

**Universidade do Vale do Paraíba  
Instituto de Pesquisa & Desenvolvimento  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica**

**Larissa Zamboni Lobo Tavares**

**ESTUDO DA TENSÃO RESIDUAL EM FILME DE CARBONO TIPO DIAMANTE  
CONTENDO BIOSILICATO EM SUA ESTRUTURA**

**São José dos Campos, SP  
2022**

**Larissa Zamboni Lobo Tavares**

**Síntese de estudo da tensão residual em filme de carbono tipo diamante contendo biosilicato em sua estrutura**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica, como parte do processo de avaliação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Biomédica.

Orientadora: Profa. Dra. Lúcia Vieira

São José dos Campos, SP  
2022

## TERMO DE AUTORIZAÇÃO DE DIVULGAÇÃO DA OBRA

### Ficha catalográfica

Tavares, Larissa Zamboni Lobo

Estudo da tensão residual em filme de carbono tipo diamante contendo biosilicato em sua estrutura / Larissa Zamboni Lobo Tavares; orientadora, Profa. Dra. Lucia Vieira. - São José dos Campos, SP, 2022.

1 CD-ROM, 54 p.

Dissertação (Mestrado Acadêmico) - Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica.

Inclui referências

1. Engenharia Biomédica. 2. Carbono tipo diamante. 3. Filmes finos. 4. Física de plasmas. 5. Propriedades mecânicas. I. Vieira, Profa. Dra. Lucia, orient. II. Universidade do Vale do Paraíba. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica. III. Título.

Eu, Larissa Zamboni Lobo Tavares, autor(a) da obra acima referenciada:

Autorizo a divulgação total ou parcial da obra impressa, digital ou fixada em outro tipo de mídia, bem como, a sua reprodução total ou parcial, devendo o usuário da reprodução atribuir os créditos ao autor da obra, citando a fonte.

Declaro, para todos os fins e efeitos de direito, que o Trabalho foi elaborado respeitando os princípios da moral e da ética e não violou qualquer direito de propriedade intelectual sob pena de responder civil, criminal, ética e profissionalmente por meus atos.

São José dos Campos, 2 de Junho de 2022.

Larissa Zamboni Lobo Tavares

Autor(a) da Obra

Data da defesa: 09 / 103 / 22

**LARISSA ZAMBONI LOBO TAVARES**

**“ESTUDO DA TENSÃO RESIDUAL EM FILME DE CARBONO TIPO DIAMANTE  
CONTENDO BIOSILICATO EM SUA ESTRUTURA”.**

>>

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica, do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba - Univap, pela seguinte banca examinadora:

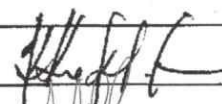
PROF.<sup>ª</sup> DR.<sup>ª</sup> ANDREZA RIBEIRO SIMIONI



PROF.<sup>ª</sup> DR.<sup>ª</sup> LÚCIA VIEIRA



PROF.<sup>ª</sup> DR.<sup>ª</sup> KUMIKO KOIBUCHI SAKANE



PROF. DR. MURILO CAMURI CROVACE - UFSCAR



Prof.<sup>ª</sup> Dr.<sup>ª</sup> Lúcia Vieira

Diretora do IP&D – Univap

São José dos Campos, 09 de março 2022.

TAVARES, Larissa Zamboni Lobo. **Síntese de estudo da tensão residual em filme de carbono tipo diamante contendo biosilicato em sua estrutura**. 2022. 54f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biomédica) Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, 2022.

**RESUMO:** O filme de Carbono tipo diamante (*Diamond like-carbon- DLC*) vem sendo utilizado para melhorar as características dos implantes por possuir propriedades como baixo coeficiente de atrito e resistência ao desgaste, já o Biosilicato possui propriedades de bioatividade e pode otimizar o filme de DLC ampliando as aplicações biomédicas. Contudo, para que o filme seja efetivo e possa atuar como superfície protetora, efeitos de delaminação devem ser superados. Os efeitos de delaminação ocorrem devido as tensões intrínsecas no filme, introduzidas durante o processo de produção. Assim para produção dos filmes de DLC com Biosilicato (DLCBs) foi proposto neste trabalho duas concentrações diferentes de Biosilicato (0,6% e 0,3%) a serem inseridos no reator a plasma via (*Plasma enhanced Chemical Vapour Deposition- PECVD*). Após a deposição, os filmes de DLC e DLCBs, foram analisados via espectroscopia Raman, FT-IR e difração de raios-X para avaliação da presença de constituintes do filme de DLC e de Biosilicato. A espectroscopia Raman indicou espectros com a presença das bandas características do DLC e do Biosilicato. O espectro de FT-IR do Biosilicato apresentou números de ondas localizados entre  $870\text{ cm}^{-1}$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$  referente a um estiramento da ligação Si-O. As bandas centradas entre  $1100$  a  $1250\text{cm}^{-1}$  são referentes as vibrações da ligação Si-O-Si, observando-se a presença do Biosilicato em todos os filmes. Os resultados de difração de raio-X indicaram a presença do Biosilicato com fases cristalinas encontrando bandas atribuídas ao silicato de sódio-cálcio ( $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$ ). As tensões residuais dos filmes foram estudadas para verificar a influência na aderência do filme ao substrato de liga de titânio (Ti6Al4V). A aderência do filme foi analisada via esclerometria. O filme de DLCBs com 0,3% de Biosilicato, apresentou a menor tensão interna, reduzindo em 28,5% a tensão compressiva do filme. Os resultados de coeficiente de atrito mostram a diminuição do coeficiente de atrito com o filme de DLC e DLCBs em relação ao substrato Ti6Al4V puro, obtendo resultado semelhante a literatura e mostrando em que o filme de DLC com e sem Biosilicato, nas concentrações menores de Biosilicato aumentam a lubrificação e diminuem o coeficiente de atrito. A literatura mostra que quanto mais negativo o potencial de circuito aberto mais sujeito a corrosão, estes resultados apontam uma melhora da resistência à corrosão com a presença do filme de DLCBs 0,3%. Ao final deste trabalho foi possível avaliar que a melhor condição de produção do filme foi a concentração de Biosilicato em 0,3%. Esta mesma condição foi a de que resultou menor tensão interna, melhor aderência e melhor proteção no ensaio de tribocorrosão com potencial de circuito aberto. O estudo da correlação entre as tensões internas, aderência do filme e a suscetibilidade à corrosão de filmes de DLC com biosilicato é inédito na literatura.

**Palavra- chave:** DLC, Biosilicato, PECVD, tensão interna.

TAVARES, Larissa Zamboni Lobo. **Study of residual tension in diamond type carbon film containing biosilicate in its structure.** 2022. 54f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biomédica) Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, 2022.

**ABSTRACT:** The diamond-like carbon film (DLC) has been used to improve the characteristics of implants, as it has properties such as low friction coefficient and wear resistance. In contrast, Biosilicate has bioactivity properties and can optimize the DLC film expanding biomedical applications. However, to be effective and act as a protective surface, the frequent effects of film delamination must be overcome. The delamination effects occur due to the intrinsic tensions in the film introduced during the production process. Thus, for the production of DLC films with Biosilicate (DLCBs) was used two different concentrations of Biosilicate (0.6% and 0.3%) in the plasma reactor via (Plasma enhanced Chemical Vapour Deposition – PECVD). After deposition, the DLC and DLCBs films were analyzed by Raman spectroscopy, FT-IR, and X-ray diffraction to evaluate the presence of DLC and Biosilicate film constituents. Raman spectroscopy indicates the spectra with the presence of the characteristic bands of DLC and Biosilicate. The FT-IR spectra of Biosilicate indicated wave numbers located between  $870\text{ cm}^{-1}$  to  $1000\text{ cm}^{-1}$ , which indicates a stretching of the Si–O bond. The bands between  $1100$  and  $1250\text{ cm}^{-1}$  indicate the Si–O–Si bond presence in all films. The X-ray diffraction results indicate the presence of Biosilicate with crystalline phases attributed to sodium-calcium silicate ( $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$ ). Residual stresses of the films were studied to verify the influence on the adhesion of the film to the titanium alloy substrate (Ti6Al4V). The adhesion of the film was analyzed via a scratching test. The results of the internal stress analysis indicated that the DLCBs with 0.3% Biosilicate film presented the lowest internal stress, reducing the compressive stress of the film by 28.5%. The friction coefficient results showed a decrease in the friction coefficient with the DLC film and DLCBs concerning the bare Ti6Al4V substrate, obtaining a result similar to the literature and showing that the DLC film with and without Biosilicate, at lower concentrations of Biosilicate, increases the lubrication and reduce friction. The literature shows that the more negative the open circuit potential, the more subject to corrosion. The results point to an improvement in corrosion resistance with the presence of DLCBs 0.3% film. At the end of this work, it was possible to evaluate that the best condition for film production was the concentration of Biosilicate at 0.3%. The same condition resulted in lower internal voltage, better adhesion, and better protection in the tribocorrosion test with open circuit potential. The study of the correlation between internal stresses, film adhesion, and susceptibility to corrosion is unprecedented in the literature.

**Keywords:** DLC, Biosilicate, PECVD, internal stress.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Formas alotrópicas do carbono. ....	15
Figura 2 - Hibridizações das ligações de carbono. ....	15
Figura 3- Hibridizações das ligações de carbono. ....	16
Figura 4 - Reator PECVD. ....	18
Figura 5- Surgimento das tensões. ....	19
Figura 6 - Diferença da tensão compressiva e tensão trativa. ....	20
Figura 7- Bandas características do filme de DLC. ....	21
Figura 8 - Grau de desordem do filme (I(D)/I(G)). ....	22
Figura 9 - FT-IR do Biosilicato. ....	22
Figura 10 - Difração de Raio-X do Biosilicato – com as bandas atribuídas ao silicato de sódio-cálcio $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$ . ....	23
Figura 11- Quatro estados de desgaste. ....	24
Figura 12 - Tipos de falha na aderência do revestimento no substrato. ....	25
Figura 13 – (A) Ti6Al4V (B) Silício. ....	26
Figura 14 - Fluxograma dos processos realizados. ....	27
Figura 15 - Montagem interna do reator antes do processo de deposição. ....	28
Figura 16 - Esquema do dispositivo acoplado ao reator para inserção do Biosilicato. ....	29
Figura 17 - (a) Imagem do reator PECVD conectado ao dispositivo que conecta a mistura de hexano+Biosilicato, (b) Dispositivo acoplado ao reator, (c) ultrassom agitando a mistura no processo de deposição. ....	30
Figura 18 - Fluxograma das etapas realizadas para medição da tensão interna do filme. ....	31
Figura 19 - Equipamento de Espectroscopia Raman – Modelo Labram HR Evolution. ....	32
Figura 20 - Equipamento FT-IR do modelo Spectrum 400 FT-IR da Perkin-Elmer. ....	33
Figura 21 - Equipamento Shimadzu, modelo XRD-6100. ....	33
Figura 22 - O equipamento Hysitron da Poli – USP ....	34
Figura 23 - Perfilômetro óptico modelo Taylor Hobson inc. ....	35
Figura 24 - Tribômetro do modelo Ultra Micro UMT2, Bruker. ....	35
Figura 25 - Representação gráfica do ensaio de esclerometria com carga progressiva e ponta de diamante Rockwel conforme norma ASTM C1624. ....	37
Figura 26 - Esquema da célula de tribocorrosão. ....	37
Figura 27- Principais parâmetros que afetam a tribocorrosão. ....	38
Figura 28 - Microscopia Eletrônica de Varredura, modelo EVO-MA10. ....	39
Figura 29 - Difração de raio-X do Biosilicato. ....	40
Figura 30 - Espectros Raman dos filmes de: DLC, DLCBs 0,6% e DLCBs 0,3%. ....	41
Figura 31 - Gráfico de FT-IR do Biosilicato puro e dos Filmes de: DLCBs 0,6% e DLCBs 0,3%. ....	42
Figura 32 - Gráfico de FT-IR dos filmes de DLC, DLCBs 0,6% e DLCBs 0,3%. ....	43
Figura 33 - Esclerometria do Filme de DLC. ....	46
Figura 34 - Esclerometria do filme de DLCBs 0,6%. ....	46
Figura 35 - Esclerometria do filme de DLCBs 0,3%. ....	47
Figura 36 - Coeficiente de atrito (COF) do (a) substrato puro, (b) substrato+DLC, (c) Substrato +DLCBS 0,6% e (d) Substrato+DLCBS 0,3%. ....	48
Figura 37 - Curvas de potencial de circuito aberto (OCP) do substrato puro, substrato+DLC, Substrato +DLCBS 0,6% e Substrato+ DLCBS 0,3%. ....	49

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros utilizados na deposição do filme DLC. ....	29
Tabela 2 - Parâmetros utilizados na deposição do filme de DLC-Biosilicato.....	30
Tabela 3 - Composição solução de ringer. ....	38
Tabela 4 - Bandas encontradas via FT-IR em comparação ao Biosilicato puro.....	42
Tabela 5 - Bandas encontradas via FT-IR em comparação ao filme de DLC.....	43
Tabela 6 - Módulo de Young.....	44
Tabela 7 - Cálculos das tensões internas dos filmes.....	45



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIACOES

<b>DLC</b>	<i>Diamond Like Carbon</i>
<b>DLCBs</b>	<i>Diamond Like Carbon</i> com nanopartículas de Biosilicato
<b>FT-IR</b>	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
<b>HCA</b>	Camada de Hidroxicarbonato Apatita
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>INPE</b>	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
<b>IP&amp;D</b>	Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento
<b>PECVD</b>	<i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>
<b>UATR</b>	<i>Técnica FT-IR de Reflexão</i>

## SÚMARIO

1	INTRODUÇÃO .....	12
1.1	OBJETIVO GERAL .....	13
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	13
2	REVISÃO DE LITERATURA .....	14
2.1	FILMES FINOS.....	14
2.2	CARBONO TIPO DIAMANTE.....	14
2.3	BIOSILICATO .....	16
2.4	DEPOSIÇÃO DO FILME DE DLC.....	17
2.5	TENSÕES RESIDUAIS .....	18
2.5.1	<i>Tensões Residuais em Filmes</i> .....	18
2.6	TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS.....	21
2.6.1	<i>Raman</i> .....	21
2.6.2	<i>Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)</i> .....	22
2.6.3	<i>Difração de Raio-X</i> .....	23
2.7	TRIBOLOGIA.....	24
2.7.1	<i>Esclerometria (Scratching)</i> .....	25
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
3.1	PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS .....	26
3.2	PREPARO DA DISPERSÃO DO BIOSILICATO NO HEXANO .....	27
3.3	PROCESSO DE DEPOSIÇÃO .....	27
3.3.1	<i>Deposição do Filme de DLC</i> .....	28
3.3.2	<i>Deposição do Filme de DLC-Biosilicato</i> .....	29
3.4	MEDIÇÃO DE TENSÃO DO FILME.....	31
3.5	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.....	31
3.5.1	<i>Espectroscopia Raman</i> .....	32
3.5.2	<i>Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier</i> .....	32
3.5.3	<i>Difração de Raio – X</i> .....	33
3.5.4	<i>Nanoindentação</i> .....	34
3.5.5	<i>Perfilômetro de óptico</i> .....	34
3.5.6	<i>Tribômetro</i> .....	35
3.5.6.1	<i>Esclerometria</i> .....	36
3.5.6.2	<i>Tribocorrosão</i> .....	37
3.5.7	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i> .....	39

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
4.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS – X.....	40
4.2	RAMAN .....	40
4.3	FT-IR .....	41
4.4	CÁLCULO DE TENSÃO INTERNA DO FILME.....	44
4.5	ESCLEROMETRIA .....	45
4.6	COEFICIENTE DE ATRITO E TRIBOCORROSÃO .....	47
5	CONCLUSÃO.....	50
6	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....	51
	REFERÊNCIAS .....	52

## 1 INTRODUÇÃO

O filme de DLC contém propriedades próximas do diamante como baixos valores de coeficiente de atrito, resistência ao desgaste e inércia química (ROBERTSON, 2002). O DLC tem sido testado para aplicações na área biomédica como revestimento de proteção, reduzindo atrito da prótese (CAPOTE *et al.*, 2016).

Já o Biosilicato possui resultados favoráveis para uso como biomaterial em humanos e animais, como por exemplo, nos alvéolos dentários dos cães e a troca de ossículos do ouvido humano (BRANDÃO *et al.*, 2013). O Biosilicato contém propriedades como alto índice de bioatividade, além de ser um material osteocondutor, osteoindutor, não genotóxico, não citotóxico, e apresentar características antibacterianas e mecânicas satisfatórias para uso como implantes em algumas aplicações clínicas específicas (SIQUEIRA; ZANOTTO, 2011).

Substratos revestidos com filmes finos normalmente se encontram em estado tensionado (JASSEN, 2007). Um elevado nível de tensões residuais pode gerar delaminação e trincas no filme (DETOR *et al.*, 2009). As tensões residuais em filmes finos podem ser classificadas como extrínsecas ou intrínsecas. As tensões residuais extrínsecas são as que aparecem depois do período de crescimento do filme ser concluído (PAULEAU, 2001). As tensões residuais intrínsecas são aquelas que aparecem durante o processo de deposição dentro do reator (THORNTON, 1989).

As tensões residuais intrínsecas podem ser uma tensão trativa ou compressiva, dependendo das condições de deposição (DETOR *et al.*, 2009). Na tensão compressiva, o filme tende a expandir na superfície do substrato que possui menor dilatação térmica causando trincas. Já a tensão trativa, o filme tende a contrair em relação ao substrato com maior coeficiente de dilatação térmica, e também causa trincas (REHDER, 2008).

Para melhorar a aderência do filme de DLC e obter um filme com menor tensão residual interna, nesse trabalho foi estudado o filme de DLC e DLC com Biosilicato em duas composições (0,6% e 0,3%), tendo como objetivo a diminuição de defeitos relacionados a delaminação e melhora da aderência do filme de DLC em substratos Ti6Al4V.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Produzir filmes aderentes de DLC e DLC-Biosilicato sobre substratos de Ti6Al4V via PECVD, analisar comparativamente as propriedades de aderência e tensão interna do filme com e sem Biosilicato, visando redução de delaminação, para aplicações Biomédicas.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a aderência dos filmes de DLC e DLC-Biosilicato sobre substratos de Ti6Al4V depositados via PECVD;
- Calcular as tensões internas dos filmes e analisar qual dos processos gerou filmes com menores valores de tensão interna evitando delaminação;
- Correlacionar os resultados de aderência dos filmes aos valores de tensão interna;
- Correlacionar a resistência triboquímica dos filmes produzidos a suscetibilidade a corrosão via potencial de circuito aberto com as amostras imersas em um meio corrosivo de solução de Ringer.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

Neste tópico, foram abordados os temas principais relacionados ao trabalho: a classificação do filme, as tensões residuais, a técnica de deposição utilizada na produção bem como, as técnicas de caracterização.

### 2.1 FILMES FINOS

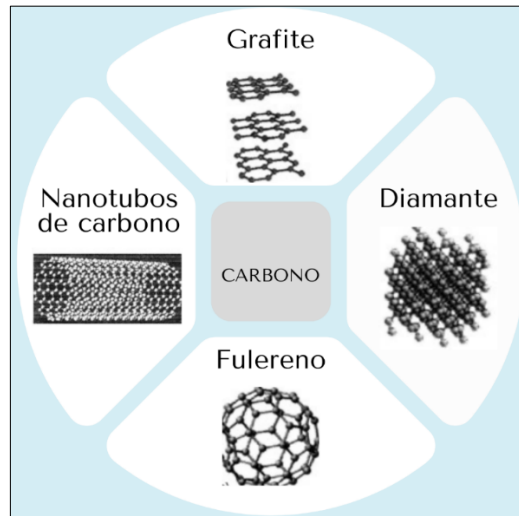
Filme fino é utilizado para nomear um grupo de materiais que possuem camadas com uma espessura da ordem de micrometros depositadas sobre a superfície de um substrato. Os filmes são compostos por uma sequência de materiais em camadas sobrepostas, onde cada camada pode ser constituída por um material com mais de uma fase (LAGATTA, 2011).

Os filmes finos são obtidos por processo de deposição que são divididos em duas categorias: processos químicos de deposição *Chemical Vapour Deposition* (CVD), como por exemplo o *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition* (PECVD); e processos físicos de deposição como o *Physical Vapour Deposition* (PVD), como por exemplo o *Sputtering* (MACÁRIO, 2019).

### 2.2 CARBONO TIPO DIAMANTE

O carbono pode formar diferentes formas alotrópicas como: diamante, grafite, nanotubos e fulerenos. Estas formas alotrópicas podem conter estrutura cristalina e ou fases amorfas (ROBERTSON, 2002). Na Figura 1, contém uma representação gráfica com as diferentes formas alotrópicas do carbono.

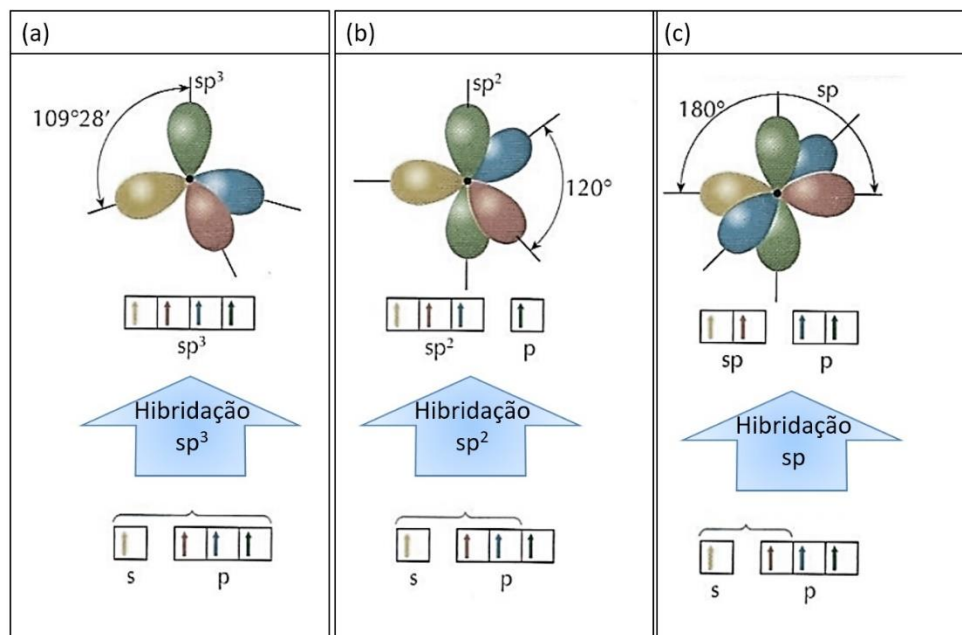
Figura 1- Formas alotrópicas do carbono.



Fonte: Adaptado de Robertson (2002).

O filme Carbono tipo Diamante (DLC) é uma forma metaestável de carbono que contém ligações de grafite ( $sp^2$ ) e ligações de diamante ( $sp^3$ ). O carbono existe em três diferentes hibridizações,  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ , formando estruturas cristalinas e desordenadas (ROBERTSON, 2002). A Figura 2 mostra uma imagem esquemática das hibridizações das ligações de carbono.

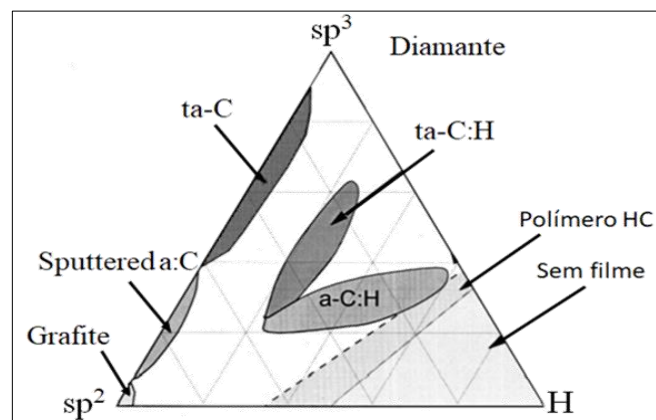
Figura 2 - Hibridizações das ligações de carbono.



Fonte: Adaptado de Peruzzo e Canto (2006).

O filme de DLC pode ser classificado em três grupos: carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), carbono amorfo tetraédrico hidrogenado (ta-C:H) e carbono amorfo tetraédrico não hidrogenado (ta-C). Os filmes de carbono tetraédrico (ta-C) são aqueles que possuem maior quantidade de ligações  $sp^3$  (mais de 70%), com estrutura próxima ao diamante. Já os filmes de carbono amorfo tetraédrico hidrogenado possuem menos de 70% de ligações  $sp^3$ , como pode ser visualizado no diagrama ternário da Figura 3 (BEWILOGUA; HOFMANN, 2014).

Figura 3- Hibridizações das ligações de carbono.



Fonte: Adaptado de Robertson (2002).

O filme de DLC possui propriedades químicas, físicas e mecânicas próximas ao diamante e propriedades tribológicas favoráveis, como por exemplo, baixos valores de coeficiente de atrito e resistência ao desgaste. Além disso, possui alta dureza e inércia química, podendo ser utilizado como filme protetor melhorando a resistência à corrosão. (ROBERTSON, 2002). Devido a essas propriedades vêm sendo utilizado para uso biomédico, por ter boa biocompatibilidade e exibir atividade antimicrobiana (HUACHO *et al.*, 2017). Pode ser utilizado também em revestimento de proteção em implantes articulados como articulações de joelho e quadril (CAPOTE *et al.*, 2016).

### 2.3 BIOSILICATO

Os vidros e as vitrocerâmicas bioativas estão na terceira geração dos biomateriais. O vidro bioativo mais famoso é o Bioglass 45S5, criado por Hench em 1969, que possui maior índice de bioatividade (CROVACE *et al.*, 2016).



Em 1969, foi observado o início do desenvolvimento de um material novo que conseguia combinar a resistência mecânica e tenacidade da vitrocerâmica, e a elevada bioatividade do Bioglass 45S5. Um procedimento para alcançar esse propósito era aperfeiçoar a resistência mecânica do Bioglass 45S5, ou de outro vidro bioativo, pela cristalização moderada. Mas surgiram duas perguntas: 1) A cristalização danifica a bioatividade? 2) A cristalização dos vidros bioativos é capaz de aperfeiçoar significativamente suas características mecânicas? (CROVACE *et al.*, 2016). Respondendo estas perguntas, dois anos após em 1992, (LI *et al.*, 1992) apresentaram a diminuição da taxa de formação de uma camada de hidroxicarbonato apatita (HCA) *in vitro* no vidro bioativo  $20\text{Na}_2\text{O} - 22,5\text{CaO} - 48\text{SiO}_2 - 9,5\text{P}_2\text{O}_5$  e um aumento na fração cristalina. Para uma parcela de fração cristalizada de 95%, o desenvolvimento de HCA foi inibido. Nessa etapa, acreditaram que a cristalização de qualquer vidro atrapalharia a bioatividade (CROVACE *et al.*, 2016). Porém, em 1996, (PEITL *et al.*, 2012) analisaram os resultados sobre a cristalização do Bioglass 45S5, afirmando que diminuía a cinética de formação do HCA, mas não impedia sua formação. Depois foram testadas as bioatividades da cerâmica de vidro em várias composições diferentes, obtendo um resultado semelhante. Peitl *et al.* (2012) alegaram que a cristalização moderada de vidros deste conjunto poderia elevar sua resistência à flexão (CROVACE *et al.*, 2016).

Outros estudos levaram à criação de uma nova vitrocerâmica totalmente cristalina, porém com mudanças em sua composição, denominada Biosilicato,  $23.75\text{Na}_2\text{O} - 23.75\text{CaO} - 48.5\text{SiO}_2 - 4\text{P}_2\text{O}_5$  (% em peso) (CROVACE *et al.*, 2016).

O Biosilicato possui resultados favoráveis para uso como biomaterial em humanos e animais, como por exemplo, nos alvéolos dentários dos cães e na substituição de ossículos do ouvido humano (BRANDÃO *et al.*, 2013). O Biosilicato contém propriedades como alto índice de bioatividade, além de ser um material osteocondutor, osteoindutor, não genotóxico, não citotóxico, e apresenta características antibacterianas e mecânicas satisfatórias para uso como implantes, em algumas aplicações clínicas específicas (SIQUEIRA; ZANOTTO, 2011).

## 2.4 DEPOSIÇÃO DO FILME DE DLC

Neste estudo utilizou-se o método de Deposição Química a Vapor Assistido por Plasma – PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*), técnica é utilizada para depositar filmes híbridos que contém ligações  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ , formando o filme carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) (ROBERTSON, 2002). O sistema PECVD um propicia depositar o filme

em toda a superfície do substrato de maneira uniforme, por uma descarga elétrica que ativa o plasma usando um precursor na fase gasosa, que pode ser uma fonte de descarga contínua DC ou de rádio frequência (KIM *et al.*, 2017). O PECVD apresenta muitas vantagens por ser um método de fácil execução e poder depositar DLC em temperaturas baixas. Dependendo das condições utilizadas no processo de deposição pode-se obter como resultado um filme com boa aderência (WALL, 2017). A Figura 4 nos mostra o reator PECVD utilizado nesse trabalho com fonte pulsada.

Figura 4 - Reator PECVD.



Fonte: O autor, 2022.

## 2.5 TENSÕES RESIDUAIS

Tensões residuais são os esforços internos presentes em um substrato não sujeito a forças externas. As tensões residuais podem ocorrer no momento que determinam variações de temperatura a elementos em que dois ou mais materiais estão em contato e possuem coeficientes de expansão térmica diferentes. Portanto, as tensões residuais agem sobre o corpo sem a aplicação de esforços externos, como força (BENEGRA, 2005).

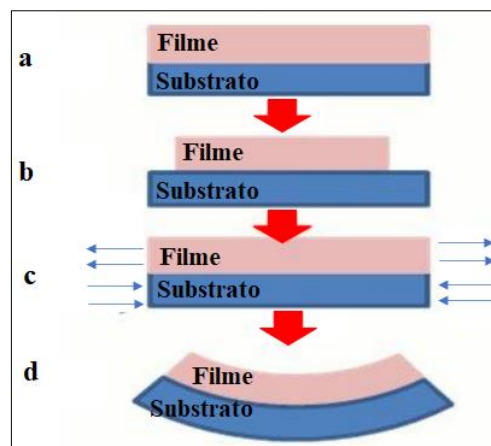
### 2.5.1 Tensões Residuais em Filmes

Substratos revestidos com filmes finos normalmente se encontram em estado tensionado (JASSEN, 2007). As tensões residuais inseridas no filme são medidas em GPa, sendo capaz de

influenciar a atuação do componente revestido. Um elevado nível de tensões residuais pode gerar delaminação e trincas no filme (DETOR *et al.*, 2009). As tensões residuais em filmes finos podem ser classificadas como extrínsecas ou intrínsecas (PAULEAU, 2001).

As tensões residuais extrínsecas são as que aparecem depois do período de crescimento do filme ser concluído (PAULEAU, 2001). Essas tensões surgem por absorção de átomos da atmosfera ou efeito térmico. Normalmente as deposições são realizadas em temperaturas maiores do que a temperatura ambiente, e ao entrar em contato com atmosfera ocorre um resfriamento do substrato revestido. A diferença entre os coeficientes de expansão térmica da amostra e do filme faz com que um deles tenda a reduzir mais o que o outro (Figura 5 b). Mas como a amostra e o filme estão ligados, surgem tensões no conjunto, que podem até provocar deformações (Figura 5 d) (HSUEH; EVANS, 1985).

Figura 5- Surgimento das tensões.

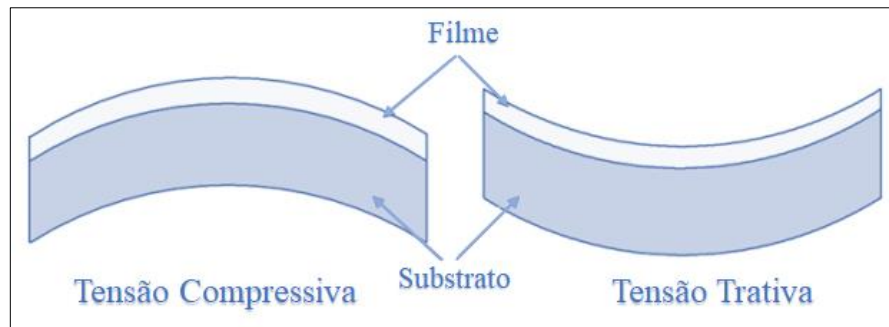


Fonte: Adaptado de Hsueh e Evans (1985).

As tensões residuais intrínsecas são aquelas que aparecem durante o processo de deposição dentro do reator (THORNTON; HOFFMAN, 1989). O filme pode exibir uma tensão trativa ou compressiva, dependendo das condições de deposição (DETOR *et al.*, 2009).

A soma da tensão mecânica intrínseca e extrínseca é a tensão residual em filmes finos, que pode ser compressiva ou trativa. Na tensão compressiva, o filme tende a contrair na superfície do substrato em direção ao centro, provocando deformações e deixando o substrato convexo. Na tensão trativa, o filme tende a expandir nas bordas em relação ao substrato, causando trincas e deixando o substrato concavo (REHDER, 2008). Na Figura 6 contém um desenho esquemático representando a diferença da tensão compressiva e tensão trativa.

Figura 6 - Diferença da tensão compressiva e tensão trativa.



Fonte: Adaptado de Rehder (2008).

Em 1909, Stoney utilizou a técnica de curvatura do substrato para calcular a tensão mecânica residual de filmes finos depositados em substratos, onde muitas vezes a espessura do substrato é maior que a espessura do filme. Atualmente, existem vários métodos para medir a curvatura do filme; neste trabalho foi medido via perfilômetro óptico, que define o perfil da superfície do substrato através do deslizamento de uma ponta de diamante. Utilizando a perfilometria obtém-se como resultado a espessura e a mudança de curvatura dos substratos influenciada pela tensão interna dos filmes (RODRÍGUEZ, 2003). A tensão interna é calculada utilizando a equação 1 de Stoney, onde  $Y$  é o módulo de Young,  $\nu$  a razão de Poisson,  $h$  é a espessura do substrato,  $t$  a espessura do filme e  $R_f$  e  $R_i$  são os raios de curvatura final e inicial do filme/substrato:

$$\sigma = [Y / (1-\nu)] \cdot [h^2 / 6t (R_f - R_i)] \quad \text{equação (1)}$$

O módulo de Young é encontrado no teste de nanoindentação no qual se encontra o módulo reduzido. Para calcular o módulo de Young tem que considerar o módulo da ponta do diamante (RODRÍGUEZ, 2003). Com a equação 2, onde  $E_r$  é o módulo reduzido,  $\nu_i$  é a razão de Poisson do penetrador (ponta de diamante = 0,07),  $E_i$  é o módulo de Young do penetrador (ponta de diamante = 1140 Gpa),  $\nu_s$  é a razão de Poisson do substrato,  $E_s$  é o módulo de Young do corpo de prova:

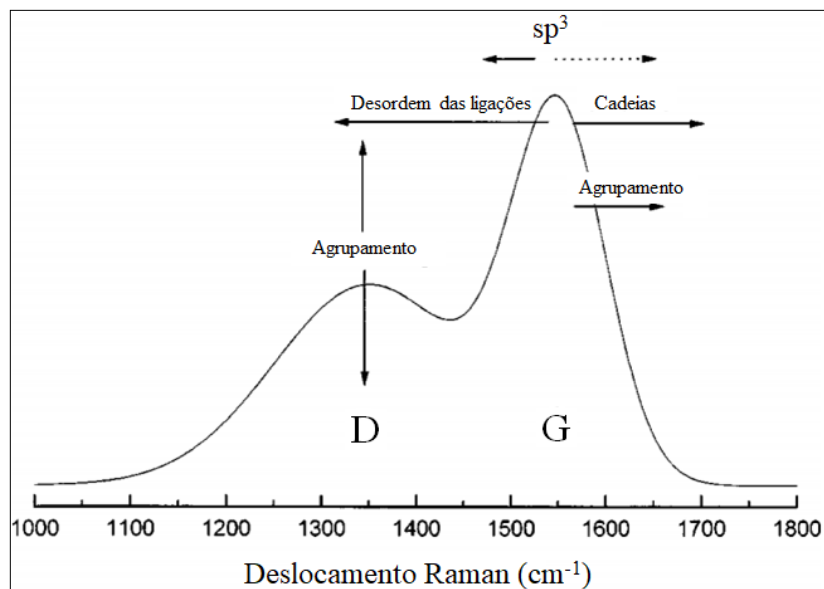
$$1/E_r = (1 - \nu_i^2)/E_i + (1 - \nu_s^2)/E_s \quad \text{equação (2)}$$

## 2.6 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

### 2.6.1 Raman

Os filmes de carbono apresentam propriedades comuns nos espectros Raman localizado na região entre 800- 2000  $\text{cm}^{-1}$ . Possuem duas bandas características, a banda D, é referente desordem das hibridizações  $\text{sp}$ ,  $\text{sp}^2$ ,  $\text{sp}^3$  esta banda para os filmes de DLC está centrada em 1350  $\text{cm}^{-1}$ , e a banda G, referente a fase do grafite nos filmes de DLC está centrada em 1580  $\text{cm}^{-1}$ . Quando a banda D desloca-se para a esquerda, indica que o filme possui um aumento de desordem das ligações  $\text{sp}$ ,  $\text{sp}^2$  e  $\text{sp}^3$ . Quando a banda G desloca-se para direita indica o aumento de cadeias abertas aglomeradas. Na Figura 7 contém um espectro Raman representativo com a posição da banda D e da banda G (ROBERTSON, 2002).

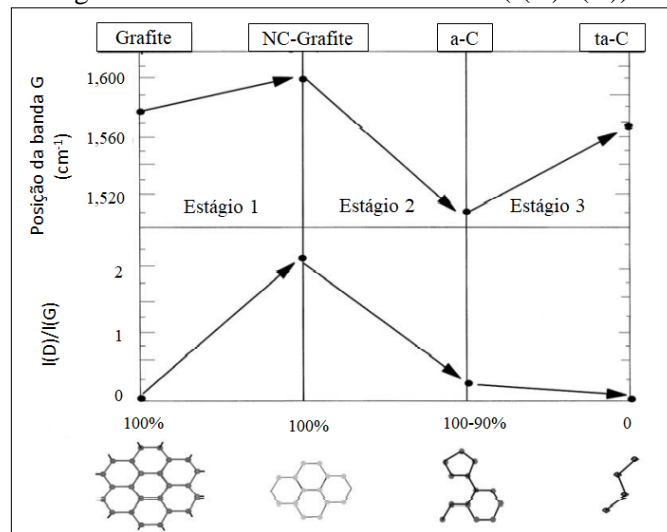
Figura 7- Bandas características do filme de DLC.



Fonte: Adaptado de Robertson (2002).

A Figura 8 contém uma representação da razão de área entre as bandas que se obtém da expressão  $I_{(D)}/I_{(G)}$ , que é a relação da integral de área da banda D pela área da banda G, resultando o grau de desordem do filme que contém três etapas de amorfização do carbono, do grafite, do micro grafite, bem como o carbono amorfo e carbono tetraédrico (ROBERTSON, 2002).

Figura 8 - Grau de desordem do filme (I(D)/I(G)).

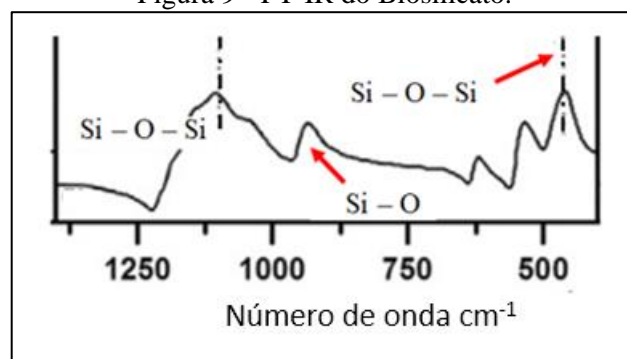


Fonte: Adaptado de Robertson (2002).

### 2.6.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) foi utilizada neste trabalho para dar informações estruturais que resultou em diferentes modos de vibrações das ligações entre o silício e o oxigênio (TURREL; CORSET, 1996). Na literatura já emprega esta técnica também para indicar o grupo químico que compõe o filme de DLC. Na Figura 9 contém um espectro de FT-IR do Biosilicato, em absorbância, encontrado na literatura, com a indicação dos grupos funcionais (CROVACE *et al.*, 2016). A descrição dos modos e intervalos utilizados estão em materiais e métodos.

Figura 9 - FT-IR do Biosilicato.



Fonte: Crovace *et al.* (2016).

A transmitância é a relação entre a intensidade da radiação transmitida por um substrato e a intensidade da radiação incidente, e a absorvância é o logaritmo do inverso da transmitância (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

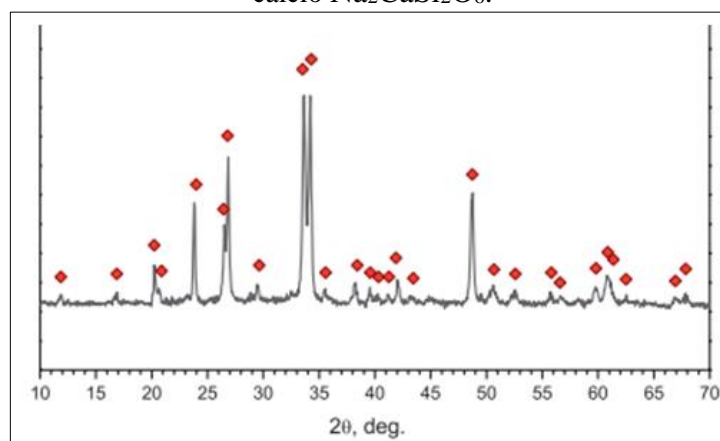
Na técnica FT-IR de reflexão (UATR), a radiação que atravessa o cristal reflete na superfície interna do mesmo. E no momento que o material é colocado em contato com o cristal, absorve a radiação, e o feixe penetra em uma camada fina da superfície do substrato e a energia é atenuada no interior do cristal em relação a energia presente no comprimento de onda incidente (MATTOS *et al.*, 2004).

### 2.6.3 Difração de Raio-X

A difração de raio-X é utilizada para indicar as fases cristalinas dos materiais, orgânicos ou inorgânicos. Cada sólido cristalino possui o seu modelo único de difração de raio-X (ALBERS, 2002).

O Biosilicato possui fases cristalinas identificada por raio-X e contem bandas atribuídas ao silicato de sódio-cálcio  $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$  que pode ser visualizada na Figura 10 (CROVACE *et al.*, 2016).

Figura 10 - Difração de Raio-X do Biosilicato – com as bandas atribuídas ao silicato de sódio-cálcio  $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$ .



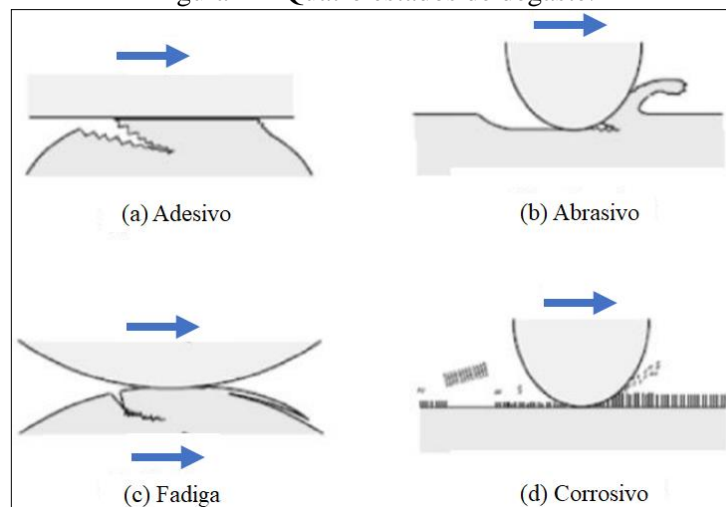
Fonte: Adaptado de Crovace *et al.*, (2016).

## 2.7 TRIBOLOGIA

Tribologia é a ciência e tecnologia das superfícies que interagem entre si mediante um movimento relativo", e abrange o estudo de atrito, desgaste e da lubrificação. A expressão tribologia é de origem grega, Τριβο (Tribo - esfregar) e Λογος (Logos - estudo) (JOST, 1990).

Na Figura 11 contém uma representação gráfica dos quatro modos de desgaste. O desgaste é um dos estudos fundamentais da tribologia. O desgaste adesivo (Figura 11 (a)) acontece no momento em que a interação adesiva entre as superfícies é bastante forte para suportar o deslizamento. O desgaste abrasivo (Figura 11 (b)) acontece a extração de material da superfície, esse desgaste acontece em função da dureza e do formato dos dois objetos em contato. O desgaste por fadiga de contato (Figura 11 (c)) é causado pelo grande número de repetições do deslocamento entre duas superfícies em contato, enquanto o desgaste corrosivo (Figura 11 (d)) é ocasionado por uma reação química na superfície do material em meios gasosos e líquidos (KATO; ADACHI, 2001).

Figura 11- Quatro estados de desgaste.



Fonte: Adaptado de Kato e Adachi (2001).

A definição de coeficiente de atrito o (COF) mais utilizada é a razão entre a força lateral e a superfície em deslocamento entre os corpos e a carga normal (N). Existem derivações da definição do coeficiente de atrito que consideram área real de contato, a atmosfera do tribossistema e as forças de adesão em escala nanométrica, entre outros (RIBEIRO, 2012).



O coeficiente de atrito tem como definição resistência tangencial ao deslocamento de um corpo em contato com o outro (RIBEIRO, 2012). Na equação 3, o coeficiente de atrito é a relação entre a força de atrito (F) e força normal aplicada (C).

$$\mu = \frac{F}{C} \quad \text{equação (3)}$$

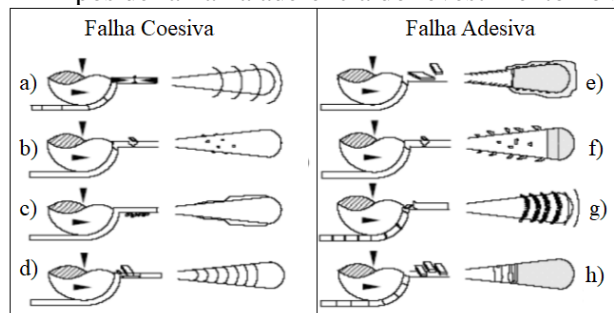
A lubrificação garante melhoria nos níveis de desempenho e conservação dos equipamentos, que reduz o desgaste e o atrito (STACHOWIAK; BATCHELOR, 1993).

### 2.7.1 Esclerometria (Scratching)

O ensaio de esclerometria é utilizado para o estudo de aderência em diversos tipos de filmes duros, por exemplo, filmes de nitreto, carbetto, e carbono tipo diamante, sobre substratos cerâmicos e metálicos. No teste de esclerometria o filme é riscado com força normal controlada sob uma ponta de diamante do tipo Rockwell e a aderência é analisada sobre o substrato em função da força normal aplicada à ponta de diamante e os modos de falha de aderência (BURNETT; RICKERBY, 1988).

As falhas na aderência podem ser classificadas como falha coesiva sem exposição do substrato (Figura 12 (a)-(d)) e falha adesiva com exposição do substrato (Figura 12 (e)-(h)). Na Figura 12 contém uma representação gráfica das falhas coesivas: (a) falha coesiva gera trinca por deformação de proa; (b) delaminações pequenas; (c) delaminação lateral; (d) pequenas rachaduras superficiais. São consideradas falhas adesivas com exposição do substrato: (e) extração rápida de grande parcela de material expondo o substrato; (f) descascamentos laterais; (g) extração do revestimento com exposição da amostra na trilha; (h) delaminação constante com lascas (BURNETT; RICKERBY, 1988).

Figura 12 - Tipos de falha na aderência do revestimento no substrato.



Fonte: Adaptado Burnett e Rickerby (1988).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

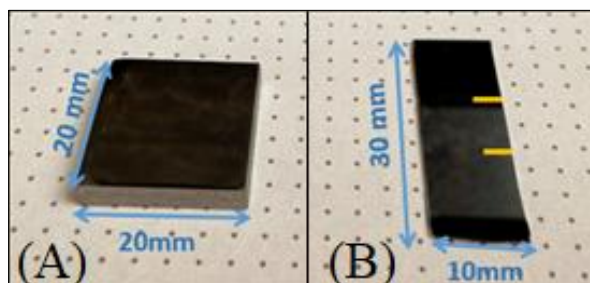
Neste tópico, são descritos os materiais e métodos usados nesse trabalho para a produção de três filmes: DLC, DLCBS 0,6% e DLCBs 0,3%. Os métodos de caracterização e o cálculo de tensão residual dos filmes.

#### 3.1 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

Os substratos utilizados foram o silício cristalino <100>, comprado no *P-type Silicon Wafers* comprado da empresa “Universitywafer”; e a liga de titânio (Ti6Al4V), cedida pela Embraer. Foram utilizados um total de nove substratos de silícios com formato retangular (30,0×10,0 mm) que foram utilizados principalmente para calcular a curvatura e posterior cálculo de tensão intrínseca no filme. A medição da curvatura do substrato de silício puro foi realizada no trecho indicado entre as marcações em amarelo conforme mostrado na Figura 13.

Foram usados também doze substratos ligas de titânio (Ti6Al4V) quadradas (20,0×20,0×0,5 mm) para testes de tribocorrosão e esclerometria.

Figura 13 – (A) Ti6Al4V (B) Silício.



Fonte: O autor (2022).

As ligas de titânio foram coladas com resina “Cristal Bond” em um suporte para realizar o lixamento e subsequente o polimento a fim de se obter uma superfície lisa e espelhada. No lixamento utilizou-se uma sequência de lixas com granulometria de 280, 400, 600, 1200, 1500 e 2000. O polimento foi realizado em modo rotacional, usando a politriz do modelo Arotec. O acabamento espelhado se deu com auxílio de um pano de polimento e alumina ( $Al_2O_3$ ).

Os substratos de Ti6Al4V foram removidos do suporte de polimento e limpos em banho de ultrassom por 15 minutos em cada etapa a seguir: água destilada e detergente, duas etapas de água destilada, solvente à base de tolueno e acetona, para remoção de resíduos orgânicos.

### 3.2 PREPARO DA DISPERSÃO DO BIOSILICATO NO HEXANO

Neste trabalho foi utilizado duas composições de Biosilicato (0,6% e 0,3%). Para calcular essa composição utilizou-se a equação 3, onde  $\tau$  é o título ou porcentagem em massa,  $m_1$  é a massa do soluto e  $m_2$  é a massa da solução:

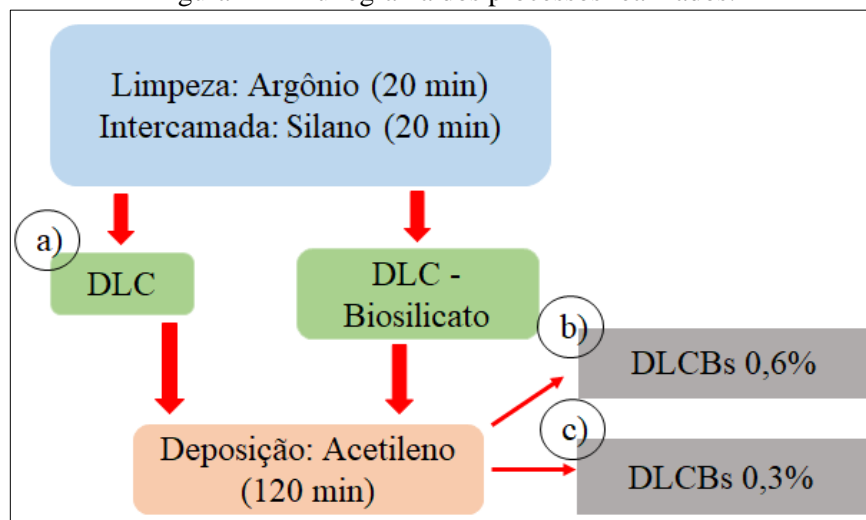
$$\tau = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100 \quad \text{equação (3)}$$

Na composição 1 utilizou 0,1 g de Biosilicato para 25 mL (equivale a 16,5 g) de hexano, resultando em uma concentração de 0,6%. Na composição 2 utilizou 0,1 g de Biosilicato para 50 mL (equivale a 32,85 g), resultando em uma concentração de 0,3%.

### 3.3 PROCESSO DE DEPOSIÇÃO

Neste trabalho, utilizou-se o processo de deposição química a vapor assistido por plasma (PECVD), com fonte DC pulsada para realizar a deposição dos filmes DLC e DLCBs - Biosilicato. Na Figura 14 pode ser visto um fluxograma com as etapas realizadas para a deposição dos filmes: (a) DLC, (b) DLCBs 0,6% e (c) DLCBs 0,3%.

Figura 14 - Fluxograma dos processos realizados.

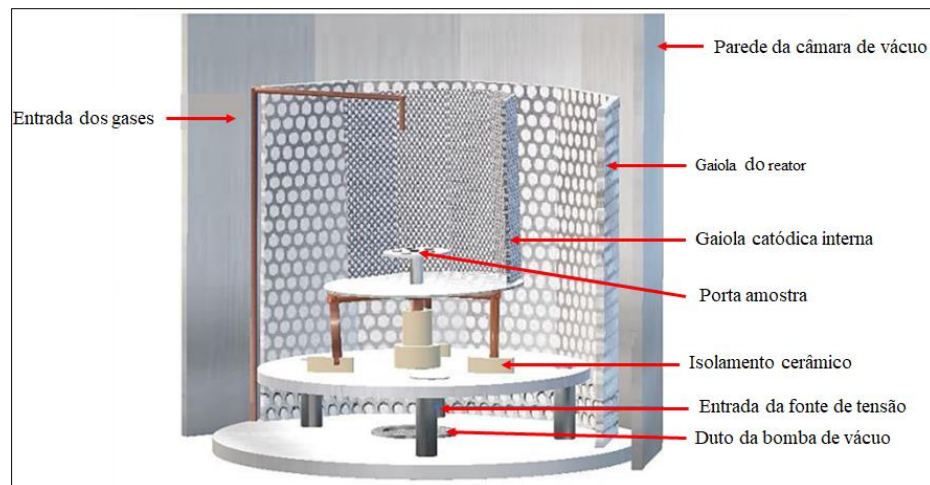


Fonte: O autor, 2022.

A Figura 15 contém um desenho esquemático da montagem interna do reator para realizar o processo de deposição, visualizando todas as peças que antes do procedimento de

deposição passam por uma etapa de limpeza no jato de sílica e na sequencia pelo ultrassom para retirada de resíduos de sílica que possam ter permanecido. O reator é composto por uma câmara de vácuo, uma gaiola interna e uma gaiola catódica. Os substratos foram colocados sobre um suporte, que é um catodo. Após fechar a câmara de vácuo, a bomba mecânica é ligada atingindo uma pressão  $10^{-2}$  Torr, e subsequente é ligada a bomba turbo para atingir o vácuo de fundo  $10^{-4}$  Torr.

Figura 15 - Montagem interna do reator antes do processo de deposição.



Fonte: Adaptado de Macário (2019).

### 3.3.1 Deposição do Filme de DLC

Os substratos passaram por uma etapa de limpeza química em banho de ultrassom e, na sequência, após secos e já posicionados dentro do reator, os substratos passam também, por uma limpeza física com um plasma de gás argônio (Ar). A limpeza física é utilizada para remoção de óxidos na superfície. A limpeza física ocorre por meio dos átomos de argônio com a superfície do substrato. Após a limpeza foi preparado uma intercamada de silício entre a liga de Ti6Al4V e o filme de DLC. Para intercamada de silício foi utilizado um plasma de gás silano ( $\text{SiH}_4$ ). A intercamada de silício propicia um gradiente térmico entre o substrato de Ti6Al4V e o filme de DLC. Esta etapa é realizada para melhorar aderência do filme (BONETTI *et al.*, 2006).

Após a preparação da intercamada é realizado a deposição do filme da superfície, no caso o filme de DLC ou DLCBs. O filme da superfície foi preparado utilizando o plasma de gás

Acetileno ( $C_2H_2$ ), como fonte de hidrocarbonetos. Na Tabela 1 contém os parâmetros de deposição do filme de DLC.

Tabela 1 - Parâmetros utilizados na deposição do filme DLC.

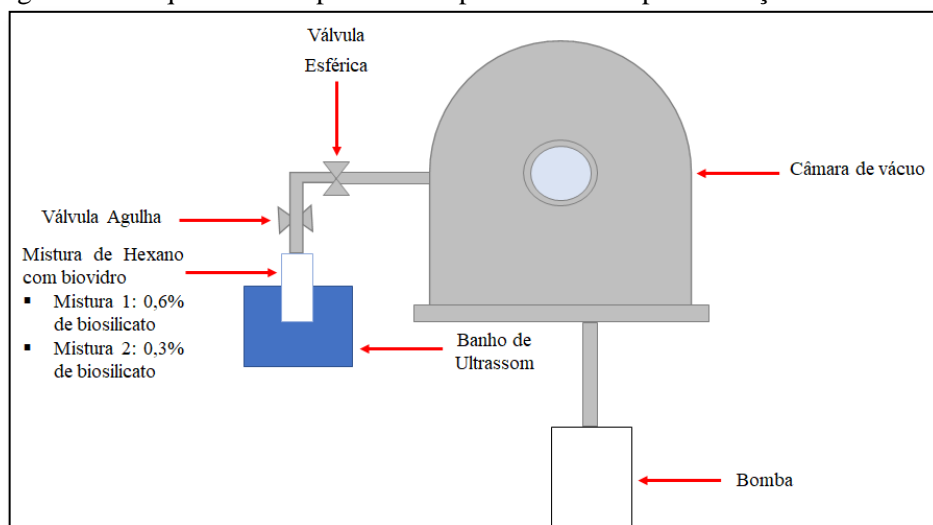
Etapas	Gás	Pressão (Torr)	Tensão (V)	Gás (SCCM)	Corrente (A)	Tempo (min)
Limpeza	Argônio (Ar)	$3,0 \times 10^{-3}$	600	10	0,10	20
Intercamada	Silano (SiH <sub>4</sub> )	$1,0 \times 10^{-2}$	700	5	0,05	20
Deposição	Acetileno (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	$7,0 \times 10^{-3}$	700	10	0,10	120

Fonte: O autor, 2022.

### 3.3.2 Deposição do Filme de DLC-Biosilicato

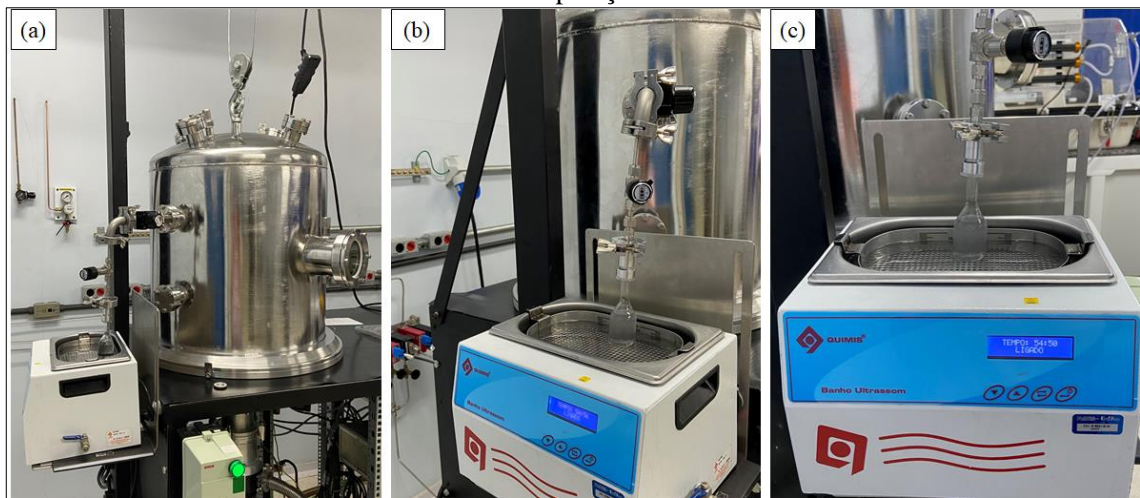
Na deposição de DLCBs foram realizadas duas misturas de hexano com Biosilicato obtendo composições diferentes: (b) 0,6% e (c) 0,3%. Colocou-se a mistura em um vidro e uma de cada vez foi acoplado ao reator de plasma, realizando-se duas deposições. Nas Figuras 16 e 17 contém o desenho esquemático e fotografia do dispositivo acoplado ao reator para inserção do Biosilicato.

Figura 16 - Esquema do dispositivo acoplado ao reator para inserção do Biosilicato.



Fonte: Adaptado de Vieira *et al.* (2014).

Figura 17 - (a) Imagem do reator PECVD conectado ao dispositivo que conecta a mistura de hexano+Biosilicato, (b) Dispositivo acoplado ao reator, (c) ultrassom agitando a mistura no processo de deposição.



Fonte: O autor, 2022.

Para os testes de caracterização, cada deposição foi realizada com três amostras de silício <100> tipo p dopado com boro e quatro amostras de liga de titânio (Ti6Al4V). Para inserção do Biosilicato foi utilizada mistura de hexano e Biosilicato, mantida dispersa por agitação via ultrassom.

A inserção dos vapores de hexano com Biosilicato no interior do reator é realizada com controle de válvula esférica e por diferença de pressão entre o frasco contendo a mistura de hexano + Biosilicato.. Durante todo o processo de deposição do filme de DLCBs o banho do ultrassom ficou ligado para manter a dispersão do Biosilicato no hexano. A Tabela 2 contém os parâmetros utilizados nos processos de deposição do DLCBs.

Tabela 2 - Parâmetros utilizados na deposição do filme de DLC-Biosilicato.

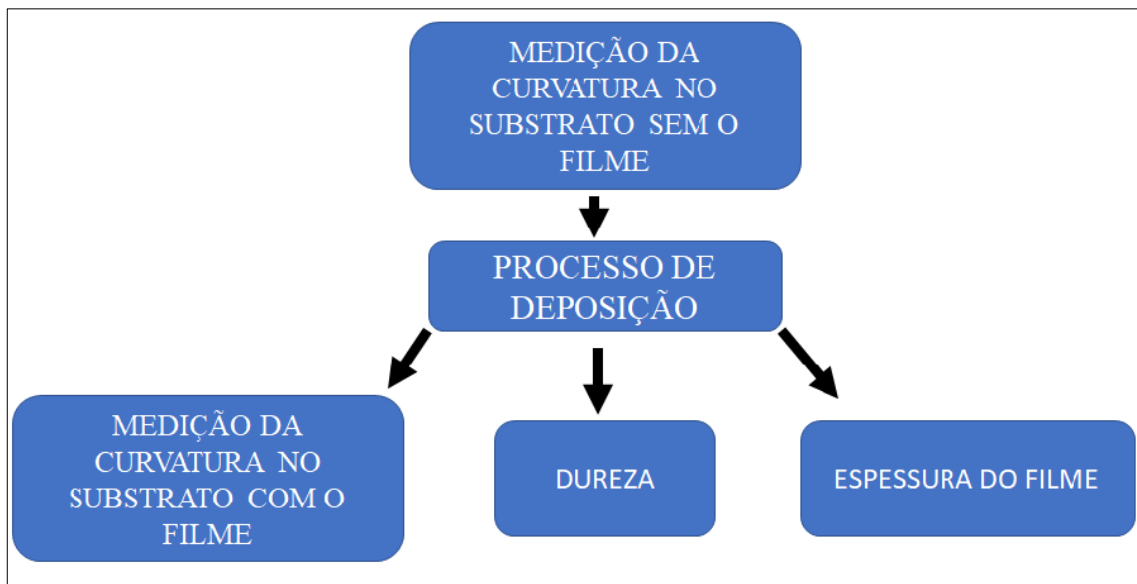
<b>Etapas</b>	<b>Gás</b>	<b>Pressão (Torr)*</b>	<b>Tensão (V)</b>	<b>Gás (SCCM)</b>	<b>Corrente (A)</b>	<b>Tempo (min)</b>
Limpeza	Argônio (Ar)	$3,0 \times 10^{-3}$	600	10	0,10	20
Intercamada	Silano (SiH <sub>4</sub> )	$1,0 \times 10^{-2}$	700	5	0,05	20
Deposição	Acetileno (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ) + Biosilicato	$2,0 \times 10^{-2}$	700	10	0,10	120

Fonte: O autor, 2022. (\*1Torr=133,3Pa e 1atm=101,3kPa)

### 3.4 MEDIÇÃO DE TENSÃO DO FILME

Para calcular as tensões do filme foram realizados inicialmente a medição da curvatura do substrato de silício puro no trecho indicado entre as marcações em amarelo conforme indicado na Figura 13. Em seguida foram depositados os filmes de DLC e DLCBs sendo 3 substratos de silício para cada deposição. Depois do processo de deposição foi realizado a medição da curvatura dos substratos com o filme os filmes. Neste mesmo substrato foi realizado o teste de dureza e de espessura do filme. Na Figura 18 contém o fluxograma das etapas realizadas. Pode ser visto neste fluxograma que a medição da curvatura no substrato de silício é realizada antes e após a deposição do filme na mesma posição e intervalo de medida.

Figura 18 - Fluxograma das etapas realizadas para medição da tensão interna do filme.



Fonte: O autor, 2022.

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

Os filmes foram caracterizados utilizando a espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), difração de Raio-X, tribometro (esclerometria e tribocorrosão), microscopia eletrônica de varredura (MEV), Nanoindentação (dureza), perfilômetro óptico (curvatura).

### 3.5.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada para analisar a estrutura química dos filmes. Os espectros foram analisados com laser da Argônio no comprimento de onda de 514 nm e intervalo  $100\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ , 10 segundos por ponto.

As medidas foram feitas à temperatura ambiente com ausência de luz branca. Os resultados foram analisados no programa Origin Pro 8.5. Os espectros finais são resultados da média do acumulo de 3 espectros. A Figura 19 contém uma fotografia do Equipamento de Espectroscopia Raman – Modelo *Labram HR Evolution* utilizado no INPE em São José dos Campos-SP.

Figura 19 - Equipamento de Espectroscopia Raman – Modelo *Labram HR Evolution*.



Fonte: O autor, 2022.

### 3.5.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) foi usada no modo de absorbância para analisar as informações estruturais dos filmes. As medições foram feitas no intervalo de  $2000\text{ cm}^{-1}$  a  $500\text{ cm}^{-1}$ . Realizou em todos os espectros a correção de linha de base, suavização espectral (9 pontos) utilizando *software Spectrum 5.3 (PerkinElmer)*. Nesta análise utilizou-se o equipamento FT-IR de reflexão (UATR) modelo Spectrum 400 FT-IR da Perkin-Elmer da Central Analítica do IP&D – UNIVAP que pode ser visualizado na Figura 20.



Figura 20 - Equipamento FT-IR do modelo Spectrum 400 FT-IR da Perkin-Elmer.



Fonte: O autor, 2022.

### 3.5.3 Difração de Raio – X

A difração de Raio-X foi usada para identificar a(s) fase(s) cristalina(s) presente(s) no Biosilicato. Onde realizou a análise no modo *standard*, com fenda divergência de 0,3 mm, ângulo de incidência theta ( $\theta$ ) = 1,5° uma varredura  $2\theta$  de 10 a 80°, com velocidade 2°/min e passo de 0,02°. Os espectros foram medidos utilizando o equipamento Shimadzu, modelo XRD-6100 do IP&D-UNIVAP, que pode ser visto na Figura 21.

Figura 21 - Equipamento Shimadzu, modelo XRD-6100.

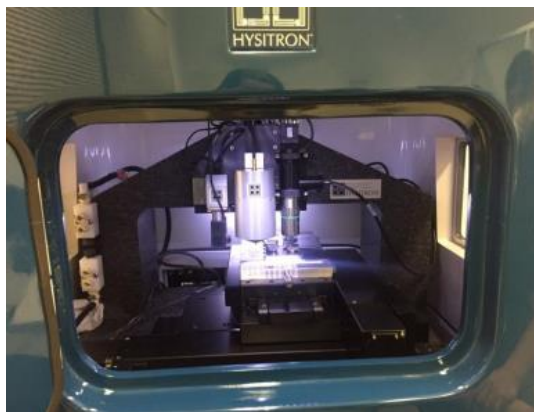


Fonte: O autor, 2022.

### 3.5.4 Nanoindentação

As medidas de dureza em filmes finos foram realizadas em testes de nanoindentação. Nesta análise uma ponta de diamante é inserida no filme, e a curva de carga (P) – deslocamento (h) é medida. O equipamento Hysitron da Poli – USP foi usado para realizar esse teste, onde foram feitas 16 medições em cada substrato para cálculo do valor médio com um penetrador *Berkovich* com uma carga máxima de 10 mN, com 10% de profundidade da penetração da espessura do filme. Na Figura 22 apresenta o equipamento utilizado.

Figura 22 - O equipamento Hysitron da Poli – USP



Fonte: Silva (2019).

### 3.5.5 Perfilômetro de óptico

O perfilômetro óptico foi usado para medir a espessura do filme e a mudança de curvatura dos substratos. A curvatura do substrato foi medida antes e depois a deposição dos filmes finos, na marcação conforme mostrado na Figura 13 no intervalo entre as marcações em amarelo. O perfilômetro óptico utilizado em colaboração com o laboratório LFS da Politécnica da USP, do modelo Taylor Hobson inc., apresentado na Figura 23. O teste de curvatura foi realizado com um feixe de laser incidente de 532 nm ligado a uma lente de 10x, proporcionando um campo de visão de 1,5 $\mu$ m.

Figura 23 - Perfilômetro óptico modelo Taylor Hobson inc.



### 3.5.6 Tribômetro

O Ultra Micro tribômetro modelo UMT 2, Bruker foi utilizado para as análises de esclerometria (*Scratching*) que avalia a aderência dos filmes e o teste de tribocorrosão. Na Figura 24 contém uma fotografia do tribômetro usado neste estudo. Este sistema é localizado no laboratório Nanotecplasma do IP&D – UNIVAP.

Figura 24 - Tribômetro do modelo Ultra Micro UMT2, Bruker.



Fonte: O autor, 2022.

### 3.5.6.1 Esclerometria

Conforme a norma ASTM C1624 o teste de esclerometria pode ser feito de dois modos: com carga constante, ou com carga progressiva. No modo carga constante, a força normal aplicada é mantida constante durante o risco e a ponta se move a uma velocidade constante em relação à amostra. Já no modo carga progressiva, a força normal aplicada é progressivamente aumentada durante o risco e a ponta se move a uma velocidade constante em relação à amostra. A análise foi realizada conforme a norma ASTM C1624 que recomenda o uso de uma ponta de diamante de geometria cônica ângulo de 120° tipo Rockwell. A ponta tipo Rockwell possui geometria cônica (ângulo de 120°), são realizados riscos na superfície do substrato a uma velocidade constante e força normal controlada até que ocorra a trinca do filme. As trincas são verificadas por de um microscópio que capta as imagens no momento do teste. A carga que ocorre no momento da trinca é denominada carga crítica. Neste trabalho a força de pré-carga foi 0,5 N para o toque e variou de 0 a 10 N no trecho de 10 mm. A taxa de deslocamento horizontal foi de 0,1 mm/s.

As falhas são avaliadas em função da carga crítica que é o valor de carga que gera o defeito, sendo: LC1 a carga que gerou o primeiro defeito sem exposição do substrato; a Lc2 a carga com as primeiras marcações de exposição do substrato e LC3 a carga que causa um defeito catastrófico. A Figura 25 contém um desenho esquemático do ensaio de esclerometria com carga progressiva e ponta de diamante Rockwell conforme norma ASTM C1624. Pode ser visto nesta imagem os parâmetros utilizados na avaliação, onde:

**$F_n$**  =Força Normal

**$V$** = velocidade do teste

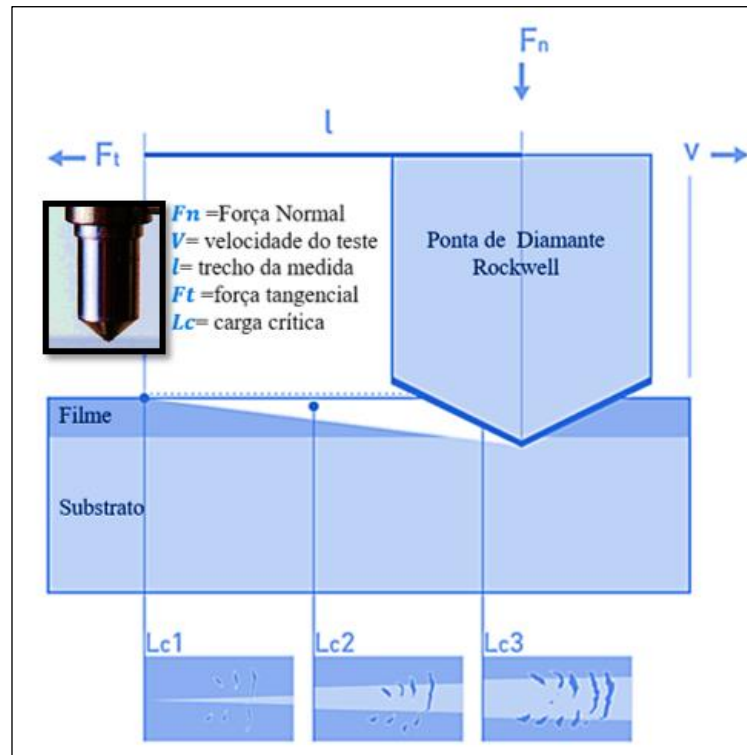
**$l$** = trecho da medida

**$F_t$**  =força tangencial

**$L_c$** = carga crítica

Após a execução da medida de esclerometria é necessário avaliar a imagem da trilha gerada pela passagem da ponta de diamante. A imagem deve ser avaliada em três pontos principais, início, meio e fim da trilha para aferir o tipo de falha.

Figura 25 - Representação gráfica do ensaio de esclerometria com carga progressiva e ponta de diamante Rockwel conforme norma ASTM C1624.

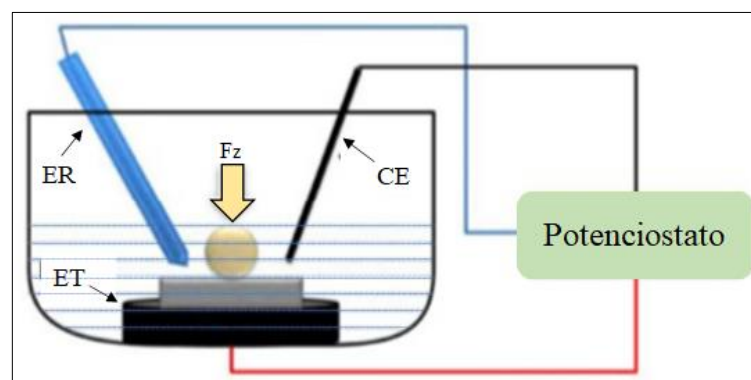


Adaptado de Fischer-Crips, (2011).

### 3.5.6.2 Tribocorrosão

O sistema utilizado no teste de tribocorrosão, que é formado por um potenciostato, um eletrodo de referência (ER) de prata/cloreto (Ag/AgCl), um eletrodo de trabalho (ET) e um contra eletrodo (CE) de platina (OLIVEIRA, 2005). O esquema da célula de tribocorrosão pode ser visualizada na Figura 26.

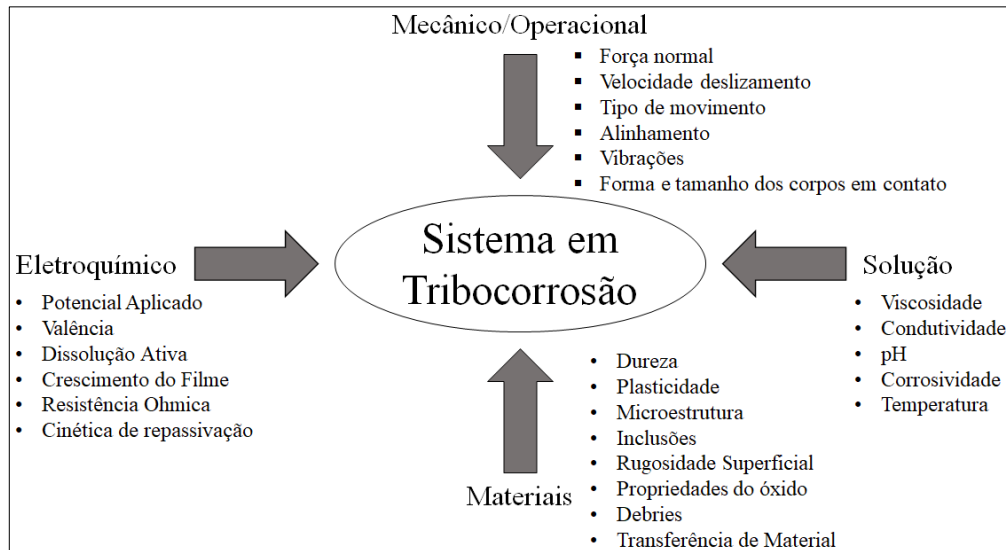
Figura 26 - Esquema da célula de tribocorrosão.



Fonte: Adaptado de Radi *et al.* (2018).

A tribocorrosão afeta o desempenho do atrito, desgaste e lubrificação e pode provocar a degradação do material (MANHABOSCO, 2009). Quatro parâmetros fundamentais podem interferir a tribocorrosão e estão esquematizados na Figura 27.

Figura 27- Principais parâmetros que afetam a tribocorrosão.



Fonte: Adaptado de Manhabosco (2009).

No teste de tribocorrosão o substrato é preso a um suporte e imerso a 100 mL de uma solução que simula o fluido corpóreo. No presente estudo foi utilizada a solução de Ringer, que apresenta em sua composição cloreto de sódio, cloreto de cálcio e cloreto de potássio, aproximando muito da composição dos líquidos extracelulares. As análises foram realizadas a temperatura de 37°C para simular a temperatura corpórea. Na tabela 3 apresenta a composição da solução de Ringer.

Tabela 3 - Composição solução de ringer.

Substância	Massa (para cada mL)
Cloreto de sódio – NaCl	0,86g
Cloreto de potássio – KCl	0,3 g
Cloreto de cálcio – CaCl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	0,33g

Fonte: Solução de Ringer (2014).

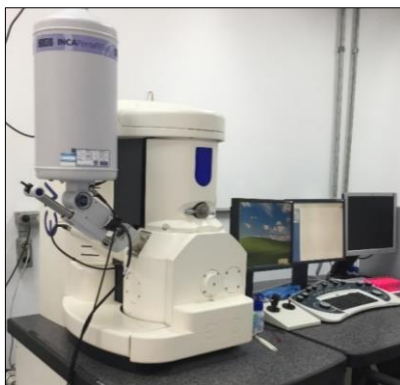
Nos ensaios foram usados uma esfera de alumina de 3 mm de diâmetro para deslizar no substrato, sob uma força normal de 5N, amplitude 2 mm, frequência de 1 Hz. O potencial de

circuito aberto (OCP) foi medido por 30 minutos parado, 30 minutos durante o deslizamento, para simular o andar e 30 minutos após o deslizamento, para analisar a capacidade de recuperação da superfície de passivação.

### *3.5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura*

Com a microscopia eletrônica de varredura foram geradas imagens da superfície do substrato revestidos pelos filmes após os testes de esclerometria, obtendo imagens das trincas. As imagens foram analisadas via MEV com uma magnitude de 100 vezes e com ampliação e barras de medida 100  $\mu\text{m}$ . Neste teste utilizou-se o equipamento do modelo EVO-MA10 da Central Analítica do IP&D – UNIVAP que está representando na Figura 28.

Figura 28 - Microscopia Eletrônica de Varredura, modelo EVO-MA10.



Fonte: O autor, 2022.

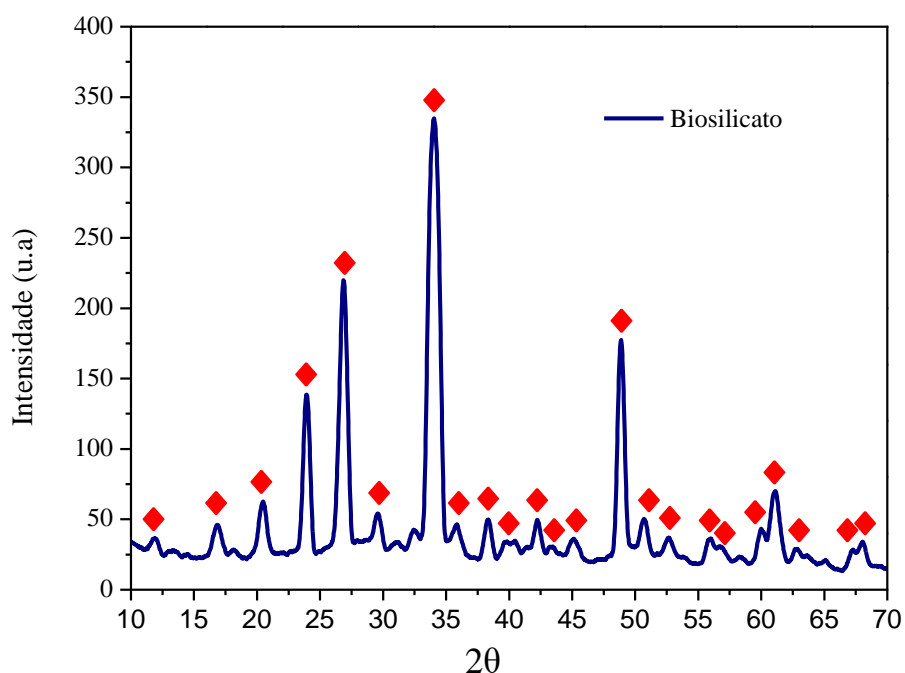
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico, são apresentados os resultados obtidos em cada etapa.

### 4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS – X

A Figura 29 contém a difração de raios-X do Biosilicato utilizado nesse trabalho, no qual exibe fases cristalinas encontrando bandas atribuídas ao silicato de sódio-cálcio  $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$  identificado na literatura (ALBERS, 2002).

Figura 29 - Difração de raios-X do Biosilicato.



Fonte: O autor, 2022.

### 4.2 RAMAN

A Figura 30 contém os espectros de Raman dos filmes de DLC, DLCBs 0,6%, DLCBs 0,3%.

O filme de DLC possui duas bandas, a banda D, localizada em  $1350\text{ cm}^{-1}$ , e banda G, localizada em  $1580\text{ cm}^{-1}$  (ROBERTSON, 2002). O filme de DLC encontra a banda D, centrada em  $1373\text{ cm}^{-1}$ , e a banda G, centrada em  $1537\text{ cm}^{-1}$ .

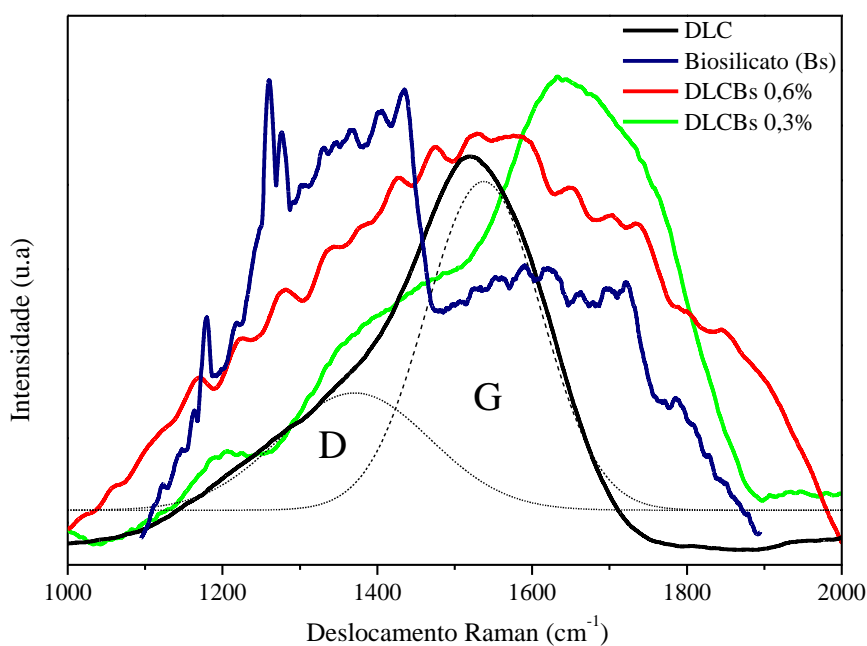


A banda D, pertence a desordem do carbono em  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$  (ROBERTSON, 2002). O filme de DLC exibe uma diferença do valor teórico da banda D de  $23\text{ cm}^{-1}$  e  $77\text{ cm}^{-1}$ . Observa-se deslocamento para a direita, mostrando crescimento de cadeias abertas e diminuição da desordem.

A relação  $I_{(D)}/I_{(G)}$  das áreas da banda D e G resulta o grau de desordem do filme que possui quatro etapas de amorfização do carbono: o grafite, micro grafite, carbono amorfo e carbono tetraédrico (ROBERTSON, 2002). O filme de DLC,  $I_{(D)}/I_{(G)} = 0,45$ , estudado neste trabalho é um filme de carbono amorfo hidrogenado.

Pode observar também na Figura 30, no espectro Raman comparativo dos filmes que quando foi aumentado a quantidade de Biosilicato no filme, ocorre um alargamento nas bandas, resultando em um espectro com bandas alargadas indicando um aumento da desordem das fases  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ .

Figura 30 - Espectros Raman dos filmes de: DLC, DLCBs 0,6% e DLCBs 0,3%.



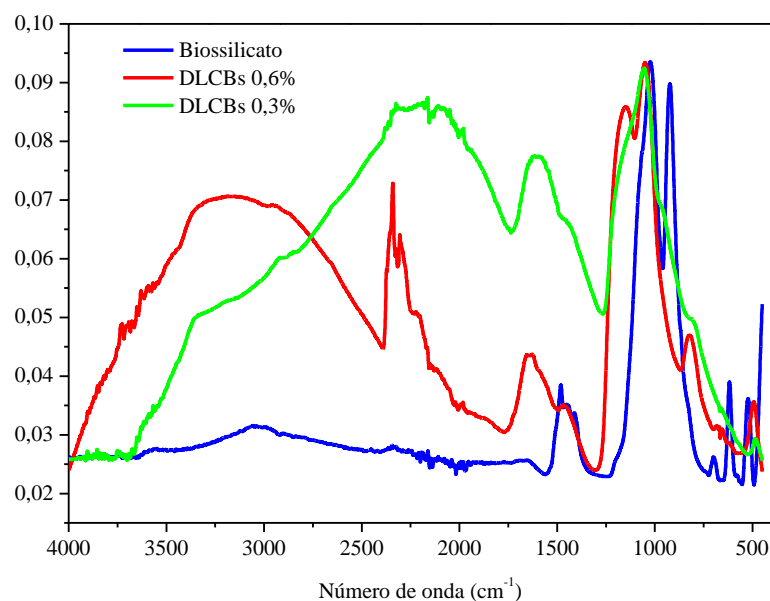
Fonte: O autor, 2022.

#### 4.3 FT-IR

A Figura 31 contém os espectros do Biosilicato puro e dos filmes de: DLCBs 0,6% e DLCBs 0,3%. Na Tabela 4 pode ser observada a localização das bandas.

Na literatura (CROVACE *et al.*, 2016) avaliou os espectros de FT-IR dos Biosilicato e indicou números de ondas localizados entre  $870\text{ cm}^{-1}$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$  que indica um estiramento da ligação Si–O. As bandas entre  $1100$  a  $1250\text{ cm}^{-1}$  que indicam um estiramento da ligação Si–O–Si, observando-se a presença do Biosilicato em todos os filmes.

Figura 31 - Gráfico de FT-IR do Biosilicato puro e dos Filmes de: DLCBs 0,6% e DLCBs 0,3%.



Fonte: O autor, 2022.

Tabela 4 - Bandas encontradas via FT-IR em comparação ao Biosilicato puro.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Função Química	Descrição	Referência
870 a 1000	Si–O	Estiramento	CROVACE <i>et al.</i> , 2016
1250 a 1095	Si–O–Si	Estiramento	CROVACE <i>et al.</i> , 2016

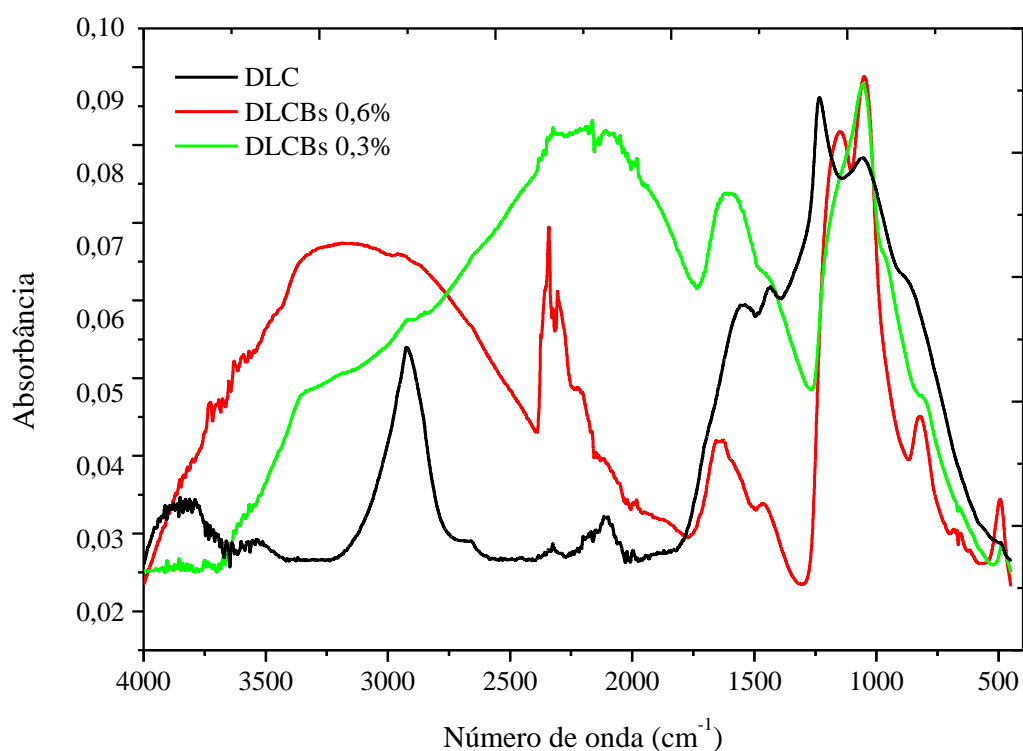
Fonte: O autor, 2022.

A Figura 32 contém um gráfico com os espectros dos filmes de: DLC, DLCBs 0,6% e DLCBs 0,3%, e na Tabela 5 observam-se as bandas encontradas em cada filme.

O FT-IR é outro método usado para caracterizar o filme de DLC, essa técnica é empregada para indicar o grupo químico que compõe o filme. Segundo a literatura o filme de DLC possui um número de onda entre  $1230\text{ cm}^{-1}$  a  $1539\text{ cm}^{-1}$  possuem o movimento de deformação angular C–H e estrutura  $\text{sp}^2/\text{sp}^3$ . Já as bandas  $896\text{ cm}^{-1}$  e  $1192\text{ cm}^{-1}$  são referentes

as ligações entre carbono C-C e o estiramento destas ligações. E o número de onda  $1624\text{ cm}^{-1}$  que apresenta um estiramento C=H (AHMED *et al.*, 2013). Na Tabela 5 pode ser observado que todos os filmes possuem as bandas encontrados na literatura.

Figura 32 - Gráfico de FT-IR dos filmes de DLC, DLCBs 0,6% e DLCBs 0,3%.



Fonte: O autor, 2022.

Tabela 5 - Bandas encontradas via FT-IR em comparação ao filme de DLC.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Função Química	Descrição	Referência
896 e 1192	C-C	Alongamento de flexão da hibridização $\text{sp}^3$	AHMED <i>et al.</i> , 2013
1230 e 1539	C-H	O movimento de deformação angular C-H e estrutura $\text{sp}^2/\text{sp}^3$	AHMED <i>et al.</i> , 2013
1624	C=H	Estiramento	AHMED <i>et al.</i> , 2013

Fonte: O autor, 2022.

#### 4.4 CÁLCULO DE TENSÃO INTERNA DO FILME

O módulo de Young é encontrado no teste de nanoindentação no qual se encontra o módulo reduzido. Para calcular o módulo de Young, como a equação 2, tem que considerar o módulo da ponta do diamante (RODRÍGUEZ, 2003). Na Tabela 6 contém o resultado do módulo de Young dos filmes de DLC (amostra 1 a 3), DLCBs 0,6% (amostras 4 a 6) e DLCBs 0,3% (amostras de 7 a 9).

Tabela 6 - Módulo de Young.

Amostras	Filme	Módulo reduzido (Er) Gpa	Módulo de Young do Penetrador (Ei) Gpa	Razão de Poisson da ponta do diamante (vi)	Razão de Poisson do substrato (vs)	Módulo de Young (Es) Gpa
1		192,26				193,86
2	<b>DLC</b>	295,00				313,21
3		299,70				318,98
4		248,95				258,18
5	<b>DLCBS 0,6%</b>	167,96	1140,00	0,07	0,28	167,37
6		163,30				150,50
7	<b>DLCBS 0,3%</b>	186,07				171,48
8		171,48				171,16
9		119,32				166,17

Fonte: O autor, 2022.

No cálculo de tensão interna do filme foi utilizada a equação 1 de Stoney. A Tabela 7 contém a curvatura do substrato sem o filme (Curvatura inicial) e é de grandeza maior do que a curvatura do substrato com o filme (Curvatura final) assim pode ser avaliado uma tensão interna do filme de forma compressiva, no qual o filme tendeu a contrair em relação ao substrato (REHDER, 2008).

A média de três medidas da tensão interna dos filmes de DLC (amostras 1 a 3) foi de  $\sigma = -11.902,25$  GPa. Já a tensão interna do filme DLCBs 0,6% (amostras 4 a 6) foi de  $\sigma = -10.237,69$  GPa 14% menor do que o filme de DLC puro. Quanto maior a tensão interna mais chances de gerar delaminação e trincas no filme (REHDER, 2008). A tabela 7, contém os cálculos das tensões internas dos filmes.

Tabela 7 - Cálculos das tensões internas dos filmes.

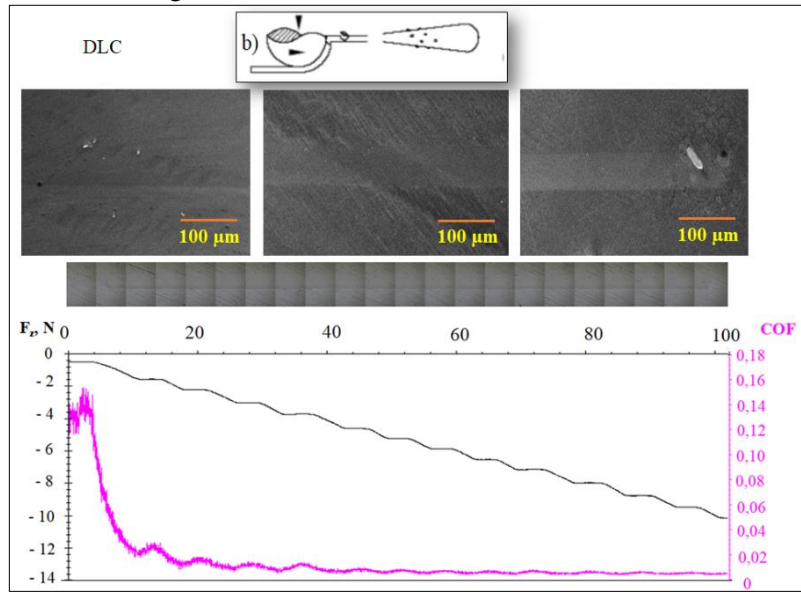
Amostras	Filme	Razão de Poisson ( $\nu$ )	Espessura do Filme (T) $\mu\text{m}$	Espessura do substrato (H) $\mu\text{m}$	Raio de curvatura final (Rf) $\mu\text{m}$	Raio de curvatura inicial (Ri) $\mu\text{m}$	Tensão ( $\sigma$ ) Gpa	Média Tensão ( $\sigma$ ) Gpa
1					7743	100198	-9021	-12870
2	DLC		0,86		7298	111998	-12870	$\pm$
3					7075	106398	-13816	2539,8
4					53374	132598	-14976	
5	DLCBS 0,6%	0,28	0,81	4000	38289	132998	-8067	-8067 $\pm$
6							42982	131398
7	DLCBS 0,3%				27368	134998	-9027	
8			0,65		45277	137398	-10528	-9027 $\pm$
9					28762	139198	-5960	

Fonte: O autor, 2022.

#### 4.5 ESCLEROMETRIA

As amostras de liga de titânio com filme de DLC e DLCBs foram submetidas ao teste de esclerometria para analisar a aderência do filme e a correlação com a tensão compressiva no filme. A Figura 33 contém um gráfico da variação do coeficiente de atrito e da força normal sobre o substrato com o filme de DLC, com as imagens de MEV com ampliação de 100  $\mu\text{m}$  no início, meio e fim da trilha, e pode ser observado que não houve exposição ao substrato, ocorrendo falhas coesivas sem presença de delaminação (BURNETT; RICKERBY, 1988). Pode ser observado também que o coeficiente de atrito é mantido em um estado estacionário em torno de 0,02 entre 20 (s) e 100 (s) no tempo de ensaio.

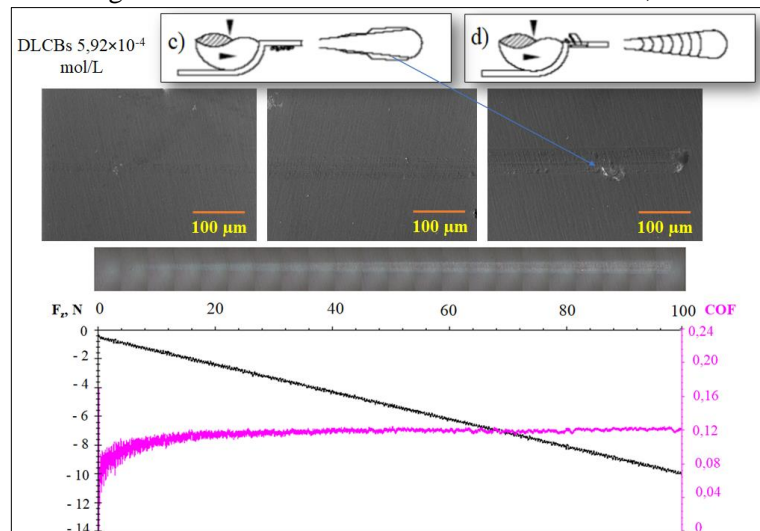
Figura 33 - Esclerometria do Filme de DLC.



Fonte: O autor, 2022.

Na Figura 34 contém o gráfico da variação do coeficiente de atrito e da força normal sobre o substrato com o filme de DLCBs 0,6%, com as imagens de MEV com ampliação de 100 μm no início, meio e fim da trilha. Pode ser observado que não houve exposição ao substrato, ocorrendo falhas coesiva enrugamentos na forma de leques superficiais (BURNETT; RICKERBY, 1988).

Figura 34 - Esclerometria do filme de DLCBs 0,6%.

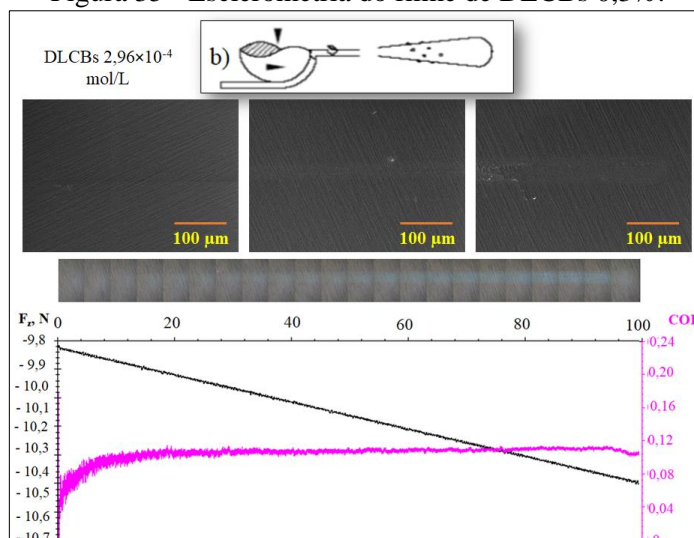


Fonte: O autor, 2022.

Na Figura 35 contém o gráfico da variação do coeficiente de atrito e da força normal sobre o substrato com o filme de DLCBs 0,3%, com as imagens de MEV com ampliação de 100 μm no início, meio e fim da trilha, pode ser observado que não houve exposição ao

substrato, ocorrendo falhas coesiva sem delaminações ou exposição do substrato (BURNETT; RICKERBY, 1988).

Figura 35 - Esclerometria do filme de DLCBs 0,3%.



Fonte: O autor, 2022.

#### 4.6 COEFICIENTE DE ATRITO E TRIBOCORROSÃO

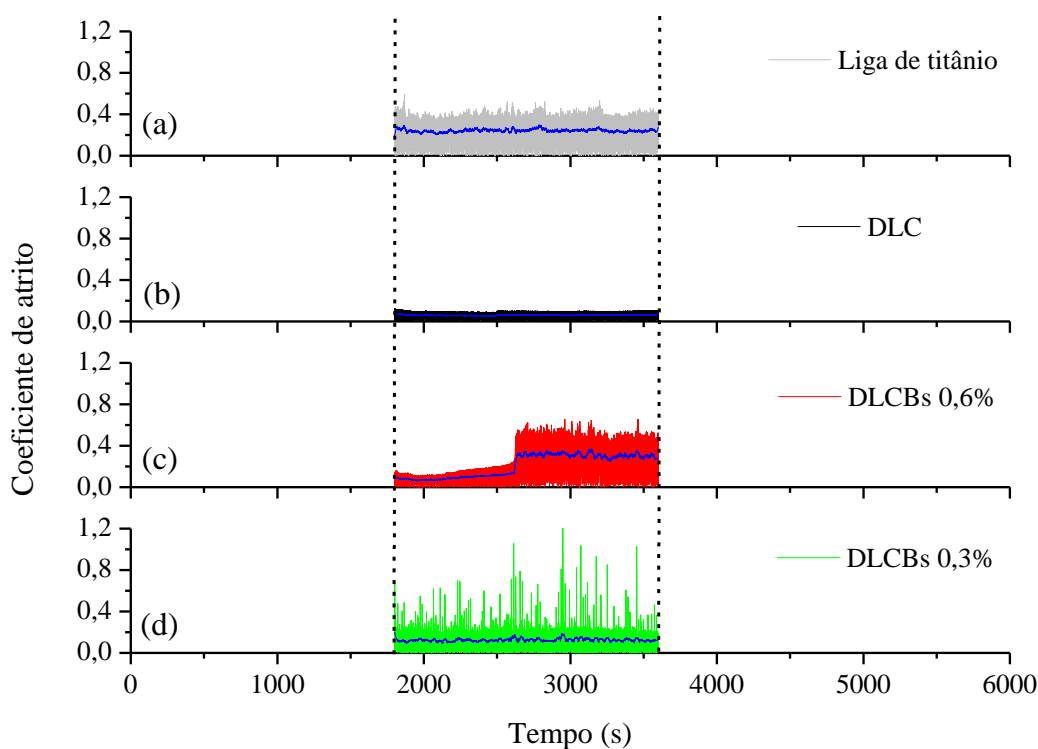
A Figura 36 contém quatro gráficos das curvas do coeficiente de atrito. As análises foram realizadas com as amostras posicionadas contra uma esfera de alumina em solução de Ringer. Uma esfera de 3 mm de diâmetro foi pressionada com força normal de 5N, amplitude 2 mm, frequência de 1 Hz. Pode ser observado no gráfico (Figura 36 - a) o coeficiente de atrito entre o par, esfera de alumina e substrato de Ti6Al4V puro. Na Figura 36 - b, o coeficiente de atrito entre o par, esfera de alumina o filme de DLC. No gráfico (c) o coeficiente de atrito entre o par, esfera de alumina o filme de DLCBs 0,6%. No gráfico (d) o coeficiente de atrito entre o par, esfera de alumina o filme de DLCBs 0,3%.

A média dos coeficientes de atrito foram (a)  $0,24 \pm 0,01$  da liga de titânio pura, (b)  $0,06 \pm 0,01$ , (c)  $0,12 \pm 0,01$  e (d)  $0,27 \pm 0,10$ . Com os resultados de coeficiente de atrito verificou-se a diminuição do coeficiente de atrito com o filme de DLC e DLCBs 0,6% em relação ao substrato puro, obtendo resultado semelhante à literatura e mostrando que o filme de DLC e DLCBs 0,6% aumenta a lubrificação, e diminui o desgaste e o atrito (SILVA, 2019).

Observa-se também que o filme DLCBs 0,3% possui coeficiente de atrito superior ao filme de DLC puro e superior a liga de titânio sem o filme. Analisando a imagem de MEV no final da trilha, pode-se observar a presença de escombros que foram arrancados do filme e

acumulados no final da trilha. Estes escombros atuaram como terceiro corpo propiciando um aumento do coeficiente de atrito durante o ensaio de tribocorrosão. A literatura indica que a presença de terceiro corpo pode atuar de forma antagônica algumas vezes reduzindo o coeficiente de atrito e em outras aumentando. O terceiro corpo surge no contato do deslizamento, crescendo e tornado partículas de desgaste. Neste caso a presença das micropartículas duras de Biosilicato contribuíram para aumento do coeficiente de atrito (SINGER *et al.*, 2003).

Figura 36 - Coeficiente de atrito (COF) do (a) substrato puro, (b) substrato+DLC, (c) Substrato +DLCBS 0,6% e (d) Substrato+DLCBS 0,3%.

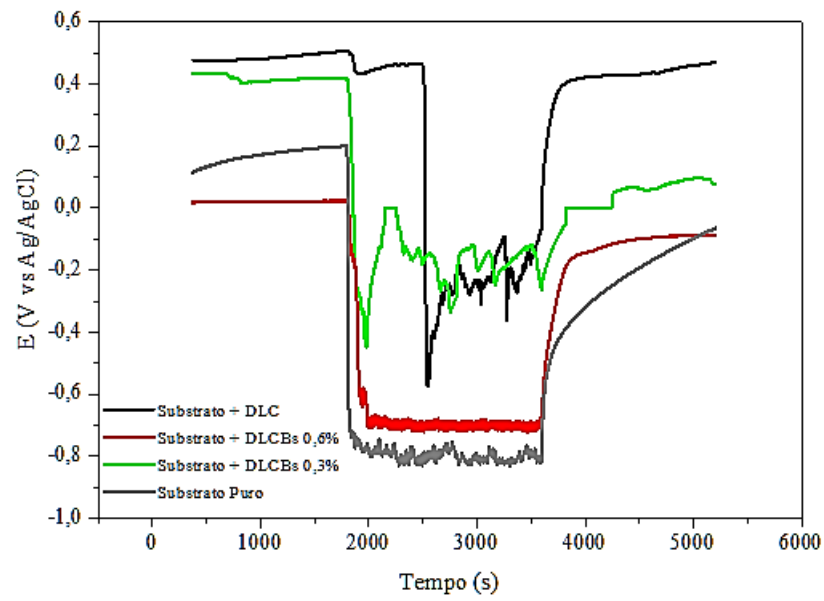


Fonte: O autor, 2022.

A Figura 37 apresenta um gráfico das curvas de potencial de circuito aberto (OCP) do substrato puro, substrato+DLC, substrato+DLCBs0,6%, substrato+DLCBs 0,3%. Observa-se que a curva de OCP do substrato+DLC e substrato+DLCBs 0,3% aumentou em comparação ao substrato puro, sendo superiores a -0,6V e -0,5V, respectivamente. Por outro lado, a curva OCP do substrato puro foi menor que -0,8V. Na literatura é relatado que quanto mais negativo é o potencial de circuito aberto, mais sujeito a corrosão estará o material em análise (STACHOWIAK; BATCHELOR, 1993).



Figura 37 - Curvas de potencial de circuito aberto (OCP) do substrato puro, substrato+DLC, Substrato +DLCBS 0,6% e Substrato+ DLCBS 0,3%.



Fonte: O autor, 2022.

## 5 CONCLUSÃO

No Raman foi observado que o filme de DLC possui as bandas características D e G. Conforme foi aumentada a concentração do Biosilicato no filme de DLC a banda de identidade do DLC foi sumindo. O filme de DLC,  $I_{(D)}/I_{(G)} = 0,45$ , produzido é característico de um filme de carbono amorfo hidrogenado.

As análises por FT-IR permitiu detectar as bandas da identidade do DLC e Biosilicato em todos os filmes, confirmando a presença de Biosilicato nos filmes.

A média da tensão interna dos filmes de DLC puro foram de  $\sigma = -11.902,25$  GPa , para as amostras referente ao filme de DLCBs 0,6% a tensão interna foi de  $\sigma = -10.237,69$  GPa. Já o filme de DLCBs com 0,3% a tensão interna foi de  $\sigma = -8.505,13$  GPa. Conclui-se que os filmes com maior tensão interna são aqueles com mais chances de gerar delaminação e trincas. Neste contexto pode ser observado que o filme de DLC com menor tensão interna. Foi o de menor concentração de Biosilicato os grãos de Biosilicato presente no interior do filme pode causar compressão intrínseca quando adicionado em maior quantidade.

As trincas geradas no teste de esclerometria foram analisadas via MEV. Pode ser observado que em nenhum filme houve a exposição dos substratos na trilha de desgaste e todos apresentaram falhas coesivas.

Os revestimentos de DLC e DLCBs Biosilicato melhoram a proteção da liga de titânio propiciando menor tendência a corrosão, em presença de solução de Ringer, simulando o movimento da prótese dentro do corpo humano, e mostrando a eficácia dos revestimentos aplicados.

O filme de DLCBs 0,3%, apresentou a menor tensão interna, falhas coesivas sem delaminações ou exposição do substrato e um potencial de circuito aberto mais próximo do zero. Obtendo um resultado melhor do que o filme de DLC puro ou com maior concentração de biosilicato.

## **6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS**

Os trabalhos futuros podem ser relacionados as aplicações microbiológicas para testar a citotoxicidade dos filmes de DLC com e sem Biosilicato.

Testar um número maior de amostras para se ter uma boa validação estatística das tensões residuais.

## REFERÊNCIAS

- AHMED, M. H. *et al.* Comparison between FT-IR and XPS characterization of amino acid glycine adsorption onto Diamond-Like Carbon (DLC) and silicon doped DLC. **Applied Surface Science**, v. 273, p. 507-514, 2013.
- ALBERS, A. P. F. *et al.* Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, n. 305, p. 34–37, 2002.
- BENEGRA, M. **Viabilidade do Cálculo das Tensões Residuais pela Técnica de Identação Instrumentada em Filmes de Nitreto de Titânio**. 2005. Dissertação (Mestrado) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- BEWILOGUA, K.; HOFMANN, D. History of diamond-like carbon films - From first experiments to worldwide applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 242, p. 214–225, 2014.
- BONETTI, L. F. *et al.* Adhesion studies of diamond-like carbon films deposited on Ti6Al4V substrate with a silicon interlayer. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 1, p. 375-379, 2006.
- BRANDÃO, S. M. *et al.* Análise da biocompatibilidade de cones de biovidro e biovitrocerâmico (Biosilicato®) em cavidade eviscerada de coelho. **Revista Brasileira de Oftalmologia**, v. 72, n. 1, p. 21–25, 2013.
- BURNETT, P. J.; RICKERBY, D. S. The scratch adhesion test: An elastic-plastic indentation analysis. **Thin Solid Films**, v. 137, p. 233, 1988.
- CAPOTE, G. *et al.* Improvement of the properties and the adherence of DLC coatings deposited using a modified pulsed-DC PECVD technique and an additional cathode. **Surface and Coatings Technology**, v. 308, p. 70-79, 2016.
- CROVACE, M. C. *et al.* Biosilicate® - A multipurpose, highly bioactive glass-ceramic. in vitro, in vivo and clinical trials. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 432, p. 90–110, 2016.
- DETOR, A. J. *et al.* Stress and microstructure Evolution in thick sputtered films. **Acta Materialia**, v. 57, p. 2055-2065, 2009.
- FISCHER-CRIPS, A. C. **Nanoindentation**. 3. ed. New York: Springer-Verlag, 2011.
- HSUEH, C.; EVANS, A. Residual stresses in metal/ceramic bonded stips. **Journal of American Ceramic Society**, v. 68, p. 241-248, 1985.
- HUACHO, P. M. M. *et al.* Analyses of biofilm on implant abutment surfaces coating with diamond-like carbon and biocompatibility. **Brazilian Dental Journal**, v. 28, n. 3, p. 317–323, 2017.
- JASSEN, G. C. A. M. Stress and strain in polycrystalline thin films. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 6654-6664, 2007.
- JOST, H. P. Tribology-origin and future. **Wear**, v.136, p.1-17, 1990.

KATO, Koji; ADACHI, Koshi. Wear mechanisms. *In*: KATO, Koji; ADACHI, Koshi. **Modern Tribology Handbook**. [S.L.]: CRC press, 2001. p. 273-300. v.2, Cap 22.

KIM, K. S. *et al.* Silicon Nitride Deposition for Flexible Organic Electronic Devices by VHF (162 MHz)- PECVD Using a Multi-Tile Push-Pull Plasma Source. **Sci Rep**, v.1, n.7, p.13585, 2017.

LAGATTA, Cristiano Fernandes. **Medição de tensões residuais em filmes finos durante o processo de deposição**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica de Projeto de Fabricação) - Escola Politécnica, University of São Paulo, São Paulo, 2011. doi:10.11606/D.3.2011.tde-09122011-105117.

LI, P. *et al.* The effect of residual glassy phase in a bioactive glass-ceramic on the formation of its surface apatite layer in vitro. **Journal of materials science: Materials in medicine**, v. 3, n. 6, p. 452-456, 1992.

MACÁRIO, Paulo Fabrício. **Deposição de filmes de carbono tipo diamante em ligas de alumínio visando a redução de corrosão e contaminação microbiana em tanques de combustíveis para aviação**. 2019. 121 f. Dissertação (Mestrado em Processamento de Materiais) - Universidade do Vale do Paraíba, Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, São José dos Campos, 2019. Disponível em: <http://biblioteca.univap.br/dados/000044/0000444d.pdf>. Acesso em: 2 ago. 2021.

MANHABOSCO, T. M. **Tribocorrosão da liga Ti6Al4V, liga nitretada, Ti6Al4V revestida por filmes Diamond-Like Carbon (DLC) e obtenção eletroquímica de filmes DLC**. 2009. 142f. Tese (doutorado em Engenharia Minas, Metalúrgica e de Materiais) Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

MATTOS, E. C. *et al.* Avaliação do uso de técnicas FT-IR para caracterização de cobertura polimérica de material energético. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 2, p. 63-68, 2004.

OLIVEIRA, T. F. **Análise das incertezas da quantificação de fase pelo método de Rietveld em análise de pó por difração de raios-X**. 2005. 161 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção). Departamento de Engenharia Industrial, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

PAULEAU, Y. Generation and Evolution of residual stresses in physical vapour deposited films. **Vaccum**, v. 61, p. 175-181, 2001.

PEITL, O. *et al.* Compositional and microstructural design of highly bioactive P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> glass-ceramics. **Acta Biomater.**, v. 8, n.1, p. 321-332, 2012.

RADI, Polyana Alves *et al.* Tribocorrosion behavior of TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanolaminate, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and TiO<sub>2</sub> thin films produced by atomic layer deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 349, p. 1077-1082, 2018..

PERUZZO, F. M.; CANTO, E. L. do. **Química na Abordagem do Cotidiano**. 4. ed. São Paulo: Moderna, 2006. v. 3.

REHDER, Gustavo Pamplona. **Propriedades termo-mecânicas de filmes finos de a-SiC: H e SiOxNy e desenvolvimento de MEMS**. 2008. Tese (Doutorado em Microeletrônica) - Escola

Politécnica, University of São Paulo, São Paulo, 2008. doi:10.11606/T.3.2008.tde-09022009-162824. Acesso em: 2022-06-01..

RIBEIRO, F. R. V. **Estudo do comportamento tribológico de filmes de DLC dopados com Ag**. 2012. 63 f. Dissertação (Mestrado) Universidade de Coimbra, Coimbra. 2012.

ROBERTSON, J.; Diamond-like amorphous carbon. **Materials science and engineering: R: Reports**, v. 37, n. 4-6, p. 129-281, 2002.

RODRÍGUEZ, C. G. **Produção e caracterização de filmes finos de carbono amorfo hidrogenado depositados em plasmas de metano diluídos por gases nobres**. 2003. 181f. Tese (Doutorado) Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 2003.

SILVA, A. C. A. S. **Produção e caracterização de filme de carbono amorfo tipo diamante sobre liga de titânio e aço 316L para estudo comparativo de tribocorrosão e viabilidade celular objetivando o uso de próteses**. 2019. 65 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biomédica) - Universidade do Vale do Paraíba, Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, São José dos Campos-SP, 2019.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005. 490 p.

SINGER, I. L. *et al.* Role of third bodies in friction and wear of protective coatings. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 21, n. 5, p. S232–S240, 2003.

SIQUEIRA, R. L.; ZANOTTO, E. D. Biosilicato®: historico de uma vitroceramica brasileira de elevada bioatividade. **Quimica Nova**, v. 34, n. 7, p. 1231–1241, 2011.

SOLUÇÃO DE RINGER: solução injetável. Responsável técnico Caroline Fagundes do Amaral Lenza. Goiânia: Halexistar Indústria Farmacêutica. 2014. 1 bula de remédio. 10 p.

STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A.W. **Engineering Tribology**. Amsterdam: Elsevier, 1993. p. 871,

STONE, George Gerald. The tension of metallic films deposited by electrolysis. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, v. 82, n. 553, p. 172-175, 1909.

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

TURREL, G.; CORSET, J. **Raman Microscopy: developments and applications**. London: Academic Press, 1996.

VIEIRA, L. *et al.* **Aparato para reator a plasma, processo de deposição de revestimento de filme de carbono pelo uso do referido aparato e correspondente filme obtido**. Depositante: Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA); Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP). BR n. BR10201403237. PI18140022503, data da concessão: 2014.

WALL, T. *et al.* Mitigating Water Absorption in Waveguides Made From Unannealed PECVD SiO<sub>2</sub>. **IEEE Photonics Technol. Lett.**, v.29, n.10, p. 806-809, 2017.