocromador. A faixa de medida foi de 2500 nm a 200 nm. A transmitância foi medida utilizando o detector padrão e a refletância utilizando a esfera integradora. Os dados foram trabalhados de acordo com o proposto por CISNEROS, 1998.

As análises, por transmitância óptica, foram realizadas junto ao laboratório de Filmes Finos semicondutores no campus da Universidade Estadual Paulista - Unesp - Bauru/SP.

4.1.3.4 Avaliação das pistas de desgaste

4.1.3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Diferentemente de um microscópio óptico convencional, o MEV se utiliza de um feixe de elétrons no lugar de fótons, o que permite uma melhor resolução de imagem.

Seu funcionamento consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. A imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV.

Em 1925, De Broglie apresentou o dualismo onda-partícula que, por sua vez, provou que o comprimento de onda de um elétron é função de sua energia. Esta pode ser comunicada a uma nova partícula carregada por meio de um campo elétrico acelerador. Assim, sob uma voltagem suficientemente grande, por exemplo, entre 10 e 50 kV, elétrons de comprimento de onda extremamente curto ($\lambda=0,005\text{\AA}$) e, portanto, de poder de resolução potencialmente alto como uma fonte de iluminação, podem ser produzidos (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Além disso, devido às suas cargas, os elétrons podem ser focalizados por campos eletrostáticos ou eletromagnéticos e, então, são capazes de formar imagens. Eles possuem, portanto, as características essenciais necessárias a um microscópio de alta resolução. O feixe quando interage com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletados por detectores adequados e convertidos em um sinal de vídeo. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra, sendo que os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados.

Os elétrons secundários resultam da interação do feixe eletrônico com o material da amostra. Estes elétrons resultantes são de baixa energia ($<50\text{eV}$) e geram imagens de alta resolução.

Já os elétrons retroespalhados possuem energia que varia entre 50 eV até o valor da energia do elétron primário. Os elétrons retroespalhados com energia próxima à dos elétrons primários são aqueles que sofreram espalhamento elástico e são estes que formam a maior parte do sinal. Por serem resultantes de uma simples colisão elástica, provêm de camadas mais superficiais da amostra. Assim, se nos basearmos somente neste tipo de elétrons, as informações de profundidade contidas na imagem serão poucas se comparadas com a profundidade de penetração do feixe (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

As pistas de desgastes foram analisadas a partir de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio EVO LS-15 da Zeiss, com detector de EDS INCA X-act da Oxford Instruments. A tensão utilizada foi de 15kV e distância de trabalho de 9,5nm.

4.1.3.4.2 Microscopia óptica Confocal

Técnicas de análise topográfica de superfície são bastante utilizadas no universo acadêmico com o objetivo de fornecer um perfil bidimensional ou tridimensional. A técnica de microscopia confocal é uma delas, posto que consiste na iluminação da amostra num estado saturado, onde a iluminação é feita acima do plano da amostra, e a mesma é focalizada pela objetiva sobre a amostra. A amostra é visualizada pela luz que nela reflete. Assim, o termo confocal é definido como o *mesmo foco*, ou seja, na técnica, o microscópio elimina a informação fora do foco através de uma abertura circular (pinhole), como um filtro, que permite a passagem apenas da luz proveniente do plano focal. A técnica possibilita aumentar o contraste da imagem e construção de imagens tridimensionais, com grandes definições (OLIVEIRA, 2012).

As pistas de desgastes foram analisadas a partir do microscópio confocal da marca Leica, modelo DCM 3D, com levantamento dos perfis longitudinais e transversais das pistas de deslizamento, que possibilitou estimar o volume de material retirado das mesmas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES PARA FILMES FINOS DE TiO_2

5.1 GRUPO DE AMOSTRAS PT

5.1.1 Análise estrutural

No grupo de amostras PT, 5 diferentes conjuntos de filmes finos foram crescidos, cujo objetivo era a obtenção de filmes finos de TiO_2 compostos por diferentes proporções das fases anatase e rutilo. O parâmetro de deposição escolhido para variação foi a pressão total (PT) de trabalho do sistema. Nas deposições de baixa pressão, um maior número de átomos de Ti são ejetados, e, para suprir essa demanda, houve a necessidade de aumento do fluxo de O_2 , além de serem ejetados em maior número, os átomos de Ti seguem por todas as direções dentro da câmara de deposição, não somente na direção do substrato. Esses átomos, por sua vez, se depositam também nas paredes da câmara de deposição e se tornam armadilhas químicas para moléculas de O_2 , o que diminui a demanda dessas moléculas para formação do TiO_2 sobre o substrato.

A figura 13 apresenta os dados de difração de raios-X para o grupo de amostras PT.

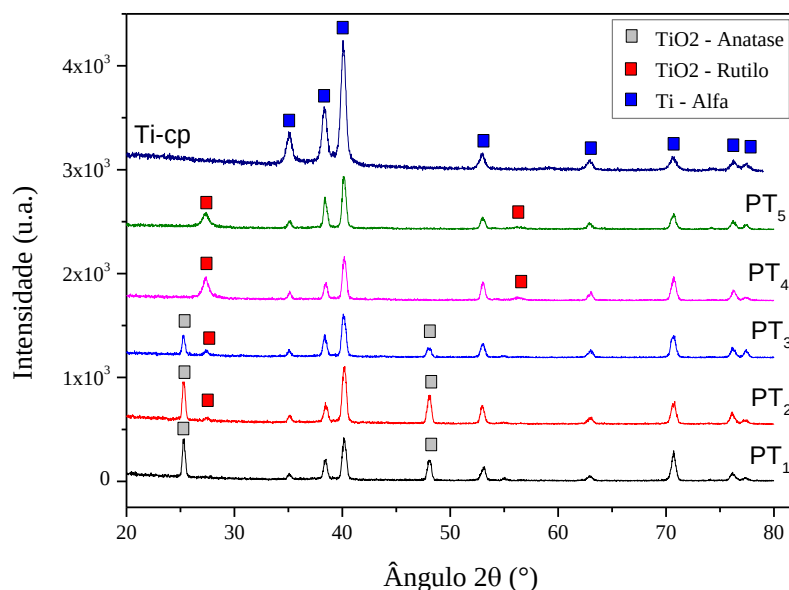


Figura 13: Difração de raios-X para filmes finos de TiO_2 do grupo de amostras PT. Medidas realizadas em ângulo rasante de $1,5^\circ$.

A identificação dos picos foi feita a partir das fichas: Anatase PDFWIN #782486; Rutilo PDFWIN #870920; Ti-Alfa ICSD #43416

A tabela 5 traz um trecho da tabela 3, que consta na seção anterior, focando apresentar para a discussão, os dados de fluxo de O_2 e pressão total do sistema. Constam também as estimativas da espessura desses filmes, bem como o desvio padrão, feitas a partir de dados de

transmitância óptica das amostras crescidas sobre substrato de sílica amorfa (a-SiO₂), utilizado nas deposições, de acordo com o proposto por CISNEROS, 1998.

Tabela 5: Parâmetros variáveis de deposição de filmes finos de TiO₂ sobre substrato de Ti - cp para o grupo de amostras PT (Fluxo de O₂ e Pressão Total do sistema) e estimativa de espessura para cada conjunto de amostras.

Grupo de amostras PT	Fluxo de O ₂ (sccm)	Pressão total (Torr)	Espessura estimada (nm)
PT ₁	1,00	3.10 ⁻²	~480 ±10
PT ₂	1,75	1.10 ⁻²	~480 ±5
PT ₃	2,50	8.10 ⁻³	~460 ±10
PT ₄	3,25	5.10 ⁻³	~400 ±5
PT ₅	4,00	3.10 ⁻³	~435 ±6

A partir da figura 13, constata-se picos de difração de raios-X característicos de ambas as fases de TiO₂, anatase e rutilo. Os grupos PT₁ e PT₅ apresentam apenas uma das fases, anatase e rutilo, respectivamente. Em contrapartida, nas demais amostras do grupo, as duas fases são observadas na composição dos filmes. Os picos característicos de Ti na fase alfa também se apresentam, e estão relacionados ao substrato de Ti-cp.

A partir dos dados de difração de raios-X, apresentados na figura 13, uma estimativa quantitativa da fração de massa das fases anatase e rutilo foram feitas a partir do método SPURR; MYERS, 1957 (equação 07). Os valores obtidos, em porcentagem, constam na tabela 6.

Tabela 6: Estimativa da porcentagem em massa das fases anatase (χ_A) e rutilo (χ_R) na composição dos filmes finos de TiO₂ para os grupos de amostras TS e PT.

Grupo de amostras PT	χ_A (%)	χ_R (%)
PT ₁	100	-
PT ₂	82	18
PT ₃	69	31
PT ₄	-	100
PT ₅	-	100

A estimativa do tamanho médio dos cristalitos a partir dos dados da figura 13 também foi realizada, para os conjuntos de amostras PT₁, PT₃ e PT₅ através da equação de Scherrer (equação 06). Os valores estimados são apresentados na tabela 7.

Tabela 7: Dados e estimativa do tamanho médio dos cristalitos para as amostras de filmes finos de TiO₂ do grupo PT.

Amostra	Anatase (θ)	B - Anatase	Lg - Anatase	Rutilo(θ)	B - Rutilo	Lg - Rutilo
PT ₁	12,67°	0,32°	25 nm	-	-	-
PT ₃	12,63°	0,36°	22 nm	13,67°	0,41°	20 nm
PT ₅	-	-	-	13,69°	0,68°	12 nm

Para o grupo de amostras PT, a temperatura inicial do substrato foi mantida em 200° C. Segundo MRÁZ, 2011, rutilo, anatase e uma mistura dessas fases são obtidos por RF magnetron *sputtering* quando o sistema opera em alta potência independente da temperatura do substrato. Para a deposição desse grupo de amostras a pressão total do sistema foi variada, e consequentemente do fluxo de O₂. A potência de trabalho foi de 240 W para todos os conjuntos de amostras, estabelecida a partir da densidade de potencia de 4,7 W/cm² (MRÁZ, 2011).

Os dados de difração de raios-X (figura 13) indicam uma tendência de formação da fase anatase em condições de alta pressão e de fase rutilo em condições de baixa pressão. Como foram obtidas diferentes proporções entre as fases com potência e temperatura de substrato constantes, consideramos que o fator determinante para a obtenção das diferentes composições entre as fases anatase e rutilo nos filmes foi a pressão total do sistema.

Segundo a teoria cinética dos gases, o produto $p.d$ (produto da pressão total do sistema e distância alvo-substrato) é proporcional ao número médio de colisões que as partículas ejetadas do alvo sofrem antes de chegarem ao substrato (MRÁZ; SCHNEIDER, 2011). Durante o trânsito das partículas ejetadas, por motivo dessas colisões, há dissipação de energia. Por isso, em alta pressão, as partículas tendem a chegar com menos energia no substrato, o que favorece (MRÁZ; SCHNEIDER, 2011) a formação da fase anatase. Com baixa pressão no sistema, o livre caminho médio das moléculas de TiO₂ é maior, há uma diminuição no número de colisões das partículas ao longo do percurso até o substrato e isso faz com que essas cheguem mais energéticas ao substrato e favoreça a formação da fase rutilo (MRÁZ; SCHNEIDER, 2011).

Nas deposições realizadas neste trabalho, isso pode ser observado, a partir dos dados de difração de raios-X. Verifica-se que o conjunto PT₁, crescido em maior pressão do grupo PT, apresenta predominância da fase anatase, enquanto o conjunto PT₅, crescido na pressão mais baixa do grupo, há predominância da fase rutilo. Pode-se observar ainda, de modo gradativo, a partir dos dados para obtenção dos conjuntos PT₂, PT₃ e PT₄ (tabela 5) e da estimativa da fração das fases em massa apresentada na tabela 6, que a presença da fase rutilo

aumenta gradativamente na composição dos filmes à medida que a pressão total do sistema vai diminuindo.

No que segue, vamos analisar também a presença das fases anatase e rutilo nos filmes também por espalhamento Raman. A figura 14 apresenta o espectro Raman para o grupo de amostras PT.

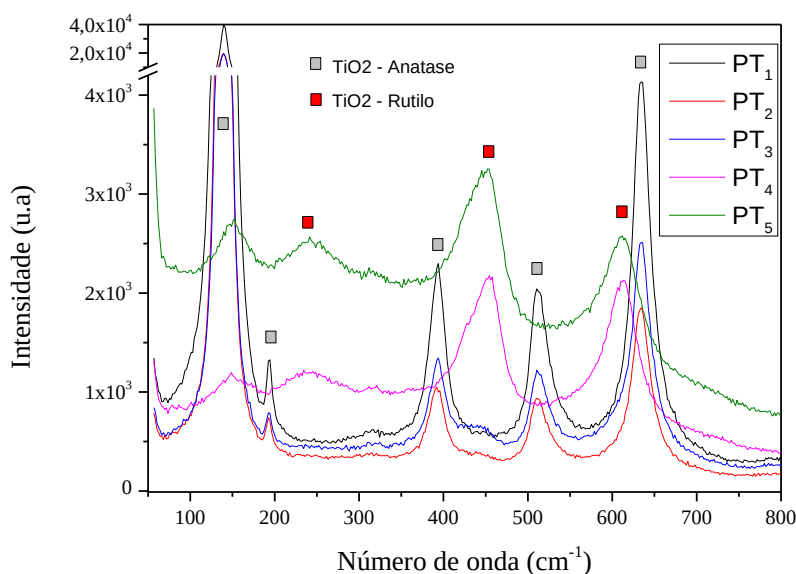


Figura 14: Espectro Raman para filmes finos de TiO_2 do grupo de amostras PT. A identificação dos picos foi feita a partir das fichas: Anatase RRUFF #R060277; Rutile RRUFF #R060745

No espectro Raman verifica-se que os picos característicos de ambas as fases do TiO_2 , anatase e rutilo estão em acordo com o observado nos dados de difração de raios-X, na figura 13, exceto no que diz respeito à amostra do conjunto PT_5 , onde os dados de difração de raios-X evidenciam apenas a presença da fase rutilo, no espectro Raman há um pico característico da fase anatase.

5.1.2 Análise de tribocorrosão: Comportamento eletroquímico

Dos cinco conjuntos de amostras do grupo PT, três deles foram estudados com relação ao comportamento quanto à tribocorrosão. A escolha dessas amostras se deu em função de uma maior variação da proporção de fases anatase e rutilo na composição dos filmes. As amostras avaliadas foram PT_1 ; PT_3 e PT_5 .

A figura 15 apresenta o comportamento eletroquímico dos testes de tribocorrosão realizados sobre as amostras dos grupos PT_1 ; PT_3 e PT_5 .

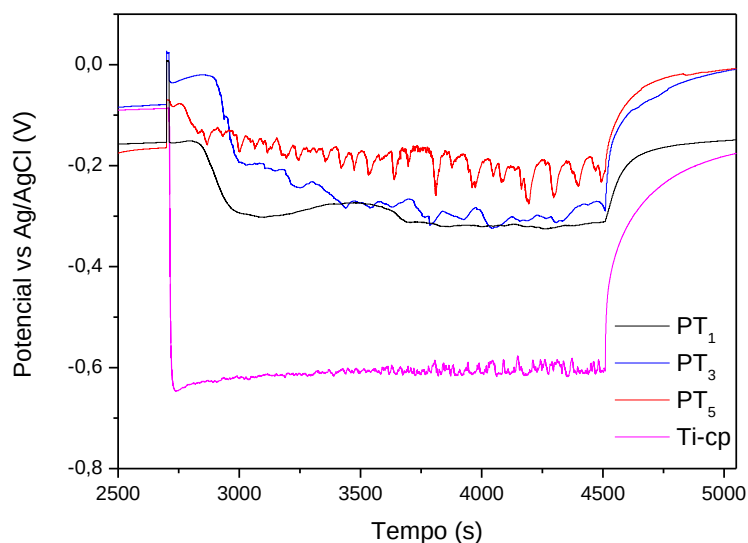


Figura 15: Tribocorrosão para as amostras de TiO_2 sobre substrato de Ti – cp do grupo PT: PT_1 (anatase ↑); PT_3 (mistura) e PT_5 (rutilo ↑) e Ti - cp, análise eletroquímica.

A partir dos dados apresentados na figura 15, é possível observar a eficiência da presença do filme, independente da fase predominante, no que diz respeito à resistência a tribocorrosão. Há uma queda no potencial eletroquímico para as amostras quando se inicia a fricção do contra corpo de alumina sobre os filmes (Figura 15), o que sugere uma destruição do filme existente. Essa queda de potencial apresenta-se mais acentuada nas amostras do grupo PT_1 com uma queda de aproximadamente 0,16 V, onde há predominância da fase anatase, e menos acentuada para o grupo PT_5 , queda de aproximadamente 0,10 V, onde há predominância da fase rutilo.

Porém, mesmo apresentando queda de potencial, as superfícies que sofreram modificação pela deposição do filme fino, apresentaram essa queda bem menos acentuada se comparada a superfície de Ti-cp sem a presença do filme cristalino, que apresentou uma queda de aproximadamente 0,55 V. O potencial eletroquímico quando há presença da fase rutilo (amostras dos grupos PT_3 e PT_5) em comparação com a superfície em que o filme apresenta predominância da fase anatase (amostras do grupo PT_1) é maior, evidenciando assim, maior resistência dessas superfícies no que diz respeito à corrosão. A presença da fase rutilo na estrutura dos óxidos tem indicado melhora no comportamento no que diz respeito à resistência ao desgaste (OLIVEIRA et al., 2015). Portanto, os dados apresentados na figura 15 corroboram com a resistência apresentada pela presença da fase rutilo, pode-se inicialmente associar esses resultados a diferença de densidade e dureza dessas fases. A fase rutilo é mais

densa ($4,25 \text{ g/cm}^3$) que a anatase ($3,90 \text{ g/cm}^3$) e também apresenta maior índice de dureza (6 – 7 na escala Mohs) que a fase anatase (5 – 6 na escala Mohs).

A figura 16 ilustra a análise do coeficiente de atrito durante o processo de desgaste. O período de análise de tribocorrosão – apresentado no gráfico – é referente ao período de 2700 s a 4500 s da figura 15, uma vez que aquela ainda apresenta estabilização do potencial antes e depois do ensaio de desgaste.

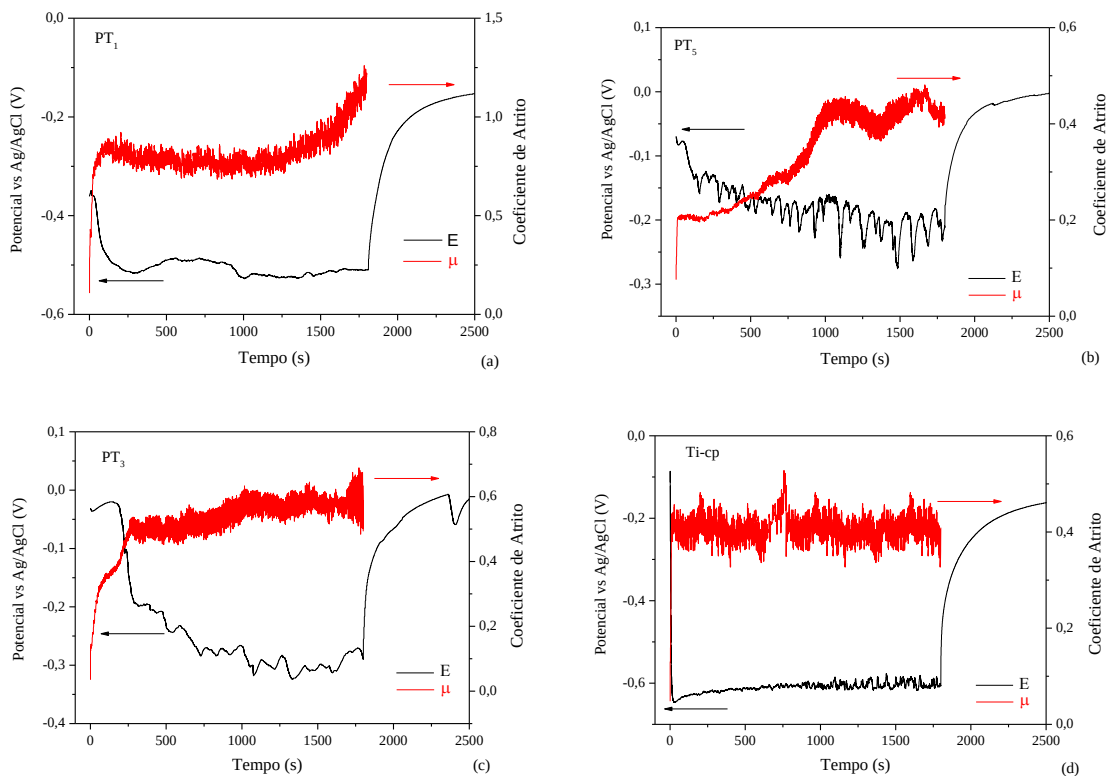


Figura 16: Coeficiente de atrito durante o ensaio de tribocorrosão para as amostras de TiO_2 sobre substrato de Ti – cp do grupo PT: PT₁ (anatase ↑); PT₃ (mistura) e PT₅ (rutile ↑) e Ti-cp (d).

Um aumento abrupto no coeficiente de atrito é indicativo da ruptura do filme. É possível observar que, nos primeiros segundos do teste, há um aumento no coeficiente de atrito (figura 16), devido à não uniformização e necessidade de ajuste das superfícies em contato. E então é observado que um valor médio é atingido. Contudo, pode-se notar flutuações no valor do coeficiente de atrito, fato que ocorre devido à remoção e novamente a introdução de partículas na região de desgaste (MANHABOSCO et al., 2011).

As amostras com anatase (conjunto PT₁) foram as que apresentaram um maior aumento no coeficiente, por volta de 0,80. O aumento do coeficiente de atrito, que apresenta uma maior irregularidade na superfície, está relacionado à quantidade de partículas que são novamente introduzidas na pista, o que também sugere que isso ocorre por uma maior

quantidade de partículas que é removida. Enquanto as amostras de rutilo (grupo PT₅) ficaram por volta de 0,30, a mistura (grupo PT₃) ficou em média 0,45. Os coeficientes relativamente mais baixos que os das amostras de anatase (PT₁) sugerem que uma menor quantidade de partículas é removida, as pistas se mantiveram mais uniformes, e isso pode ser associado também à estimativa do volume das pistas de desgaste.

É importante ressaltar que o coeficiente de atrito apresenta uma relação direta com rugosidade da superfície, como já mencionado, e com a carga normal aplicada. Nos ensaios, a carga normal é constante e igual para todas as amostras e o que, de fato, apresenta-se como fator variante e que diferencia as amostras nesse sentido é a rugosidade da superfície. Para fins biomédicos, análise do coeficiente de atrito apresenta relação direta. A natureza das superfícies interfaciais é fator considerável no processo de crescimento ósseo ao redor do implante, uma vez que o aumento da rugosidade da superfície facilita a coesão óssea, por meio de um bloqueio mecânico melhorado na interface (MARQUES et al., 2016; SUL et al., 2009). As pistas de desgaste foram avaliadas a partir de microscopia óptica (CONFOCAL) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A figura 17 apresenta a análise topográfica das pistas de desgaste a partir de microscopia óptica – Confocal.

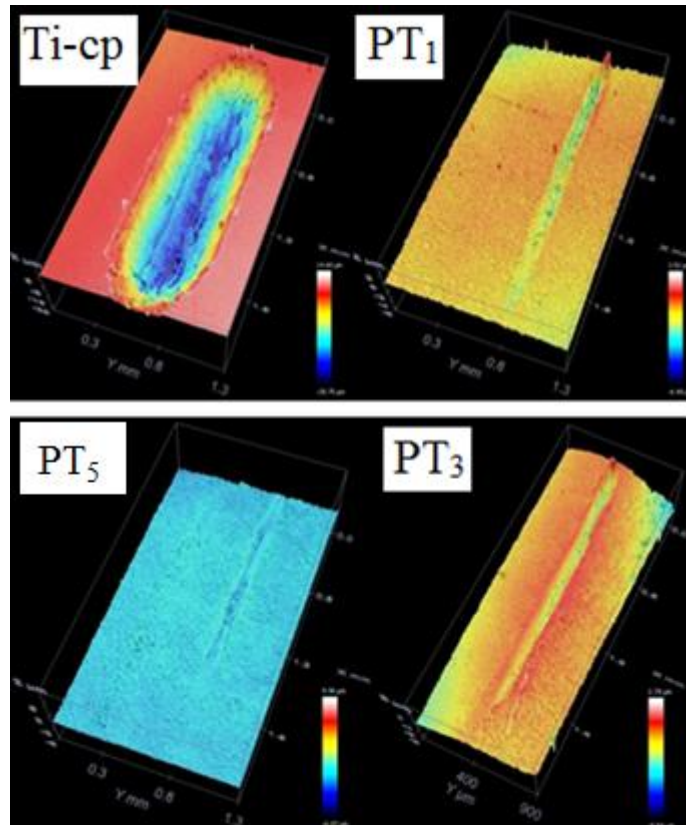


Figura 17: Imagens confocal com ampliação de 10x das pistas de deslizamento dos ensaios de tribocorrosão para as amostras de TiO₂ sobre substrato de Ti – cp PT₁ (anatase ↑); PT₃ (mistura) e PT₅ (rutilo ↑) e Ti-cp.

A análise das pistas, a partir da figura 17, deixa evidente que, na superfície em que o filme é constituído somente pelo TiO_2 na fase rutilo, o desgaste quase não é aparente, indicando que a superfície apresenta maior resistência à tribocorrosão, os dados, portanto, encontram-se em consonância ao observado pelos dados eletroquímicos (figura 15). Os dados da microscopia confocal permitiram a obtenção dos perfis longitudinais e transversais das pistas de desgaste, e esses são apresentados nas figuras 19 e 20. A figura 18 mostra com os cortes dos perfis transversais e longitudinais foram realizados para obtenção dos dados apresentados nas figuras 19 e 20.

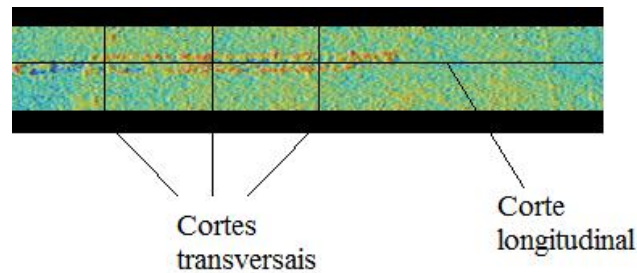


Figura 18: Representação dos cortes transversais e longitudinal para obtenção de perfis das pistas de desgaste para as amostras de TiO_2 sobre substrato de Ti – cp. Cortes na amostra PT_3 (mistura)

A partir dos cortes apresentados acima, os dados de profundidade foram obtidos. No caso dos cortes transversais, uma média foi realizada. E os mesmos são apresentados nas figuras 19 e 20. A partir desses dados, foi possível fazer uma estimativa do volume de material removido no desgaste.

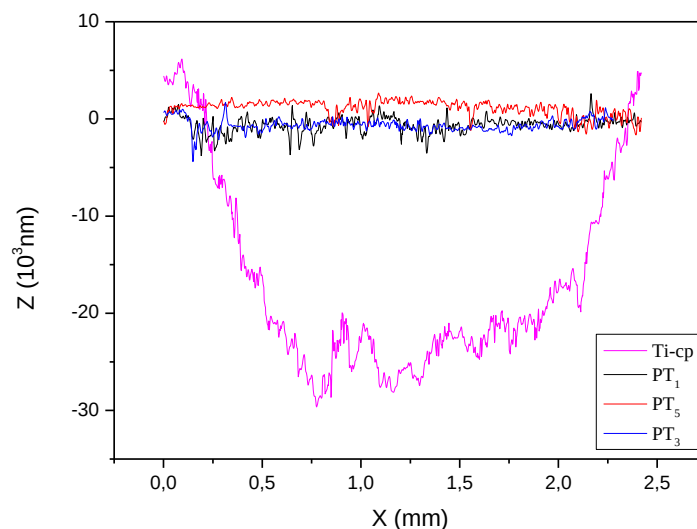


Figura 19: Perfis longitudinais das pistas de desgaste para as amostras de TiO_2 sobre substrato de Ti – cp PT_1 (anatase ↑); PT_3 (mistura) e PT_5 (rutilo ↑) e Ti-cp

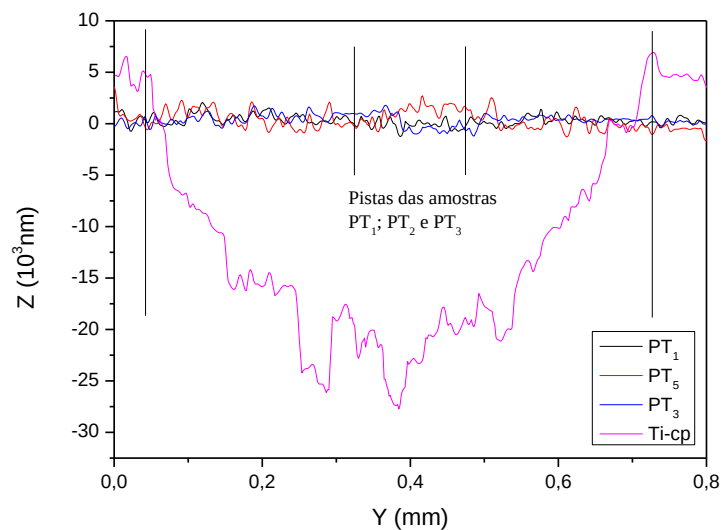


Figura 20: Perfis transversais das pistas de desgaste para as amostras de TiO₂ sobre substrato de Ti – cp: PT₁ (anatase ↑); PT₃ (mistura) e PT₅ (rutilo ↑) e Ti-cp

Os perfis nos permitiram estimar o volume das pistas a partir de medidas de comprimento, largura e profundidade, a região de desgaste foi aproximada para um paralelepípedo. Os volumes estimados foram $4,0 \times 10^{-11} \text{ m}^3$ para a amostra de Ti-cp sem recobrimento; $1,0 \times 10^{-13} \text{ m}^3$, $3,0 \times 10^{-14} \text{ m}^3$ e $4,0 \times 10^{-14} \text{ m}^3$, para as amostras PT₁, PT₃ e PT₅, respectivamente. O que convergem com os dados eletroquímicos para os testes de tribocorrosão. A figura 21 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com ampliação de 60x e também estão em bom acordo com o observado na figura 15.

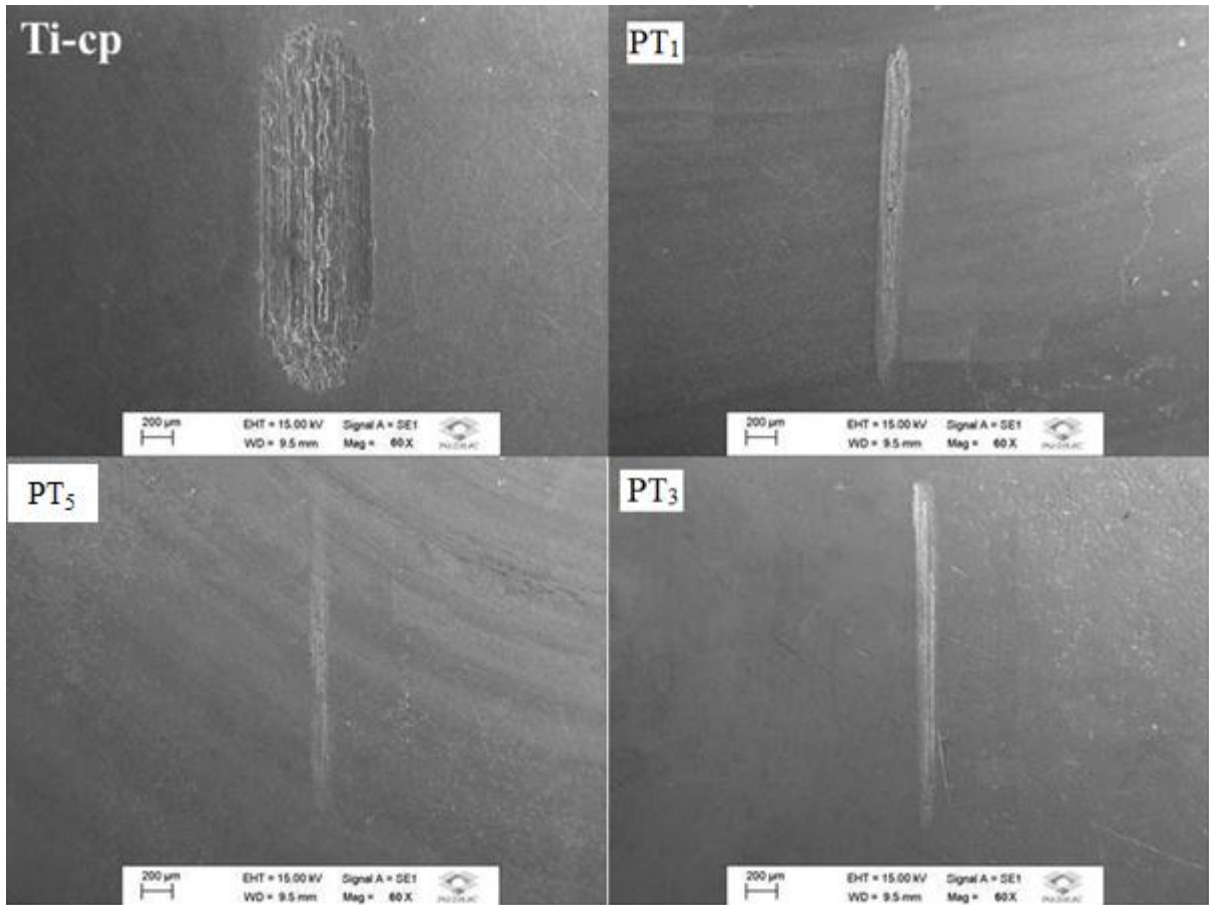


Figura 21: Imagens de MEV com ampliação de 60x das pistas de deslizamento dos ensaios de tribocorrosão para Ti-cp, e amostras de TiO_2 sobre substrato de Ti – cp, PT₁ (anatase ↑); PT₃ (mistura) e PT₅ (rutilo ↑)

As propriedades do TiO_2 apresentam dependência significativa da microestrutura e da fase cristalográfica (BRANDT et al., 2018; RAFIEIAN et al., 2015), por esse motivo uma análise do crescimento dos filmes foi realizada a partir de imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET).

5.1.3 Detalhamento do crescimento dos filmes finos

As amostras PT₁ (anatase ↑), PT₃ (mistura) e PT₅ (rutilo ↑), foram preparadas por FIB e caracterizadas por MET: imagens da estrutura dos filmes e figuras de padrão de difração foram obtidas.

A figura 22 evidencia o crescimento de cristalitos em formato cônico, alongados e bem definidos para amostras do grupo PT₁ e PT₃, amostra com predominância da fase anatase, e menos definidos e menores, para as amostras do grupo PT₅, onde há predominância da fase rutilo.

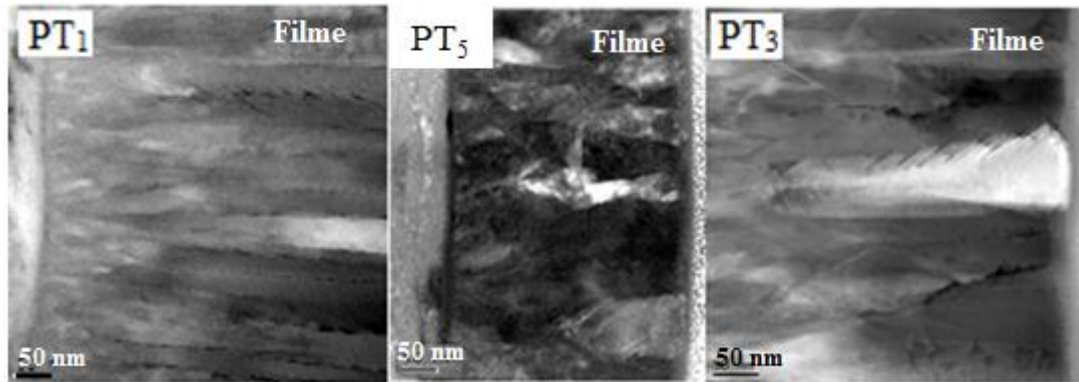


Figura 22: Imagem de Microscopia Eletrônica de transmissão para amostra de TiO_2 sobre substrato de Ti – cp. Amostra do grupo PT_1 (anatase ↑), PT_3 (mistura) e PT_5 (rutilo ↑): detalhamento do crescimento dos filmes finos.

As imagens de microscopia mostram o crescimento cônico e bem definido, dos cristallitos nas amostras PT_1 e PT_3 . Estes estão em bom acordo com o trabalho apresentado por THORNTON et al., 1974, que mostra a relação entre a temperatura do substrato (T_s) e a temperatura de fusão (T_{melt}) do material que constitui o filme. Os autores apresentam que a relação (T_s/T_{melt}) são determinantes no crescimento. Para $T_s/T_{\text{melt}} < 0,25$, observa-se o crescimento de cristais cônicos, há pouca mobilidade atômica, núcleos iniciais se formaram e os contornos de grão ficam vazios, o filme é constituído por cristallitos com pouca força lateral e consequentemente menos densos.

Com o aumento nessa relação, há maior autodifusão, de modo que os grãos cresceram mais densos e fibrosos, consequentemente há aumento na força lateral entre os mesmos. A temperatura dos substratos antes do início da deposição de 200°C com a análise em K, a temperatura foi de 473K e tendo como base a temperatura de fusão do TiO_2 por volta de 2095K, valor de fusão da fase anatase, (PASCOALI, 2007), a relação T_s/T_{melt} , é de 0,22, previsto um crescimento em formato cônico, e confirmam o que observamos nas figura 22. Para as amostras do grupo PT_5 os grãos são menos definidos que os dois outros conjuntos, mas também com formato cônico.

De modo mais detalhado, a figura 23 apresenta as imagens de MET para a amostra PT_1 .

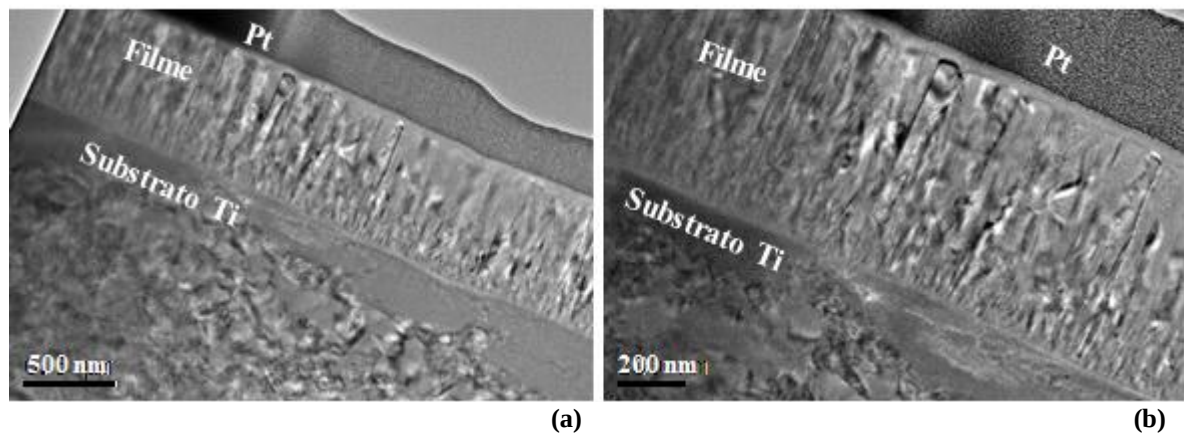


Figura 23: Imagem de Microscopia Eletrônica de transmissão para amostra de TiO_2 sobre substrato de Ti – cp: PT_1 (anatase $\uparrow$) - (a) Escala de 500nm; (b) Escala de 200nm

A partir das figuras 23 (a) e (b), é possível observar a morfologia dos filmes e estimar sua espessura, a partir das imagens de MET a espessura estimada é de aproximadamente 500 nm e está em conformidade com os dados estimados por transmitância óptica apresentados na tabela 7.

À vista da figura 24, observa-se, de forma mais evidente, a estrutura de crescimento do filme passivo de TiO_2 da amostra PT_1 . Além de possibilitar a observação de uma região onde há formação de filme passivo amorfo de TiO_2 .

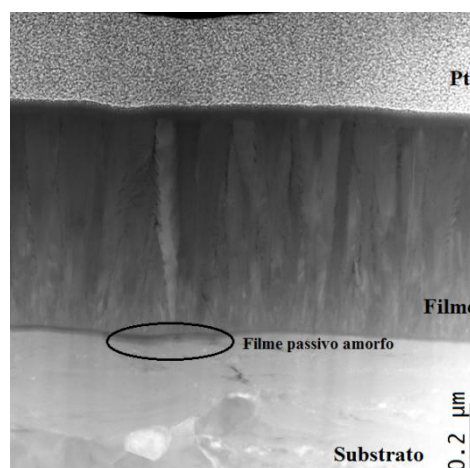


Figura 24: Imagem de Microscopia Eletrônica de transmissão para amostra de TiO_2 sobre substrato de Ti – cp: PT_1 (anatase $\uparrow$) com detalhamento do padrão de crescimento.

Com base na imagem apresentada na figura 24, é possível notar a morfologia do filme, o substrato de Ti-cp, uma camada de 10 a 15 nm de filme de TiO_2 amorfo, o crescimento do filme cristalino e a camada de Platina, utilizada na preparação da amostra.

A figura 25 apresenta as imagens de MET para a amostra PT_5 .

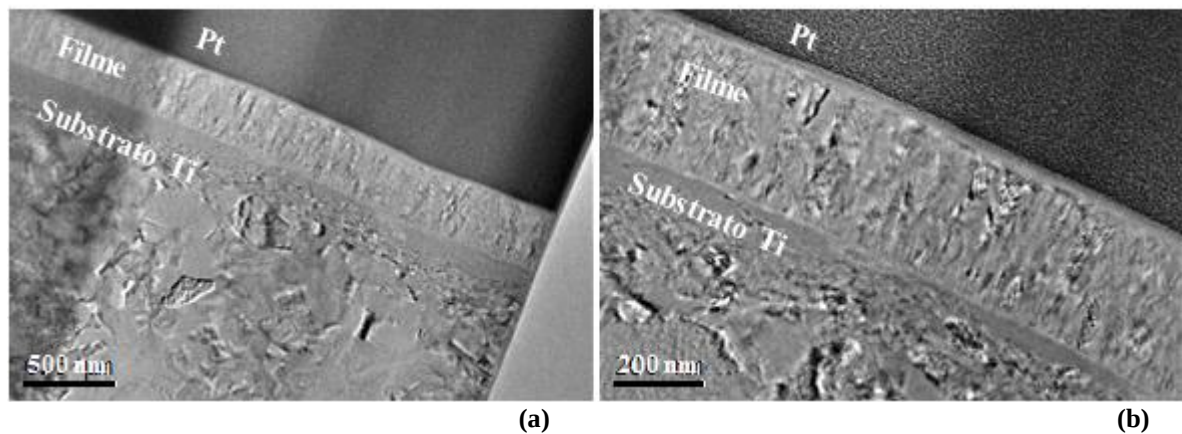


Figura 25: Imagem de Microscopia Eletrônica de transmissão para amostra de TiO_2 sobre substrato de Ti – cp PT_5 (rutilo ↑) - (a) Escala de 500nm; (b) Escala de 200nm

A figura 26, apresenta, em maior detalhamento, as imagens de MET para a amostra PT_5 .

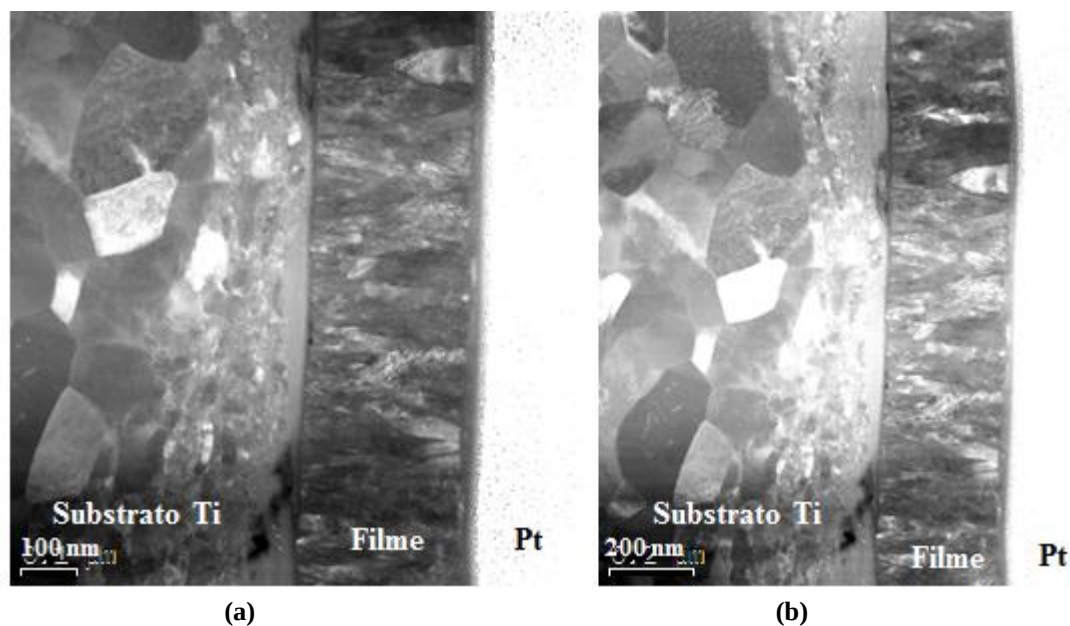


Figura 26: Imagem de Microscopia Eletrônica de transmissão para amostra de TiO_2 sobre substrato de Ti – cp PT_5 (rutilo ↑) - (a) Escala de 100nm; (b) Escala de 200nm

A partir das figuras 25 (a) e (b) e 26 (a) e (b), verificam-se a morfologia dos filmes e é possível estimar sua espessura, que é de aproximadamente 380 nm e estão em bom acordo a estimativa feita a partir dos dados de transmitância óptica apresentados na tabela 7.

A figura 27 apresenta as imagens de MET para a amostra PT_3 .

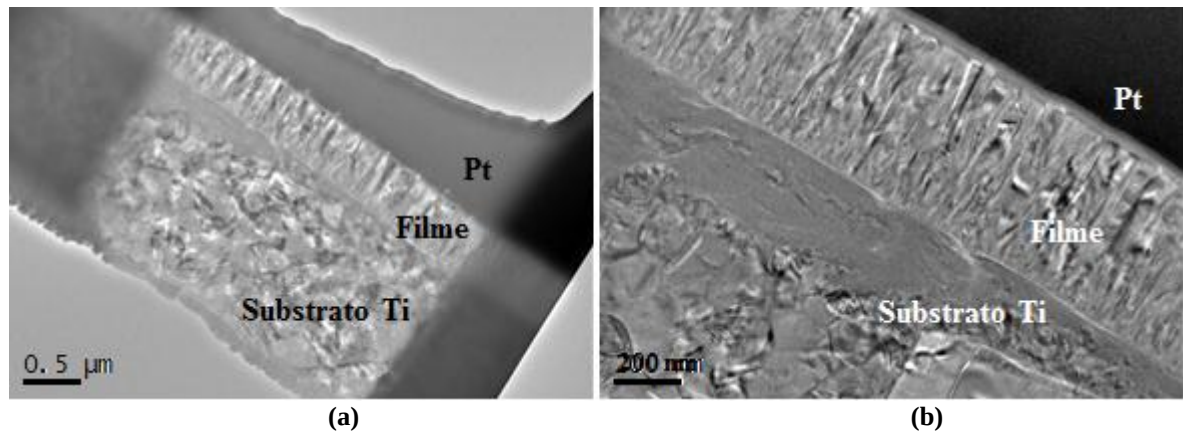


Figura 27: Imagem de Microscopia Eletrônica de transmissão para amostra de TiO_2 sobre substrato de Ti – cp PT_3 (mistura) - (a) Escala de 500nm; (b) Escala de 200nm

A partir das figuras 27 (a) e (b), verificam-se a morfologia dos filmes e é possível estimar sua espessura, que é de aproximadamente 470 nm estão em bom acordo à estimativa feita a partir dos dados de transmitância óptica apresentados na tabela 7.

A figura 28 apresenta, de forma mais evidente, a estrutura de crescimento do filme de TiO_2 da amostra PT_3 .

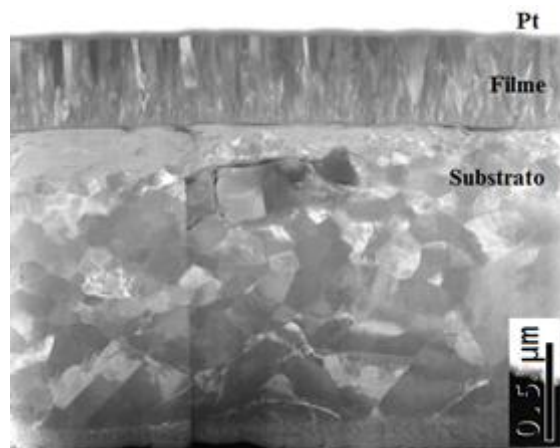


Figura 28: Imagem de Microscopia Eletrônica de transmissão para amostra de TiO_2 sobre substrato de Ti – cp PT_3 (mistura) com detalhamento do padrão de crescimento.

A interface substrato/filme para as amostras do grupo PT_3 também pode ser melhor observada a partir da imagem apresentada na figura 29.

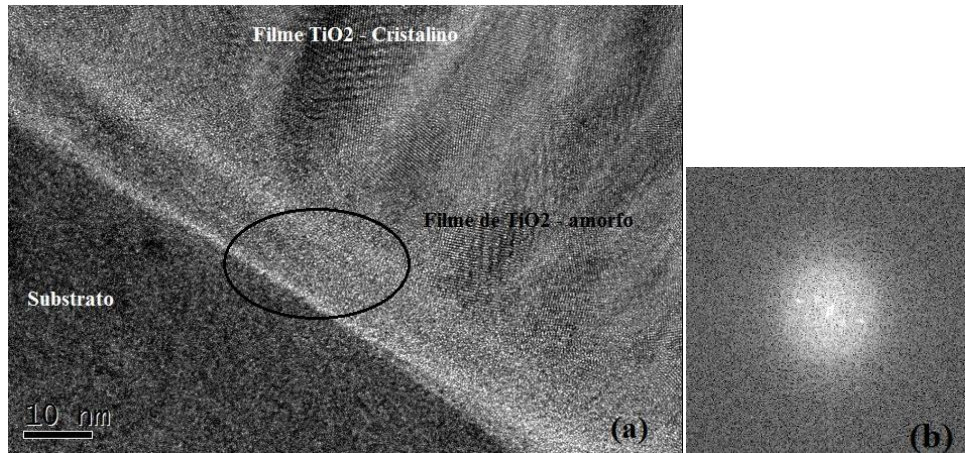


Figura 29: Imagem de Microscopia Eletrônica de transmissão para amostra de TiO_2 sobre substrato de Ti – cp PT_3 (mistura) com detalhamento da interface substrato/filme (a) e do padrão de difração (b) para região destacada.

Consoante apresentado na figura 29, é possível atestar, para a amostra PT_3 , a formação de uma camada de filme amorfo na interface substrato/filme – figura 29 (a); uma imagem de padrão de difração foi extraída dessa região – figura 29 (b) e ambas estão de acordo com o padrão esperado para regiões amorfas. Assim, como exposto na figura 23, para a amostra do grupo PT_1 , as figuras 26 e 27 possibilitam a observação do crescimento do filme cristalino. O crescimento dos filmes do grupo PT_3 também pode ser melhor observada a partir da imagem apresentada na figura 30.

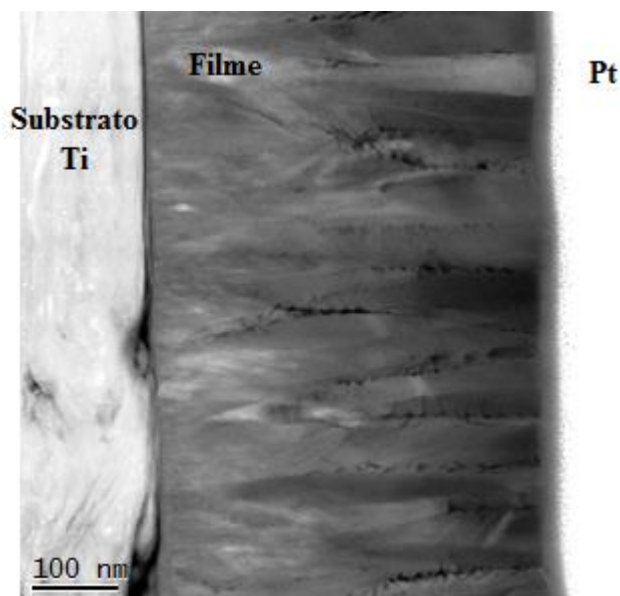


Figura 30: Imagem de Microscopia Eletrônica de transmissão para amostra de TiO_2 sobre substrato de Ti – cp PT_3 (mistura) com detalhamento do crescimento dos filmes.

Os dados de DRX e Raman mostraram que há uma mistura de fases nas amostras do grupo PT_3 . Há também uma evidencia no espectro Raman que há presença de fase anatase no

grupo PT₅. Essas amostras foram, então, avaliadas em função de difração de elétrons para melhor detalhamento da região de concentração dessas fases. Imagens de padrão de difração foram feitas na região da interface substrato/filme e na superfície dos filmes.

Já os gráficos (figura 31 e figura 32) apresentam uma relação que corresponde a um padrão de difração onde a intensidade radial (do centro para as extremidades) foi integrada. Nesse sentido, o eixo Y corresponde a intensidade e o X corresponde ao inverso das distâncias interplanares (nm^{-1}) e podemos identificar concentração das fases em cada uma das regiões.

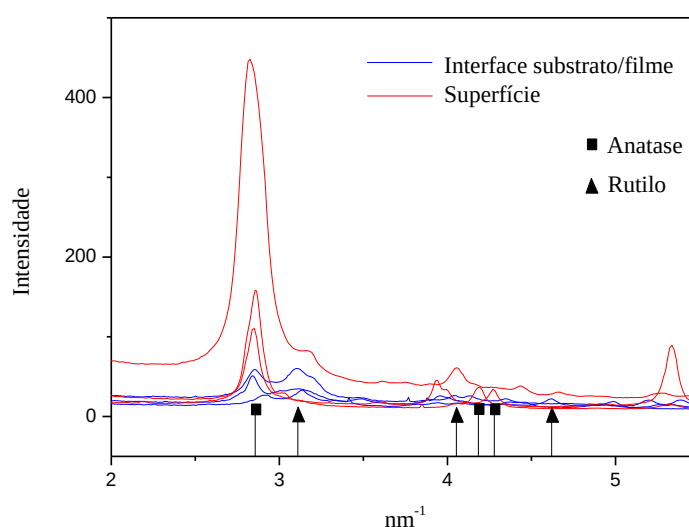


Figura 31: Padrão de difração integrado a partir de imagens de Microscopia Eletrônica de transmissão para amostra de TiO₂ sobre substrato de Ti – cp. Amostra do grupo PT₃ (mistura).

A estimativa feita, a partir dos dados de difração de raios-X, indica que há uma maior presença da fase anatase que a rutilo na composição do filme fino do grupo PT₃, já que a partir das análises do padrão de difração, pode-se notar que a fase rutilo se concentra mais próxima a região da interface substrato/filme fino. Além disso, os cristalitos de anatase se destacam tanto na interface quanto na superfície. Quando associamos esses resultados às imagens apresentadas na figura 22, e comparamos as amostras do grupo PT₁ (onde só a fase anatase foi encontrada), com as amostras do grupo PT₃ (onde há uma mistura dessas fases), podemos constatar que os cristalitos, em ambos os casos, são bem definidos e alongados.

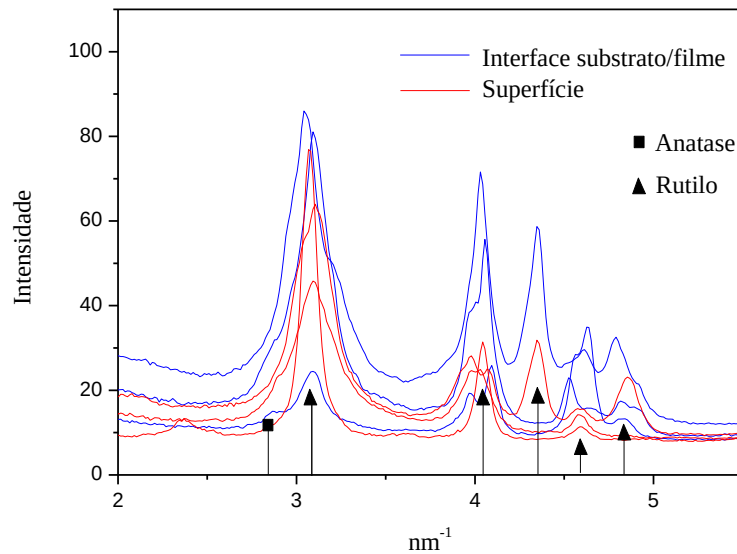


Figura 32: Padrão de difração integrado a partir de imagens de Microscopia Eletrônica de transmissão para amostra de TiO_2 sobre substrato de Ti – cp. Amostra do grupo PT₅.

Fica evidente a predominância da fase rutilo ao longo de toda extensão do filme fino do grupo PT₅, no entanto há evidência da anatase próxima a região da interface, de maneira discreta. A partir de uma análise mais pontual, utilizando imagens de alta resolução, é possível certificar a presença dessa fase anatase na interface, em regiões bem pontuais. A figura 33 apresenta a análise em alta resolução de uma região da interface.

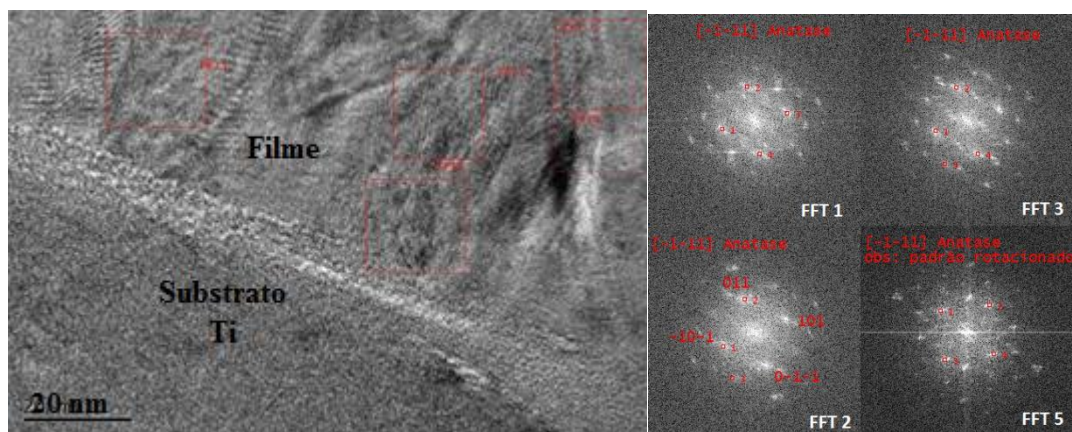


Figura 33: Imagem em Alta resolução por microscopia eletrônica de transmissão para amostra de TiO_2 sobre substrato de Ti – cp. Amostra do grupo PT₅. Análises da rede cristalina através das FFTs

A figura 33 mostra a interface substrato/filme, onde análises da rede cristalina foram realizadas através das FFTs e mostraram a presença da fase anatase com uma orientação preferencial $[-1-11]$ (em relação ao plano da imagem). O mesmo eixo de zona foi identificado nas FFTs 1, 2, 3 e 5.

Ao se comparar os 3 grupos, pautados pela figura 22, os cristalitos do grupo PT₅, onde há predominância da fase rutilo, são menores e menos definidos que os demais grupos em que há predominância da fase anatase. Geralmente a primeira a fase a se formar é anatase, e isso ocorre devido à sua rápida recristalização em comparação à rutilo. Isso se dá, pois, a fase anatase apresenta energia livre de superfície inferior (RAFIEIAN et al., 2015).

Pode-se notar, no conjunto de imagens da figura 22, um filme mais compacto no grupo PT₅. Desse modo, e analisando os dados de tribocorrosão, filmes constituídos por cristalitos menores, conseqüentemente menos definidos e mais compactados apresentam maior resistência aos efeitos da tribocorrosão. Além de associarmos as características das fases, como dureza e estabilidade, a morfologia dos filmes também é fator considerável no que diz respeito à resistência a tribocorrosão.

O estudo acima, nos permitiu explorar o crescimento de filmes finos de TiO₂ sobre superfície metálica por RF *Sputtering*. Esse fator diferencia o trabalho, pois pouco se encontra na literatura sobre deposição de filmes finos, por *Sputtering*, sobre superfícies metálicas, especificamente sobre titânio (MAJEED et al., 2015; PANTAROTO et al., 2018).

O estudo norteador, quanto ao estudo dos parâmetros de deposição para obtenção das diferentes fases do TiO₂, apresenta o crescimento dos filmes sobre substratos de vidro e silício (MRÁZ; SCHNEIDER, 2011), o que faz com que a deposição sobre o substrato metálico de Ti-cp seja inovador. O presente trabalho possibilitou estudar a obtenção das fases dos filmes finos, anatase, rutilo e uma mistura destes, em temperaturas mais baixas sobre substrato metálico.

Dentre os diversos parâmetros que poderiam ser explorados, optamos por variar a pressão do sistema, e pudemos notar que, quando favorecemos a chegada de partículas mais energéticas à superfície do substrato, favorecemos o crescimento da fase rutilo, filmes mais compactos e densos. Mesmo nos filmes em que obtivemos uma predominância da fase rutilo, a investigação mais detalhada, nos permitiram observar a presença discreta da anatase na sua composição, uma vez que essa é geralmente a primeira fase a ser formada devido à sua rápida recristalização, como já mencionado anteriormente.

Pudemos observar, ainda, que as questões relacionadas à tribocorrosão vão além do que a literatura traz, como o trabalho apresentado por OLIVEIRA et al., 2015, que atribui a características de maior resistência ao desgaste apresentada pela fase rutilo estar diretamente ligada à dureza apresentada por essa fase, da mesma forma trabalhos como o de DE VITERI et al., 2016; MARQUES et al., 2016 e LAURINDO et al., 2018, que além da dureza, atribuem

a característica de maior resistência a tribocorrosão também a estabilidade apresentada pela fase rutilo.

A análise dos resultados nos leva a concluir que densidade, dureza e estabilidade dessas fases não são os únicos fatores relevantes. Ainda que a morfologia e tamanho dos cristalitos podem apresentar uma relação direta com as propriedades apresentadas pelas fases na resistência a tribocorrosão. Os cristais de anatase são mais alongados e menos compactados que os de rutilo, como pode-se observar no conjunto de imagens da figura 22. É possível observar na região da interface substrato/filme os grãos mais distantes uns dos outros, sugerindo que os contornos de grãos estão “vazios”, o que pode resultar em filmes mais porosos, com pouca força lateral de contato entre os cristalitos.

Já em relação ao crescimento cônico e alongado apresentados pelos cristais de anatase, ao longo do crescimento do filme, na região próxima à superfície, percebemos os contornos de grãos mais bem definidos. Sugerimos que, quando um cristal de anatase é danificado a partir de efeitos de desgaste (tribocorrosão), na superfície, os contornos de grãos vazios (próximos à interface) favorecem a ação do fluido junto ao metal, desencadeando os efeitos de corrosão.

Deve-se considerar ainda que os cristais próximos ao substrato, possuem menos interações entre si, e associado ao menor nível de dureza da fase anatase, são mais fáceis de serem danificados, facilitando os contatos contra-corpo/metal e fluido metal, aumentando consequentemente os efeitos associados de desgaste (figuras 17 e 21) e corrosão (figura 15) tribocorrosão. Diferentemente do que pode ser notado na morfologia dos filmes onde a fase rutilo é predominante. Com cristalitos menores (figura 22), maior compactação e maior força lateral entre os mesmos, quando o filme é danificado na superfície, há menos espaços vazios na estrutura, o que dificulta o ataque do fluido ao metal, minimizando os efeitos da corrosão. Associado ao maior nível de dureza dessa fase, os contatos contra-corpo/metal e fluido/metal são menores, deixando assim a superfície metálica menos vulnerável aos efeitos da tribocorrosão. Pode-se observar a presença discreta da fase anatase na composição dos filmes do grupo PT₅, com concentração próxima a interface substrato/filme, no entanto, acredita-se que a predominância da fase rutilo ao longo de todo o filme, minimiza os efeitos que a mesma poderia desencadear, tornando a superfície menos resistente aos efeitos da tribocorrosão. Sugerimos que a morfologia dos filmes desempenha papel importante no comportamento de resistência a tribocorrosão.

5.2 GRUPO DE AMOSTRAS TS

5.2.1 Análise estrutural

Um segundo grupo de amostras foi crescido. Mantendo pressão total do sistema, potência e fluxo de gases constantes e variando-se somente a temperatura inicial do substrato (TS). A pressão total de trabalho estabelecida foi da ordem de 10^{-3} Torr, com base no resultados das amostras do grupo PT, a pressão de trabalho favoreceria o crescimento de filmes finos cujo a fase predominante do TiO_2 seria rutilo.

De acordo com o apresentado por THORNTON et al., 1974, o aumento da temperatura do substrato e consequente aumento da relação T_s/T_{melt} havia a possibilidade de crescimento de filmes mais compactados, a partir de crescimento de grãos mais colunares e de maior interação entre si. Como sugerido no grupo PT, a morfologia dos filmes apresenta influencia na característica de resistência a tribocorrosão, não sendo essa característica apenas ligada a dureza e estabilidade da fase rutilo, como mencionado anteriormente.

As estruturas dos filmes finos foram analisadas com base nos dados de difração de raios-X e espectroscopia Raman. A figura 34 apresenta os dados de difração de raios-X para o grupo de amostras TS.

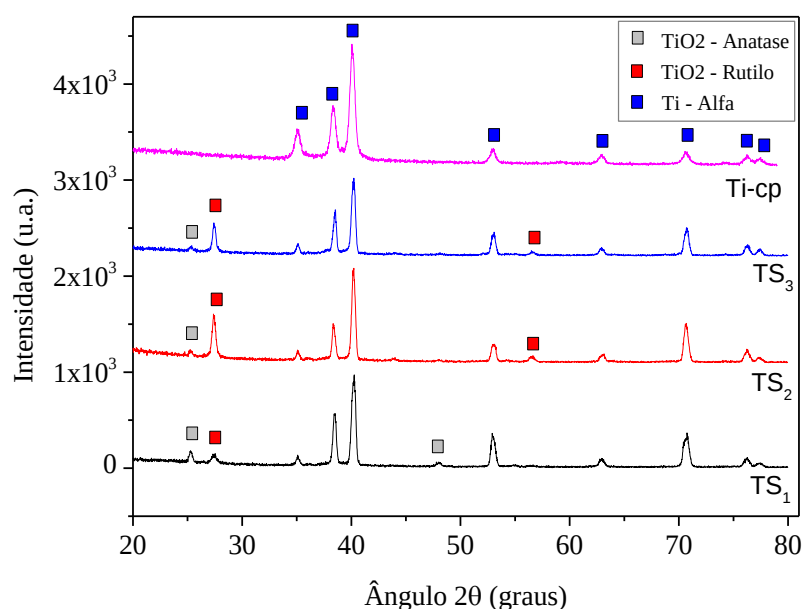


Figura 34: Difração de raios-X para filmes finos de TiO_2 do grupo de amostras TS. Medidas realizadas em ângulo rasante de $1,5^\circ$.

A identificação dos picos foi feita a partir das fichas: Anatase PDFWIN #782486; Rutilo PDFWIN #870920; Ti-Alfa ICSD #43416

A tabela 8 traz um trecho da tabela 4, que consta na seção anterior e as estimativas da espessura desses filmes, bem como o desvio padrão, feitas a partir de dados de transmitância

óptica das amostras crescidas sobre substrato de sílica amorfa (a-SiO₂), utilizado nas deposições, de acordo com o proposto por CISNEROS, 1998.

Tabela 8: Temperatura dos substratos para cada grupo de amostras do grupo de amostras TS, relação entre temperatura do substrato T_s pela temperatura de fusão do TiO₂ e estimativa de espessura.

Grupo de amostras TS	Temperatura do Substrato (°C/K)	T_s/T_{melt}	Espessura estimada (nm)
TS ₁	250/523	0,25	~350 ± 3,0
TS ₂	400/673	0,32	~400 ± 6,0
TS ₃	560/833	0,40	~390 ± 5,0

Observa-se, pela figura 34, picos de difração de raios-X característicos de ambas as fases de TiO₂, anatase e rutilo, e que são comuns a todos os grupos de amostras TS. Os picos característicos de Ti na fase alfa também se apresentam, e estão relacionados ao substrato de Ti-cp.

A partir dos dados de difração de raios-X apresentados na figura 34, foi possível fazer estimar de forma quantitativa da fração de massa das fases anatase e rutilo pelo método SPURR; MYERS, 1957 (equação 03). Os valores obtidos, em porcentagem, constam na tabela 9.

Tabela 9: Porcentagem em massa das fases anatase (χ_A) e rutilo (χ_R) na composição dos filmes finos de TiO₂ para os grupos de amostras TS.

Grupos de amostras TS	$\chi_A(\%)$	$\chi_R(\%)$
TS ₁	49	51
TS ₂	18	82
TS ₃	19	81

A estimativa do tamanho médio dos cristalitos a partir dos dados da figura 34 também foi realizada através da equação de Scherrer (equação 02). Os valores estimados são apresentados na tabela 10.

Tabela 10: Dados e estimativa do tamanho médio dos cristalitos para as amostras de filmes finos de TiO₂ do grupo TS.

Amostra	Anatase (θ)	B - Anatase	Lg - Anatase	Rutilo (θ)	B – Rutilo	Lg - Rutilo
TS ₁	12,65°	0,34°	24 nm	13,72°	0,45°	18 nm
TS ₂	12,63°	0,37°	22 nm	13,69°	0,37°	22 nm
TS ₃	12,64°	0,33°	25 nm	13,71°	0,32°	23 nm

Três conjuntos de amostras (TS) foram crescidas mantendo constantes para todos os grupos os parâmetros de deposição e variando-se apenas na temperatura inicial dos substratos

(Tabela 4). Com relação à determinação da fração das fases anatase e rutilo nas amostras, foi observado que, a partir dos dados de análise estrutural (Figura 34) e aplicando o método SPURR; MYERS, 1957 (equação 02), houve uma tendência à formação da fase rutilo em todos os grupos, como esperado, pautado no apresentado nas amostras do grupo PT cuja referencia MRÁZ; SCHNEIDER, 2011, traz que em condições de baixa pressão, o crescimento de filmes finos de TiO_2 , por *Sputtering*, favorece o crescimento da fase rutilo.

Segundo a literatura, a fase inicial do TiO_2 é geralmente anatase, metaestável, e isso ocorre em razão de a recristalização dessa fase ser mais rápida do que a fase rutilo, fato esse, relacionado à energia livre da fase anatase ser inferior a fase rutilo (RAFIEIAN, 2015). Também é sabido que uma transformação da fase anatase em rutilo é obtida quando a estrutura é submetida a temperaturas de ordem de 600°C , num processo irreversível (RAFIEIAN, 2015), podendo essa temperatura variar entre 400°C e 1200°C (HANAOR; SORRELL, 2011).

Dessa forma, buscamos entender a influência da variação da temperatura do substrato, dentro do intervalo adotado, no crescimento dos filmes. É importante mencionar que a formação ou transformação de fase não depende apenas da temperatura, mas sim de diversos parâmetros, tais como tamanho e a forma das partículas, atmosfera, o volume da amostra, taxa de aquecimento, impurezas, entre outros (HANAOR et al., 2011).

Quando o debate se reporta ao crescimento de filmes finos, três pontos ainda devem ser considerados: a) o transporte de espécies para o substrato; b) adsorção das espécies na superfície, ou, o crescimento do revestimento, como a difusão sobre a superfície, incorporação no revestimento ou na remoção da superfície por evaporação ou *sputtering*; c) movimento dos átomos de revestimento até sua posição final, por processos como difusão (THORNTON, 1986).

O trabalho apresentado por THORNTON et al., 1974 mostra que a relação entre a temperatura do substrato (T_s) e a temperatura de fusão (T_{melt}) do material que constitui o filme (T_s/T_{melt}) são determinantes na morfologia dos mesmos. O grupo de amostras PT, cuja temperatura do substrato foi de 200°C antes do início do crescimento dos filmes, mostrou estar em bom acordo com o que propõe os autores. A relação T_s/T_{melt} foi de 0,22, que previa o crescimento de cristais em formato cônico, como observado no grupo de amostras anteriores. Em seu trabalho, THORNTON et al., 1974, quando a relação $T_s/T_{\text{melt}} < 0,1$, há pouca mobilidade atômica, núcleos iniciais se formaram na direção do fluxo e isso afetou a morfologia dos filmes; cristalitos cônicos se desenvolveram e os contornos de grão ficaram vazios, sendo por ele classificado como um “falso” contorno de grão, de modo que o filme foi

constituído por cristalitos com pouca força lateral e consequentemente os filmes menos densos.

Ainda segundo o mesmo autor, THORNTON, 1986, em temperaturas suficientemente altas ou intermediárias predominam a química da superfície e a difusão das moléculas sobre a superfície, de modo que o filme tende a perder toda a memória dos passos anteriores de seu crescimento. Já em temperaturas mais baixas uma infinidade de parâmetros podem influenciar, como configuração do aparelho, a forma da superfície do substrato e a pressão do gás de trabalho, que quando alta, pode ocasionar a adsorção de moléculas do gás na superfície do substrato e também dificultar a mobilidade das moléculas que chegam ao substrato. Quando a relação T_s/T_{melt} aumentou entre 0,1 e 0,3, é esperada, portanto, uma autodifusão maior, de modo que os grãos deveriam crescer mais densos e fibrosos, consequentemente haveria aumento na força lateral entre eles. E assim, com os valores de T_s/T_{melt} maiores, a mobilidade da superfície seria maior, e os filmes cresceriam ainda mais colunares. As superfícies tenderiam a ser facetadas, e verdadeiros contornos de grão seriam observados, além de um aumento significativo nas forças laterais entre grãos (THORNTON et al., 1974). E para valores T_s/T_{melt} ainda maiores (0,5 e 0,75) o desenvolvimento de estruturas equiaxiais, ou seja, o crescimento de cristais aproximadamente iguais em todas as direções (THORNTON et al., 1974).

Baseado nesse contexto e analisando os parâmetros estabelecidos para o crescimento dos filmes do grupo TS, em que houve variação da temperatura do substrato, essa pode ter apresentado influência na morfologia dos filmes, e de forma menos acentuada influenciou na obtenção das diferentes fases do TiO_2 , como observado na análise estrutural destes, em que há predominância da fase rutilo.

Com a análise em K, e tendo como base a temperatura de fusão do TiO_2 por volta de 2095K, valor de temperatura de fusão da fase anatase (PASCOALI, 2007), e as temperaturas de trabalho no substrato de 523K (250°C); 673K (400°C) e 835K (562°C), as relações T_s/T_{melt} ficam em 0,25; 0,32 e 0,40, respectivamente, o que caracteriza a possível obtenção de filmes com formas de crescimento cônicos (TS_1) e colunares (TS_2 e TS_3), sendo o grupo TS_3 o que apresentaria estruturas mais facetadas e de maior força lateral. A partir dos dados de difração de raios-X, aplicando o método de Scherrer (equação 02) foi estimado o tamanho médio dos cristalitos de anatase e rutilo. Notou-se que, com a temperatura do substrato em 250°C, os cristais de anatase são maiores que os de rutilo; no entanto, quando foi trabalhado com a temperatura do substrato maior, os cristais apresentam as mesmas dimensões. O que reforça a

ideia da influência na mobilidade atômica e conseqüentemente na formas de crescimento desses cristais.

A figura 35 apresenta o espectro Raman para o grupo de amostras TS.

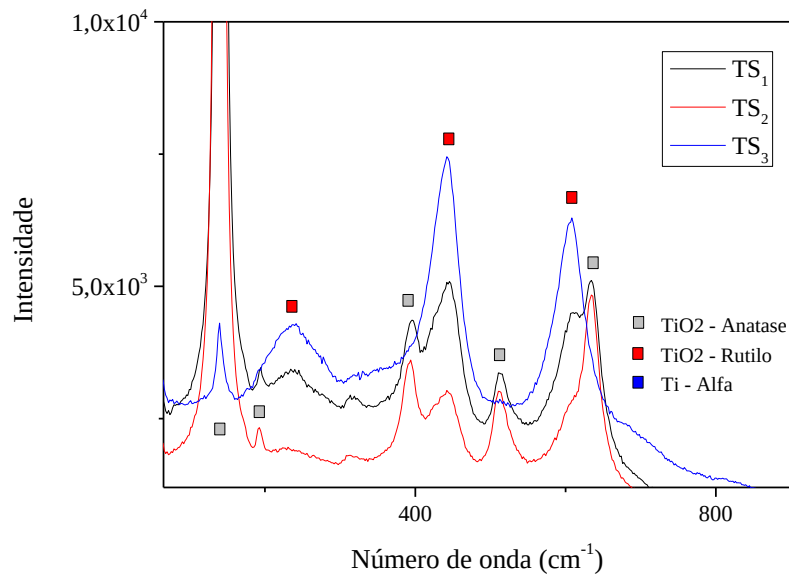


Figura 35: Espectro Raman para filmes finos de TiO₂ do grupo de amostras TS.

A identificação dos picos foi feita a partir das fichas: Anatase RRUFF #R060277; Rutilo RRUFF #R060745

A figura 35 apresenta o espectro Raman para os grupos de amostras TS. Fica evidente que os picos característicos de ambas as fases do TiO₂, anatase e rutilo, assim como observado na técnica de difração de raios-X, se apresentam. O que mostra que os dados estão em comum acordo.

5.2.2 Análise de tribocorrosão: Comportamento eletroquímico

A figura 36 apresenta os dados eletroquímicos dos testes de tribocorrosão realizados sobre as amostras do primeiro grupo. As amostras avaliadas foram TS₁; TS₂ e TS₃.

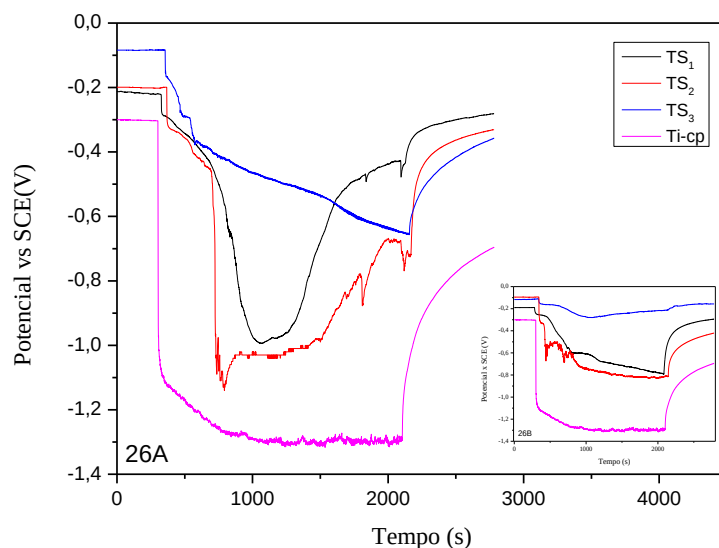


Figura 36: Análise eletroquímica de ensaio de tribocorrosão para as amostras de TiO_2 sobre substrato de Ti – cp do grupo TS: TS_1 ; TS_2 e TS_3 . B: Comparativo com amostras pertencentes dos grupos TS_1 ; TS_2 e TS_3 .

Os testes de tribocorrosão para o grupo de amostras TS foram realizados à vista do apresentado por OLIVEIRA et al., 2015. De acordo com o observado nos dados eletroquímicos apresentados na figura 36, a presença do filme de passivação é de fato eficiente no que diz respeito à resistência a tribocorrosão. É importante ressaltar que há ação simultânea entre desgaste químico e mecânico. Analisando o processo eletroquímico, quanto maior o potencial eletroquímico, menor a tendência a corrosão.

As amostras com filme de passivação, quando submetidas a ação da tribocorrosão, por sua vez, apresentam potenciais, durante o ensaio, de -0,95 V (TS_1), com queda no potencial de aproximadamente 0,76 V em comparação ao potencial estabilizado antes do início do processo de fricção; -1,00 V (TS_2), com queda no potencial de aproximadamente 0,83 V e -0,50 V (TS_3) com queda no potencial de aproximadamente 0,61 V, enquanto a superfície de Ti-cp, sem a presença do filme de passivação crescido, apresenta potencial de aproximadamente -1,3 V e queda no potencia de aproximadamente 1,0 V. Também é importante observar que o grupo de amostras que apresentou menor potencial eletroquímico foi o TS_3 . Nesse grupo, de acordo com a estimativa feita baseado em SPURR; MYERS, 1957, apresentado na tabela 9, há um percentual maior de rutilo na constituição, bem como as amostras do grupo TS_2 .

Outro ponto que deve ser abordado, considerando as análises sobre a morfologia dos filmes apresentadas anteriormente, é que as amostras do grupo TS_1 , ainda que apresentem maior porcentagem de anatase que os demais (TS_2 e TS_3), característica que o torna mais

vulnerável a tribocorrosão, ainda apresentam a relação T_s/T_{melt} de aproximadamente 0,25. É sabido que a morfologia dos filmes que crescem nessas condições apresenta-se de forma cônica, com “falsos” contornos de grãos e ligações laterais mais fracas em função da pressão dos átomos de argônio adsorvidos na superfície que se colocam nessas regiões “vazias” e dessa forma, durante os mecanismos de tribocorrosão, ficam mais suscetíveis aos efeitos. O filme é mais facilmente danificado, uma vez que é menos compacto. Essa análise torna-se pertinente quando é realizada a comparação do comportamento das amostras dos grupos TS₂ e TS₃. A concentração das fases anatase e rutilo na constituição dos filmes é praticamente a mesma, no entanto, o comportamento eletroquímico é ligeiramente diferente.

Vale ainda mencionar quando comparamos amostras pertencentes ao mesmo conjunto, como apresentado no detalhe da figura 36, notamos que as curvas para amostras do mesmo conjunto são ligeiramente diferentes. Isso confere uma característica bastante específica do ensaio de tribocorrosão, que é extremamente sensível. Na seção 4 - Desenvolvimento e análises - em 4.1.2.2, há descrição do teste de tribocorrosão, e mostra que diferentes fatores influenciam o complexo mecanismo de tribocorrosão. A figura 7 nos mostra a dependência do teste no que diz respeito aos mecanismos físicos, químicos, mecânicos e eletroquímicos, e por essa razão, não nos fornece dados idênticos, mesmo sendo as amostras, de mesmo conjunto, com as mesmas características e sendo submetidas as mesmas condições de ensaio.

Quanto às amostras do grupo TS₃, apresentaram potencial eletroquímico maior que as amostras do grupo TS₂, e quando foram analisadas as relações T_s/T_{melt} dos grupos, a relação é maior para o grupo TS₃, ainda que dentro da mesma zona de análise; quanto maior a relação, há tendência de um crescimento mais colunar, os contornos de grão são mais evidentes e a força de interação lateral entre os grãos é maior, como sugerido por THORNTON et al., 1974, o que torna os filmes mais densos e compactos, consequentemente mais resistentes aos efeitos da tribocorrosão. Os coeficientes de atrito também foram avaliados durante o processo de desgaste, e são apresentados na figura 37.

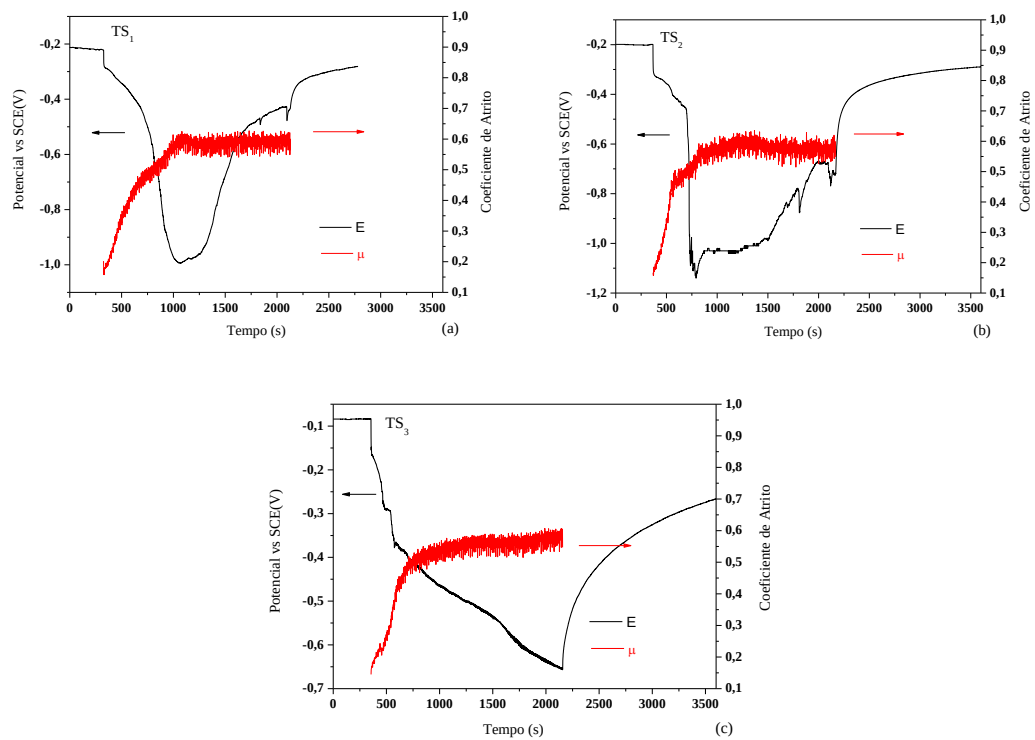


Figura 37: Análise do coeficiente de atrito durante o ensaio de tribocorrosão para as amostras de TiO_2 sobre substrato de Ti – cp do grupo TS: TS_1 (a); TS_2 (b) e TS_3 (c).

Pode-se observar que há um aumento abrupto nos coeficientes, o que caracteriza a ruptura do filme. As pistas foram avaliadas por microscopia confocal (figura 38) e MEV (figura 39), e os dados estão em bom acordo. Vale ressaltar que os testes foram realizados em triplicata.

A figura 38 apresenta a análise topográfica das pistas de desgaste a partir de microscopia óptica – Confocal.

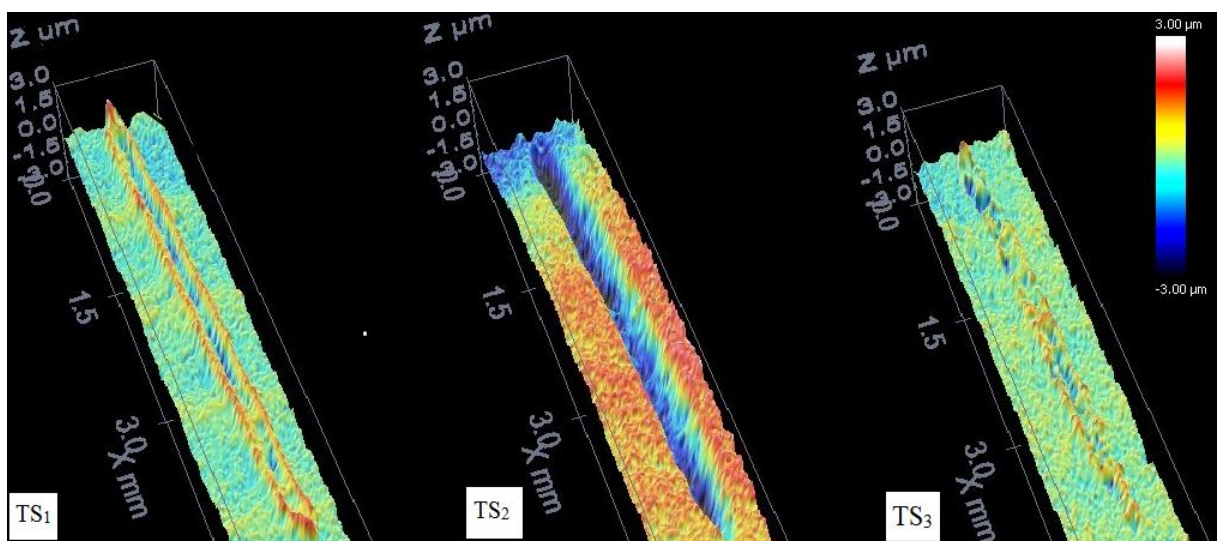


Figura 38: Imagens confocal com ampliação de 10x das pistas de deslizamento dos ensaios de tribocorrosão para as amostras de TiO_2 sobre substrato de Ti – cp TS_1 , TS_2 , TS_3 .

As imagens da figura 38 mostra uma estimativa da profundidade das pistas de desgaste para as amostras do grupo TS. É possível notar que a amostra do grupo TS₂ apresenta uma profundidade maior na região do desgaste.

A figura 39 apresenta a análise de trechos das pistas de desgaste a partir de varredura (MEV) com ampliação de 1000x.

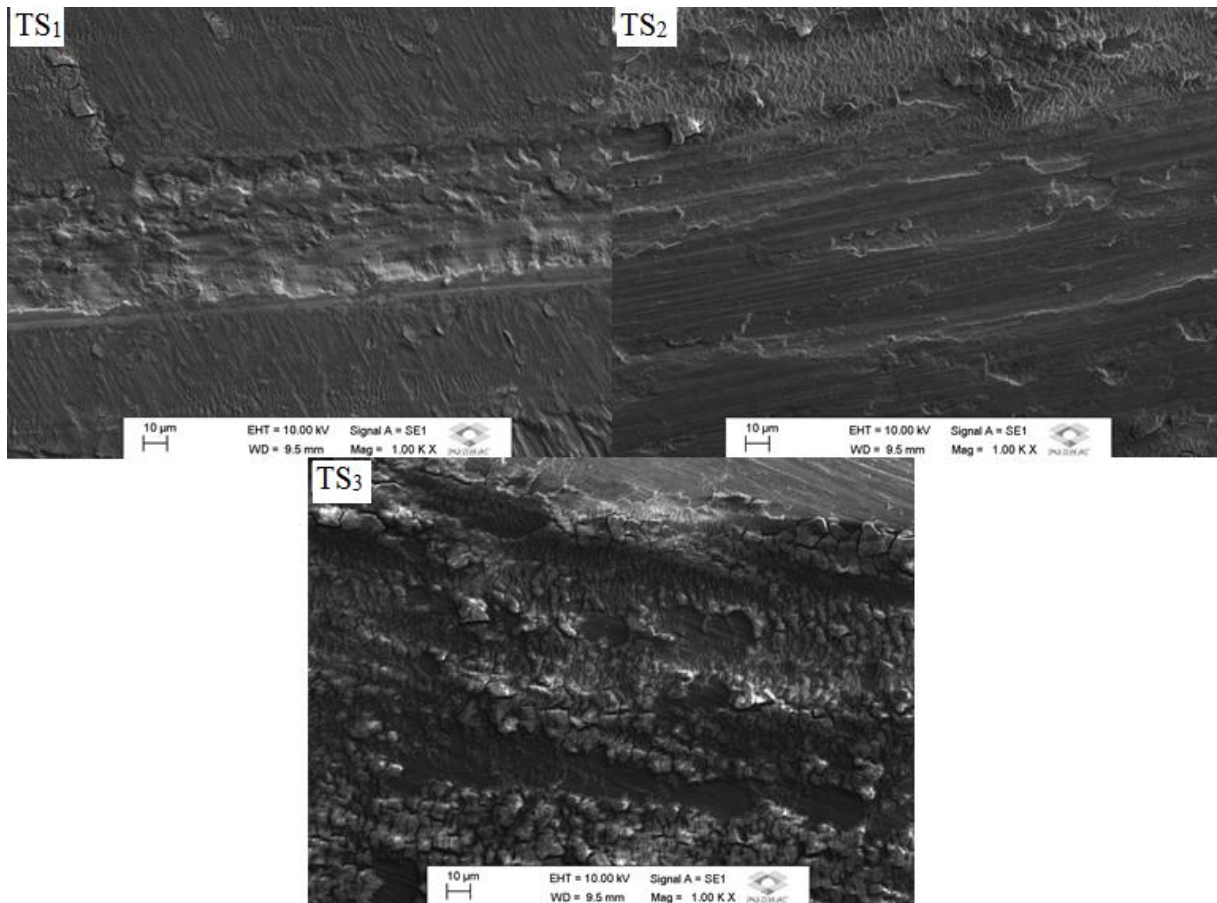


Figura 39: Imagens de MEV com ampliação de 1000x de trechos das pistas de deslizamento dos ensaios de tribocorrosão para as amostras de TiO₂ sobre substrato de Ti – cp TS₁, TS₂, TS₃.

Assim, além das propriedades de dureza e densidade que diferenciam as fases e foram mencionadas anteriormente, a morfologia dos filmes também é fator importante. Vale também salientar que, segundo THORNTON; HOFFMAN, 1989, filmes de compostos metálicos e inorgânicos estão em estado de estresse. Esse comportamento, segundo os autores, independe dos métodos de deposição e se dá de duas formas distintas: por estresse térmico, causado pela diferença entre os coeficientes de expansão térmica do substrato e do filme e por estresse intrínseco, devido ao acúmulo de falhas cristalográficas que ocorrem durante a deposição, que apresentam grande dependência das condições de deposição. Considerando as observações

anteriormente levantadas, os autores propõem que quando a relação $T/T_m > 0,25-0,30$, o estresse intrínseco domina sobre o estresse térmico. É proposto que uma avaliação mais cuidadosa das condições de crescimento seja feita por esse prisma, para conclusão e refinamento do trabalho.

Nesse sentido, acreditamos, pelos dados referentes à tribocorrosão em combinação com os dados de difração de raios-X e Espectroscopia Raman, que o aumento de temperatura do substrato favoreceu a formação de filmes cujos cristalitos que os compõe se encontram em maior contato, estabelecem maior força de ligação. O que justifica maior resistência aos efeitos da tribocorrosão

Podemos concluir que os parâmetros de crescimento dos filmes foram determinantes para a obtenção das diferentes fases do TiO_2 , com um maior livre caminho médio, em condições de baixa pressão, as moléculas de TiO_2 chegam mais energéticas à superfície do substrato, favorecendo a formação da fase rutilo. Fase essa com características de maior densidade e dureza, com cristalitos menores e menos definidos que os de anatase, no entanto mais compactados.

Outro importante fator que pudemos observar, foi relacionado à morfologia dos filmes. Com o favorecimento de cristalitos supostamente em formatos mais colunares, com menor espaçamento entre eles, ou seja, menos poroso, e com maior interação, ou seja, maior força lateral, os filmes cuja presença da fase rutilo é observada, se apresentam mais resistentes aos efeitos da tribocorrosão, quando comparado aos filmes em que a fase anatase é predominante. Essa fase tem, por característica, necessitar de menos energia para sua formação, apresentar um crescimento cônico alongado, ter menor dureza e densidade quando comparada a fase rutilo, dentro desse contexto é menos resistente aos efeitos de tribocorrosão. De qualquer forma, as superfícies modificadas com o crescimento do óxido de Ti se mostram mais resistentes aos efeitos da tribocorrosão.

Há indícios de que uma mistura dessas fases seja o ideal para aplicações biomédicas de modo que as propriedades da fase anatase que favorecem a nucleação da hidroxiapatita (parte inorgânica do osso) podem ser associadas às propriedades de resistência ao desgaste característica da fase rutilo.

6. DESENVOLVIMENTO E ANÁLISES DE FILMES FINOS DE COMPOSTOS TERNÁRIOS DE Ti O e Zn.

6.1 MATERIAIS E MÉTODOS

6.1.1 Estudo da taxa de deposição do óxido de zinco - ZnO

Pautados na importância de funcionalizar as superfícies dos implantes metálicos de Ti, um estudo inicial da aplicação da técnica de Sputtering para deposição de filmes finos de compostos ternários de Ti, O e Zn foi proposto. Apoiados nos resultados obtidos anteriormente no que diz respeito aos parâmetros de deposição para obtenção das fases do TiO_2 (grupo PT), anatase e rutilo, o sistema foi adaptado. Para tal feito, um estudo inicial foi realizado. Houve necessidade, portanto, de reconfiguração do sistema, a proposta foi de trabalho com dois alvos simultâneos. A figura 40 apresenta a nova disposição do sistema de deposição.



Figura 40: Vista do Processo de deposição de filmes finos de compostos ternários de Ti, O e Zn sobre Ti-cp, com alvos operando simultaneamente.

O *sputtering yield* do alvo de Ti e do alvo de Zn ocorre de modos diferentes para condições comuns. Como citado anteriormente, o *sputtering yield* depende de modo inversamente proporcional da energia de ligação entre os átomos da substância que é constituído o alvo (SMITH, 1995). A energia de ligação tem relação direta com o ponto de fusão das substâncias. O titânio possui ponto de fusão por volta de 1668°C , enquanto o ponto de fusão do zinco é por volta de 419°C . Como havia necessidade do controle da incorporação do Zn, o estudo foi realizado, uma vez que se esperava um *sputtering yield* do Zn superior ao do Ti; era necessário, então, ajustar parâmetros específicos para cada alvo. Eram conhecidas as pressões totais e fluxos de O_2 e Ar para obtenção das fases isoladas de TiO_2 , anatase e rutilo, e a mistura dessas fases em diferentes proporções com base na referência de MRÁZ;

SCHNEIDER, 2011, supramencionado. Para incorporação do Zn, houve mudança de posição do porta-substrato, sendo a distância entre porta-substrato e alvo fatores importantes para a obtenção das fases do TiO_2 . A figura 41(a) apresenta a configuração do sistema para obtenção das amostras dos grupos TS e PT, e a 41(b) apresenta a configuração do sistema para obtenção do grupo Ti/Zn.

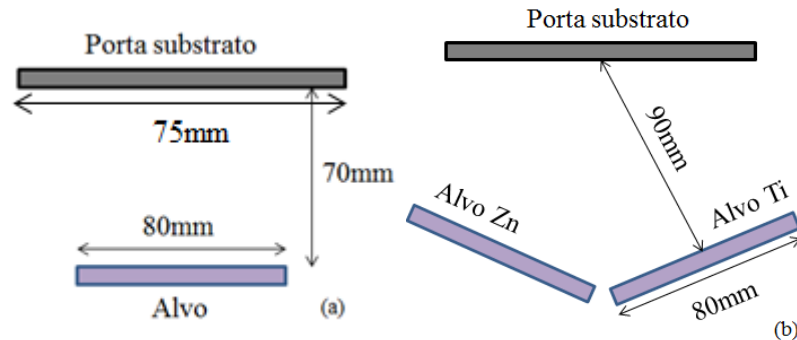


Figura 41: Representação esquemática da posição alvo/ porta-substrato para os grupos de amostras TS e PT (a) e grupo Ti/Zn (b).

Baseado na nova configuração do sistema, novos valores de pressão total foram estimados e são apresentados na tabela 11.

Tabela 11: Pressões totais do sistema, determinadas a partir do produto pressão x distância alvo/porta-substrato, para obtenção das fases do TiO_2 .

Fases	Pressão total do sistema (Torr)
Anatase	$2,3 \times 10^{-2}$
Rutilo	$2,3 \times 10^{-3}$
Mistura	$8,5 \times 10^{-3}$

O estudo se fez necessário, pois a literatura trata o Zn enquanto biomaterial como um oligoelemento, ou seja, está presente em nosso organismo, é indispensável para o bom funcionamento orgânico, mas existe em pequenas quantidades (TONG et al., 2018; ZHU et al., 2017a). Assim, o controle da proporção da incorporação era necessário. Para tal estudo foi utilizado um medidor de taxa de deposição FTM-2400 da Kurt J. Lesker. O sensor acoplado com um cristal de quartzo foi posicionado na mesma distância que o porta-substrato durante a deposições.

O estudo foi elaborado fixando as condições gerais do sistema, que neste caso foram a pressão total e o fluxo de gases O_2 e Ar. Foi realizada, também, a variação da potência dos alvos. De início, foi efetuada a análise com a deposição de TiO_2 e na sequência com a deposição de ZnO .

A figura 42 apresenta a análise das taxas de crescimento em função da potência do sistema para o alvo de Ti para pressões de $2,3 \times 10^{-2}$ Torr (estimativa de obtenção da fase anatase); $8,5 \times 10^{-3}$ Torr (estimativa de obtenção de mistura de fases anatase e rutilo) e $2,3 \times 10^{-3}$ Torr (estimativa de obtenção da fase rutilo) e uma análise da taxa de crescimento em função da pressão.

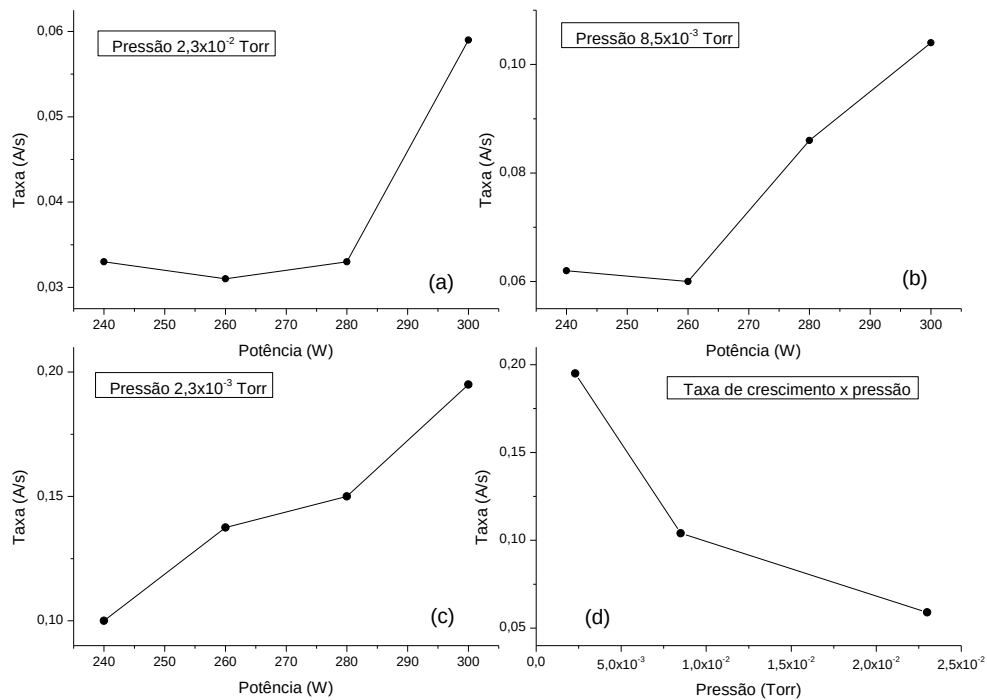


Figura 42: Estudo da taxa de crescimento em função da potência do sistema para o alvo de Ti para pressões de $2,3 \times 10^{-2}$ Torr (a); $8,5 \times 10^{-3}$ Torr (b) e $2,3 \times 10^{-3}$ Torr (c) e taxa de crescimento em função da pressão (d).

A figura 43 apresenta a análise das taxas de crescimento em função da potência do sistema para o alvo de Zn para pressões de $2,3 \times 10^{-2}$ Torr (estimativa de obtenção da fase anatase do TiO_2); $8,5 \times 10^{-3}$ Torr (estimativa de obtenção de mistura de fases anatase e rutilo do TiO_2) e $2,3 \times 10^{-3}$ Torr (estimativa de obtenção da fase rutilo do TiO_2) e uma análise da taxa de crescimento em função da pressão.

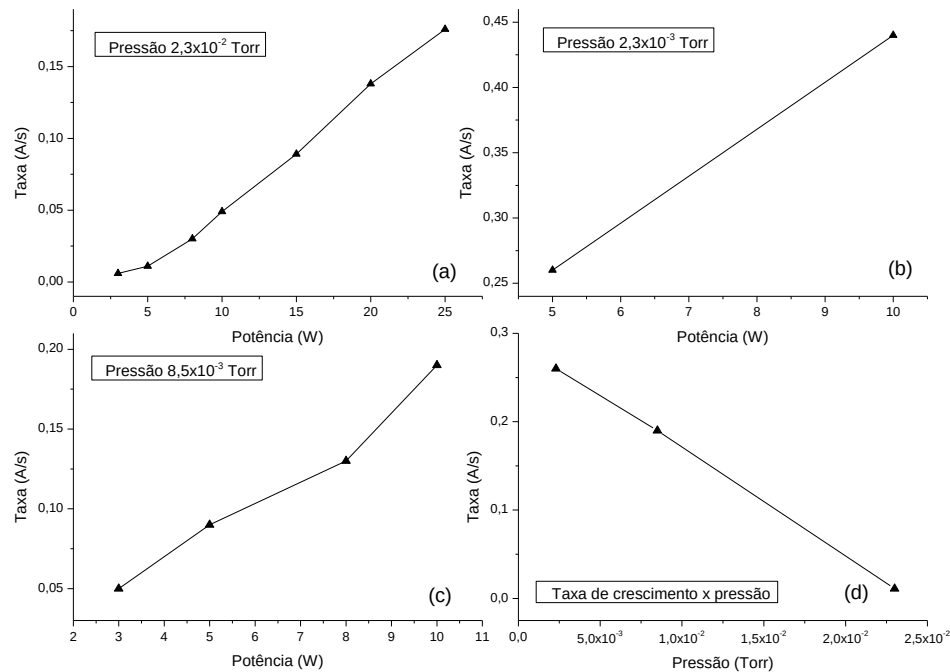


Figura 43: Estudo da taxa de crescimento em função da potência do sistema para o alvo de Zn para pressões de $2,3 \times 10^{-2}$ Torr (a); $2,3 \times 10^{-3}$ Torr (b); $8,5 \times 10^{-3}$ Torr (c) e taxa de crescimento em função da pressão (d).

A partir da análise acima apresentada, foram determinados os parâmetros para deposição das amostras do grupo três: pressão total do sistema, fluxo de gases (Ar e O_2) e potência de operação das fontes RF para o alvo de Ti e DC para o alvo de Zn.

6.1.2 Materiais

Pequenas chapas metálicas de titânio comercialmente puro (Ti – cp), com espessura de 2 mm, foram cortadas em quadrados de 10 mm x 10 mm e submetidas a polimento mecânico, a fim de remover pequenos defeitos de superfície e promover a uniformização destas. Para a limpeza das chapas, as mesmas foram banhadas em ultrassom com acetona por 5 minutos e álcool isopropílico por mais 5 minutos, e em seguidas foram expostas a ar quente para secagem.

6.1.3 Deposição de filme por *Sputtering*

Os filmes finos de compostos ternários Ti, O e Zn foram depositados por sputtering de RF utilizando alvo de Ti (99,999%) e sputtering de DC utilizando alvo de Zn (99,999%) em uma mistura de Ar e O_2 . Em câmara evacuada, a pressão residual antes das deposições foi da ordem 10^{-6} Torr. Três diferentes grupos foram produzidos, e à vista dos dois estudos anteriormente realizados, foram efetuados trabalhos com as deposições variando a pressão

total do sistema entre $2,3 \times 10^{-3}$ e $2,3 \times 10^{-2}$ Torr, com a entrada dos gases de trabalho argônio (Ar) e oxigênio (O_2) na câmara para a deposição dos filmes.

Inicialmente apenas o alvo de Ti entrou em operação; foi depositado uma camada de TiO_2 , correspondente à metade do tempo total de deposição, e então o alvo de Zn foi acionado para que o processo de incorporação no filme se realizasse na segunda metade do processo. Foram utilizados para esses grupos três substratos de Ti-cp e substratos de sílica amorfa ($a-SiO_2$).

A figura 44 (a) apresenta a disposição dos elementos do sistema para a deposição dos compostos ternários, e a figura 44 (b) o posicionamento dos substratos no porta-substratos, após a deposição dos filmes finos de compostos ternários de Ti, O e Zn.

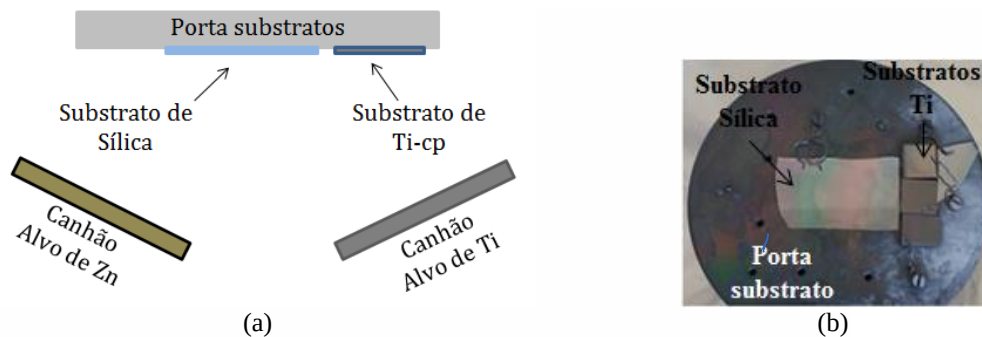


Figura 44: (a) Disposição dos canhões e posicionamento dos substratos para a deposição dos compostos ternários. (b) Posicionamento dos substratos de Ti – cp e de sílica para deposição dos filmes finos de compostos ternários de TiO_2 com ZnO.

O tempo de deposição variou entre 22 e 30 horas, buscando filmes com espessura de aproximadamente 500 nm. O fluxo de massa de Ar foi de 40 sccm, a temperatura dos substratos antes do início da deposição foi de $200^\circ C$. O sistema operou numa potência de 300 W para o alvo de Ti e 3 W para o alvo de Zn. Os dados referentes aos parâmetros de deposição constam na Tabela 12.

Tabela 12: Parâmetros de deposição para o grupo de amostras Ti/Zn

Grupo de amostras Ti/Zn	Tensão de baias (V)	Fluxo de O_2 (sccm)	Pressão total (Torr)	Tempo de deposição (horas)
Ti/Zn ₁	104	1,0	$2,3 \cdot 10^{-2}$	30:00
Ti/Zn ₂	94	2,5	$8,5 \cdot 10^{-3}$	24:00
Ti/Zn ₃	118	4,0	$2,3 \cdot 10^{-3}$	22:00

É importante mencionar que, os parâmetros escolhidos para deposição são fatores importantes para determinação da taxa de crescimentos dos filmes finos e consequentemente o tempo total de deposição dos mesmos. A variação da pressão total de trabalho foi escolhida,

buscando manter a linha de estudos dos filmes finos de TiO_2 , anteriormente estudados. Trata-se de um trabalho acadêmico, no entanto, visando futuramente uma aplicação industrial, outros parâmetros poderiam ser modificados de modo a diminuir o tempo total para recobrimentos das superfícies de Ti.

6.1.4 Ensaios de tribocorrosão

Para os ensaios de tribocorrosão das amostras do grupo Ti/Zn, as amostras foram colocadas em uma célula eletroquímica montada sobre um tribômetro (CETR UMT-2), da mesma forma como ocorreu com o grupo PT.

As amostras atuaram como eletrodo de trabalho e ficaram imersas em 140ml do eletrólito de solução de SBF (NaCl 6,213 g/L; NaHCO_3 2,974 g/L; KCl 0,225 g/L; $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0,231 g/L; $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,311 g/L; CaCl_2 0,292 g/L; Na_2SO_4 0,072 g/L; HCl $0,85 \times 10^{-3}\text{M}$) (BOHNER; LEMAITRE, 2009) a uma temperatura de 25°C . Os deslizamentos aconteceram por 15 minutos para as amostras do grupo Ti/Zn.

6.1.5 Caracterizações

6.1.5.1 Estrutural

6.1.5.1.1 Difração de raios-x

As amostras do grupo Ti/ZN foram analisadas a partir do difratograma X'Pert Pro da marca Panalytical (Laboratório de Cristalografia e difração de raios-X Centro Brasileiro de Pesquisas Física – CBPF – Rio de Janeiro/RJ) o potencial de aceleração usado foi 40 kV e corrente de 40 mA, usando a configuração de ângulo rasante ω - 2θ com incidência rasante fixa em 5° e com radiação $\text{Cu-K}\alpha = 1,544 \text{ \AA}$. As medidas foram realizadas com a configuração de 0,4 grau/minuto, no intervalo de 20° a 80° .

6.1.5.1.2 Espectroscopia Raman

As amostras foram submetidas a análise estrutural por espectroscopia Raman, como feito com as amostras dos grupos PT e TS.

6.1.5.1.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Uma amostra do conjunto Ti/Zn_1 foi preparada no FIB e caracterizadas no MET (Laboratório Multiusuário de Nanociência e Nanotecnologia - LABNANO no Centro Brasileiro de Pesquisas Física - CBPF - Rio de Janeiro/RJ) da mesma forma que ocorreu com as amostras do grupo PT. As seções transversais FIB foram investigadas por microscopia eletrônica de transmissão de varredura de campo escuro (STEM-DF) usando um JEOL 2100F operando a uma voltagem de aceleração de 200 kV. No modo STEM (STEM-EDS).

6.1.5.1.4 Espessura dos filmes finos por transmitância óptica

A espessura dos filmes foi avaliada a partir de transmitância óptica, sobre as amostras depositadas sobre sílica, da mesma forma como ocorreu com os grupos PT e TS.

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES PARA FILMES FINOS DE COMPOSTOS TERNÁRIOS DE Ti, O e Zn.

7.1 GRUPO DE AMOSTRAS Ti/Zn

7.1.1 Análise estrutural

A análise estrutural foi realizada a partir dos dados apresentados na difração de raios-X (figura 45) e espectroscopia Raman (figura 46). As amostras foram crescidas pautadas nos parâmetros apresentados por MRÁZ; SCHNEIDER, 2011, no que diz respeito ao produto *p.d.* Os parâmetros anteriormente estudados para a obtenção das fases foram alterados em função da mudança de posição do porta-substrato e constam na tabela 12. A figura 45 apresenta os dados de difração de raios-X para o grupo de amostras Ti/Zn.

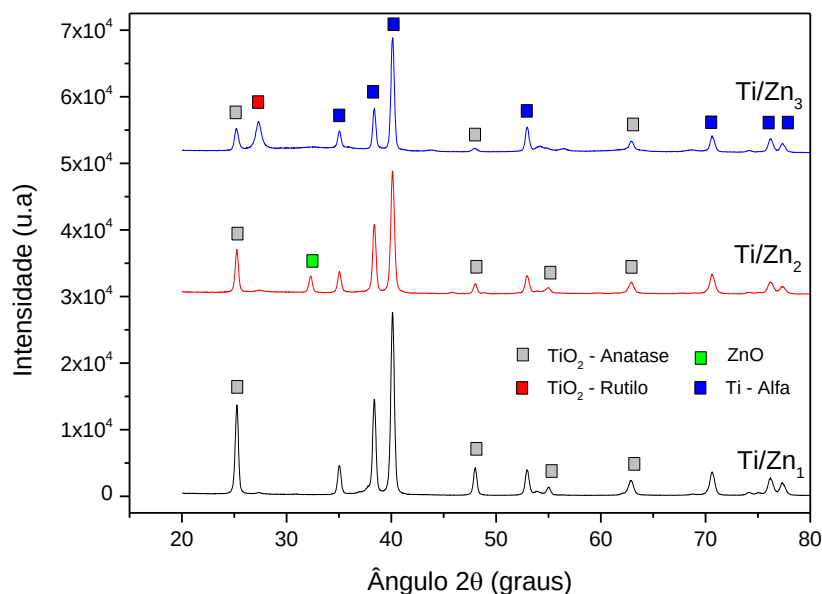


Figura 45: Difração de raios-X para filmes finos de compostos ternários de Ti, O e Zn do grupo de amostras Ti/Zn. Medidas realizadas com ângulo rasante de 5°
A identificação dos picos foi feita a partir das fichas: Anatase PDFWIN #78-2486; Rutilo PDFWIN #87-0920; Ti-Alfa ICSD #43416; ZnO JCPDS #5-0664

A figura 45 apresenta os dados de difração de raios-X de compostos ternários de TiO_2 com ZnO. Os parâmetros de deposição foram estabelecidos de acordo com o que foi obtido, em termos de composição de fases do grupo PT, objetivando filmes com diferentes proporções de fase do TiO_2 , anatase e rutilo, com incorporação de Zn. Foram observados picos de difração de raios-X característicos de ambas as fases de TiO_2 , anatase e rutilo, em todos os grupos. E somente as amostras do grupo Ti/Zn_2 um pico característico do ZnO.

A partir dos dados de difração de raios-X, apresentados na figura 45, uma estimativa quantitativa da fração de massa das fases anatase e rutilo foram realizadas pelo método

SPURR; MYERS, 1957 (equação 03). Os valores obtidos, em porcentagem, constam na tabela 13.

Tabela 13: Porcentagem em massa das fases anatase (χ_A) e rutilo (χ_R) na composição dos filmes finos de TiO_2 com ZnO, para os grupos de amostras Ti/Zn.

Grupos de amostras Ti/Zn	$\chi_A(\%)$	$\chi_R(\%)$
Ti/Zn ₁	95	5
Ti/Zn ₂	92	8
Ti/Zn ₃	38	62

A princípio, para garantir que as características das fases do TiO_2 fossem preservadas, foram iniciadas as deposições apenas com o crescimento do TiO_2 e só na segunda metade do tempo total de deposição é que o Zn foi incorporado. Uma estimativa das fases do TiO_2 foi realizada, e foi constatado que nas amostras dos grupos Ti/Zn₁ e Ti/Zn₂ há maior concentração da fase anatase, enquanto nas amostras do grupo Ti/Zn₃ há maior concentração da fase rutilo (tabela 13). As espessuras dos filmes e seus respectivos desvios padrão também foram estimados a partir dos filmes depositados sobre sílica amorfa (a-SiO₂) por transmitância óptica, e elas variaram de 400 a 700 nm (tabela 14).

Tabela 14: Estimativa de espessura para o grupo de amostras a partir de transmitância óptica.

Grupos de amostras Ti/Zn	Espessura estimada (nm)
Ti/Zn ₁	$\sim 400 \pm 45,0$
Ti/Zn ₂	$\sim 470 \pm 17,0$
Ti/Zn ₃	$\sim 700 \pm 19,0$

Esses resultados ainda condizem com o espectro Raman apresentado na figura 46.

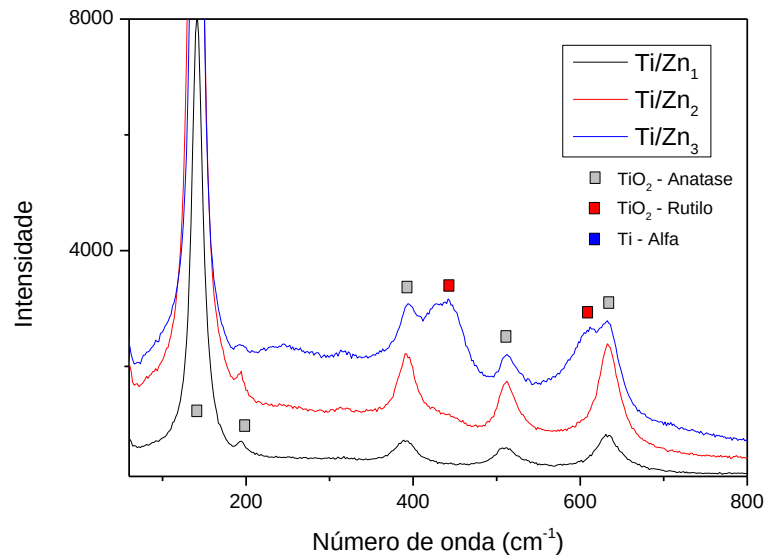


Figura 46: Espectro Raman para filmes finos de TiO_2 com ZnO do grupo de amostras Ti/Zn. A identificação dos picos foi feita a partir das fichas: Anatase RRUFF #R060277; Rutilo RRUFF #R060745

Para a análise da efetiva incorporação de zinco, uma amostra do conjunto Ti/Zn₁, foi preparada por FIB e então uma análise de composição foi realizada a partir de microscopia eletrônica de transmissão. Era necessário saber se a incorporação do Zn havia acontecido, e de que forma. As imagens apresentadas nas figuras 47 e 48 mostram efetivamente como a incorporação aconteceu. A figura 47 apresenta a região mais próxima ao substrato $\sim 150\text{nm}$.

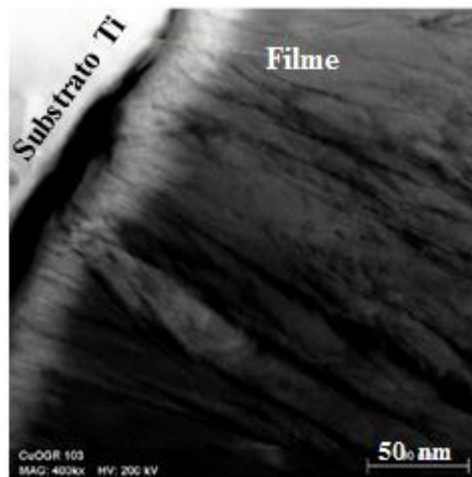


Figura 47: Imagem de MET para amostra Ti/Zn₁ (composto ternário de Ti, O e Zn) do grupo de amostras Ti/Zn próximo a região do substrato.

O primeiro ponto a ser observado é que a imagem apresentada na figura 47 evidencia a influência da rugosidade do substrato no crescimento do filme fino. É sabido que, sob condições de deposição em que T_s/T_{melt} é baixo, há baixa mobilidade das moléculas quando

chegam ao substrato, e assim, elas tendem a se depositar nos pontos próximos da chegada ao substrato, quando o filme vai sendo formado, mais próximo a superfície do mesmo, um fluxo maior de moléculas se concentram (THORNTON et al., 1974) o que resulta num sombreamento, pois a superfície recebe mais moléculas que a região da interface com o substrato.

Isso pode ser acarretado pela rugosidade do substrato, ângulo de incidência do fluxo em relação ao substrato, bem como com a pressão de argônio, que quanto maior, maior a tendência de colisão com as moléculas durante o percurso até o substrato, o que resultaria na diminuição da energia das moléculas ao chegar ao substrato (THORNTON; HOFFMAN, 1989). O fator de sombreamento resulta num estrutura porosa, que se torna vulnerável aos efeitos de tensão (THORNTON; HOFFMAN, 1989). Esse fator pode se apresentar de forma negativa quando relacionados aos estudos da tribocorrosão para essas superfícies.

A imagem ainda permitiu uma análise de composição, e é apresentada na tabela 15.

Tabela 15: Porcentagem em massa dos elementos que constituem as primeiras camadas do filme fino da amostra Ti/Zn₁ do grupo de amostras Ti/Zn.

Elemento	% massa	
	e<150nm	e>150nm
Titânio	54	56,21
Cobre	28	13,87
Zinco	0,00	0,40
Oxigênio	18	28,51
Flúor	0,00	1,01

Nas camadas mais próximas ao substrato, o elemento Zn não é evidenciado, até aproximadamente 150 nm com relação ao substrato (tabela 15), mas ao longo do filme e mais próximo a superfície o percentual aumenta quando evoluímos para distancias acima de 150 nm (tabela 15) o elemento Zn começa a se apresentar e então quando ocorre aproximação da superfície o percentual aumenta (tabela 15). Esse comportamento era esperado, através do processo de crescimento adotado, dado que a primeira metade das deposições apenas o óxido de TiO₂ foi crescido. É possível notar, que nas camadas próximas da superfície há uma maior concentração de Zn.

A figura 48 apresenta a imagem de MET para toda extensão do filme fino (~ 400nm) da amostra Ti/Zn₁, do grupo de amostras Ti/Zn.

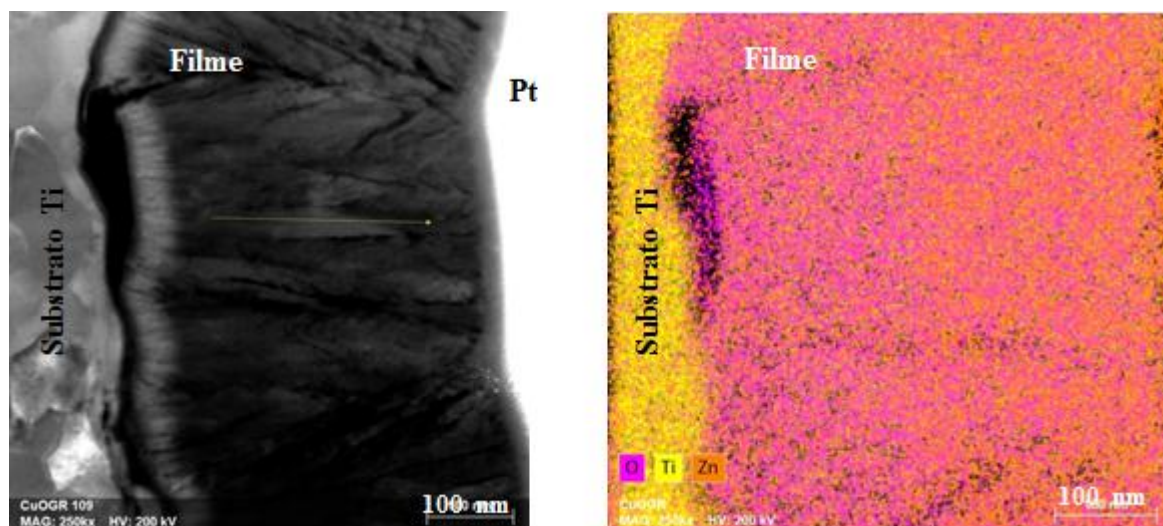


Figura 48: Imagem de MET para amostra Ti/Zn_1 (TiO_2 com ZnO) do grupo de amostras Ti/Zn de toda extensão do filme fino.

A partir da imagem 48, a análise de composição foi realizada, e é apresentada na tabela 16.

Tabela 16: Porcentagem em massa dos elementos que constituem toda extensão do filme fino da amostra Ti/Zn_1 do grupo de amostras Ti/Zn .

Elemento	% massa
Titânio	51,88
Cobre	16,03
Zinco	1,72
Oxigênio	29,52
Flúor	0,85

Os dados estão de acordo com o que foi proposto para o crescimento dos filmes. Contudo, apenas o TiO_2 foi crescido na primeira metade do tempo total de deposição da amostra, e somente na segunda metade o alvo de Zn foi acionado e o Zn começou a ser incorporado. Assim, observa-se pela figura 48 que houve incorporação do Zn, mesmo não sendo evidenciado nos dados de difração de raios-X (figura 45) e espectro Raman (figura 46).

O fato de não apresentar picos característicos de Zn metálico ou ZnO nos dados de análise estrutural, mas como elemento presente na análise de composição, indica que a incorporação do Zn foi pequena, com aumento de concentração apenas na superfície, o que pode ser positivo para o processo bioquímico da superfície de implantes. Vale ressaltar ainda que os efeitos positivos do zinco enquanto biomaterial, no que diz respeito ao estímulo da formação óssea e efeitos antibacterianos, são apenas um lado.

Conhecido como um oligoelemento, o Zn apresenta funções essenciais ao corpo humano, mas em pequenas concentrações, quando em grandes concentrações pode

desencadear reações citotóxicas (JIN et al., 2014). Ainda é válido ressaltar que o percentual próximo a 2% de concentração de Zn na composição do filme não significa que esse material como um todo será liberado para o corpo humano. É necessário compreender, ainda, sob efeitos mecânicos e eletroquímicos, qual a quantidade de Zn será liberada e o quão benéfico ou prejudicial isso será. Os primeiros resultados mostraram que a incorporação foi efetiva, e que houve controle nessa incorporação.

7.1.2 Análise de tribocorrosão: Comportamento eletroquímico

Testes preliminares de tribocorrosão foram realizados sobre as amostras do grupo Ti/Zn. Todas as amostras do grupo foram avaliadas (Ti/Zn₁; Ti/Zn₂ e Ti/Zn₃) e uma amostra de Ti-cp sem tratamento de superfície. A figura 49 apresenta o comportamento eletroquímico de uma amostra de cada conjunto do grupo Ti/Zn.

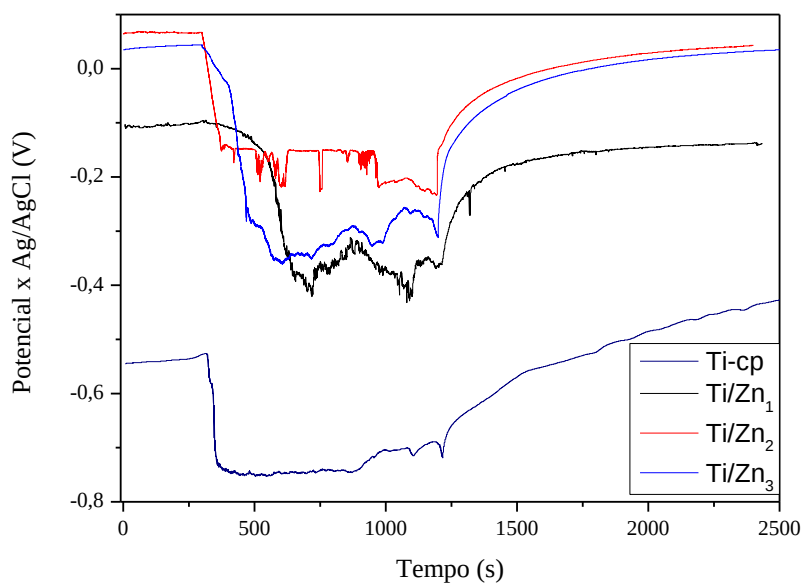


Figura 49: Tribocorrosão para as amostras de TiO₂ com ZnO dos grupos Ti/Zn: Ti/Zn₁, Ti/Zn₂ e Ti/Zn₃, análise eletroquímica.

Observou-se que os dados estão de acordo com o que foi evidenciado para os demais grupos de filmes finos de TiO₂, apresentados na seção anterior. A presença do filme de passivação torna a superfície mais resistente à tribocorrosão. Nesse caso, é importante notar que a presença do Zn na estrutura dos compostos ternários não apresentou alterações significativas a essa característica. Era importante compreender o quanto essa incorporação poderia ser ou não prejudicial a essa característica.

Os dados referentes às amostras do grupo foram positivos em comparação ao observado na superfície sem recobrimento. Quanto aos dados referentes às amostras do grupo Ti/Zn, variaram entre -0,20V e -0,35V, um indicativo positivo de que a incorporação de Zn na composição não afetou as características de resistência à tribocorrosão dos filmes constituídos apenas de TiO_2 .

Outro ponto a se considerar está relacionado ao coeficiente de atrito, a figura 50 apresenta a análise do coeficiente de atrito durante o processo de desgaste.

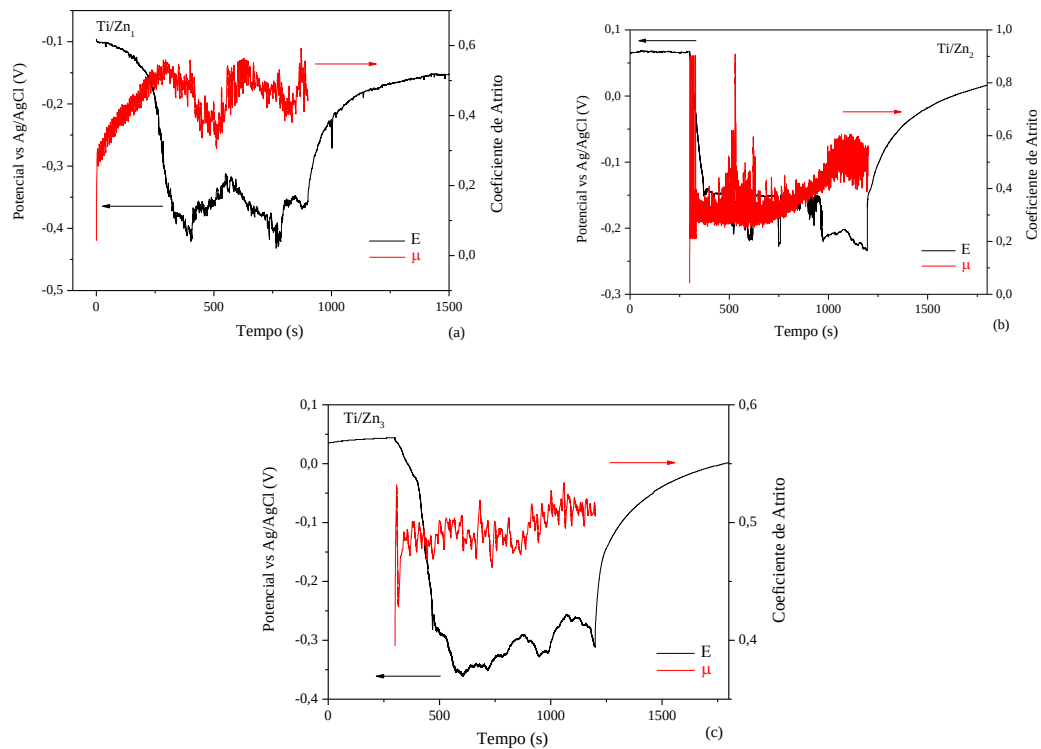


Figura 50: Coeficiente de atrito durante o ensaio de tribocorrosão para as amostras de TiO_2 com ZnO dos grupos Ti/Zn: Ti/Zn₁(a), Ti/Zn₂(b) e Ti/Zn₃(c).

Neste caso, as curvas referentes às amostras Ti/Zn₂ e Ti/Zn₃ se assemelham àquelas apresentadas pelas amostras do grupo PT, PT₁ e PT₅, em que há um aumento abrupto no valor do coeficiente, associado a queda no potencial eletroquímico, o que evidencia a ruptura do filme passivo e a vulnerabilidade da superfície metálica a ação do eletrólito. Os valores do coeficiente de atrito para esse grupo, portanto, são menores do que os apresentados pelo grupo de amostras PT.

8. CONCLUSÕES

O presente trabalho resultou no recobrimento de substratos de Ti com filmes finos de TiO_2 com diferentes proporções entre as fases anatase e rutilo, o que permitiu a análise da influência dessas fases na resistência à tribocorrosão das superfícies de Ti – foco do presente estudo.

Observou-se que a presença dos filmes de TiO_2 tornou as superfícies de Ti menos vulneráveis à tribocorrosão, processo importante para aplicações biomédicas. Verificou-se que a presença da fase rutilo, de fato, torna os filmes mais resistentes. É apresentado um menor desgaste e consequentemente uma maior resistência do filme de TiO_2 . As amostras que mostraram maior concentração dessa fase desempenharam melhor papel na análise eletroquímica no processo tribológico, apresentando potenciais mais elevados durante o teste, em comparação às amostras em que a fase anatase se davam em maiores concentrações.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura, bem como a análise confocal se apresentaram em bom acordo com os dados eletroquímicos. Com base nesses resultados, sugerimos que a tendência da resistência à tribocorrosão do rutilo não está diretamente ligada somente à dureza e estabilidade dessa fase, mas também à morfologia dos filmes.

É possível observar, a partir do conjunto de imagens da figura 22, que, quando o filme fino apresenta a fase rutilo em maior concentração, há maior grau de compactação, uma vez que o rutilo apresenta cristalitos menores e de maior densidade em relação a fase anatase. Outra evidencia dessa natureza pode ser observada a partir do conjunto de dados do grupo TS. Para dois diferentes conjuntos de amostras foram estimadas praticamente as mesmas proporções de fase anatase e rutilo na composição dos filmes. Entretanto no grupo em que a relação T_s/T_{melt} foi maior, a resistência ao comportamento tribológico, relacionado ao potencial eletroquímico foi maior. O que caracteriza que a sugerida resistência a tribocorrosão é atribuída também a morfologia dos filmes. Em linhas gerais, a presença dos filmes de passivação de TiO_2 torna as superfícies mais resistentes aos efeitos simultâneos de atrito e corrosão. Conclui-se que a presença da fase rutilo desempenha papel superior nesse quesito em relação a fase anatase.

Há necessidade ainda de entendermos em que proporções teremos associados as propriedades de ambas as fases para melhor desempenho dessas superfícies para aplicações biomédicas, uma vez que, de acordo com a literatura, a fase anatase traz consigo propriedades importantes na função bioativa desses filmes, favorecendo mecanismos biológicos, como mencionado anteriormente.

Quanto à incorporação do Zn na constituição dos filmes, além de buscar manter a resistência à tribocorrosão, já observada nas superfícies recobertas com filmes de TiO_2 , há também a necessidade de alternativas para funcionalizar superfícies e favorecer os mecanismos biológicos na engenharia de implantes. O trabalho com os parâmetros de deposição sugere que conseguimos bom controle de sua incorporação em compostos ternários contendo Ti, O e Zn. A análise composicional na seção transversal de um filme (figura 48) indica que a concentração do Zn foi pequena, com aumento de concentração apenas na superfície, o que pode ser positivo para o processo bioquímico da superfície de implantes. É plausível concluir, a princípio, que o Zn se encontra presente na constituição do filme e um pouco mais concentrado na superfície (figura 48), ocorrência que pode ser muito positiva para a finalidade buscada.

Quanto à presença do Zn na constituição dos filmes finos, e a relação com a resistência a tribocorrosão, nesse estudo preliminar, os filmes apresentaram boa resistência a ações tribológicas, em comparação as superfícies sem recobrimento. O que sugere que a presença do zinco não causou prejuízos significativos a característica já observada nos filmes finos de TiO_2 . Desse modo, existe a possibilidade do Zn ser incorporado aos filmes de TiO_2 e exercer seu papel de funcionalizador de superfície, e em quantidades moderadas não alterar as propriedades de resistência a tribocorrosão apresentadas pelo filme de dióxido de titânio.

9. REFERÊNCIAS:

- ALCATECHNOLOGY, Magnetron Sputtering. **Alcatechnology**. Disponível em: <https://www.alcatechnology.com/en/blog/magnetron-sputtering/> . Acesso em nov. de 2019.
- ALIAS, R. et al. Enhancement of as-sputtered silver-tantalum oxide thin film coating on biomaterial stainless steel by surface thermal treatment. **AIP Conference Proceedings**, v. 1948, 2018.
- ALVES, S. A. et al. A first insight on the bio-functionalization mechanisms of TiO₂nanotubes with calcium, phosphorous and zinc by reverse polarization anodization. **Surface and Coatings Technology**, v. 324, p. 153–166, 2017.
- ARIANO DE GIOVANNI RODRIGUES; JOSE CLAUDIO GALZERANI. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, p. 4309, 2012.
- ARIZA, E. et al. Corrosion resistance of ZrN_xO_y thin films obtained by rf reactive magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 469–470, n. SPEC. ISS., p. 274–281, 2004.
- AUCIELLO, O. Controlling crystalline phase of TiO₂ thin films to evaluate its biocompatibility. **Materials Technology: Advanced Performance Materials**. p. 1–8, 2019.
- AZZI, M.; KLEMBERG-SAPIEHA, J. E. Tribocorrosion test protocols for sliding contacts. **Tribocorrosion of Passive Metals and Coatings**, p. 222–238, 2011.
- BARÃO, V. A. R. et al. Stability of cp-Ti and Ti-6Al-4V alloy for dental implants as a function of saliva pH - an electrochemical study. **Clinical Oral Implants Research**, v. 23, n. 9, p. 1055–1062, 2012.
- BARTHOMEUF, M. et al. Bactericidal efficiency of UVA-active titanium dioxide thin layers on bacteria from food industry environments. **Materials Technology**, v. 7857, n. August, p. 1–10, 2017.
- BERG, S. e NYBERG, T. Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes. **Thin Solid Films**, v. 476, n. 2, p. 215–230, 2005
- BESINIS, A. et al. Antibacterial activity and biofilm inhibition by surface modified titanium alloy medical implants following application of silver, titanium dioxide and hydroxyapatite nanocoatings. **Nanotoxicology**, v. 11, n. 3, p. 327–338, 2017.
- BIJUKUMAR, D. R. et al. Systemic and local toxicity of metal debris released from hip prostheses: A review of experimental approaches. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine**, v. 14, n. 3, p. 951–963, 2018.
- BIRKHOLZ, Mario. **Thin Film Analysis by X-Ray Scattering**. Weinheim: WileyVCH, 2006.
- BOHNER, M.; LEMAITRE, J. Biomaterials Can bioactivity be tested in vitro with SBF solution ? q , qq. **Biomaterials**, v. 30, n. 12, p. 2175–2179, 2009.
- BRANDT, I. S. et al. Influence of substrate on the structure of predominantly anatase TiO₂

films grown by reactive sputtering. **RSC Advances**, v. 8, n. 13, p. 7062–7071, 2018.

CHAPMAN, Brian. *Glow Discharge Processes*. 1. ed. New York: John Wiley & Sons, 1980.

CHELVANATHAN, P. et al. Growth and characterization of RF-sputtered ZnS thin film deposited at various substrate temperatures for photovoltaic application. **Applied Surface Science**, 2014.

CHOUBEY, A.; BASU, B.; BALASUBRAMANIAM, R. Tribological behaviour of Ti-based alloys in simulated body fluid solution at fretting contacts. **Trends in Biomaterials and Artificial Organs**, v. 18, n. 2, p. 141–147, 2005.

CISNEROS, J. I. Optical characterization of dielectric and semiconductor thin films by use of transmission data. **Applied optics**, v. 37, n. 22, p. 5262–5270, 1998.

CORREA, P. Avaliação da Técnica de Evaporação Resistiva para a deposição de Filmes Finos de GaAs e Compostos de GaAs com Óxidos e Cloretos de Er ou Yb, 2008. 97f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Matereis) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2008.

COSTA, A. C. F. M. et al. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. **Cerâmica**, v. 52, n. 324, p. 255–259, 2006.

COSTA, M. M. et al. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials Tribological behavior of bioactive multi-material structures targeting orthopedic applications. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 94, n. January, p. 193–200, 2019.

CRUZ, H. V; SOUZA, J. C. M.; HENRIQUES, M.; ROCHA, L.A. **Tribocorrosion and Bio-Tribocorrosion in the Oral Environment : The Case of Dental Implants**. Biomedical Tribology. ed. Nova Science Publishers, 2011.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. Londres: Pearson Education, 1978.

DE VITERI, V. S. et al. Structure, tribocorrosion and biocide characterization of Ca, P and I containing TiO₂ coatings developed by plasma electrolytic oxidation. **Applied Surface Science**, v. 367, p. 1–10, 2016.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores. **Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**, p. 60, 2007.

DICA DE DENTISTA. Resumo: Implantes Dentários. **Dica de dentista**, 2015. Disponível em: <http://dicadedentista.blogspot.com/2015/07/resumo-implantes-dentarios.html>. Acesso em nov. de 2019.

DING, Q. et al. In vitro cytocompatibility and corrosion resistance of zinc-doped hydroxyapatite coatings on a titanium substrate. **Journal of Materials Science**, v. 50, n. 1, p. 189–202, 2015.

DONG, H.; ZHOU, J.; VIRTANEN, S. Applied Surface Science Fabrication of ZnO nanotube layer on Zn and evaluation of corrosion behavior and bioactivity in view of biodegradable

applications. **Applied Surface Science**, v. 494, n. July, p. 259–265, 2019.

FARIA, D. L. A. DE; AFONSO, M. C.; EDWARDS, H. G. M. E. Espectroscopia Raman : Uma nova luz no estudo de bens culturais. **Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia**, v. 12, p. 249–267, 2002.

FU, T. et al. Sol–Gel Derived Antibacterial Ag-Containing ZnO Films on Biomedical Titanium. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 18, n. 2, p. 823–828, 2018.

GALO, R. Efeito da Tribocorrosão em Materiais Odontológicos Metálicos. 2008. 182 p. Tese de Doutorado – Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto

GONG, X. et al. Steps on anatase TiO₂ (101). **Nature Materials**. v. 5, p. 665–670, 2006.

HANAOR, D. et al. Anodic aqueous electrophoretic deposition of titanium dioxide using carboxylic acids as dispersing agents. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 6, p. 1041–1047, 2011.

HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *J. Mater Sci.* p. 855–874, 2011.

HANAWA, T. Biofunctionalization of titanium for dental implant. **Japanese Dental Science Review**, v. 46, n. 2, p. 93–101, 2010.

HANAWA, T.; ASAMI, K.; ASAOKA, K. Repassivation of titanium and surface oxide film regeneration in simulated bioliquid. **J Biomed Mater Res**, v. 40, p. 530–538, 1998.

HU, H. et al. Antibacterial activity and increased bone marrow stem cell functions of Zn-incorporated TiO₂ coatings on titanium. **Acta Biomaterialia**, v. 8, n. 2, p. 904–915, 2012.

HUO, K. et al. Osteogenic activity and antibacterial effects on titanium surfaces modified with Zn-incorporated nanotube arrays. **Biomaterials**, v. 34, n. 13, p. 3467–3478, 2013.

InterFISIO, A importância dos exercícios na Artroplastia total de quadril. **InterFISIO**. Disponível em: <https://interfisio.com.br/a-importancia-dos-exercicios-na-artroplastia-total-de-quadril/>. Acesso em nov. de 2019.

JEMAT, A. et al. Surface modifications and their effects on titanium dental implants. **BioMed Research International**, v. 2015, 2015.

JIN, G. et al. Osteogenic activity and antibacterial effect of zinc ion implanted titanium. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 117, p. 158–165, 2014.

KULKARNI, M. et al. Biomaterial surface modification of titanium and titanium alloys for medical applications. **Nanomedicine**, p. 111–136, 2014.

LANDOLT, D.; MISCHLER, S.; STEMP, M. Electrochemical methods in tribocorrosion: A critical appraisal. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 24–25, p. 3913–3929, 2001.

LAURINDO, C. A. H. et al. Mechanical and Tribological Properties of Ca/P-Doped Titanium Dioxide Layer Produced by Plasma Electrolytic Oxidation: Effects of Applied Voltage and

Heat Treatment. **Tribology Transactions**, v. 61, n. 4, p. 733–741, 2018.

MAJEED, A. et al. Surface properties and biocompatibility of nanostructured TiO₂ film deposited by RF magnetron sputtering. **Nanoscale research letters**, v. 10, p. 56, 2015.

MANHABOSCO, T. M. et al. Tribological, electrochemical and tribo-electrochemical characterization of bare and nitrided Ti6Al4V in simulated body fluid solution. **Corrosion Science**, v. 53, n. 5, p. 1786–1793, 2011.

MARINO, C. E. B.; MASCARO, L. H. Electrochemical Tests to Evaluate the Stability of the Anodic Films on Dental Implants. **International Journal of Electrochemistry**, v. 2011, p. 1–7, 2011.

MARQUES, I. DA S. V. et al. Tribocorrosion behavior of biofunctional titanium oxide films produced by micro-arc oxidation: Synergism and mechanisms. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 60, p. 8–21, 2016.

MATHEW, M. T. et al. TiC_xO_y thin films for decorative applications: Tribocorrosion mechanisms and synergism. **Tribology International**, v. 41, n. 7, p. 603–615, jul. 2008.

MATHEW, M. T. et al. Tribocorrosion behaviour of TiC_xO_y thin films in bio-fluids. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 2, p. 929–937, 2010.

MRÁZ, S.; SCHNEIDER, J. M. Structure evolution of magnetron sputtered TiO₂ thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 109, n. 2, 2011.

OLIVEIRA, A. R. DE F. **Desenvolvimento de um microscópio confocal de varredura laser para caracterização topográfica de superfícies**. 69 fls. 2012. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, 2012.

OLIVEIRA, F. G. et al. Understanding growth mechanisms and tribocorrosion behaviour of porous TiO₂ anodic films containing calcium, phosphorous and magnesium. **Applied Surface Science**, v. 341, p. 1–12, 2015.

OLIVER, J. N. et al. Bioactive Materials Bioactive glass coatings on metallic implants for biomedical applications. **Bioactive Materials**, v. 4, n. September, p. 261–270, 2019.

ORÉFICE, R.L., PEREIRA, M. M., MANSUR, H.S. **Biomateriais: Fundamentos e Aplicações**. 1^o edição (reimpressão). Rio de Janeiro, Cultura Médica, 2012.

PANTAROTO, H. N. et al. Antibacterial photocatalytic activity of different crystalline TiO₂ phases in oral multispecies biofilm. **Dental Materials**, p. 1–14, 2018.

PRASAD, S. et al. Biomaterial properties of titanium in dentistry. **Journal of Oral Biosciences**, v. 57, n. 4, p. 192–199, 2015.

QAYSI, M. AL et al. Degradation of zinc containing phosphate-based glass as a material for orthopedic tissue engineering. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 27, n. 10, 2016.

QIAO, Y. et al. Stimulation of bone growth following zinc incorporation into biomaterials. **Biomaterials**, v. 35, n. 25, p. 6882–6897, 2014.

RAFIEIAN, D. et al. Controlled formation of anatase and rutile TiO₂ thin films by reactive magnetron sputtering. **AIP Advances**, v. 5, n. 9, p. 097168, 2015.

RATOVA, M. et al. Visible light active photocatalytic C-doped titanium dioxide films deposited via reactive pulsed DC magnetron co-sputtering : Properties and photocatalytic activity. **Vaccum**, v. 149, p. 214–224, 2018.

RENZ, R. P. **Avaliação da osseointegração de implantes de titânio submetidos a diferentes tratamentos de superfície**. 111 fls, 2007. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.

SAFI, I. Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review. **Surface and Coatings Technology**, v. 127, n. 2–3, p. 203–218, 2000.

SILVA, F. L. R. E. **Síntese e Caracterização de Nanoestruturas à Base de Dióxido de Titânio**. 102 fls, 2012. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte.

SMITH, Donald Leonard. **Thin-film deposition: principles and practice**. cGraw-hill New York etc, 1995. v. 108.

SONIA, S. S. et al. Antimicrobial and antioxidant potentials of biosynthesized colloidal zinc oxide nanoparticles for a fortified cold cream formulation: A potent nanocosmeceutical application. **Materials Science and Engineering C**, v. 79, p. 581–589, 2017.

SPURR, R. A.; MYERS, H. Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer. **Analytical Chemistry**, v. 29, n. 5, p. 760–762, 1957.

SUL, Y. T. et al. The roles of surface chemistry and topography in the strength and rate of osseointegration of titanium implants in bone. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 89, n. 4, p. 942–950, 2009.

THORNTON, J. A. et al. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. **Vacuum Science Technology**, v. 11, n. 4, p. 666–670, 1974.

THORNTON, J. A. The microstructure of sputter-deposited coatings. **J. Vac. Sci. Technology**, v. 3059, n. 1986, p. 3059–3065, 1986.

THORNTON, J. A.; HOFFMAN, D. W. Stress-related effects in thin films. **Thin Solid Films**, v. 171, n. 1, p. 5–31, 1989.

TIBURTIUS, E. R. L.; SCHEFFER, E. W. O. Triclosan: Destino no Meio Ambiente e Perspectivas no Tratamento de Águas de Abastecimento Público. **Revista Virtual de Química**, n. January 2014, 2015.

TONG, X. et al. Microstructure, mechanical properties, biocompatibility, and in vitro corrosion and degradation behavior of a new Zn–5Ge alloy for biodegradable implant materials. **Acta Biomaterialia**, 2018.

TOPTAN, F. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials Tribocorrosion behavior of bio-functionalized highly porous titanium. **Journal of the Mechanical Behavior**

of Biomedical Materials, v. 69, n. January, p. 144–152, 2017.

TSOU, H.; HSIEH, P. Anticorrosive, Antimicrobial, and Bioactive Titanium Dioxide Coating for Surface-modified Purpose on Biomedical Material. In: **Application of Titanium Dioxide**. InTech, 2017.

ZHANG, H. J.; WEN, D. Z. Antibacterial properties of Sb-TiO₂ thin films by RF magnetron co-sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 9- 11 SPEC. ISS., p. 5720–5723, 2007.

ZHANG, X. et al. Chalcogenide glass-ceramic with self-organized heterojunctions : application to photovoltaic solar cells. **EPJ Photovoltaics**, v. 3, p. 1–6, 2018.

ZHU, D. et al. Biological Responses and Mechanisms of Human Bone Marrow Mesenchymal Stem Cells to Zn and Mg Biomaterials. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 33, p. 27453–27461, 2017.

ZHU, X. et al. Influence of substrate on structural, morphological and optical properties of TiO₂ thin films deposited by reaction magnetron sputtering. **AIP Advances**, v. 7, n. 12, 2017.

ZUIM, F. A. **Fabricação de lamela no microscópio de íons focalizados: Artefatos e Medidas de espessura**. 2017, 65f. Dissertação de mestrado. CBPF - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro/RJ.