UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

FREDERICO AUGUSTO PIRES FERNANDES

Estudo do comportamento tribológico das ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-4V ELI para aplicação biomédica

Lorena
2007

FREDERICO AUGUSTO PIRES FERNANDES

Estudo do comportamento tribológico das ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-4V ELI para aplicação biomédica

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos.

Lorena
2007

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
USP/EEL

Fernandes, Frederico Augusto Pires
Estudo do comportamento tribológico das ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-4V ELI para aplicação biomédica. / Frederico Augusto Pires Fernandes ; orientador Sandra Giacomin Schneider.--Lorena, 2007.
133 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo.

1. Biomateriais 2. Ligas de titânio 3. Tribologia 4. Implantação iônica I. Título.

CDU 61.62-4

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida e existência.

A minha família, maior fonte de inspiração e vontade de viver.

A amiga e orientadora Sandra Giacomin Schneider pela paciência, confiança e orientação durante todo o trabalho.

A todo o Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR).

Aos professores Humberto Lopes Rodrigues e Sergio João Crnkovic da UNESP-Guaratinguetá, Elidiane Cipriano Rangel da UNESP-Sorocaba, Mario Ueda do LAP-INPE e Carlos Antonio Reis Pereira Baptista do DEMAR-EEL pela colaboração com o trabalho e discussões relacionadas.

As empresas *Multialloy* e *Solidur* pelos materiais fornecidos.

A Capes pela bolsa de estudos concedida.

"...We got to keep this world together
got to keep it moving straight
love like we need forever
so that people can relate
if you're rolling to your left
don't forget I'm on the right
trust and forgive each other
a little love and we just might..."

Get it Together – Seal

RESUMO

FERNANDES, F.A.P. **Estudo do comportamento tribológico das ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-4V ELI para aplicação biomédica.** 2007. 133f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2007.

O titânio e suas ligas são os materiais metálicos mais empregados em reposição ao tecido duro devido à sua excelente resistência mecânica e à corrosão aliados a uma baixa densidade. Ligas de Ti do tipo beta são mais atrativas, pois seu módulo de Young apresenta-se mais próximo ao do osso. A liga Ti-13Nb-13Zr, rica em fase beta, exibe alta resistência mecânica, à corrosão e excelente biocompatibilidade. Entretanto implantes de titânio freqüentemente apresentam falhas devido as suas propriedades tribológicas inconsistentes, tais como um alto coeficiente de atrito e baixa resistência ao desgaste. Vários métodos de engenharia de superfície são aplicados visando melhorar o desempenho desses materiais, pois grande parte das falhas apresentadas por componentes de engenharia inicia-se na superfície. Recentemente as técnicas de modificação de superfície têm se desenvolvido de uma maneira dinâmica resultando em grandes avanços na fabricação de uma nova geração de materiais, tais como biomateriais, sistemas de geração de energia, materiais para indústria aeroespacial e automobilística. Os métodos de modificação de superfícies são agrupados em mecânicos, químicos e físicos. A Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP) é um método físico que modifica as propriedades físicas e químicas da superfície. Inicialmente proposto por *Conrad* e *Tendys*, a técnica de 3IP baseia-se na formação de uma bainha de alta voltagem entre o plasma e a amostra pulsada, possibilitando o tratamento de amostras com geometrias complexas. Uma das principais características da implantação iônica envolve a produção de íons positivos, sua aceleração e implantação na superfície de um material base. Neste trabalho foi investigada a influência do processo de implantação iônica na topografia, formação de compostos intermetálicos, nível de energia de superfície e resistência ao desgaste das ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-4V ELI empregadas como biomateriais. As mudanças na topografia foram detectadas por medidas de rugosidade e análise por microscopia óptica e eletrônica de varredura (MEV). Para identificação dos possíveis compostos formados na superfície foi utilizada a técnica de difração de raios X. Medidas do ângulo de contato foram feitas para obtenção de uma estimativa do nível da energia de superfície, e os testes de desgaste realizados em equipamentos do tipo pino-disco e esfera-disco. Os coeficientes de desgaste, para os testes de pino-disco, foram estimados por meio de medidas da perda de massa dos discos de PEUAPM e dos pinos modificados das ligas de Ti, e para os testes de esfera-disco a largura da trilha de desgaste das ligas de Ti foi avaliada após deslizamento contra uma esfera de aço. Os resultados obtidos mostraram que a implantação de nitrogênio promove modificações em termos da topografia resultante e ângulo de contato, gerando um nível de energia de superfície reportado como sendo adequado à proliferação de células para aplicações biomédicas. Nos testes de pino-disco observou-se que o tratamento de 3IP minimiza o desgaste das ligas de Ti, porém aumenta o do PEUAPM em certas condições. A baixa variação dos coeficientes de atrito e o aspecto das trilhas de desgaste no PEUAPM, nos testes pino-disco, foram indicativos de que o sistema encontrava-se fora do período de "*runinng-in*". Os testes do tipo esfera-disco, para as moedas das ligas implantadas, também mostraram que a liga Ti-13Nb-13Zr apresenta resistência ao desgaste satisfatória para uso como biomaterial.

Palavras-chave: Ligas de titânio. Biomateriais. Implantação iônica. Tribologia.

ABSTRACT

FERNANDES, F.A.P. **Tribologic behavior study of Ti-13Nb-13Zr and Ti-6Al-4V ELI alloys for biomedical applications.** 2007. 133f. Dissertation (Master of Science in Materials Engineering) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2007.

Titanium and its alloys are the most suitable metallic materials for hard tissue replacements owing to an excellent mechanical and corrosion properties allied with low density. Beta type Ti alloys are preferred because its elastic modulus is closer of the bone. Ti-13Nb-13Zr is beta rich alloy that possess improved mechanical strength, high corrosion resistance and excellent biocompatibility. However titanium implants often fail due to their poor tribological properties, such as high friction coefficient and low wear resistance. Various surface engineering methods are applied in order to improve the performance of these materials, because the vast majority of engineering components fail as a direct consequence of a surface initiated failure. In recent years surface engineering techniques have been developed in a very dynamic way, resulting in substantial advances in the fabrication of a new generation materials and components, such as biomaterials, components of power-generating systems, materials for spacecraft, aircraft and automobile. Surface modification techniques are commonly grouped in mechanical, physical and chemical methods. Plasma Immersion Ion Implantation (PIII) is physical method of surface modification applied in materials processing that's been reported to change chemical and physical surface properties. This approach, introduced by *Conrad* and *Tendys*, is based on the formation of a high voltage sheath between the plasma and the biased substrate, allowing the treatment of large pieces with complex geometries. The essential features of ion implantation involve positive ion production its acceleration and implantation on the surface of a base material. In this work it was investigated and compared the influence of the nitrogen implantation process on the surface topography, intermetallic compounds formation, surface free energy level and wear resistance, of Ti-13Nb-13Zr and Ti-6Al-4V ELI biomedical alloys. Surface topography changes were detected with roughness measuring, optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM). To identify compounds formation on the surface of both alloys, after nitrogen implantation, X-ray diffraction was employed. Contact angle measurements were done for an estimation of surface free energies and wear tests carried out in pin-on-disc and a ball-on-disc apparatus. Wear coefficients for pin-on-disc tests were estimated by measuring the mass loss of the UHMWPE discs and nitrogen implanted Ti alloys pins and for ball-on-disc tests the wear track width of implanted Ti alloys was evaluated after sliding against a reference steel ball. The obtained results showed that nitrogen implantation promotes a surface modification in terms of topography and contact angle, generating a surface free energy level reported as adequate to cell proliferation for biomedical applications. It was observed, on pin-on-disc tests, that ion implantation can minimize wear of Ti alloys but increase wear of UHMWPE in certain conditions. Also, the low friction coefficients scattering and the wear track aspect, on pin-on-disc tests, indicates that the system was out of the running-in process. Ball-on-disc tests, for implanted Ti alloys coins, showed that Ti-13Nb-13Zr posses good wear resistance for use as a biomaterial.

Key-words: Titanium alloys. Biomaterials. Ion implantation. Tribology.

LISTA DE ILUSTRACÕES

Figura 1. Sub-disciplinas da engenharia biomédica..... **20**

Figura 2. Requisitos dos implantes..... **24**

Figura 3. Diagrama esquemático de uma substituição artificial total da bacia..... **26**

Figura 4. Fatores que afetam a medição do atrito..... **35**

Figura 5. Regimes de lubrificação..... **39**

Figura 6. Representação de uma junção sinovial..... **40**

Figura 7. Desenho esquemático câmara de implantação iônica..... **43**

Figura 8. Diagrama de fases para o sistema Ti-N..... **45**

Figura 9. Representação esquemática da cinética de formação e crescimento das camadas superficiais durante a nitretação do titânio..... **46**

Figura 10. Principais interações plasma - superfície do catodo (amostra) durante o bombardeio iônico..... **47**

Figura 11. Ilustração dos parâmetros geométricos usados na determinação das energias interfaciais..... **49**

Figura 12. Curva típica de desgaste de um componente: (I) "*running-in*"; (II) estado estacionário; (III) desgaste excessivo..... **52**

Figura 13. Geometria dos corpos de prova (moedas) das ligas de Ti para implantação iônica: a) Ti-13Nb-13Zr e b) Ti-6Al-4V ELI (escala em mm)..... **55**

Figura 14. Geometria dos corpos de prova para ensaio de desgaste do tipo pino-disco: a) pino das ligas de Ti; b) disco de PEUAPM (escala em mm)..... **56**

Figura 15. Fotografia do goniômetro empregado..... **63**

Figura 16. Fotografia da bancada de ensaio de desgaste..... **68**

Figura 17. Ensaio de desgaste POD: a) Foto do par metal/polímero durante o ensaio; b) Esquema simplificado do ensaio..... **70**

Figura 18. Tribômetro para ensaio de desgaste do tipo BOD: a) fotografia do equipamento; b) esquema simplificado do ensaio..... **71**

Figura 19. Micrografia óptica da liga TNZ recristalizada a 900°C/30min, após: a) forjamento rotativo a frio; b) laminação a frio..... **74**

Figura 20. Microscopia eletrônica de varredura por elétrons retro-espalhados da liga TNZ recristalizada a 900°C/30min, após: a) forjamento rotativo a frio; b) laminação a frio..... **74**

Figura 21. Microestrutura da liga TAV no estado recozido, obtida por: a) microscopia óptica e b) microscopia eletrônica de varredura..... **75**

Figura 22. Micrografia óptica da superfície de um disco de PEUAPM para ensaio de desgaste do tipo pino-disco..... **76**

Figura 23. Fotografia das amostras tratadas por 3IP..... **77**

Figura 24. Microscopia óptica das amostras das ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-4V ELI: a) TNZ-R; b) TAV-R; c) TNZ-5; d) TAV-5; e) TNZ-10; f) TAV-10; g) TNZ-15; h) TAV-15..... **80**

Figura 25. Microscopia eletrônica de varredura empregando elétrons retro-espalhados das amostras das ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-4V ELI: a) TNZ-R; b) TAV-R; c) TNZ-5; d) TAV-5; e) TNZ-10; f) TAV-10; g) TNZ-15; h) TAV-15..... **82**

Figura 26. Difratogramas de raios X da liga TNZ com e sem tratamento por 3IP..... **84**

Figura 27. Difratogramas de raios X da liga TAV com e sem tratamento por 3IP.... **85**

Figura 28. Variação do ângulo de contato da água deionizada para as ligas TNZ e TAV, em relação à voltagem aplicada..... **88**

Figura 29. Variação do ângulo de contato do diiodometano para as ligas TNZ e TAV, em relação à voltagem aplicada..... **88**

Figura 30. Variação da energia de superfície e suas componentes para a liga TNZ, em relação à voltagem aplicada..... **90**

Figura 31. Variação da energia de superfície e suas componentes para a liga TAV, em relação à voltagem aplicada..... **91**

Figura 32. Diagrama de barras com a perda acumulada de massa do ensaio de POD e evolução do coeficiente de atrito para o par TNZ/PEUAPM: a) Referência (R); b) 5kV; c) 10kV; d) 15kV..... **96**

Figura 33. Diagrama de barras com a perda acumulada de massa do ensaio de POD e evolução do coeficiente de atrito para o par TAV/PEUAPM: a) Referência (R); b) 5kV; c) 10kV; d) 15kV..... **98**

Figura 34. Perda volumétrica acumulada do disco de PEUAPM versus distância percorrida para as ligas: a) TNZ e b) TAV..... **100**

Figura 35. Micrografia óptica das trilhas de desgaste no PEUAPM após ensaio de POD com pino das ligas TNZ e TAV: a) TNZ-R; b) TAV-R; c) TNZ-5; d) TAV-5; e) TNZ-10; f) TAV-10; g) TNZ-15; h) TAV-15..... **104**

Figura 36. Perfil do coeficiente de atrito contra a distância percorrida para amostras da liga TNZ em ensaios do tipo BOD..... **107**

Figura 37. Perfil do coeficiente de atrito contra a distância percorrida para amostras da liga TAV em ensaios do tipo BOD..... **108**

Figura 38. Micrografia óptica das trilhas de desgaste das amostras das ligas TNZ e TAV submetidas ao ensaio de BOD: a) TNZ-R; b) TAV-R; c) TNZ-5; d) TAV-5; e) TNZ-10; f) TAV-10; g) TNZ-15; h) TAV-15..... **110**

Figura 39. Micrografia eletrônica de varredura por elétrons retro-espalhados das trilhas de desgaste das amostras das ligas TNZ e TAV submetidas ao ensaio de BOD: a) TNZ-R; b) TAV-R; c) TNZ-5; d) TAV-5; e) TNZ-10; f) TAV-10; g) TNZ-15; h) TAV-15..... **111**

Figura 40. Esquema do suporte desenvolvido: a) vista longitudinal e b) corte transversal (escala em mm)..... **130**

Figura 41. Esquema do suporte desenvolvido: a) vista longitudinal e b) corte transversal (escala em mm)..... **131**

Figura 42. Tampa utilizada para fixação das moedas da liga Ti-6Al-4V ELI (escala em mm)..... **132**

Figura 43. Tampa utilizada para fixação das moedas da liga Ti-13Nb-13Zr (escala em mm)..... **132**

Figura 44. Suporte para preparação da superfície dos pinos para ensaios do tipo POD: a) suporte sextavado; b) pino oval (escala em mm)..... **133**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Áreas do corpo onde são aplicados materiais sintéticos com suporte da Engenharia Biomédica..... **21**

Tabela 2 - Análise química, fornecida pelo fabricante, dos materiais de partida para fusão da liga Ti-13Nb-13Zr..... **57**

Tabela 3 - Propriedades mecânicas e composição da liga TNZ recristalizada a 900ºC por 30min..... **58**

Tabela 4 - Propriedades mecânicas e composição química da liga Ti-6Al-4V ELI... **59**

Tabela 5 - Propriedades do PEUAPM..... **60**

Tabela 6 - Parâmetros e condições utilizadas no processo de 3IP para a liga Ti-13Nb-13Zr (TNZ) e Ti-6Al-4V ELI (TAV)..... **61**

Tabela 7 - Líquidos de teste e suas componentes da tensão superficial..... **64**

Tabela 8 - Parâmetro de rugosidade das ligas TNZ e TAV, com e sem modificação por 3IP..... **78**

Tabela 9 - Medidas do ângulo de contato para as ligas TNZ e TAV a 24ºC..... **87**

Tabela 10 - Cálculo da energia de superfície e suas componentes pelo método de *Owens* e *Wendt* para as ligas TNZ e TAV..... **89**

Tabela 11 - Parâmetros monitorados durante os ensaios de desgaste do tipo POD... **93**

Tabela 12 - Massas totais perdidas nos ensaios de POD com e sem disco de referência..... **94**

Tabela 13 - Volume perdido e coeficiente de desgaste dos ensaios POD com e sem disco de referência..... **95**

Tabela 14 - Cálculo dos coeficientes de desgaste do PEUAPM por meio gráfico para as ligas TNZ e TAV..... **101**

Tabela 15 - Variação total de massa dos pinos das ligas TNZ e TAV após testes de POD..... **102**

Tabela 16 - Tabela 16 – Rugosidade média, energia de superfície, coeficiente de atrito médio, volume total removido e coeficiente de desgaste obtido pelo método gráfico para as liga TNZ e TAV..... **105**

Tabela 17 - Valores do coeficiente médio de atrito para os testes BOD..... **108**

Tabela 18 - Resultados da medida da largura da trilha de desgaste por meio de testes de esfera-disco (BOD)..... **112**

Tabela 19 - Cálculos do volume perdido e do coeficiente de desgaste das ligas por meio dos testes de esfera-disco (BOD)..... **113**

Tabela 20 - Valores de 2θ e respectivas distâncias interplanares d(Å) das reflexões hkl das fases α (hc) e β (ccc) do Ti puro..... **127**

Tabela 21 - Valores dos ângulos de difração, d(Å) e reflexões (hkl) para o Ti_2N e TiN..... **128**

Tabela 22 - Valores dos ângulos de difração, d(Å) e reflexões (hkl) para o NbN e Nb_2N..... **128**

Tabela 23 - Valores dos ângulos de difração, d(Å) e reflexões (hkl) para o ZrN..... **129**

Tabela 24 - Valores dos ângulos de difração, d(Å) e reflexões (hkl) para o VN e V_2N..... **129**

Tabela 25 - Valores dos ângulos de difração, d(Å) e reflexões (hkl) para o AlN..... **129**

SUMÁRIO

1 **INTRODUÇÃO** **15**

2 **OBJETIVOS** **19**

3 **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA** **20**
3.1 SELEÇÃO E APLICAÇÃO DE MATERIAIS NA BIOENGENHARIA **20**
3.2 LIGAS DE TITÂNIO PARA APLICAÇÃO BIOMÉDICA **24**
3.3 ENGENHARIA DE SUPERFÍCIE **29**
3.3.1 **Métodos mecânicos** **30**
3.3.2 **Métodos químicos** **30**
3.3.3 **Métodos físicos** **31**

3.4 TRIBOLOGIA **31**
3.4.1 **Atrito** **33**
3.4.2 **Desgaste** **36**
3.4.3 **Lubrificação** **38**

3.5 FUNDAMENTOS E DEFINIÇÕES SOBRE O PLASMA **41**
3.5.1 **Técnicas de imersão em plasma** **42**
3.5.2 **Sistema Ti-N** **44**
3.5.3 **Reações entre a superfície do catodo e o plasma** **46**

3.6 CONCEITOS TEÓRICOS PARA A CARCTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA **48**
3.6.1 **Rugosidade** **48**
3.6.2 **Ângulo de Contato** **49**
3.6.3 **Ensaio de desgaste** **51**

4 **PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL** **54**

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS: Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-4V ELI e PEUAPM **54**
4.1.1 **Características da liga Ti-13Nb-13Zr** **56**
4.1.2 **Características da liga Ti-6Al-4V ELI** **59**
4.1.3 **Características do PEUAPM** **59**

4.2 IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA **60**

4.3 TÉCNICAS DE CARCTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DOS MATERIAIS **61**
4.3.1 **Difratometria de raios X** **62**
4.3.2 **Ângulo de contato** **62**
4.3.3 **Caracterização topográfica da superfície** **65**
4.3.3.1 Microscopia óptica e eletrônica de varredura **65**

4.3.3.2 Rugosidade..... **66**

4.4 CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA..... **67**
4.4.1 **Ensaio de desgaste do tipo pino-disco (*pin-on-disc*)**..... **67**
4.4.2 **Ensaio de desgaste do tipo esfera-disco (*ball-on-disc*)**..... **71**

5 **RESULTADOS E DISCUSSÃO**..... **73**
5.1 CARACTERIZAÇÃO INICIAL DOS MATERIAIS..... **73**
5.1.1 **Liga Ti-13Nb-13Zr**..... **73**
5.1.2 **Liga Ti-6Al-4V ELI**..... **75**
5.1.3 **Polietileno de ultra-alto peso molecular**..... **76**
5.2 CARACTERIZAÇÃO DA TOPOGRAFIA..... **77**
5.2.1 **Rugosidade**..... **78**
5.2.2 **Microscopia óptica e eletrônica de varredura**..... **79**
5.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X..... **83**
5.4 ÂNGULO DE CONTATO..... **86**
5.5 CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA..... **92**
5.5.1 **Ensaio de desgaste do tipo pino-disco (*pin-on-disc*)**..... **92**
5.5.2 **Ensaio de desgaste do tipo esfera-disco (*ball-on-disc*)**..... **106**

6 **CONCLUSÕES**..... **114**

REFERÊNCIAS..... **116**

ANEXOS..... **122**

APÊNDICES..... **130**

1 INTRODUÇÃO

A utilização de materiais sintéticos, para a substituição ou aumento dos tecidos biológicos, sempre foi uma grande preocupação nas áreas médica e dental. Os diversos dispositivos encontrados com este objetivo são confeccionados a partir de metais, cerâmicas, polímeros e, mais recentemente, compósitos. Esses materiais são chamados de biomateriais. Muitas definições têm sido propostas para o termo "biomaterial" e uma das mais aceitas é: o biomaterial é um material não vivo usado em dispositivos médicos, destinado a interagir com sistemas biológicos, sendo biocompatível com os mesmos (RATNER *et al*., 1996).

A Bioengenharia é definida como sendo um campo da engenharia que realiza atividades baseadas na biologia. A história da Bioengenharia começa na metade do século passado, com a introdução de novos tratamentos. Durante esses anos houve uma grande revolução na medicina, beneficiando milhões de pacientes, o que fundou uma nova indústria voltada para a ortopedia, doenças cardiovasculares e neurológicas (BRONZINO *et al*., 2000).

A Engenharia Biomédica, incluída dentro das atividades e aplicações da Bioengenharia, é uma disciplina voltada ao desenvolvimento e manufatura de próteses, dispositivos médicos e diagnósticos, drogas e outras terapias. No campo da Engenharia Biomédica, o desenvolvimento de próteses e dispositivos ortopédicos também passou por drásticas mudanças impulsionadas por várias tragédias. Partindo destas experiências, pesquisas foram intensificadas na procura de materiais adequados para estas funções.

Primordialmente foram utilizados artefatos de ouro, madeira e de origem animal como biomateriais, recentemente os materiais metálicos são mais utilizados devido à sua grande capacidade de absorção de energia, alta resistência e processos de obtenção relativamente baratos. Os materiais metálicos mais usados nos dias atuais são os aços inoxidáveis, as ligas à

base de cobalto e à base de titânio (RATNER *et al*., 1996).

O titânio e suas ligas são materiais relativamente novos na engenharia, cuja produção industrial teve início na década de 50. Possuem uma extraordinária combinação de propriedades, tais como resistência mecânica, ductilidade e resistência à corrosão, porém apresentam propriedades tribológicas, principalmente a resistência ao desgaste, inconsistentes (EYLON *et al*.,1993; CALLISTER, 2002; HENRIQUES, 2001). Visando melhorar o desempenho tribológico desses materiais vários métodos de engenharia de superfície são aplicados.

A liga Ti-6Al-4V (do tipo $\alpha+\beta$), inicialmente desenvolvida para indústria aeronáutica e naval, é hoje uma das mais utilizadas em próteses ortopédicas, apesar de apresentar módulo de Young alto quando comparado ao do osso. Entretanto, as ligas Ti-β projetadas com molibdênio, zircônio, nióbio, tântalo e ferro como elementos de liga, podem ser obtidas com maiores níveis de resistência mecânica, melhor usinabilidade e tenacidade à fratura do que as ligas Ti-$\alpha+\beta$. Dentre essas ligas, destaca-se a Ti-13Nb-13Zr, rica em fase β, por apresentar excelente resistência à corrosão e baixo módulo de Young, isto é, mais próximo ao do osso.

A seleção e avaliação de um material ou dispositivo para implante envolve um estudo detalhado das propriedades físicas e biológicas do mesmo além do processo de manufatura deste. A superfície do material implantado tem um papel importante, pois ela estará em contato com o fluido corpóreo, sangue, tecido ósseo, dependendo da aplicação médica. A osteointegração está relacionada à interação entre a superfície do material com o tecido ósseo, resultando no crescimento e recuperação, total ou parcial, deste tecido. Para um bom desempenho do implante, especialmente quando em contato com o tecido ósseo, ele deve promover a osteointegração.

Técnicas de engenharia de superfície podem ser aplicadas em ligas de Ti com variado grau de sucesso, visando melhorar as propriedades de superfície e principalmente para

combater o desgaste, podem ser divididas em diferentes categorias. Segundo LIU; CHU; DING (2004) os métodos de modificação superficial podem ser classificados em mecânicos, químicos e físicos, de acordo com o mecanismo de formação da camada superficial.

A implantação iônica por imersão em plasma (3IP), um método físico de modificação superficial, vem se tornando cada vez mais viável no processamento de vários tipos de materiais, modificando as propriedades físicas e químicas da superfície do material. Trata-se de um processo que gera grande quantidade de defeitos móveis em regiões próximas à superfície, afetando a microestrutura local, por meio da inserção de íons e radicais que alteram as propriedades locais (ANDRES, 2002).

Este trabalho tem como objetivos avaliar e comparar a resistência ao desgaste das ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-4V ELI (*Extra Low Interstitial*), com e sem modificação superficial por implantação iônica por imersão em plasma (3IP ou *PIII – Plasma Immersion Ion Implantation*), quando em contato com o polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM ou *UHMWPE – Ultra High Molecular Weight Polyethylene*).

Esta modificação superficial, obtida por uma técnica de imersão em plasma, cujo princípio é a aceleração de íons de um plasma, neste caso composto pelo gás nitrogênio, e posterior inserção destes na superfície de um material, é freqüentemente aplicada em vários materiais objetivando melhoria nas propriedades tribológicas. O bombardeamento superficial promove o enriquecimento local com nitrogênio, aumentando a dureza local, e no caso da aplicação em ligas de titânio existe a formação de compostos intermetálicos biocompatíveis e que atuam como barreira química.

A caracterização tribológica dos materiais dar-se-á por meio de ensaios do tipo pino-disco (*pin-on-disc*) e esfera-disco (*ball-on-disc*), e a caracterização inicial dos materiais realizada por meio de análises de molhabilidade, microscopia óptica e eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios X e medidas de rugosidade. Os testes de molhabilidade visam

obter alguma informação sobre características da superfície do material, em termos de biocompatibilidade. A microscopia óptica e eletrônica, utilizadas na busca de informações sobre a microestrutura resultante do tratamento de 3IP, topografia e até mesmo características superficiais. A difração de raios X permitiu a identificação de possíveis fases e compostos existentes após o tratamento de 3IP.

Com o estudo da influência do processo de implantação iônica no comportamento tribológico destas ligas pode-se qualificar as ligas metálicas estudadas, quanto ao comportamento em desgaste por deslizamento contra o PEUAPM, verificando o efeito causado pela implantação iônica de nitrogênio na superfície desses materiais, sob diversas condições.

2 **OBJETIVOS**

1 - O principal objetivo deste trabalho é a comparação do desempenho tribológico das ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-4V ELI com e sem modificação superficial por 3IP, empregando um plasma de nitrogênio, por meio de ensaios de desgaste do tipo pino-disco (*pin-on-disc*), utilizando-se como material de referência o polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM);

2 - Pretende-se também, avaliar a influência da implantação de nitrogênio na superfície das ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-4V ELI, em termos de topografia resultante, formação de compostos intermetálicos e nível de energia de superfície.

3 – Obter resultados de caracterização que possam qualificar a liga Ti-13Nb-13Zr, produzida na EEL/USP – Lorena, para utilização na área biomédica tal como a Ti-6Al-4V.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 SELEÇÃO E APLICAÇÃO DE MATERIAIS NA BIOENGENHARIA

A Bioengenharia é definida como sendo um campo da engenharia que realiza atividades baseadas na biologia. Sua história começa na metade do século passado, com a introdução de novos tratamentos médicos, buscando melhoria no sistema de saúde. Durante esses anos houve uma grande revolução na medicina, beneficiando milhões de pacientes, o que fundou uma nova indústria voltada para a ortopedia, doenças cardiovasculares e neurológicas. Neste mesmo período dois aspectos chave também se desenvolveram bastante, as tecnologias de imagem diagnóstica e implantes terapêuticos (BRONZINO *et al*., 2000).

Incluída dentro das atividades e aplicações da Bioengenharia está a Engenharia Biomédica, que é um campo interdisciplinar da engenharia que engloba pesquisa, desenvolvimento, implementação e operação, abrangendo várias sub-disciplinas, conforme esquematizado na Figura 1.

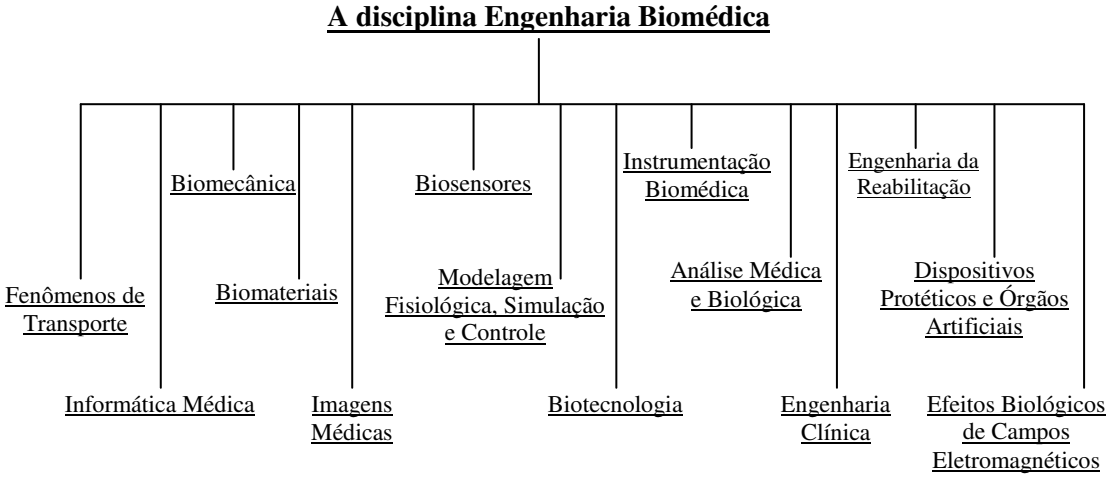


Figura 1. Sub-disciplinas da engenharia biomédica (adaptado de BRONZINO *et al*., 2000).

A Engenharia Biomédica, que é uma disciplina voltada ao desenvolvimento e manufatura de próteses, dispositivos médicos e diagnósticos, drogas e outras terapias, é um campo que combina especialidades da engenharia com a necessidade médica no progresso do cuidado com a saúde humana (BRONZINO *et al*., 2000; CITRON; NEREM, 2004).

As áreas do corpo que freqüentemente têm utilizado a Engenharia Biomédica para reparos e/ou substituições são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 - Áreas do corpo onde são aplicados materiais sintéticos com suporte da Engenharia Biomédica (SMALLMAN; BISHOP, 1999).

Materiais Dentários	-Preenchimentos de cavidades (amálgamas) -Pontes, coroas e dentaduras -Implantes dentários
Substituição de Articulações	-Articulação de quadril *(THR)** -Articulação de ombros -Articulação de joelhos *(TKR)*** -Articulação de dedos e cirurgia na mão
Cirurgias Recronstrutivas	-Cirurgias plásticas -Cirurgia maxilofacial -Implantes auditivos
Reparo Cardíaco	-Válvulas cardíacas -Marca passos -Artérias artificiais
Reparo e Crescimento de Tecidos	
Aplicações Oftálmicas	
Sistemas de Liberação de Medicamentos	
Outras Aplicações Cirúrgicas	

**THR - Total Hip Replacement; **TKR - Total Knee Replacement*

O desenvolvimento de próteses e dispositivos ortopédicos também passou por drásticas mudanças. Com o intuito de evitar a amputação de algum membro durante as guerras ou acidentes, vários materiais foram utilizados como implantes, levando a resultados desastrosos. Partindo destas experiências, pesquisas foram intensificadas na procura de materiais sintéticos para as mais variadas funções. Esses materiais são denominados

biomateriais e seu uso cresce paralelo ao crescimento de tecnologias que buscam a melhoria do sistema de saúde mundial e o desenvolvimento de novos materiais adequados.

Muitas definições têm sido propostas para o termo "biomaterial" e a mais aceita é: o biomaterial é um material não vivo usado em dispositivos médicos, destinado a interagir com sistemas biológicos, sendo biocompatível com os mesmos (RATNER *et al*., 1996).

Na substituição e recuperação de partes do corpo humano, utilizando-se materiais metálicos, poliméricos, cerâmicos ou compósitos, alguns aspectos devem ser considerados, tais como (WILLIANS, 1994):

- reação do tecido ao implante,
- corrosão do implante,
- capacidade funcional e de projeto,
- propriedades mecânicas e
- implicações cirúrgicas.

Dadas às especificidades que os biomateriais apresentam, a tendência é que eles sejam considerados uma classe especial de materiais. Todos os aspectos considerados na seleção de qualquer material para ser utilizado no corpo humano podem ser resumidos, segundo BOSCHI (1996), na necessidade que ele seja compatível com o meio no qual será implantado e que permita a recuperação da função perdida. É do cumprimento de cada um desses requisitos que se tem o conceito de biocompatibilidade e de biofuncionalidade.

Biocompatibilidade é a capacidade de um material ter um desempenho satisfatório em uma aplicação específica quando estiver inserido em um meio biológico (WILLIANS, 1981). Refere-se à situação criada quando o material é implantado num organismo vivo, no qual não deve exercer nenhuma influência negativa e nem ser influenciado pelo meio que o cerca. É grande o número de variáveis que afetam a compatibilidade entre um determinado material e o meio biológico no qual está inserido, dificultando a sua definição e mensuração (BOSCHI,

1996).

Biofuncionalidade é um conjunto de propriedades que deve estar presente em um dispositivo para que esse possa desenvolver a função desejada. Está relacionada com as propriedades mecânicas, físicas, químicas e biológicas que permitem ao implante o desempenho de sua função (BOSCHI, 1996; BLACK, 1992).

Para a seleção e avaliação de um material ou dispositivo para implante faz-se necessário um estudo detalhado das propriedades físicas e biológicas do mesmo. A avaliação biológica encontra-se descrita na norma ISO 10993-1 (1993), a qual apresenta os testes classificados como iniciais e complementares. Dentre os testes de avaliação biológica inicial encontram-se:

- citotoxicidade: um dos testes *"in vitro"*, que utiliza técnicas de cultura de células, esse teste determina a morte, crescimento e outros efeitos, sobre as células, devido à presença do implante ou seu extrato;
- biocompatibilidade: teste *"in vivo"*, esse teste avalia efeitos patológicos locais sobre o tecido vivo, tanto no nível macro como microscópico, da amostra ou produto final que é implantado cirurgicamente ou introduzido no tecido ou região de interesse.

A avaliação das propriedades físicas engloba o estudo mais amplo de diversas características do material, dentre as quais se destacam as propriedades mecânicas e as características do processo de fabricação do material, conforme mostra a Figura 2.

Portanto, a seleção de um material para aplicação biomédica inicia-se com a identificação das propriedades requeridas para a aplicação em questão, até chegar a fatores como a tecnologia envolvida no processo de produção, a disponibilidade e o custo dos insumos, entre outros, que influem no preço final da peça. Entretanto, na área biomédica, a exemplo do que ocorre em outras áreas, o custo individual de uma peça não é, ou não deveria ser o fator primordial na escolha da mesma.

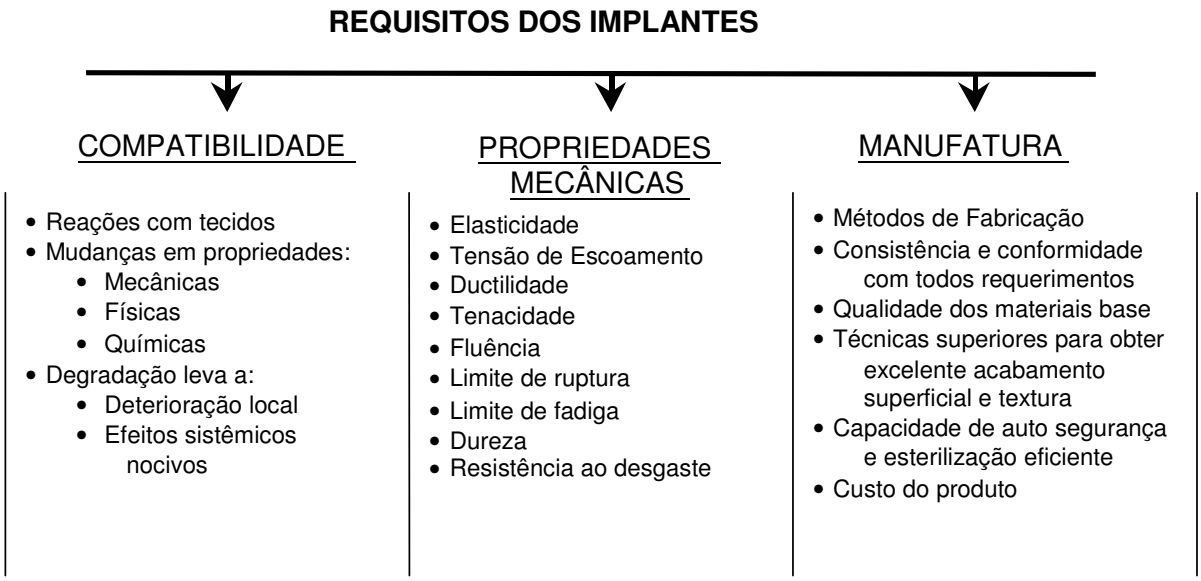


Figura 2. Requisitos dos implantes (adaptado de HOEPPNER; CHANDRASEKARAN, 1994).

3.2 LIGAS DE TITÂNIO PARA APLICAÇÃO BIOMÉDICA

As ligas de Ti (α, $\alpha+\beta$ e β) utilizadas para aplicação como material de implante cirúrgico e suas propriedades mecânicas foram apresentadas por *Niinomi* (1998), especialmente aquelas desenvolvidas para este objetivo. Os valores de limite de resistência que essas ligas apresentam encontram-se entre 500 e 1000 MPa e o alongamento entre 10 e 20%. Estes valores são considerados satisfatórios para aplicações cirúrgicas (NIINOMI, 1998).

Quanto aos valores do módulo de elasticidade das ligas de Ti, estes são muito menores comparados aos valores do aço inoxidável e das ligas de Co, que apresentam valores de 206 e 240 GPa, respectivamente. Dentre as ligas de Ti destacam-se as do tipo beta por apresentarem os mais baixos módulos de elasticidade, com valores entre 55 e 80 GPa (KURODA *et*

al.,1998). Apesar disso, todos eles ainda estão muito longe do valor do módulo de elasticidade do osso, que se encontra entre 17 a 28GPa, e o desejado é que fossem próximos para haver maior compatibilidade mecânica (NIINOMI, 1998).

Com base nos resultados de citotoxicidade e na relação entre biocompatibilidade e resistência de polarização de metais puros e materiais de implante cirúrgico apresentados por *Kawahara* e *Steimemann*, os elementos Ti, Nb, Ta e Zr foram selecionados para serem utilizados em projetos de novas ligas de Ti-β visando conferir, a essas ligas, baixo módulo de elasticidade, maior resistência mecânica e à corrosão (KURODA *et al*., 1998; OKASAKI, 2001 e GEETHA *et al*., 2004).

Dentre todas as ligas de titânio, as do tipo Ti-β apresentam as maiores relações resistência/peso e menores valores de módulo de elasticidade, embora possuam também massas específicas ligeiramente superiores às demais ligas (ANKEM; GREENE, 1999).

Entretanto, as ligas Ti-β ainda têm uma participação inexpressiva no mercado de ligas de titânio, do qual a liga Ti-6Al-4V (α+β) é a dominante. As razões para isso são diversas, mas provavelmente incluem o custo relativamente mais elevado e a insuficiência de dados para projeto das ligas Ti-β (BANIA, 1994 e BRONZINO *et al.*, 2001). É de grande interesse, portanto, o estudo do comportamento mecânico desses materiais, relacionando-o à microestrutura e ao processamento termomecânico. As ligas Ti-β podem ser obtidas com maiores níveis de resistência mecânica, melhor usinabilidade e tenacidade à fratura do que as ligas Ti-α+β. Dentre essas ligas, destaca-se a Ti-13Nb-13Zr, rica em fase β, por apresentar excelente resistência à corrosão e baixo módulo de elasticidade, isto é, mais próximo do osso.

Devido ao conjunto de propriedades consideradas adequadas para aplicação na área biomédica, o titânio e suas ligas são especialmente utilizados em reposição do tecido duro, aplicações cardíacas e cardiovasculares. Entretanto, não reúne todos os requisitos clínicos necessários, especialmente o desempenho tribológico. Por esta razão, modificações de

superfície são freqüentemente aplicadas com a finalidade de melhorar as propriedades biológicas, químicas e mecânicas desses materiais (LIU; CHU; DING, 2004). Para uma aplicação que exige boa ductilidade, porém com boa resistência ao desgaste e à corrosão, a solução pode ser um tratamento da superfície do material, introduzindo um elemento que aumente a dureza apenas da superfície, preservando as outras características relevantes e desejadas no núcleo (SILVA, 2001).

Uma das principais aplicações que exige materiais com propriedades extremamente consistentes é a substituição artificial total da bacia (ou quadril), que é constituída de quatro componentes básicos, conforme apresentado na Figura 3: a haste femoral, a esfera que se prende a essa haste, a taça acetabular que está fixada à pelve e o agente de fixação que prende a haste no interior do fêmur e o coquete à pelve (CALLISTER, 2002).

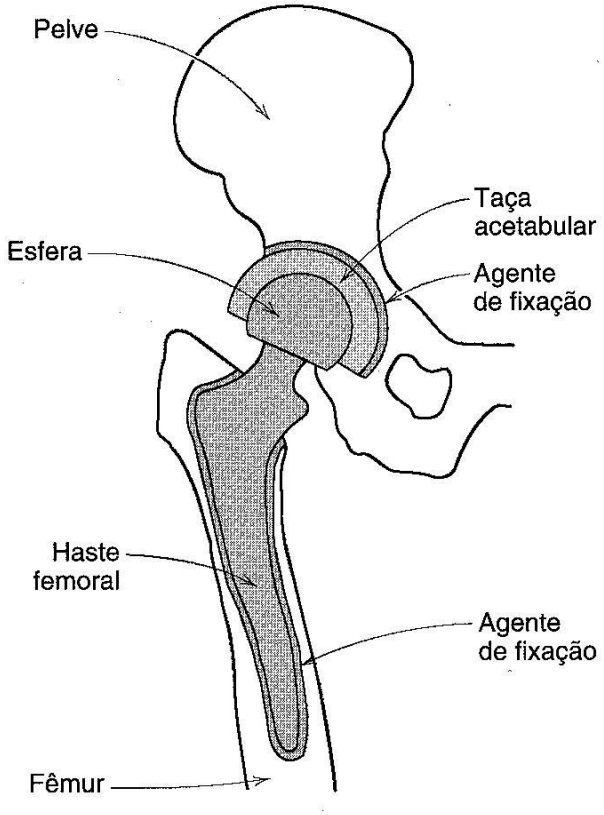


Figura 3. Diagrama esquemático de uma substituição artificial total da bacia (CALLISTER, 2002).

No caso de artroplastia total de quadril, na maioria das vezes, as próteses são fixadas no osso (fêmur) através de um cimento a base de polimetilmetacrilato (PMMA), com objetivo de diminuir o tempo de reabilitação pós-operatório, principalmente em pacientes com mais idade. Entretanto, em pacientes jovens e ativos, usam-se próteses com um revestimento de hidroxiapatita, que permite a adesão do osso, ocorrendo à fixação sem o emprego do cimento, porém com maior tempo de reabilitação.

O polietileno de peso molecular ultra-alto (PEUAPM) é utilizado para fabricação de taças acetabulares. Esse material é virtualmente inerte no ambiente do corpo humano e possui excelentes características de resistência ao desgaste e um coeficiente de atrito muito baixo quando está em contato com os materiais da esfera do soquete.

Atualmente, a haste femoral e a esfera são fabricadas a partir de uma liga metálica, para a qual existem três tipos possíveis: aço inoxidável (316L), ligas de Cr-Co e ligas de Ti. Dentre essas ligas metálicas a Ti-6Al-4V é a mais empregada para a confecção da haste e da esfera, devido a sua produção em larga escala, pois atende a indústria naval e aeroespacial, principalmente, e outras propriedades e características (CALLISTER, 2002). Entretanto, estudos apontaram que o elemento V, utilizado como estabilizador da fase β é potencialmente tóxico (OKASAKI, 1996). Sabe-se também que o módulo de elasticidade é um parâmetro crucial neste tipo de aplicação.

Esses fatos impulsionaram o desenvolvimento de novas ligas, entre elas a Ti-6Al-7Nb desenvolvida por *Semlitsch* e colaboradores, a Ti-5Al-2,5Fe desenvolvida por *Zwicker*, a Ti-15Mo-5Zr-3Al desenvolvida por *Steinemann* e colaboradores, a Ti-11,5Mo-6Zr-2Fe desenvolvida por *Wang* e colaboradores e a Ti-13Nb-13Zr desenvolvida por *Mishra* e colaboradores (YANG; ZHANG, 2004). Posteriormente ao desenvolvimento dessas ligas *Kawahara* reportou que os elementos Al e Fe também se demonstravam citotóxicos (OKASAKI, 1996). Dessa forma, as ligas de titânio contendo elementos classificados como

não tóxicos (Zr, Nb, Ta, Mo e Sn) tornaram-se atrativas para o desenvolvimento de implantes metálicos.

Várias ligas do sistema quaternário Ti-Nb-Ta-Zr têm sido obtidas, com módulo de elasticidade próximo a 50GPa, entre elas a Ti-35,3Nb-5,1Ta-7,1Zr, Ti-29Nb-13Ta-6,4Zr e Ti-30Zr-10Nb-10Ta, porém esses materiais apresentam densidade relativamente alta devido a quantidade de nióbio presente desqualificando-as para aplicação ortopédica. Dentre as ligas do sistema ternário (Ti-Nb-Zr), a Ti-13Nb-13Zr, desenvolvida com elementos não tóxicos, módulo de 65GPa e baixa densidade, tornou-se uma das principais candidatas a substituir a Ti-6Al-4V, o aço inoxidável e as ligas de Cr-Co, para tal aplicação.

A falha de um implante de quadril está normalmente associada à osteólise induzida por resíduos oriundos do processo de desgaste na articulação da cabeça metálica com o acetábulo de polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM). Isto promove reações biológicas de infecção no tecido vivo ao redor, conduzindo ao afrouxamento prematuro e a falha subseqüente da prótese (HIPPERT *et al*, 2001).

Em 1995, a Academia Americana de Cirurgiões Ortopédicos afirmou que o desgaste é um fator relevante que afeta a qualidade da fixação e a durabilidade de implantes, e que os problemas advindos do desgaste podem ser responsáveis por cerca de 9% de todas as re-operações realizadas nos Estados Unidos a cada ano.

Um dos principais problemas encontrados em articulações artificiais (principalmente bacia e joelho) que envolvem contato entre dois componentes é o desgaste excessivo do par. Foi detectada uma carência de dados na literatura sobre as características tribológicas do par UHMWPE e a liga Ti-6Al-4V (mais utilizado para essa aplicação). Dessa forma, torna-se importante o estudo dessas características de modo a obter informações que poderiam contribuir para o desenvolvimento de novos materiais.

Neste trabalho foi realizado um estudo empregando-se um método de modificação de

superfície, mais especificamente a implantação iônica, com objetivo de melhorar as propriedades tribológicas das ligas metálicas Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-4V ELI. Para avaliação dessas propriedades foram realizados testes de desgaste contra o PEUAPM.

3.3 ENGENHARIA DE SUPERFÍCIE

Engenharia de superfície é o nome dado às tecnologias empregadas na modificação da superfície de um componente visando à melhoria de seu desempenho. A grande maioria de componentes de engenharia apresenta falhas iniciadas na superfície. Existem duas maneiras fundamentais relacionadas à melhoria do desempenho: a modificação da superfície existente por meio da introdução de espécies atômicas adicionais ou a aplicação de um recobrimento (JAMES *et al*., 2005).

Em anos recentes as técnicas de engenharia de superfície têm se desenvolvido de uma maneira muito dinâmica, resultando em avanços substanciais na fabricação de uma nova geração de materiais e componentes, tais como: biomateriais, componentes de sistemas de geração de energia, materiais para indústria aeroespacial e automobilística (WIERZCHON, 2004).

A superfície do material implantado tem um papel importante, pois ela estará em contato com o fluido corpóreo, sangue ou tecido ósseo, dependendo da aplicação médica. A osteointegração está relacionada à interação entre a superfície do material e o tecido ósseo, resultando no crescimento e recuperação, total ou parcial, deste tecido. Para um bom desempenho do implante ele deve promover a osteointegração. Métodos de modificação superficial são propostos com a finalidade de suprir esta necessidade, uma vez que a perfeita

integração entre estas interfaces não é observada para nenhuma liga de titânio conhecida, sem modificação superficial (ZHECHEVA *et al*., 2004).

As técnicas de engenharia de superfície que podem ser utilizadas em ligas de Ti, com variado grau de sucesso, para combater o desgaste e a escoriação (descamação), podem ser dividas em diferentes categorias. Segundo (LIU; CHU; DING, 2004) os vários métodos de modificação podem ser classificados em mecânicos, químicos e físicos, de acordo com o mecanismo de formação da camada superficial modificada.

3.3.1 **Métodos mecânicos**

Os métodos mecânicos mais comuns de modificação superficial são: usinagem, esmerilhamento, polimento e limpeza por jateamento, e envolvem algum tipo de tratamento físico, conformação ou remoção superficial de material. O objetivo da modificação mecânica é o de obter uma topografia superficial e rugosidade específicas, remover um contaminante superficial e/ou melhorar a adesão nas etapas posteriores (LIU; CHU; DING, 2004).

3.3.2 **Métodos químicos**

São denominados métodos químicos de modificação superficial aqueles que apresentam reações químicas (eletroquímicas, bioquímicas, etc) na interface entre o substrato, por exemplo, o titânio, e uma solução. Os métodos químicos mais conhecidos incluem: os

tratamentos químico e eletroquímico (oxidação anódica), processo sol-gel, deposição química a vapor (*CVD – Chemical Vapor Deposition*), e modificação bioquímica. A deposição química a vapor é um processo envolvendo reações químicas entre a fase gasosa e a superfície da amostra, resultando na deposição de um composto não volátil sobre o substrato. Por outro lado, no processo sol-gel, as reações químicas não ocorrem na interface entre a superfície da amostra e a solução ou gel, mas preferencialmente na solução (LIU; CHU; DING, 2004).

3.3.3 **Métodos físicos**

Os métodos físicos de modificação de superfície, tais como, *thermal spraying* e deposição física a vapor (*PVD - Physical Vapor Deposition*), caracterizam-se por não ocorrem reações químicas durante o processo. Nestes casos, a formação de uma camada superficial modificada, o crescimento de filmes ou o recobrimento sobre o substrato (titânio e suas ligas) é atribuído à energia térmica, cinética ou elétrica. O tratamento de chama a plasma e a implantação iônica são também considerados métodos físicos de modificação de superfície (LIU; CHU; DING, 2004).

3.4 TRIBOLOGIA

"Tribologia" é um termo Grego que significa "ciência do atrito" (*tribos≡atrito; logos≡ciência*) e começou a ser estudada por volta de 1957, sendo uma ciência

multidisciplinar situada entre a mecânica dos sólidos e dos fluidos. Esta ciência é definida como a ciência e tecnologia que estuda a interação entre superfícies em movimento relativo, abrangendo o estudo do atrito, do desgaste e a dependência destes fenômenos com a lubrificação (RACOLTA, 1995).

A tribologia afeta nossas vidas mais do que imaginamos, por exemplo, o suor na palma das mãos causa um aumento no coeficiente de atrito, proporcionando maior firmeza no ato de segurar algo, em situações de medo e perigo. A formação de um filme lubrificante entre objetos em deslizamento é um fenômeno natural que ocorre sem a intervenção humana. A formação desse filme está relacionada à prevenção de altas taxas de cisalhamento na interface de objetos em deslizamento (STACHOWIAK; BATCHELOR, 1999).

Em termos mais simples o objetivo prático da tribologia é minimizar as duas principais desvantagens do contato entre sólidos, o atrito e o desgaste (mas nem sempre isto é o desejado). O desgaste é o principal motivo de redução das propriedades mecânicas devido às perdas de material causando a necessidade de troca do dispositivo, logo uma redução no desgaste resulta em considerável economia. O atrito é o principal resultado do desgaste e da dissipação de energia. É estimado que um terço da energia mundial em uso é necessária para suprir perdas relacionadas ao atrito, em suas várias formas (STACHOWIAK; BATCHELOR, 1999).

Existem várias maneiras de classificação para o desgaste, sendo que as duas mais usadas são baseadas nos mecanismos físicos de remoção de material ou deformação e nos mecanismos operacionais (BENZING *et al.*, 1976). Neste trabalho a abordagem dos principais tipos de desgaste será em termos dos mecanismos físicos de remoção de material.

Os mecanismos de desgaste mais importantes são: abrasivo, adesivo, por fadiga e por corrosão (ROSSINO, 2004; HARSHA; TEWARI, 2003 e SHI *et al.*, 2000). O desgaste abrasivo está relacionado à rugosidade das superfícies de dureza diferentes, em contato sob

movimento relativo resultando em ranhuras e remoção de material das mesmas. O desgaste por adesão ocorre entre as superfícies sob carregamento relativo, onde as forças de interação moleculares entre os sólidos (forças atrativas de *Van der Walls* e repulsivas eletrostáticas) são mais fortes que as propriedades inerentes às superfícies. O desgaste por fadiga caracteriza-se quando tensões e deformações cisalhantes cíclicas dentre duas superfícies em contato excedem o limite de fadiga. No desgaste por corrosão detritos de corrosão são liberados durante o contato das superfícies causando um desgaste abrasivo. A corrosão é considerada um mecanismo indireto de desgaste (ROSSINO, 2004; WRIGHT; GOODMAN, 2001 e SHI *et al*., 2000).

3.4.1 **Atrito**

Em situações envolvendo deslizamento ou rolamento, um termo associado ao desgaste é o atrito. O atrito pode ser definido como a força que se opõe ao movimento relativo entre duas superfícies. Freqüentemente a magnitude da força de atrito é descrita em termos de um coeficiente de atrito, sendo amplamente reconhecido pela letra grega (μ), que é a razão entre a força de atrito e a força normal que pressiona os corpos entre si (BUDINSKI, 1991).

O atrito vem sendo estudado desde 1500, inicialmente por *Leonardo da Vinci*, que fazendo experimentos com diversos pares de materiais observou o fenômeno. Em meados de 1930 a hipótese do atrito devido a um processo de adesão na interface é mais bem aceita, e atribuída a *Bowden* e *Tabor* (LUDEMA, 1996).

Segundo *Bayer* (1994) uma maneira de entender a distinção entre as tendências do atrito e do desgaste é a consideração da energia dissipada pelo sistema. O atrito pode ser

relacionado à energia total dissipada pelo sistema, sendo essa energia constituída de duas partes: a energia na forma de calor e a energia na forma de desgaste. A razão entre essas duas energias pode variar para diferentes sistemas tribológicos e diferentes mecanismos de desgaste. A energia associada ao dano superficial, que é o desgaste, é pequena em relação à energia devida ao calor gerado.

O atrito é um fenômeno muito comum na rotina da indústria, sendo governado pelo processo que ocorre nas finas camadas superficiais de corpos em contato. A idéia mais simples e bastante difundida nos estudos do atrito é a de que existem duas componentes não relacionadas, a componente de adesão e a de deformação (MYSHKIN; PETROKOVETS; KOVALEV, 2005).

Quando duas superfícies são colocadas em contato, as forças de atração e repulsão agem entre os átomos e moléculas destas duas superfícies próximas. Essas forças se neutralizam em uma separação de equilíbrio. Quando a distância entre as superfícies é menor que a distância de equilíbrio as superfícies se repelirão e quando a distância é maior elas se atrairão. Devido a essas forças as ligações formadas entre as superfícies em contato formam-se junções desenvolvidas nos pontos reais de contato. A formação e a ruptura dessas junções controlam a componente adesiva do atrito. Este modelo simples da formação de junções foi proposto por *Bowden* e *Tabor* (LUDEMA, 1996).

As junções cisalhadas durante a aplicação da força tangencial resultam em força de atrito, ou seja, o trabalho realizado pela força de atrito é resultante da quebra de ligações interfaciais. De maneira geral o comportamento dessas junções interfaciais (sua formação, crescimento e fratura) é influenciado pela natureza das superfícies, ligações químicas e estado de tensão na superfície (condições de carregamento). Se a ligação interfacial for mais forte do que a coesão do material menos resistente, então esse material é fraturado e a transferência de material se torna viável.

No caso de polímeros a atração eletrostática contribui com a adesão e o polímero pode ser o doador ou receptor, dependendo da superfície oposta. No caso de contato com metais, este é o doador de elétrons e quando esse contato é quebrado o polímero permanece com a carga negativa.

Quanto à componente de deformação, outra fonte da força de atrito, esta ocorre quando as asperezas das duas superfícies entram em contato umas com as outras.

Na Figura 4 são apresentados os principais, e mais estudados, fatores que influenciam o atrito, contribuindo para o processo de perda de energia durante o movimento relativo entre dois corpos. Dentre esses vários parâmetros os mais comentados e estudados são a carga (força normal), a velocidade de deslizamento e a temperatura.

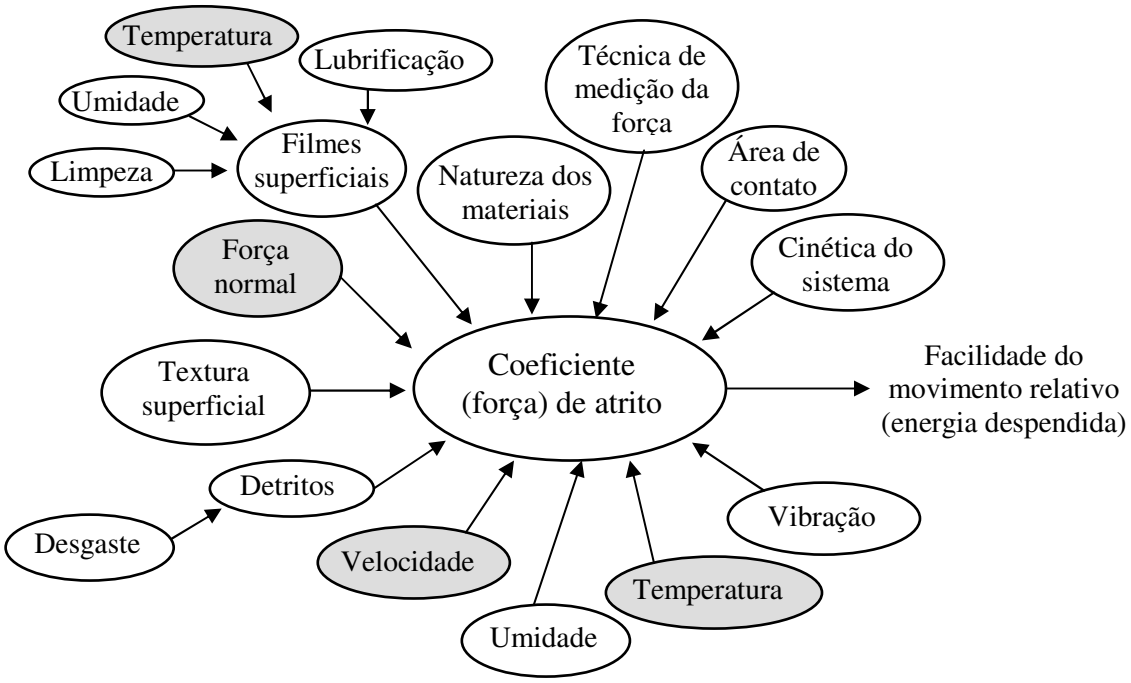


Figura 4. Fatores que afetam a medição do atrito (adaptado de BUDINSKI, 2001).

É de conhecimento comum que a força de atrito é proporcional à força normal aplicada (primeira lei do atrito), porém experimentos realizados por vários pesquisadores apontam que esta lei é válida para certos materiais em condições específicas. Ficou atestado

que a força de atrito é independente da velocidade de deslizamento. Esta constatação é válida quando a temperatura de contato não varia significativamente, e como resultado o comportamento da interface não muda, ou seja, a relação força de atrito-velocidade de deslizamento é essencialmente dependente da temperatura do teste (MYSHKIN; PETROKOVETS; KOVALEV, 2005).

3.4.2 **Desgaste**

A falha do filme lubrificante entre os sólidos implica num dano severo nas superfícies em contato, e a conseqüência é o desgaste. Para fins de engenharia o desgaste é descrito como um dano superficial provocado por uma interação mecânica com outra superfície, corpo ou fluido. Nesta interação, atuam os chamados mecanismos de desgaste, que envolvem uma série de fenômenos físicos e químicos. A preocupação com o desgaste surge quando o dano se torna tão grande que passa a influenciar no funcionamento do dispositivo (BAYER, 1994).

Neste trabalho estaremos avaliando o desgaste entre pares metal/polímero, conforme já mencionado, portanto o detalhamento das características de sistemas de desgaste será restrito a este tipo de contato. Para informações sobre outros tipos de sistemas (metal/metal, metal/cerâmica, etc) pode-se consultar a literatura referenciada no item 3.4.

O comportamento tribológico dos polímeros é bastante diferente, dependendo da estrutura molecular, cristalinidade, peso molecular e densidade de ligações cruzadas (SUH, 1986). As mudanças na superfície devido à interação ocorrem por meio de tensões, temperatura e reações químicas. Os polímeros, por apresentarem propriedades e estrutura específicas, são sensíveis a estes fatores. Devido a grande diversidade de mecanismos de

desgaste e as interações entre eles é impossível estabelecer uma classificação rigorosa de todos os processos de desgaste existentes. É reconhecido que os tipos mais comuns de desgaste de polímeros são: a abrasão, a adesão e a fadiga (MYSHKIN; PETROKOVETS; KOVALEV, 2005).

Poucos polímeros apresentam grande potencial tribológico, o PEUAPM é um exemplo, que exibe alta resistência ao desgaste, mesmo com a presença de água, moderado coeficiente de atrito, boa resistência à abrasão, porém baixo limite de temperatura de trabalho (95°C) (STACHOWIAK; BATCHELOR, 1999).

A aplicação de uma superfície metálica contra uma polimérica tem sido bastante empregada, pois os polímeros apresentam maior efetividade no caso do par metal/polímero do que polímero/polímero. Uma característica básica de quase todos os polímeros é a formação de um filme transferido, quando em deslizamento contra outra superfície mais dura, o que afeta fortemente a tribologia dos polímeros.

No caso do PEUAPM contra superfícies metálicas foi observado que a falta de grupos laterais em sua cadeia polimérica e a forma cilíndrica das moléculas deste polímero garante a facilidade do movimento, favorecendo a formação de lamelas discretas transferidas. Geralmente o coeficiente cinético inicial de atrito deste polímero, e poucos outros (PEAPM – polietileno de alto peso molecular e PTFE – politereftalato de etileno), contra metais é cerca de 50% maior do que o coeficiente cinético posterior. A causa desta diferença é devido à necessidade de uma força extra para o inicio da formação de um filme de transferência (STACHOWIAK; BATCHELOR, 1999).

3.4.3 **Lubrificação**

A lubrificação é uma das tecnologias mais antigas da história humana. Historicamente a lubrificação é mais uma arte do que uma ciência. No século XIX, após a revolução industrial a busca por máquinas e componentes resultou em grandes estudos. Conforme a maquinaria avançou a lubrificação se tornou uma ciência multidisciplinar englobando física, química, materiais, mecânica dos fluidos e mecânica do contato. A lubrificação tradicional é baseada em dois princípios: a pressão do fluido visando separar as superfícies, evitando o contato e filmes químicos superficiais de sacrifício para proteger as superfícies de cisalhamento e abrasão (HSU, 2004).

Finas camadas de gás, líquido ou sólido são interpostas entre duas superfícies visando melhorar a suavidade do movimento e prevenir o dano. O conhecimento, na prevenção de danos, que está relacionado com a melhoria ou a diagnose da efetividade destes filmes é conhecido como lubrificação (STACHOWIAK; BATCHELOR, 1999).

Em um sentido mais amplo a função do lubrificante é a de manter as superfícies fora de interação (adesão, cisalhamento, etc) e por conseqüência o atrito e o desgaste são minimizados ou controlados. A Figura 5 apresenta os regimes de lubrificação classificados em relação ao aumento da severidade ou com o decréscimo da espessura do filme lubrificante.

Na lubrificação hidrodinâmica ou por filme de fluido, a carga é suportada pela pressão desenvolvida devido ao movimento e a geometria do contato, sendo que não há contato entre os sólidos. O conceito de lubrificação elastohidrodinâmica envolve a existência de deformação elástica e a viscosidade é consideravelmente maior devido efeito da pressão.

A prevenção do contato é função mais importante do lubrificante, e no regime de transição entre a lubrificação hidrodinâmica e elastohidrodinâmica para a lubrificação limite a

condição vai de desejável para menos aceitável. Este fato frequentemente leva a um aumento no atrito e no desgaste. Este regime também é chamado de lubrificação mista.

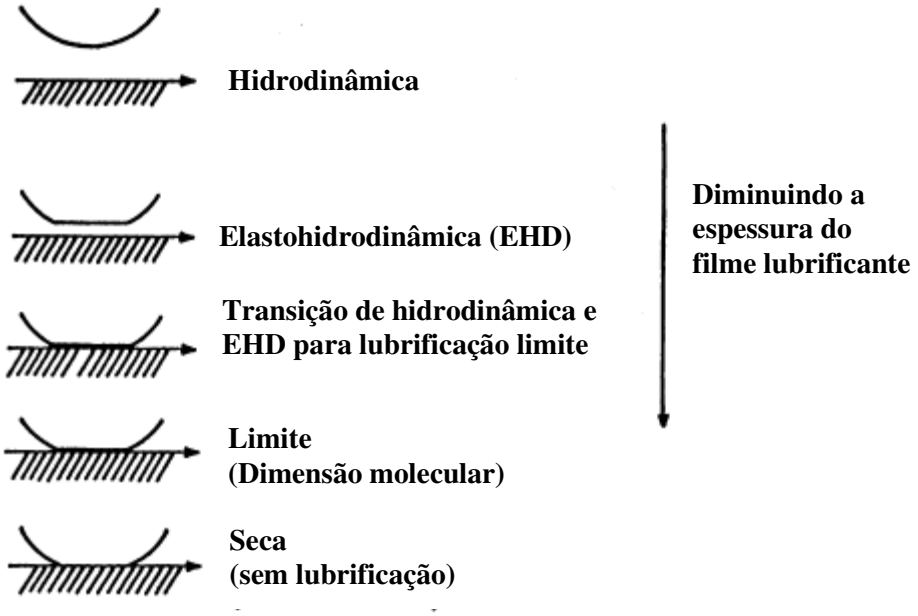


Figura 5. Regimes de lubrificação (adaptado de BRONZINO *et al*., 2000).

Embora ainda não exista uma definição aceita para a lubrificação limite, frequentemente este regime é associado a uma condição de lubrificação na qual o atrito e o desgaste das superfícies são determinados pelas propriedades de superfície dos sólidos e a natureza química do lubrificante. De acordo com outra definição a lubrificação limite ocorre ou existe quando as superfícies em contato estão separadas por filmes de espessura molecular.

Um quinto regime, ainda é algumas vezes considerado, referido como seco ou sem lubrificação. Neste trabalho os estudos realizados abordam este regime sem lubrificação.

O corpo humano e dos animais também apresentam sistemas tribológicos bastante eficientes. A biotribologia estuda todos os aspectos da tribologia quando relacionados aos sistemas biológicos, incluindo o estudo de junções sinoviais naturais de seres humanos e animais. De maneira mais simplificada a biotribologia é a tribologia aplicada a biologia (JIN, *et al*., 2006).

Exemplos de junções sinoviais naturais incluem o quadril humano, o joelho, o cotovelo, o tornozelo, dedos e o ombro. Uma representação simplificada de uma junção sinovial é apresentada na Figura 6. Os ossos são cobertos por uma fina camada de cartilagem que por sua vez está imersa em um fluido sinovial confinado por uma membrana sinovial. As junções sinoviais são sistemas extremamente eficientes que promovem a articulação entre os ossos com o mínimo de atrito e desgaste.

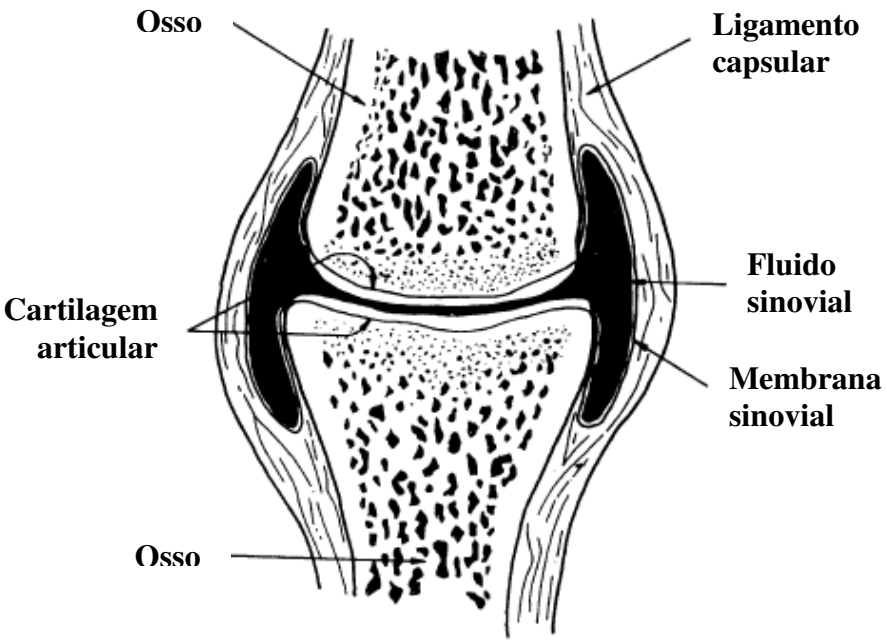


Figura 6. Representação de uma junção sinovial (adaptado de BRONZINO *et al*., 2000).

O componente majoritário de uma junção é o fluido sinovial. Este fluido é composto essencialmente por resíduo do processo de diálise do plasma sangüíneo com adição de ácido hialurônico, proteínas complexas, polissacarídeos e outros compostos, e aproximadamente 85% desta composição trata-se de água. Este fluido funciona como um lubrificante que nutre a cartilagem e ainda carrega os detritos (BRONZINO *et al*., 2000).

3.5 FUNDAMENTOS E DEFINIÇÕES SOBRE O PLASMA

A palavra plasma é de origem grega, que significa um material moldável e se trata de um gás ionizado contendo elétrons, íons e átomos neutros, mantendo-se macroscopicamente neutro. Devido à energia cinética de suas partículas, o plasma é hoje considerado o quarto estado da matéria. A maior parte da matéria do universo está no estado se plasma. O plasma não é apenas uma substância até altas temperaturas e sim um estado físico completamente distinto que manifesta todo um conjunto de propriedades importantes e extraordinárias (CONRADS; SCHMIDT, 2000).

O plasma é criado pela aplicação de energia a um gás para promover a reorganização da estrutura eletrônica das espécies (átomos e moléculas) e produzir espécies excitadas e íons. Esta energia pode ser térmica, gerada por uma corrente elétrica ou radiação eletromagnética. Dependendo do tipo da fonte de energia e da quantidade de energia transferida para o plasma, as propriedades mudam em termos da densidade eletrônica ou temperatura. Estes dois parâmetros distinguem os plasmas em diferentes categorias (CONRADS; SCHMIDT, 2000).

Alguns parâmetros dos quais o plasma depende são: pressão, densidade, temperatura, presença de campos, magnético e elétrico. A chama da vela, a luminescência da lâmpada de luz fria, o rastro que deixa o relâmpago, são, numa enumeração muito incompleta, alguns dos fenômenos com os quais o homem tem contato de forma direta ou indireta e, em alguns casos utiliza para seu benefício, deste quarto estado da matéria.

Na verdade o plasma é, em alguns pontos, muito parecido com o gás. Ambos são rarefeitos e fluidos. Todavia, ao nível dos átomos e das moléculas, a natureza das suas estruturas é completamente diferente, e isto explica suas propriedades e seu comportamento.

A física do plasma tornou-se rapidamente um dos ramos mais destacados do progresso científico, apresentando grande potencial em aplicações industriais. Vários livros e artigos técnicos podem ser encontrados visando à obtenção de informações sobre a teoria do plasma, aplicações, etc.

Os plasmas de interesse para o processamento de materiais são formandos e mantidos por campos elétricos com corrente alternada (c.a.) ou contínua (c.c.). No caso dos campos c.a., as freqüências típicas vão de 100kHz a 13,56MHz na faixa de r.f. (rádio freqüência), podendo chegar a 2,45GHz na faixa de microondas.

3.5.1 **Técnicas de imersão em plasma**

As técnicas de imersão em plasma para modificação superficial são conhecidas por vários nomes, incluindo técnicas de crescimento de filmes. Esta família de técnicas abrange desde a implantação iônica por plasma até a implantação e deposição por imersão em plasma e processos híbridos relacionados. Todas as técnicas de imersão em plasma têm em comum o fato de que a superfície de uma amostra é exposta ou imersa em um plasma e está sujeita à aplicação de pulsos de alta voltagem. Quando a voltagem negativa é aplicada a um substrato condutor imerso em um plasma, os elétrons do plasma são repelidos das proximidades do substrato, e os íons acelerados em direção a amostra pulsada, colidindo com sua superfície (ANDERS, 2002).

CONRAD *et al.*, (1987) e TENDYS *et al.*, (1988) demonstraram a possibilidade da técnica de implantação iônica por imersão em plasma (IIIP ou 3IP). Inicialmente chamada de implantação iônica por fonte de plasma (IIFP, ou do inglês *PSII – Plasma Source Ion*

Implantation), esse método, agora, se refere à implantação iônica por imersão em plasma a fim de diferenciar esta técnica das convencionais que utilizam a implantação por feixe e outras (CHU *et al*., 1996).

Neste trabalho foi utilizada a técnica de 3IP, portanto será dado um detalhamento maior do princípio e das principais características deste método. A Figura 7 mostra um reator de 3IP e seus componentes básicos.

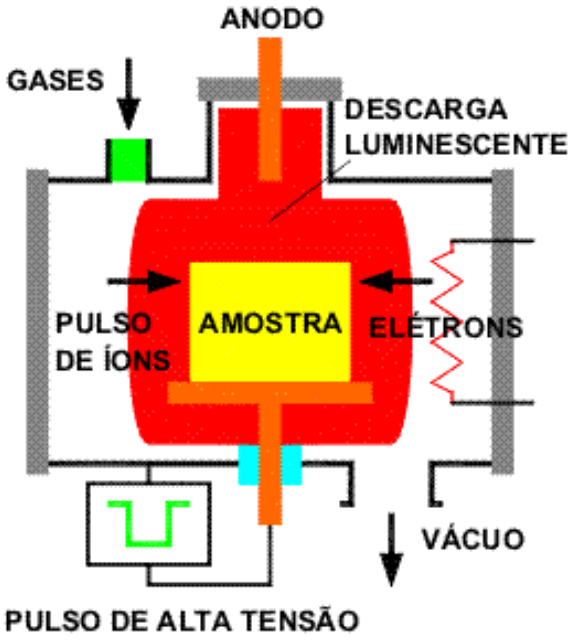


Figura 7. Desenho esquemático câmara de implantação iônica.

A implantação iônica é um dos processos de modificação superficial que vem se tornando cada vez mais viável no processamento de vários tipos de materiais, modificando as propriedades físicas e químicas da superfície do material. Conceitualmente um sistema de 3IP consiste em uma câmara de vácuo com um porta amostras, uma fonte de plasma e um modulador de pulsos de alta voltagem. A amostra é imersa em um plasma e recebe pulsos negativos de alta voltagem em relação ao potencial do plasma. Esta voltagem acelera os elétrons para longe do porta amostras, enquanto os íons positivos são acelerados da fonte de

plasma para o porta amostras, criando uma bainha de plasma ao redor da amostra e implantando estes íons na superfície de amostras (ANDERS, 2000).

Trata-se de um processo que gera grande quantidade de defeitos móveis em regiões próximas a superfície, afetando a microestrutura local. Na 3IP a amostra é envolvida por um plasma de alta densidade e pulsada a um alto potencial negativo. Os íons gerados no invólucro de plasma são acelerados sobre a amostra e implantados em sua superfície (CHU *et al*., 1996).

3.5.2 **Sistema Ti-N**

A introdução de nitrogênio em metais e ligas vem sendo investigada durante muito tempo, em especial no titânio e suas ligas, como proteção contra o desgaste. O nitrogênio tem alta solubilidade no Ti-α, aumentando a resistência superficial significativamente, devido a formação compostos intermetálicos do tipo TiN, Ti_2N (ZECHEVA *et al*., 2004). Na Figura 8 é apresentado o diagrama de fases para o sistema Ti-N, com as possíveis fases e suas respectivas estruturas cristalinas.

O TiN apresenta exímia capacidade de aderência a uma grande variedade de substratos, além de ser melhor barreira química que o TiC, TiCN, TiAlN. A cor característica do TiN estequiométrico (1:1) é dourada. O excesso de nitrogênio no revestimento produz uma coloração marrom e a deficiência prateada.

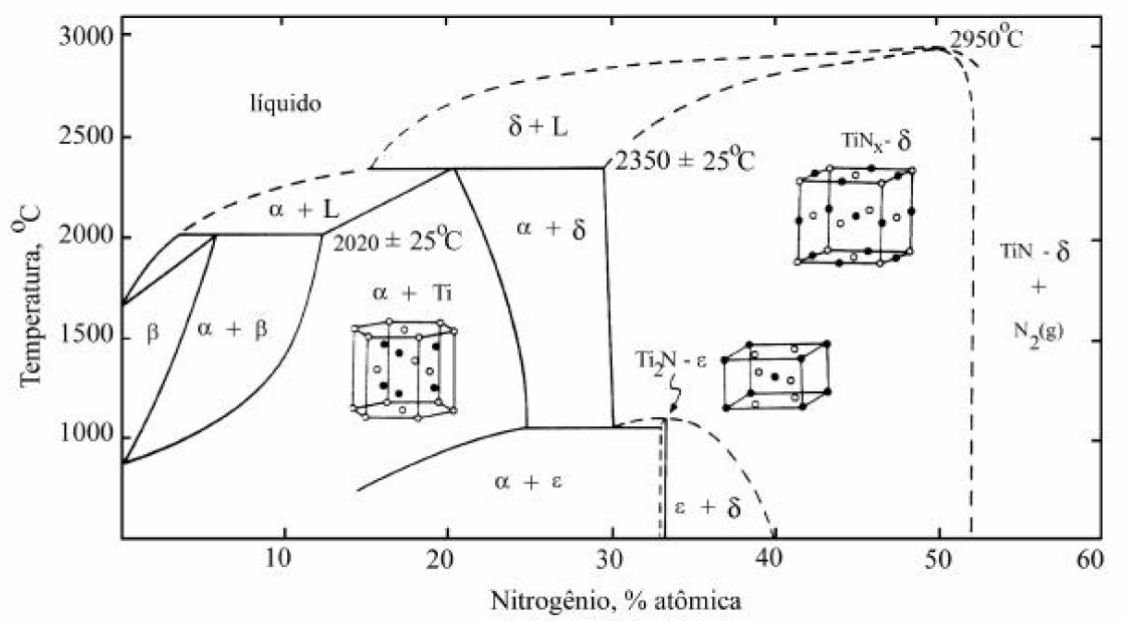


Figura 8. Diagrama de fases para o sistema Ti-N (MOLARIUS; KORHONEN, 1985).

O nitreto de titânio exibe propriedades covalentes e metálicas, além de apresentar biocompatibilidade quando utilizado como material de recobrimento em próteses ortopédicas, também melhorando a resistência ao desgaste e à fadiga (LIU *et al*., 2004). A cinética de difusão do processo de nitretação tem sido estudada por alguns grupos de pesquisa sendo que um modelo simplificado da formação e crescimento das camadas durante a nitretação é apresentado na Figura 9.

Esta figura pode ser empregada na ilustração de vários processos de modificação de superfície para o titânio, pois a seqüência de formação de camadas com o aumento de tempo de exposição ao nitrogênio promove o enriquecimento da superfície dando origem aos compostos mencionados.

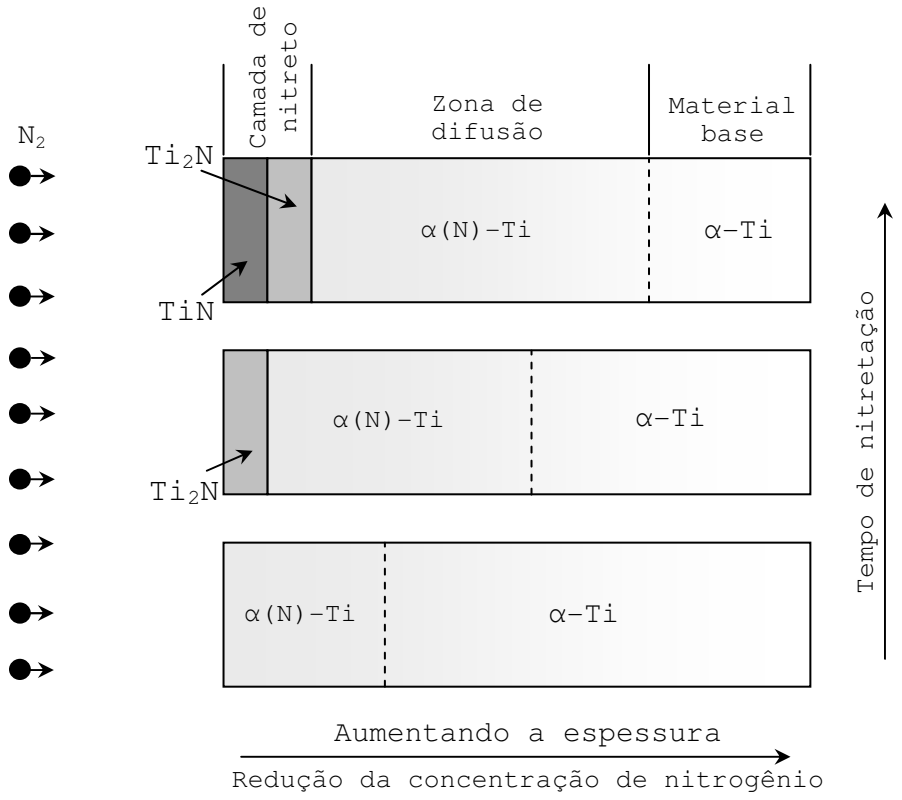


Figura 9. Representação esquemática da cinética de formação e crescimento das camadas superficiais durante a nitretação do titânio (adaptado ZHECHEVA *et al.*, 2004).

3.5.3 **Reações entre a superfície do catodo e o plasma**

Por não se conhecer bem as espécies presentes no plasma, os mecanismos de transporte de massa do plasma para a superfície da amostras (catodo) não são inteiramente entendidos, não existindo expressões para a descrição do fenômeno.

Nos processos convencionais (por exemplo, nitretação a gás), a absorção de nitrogênio ocorre por ativação térmica. Entretanto, na nitretação a plasma o impacto dos íons contra a superfície provoca uma série de reações produzindo uma camada com características distintas.

Entre as interações dos íons com a superfície do catodo, destacam-se a vaporização ("*sputtering*") de átomos, ejeção de elétrons secundários, e introdução de defeitos cristalinos, conforme apresenta a Figura 10.

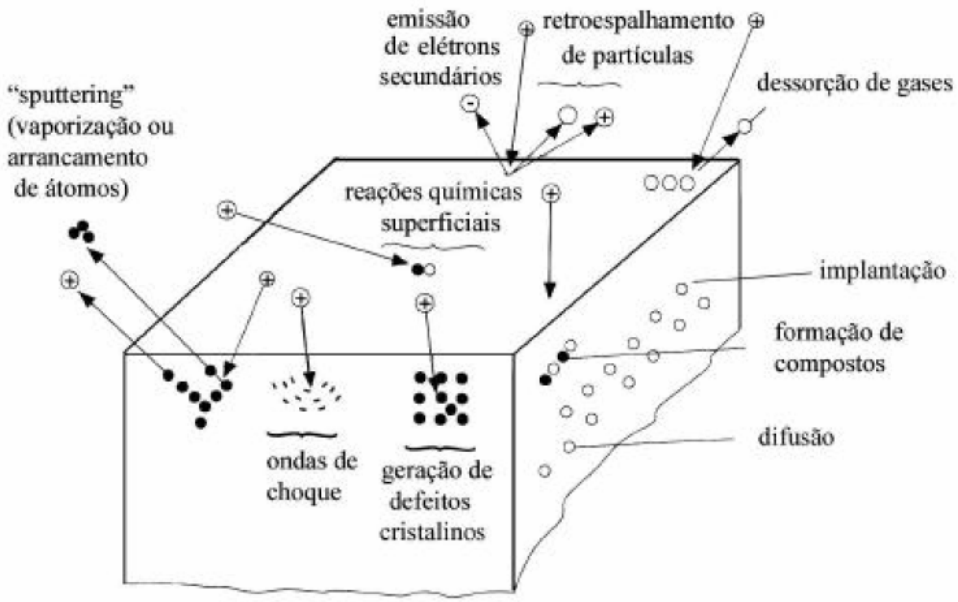


Figura 10. Principais interações plasma - superfície do catodo (amostra) durante o bombardeio iônico (adaptado de HOLMBERG; MATTHEWS, 1994).

É difícil desenvolver uma expressão para calcular a taxa de "*sputtering*" em razão da sua dependência de varias condições superficiais (orientação cristalográfica, contaminação, topografia, entre outras). O processo de "*sputtering*" leva a uma limpeza superficial e a introdução de defeitos cristalinos acentuando a transferência de massa plasma - superfície.

Utilizando-se um plasma de nitrogênio verifica-se um crescimento irregular da camada de nitretos em superfícies com diferentes elementos químicos devido ao "*sputtering*" preferencial. Átomos mais leves são arrancados com maior facilidade e, além disso, devido à formação de nitretos a taxa de "*sputtering*" é constantemente modificada.

3.6 CONCEITOS TEÓRICOS PARA A CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA

3.6.1 **Rugosidade**

A superfície de qualquer peça ou amostra apresenta perfis de relevo bastante diferentes entre si, com as saliências e reentrâncias (rugosidade) irregulares. Para dar acabamento adequado às superfícies é necessário, portanto, determinar o nível em que elas devem ser usinadas, ou seja, deve-se adotar um parâmetro que possibilite avaliar a rugosidade.

Existem diversos parâmetros que avaliam o nível de rugosidade de uma superfície, por exemplo: Ra (rugosidade média), Rt (rugosidade total), Ry (rugosidade máxima), entre outros. O parâmetro Ra é mais utilizado em todo o mundo, e indicado para diversos processos de usinagem (STACHOWIAK; BATCHELOR, 1999).

A rugosidade média (Ra) é a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento, dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média, dentro do percurso de medição. Rt, rugosidade total, é a média entre os cinco maiores valores de distância pico-vale, dentro do percurso de medição.

O rugosímetro, aparelho para medir a rugosidade, é um equipamento eletrônico amplamente empregado na indústria para verificação de superfície de peças e ferramentas (rugosidade). Assegura um alto padrão de qualidade nas medições. O processo de medição consiste em percorrer a superfície com um apalpador de formato normalizado, acompanhado de uma guia. Enquanto o apalpador percorre a superfície, o movimento da agulha é transformado em impulsos elétricos, registrados no mostrador na forma de algum parâmetro, tais como Ra, Ry, Rt, Rz, etc.

3.6.3 **Ângulo de contato**

A molhabilidade de substratos sólidos por um líquido é um fenômeno fundamental relacionado com diversas aplicações, incluindo a lubrificação, o recobrimento, a impressão, a permeabilidade, entre outras.

O entendimento e a caracterização da molhabilidade de superfícies sólidas são de significativa importância, esse fenômeno é freqüentemente caracterizado pela medição do ângulo de contato formado entre uma gota de líquido em um sólido inserido em um meio gasoso. A Figura 11 apresenta o procedimento de medição deste ângulo e os parâmetros geométricos usados na determinação das energias interfaciais existentes entre as três fases presentes.

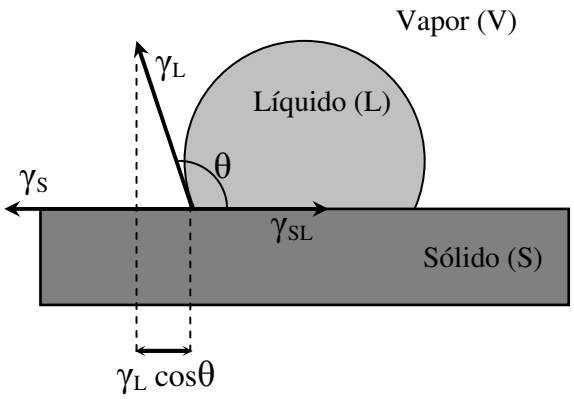


Figura 11. Ilustração dos parâmetros geométricos usados na determinação das energias interfaciais.

Na medição do ângulo de contato uma gota de um líquido é colocada em uma superfície sólida, sendo que o sólido é considerado rígido e homogêneo e o líquido não reage com este. A superfície desta gota líquida tomará forma de tal maneira que o menor número de moléculas permaneça na superfície, a forma esférica é a que apresenta menor relação

superfície/volume. O trabalho necessário para quebrar esta estrutura coesa é a tensão superficial (ADAMSON; GAST, 1997).

A teoria do contato de um líquido puro em um sólido foi inicialmente desenvolvida por *Young* (1805) descrevendo este comportamento baseado na Equação 1 e conforme a Figura 11, que expressa a condição de equilíbrio da interface sólido-líquido em uma determinada atmosfera, mostrando as componentes desta interação.

$$\gamma_L \cos\theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \qquad (1)$$

em que γ_L é a tensão superficial do líquido, θ é o ângulo de contato, γ_S é a energia de superfície do sólido e γ_{SL} é a energia interfacial líquido-sólido. Visando obter a energia de superfície do sólido γ_S, deve-se estimar o valor de γ_{SL}.

A tensão superficial e a energia de superfície possuem a mesma grandeza física, a diferença entre elas está no ponto de vista pelo qual o fenômeno é observado. A energia de superfície (ou tensão superficial) ocorre porque na interface entre duas fases não há o mesmo equilíbrio de forças moleculares que aparece nas moléculas afastadas dela (ADAMSON; GAST, 1997).

A energia de superfície de um sólido, bem como para qualquer outra fase, é definida como sendo a soma das contribuições dispersiva (γ_i^d) e polar (γ_i^p), conforme Equação 2, sendo a primeira derivada de interações moleculares devido a forças de *London* e a segunda devido a todos outros tipos de forças:

$$\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^p \qquad (2)$$

De acordo com (SCHAKENRAAD *et al.*, 1988) uma das propriedades superficiais mais importantes, a energia de superfície, freqüentemente avaliada através do ângulo de

contato entre um líquido e um substrato sólido, é um parâmetro crucial em reações interfaciais que ocorrem entre a superfície de um biomaterial, células e tecidos biológicos.

Existem várias maneiras de se determinar a energia de superfície de um sólido (*surface free energy – SFE*), partindo de medições do ângulo de contato, o método da tensão superficial crítica de molhamento, proposto por *Zisman*, otimização do trabalho de adesão, proposto por *Wu*, cálculos baseados em valores médios, propostos por *Owens* e *Wendt*, e outro por *Kaelble* e o método ácido-base, proposto por *Van Oss* e *Good*.

Neste trabalho foi utilizado o método geométrico desenvolvido por (OWENS; WENDT, 1969), que partindo da equação de *Young* (Equação 1) incluíram um termo relativo a ligações de hidrogênio.

3.6.4 **Ensaio de desgaste**

Quando duas superfícies em contato deslizam uma sobre a outra, uma delas ou ambas sofrem desgaste. Um ensaio de desgaste não define ou mede uma propriedade fundamental ou intrínseca do material. No ensaio de desgaste, pode-se caracterizar uma resposta do material ou seu comportamento em um sistema, ou seja, o desgaste é uma propriedade do sistema, de maneira que um material pode ter diferentes comportamentos ao desgaste em vários sistemas (BAYER, 1994).

Testes de desgaste têm sido realizados por vários cientistas visando à seleção dos materiais para uma devida aplicação. Padronização, reprodutibilidade, conveniência, curto período de teste, e técnicas simples de medição e classificação são desejáveis neste tipo de testes. Entretanto os métodos mais utilizados por engenheiros são bastante dispendiosos. Em

relação ao tipo de equipamento usado para medição do desgaste de materiais, segundo BENZING *et al*. (1976) mais de duzentos tipos de equipamentos são empregados para esta finalidade, sendo que esta lista é crescente. Esta variedade é devido ao desejo de prover um alto grau de similaridade entre o teste e a real aplicação.

Em termos de investigações relacionadas a uma dada aplicação, a relevância de um ensaio de desgaste depende do grau em que a aplicação é simulada no ensaio.

A Figura 12 apresenta uma curva típica de desgaste volumétrico de um componente contra a distância percorrida.

Conforme observado na Figura 12, a curva de desgaste é basicamente caracterizada por três regiões distintas, a primeira (I), identificada pelo decréscimo da taxa de desgaste (θ) ao longo da distância percorrida, devido à acomodação das superfícies do sistema; a segunda (II), região onde a taxa de desgaste é constante, freqüentemente utilizada como parâmetro de projeto; a terceira (III) caracterizada pelo aumento da taxa de desgaste devido ao aparecimento de outros mecanismos de desgaste. Os mecanismos geralmente presentes nestas regiões são: a abrasão (I), a adesão (II) e a fadiga de superfície (III).

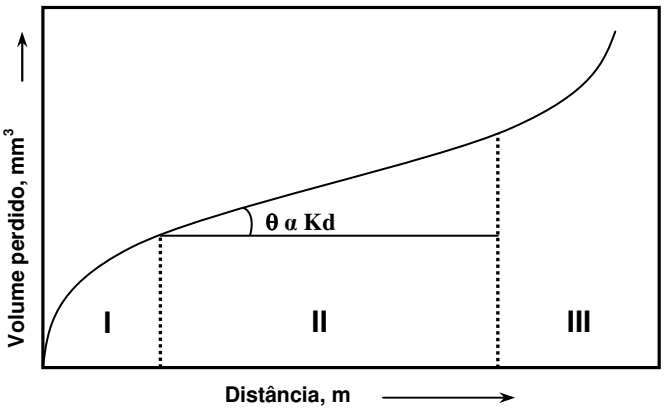


Figura 12. Curva típica de desgaste de um componente: (I) "*running-in*"; (II) estado estacionário; (III) desgaste excessivo (adaptado de KUMAR *et al*., 2002).

Na região em que a taxa de desgaste se mantém constante, pode-se utilizar o modelo

de *Archard* para estimativa desta taxa, lei introduzida em 1953 por *J.F.Archard* (BLAU, 1992) apresentada na Equação 3:

$$Vp = Kd \cdot W \cdot \Delta S \qquad (3)$$

em que Vp é o desgaste em volume do corpo [mm^3]; W é a carga normal do ensaio [N]; ΔS é a distância percorrida [m]; e Kd é o fator ou coeficiente dimensional de desgaste [mm^3/N.m]. No Anexo A é apresentada a dedução da fórmula clássica de *Archard*.

Note que esta equação linear não considera efeitos da variação da velocidade, meio empregado no ensaio, comportamento não linear devido ao "*running-in*" e outras transições que podem trazer certa influência nos resultados finais.

4 **PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

A seguir serão descritas as etapas de obtenção da liga Ti-13Nb-13Zr (fusão, tratamentos térmicos e o processamento mecânico), bem como, as características físicas e químicas da liga Ti-6Al-4V ELI e do PEUAPM (doados pelas empresas *Multialloy* e *Solidur* respectivamente). Em seguida, serão descritas as metodologias empregadas no processo de implantação iônica, bem como o procedimento de caracterização e uma descrição dos equipamentos utilizados: difratômetro de raios X, microscópio óptico e eletrônico, rugosímetro, goniômetro e tribômetros para ensaios de desgaste.

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS: Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-4V ELI e PEUAPM

Para a realização desse trabalho foram utilizados os seguintes materiais: duas ligas de titânio, Ti-6Al-4V-ELI (do tipo $\alpha+\beta$) e a Ti-13Nb-13Zr (do tipo *near* β), e o polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM), comercialmente aceitos para aplicação biomédica.

As amostras submetidas ao tratamento de 3IP foram usinadas a partir da chapa resultante da laminação a frio da liga Ti-13Nb-13Zr (descrito a seguir no item 4.1.1), com formato apresentado na Figura 13a e as amostras da liga Ti-6Al-4V ELI foram retiradas da barra cilíndrica fornecida conforme a Fig. 13b. As diferenças nas dimensões destas amostras foi resultado das geometrias do material de partida. A preparação da superfície destas amostras foi realizada utilizando-se técnicas convencionais metalográficas, compreendendo o embutimento, o lixamento e o polimento.

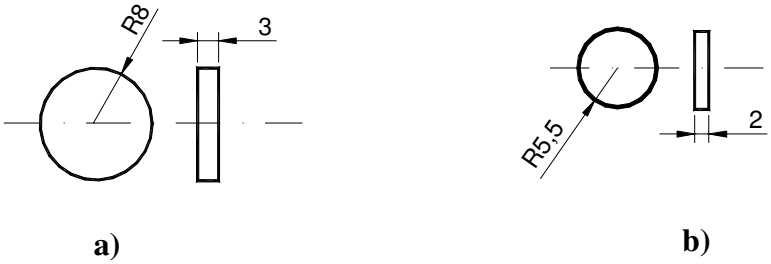


Figura 13. Geometria dos corpos de prova (moedas) das ligas de Ti para implantação iônica: a) Ti-13Nb-13Zr e b) Ti-6Al-4V ELI (escala em mm).

O embutimento foi realizado a quente com resina fenólica (*Struers*). O lixamento das amostras embutidas em resina foi feito com lixas grana 500, 800, 1000, 1200 e 2400 (*Struers*) girando a amostra 90° a cada troca de lixa. Para o polimento foi empregado pano do tipo OP-CHEM (*Struers*) utilizando-se uma solução OP-S (sílica coloidal) modificada. Esta solução foi produzida a partir das seguintes proporções:

- 260,0ml de OP-S (*Struers*)
- 40,0ml de H_2O_2 (*Merck* - 30%)
- 1,0ml de HNO_3 (*Merck* - 65%)
- 0,5ml de HF (*Merck* - mín. 48%)

Após o polimento as amostras foram retiradas da resina fenólica e limpas em banho ultra-sônico com acetona. Posteriormente foram submetidas ao processo de 3IP e utilizadas para caracterização da superfície em termos de difração de raios X, microscopia óptica e eletrônica, ângulo de contato e ensaios de desgaste do tipo esfera-disco (*ball-on-disc*). Os resultados obtidos foram analisados comparando-se com as amostras de referência, isto é, sem modificação por 3IP.

Para realização do ensaio de desgaste do tipo pino-disco (*pin-on-disc*) foram empregados pares metal/polímero, conforme corpos de prova apresentados na Figura 14. Os pinos da liga TAV foram usinados da barra cilíndrica recebida, e os pinos da liga TNZ foram

usinados da barra forjada a frio. Os discos de PEUAPM (Figura 15b) foram usinados da barra de seção quadrada fornecida.

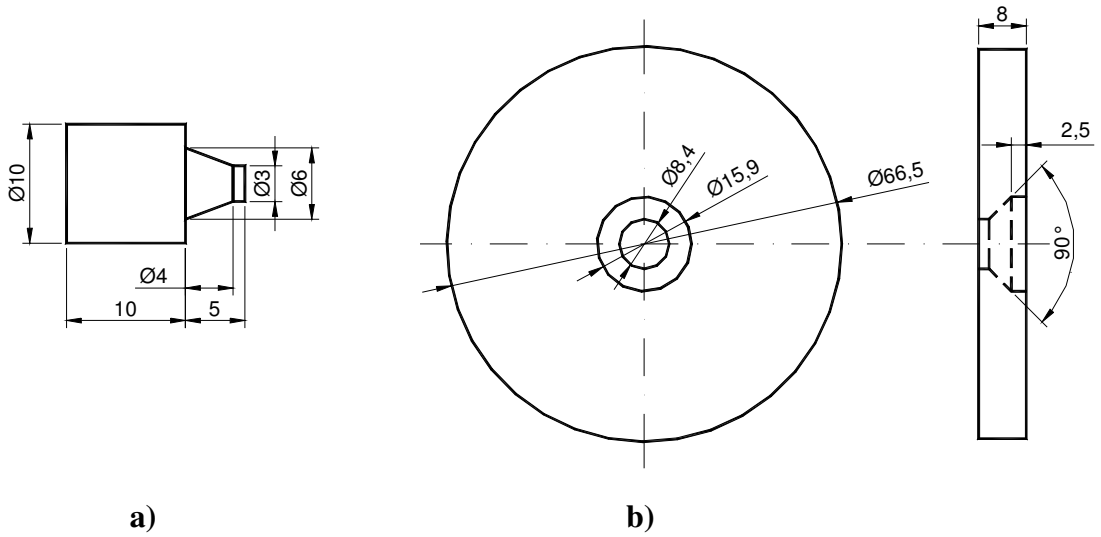


Figura 14. Geometria dos corpos de prova para ensaio de desgaste do tipo pino-disco: a) pino das ligas de Ti; b) disco de PEUAPM (escala em mm).

A preparação da superfície dos pinos (Figura 14a) foi feita com o auxílio de um suporte metálico apropriado (detalhado no Apêndice A) para garantir o paralelismo entre as faces do pino, das ligas TNZ e TAV, durante as etapas de lixamento e polimento, as quais seguiram a mesma metodologia descrita anteriormente. Para os discos de PEUAPM o acabamento da superfície ficou limitado aquele produzido pelo processo de usinagem.

Para que os corpos de prova pudessem ser posicionados corretamente dentro do reator de 3IP foi desenvolvido um suporte que acomodasse, simultaneamente, as moedas (Figuras 13a e 13b) e os pinos (Figura 14a), detalhado no Apêndice A.

4.1.1 **Características da Liga Ti-13Nb-13Zr**

A liga Ti-13Nb-13Zr empregada neste trabalho foi produzida em forno a arco com

eletrodo não consumível de tungstênio e atmosfera de argônio (99% de pureza), em cadinho de cobre resfriado a água (DEMAR/EEL-USP), conforme estudado por SCHNEIDER (2001). Utilizou-se como material de partida chapas de titânio, nióbio e zircônio de pureza comercial, cuja análise química encontram-se na Tabela 2, conforme o fabricante. O material foi decapado e pesado nas proporções adequadas à obtenção de lingotes de aproximadamente 140g. Para garantir a homogeneidade da liga, a fusão foi realizada em múltiplos passes e a massa de cada lingote foi conferida após a fusão, em uma balança analítica.

Tabela 2 - Análise química, fornecida pelo fabricante, dos materiais de partida para fusão da liga Ti-13Nb-13Zr.

Elementos	**Ti – Grau 2**	**Nb**	**Zr**
O	0,250 %	< 50 ppm - p	0,16 %
C	0,010 %	-	0,65 %
N	0,030 %	< 30 ppm - p	0,052 %
Fe + Cr máx	0,030 %	-	0,2 %
H	0,015 %	-	0,005 %
Al	-	< 10 ppm - p	-
Ta	-	< 2000 ppm - p	-

Após fusão cada lingote foi submetido a um tratamento de solubilização, a 1000ºC por 60min, seguido de resfriamento em água.

O material solubilizado foi conformado plasticamente a frio por dois processos: o forjamento rotativo e a laminação. Esse procedimento foi necessário considerando-se as geometrias envolvidas (lingote de forma irregular oval e as dimensões dos corpos de prova Figuras 13a e 14a).

Para o forjamento rotativo (*swaging*) foram empregados equipamentos FENN modelo 6F (2’’ até 3/8’’) e 3F (1/2’’), com potência de aproximadamente 30Cv (HP) e velocidade de 1700rpm (DEMAR/EEL-USP). O diâmetro final do material foi de 12mm, aproximadamente.

A laminação a frio foi realizada em um equipamento *Horsburg 7''* de pequeno porte, pertencente ao Departamento de Mecânica – ITA. Uma espessura de aproximadamente 3mm foi atingida no final.

O material forjado e laminado foi submetido a um tratamento de recristalização a 900ºC por 30min, seguido de resfriamento em água, visando eliminar os efeitos do processo de conformação.

Todos os tratamentos térmicos foram realizados em um forno tubular com resistência *Kanthal* A_1, (DEMAR/EEL-USP), tendo uma região homogênea de 3m e variação de 5ºC na temperatura, sendo que os materiais a serem tratados foram decapados e encapsulados em tubos de quartzo em atmosfera de argônio.

A Tabela 3 apresenta as propriedades mecânicas e composição química da liga Ti-13Nb-13Zr. As propriedades mecânicas foram obtidas por meio de ensaio de tração uniaxial em um equipamento da marca MTS modelo 810 32M, com extensômetro MTS 634.12F21, segundo critérios da norma ASTM E8.

Tabela 3 - Propriedades mecânicas e composição da liga TNZ recristalizada a 900ºC por 30min.

Composição Química								
% N	% C	% H	% O	%Fe	% Al	%Zr	% Nb	% Ti
0,015	0,018	0,0033	0,158	0,05	0,06	13,33	13,51	bal.

Propriedades			
Limite de Resistência (MPa)	724-733	Módulo de Elasticidade (MPa)	59-64
Limite de Escoamento (MPa)	509-510	Densidade (g/cm^3)	4,99-5,03

Na composição química os elementos Al, Zr e Nb foram determinados por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido, o Fe por espectrometria de absorção atômica, o O por absorção de radiação infravermelho. O C foi determinado por combustão direta e o N e H por diferença de termo-condutividade.

4.1.2 **Características da Liga Ti-6Al-4V ELI**

A liga Ti-6Al-4V ELI (*Extra Low Intersticial*) foi doada pela empresa *Multialloy*, localizada na cidade de São Paulo (mais informações: www.multialloy.com.br).

A Tabela 4 apresenta as propriedades e composição da liga Ti-6Al-4V ELI, segundo critérios da norma ASTM F136.

Tabela 4 - Propriedades mecânicas e composição química da liga Ti-6Al-4V ELI.

Composição Química							
% Ni	% C	% H	%Fe	% O	% Al	% V	% Ti
0,05 máx	0,08 máx	0,012máx	0,25 máx	0,13 máx	5,5-6,5	3,5-4,5	bal.

Propriedades			
Limite de Resistência (MPa)	860	Módulo de Elasticidade (MPa)	110
Limite de Escoamento (MPa)	795	Densidade (g/cm^3)	4,5

Partindo do material recebido, no estado recozido, cilindro de aproximadamente 12mm de diâmetro, foram usinados corpos de prova (Figura 13b e 14a) para o tratamento de 3IP e ensaios de desgaste.

4.1.3 **Características do PEUAPM**

O polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM), freqüentemente chamado de *UHMWPE* sigla derivada do nome em inglês foi doado pela empresa nacional, *Solidur Plásticos Industriais*, localizada na cidade de São Paulo (mais informações: www.solidur.com.br).

A Tabela 5 apresenta as propriedades do polietileno, conforme informação do fabricante.

Tabela 5 - Propriedades do PEUAPM.

Propriedades	
Limite de Resistência (MPa)	40
Limite de Escoamento (MPa)	17
Módulo de Elasticidade (MPa)	650
Densidade (g/cm^3)	0,93

O PEUAPM é obtido pela polimerização do gás etileno (eteno), e moldado por compressão. Os discos de PEUAPM para ensaio de desgaste, cujas dimensões foram apresentadas na Figura 14b, foram usinados a partir da barra retangular recebida.

4.2 IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA

A implantação iônica por imersão em plasma (3IP) foi realizada no Laboratório Associado a Plasma (LAP\INPE). O sistema do processo 3IP consiste de um reator de aço inoxidável acoplado a uma bomba mecânica e uma difusora, produzindo uma pressão base da ordem de 0,001Pa, conforme mostrado anteriormente na Figura 7.

O reator é conectado a um gerador de pulsos (RUP-4) com capacidade máxima de pulsos de alta voltagem da ordem de 30kV, duração de pulsos entre 1μs e 1ms e freqüência máxima de 1,1kHz.

Após acomodação das amostras no suporte dentro do reator, o mesmo foi fechado e evacuado até a pressão de base, sendo então estabelecida uma pressão de nitrogênio de

0,06Pa. Em seguida o plasma é gerado, pela aplicação de uma voltagem de 900V em um eletrodo dentro da câmara, e finalmente os pulsos de alta voltagem são aplicados nas amostras das ligas estudadas. A Tabela 6 apresenta as condições aplicadas e os respectivos códigos a serem utilizados na seqüência do trabalho.

Tabela 6 - Parâmetros e condições utilizadas no processo de 3IP para a liga Ti-13Nb-13Zr (TNZ) e Ti-6Al-4V ELI (TAV).

Parâmetros do processo	**Código para representar as condições de tratamento**							
	TNZ-R	**TNZ-5**	**TNZ-10**	**TNZ-15**	**TAV-R**	**TAV-5**	**TAV-10**	**TAV-15**
Tempo (h)	-	2	2	2	-	2	2	2
Voltagem (kV)	-	5	10	15	-	5	10	15
Temp. (ºC)	-	250	300	380	-	250	300	380
Atmosfera	-	N_2	N_2	N_2	-	N_2	N_2	N_2
Pressão (Pa)	-	0,06	0,06	0,06	-	0,06	0,06	0,06
Pulso (μs)	-	50	50	50	-	50	50	50
Freqüência (Hz)	-	300	300	300	-	300	300	300

A temperatura obtida durante a modificação de superfície é função da voltagem aplicada, sendo um parâmetro medido durante o experimento com o auxílio de um termômetro infravermelho.

4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DOS MATERIAIS

Para as ligas de Ti foram empregadas as seguintes técnicas de caracterização da superfície, com e sem modificação por 3IP, conforme condições apresentadas na Tabela 6: difratometria de raios X, medição do ângulo de contato e estudo da topografia resultante.

4.3.1 **Difratometria de raios X**

A difratometria de raios X foi realizada em um equipamento da marca *Shimadzu* modelo XRD-6000 (DEMAR/EEL), com passo angular de 0,02º, partindo de 20 até 90º, empregando a voltagem no tubo de raios X de 40kV e amperagem de 30mA. A velocidade de varredura foi ajustada para 2º/min, com tempo de residência em cada passo de 1s.

As amostras tratadas por 3IP foram colocadas em um suporte apropriado, expondo a superfície à radiação Cu-Kα. Para a indexação dos picos de difração, as intensidades, nos gráficos, foram colocadas em relação ao pico máximo (100%), relativos aos encontrados no banco de dados ICDD para o titânio (alfa e beta) e nitretos de titânio.

Não foram encontradas informações de difração catalogadas no banco ICDD para as fases das ligas TNZ e TAV. Então os valores encontrados para elas foram comparados àqueles referentes às fases α e β do Ti puro, conforme apresentado na Tabela 20, do Anexo C.

Para as amostras modificadas por 3IP, os difratogramas foram analisados considerando a presença dos possíveis compostos intermetálicos: TiN, Ti_2N, NbN, Nb_2N, ZrN, AlN, VN e V_2N. As Tabelas 21 a 25, do Anexo C, apresentam os valores de 2θ e respectivas distâncias interplanares d(Å) das reflexões hkl, extraídos do ICDD.

4.3.2 **Ângulo de contato**

Medidas do ângulo de contato das amostras das ligas de Ti, com e sem modificação por 3IP, foram feitas utilizando-se o método da gota séssil em um goniômetro da marca

Hamé-Hart 100-00 pertencente ao Laboratório de Pasmas Tecnológicos – LaPTec (UNESP/Sorocaba). A superfície das amostras das ligas TNZ e TAV foi limpa primeiramente com acetona pura em seguida com água destilada, em banho ultra-sônico. A imagem da gota foi adquirida por uma câmera acoplada a um computador, e o ângulo de contato (θ) medido pela forma desta gota, sendo que foram feitas, no mínimo, doze medidas em cada amostra. Como o objetivo desta analise e determinar a energia de superfície das amostras, constituída de duas componentes (polar e dispersiva) foi necessário medir o ângulo de contato de dois diferentes líquidos: a água deionizada e o diiodometano (*Fluka*). As medidas foram realizadas a temperatura ambiente de 24ºC.

A Figura 15 mostra o goniômetro empregado nas medidas do ângulo de contato. No suporte para amostras (1) da Figura 15, a amostra é colocada e a gota depositada por uma micro-seringa, acima do suporte de amostras, e a imagem de gota adquirida pela câmera (2) e então processada pelo computador acoplado à câmera.

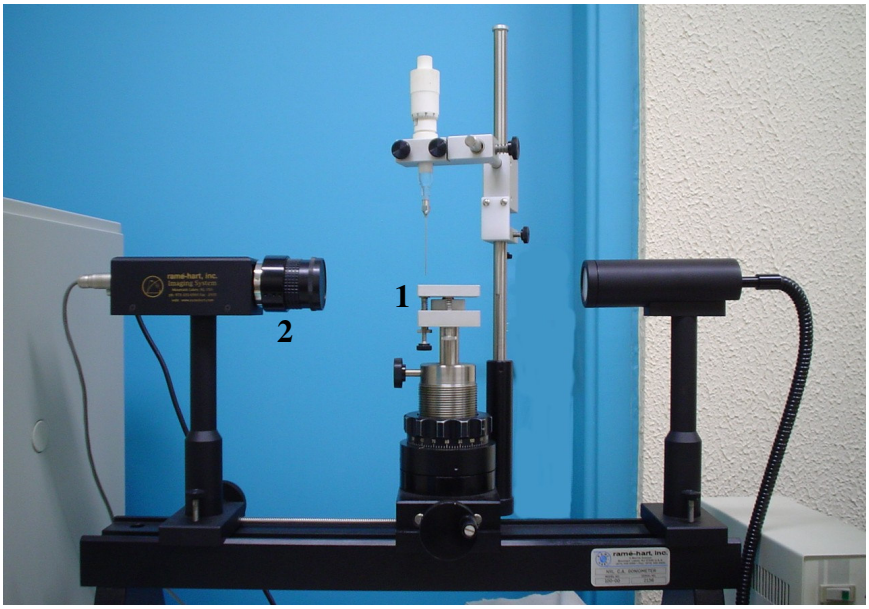


Figura 15. Fotografia do goniômetro empregado.

As tensões superficiais, da água e do diiodometano, foram estimadas pelas Equações 4 e 5, respectivamente (ZHAO *et al.*, 2004):

$$\gamma_L = 235{,}8\left(\frac{374-T}{647{,}15}\right)^{1{,}256}\left[1-0{,}625\left(\frac{374-T}{647{,}15}\right)\right] \qquad (4)$$

$$\gamma_L = 53{,}48 - 0{,}14154.T + 4{,}9567.10^{-5}.T^2 \qquad (5)$$

em que T é a temperatura do líquido em ºC devendo estar entre 20 e 95º.

A Tabela 13 apresenta os valores da tensão superficial dos líquidos, calculados pelas Equações 4 e 5.

Os valores das componentes (dispersiva e polar) da tensão superficial dos líquidos (a temperatura de 24 ºC), mostrados na Tabela 7, foram interpoladas partindo de valores conhecidos na literatura, e posteriormente usados na obtenção da energia de superfície.

Tabela 7 - Líquidos de teste e suas componentes da tensão superficial.

Líquidos	Temp.(ºC)	Tensão Superficial (mN/m)		
		γ_L	γ_L^d	γ_L^p
Água	20	72,80*	21,80*	51,00*
	24	72,13	21,60	50,53
	37	70,10*	21,00*	49,10*
Diiodometano	20	50,80*	50,80*	0
	24	50,11	50,11	0
	37	48,30*	48,30*	0

* Dados retirados da literatura (ZHAO *et al.*, 2004).

A partir dos resultados de ângulo de contato foram calculadas as energias de superfície (*surface free energy – SFE*) das amostras. Para tanto, foi empregando o método proposto por OWENS e WENDT (1969), que utiliza uma aproximação para a tensão interfacial líquido-sólido, conforme a seguir:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \qquad (6)$$

Substituindo a Equação 6 na 1 obtém-se a equação proposta por *Owens* e *Wendt* (Equação 7), usada neste trabalho para estimar a energia livre de superfície das amostras das ligas TNZ e TAV. Para este cálculo os valores das componentes da tensão superficial dos líquidos (Tabela 7) são substituídos na Equação 7.

$$\gamma_L(1+\cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \qquad (7)$$

em que o ângulo de contato de pelo menos dois líquidos, com componentes de tensão superficial conhecidas ($\gamma_L, \gamma_L^d, \gamma_L^p$), deve ser determinado para obtenção de γ_S^d e γ_S^p do sólido.

4.3.3 **Caracterização topográfica da superfície**

As amostras das ligas TNZ e TAV com e sem modificação por 3IP foram caracterizadas por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e medição do perfil de rugosidade, visando obter informações sobre a topografia.

4.3.3.1 Microscopia óptica e eletrônica de varredura

A caracterização das amostras, quanto à microscopia óptica, ocorreu utilizando-se um microscópio óptico *Leica* modelo DM-IRM com câmera analógica *Samsung* modelo SCC 131, acoplado a um analisador de imagens *Leica Qwin* com o *software Qwin 2.3 standard* (DEMAR/EEL-USP).

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um equipamento da marca LEO, modelo 1450VP (DEMAR/EEL-USP) empregando-se o modo de elétrons retro-espalhados. Foram realizadas também micro-análises por EDS (espectroscopia de energia dispersiva) a fim de se obter informações qualitativas a respeito das composições químicas das amostras.

Para a obtenção da microestrutura das ligas TNZ e TAV sem tratamento por 3IP, as amostras polidas (conforme descrição anterior) foram atacadas com solução ácida contendo:

- 100,0ml de H_2O destilada
- 8,0ml de HNO_3 (*Merck* - 65%)
- 3,0ml de HF (*Merck* - mín. 48%)

4.3.3.2 Rugosidade

As medidas de rugosidade foram feitas empregando-se um rugosímetro portátil, marca *Mitutoyo* e modelo *Surftest 301* (DMT/FEG-UNESP), selecionando comprimento de amostragem de 4mm. Foram realizadas cinco medições em locais diferentes da amostra. Para realizar as medidas foi necessário utilizar um suporte para fixá-las e a cada troca de amostra o equipamento foi aferido com uma amostra de referência.

Dentre os parâmetros fornecidos pelo rugosímetro, utilizou-se Ra (μm), rugosidade média.

4.4 CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA

Foram realizados dois tipos de ensaios de desgaste para a caracterização tribológica, pino-disco (*pin-on-disc)* e esfera-disco *(ball*-on-disc), com o par liga de Ti/PEUAPM. Os resultados destes ensaios foram obtidos em conformidade com a norma ASTM G-99 que trata de ensaios de desgaste com corpos de prova esféricos ou cilíndricos contra discos.

Para os ensaios do tipo pino-disco, com o pino da liga de Ti contra o disco de PEUAPM, o acompanhamento foi realizado por meio de medidas da perda de massa do disco polimérico e do pino da liga de titânio. Já para os ensaios do tipo esfera-disco, com a esfera de aço inoxidável contra o disco da liga de Ti, este acompanhamento foi feito pela medida da largura da trilha de desgaste nos discos após o ensaio.

4.4.1 **Ensaio de desgaste do tipo pino-disco (*pin-on-disc*)**

Os ensaios de pino-disco (*pin-on-disc)*, a partir de agora designados POD, foram realizados em um equipamento pertencente ao Departamento de Materiais e Tecnologia – DMT/FEG-UNESP. A Figura 16 apresenta uma fotografia da bancada de ensaios utilizada, mostrando os equipamentos secundários para controle da velocidade de rotação do prato porta-disco (1 e 5), monitoramento indireto da força de atrito (6) e temperatura e umidade do ambiente local (7).

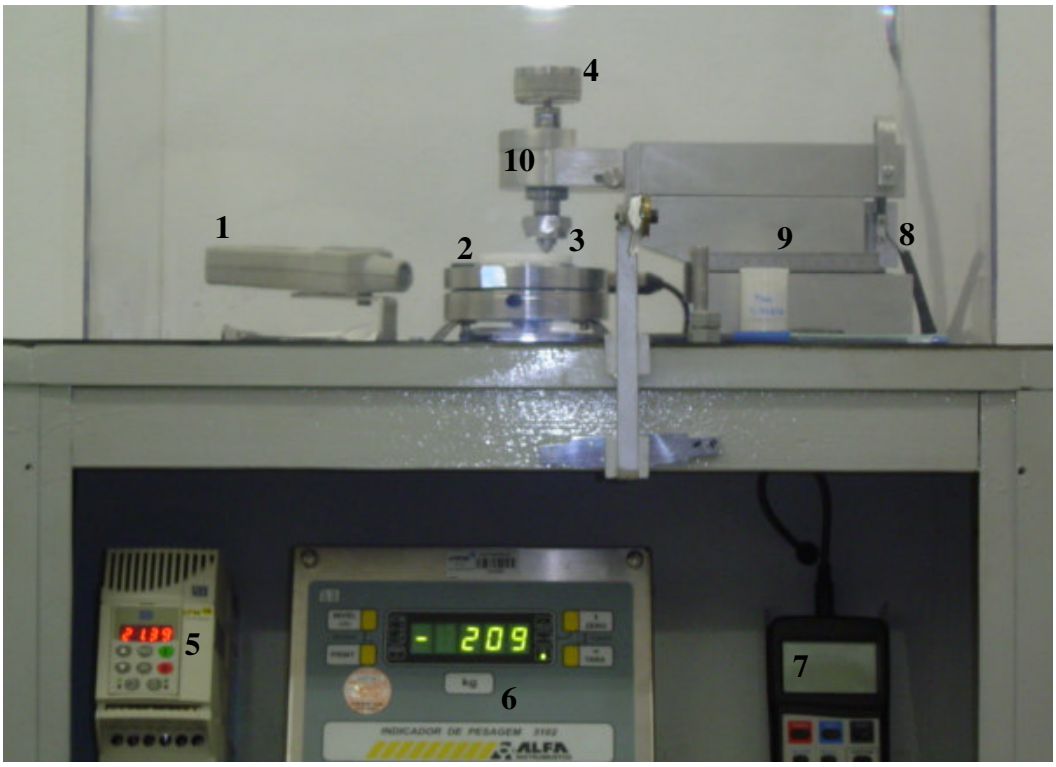


Figura 16. Fotografia da bancada de ensaio de desgaste.

O tribômetro tipo POD é essencialmente constituído pelos seguintes elementos: base de regulagem do raio de teste (9), braço de atrito (10), haste de aplicação de carga (4), haste porta-pino (3), prato porta–disco (2) e célula de carga (8).

A velocidade de deslizamento do par tribológico nos testes de atrito e desgaste foi obtida regulando-se a rotação do prato porta-disco e a base de ajuste do raio de teste. A aplicação da carga normal nos testes foi feita por meio da adição de pesos estáticos sobre a haste de aplicação de carga. A medida da força de atrito foi feita pela aquisição de sinais de saída de uma célula de carga que impede o movimento de rotação do braço de atrito, impondo uma força de reação de mesma intensidade daquela da força de atrito. Esta força de atrito foi convertida em coeficiente de atrito (μ), partindo da força normal (carga) utilizada.

Antes dos testes, os corpos de prova (pinos e discos) foram limpos com álcool etílico absoluto (*Merck*) em banho ultra-sônico por 12min, secos com um jato de ar a 37,5ºC e então

pesados em uma balança analítica da marca *Quimis* modelo Q-500L210C. Para minimizar o efeito da umidade e temperatura na massa pesada do disco polimérico foi utilizado um disco de referência idêntico ao testado. Após esta etapa os corpos de prova foram fixados na bancada de ensaio, com carga (força normal) de 5N.

Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, sem lubrificação (a seco) e sem controle de umidade. A medição da umidade relativa e temperatura foi realizada por um sensor termo-higroscópico da marca *Instrutherm* modelo HTR-152 situado junto ao porta-disco.

A Figura 17 mostra o detalhe de um ensaio de pino-disco em andamento (Figura 17a) e um esquema simplificado desta configuração de ensaio (Figura 17b).

Durante os ensaios do tipo POD, para as distancias percorridas de 0, 40, 80 e 120km, foram realizadas as seguintes medidas: perda de massa do pino e dos discos, medição indireta do coeficiente de atrito do par, medição da umidade relativa e da temperatura do ambiente. A cada medida de perda de massa o pino e os discos foram limpos e pesados, possibilitando a obtenção dos coeficientes de desgaste.

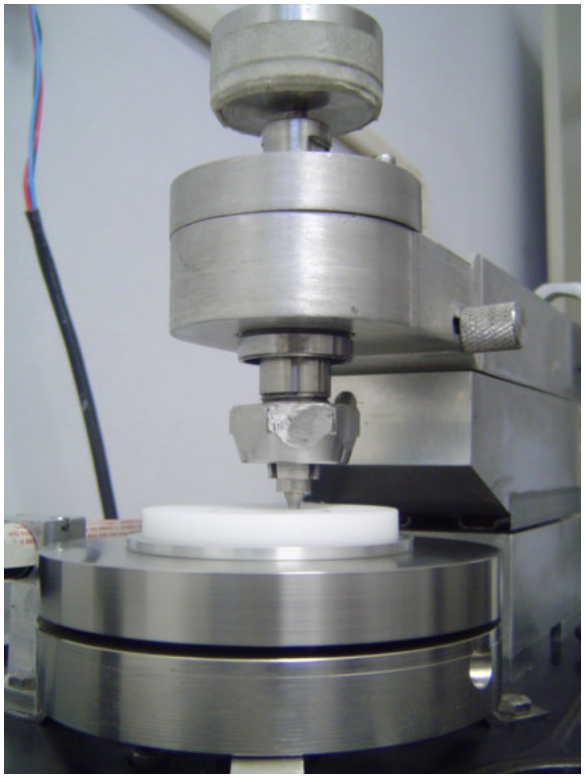
A estimativa dos coeficientes de desgaste foi realizada de duas maneiras, primeiramente, por meio da perda total, comparando-se as massas removidas com e sem a consideração do disco de referência. Para este estudo os coeficientes foram obtidos pela equação de *Archard* adaptada, usando a densidade do PEUAPM, a carga no ensaio e a distância percorrida, conforme equação abaixo:

$$Vp = \frac{mp}{0{,}93} \cdot 1000 = Kd \cdot 5 \cdot 120000 \qquad (8)$$

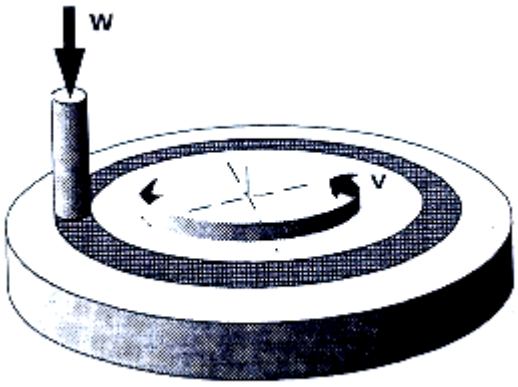
em que Vp é o volume total perdido em mm^3 e mp a massa total perdida em g e Kd o coeficiente de desgaste.

Assim, os coeficientes obtidos (Kd-cd e Kd-sd) das massas com e sem a consideração

do disco referência (mp-cd e mp-sd) foram comparados, visando observar a influência da temperatura e umidade.



a)



b)

Figura 17. Ensaio de desgaste POD: a) Foto do par metal/polímero durante o ensaio; b) Esquema simplificado do ensaio.

Então, de uma segunda maneira, os coeficientes foram obtidos, partindo das massas acumuladas perdidas, pelo gráfico da perda volumétrica acumulada versus distância percorrida. Para isto a equações das curvas de perda volumétrica acumulada linearizada foram comparadas à equação de *Archard*, descrita no item 3.6.3:

$$Vp = Kd \cdot W \cdot \Delta S \qquad (3)$$

$$Y = A \cdot X + B \qquad (9)$$

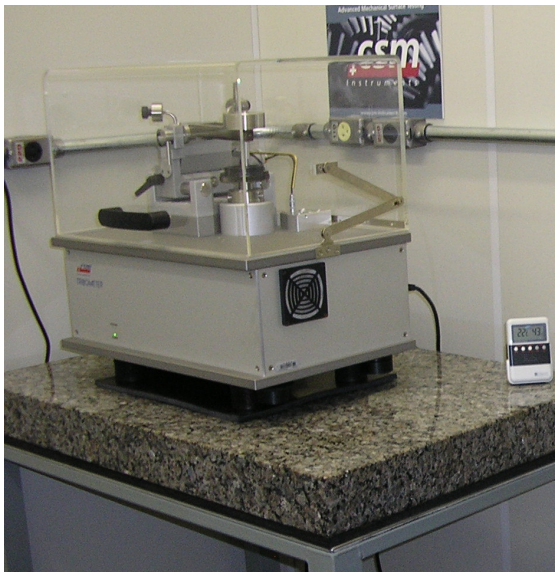
Verificando que o coeficiente de desgaste (*Kd*) é o coeficiente angular ou taxa de desgaste (*A*) dividido pela carga empregada no ensaio (*W*).

4.4.2 **Ensaio de desgaste do tipo esfera-disco (*ball-on-disc*)**

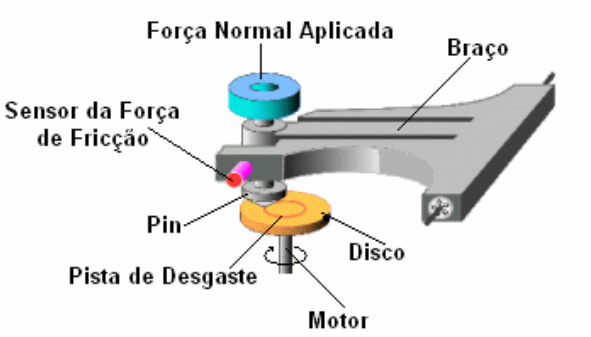
Por meio de vários testes, foi observado que a perda do pino das ligas de Ti modificada foi da ordem do erro da balança, nos ensaios de POD. Assim, a obtenção dos coeficientes de desgaste para as ligas não seria possível. Para esta estimativa foram realizados ensaios de desgaste do tipo esfera-disco, com as moedas implantadas das ligas TNZ e TAV (Figura 13a e 13b).

Os ensaios de esfera-disco (*ball-on-disc)*, a partir de agora designados BOD, foram realizados em um tribômetro pertencente ao Laboratório Associado a Plasmas (LAP/INPE), da marca *CSM-Instruments* modelo SN 18-313, controlado por computador.

A Figura 18 apresenta uma fotografia e o esquema simplificado do ensaio.



a)



b)

Figura 18. Tribômetro para ensaio de desgaste do tipo BOD: a) fotografia do equipamento; b) esquema simplificado do ensaio.

Na Figura 18a é mostrado o equipamento atentando para a câmara selada onde são colocadas as amostras a serem testadas. Na Figura 18b apresenta-se um esquema simplificado do ensaio com a localização do sensor de medição do atrito, o sistema de aplicação de carga e a posição da amostra.

Os ensaios foram realizados com carga de 1N e 3000 revoluções (aproximadamente 60m) a uma velocidade de 5cm/s, sem controle de umidade e temperatura do ambiente. A medição da temperatura e umidade foi realizada com o auxílio de um sensor termo-higroscópico. Os discos das ligas de Ti para este ensaio foram testados com uma esfera padrão de aço inoxidável 420 com diâmetro de 3mm, fornecidas pela *CSM*.

Assumindo que não ocorra desgaste significativo na esfera, pode-se obter o volume removido do disco ensaiado, segundo a norma empregada, da seguinte maneira:

$$Vp = 2 \cdot \pi \cdot R \left[r^2 \cdot sen^{-1}\left(\frac{d}{2 \cdot r}\right) - \left(\frac{d}{4}\right) \cdot \left(4 \cdot r^2 - d^2\right)^{1/2} \right] \qquad (10)$$

em que R é o raio da trilha de desgaste, r é o diâmetro da esfera de teste e d é a largura da trilha após o ensaio.

O volume removido foi calculado para cada amostra e substituído na equação de *Archard* (Equação 3) para estimativa do coeficiente de desgaste. Como a carga empregada neste ensaio foi de 1N e 3000 revoluções a um raio de teste de 3mm, se obtém:

$$Vp = Kd \cdot 1 \cdot 2 \cdot \pi \cdot 3 \cdot 3000 \qquad (11)$$

em que Kd é o coeficiente de desgaste para os testes do tipo BOD.

5 **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

5.1 CARACTERIZAÇÃO INICIAL DOS MATERIAIS

De maneira a possibilitar a comparação entre as condições com e sem modificação por 3IP para as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-4V ELI, designadas pela codificação TNZ e TAV, respectivamente, foi realizada uma caracterização inicial em termos de microscopia óptica e eletrônica de varredura (MEV). Para o polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM) foi realizada microscopia óptica, visando a obtenção de uma imagem representativa da superfície deste material após usinagem.

5.1.1 **Liga Ti-13Nb-13Zr**

A Figura 19 mostra a micrografia óptica da liga TNZ após recristalização a 900°C/30min para o material forjado (Figura 19a) e laminado (Figura 19b), ambas martensítica do tipo α'(hc).

Considerando-se que a seção transversal do lingote é irregular (aproximadamente oval) torna-se difícil obter com precisão a redução em área produzida pelos processos de conformação empregados. Apesar das diferenças intrínsecas de cada processo de conformação e diferentes taxas de redução em área, após o tratamento de recristalização obtêm-se

microestruturas bastante semelhantes, ao microscópio óptico, com de dureza *Vickers* da ordem de 220HV.

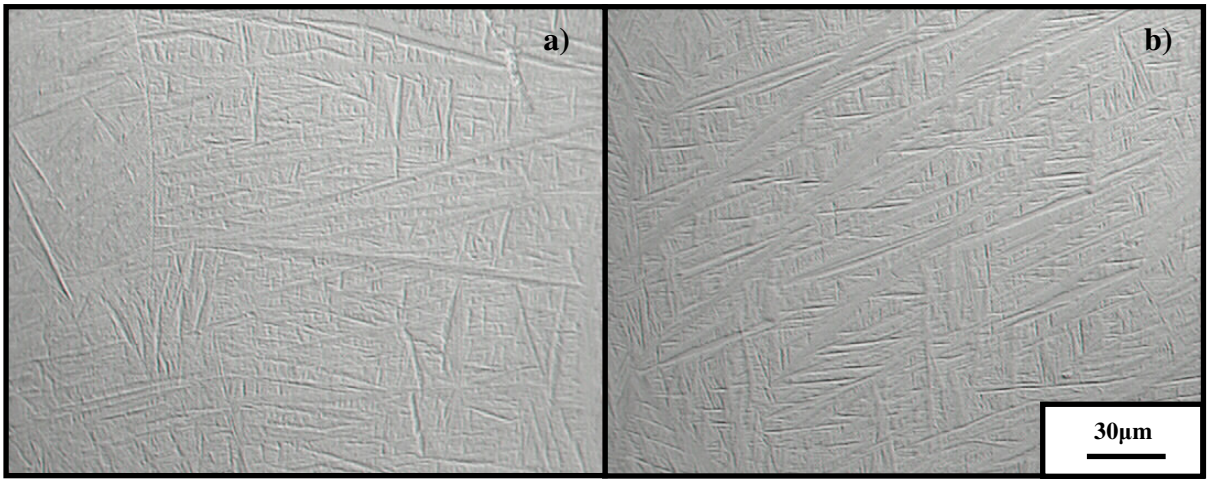


Figura 19. Micrografia óptica da liga TNZ recristalizada a 900°C/30min, após: a) forjamento rotativo a frio; b) laminação a frio.

As microestruturas da Figura 19 são típicas de ligas de Ti resfriadas rapidamente a partir do campo beta resultando na formação de precipitados aciculares da fase metaestável α' em uma matriz beta (ccc).

A Figura 20 mostra detalhes das agulhas para os dois processos de conformação a partir da microscopia eletrônica de varredura no modo de elétrons retro-espalhados.

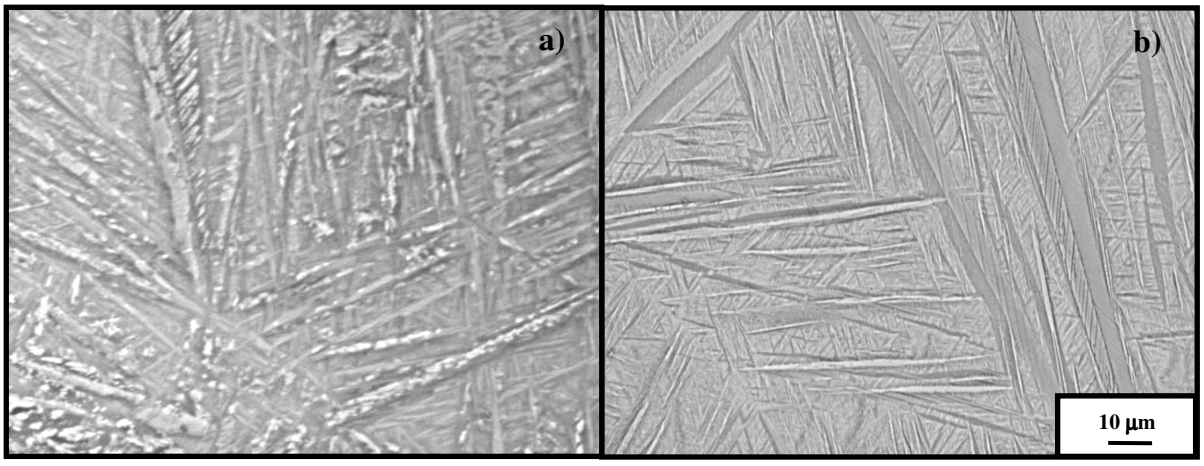


Figura 20. Microscopia eletrônica de varredura por elétrons retro-espalhados da liga TNZ recristalizada a 900°C/30min, após: a) forjamento rotativo a frio; b) laminação a frio.

Apesar das diferenças observadas pode-se dizer que sejam semelhantes, pois possuem propriedades mecânicas muito próximas, conforme estudado por SCHNEIDER *et al.*(2005). Este fato garante que os materiais dos corpos de prova da liga TNZ (moedas e pinos), produzidos pelos dois processos de conformação, a serem utilizados nos ensaios de desgaste possuem características semelhantes.

5.1.2 **Liga Ti-6Al-4V ELI**

A Figura 21 mostra a microestrutura da liga TAV no estado recozido após polimento e ataque químico, conforme recebida, observada ao microscópio óptico e eletrônico de varredura no modo elétrons retro-espalhados.

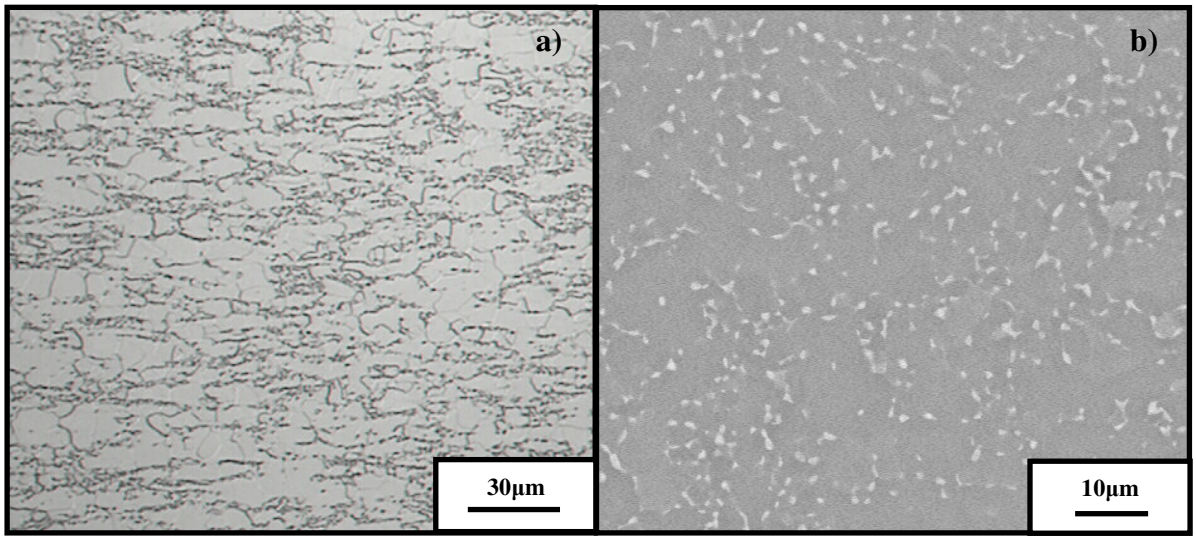


Figura 21. Microestrutura da liga TAV no estado recozido, obtida por: a) microscopia óptica e b) microscopia eletrônica de varredura.

Na microestrutura da liga TAV, típica de uma liga Ti-α+β, observa-se claramente a distinção entre a fase β globular (região clara na imagem por MEV e escura na óptica)

dispersa na fase α (região escura na imagem por MEV e clara na óptica). A identificação dessas fases foi feita por micro-análise, sendo que e a fase α apresenta maior quantidade de Al que a fase β (essa mais rica em V).

5.1.3 **Polietileno de ultra-alto peso molecular**

O acabamento superficial de todos os discos de PEUAPM, utilizados nos ensaios de POD, foi o obtido pelo processo de usinagem. A Figura 22 apresenta o aspecto superficial deste material após usinagem e limpeza com álcool etílico.

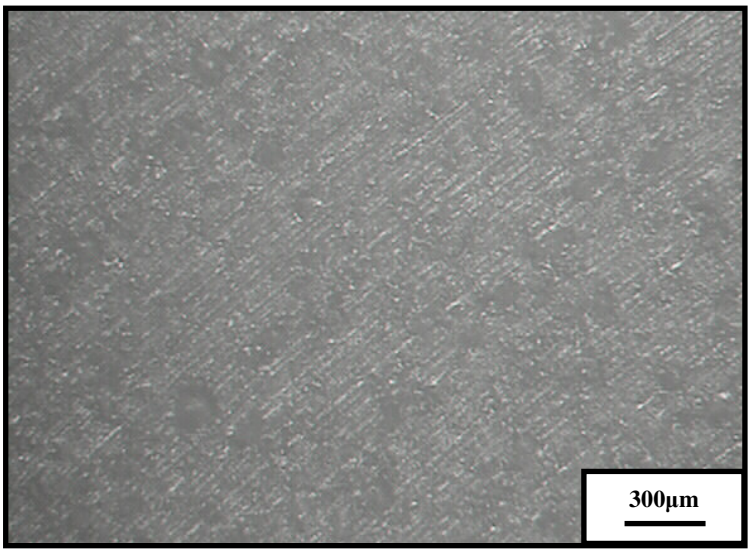


Figura 22. Micrografia óptica da superfície de um disco de PEUAPM para ensaio de desgaste do tipo pino-disco.

Nota-se a presença de pequenos sulcos na superfície deste material, devido ao processo de usinagem ao qual o polímero foi submetido. Assumindo-se que o PEUAPM apresenta sempre esse mesmo acabamento, e considerando a grande área envolvida que dificultaria seu polimento manual de maneira uniforme, optou-se por manter a superfície

usinada. Após o processo de usinagem as medidas de rugosidade realizadas indicaram uma rugosidade média (Ra) da superfície do disco inferior a 0,8μm.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA TOPOGRAFIA

Após a modificação por 3IP da superfície das amostras das ligas TNZ e TAV, as características topográficas resultantes deste tratamento foram investigadas por meio da medição da rugosidade e análise por meio de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV); e comparadas às amostras de referência.

A Figura 23 mostra uma fotografia, obtida com máquina digital, das amostras das duas ligas, modificadas por 3IP nas diferentes condições de voltagem. Visualmente percebe-se uma diferença na coloração das amostras de ambas as ligas, saindo de uma tonalidade prateada característica de ligas de Ti (TNZ-R e TAV-R) para um tom dourado (TNZ-15 e TAV-15).

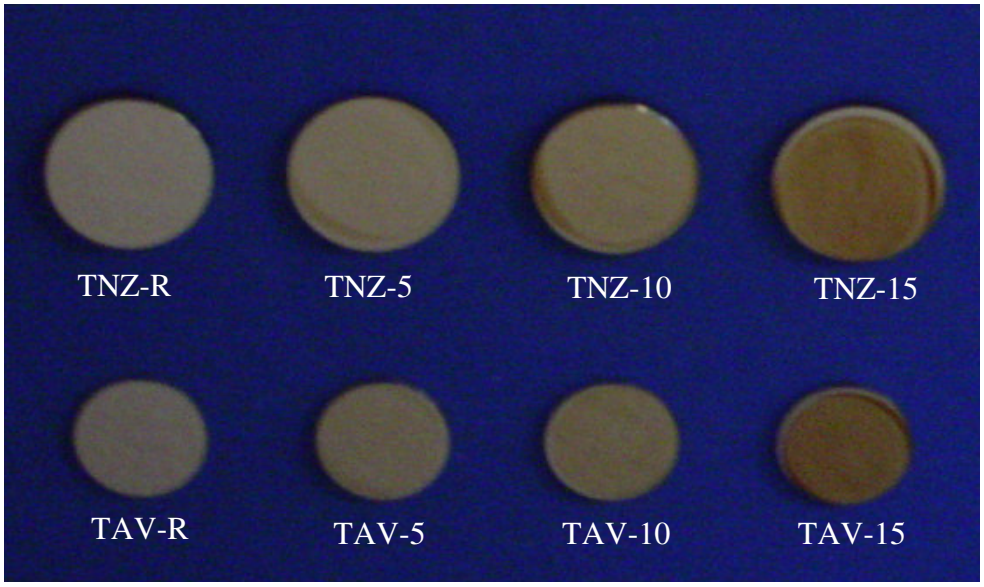


Figura 23. Fotografia das amostras tratadas por 3IP.

A mudança de coloração da superfície está relacionada à inserção de nitrogênio por implantação, que quando ligado ao titânio produz o nitreto de titânio de coloração dourada e/ou regiões ricas em nitrogênio. Pode-se dizer, ainda, que esta inserção promove mudanças na estrutura destas ligas, criando um diferente espectro de absorção/emissão da luz.

5.2.1 **Rugosidade**

Devido à remoção de material ("*sputtering*") que ocorre durante a implantação iônica a superfície das ligas TNZ e TAV apresentaram um nível de topografia modificado, o que foi detectado com as medidas de rugosidade, conforme mostra a Tabela 8. Foi verificado, para as duas ligas, que a rugosidade média (Ra) aumenta conforme o aumento do pulso de alta voltagem, confirmando a hipótese da remoção de material da superfície destes materiais.

Tabela 8 – Parâmetro de rugosidade das ligas TNZ e TAV, com e sem modificação por 3IP.

	Parâmetro de rugosidade (µm)
Amostra	**Ra**
TNZ-R	0,05-0,06
TNZ-5	0,05-0,09
TNZ-10	0,05-0,12
TNZ-15	0,05-0,13
TAV-R	0,07-0,08
TAV-5	0,07-0,13
TAV-10	0,07-0,19
TAV-15	0,07-0,34

A liga TNZ experimentou uma variação em Ra de 0,05→0,13µm com a voltagem de 0→15kV, e a liga TAV esta variação foi de 0,06→0,34µm. Esta variação, maior para a liga

TAV, pode estar associada, possivelmente, a uma remoção de material mais acentuada devido à composição desta liga por elementos mais leves, sendo mais facilmente removidos.

O aumento na faixa de variação das medidas com o aumento da amplitude do pulso, provavelmente está relacionado à remoção preferencial de material. Ainda pode-se dizer que a temperatura e o tempo, associados ao processo 3IP também afetam a rugosidade das superfícies investigadas.

Mesmo com a grande variação das medidas de rugosidade, pode-se afirmar que a rugosidade aumenta com a variação da voltagem no processo 3IP.

5.2.2 **Microscopia óptica e eletrônica de varredura**

A Figura 24 apresenta micrografias ópticas de amostras da liga TNZ e TAV, sem implantação (amostra de referência - R) e com implantação em variadas amplitudes de pulso de voltagem (5, 10 e 15kV).

Sem a modificação de superfície (R), somente após polimento, os materiais apresentam-se visualmente semelhantes e homogêneos (Figura 24a e 24b).

Após implantação iônica com 5kV obtém-se a formação de pequenas regiões com leve modificação no relevo, para as amostras da liga TNZ. Esta modificação no relevo pode estar associada à formação de algum composto intermetálico (TiN e Ti_2N, principalmente) Também observa-se o início da possibilidade de diferenciação dos grãos na estrutura das ligas, provavelmente devido ao "*sputtering*" preferencial.

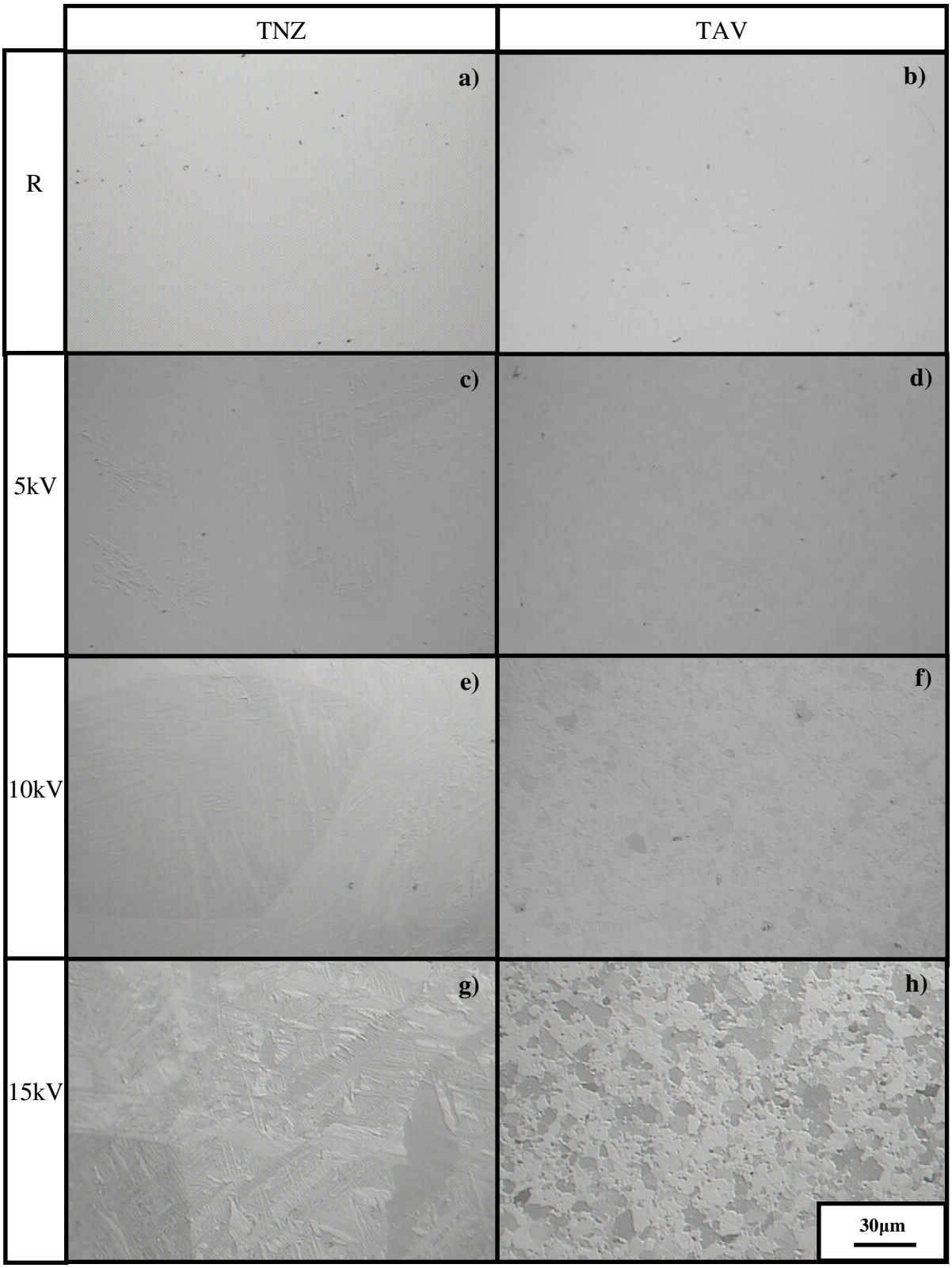


Figura 24. Microscopia óptica das amostras das ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-4V ELI: a) TNZ-R; b) TAV-R; c) TNZ-5; d) TAV-5; e) TNZ-10; f) TAV-10; g) TNZ-15; h) TAV-15.

Com o aumento da amplitude do pulso esses efeitos tornam-se mais evidentes, podendo-se observar detalhes no interior de cada grão. Para a liga TNZ observam-se mudanças substanciais no nível topográfico com a variação da amplitude do pulso. A remoção ("*sputtering*") preferencial de material associada à implantação de nitrogênio provoca um "ataque" na superfície do material, possibilitando a observação de detalhes da sua microestrutura.

De maneira semelhante, a liga TAV com implantação iônica a 5kV, apresenta também o início da possibilidade de observação dos grãos na estrutura da liga, o que se torna mais detalhado com o aumento da voltagem aplicada. Porém, no caso da liga TAV, foi observada a formação de regiões com modificação no relevo apenas para 15kV.

Foram observadas diferenças entre as micrografias ópticas resultantes de ataque químico e após implantação. Para a liga TNZ, a modificação resultou na presença de agulhas na superfície, porém não com a mesma morfologia para a liga após ataque químico (Figura 19b), e para a liga TAV não foi observada a fase beta, como presente na micrografia após ataque químico (Figura 21a).

A Figura 25 apresenta imagens obtidas por MEV no modo elétrons retro-espalhados das ligas TNZ e TAV com e sem implantação. Devido às características deste tipo de análise, consegue-se um contraste em função da composição das amostras que se torna mais intenso com o incremento da voltagem, fornecendo mais detalhes das superfícies observadas.

As amostras somente polidas, observadas ao MEV, das duas ligas apresentam contrastes entre as fases alfa e beta. Isto se deve a presença de diferentes quantidades de cada elemento em cada fase (conforme dito anteriormente). Maiores detalhes são observados para a liga TAV-R, devido ao recozimento.

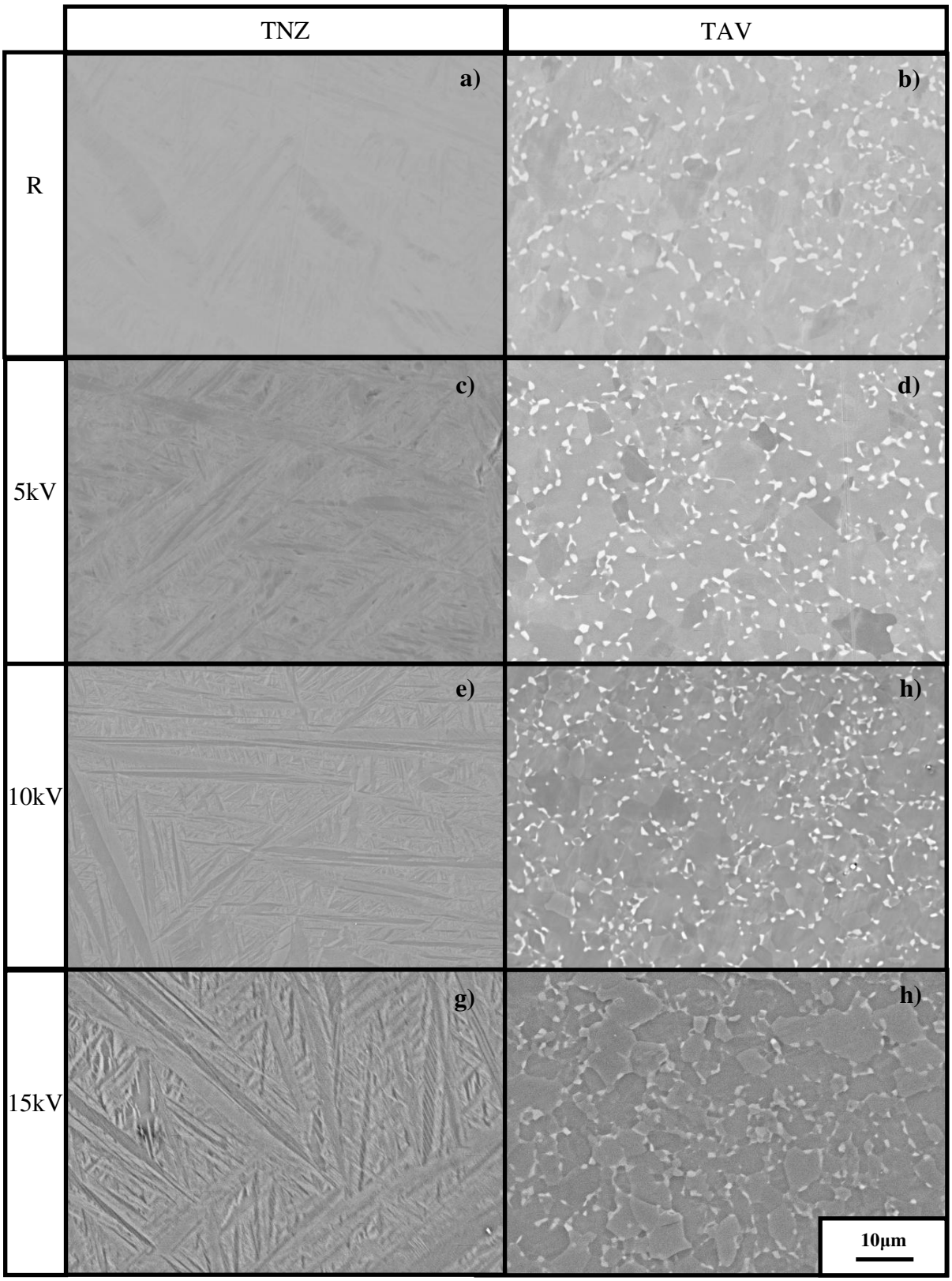


Figura 25. Microscopia eletrônica de varredura empregando elétrons retro-espalhados das amostras das ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-4V ELI: a) TNZ-R; b) TAV-R; c) TNZ-5; d) TAV-5; e) TNZ-10; f) TAV-10; g) TNZ-15; h) TAV-15.

Como observado com a microscopia óptica, os detalhes da superfície tornam-se mais evidentes com o aumento da voltagem no processo 3IP. Verifica-se também semelhanças entre as condições após ataque químico e após implantação, para as duas ligas quando observadas ao MEV. Foram realizadas micro-análises por EDS em pontos aleatórios da microestrutura para todas as condições apresentadas anteriormente e os resultados confirmam as composições nominais das ligas. A região clara da liga TNZ apresenta-se mais rica em Nb e Zr que a região escura, indicando a presença das fases beta e alfa, respectivamente. Para a liga TAV, a região clara mostra-se rica em V (comparada com a região escura), dessa forma duas fases também estão presentes, beta e alfa respectivamente. No entanto, não foi possível obter conclusões acerca da presença de nitrogênio.

Medidas de dureza *Vickers* revelaram valores próximos para todas as condições de tratamento nas duas ligas (TNZ=225±9 HV e TAV=280±11 HV), provavelmente devido ao nível de modificação causado pelo processo 3IP, não detectado nestas medidas.

5.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Os difratogramas das amostras da liga TNZ com e sem modificação por 3IP são mostrados na Figura 26.

Ressalta-se que a formação mais provável é dos compostos Ti_2N e TiN, devido a maior quantidade do elemento Ti na liga, sendo que o Ti_2N forma-se primeiro, assim como o Nb_2N em relação ao TiN e ao NbN. Entretanto, deve-se atentar para o fato de que vários picos de difração são coincidentes entre as fases Ti-α e Ti-β, e alguns dos compostos intermetálicos possíveis (TiN, Ti_2N e Nb_2N), conforme observa-se nas tabelas do Anexo C.

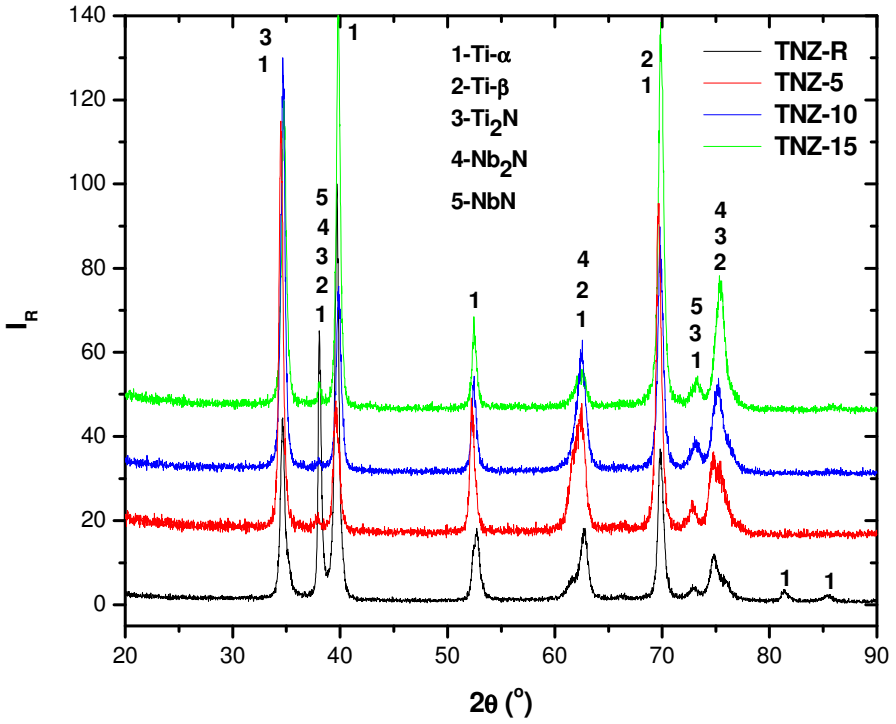


Figura 26. Difratogramas de raios X da liga TNZ com e sem tratamento por 3IP.

O difratograma relativo à amostra de referência (TNZ-R) é uma representação característica da microestrutura α' metaestável (hc), que possui a mesma estrutura cristalina que a fase Ti-α.

Relacionando a condição inicial (TNZ-R) com o aumento da voltagem aplicada no processo de 3IP para as demais, nota-se um aumento das intensidades relativas em 2θ= 35, 70, 73 e 75º e uma diminuição em 2θ= 38º. Esse fato indica uma transição de fases α'→α e α'→β, estando de acordo com a literatura (SCHNEIDER, 2001 e DAVIDSON, 1994). Com o aumento da temperatura (250, 300 e 380ºC) como conseqüência da variação da voltagem aplicada (5, 10 e 15kV) durante um tempo de 2h, ocorre envelhecimento simultaneamente a modificação por 3IP.

A indexação das fases Ti-α, Ti-β e a fase metaestável (Ti-α') é facilmente realizada nos difratogramas de todas as amostras. Os valores de 2θ encontrados para as amostras, na

maioria das vezes, são deslocados em relação ao reportado no ICDD, isto acontece por estarmos tratando de uma liga composta por três metais, sendo que um deles (zircônio) apresenta raio atômico maior.

A identificação a partir dos difratogramas de possíveis compostos intermetálicos é complexa, pois existe a sobreposição de vários ângulos de difração característicos das fases NbN, Nb_2N e Ti_2N com aqueles referentes ao Ti-α e Ti-β (tabelas do Anexo C). Por outro lado, as fases TiN e ZrN não foram observadas em nenhuma das amostras implantadas com nitrogênio.

A Figura 27 apresenta os difratogramas das amostras da liga TAV com e sem modificação por 3IP.

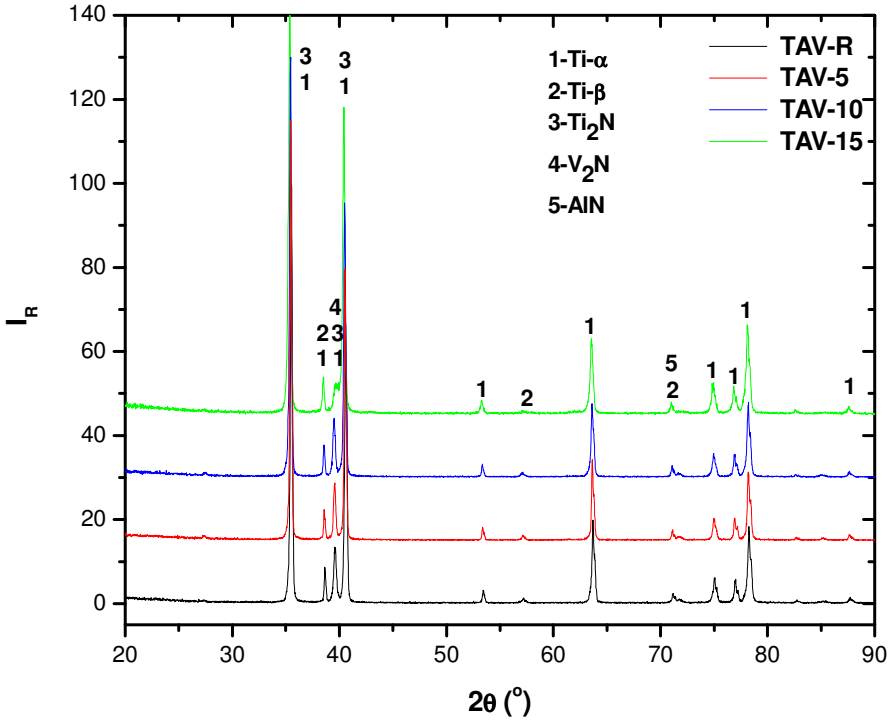


Figura 27. Difratogramas de raios X da liga TAV com e sem tratamento por 3IP.

De modo geral, os difratogramas da liga TAV não apresentam variações significativas quanto à posição e forma dos picos. Todos característicos das fases α e β indicando que o

material na condição recozida possui estrutura estável, não sofrendo influência da temperatura e tempo durante o processo 3IP. Algumas variações são percebidas para a condição a 15kV nos ângulos 2θ entre 38 e 42° e 56°. Entre 38 e 42° têm-se picos característicos do composto Ti_2N indicando a sua possível formação.

Verifica-se também que vários picos relativos aos intermetálicos V_2N e AlN são coincidentes aos do Ti α e β. O composto VN não foi observado para nenhum dos difratogramas da liga TAV.

Desta forma, para as duas ligas, apenas informações especulativas quanto à formação de compostos intermetálicos podem ser extraídas dos resultados de difração de raios X.

5.4 ÂNGULO DE CONTATO

A Tabela 9 contém os valores do ângulo de contato, medidos a 24°C, para a água deionizada e o diiodometano, obtidos com o auxílio de um goniômetro. Em relação às medidas efetuadas com água destilada pôde-se perceber, para as duas ligas estudadas, que o aumento da voltagem aplicada no processo de 3IP provoca um aumento no ângulo medido. No caso do diiodometano, para a liga TNZ não se observa uma tendência dos valores medidos em relação à voltagem. No entanto, para liga TAV houve uma queda dos valores do ângulo com o aumento da voltagem aplicada.

A representação gráfica das medidas de ângulo de contato contra a voltagem aplicada, torna melhor a observação de um comportamento peculiar dos líquidos empregados nas ligas estudas.

Tabela 9 - Medidas do ângulo de contato para as ligas TNZ e TAV a 24ºC.

Líquidos	Amostra	$\theta_{Médio}$ (°)	sd* (°)
Água, H_2O	**TNZ-R**	62	2
	TNZ-5	89,4	0,9
	TNZ-10	91	2
	TNZ-15	96	1
	TAV-R	74	4
	TAV-5	89	1
	TAV-10	93	4
	TAV-15	95	4
Diiodometano, CH_2I_2	**TNZ-R**	33	4
	TNZ-5	47	4
	TNZ-10	41	4
	TNZ-15	39	1
	TAV-R	50	3
	TAV-5	48	3
	TAV-10	48	1
	TAV-15	41	1

* - desvio padrão

A Figura 28 apresenta a variação do ângulo de contato da água deionizada em relação à voltagem aplicada no processo de 3IP, para as duas ligas estudadas.

Para a água deionizada observa-se uma tendência de aumento dos valores do ângulo com a voltagem aplicada no processo de 3IP. Além disso, as amostras de referência das ligas TNZ-R e TAV-R apresentam valores de ângulo distintos. Após a aplicação do processo de implantação iônica, os valores do ângulo de contato das ligas aumentam e tornam-se próximos para cada condição de voltagem. O comportamento semelhante da água deionizada na superfície das ligas pode estar relacionado ao fato de serem superfícies quimicamente semelhantes, pois se tratam de ligas de titânio modificadas por implantação de nitrogênio sob mesmas condições. O aumento no ângulo de contato caracteriza a obtenção de superfícies bastante hidrofóbicas, dependendo da condição do processo de 3IP utilizada.

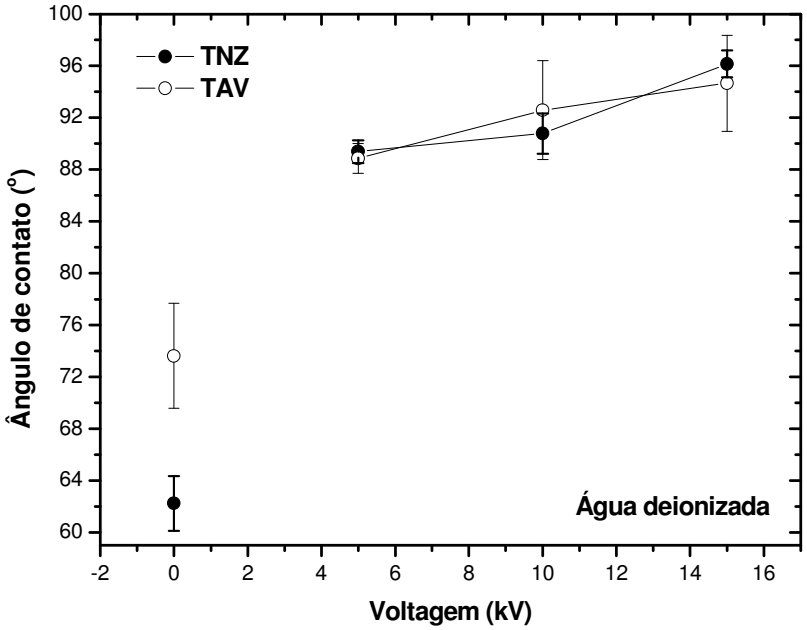


Figura 28. Variação do ângulo de contato da água deionizada para as ligas TNZ e TAV, em relação à voltagem aplicada.

A Figura 29 apresenta a variação do ângulo de contato do diiodometano em relação à voltagem aplicada no processo de 3IP, para as duas ligas estudadas.

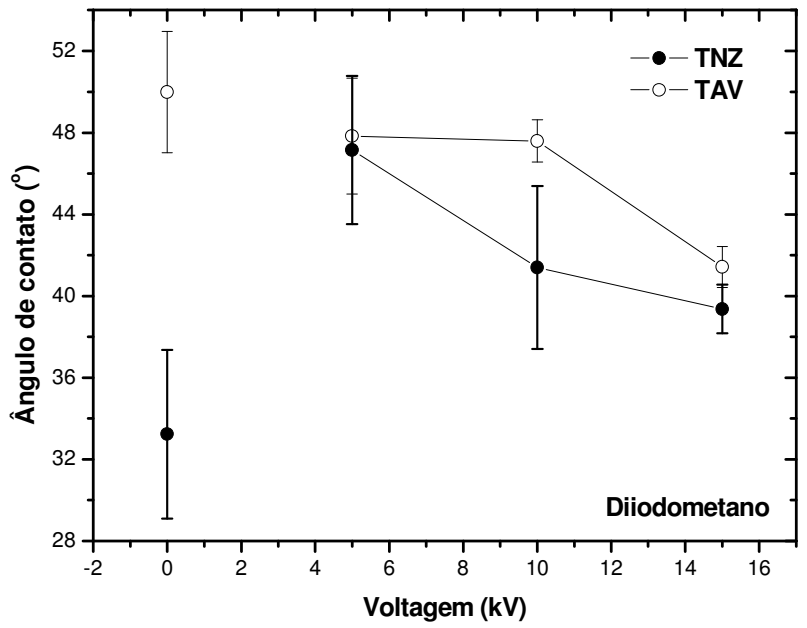


Figura 29. Variação do ângulo de contato do diiodometano para as ligas TNZ e TAV, em relação à voltagem aplicada.

De maneira semelhante à água deionizada, os valores do ângulo de contato do diiodometano para as duas ligas, considerando os níveis de erro, convergem para valores próximos, possivelmente devido à semelhança química de suas superfícies após implantação de nitrogênio.

A partir dos valores obtidos para o ângulo de contato dos líquidos (água deionizada e diiodometano), e baseando-se no método geométrico proposto por *Owens* e *Wendt*, foram calculados os valores da energia de superfície do sólido (γ_s) e suas componentes (γ_s^d e γ_s^p), conforme apresentado na Tabela 10.

Tabela 10 - Cálculo da energia de superfície e suas componentes pelo método de *Owens* e *Wendt* para as ligas TNZ e TAV.

Amostra	**Energia (mN/m)**					
	γ_s	**erro**	γ_s^d	**erro**	γ_s^p	**erro**
TNZ-R	52	3	42	2	10	1
TNZ-5	37	2	35	2	1,5	0,3
TNZ-10	39	2	38	2	0,9	0,3
TNZ-15	39,6	0,7	39,4	0,6	0,18	0,08
TAV-R	41	4	34	2	7	2
TAV-5	37	2	35	2	1,7	0,3
TAV-10	36	1	35,1	0,6	0,9	0,7
TAV-15	38,7	0,9	38,4	0,5	0,4	0,4

Os valores do erro, para cada cálculo, foram estimados pelo método da derivada total (Anexo B), partindo-se dos valores do desvio padrão das medidas do ângulo de contato. Devido à variação do ângulo de contato e do grande número de passos matemáticos (Equação 7), que favorece a propagação de erros, obtêm-se valores bastante altos para certas medidas.

A Figura 30 mostra a variação da energia de superfície e suas componentes, para a liga TNZ, com o aumento da voltagem aplicada no processo de 3IP. A partir da condição de referência ocorre uma queda nos valores destes parâmetros com o aumento da voltagem.

Comparando-se os valores da componente dispersiva (γ_s^d) para as voltagens 5, 10 e 15kV não se encontram variações significativas, levando-se em conta os erros. A mesma observação é valida para a componente polar (γ_s^p). No entanto, para os valores absolutos observa-se uma tendência de aumento para γ_s^d e uma queda para γ_s^p. Considerando que γ_s^p apresenta valores pequenos comparados a γ_s^d, a energia de superfície (γ_s) apresenta um comportamento semelhante à γ_s^d.

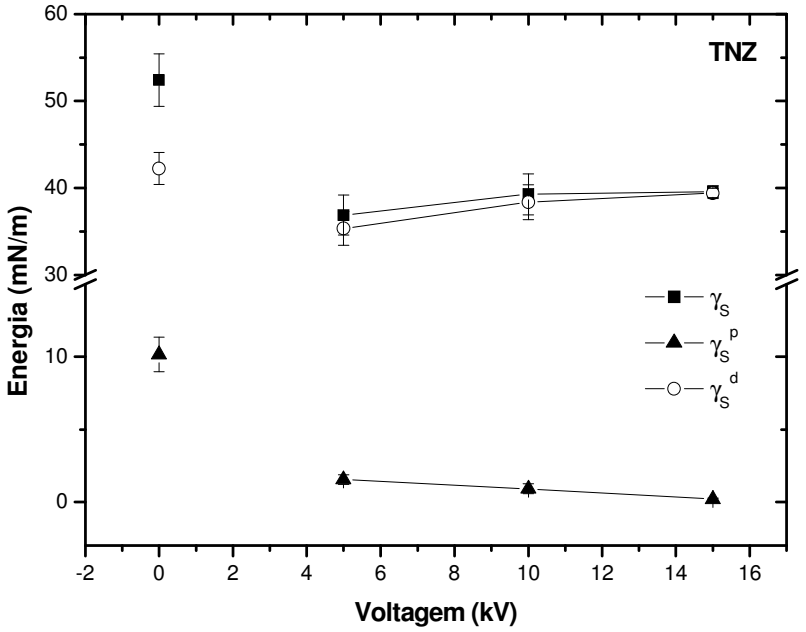


Figura 30. Variação da energia de superfície e suas componentes para a liga TNZ, em relação à voltagem aplicada.

O decréscimo na componente polar pode estar relacionado à remoção de material ("*sputtering*") durante o processo de 3IP, levando a retirada de grupos polares presentes na superfície da amostra.

A variação da energia de superfície e suas componentes, para a liga TAV, com o aumento da voltagem aplicada são dadas na Figura 31. Observa-se que os valores da energia de superfície (γ_s) e de suas componentes dispersiva (γ_s^d) e polar (γ_s^p) apresentam comportamento semelhante ao da liga TNZ.

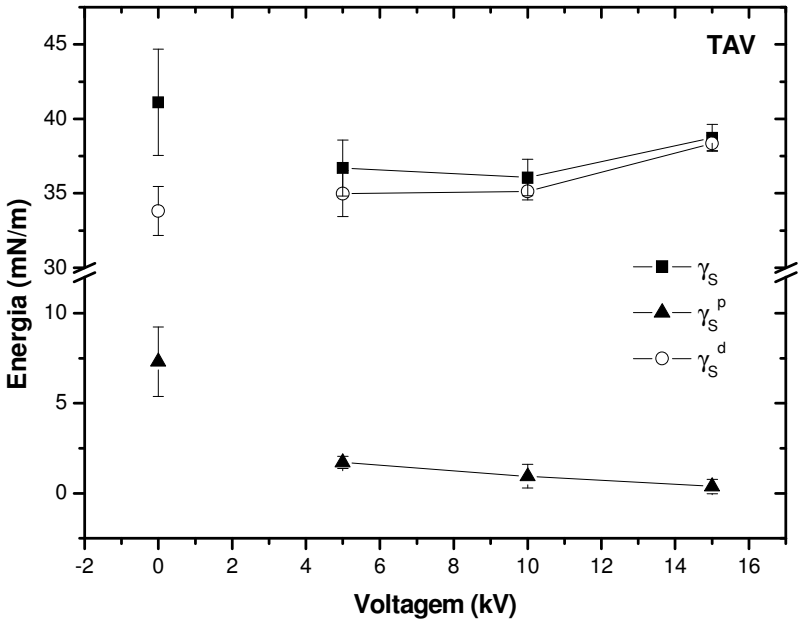


Figura 31. Variação da energia de superfície e suas componentes para a liga TAV, em relação à voltagem aplicada.

Nos valores obtidos para a energia de superfície das ligas TNZ e TAV existe uma parcela que corresponde à energia térmica envolvida no processo de 3IP (tempo/temperatura) e outra devido à modificação causada pela implantação de íons do plasma de nitrogênio. Esta energia térmica causa um envelhecimento promovendo um aumento de resistência e um alívio de tensões diminuindo a energia interna do material, e afetando também sua energia de superfície.

Verificou-se que as ligas com tratamento 3IP apresentam baixo valor da componente polar. De acordo com *Ponsonnet et al.*, (2003) o parâmetro determinante na proliferação de fibroblastos, é uma baixa componente polar (γ_s^p) da energia de superfície. Esse fato sugere um ganho em termos de biocompatibilidade, mostrando que a implantação de nitrogênio traz, nesse sentido, uma melhora nas propriedades de superfície destas ligas.

5.5 CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA

Para a caracterização tribológica seguiu-se a metodologia apresentada na norma ASTM G-99, que trata de ensaios de desgaste com o emprego de corpos de prova esféricos ou cilíndricos contra discos. Para a obtenção do volume removido foi utilizada uma balança analítica, no caso dos testes do tipo POD e para os testes do tipo BOD foi medida a largura da trilha de desgaste empregando-se um microscópio óptico, cujos valores serão apresentados a seguir.

5.5.1 **Ensaio de desgaste do tipo pino-disco (*pin-on-disc*)**

Durante os ensaios de POD, a umidade relativa e temperatura foram monitoradas e o coeficiente de atrito do par ensaiado medido indiretamente. Esses parâmetros são apresentados na Tabela 11.

Para todos os ensaios verificou-se que a temperatura permaneceu entre 23 e 30°C e a umidade entre 48 e 80%. A faixa de variação do coeficiente de atrito (diferença entre o maior e o menor valor), para a maioria dos ensaios foi próxima a 0,16. A amostra TAV-R apresenta menor coeficiente médio de atrito do que a TNZ-R, provavelmente devido a sua condição microestrutural mais estável (recozida).

Para a liga TNZ o menor coeficiente médio de atrito encontrado foi para a voltagem de 5kV (0,121). Enquanto que para a liga TAV o coeficiente médio de atrito aumenta com a variação da voltagem, sendo o seu menor valor para 15kV (0,185, maior que o da referência).

Tabela 11 - Parâmetros monitorados durante os ensaios de desgaste do tipo POD.

Amostra	Parâmetros			
	$\mu_{médio}$	$\mu_{mín-máx}$	Umidade (%)	Temperatura (°C)
TNZ-R	0,209	0,141-0,298	57,4-75,2	26,7-30,4
TNZ-5	0,121	0,0693-0,185	48,2-55,9	23,7-26,7
TNZ-10	0,239	0,149-0,334	55,4-74,6	25,5-29,0
TNZ-15	0,205	0,100-0,321	59,5-77,9	26,0-30,7
TAV-R	0,166	0,0737-0,221	62,1-74,1	25,6-29,5
TAV-5	0,251	0,129-0,300	46,3-61,0	26,4-30,2
TAV-10	0,194	0,0726-0,256	52,5-71,0	26,7-29,8
TAV-15	0,185	0,141-0,277	62,6-80,4	24,5-29,5

Conforme descrito no procedimento foi utilizado um disco de referência para avaliar a influência da umidade e da temperatura nos resultados. Portanto, inicialmente foi feita uma comparação entre os resultados do coeficiente de desgaste, em termos da perda de massa total do disco de PEUAPM depois de percorridos 120km, por meio da equação de *Archard* adaptada (Equação 8) para os valores obtidos com e sem o disco de referência.

A Tabela 12 apresenta os resultados da perda de massa, com e sem disco de referência (Mp-cd e Mp-sd, respectivamente) do PEUAPM. Os discos, de referência e de teste, foram pesados no início e logo após cada intervalo de distância. De modo que, quando se verificava alguma variação na massa do disco de referência (a maior ou a menor) esta era compensada à medida da perda de massa do disco ensaiado.

A incerteza relativa às pesagens com a balança analítica foi considerada como sendo o erro deste equipamento (0,1mg).

As variações observadas entre as quantidades Mp-cd e Mp-sd são pequenas, considerando-se o erro, exceto para as condições TNZ-10 e TAV-10.

Tabela 12 - Massas totais perdidas nos ensaios de POD com e sem disco de referência.

Amostra	Mp-cd (mg)	Mp-sd (mg)
TNZ-R	0,9	0,7
TNZ-5	2,9	3,0
TNZ-10	1,1	0,6
TNZ-15	4,9	5,0
TAV-R	1,3	1,2
TAV-5	1,8	1,6
TAV-10	21,0	22,1
TAV-15	1,3	1,1

A Tabela 13 expõe os valores de volume perdido, com e sem a consideração do disco de referência (Vp-cd e Vp-sd, respectivamente) do PEUAPM, e os respectivos coeficientes de desgaste (Kd-cd e Kd-sd) calculados a partir da perda total.

O erro atribuído ao volume perdido (Vp) e ao valor obtido para o coeficiente de desgaste (Kd), propagados durante as operações, foram calculados somente em função do erro da balança, resultando no mesmo valor para todos os ensaios.

Considerando a densidade do PEUAPM (0,93g/cm^3) foi calculado o volume perdido para cada ensaio e então estimado o coeficiente de desgaste para cada uma das amostras.

Comparando-se os resultados dos coeficientes de desgaste, baseados na perda total com e sem o disco de referência (Tabela 13), foi verificada uma variação significativa para 2 dos 8 ensaios (TNZ-10 e TAV-10). Como cada ensaio teve duração de aproximadamente 2 semanas, em alguma etapa de pesagem a umidade e temperatura do ambiente resultaram em variações consideráveis nestes ensaios. Por este motivo os cálculos posteriores dos coeficientes de desgaste foram obtidos com o uso do disco de referência.

Tabela 13 - Volume perdido e coeficiente de desgaste dos ensaios POD com e sem disco de referência.

Amostra	Vp-cd (mm^3)	Vp-sd (mm^3)	Erro (mm^3)	Kd-cd.10^{-6} (mm^3/N.m)	Kd-sd.10^{-6} (mm^3/N.m)	Erro.10^{-6} (mm^3/N.m)
TNZ-R	1,0	0,8	0,1	1,6	1,3	0,2
TNZ-5	3,1	3,2	0,1	5,2	5,4	0,2
TNZ-10	1,2	0,6	0,1	2,0	1,0	0,2
TNZ-15	5,2	5,4	0,1	8,7	9,0	0,2
TAV-R	1,4	1,3	0,1	2,4	2,1	0,2
TAV-5	2,0	1,8	0,1	3,3	2,9	0,2
TAV-10	22,6	23,8	0,1	37,6	39,6	0,2
TAV-15	1,4	1,2	0,1	2,4	2,0	0,2

Outra forma de se obter os fatores de desgaste (Kd) é por meio da regressão linear aplicada ao gráfico de perda volumétrica acumulada versus a distância percorrida. Para o cálculo dos coeficientes de desgaste por meio gráfico foram utilizadas as perdas de massa com a consideração do disco de referência.

A Figura 32 apresenta os diagramas de barras de perda acumulada de massa para a liga TNZ modificada por 3IP contra discos de PEUAPM e o coeficiente de atrito médio em cada etapa ao longo dos ensaios para avaliar a sua variação.

De maneira geral observa-se uma perda de massa progressiva para o disco de PEUAPM e para os pinos, exceto para a condição a 5kV que apresentou ganho de massa para o pino.

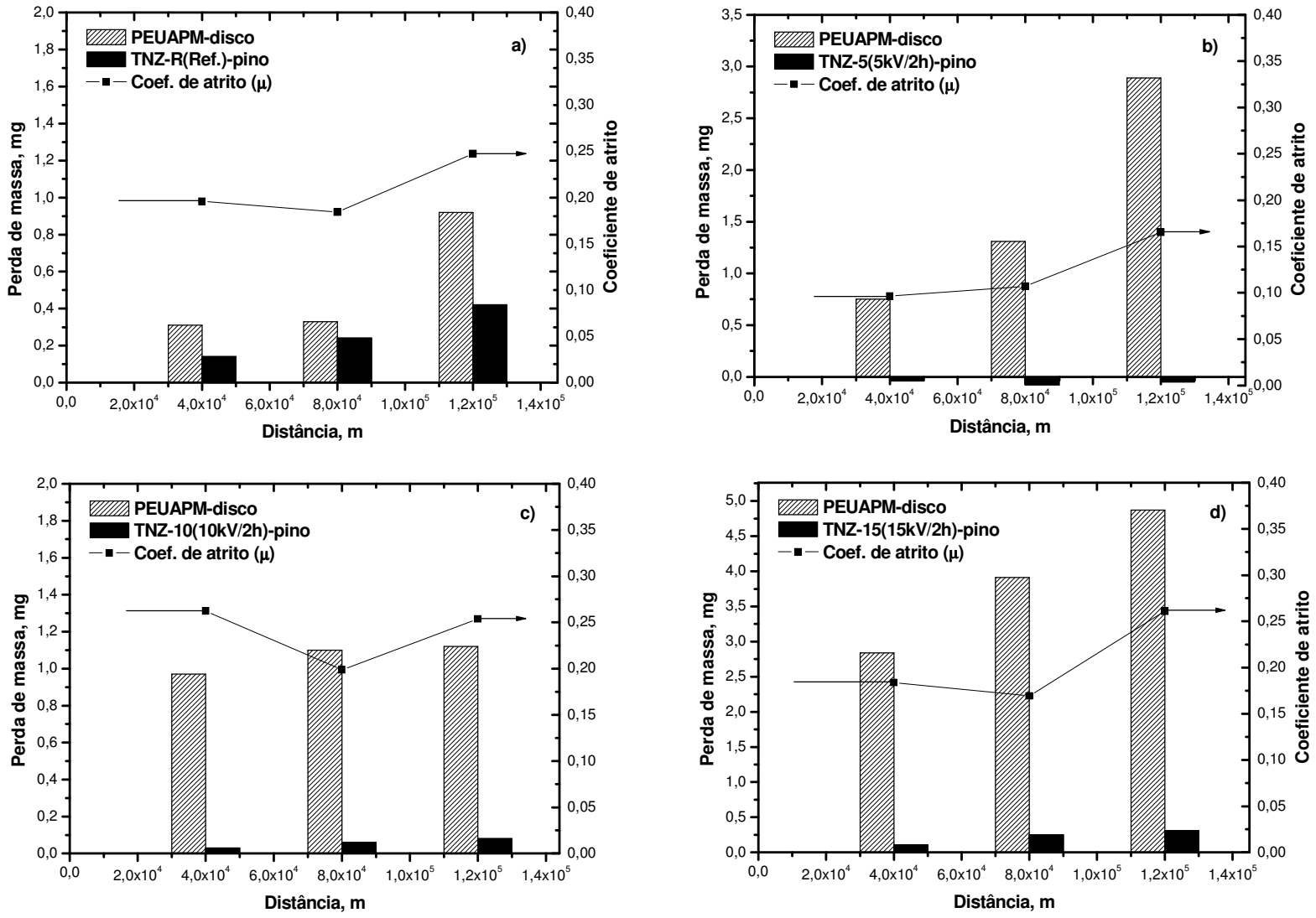


Figura 32. Diagrama de barras com a perda acumulada de massa do ensaio de POD e evolução do coeficiente de atrito para o par TNZ/PEUAPM: a) Referência (R); b) 5kV; c) 10kV; d) 15kV.

A amostra de referência (TNZ-R) apresentou a menor perda de massa do disco e a maior do pino. Desta maneira observa-se que o tratamento por 3IP pode melhorar o comportamento de desgaste da liga, mas não necessariamente contribui para a melhoria na perda de massa do PEUAPM.

Avaliando-se as variações do coeficiente de atrito médio em cada etapa com a perda de massa respectiva, verifica-se que não existe uma correlação entre esses parâmetros. Quando se observa a última etapa dos ensaios nota-se que: para 5kV o coeficiente de atrito é de 0,15, porém associado a maior perda de massa; para 10kV o coeficiente de atrito é maior (0,25) e a perda de massa é menor.

A Figura 33 apresenta os diagramas de barras de perda acumulada de massa para a liga TAV modificada por 3IP contra discos de PEUAPM, e o perfil do coeficiente de atrito médio em cada etapa, para cada ensaio.

Igualmente aos resultados dos ensaios da liga TNZ, os resultados da liga TAV mostram que os discos de PEUAPM exibem uma perda progressiva com a distância, entretanto os pinos apresentam comportamento diferenciado a cada condição. Em relação ao desgaste da liga TAV foi observado um aumento na perda de massa para as condições a 5 e 10kV e uma diminuição a 15kV. Comportamento que aparentemente não revela nenhuma relação com o incremento de voltagem empregado no processo 3IP.

O valor do coeficiente de atrito médio em cada etapa, em todas as condições para a liga TAV, apresenta um aumento após os primeiros 40km seguido de uma tendência a estabilização a partir de 80km.

Verificou-se também que os pares metal-polímero, seja da liga TNZ ou TAV, apresentaram períodos iniciais de acomodação das superfícies ("*runinng in*") bastante distintos.

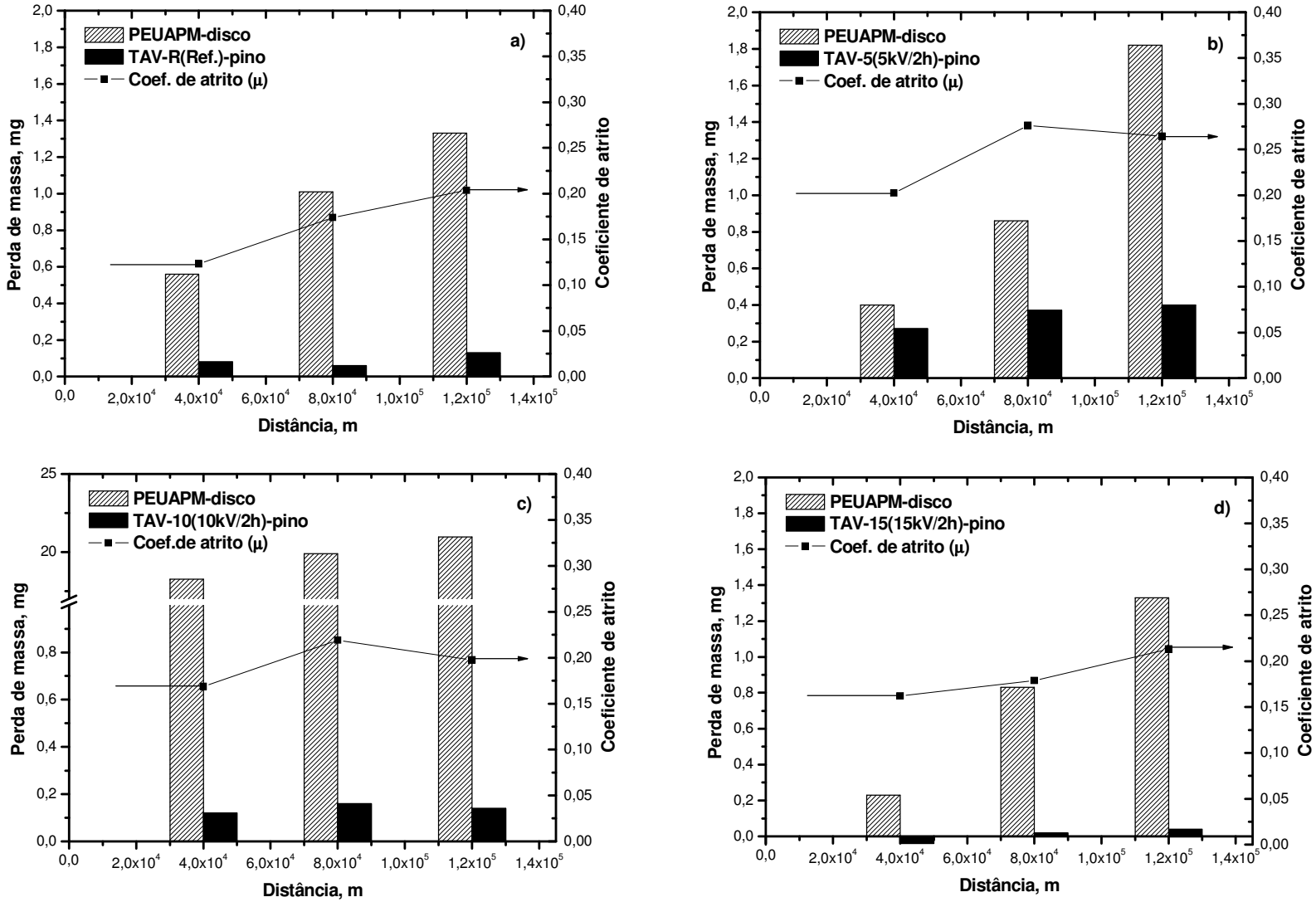


Figura 33. Diagrama de barras com a perda acumulada de massa do ensaio de POD e evolução do coeficiente de atrito para o par TAV/PEUAPM: a) Referência (R); b) 5kV; c) 10kV; d) 15kV.

Comparando-se as duas ligas (TNZ e TAV) sem modificação, em termos da perda de massa e do coeficiente de atrito médio em cada etapa (0-40-80-120km), estima-se que o PEUAPM quando em contato com a liga TNZ apresentou melhor desempenho que com a liga TAV. Podendo-se dizer que a liga TNZ pode ser empregada em aplicações biomédicas.

De acordo com CORCHIA *et al.* (1994) o uso da implantação de nitrogênio quando o substrato está a 500°C resulta em um maior desgaste do PEUAPM do que quando a temperatura é menor (250°C). As mudanças observadas no comportamento tribológico das ligas TNZ e TAV implantadas podem estar relacionadas á temperatura durante o processo 3IP (250-300-380°C para as voltagens de 5-10-15kV respectivamente).

Segundo MISRHA; DAVIDSON (1992) e STREICHER *et al.* (1991) a resistência ao desgaste das ligas Ti-6Al-4V e T-6Al-7Nb é pouco melhorada após a implantação de nitrogênio. Portanto, com base neste comentário verifica-se que os resultados obtidos para as ligas TNZ e TVA estão de acordo com a literatura.

Foi observado para as duas ligas uma baixa variação do coeficiente de atrito médio em cada etapa, fato (um entre vários) que indica que o sistema está em regime estacionário de desgaste.

Para obtenção dos coeficientes de desgaste, a perda acumulada de massa do disco de PEUAPM foi modelada pela equação de *Archard* (Equação 3), considerando-se os primeiros 40km como período de acomodação das superfícies ("*runinng in*") a partir do qual o sistema encontra-se em regime estacionário de desgaste (conforme definido na Figura 12).

Partindo-se das perdas acumuladas de massas do PEUAPM nos ensaios POD (Figuras 32 e 33) obtém-se o volume perdido com a densidade do polímero. A Figura 34 apresenta esses valores calculados para as ligas TNZ e TAV sob várias condições de implantação iônica contra a distância percorrida, com intuito de se obter os coeficientes de desgaste pelo gráfico.

Após regressão linear o comportamento tribológico das ligas pode ser discutido em

termos da taxa de desgaste (inclinação da curva). Comparativamente o aumento da voltagem no processo 3IP não causa melhoras significativas no comportamento tribológico das ligas TNZ e TAV. Para a liga TNZ a menor taxa de desgaste ocorre para 10kV, enquanto que para a liga TAV a condição de referência é a que apresenta a menor taxa.

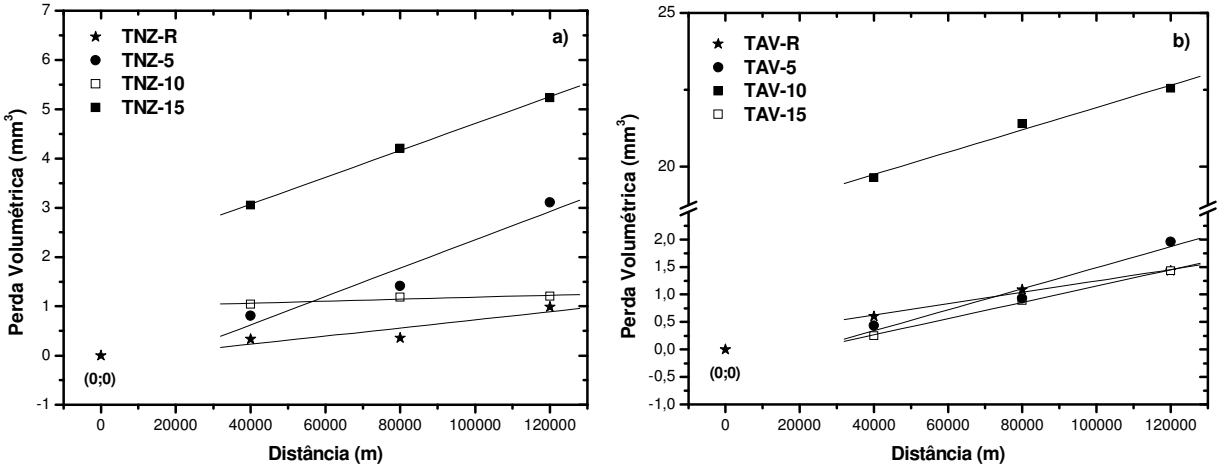


Figura 34. Perda volumétrica acumulada do disco de PEUAPM versus distância percorrida para as ligas: a) TNZ e b) TAV.

Os valores do coeficiente dimensional de desgaste (Kd) foram obtidos a partir da comparação das Equações 3 e 9 ($Kd.W=A$) em que A é a taxa de desgaste. Verifica-se que as taxas de desgaste divididas pela carga (5N-constante), fornecem os coeficientes de desgaste, apresentados na Tabela 14.

Portanto, a perda progressiva durante os ensaios pode ser representada por uma reta característica de cada condição de implantação, conforme os valores coeficiente de correlação (R) próximos à unidade.

Para as discussões e comparações com dados da literatura foram utilizados os coeficientes calculados pelo método gráfico, pois este desconsidera o período de acomodação em que a taxa é bastante variável, além de fornecer valores de coeficientes referentes a um conjunto de dados relativos ao comportamento de cada ensaio.

O erro destas medidas foi considerado como sendo os mesmos calculados pelo método da perda total, uma vez que se utilizou a mesma equação.

Tabela 14 - Cálculo dos coeficientes de desgaste do PEUAPM por meio gráfico para as ligas TNZ e TAV.

Amostra	Kd.10^{-6} (mm^3/N.m)	Erro.10^{-6} (mm^3/N.m)	R
TNZ-R	1,6	0,2	0,8801
TNZ-5	5,8	0,2	0,9642
TNZ-10	0,5	0,2	0,9209
TNZ-15	5,5	0,2	0,9995
TAV-R	2,1	0,2	0,9953
TAV-5	3,8	0,2	0,9800
TAV-10	7,3	0,2	0,9929
TAV-15	3,0	0,2	0,9986

Comparando-se os resultados obtidos observa-se que dentre as condições sem modificação, a liga TNZ apresenta menor coeficiente de desgaste que a TAV, portanto pode ser empregada em aplicações biomédicas. Para as condições implantadas da liga TNZ o menor coeficiente foi obtido com a aplicação de 10kV de pulso, no processo 3IP, e para a liga TAV a condição de referência obteve o menor coeficiente.

Nenhum valor de coeficiente de desgaste foi encontrado na literatura para a liga TNZ em deslizamento contra o PEUAPM, mas para a liga TAV alguns estudos sob diferentes condições e configurações são disponíveis.

LAKSHMI; ARIVUOLI (2004) obtiveram, para o par Ti-5Al-2Nb-1Ta/PEUAPM utilizando uma carga de 5N e velocidade de 0,5m/s, um coeficiente de desgaste de $10,11 \times 10^{-6}$ $mm^3N^{-1}m^{-1}$ e utilizando a solução *Hanks* como lubrificante.

JIANG *et al.* (2004) encontraram, para o par Ti-6Al-4V/PEUAPM em ensaios de deslizamento sem lubrificação um coeficiente de atrito de 0,181 e coeficiente de desgaste de $1,75.\ 10^{-6}$ $mm^3N^{-1}m^{-1}$.

Partindo destes estudos pode-se dizer que os resultados dos coeficientes de desgaste obtidos para as ligas TNZ e TAV sem modificação, encontram-se de acordo com a literatura consultada.

Segundo SCHIMIDT; SCHMINKE; RÜCK (1997) a implantação iônica leva a redução do desgaste de ligas de Ti durante deslizamento contra polímeros desde que empregados os parâmetros adequados no processo de modificação. Assim, existe a necessidade de estudos mais aprofundados em relação aos parâmetros do processo 3IP e do próprio ensaio de desgaste.

A Tabela 15 apresenta os valores da perda de massa durante os ensaios do tipo POD, para o pino das ligas estudadas.

Tabela 15 - Variação total de massa dos pinos das ligas TNZ e TAV após testes de POD.

Condição	**Mp (mg)**	**Condição**	**Mp (mg)**
TNZ-R	0,4	**TAV-R**	0,1
TNZ-5	-0,1	**TAV-5**	0,4
TNZ-10	0,1	**TAV-10**	0,2
TNZ-15	0,3	**TAV-15**	0,0

O coeficiente de desgaste não foi estimado para os pinos das ligas TNZ e TAV, pois a variação da massa desses corpos de prova durante o ensaio foi sempre muito pequena e não apresentando, na maioria das vezes, uma perda progressiva. Isto ocorre devido a grande diferença de dureza entre o par metal/polímero estudado, havendo uma transferência constante de PEUAPM para a liga de Ti seja TNZ ou TAV.

Para a liga TNZ, após a modificação por 3IP, pode-se dizer que a perda de massa diminui com o aumento da voltagem, mas sem uma relação direta. Para as condições a 5 e 10kV (TNZ-5 e TNZ-10) considera-se que não ocorreu perda, pois os valores obtidos encontram-se na escala do erro. O valor encontrado para 15kV não apresenta variação em

relação à condição de referência (TNZ-R) e é maior em relação a 5 e 10kV, isso pode indicar que acima de 10kV não se produz efeitos benéficos para esta liga.

Para a liga TAV verificou-se um aumento nos valores de perda de massa dos pinos para as condições 5 e 10kV, comparados à condição de referência (TAV-R). Em 15kV não se observa uma perda de massa indicando que essa seria a voltagem mais apropriada para o tratamento 3IP, em relação à perda de massa da liga.

Com os resultados obtidos dos ensaios POD fica evidente que o processo de 3IP age de maneira diferente na superfície das ligas TNZ e TAV. Visto que possuem propriedades diferentes (composição química e microestruturas) o comportamento destes materiais torna-se peculiar para cada liga e em cada condição de implantação.

Como no comportamento tribológico analisa-se os pares (liga de Ti/PEUAPM) deve ser considerado um conjunto, torna-se complicado analisar os coeficientes de desgaste do PEUAPM (Tabela 14) e a perda de massa das ligas (Tabela 15), visando ressaltar o melhor par com a melhor condição de implantação.

A Figura 35 apresenta as micrografias ópticas das trilhas de desgaste provenientes das ligas TNZ e TAV após ensaios de POD. Para esses testes a largura da trilha não é um parâmetro para a análise do comportamento tribológico do par, pois a geometria do pino não é favorável à vinculação da largura com o desgaste. Além do que as trilhas obtidas nem sempre apresentam fronteiras bem definidas.

Em geral as trilhas resultantes dos ensaios POD, para as duas ligas, exibem a presença de detritos potencialmente removidas do disco de PEUAPM e do pino, ao longo do ensaio. Este comportamento caracteriza a presença de desgaste do tipo adesivo entre as superfícies, devido ao rompimento das junções adesivas. Estes detritos aparecem em tamanhos variados em cada condição de voltagem aplicada na liga.

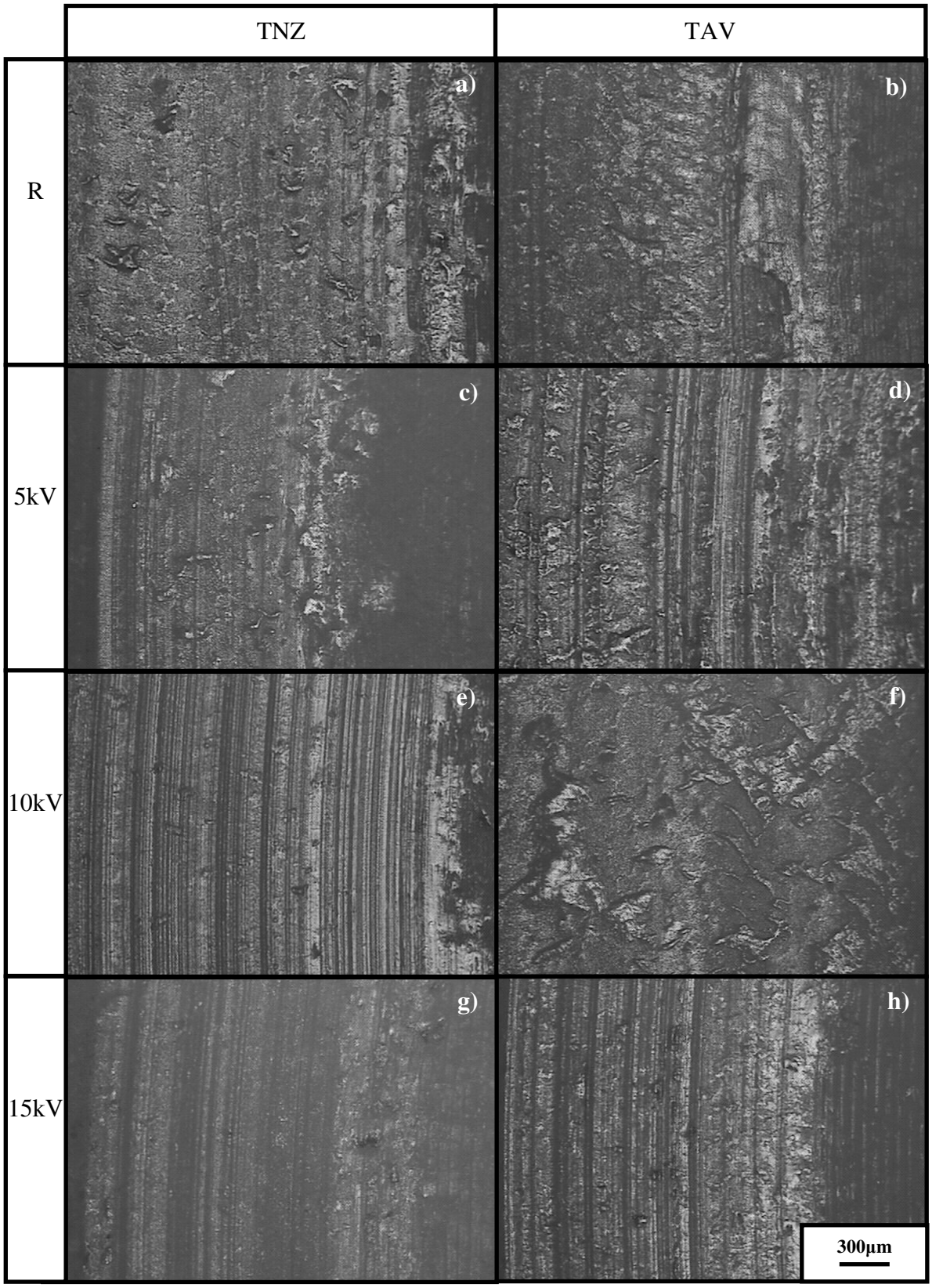


Figura 35. Micrografia óptica das trilhas de desgaste no PEUAPM após ensaio de POD com pino das ligas TNZ e TAV: a) TNZ-R; b) TAV-R; c) TNZ-5; d) TAV-5; e) TNZ-10; f) TAV-10; g) TNZ-15; h) TAV-15.

Observa-se também a presença de sulcos nos discos de PEUAPM em algumas condições de ensaio, exceto para as condições de referência (TNZ-R e TAV-R).

Esta presença de sulcos pode caracterizar a existência de desgaste do tipo abrasivo entre o par (PEUAPM/Liga de Ti), indicando que o sistema ainda se encontra no período de acomodação das superfícies. O fato de o pino apresentar ganho de massa (observado para as condições TNZ-5 e TAV-15), também leva ao indício de que o sistema ainda não entrou no regime estacionário. Essas constatações contradizem a observação em relação ao coeficiente de atrito médio em cada etapa. Desta maneira estudos específicos devem ser realizados buscando informações sobre estes aspectos.

São vários os fatores que influenciam este ensaio, o que dificulta a formulação de conclusões em relação às amostras implantadas com nitrogênio. Devido ao comportamento específico de cada condição avaliada e a existência de poucos resultados na literatura não foi possível estabelecer uma relação direta entre os resultados do ensaio POD e o parâmetro do processo 3IP estudado (voltagem). A Tabela 16 reúne os parâmetros de rugosidade, de energia e de desgaste para finalidade de comparação.

Tabela 16 - Parâmetros relacionados ao comportamento tribológico das ligas TNZ e TAV.

Amostra	**Ra (μm)**	**γ_S mN/m**	**$\mu_{médio}$**	**Presença de sulcos**	**Vp-cd (mm^3)**	**Kd.10^{-6} (mm^3/N.m)**
TNZ-R	0,05-0,06	52	0,209	Não	1,0	1,6
TNZ-5	0,05-0,09	37	0,121	Sim	3,1	5,8
TNZ-10	0,05-0,12	39	0,239	Sim	1,2	0,5
TNZ-15	0,05-0,13	39,6	0,205	Sim	5,2	5,5
TAV-R	0,07-0,08	41	0,166	Não	1,4	2,1
TAV-5	0,07-0,13	37	0,251	Sim	2,0	3,8
TAV-10	0,07-0,19	36	0,194	Não	22,6	7,3
TAV-15	0,07-0,34	38,7	0,185	Sim	1,4	3,0

Segundo BARRETT; STACHOWIAK; BATCHELOR (1992) a rugosidade tem um efeito complexo no desgaste de polímeros. Estudos realizados por esses pesquisadores revelaram que para o PEUAPM, e outros polímeros, existe uma rugosidade ótima, para uma dada velocidade. Desta maneira estudos mais detalhados são necessários para observação da influência deste parâmetro no comportamento tribológico destas ligas.

A energia de superfície pode ser interpretada como sendo a resistência à deformação de uma superfície ou interface (CHERRY, 1981). Portanto uma baixa energia de superfície pode caracterizar uma baixa resistência à deformação.

Por último, não se consegue vincular os valores das propriedades ou parâmetros calculados com alguma característica presente nas trilhas de desgaste.

Os parâmetros de rugosidade e de energia de superfície também não apresentaram relações diretas com o comportamento tribológico das ligas estudadas.

5.5.2 **Ensaio de desgaste do tipo esfera-disco (*ball-on-disc*)**

Neste tipo de ensaio a largura da trilha é considerada como parâmetro para avaliação tribológica, uma vez que se consegue definir suas fronteiras como conseqüência de um contato progressivo a partir de um ponto. Os parâmetros temperatura e umidade foram monitorados e os valores obtidos foram 25±1°C e 66±4%, para todos os ensaios.

A Figura 36 apresenta o perfil do coeficiente de atrito, para amostras modificadas por 3IP, da liga TNZ em deslizamento contra esferas de aço.

Verifica-se que o coeficiente de atrito do material sem implantação (TNZ-R) inicia-se em um valor alto (próximo a 0,5), o maior encontrado dentre as condições, estabilizando-se

após certa distância percorrida. Com a utilização do pulso de voltagem de 5 e 10kV, o perfil do coeficiente de atrito apresentou uma grande queda (próximo a 0,08) permanecendo praticamente estável durante todo ensaio. Para 15kV o perfil do coeficiente de atrito volta a subir para valores próximos ao do material de referência. Este fato pode estar ligado ao aumento da rugosidade superficial, devido à própria implantação e ao fenômeno "*sputtering*", aumentando significativamente a resistência ao movimento.

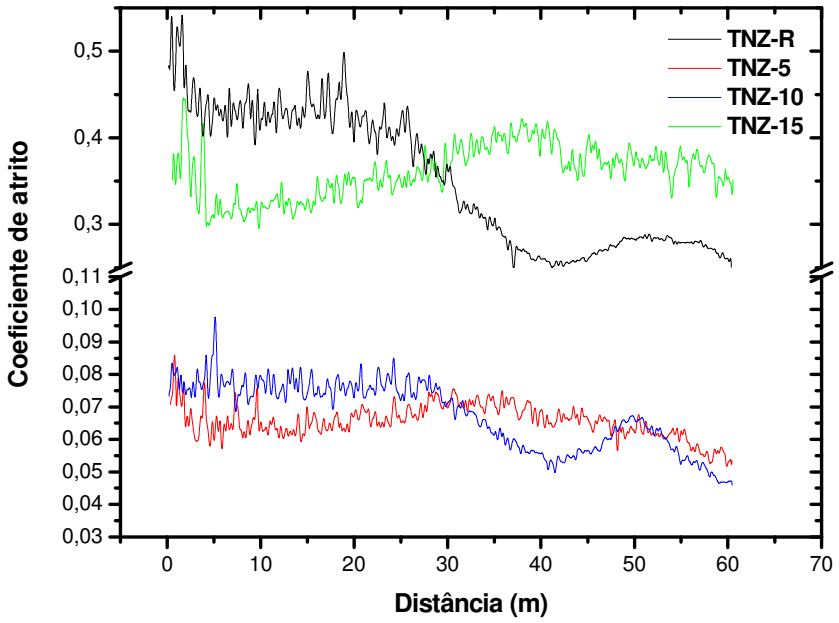


Figura 36. Perfil do coeficiente de atrito contra a distância percorrida para amostras da liga TNZ em ensaios do tipo BOD.

Para as amostras da liga TAV, o perfil do coeficiente de atrito contra esferas de aço é mostrado na Figura 37.

O perfil do coeficiente de atrito da amostra de referência (TAV-R) inicia-se com um valor alto (próximo a 0,6) estabilizando-se após certa distância percorrida, de maneira semelhante à TNZ-R. A 5 e 15kV o perfil mostrou comportamento semelhante com menores valores do coeficiente de atrito, variando entre 0,3 e 0,1. Em 10kv observou-se um perfil próximo ao da TAV-R.

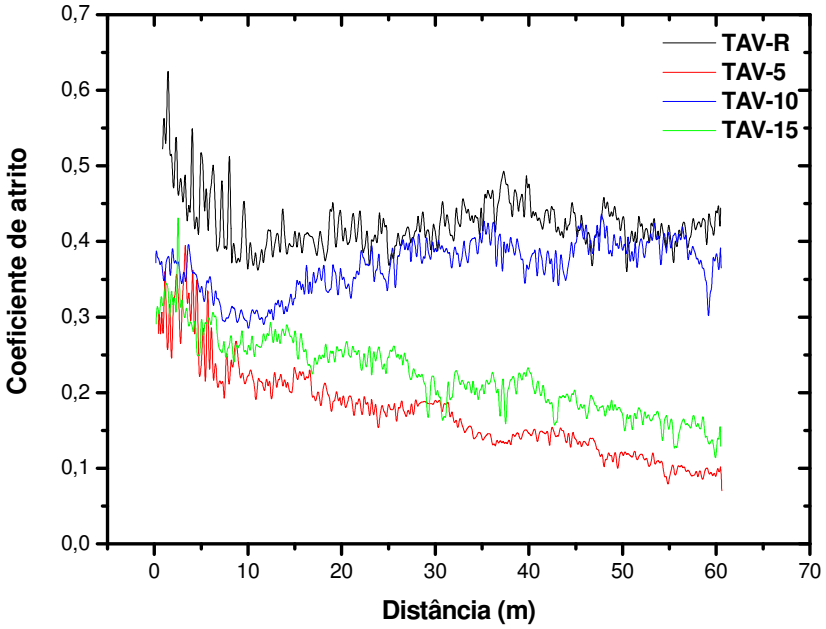


Figura 37. Perfil do coeficiente de atrito contra a distância percorrida para amostras da liga TAV em ensaios do tipo BOD.

Dos gráficos das Figuras 36 e 37 foram obtidos os valores do coeficiente médio para cada liga, apresentados na Tabela 17. Os valores do coeficiente de atrito médio não possuem uma relação direta com a variação da voltagem empregada no processo 3IP, independente da liga, da mesma maneira que para os ensaios do tipo POD. O menor valor do coeficiente de atrito médio foi obtido para a condição de 5kV, sendo menor para a liga TNZ aproximadamente 62%.

Tabela 17 - Valores do coeficiente médio de atrito para os testes BOD.

Amostra	$\mu_{Médio}$	Amostra	$\mu_{Médio}$
TNZ-R	0,352	**TAV-R**	0,423
TNZ-5	0,0656	**TAV-5**	0,174
TNZ-10	0,0675	**TAV-10**	0,368
TNZ-15	0,360	**TAV-15**	0,223

Como trata-se de pares diferentes, não foi possível comparar os coeficientes dos testes de POD com os de BOD.

Para o cálculo do coeficiente de desgaste (Kd) foram realizadas medidas da largura das trilhas resultantes com o auxílio de um microscópio óptico. A Figura 38 mostra micrografias ópticas das trilhas de desgaste após os ensaios de BOD para as amostras da liga TNZ e TAV com e sem modificação por implantação iônica. Todas as trilhas apresentam-se bastante semelhantes, com presença de sulcos no sentido do deslizamento.

A única diferença clara entre as condições ensaiadas foi em relação à largura da trilha, parâmetro que foi base para o cálculo dos coeficientes de desgaste.

Todas as condições de ensaio apresentaram regiões escuras ao longo da trilha, indicando a presença de detritos, possivelmente de origem da própria esfera de aço e/ou da moeda da liga de Ti ensaiada.

A presença destes detritos fica mais evidente quando se observam estas amostras ao microscópio eletrônico no modo elétrons retro-espalhados.

Apesar de considerar que não existe desgaste significativo na esfera, as micrografias da Figura 38 apresentam regiões em que os sulcos das trilhas são “interrompidos” pela presença de detritos provenientes da própria moeda ou da esfera de aço. Esses detalhes foram observados por microscopia eletrônica de varredura, apresentados na Figura 39.

Estima-se que estes detritos são originados da esfera de aço, devida sua coloração escura nas micrografias por elétrons retro-espalhados. A quantidade de detrito aderida nas trilhas parece aumentar conforme a amplitude do pulso no processo 3IP. As condições iniciais (TNZ-R e TAV-R) mostram detritos pequenos e dispersos ao longo da região observada. As amostras implantadas tendem a apresentar aglomerados maiores de detritos na região observada.

Mesmo com este possível aumento não se verifica relação entre o coeficiente de atrito ou outro parâmetro com alguma característica observada nas trilhas, tal como a presença crescente de detritos.

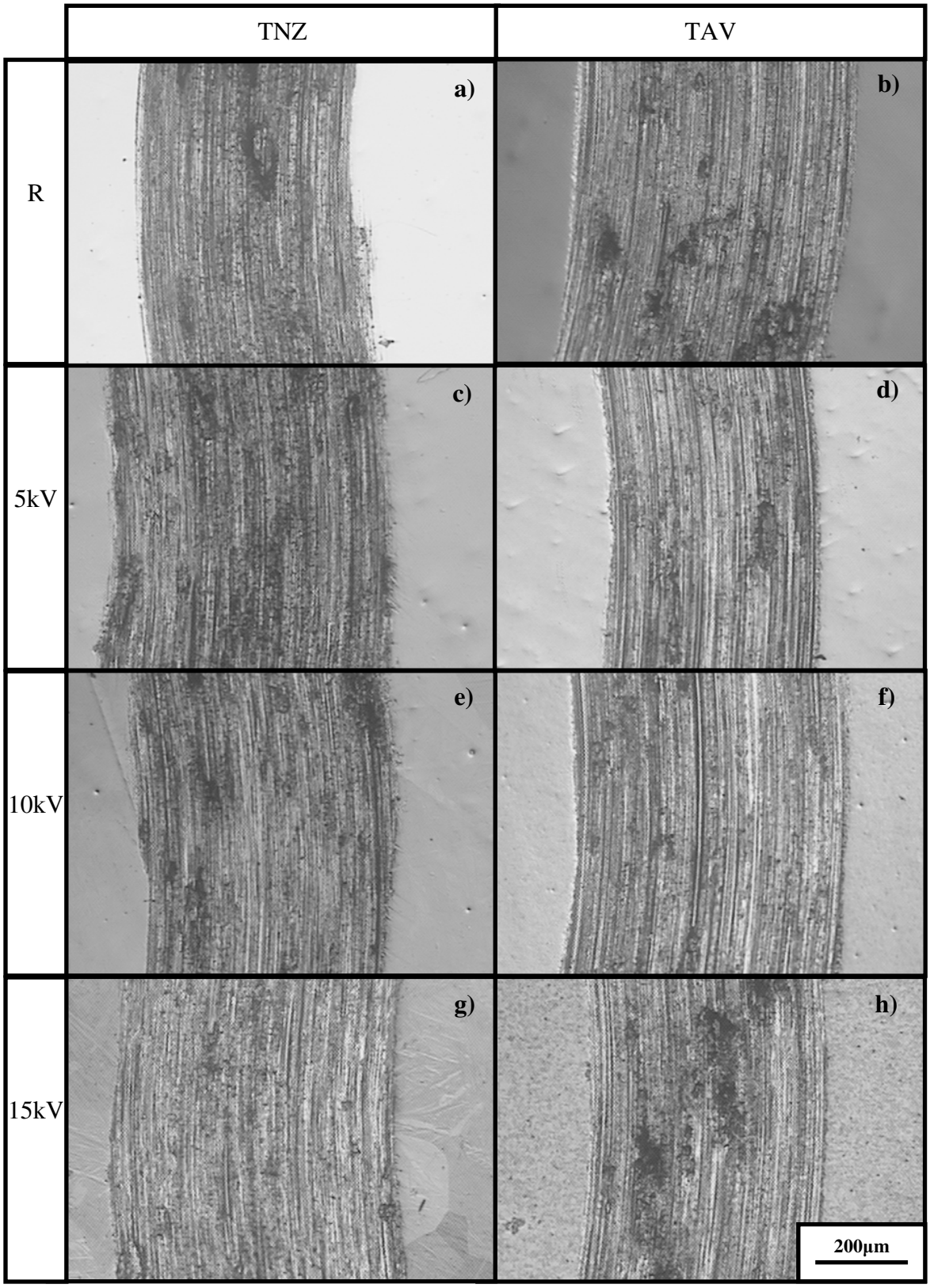


Figura 38. Micrografia óptica das trilhas de desgaste das amostras das ligas TNZ e TAV submetidas ao ensaio de BOD: a) TNZ-R; b) TAV-R; c) TNZ-5; d) TAV-5; e) TNZ-10; f) TAV-10; g) TNZ-15; h) TAV-15.

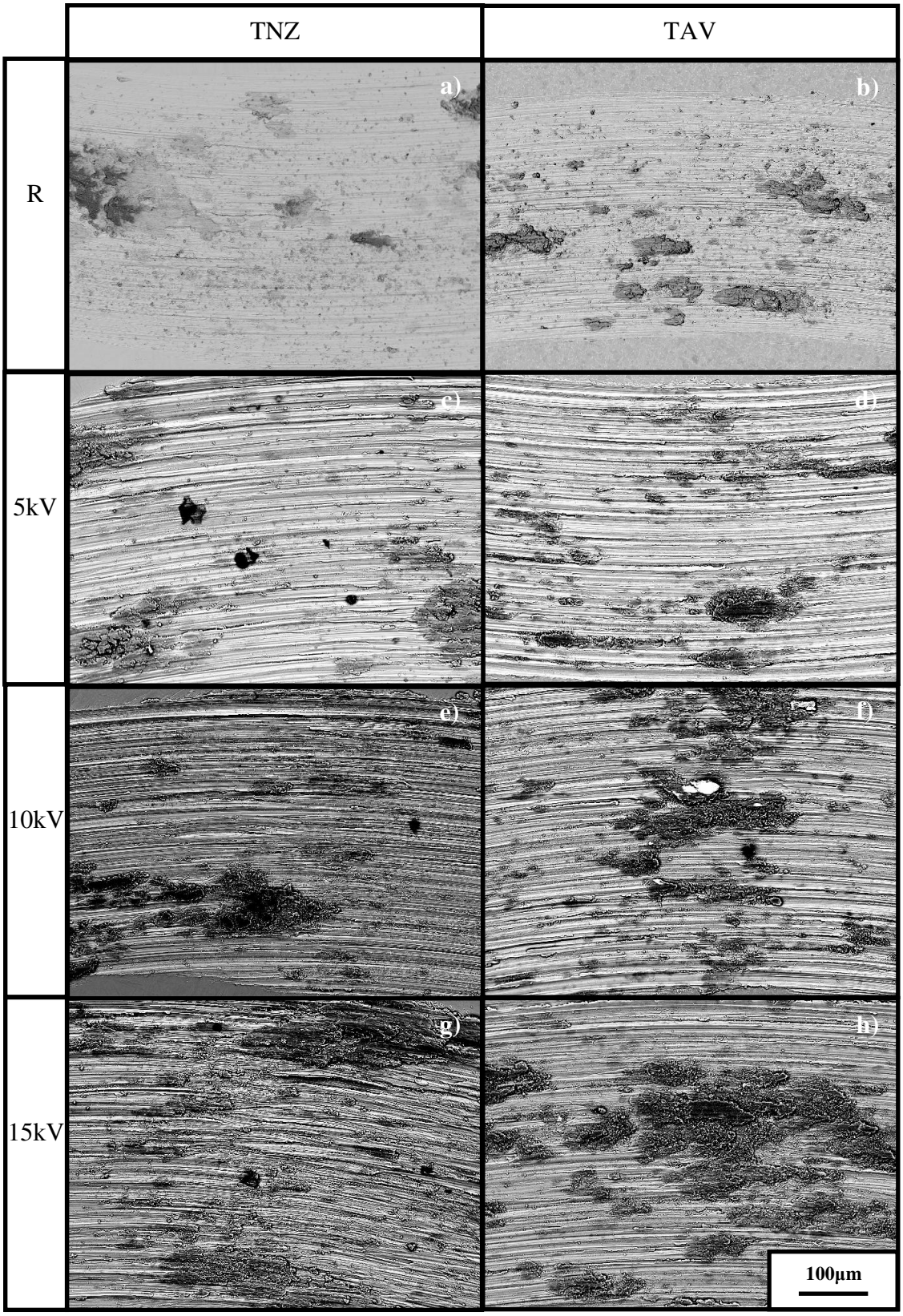


Figura 39. Micrografia eletrônica de varredura por elétrons retro-espalhados das trilhas de desgaste das amostras das ligas TNZ e TAV submetidas ao ensaio de BOD: a) TNZ-R; b) TAV-R; c) TNZ-5; d) TAV-5; e) TNZ-10; f) TAV-10; g) TNZ-15; h) TAV-15.

Os valores médios da largura das trilhas, medidos com o auxílio de um microscópio óptico, são apresentados na Tabela 18. Os valores de desvio padrão obtidos refletem a grande variação destes resultados. Nota-se que não existe uma tendência de aumento ou diminuição da largura da trilha em função da voltagem aplicada no processo de 3IP ou qualquer outro parâmetro analisado neste trabalho.

Tabela 18 - Resultados da medida da largura da trilha de desgaste por meio de testes de esfera-disco (BOD).

Amostra	Largura (µm)	sd* (µm)
TNZ-R	439	57
TNZ-5	459	127
TNZ-10	433	85
TNZ-15	490	100
TAV-R	483	98
TAV-5	380	81
TAV-10	558	36
TAV-15	507	52

* - desvio padrão

Para a liga TNZ a condição a 10kv resultou em uma menor largura da trilha, já para a liga TAV a menor largura da trilha foi obtida em 5kv. A maior largura para as ligas TNZ e TAV foi encontrada para 15 e 10kv respectivamente. Como a largura da trilha está relacionada à quantidade de material removido, foi obtida uma estimativa do volume desgastado para as condições estudadas.

Na Tabela 19 estão apresentados os valores calculados, do volume perdido (Vp) durante o ensaio e do coeficiente de desgaste (Kd). O Vp foi calculado de acordo com a Equação 10, que prevê o volume de material perdido com base na largura da trilha de desgaste. O coeficiente ou coeficiente de desgaste foi estimado pelo volume total perdido durante o ensaio, empregando a equação de *Archard* e adaptando-a para o caso (Equação 11). O erro implícito nessas medições foi calculado pelo método da derivada total (Anexo B).

Tabela 19 – Cálculos do volume perdido e do coeficiente de desgaste das ligas por meio dos testes de esfera-disco (BOD).

Amostra	Vp (mm^3)	Erro (mm^3)	$Kd.10^{-6}$ ($mm^3/N.m$)	$Erro.10^{-6}$ ($mm^3/N.m$)
TNZ-R	0,04	0,02	0,8	0,3
TNZ-5	0,05	0,04	0,9	0,7
TNZ-10	0,04	0,03	0,8	0,4
TNZ-15	0,06	0,04	1,1	0,7
TAV-R	0,06	0,04	1,0	0,6
TAV-5	0,03	0,02	0,5	0,3
TAV-10	0,09	0,02	1,6	0,3
TAV-15	0,07	0,02	1,2	0,4

Comparando-se as ligas sem modificação por 3IP pode-se afirmar que a liga TNZ possui melhor desempenho em relação à TAV, para este tipo de ensaio.

Os valores do coeficiente de desgaste obtidos pelos testes do tipo BOD para a liga TNZ foram menores ou equivalentes àqueles da liga TAV, incluindo-se aquelas de referência.

Conforme obtido por meio dos ensaios de POD, os coeficientes de desgaste das ligas, obtidos por ensaios de BOD, também apresentam bastante variação.

Mesmo empregando-se uma carga 5 vezes menor e uma velocidade 10 vezes menor, para os ensaios de BOD em relação aos de POD não foi observada grande melhora nas propriedades e parâmetros calculados para as ligas, como não observado para o PEUAPM. Portanto, pode-se dizer que com estes parâmetros de processo 3IP nestas condições de ensaio não se observa grande efeito no desempenho tribológico tanto das ligas quanto do polímero.

Esses ensaios reforçam o fato de que cada condição de implantação apresenta um comportamento peculiar. Assim, estudos ainda devem ser realizados buscando melhores condições de processo para obtenção de resultados satisfatórios.

6 **CONCLUSÕES**

A topografia das ligas TNZ e TAV foi alterada, devido à remoção de material ("*sputtering*") e a própria implantação de nitrogênio. Fato observado por meio dos resultados de microscopia óptica e eletrônica e medições da rugosidade da superfície. Os parâmetros de rugosidade (Ra) tende a aumentar conforme a voltagem aplicada aumenta. As microscopias (óptica e eletrônica) mostraram que o processo 3IP revela as microestruturas de cada liga estudada por meio da remoção preferencial, não sendo possível obter informações acerca da presença do nitrogênio por micro-análises;

As análises de difração de raios X forneceram informações de natureza qualitativa. Para a liga TNZ foi observado um envelhecimento, resultando na formação da fase beta, e uma possível presença de Ti_2N e Nb_2N. A liga TAV resultou possivelmente na formação de Ti_2N;

O nível de energia de superfície, obtido por meio de medições do ângulo de contato, mostrou uma tendência de queda após aplicação da voltagem (seja 5; 10 ou 15kV). Foi observada, também, uma diminuição na componente polar da energia de superfície, o que favorece a proliferação de certos tipos de células, melhorando a biocompatibilidade dessas ligas;

Os ensaios de desgaste do tipo POD levaram a conclusão que o PEUAPM apresenta menor coeficiente de desgaste quando em deslizamento com a liga TNZ que a liga TAV, sem implantação. Devido à complexa influência da rugosidade aliada a outros parâmetros, nas condições implantadas das ligas TNZ e TAV os resultados apresentaram grande variação sem tendência com qualquer parâmetro, seja do processo 3IP, de rugosidade ou de energia de superfície;

Para a liga TNZ os coeficientes de atrito médio em cada etapa variaram entre 0,15 e 0,25, sendo menor os obtidos para a condição de implantação a 5kV. A liga TAV contra o PEUAPM gerou coeficientes entre 0,20 e 0,25 para todas as condições;

Os ensaios de desgaste do tipo BOD também levam a conclusão de que a liga TNZ apresenta melhor desempenho que a liga TAV, sem a implantação de nitrogênio. Com a modificação de superfície, como observado para o desgaste do PEUAPM, cada condição apresentou comportamento peculiar em termos de desgaste e atrito. Possivelmente devido à influência complexa dos parâmetros ligados a estes fenômenos;

Assim, pode-se dizer que a liga Ti-13Nb-13Zr apresenta resistência ao desgaste superior a da liga Ti-6Al-4V ELI, além de promover baixo desgaste no PEAUPM, mostrando potencial para aplicação biomédica.

REFERÊNCIAS

ADAMSON, A. W.; GAST, A.P. *Physical Chemistry of Surfaces.* 6th.ed. New York: John Wiley, 1997. 808p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G-99. *Standard test method for wear testing with a pin-on-disk apparatus.* 2000.

ANKEM, S.; GREENE, C. A. Recent developments in microstructure/property relationships of beta titanium alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 263, p. 127-131, 1999.

ANDERS, A. From plasma immersion ion implantation to deposition: a historical perspective on principles and trends. *Surface and Coatings Technology*, v. 156, p. 3-12, 2002.

ANDERS, A. *Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition*. 1st.ed. New York: John Wiley, 2000. 672p.

BANIA, P. J. Beta Titanium Alloys and their Role in the Titanium Industry. *Journal of Metals*, v. 46, n. 7, p. 16-19, 1994.

BAYER, R.G. *Mechanical wear prediction and prevention*. [s.l.]:, Marcel Dekker, 1994. 657p.

BARRETT, T.S.; STACHOWIAK, G.W.; BATCHELOR, A.W. Effect of Roughness and Sliding Speed on the Wear and Friction of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene, *Wear*, v. 153, pp. 331-350, 1992.

BENZING, R. et al. *Friction and wear devices.* Park Ridge, IL: American Society for Lubrication Engineers, 1976.

BLACK, J. *Biological performance of materials fundamentals of biocompatibility*. New York: Marcel Dekker, 1992.

BLAU, P.J. *ASM Handbook: Friction, lubrication, and wear technology*. Metals Park: ASM, USA, 1992. v. 18

BOSCHI, A. O. O que é necessário para que um material possa ser considerado biomaterial. In: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS, 50., Agosto 1-4, 1995, São Pedro. *Anais*.. . São Paulo: ABM, 1996. v.6, p. 43-53,

BRONZINO, J. D. et al. *Biomedical Engineering Handbook* .2nd. ed. Boca Raton: CRC Press, 2000.

BUDINSKI, K.G. Friction in machine design. In: TRIBOLOGICAL modeling for mechanical designers. Philadelphia: ASTM, 1991. ASTM STP 1105

BUDINSKI, K.G. Friction of plastic webs. *Tribology International*, v. 34, p. 625-633, 2001.

CALISTER Jr., W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais:* uma introdução. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. p. 94-95, 121, 237.

CHERRY, B.W. *Polymer surfaces.* Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1981, p. 1-2.

CHU, P. K. et al. Plasma immersion ion implantation - a fledgling technique for semiconductor processing. *Material Science Engineering R*, v. 17, p. 207-280, 1996.

CITRON, P.; NEREM, R. M. Bioengineering: 25 years of progress - but still only a beginning *Technology in Society,* v. 26, p. 415-431, 2004.

CONRAD, J. R. et al. Plasma source ion-implantation technique for surface modification of materials. *Journal of Applied Physics*, v. 62, p. 4591-4596, 1987.

CONRADS, H.; SCHMIDT, M. Plasma generation and plasma sources. *Plasma Sources Science and Technology*, v. 9, p.441-454, 2000.

CORCHIA, M. et al. Wear behaviour improvement of the couple Ti6Al4V/UHMWPE by ion implantation, *Abstr. 11th Eur. Conf. on Biomaterials*, Pisa, 1994, pp. 368-371.

DAVIDSON, J. A. et al. New surface-hardened, low-modulus, corrosion-resistant Ti-13Nb-13Zr alloy for total hip arthroplasty. *Bio-Medical Materials and Engineering*, v. 4, p. 231-243, 1994.

EYLON, D.; NEWMAN, L.R.; THORNE, J.K. Titanium and titanium alloy *castings*. In: ASM Handbook. *Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials*. 1993. v. 2, p. 634-646.

GEETHA, M. et al. Influence of microstructure and alloying elements on corrosion behavior of Ti-13Nb-13Zr alloy. *Corrosion Science*, v. 46, p. 877-892, 2004.

HARSHA, A. T.; TEWARI, U. S. Two-body and three-body abrasive behavior of polyaryletherketone composites. *Polymer Testing,* v. 22, p. 403-418, 2003.

HENRIQUES, V. A. R. *Obtenção da liga Ti-6Al-7Nb por metalurgia do pó*. 2001. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena. 2001.

HIPPERT, E.; AZEVEDO, C. R. F. *Alguns casos de análise de falhas de implantes cirúrgicos*. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 2001.

HOEPPENER, D. W.; CHANDRASEKARAN, V. Fretting in orthopedic implants: a review. *Wear*, v. 173, p. 189-197, 1994.

HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A. *Coatings Tribology: Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering*. Elsevier Science 1994, 607p.

HSU, S. M. Nano-lubrication: concepts and design. *Tribology International*, v. 37, p. 537-545, 2004.

INTERNATINAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 10993. *Biological evaluation of medical devices*. Part 1: Guidance on selection of tests.1993.

JAMES, A.S. et al. The role and impacts of surface engineering in environmental design. *Materials and Design,* v. 26, p. 594-601, 2005.

JIANG, S. W. et al. Friction and wear study of diamond-like carbon gradient coatings onTi6Al4V substrate prepared by plasma source ion implant-ion beam enhanced deposition. *Applied Surface Science*, v. 236, p. 285-291, 2004.

JIN, Z.M. et al. Biotribology. *Current Orthopaedics*, v. 20, p. 32-40, 2006.

KUMAR, R.; PRAKASH, B.; SETHURAMIAH, A. A systematic methodology to characterize the running-in and steady-state wear processes. *Wear*, v. 252, p. 445-453, 2002.

KURODA, D. et al. Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant material. *Materials Science Engineering A*, v. 243, p. 244-249, 1998.

LAKSHMI, S. G.; ARIVUOLI, D. Tribological behavior of plasma nitrided Ti-5Al-2Nb-1Ta alloy against UHMWPE. *Tribology International*, v. 37, p. 627-631, 2004.

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

LUDEMA, K. C. *Friction, wear, lubrication: a textbook in tribology*. [s.l]: CRC Press, 1996.

MISRHA, A.K.; DAVIDSON, J.A. PMMA abrasion of zirconia, TiN and ADLC surfaces, *Trans. 4th World Biomat. Cong.*, Berlin, 1992, pp. 116.

MOLARIUS, J.M.; KORHONEN, A.S. Ti-N phases formed by reactive ion plating. *Journal of Vacuum Science and Technology A,* v. 4, n. 6, p. 2419-2435, 1985.

MYSHKIN, N.K., PETROKOVETS, M.I., KOVALEV, A.V. Tribology of polymers: adhesion, friction, wear, and mass transfer. *Tribology International*. v. 38, p. 910-921, 2005.

NIINOMI, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 243, p. 231-236, 1998.

OKAZAKI, Y. et al. *Materials Science and Engineering A*, v. 213, p. 138-147, 1996.

OKAZAKI, Y. A new Ti-15Zr-4Nb-4Ta alloy for medical applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science,* v. 5, p. 45-53, 2001.

OWENS, D. K.; WENDT, R. C. Estimation of surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science,* v. 13, p. 1741-1747, 1969.

PONSONNET, L. et al. Relationship between surface properties (roughness, wettability) of titanium and titanium alloys and cell behaviour. *Materials Science Engineering C*, v. 23, p. 551-560, 2003.

RACOLTA, T. M. Nuclear methods for tribology. *Applied Radiation and Isotopes,* v. 46, p. 663-672, 1995.

RATNER, B. D. et al. *Biomaterials Science:* An Introduction to Materials in Medicine. San Diego: Academic Press, 1996. p. 1-2, 6, 40-47.

ROSSINO, L. S. *Estudo do comportamento em fadiga por fretting do titânio de pureza comercial*. Lorena, 2004. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL/DEMAR), 2004.

SCHAKENRAAD, J.M. et al. Thermodynamic aspects of cell spreading on solid substrata. *Journal of Cell Biophysics.* v. 13, p. 75-91, 1988.

SCHIMIDT, H.; SCHMINKE, A.; RÜCK, D.M. Tribological behaviour of ion-implanted Ti6Al4V sliding against polymers. Wear, v. 209, pp. 49-56, 1997.

SCHNEIDER, S.G. *Obtenção e caracterização da liga Ti-13Nb-13Zr para aplicação como biomaterial.* São Paulo, 2001. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), 2001.

SCHNEIDER, S. ; SCHNEIDER, S.G.; SILVA, H.M.; MARTINS, V.B.; MOURA NETO, C. Mechanical properties of Ti-13Nb-13Zr alloy cold worked by swaging and rolling. In: Congresso Internacional de Engenharia Mecânica, 2005, Ouro Preto. COBEM - 18th Internacional Congress of Mechanical Engeineering, 2005. v. 1.

SHI, W.; DONG, H.; BELL, T. Tribological behavior and microscopic wear mechanisms of UHMWPE sliding against thermal oxidation-treated Ti6Al4V. *Materials Science and Engineering A,* v. 291, p. 27-36, 2000.

SILVA M. M. *Modificação de propriedades superficiais da liga Ti-6Al-4V pelo processo implantação iônica por imersão em plasma*. São José dos Campos, 2001. Dissertação (Mestrado) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA). 2001.

SMALLMAN, R. E.; BISHOP, R. J. *Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering.* 6th. ed. Oxford: Butterworth Heinemann, 1999.

STACHOWIAK, G.W.; BATCHELOR, A.W. *Engineering Tribology.* 2nd.ed. Australia: Butterworth Heinemann, 1999.

STREICHER, R.M. et al. New surface modification for Ti-6Al-7Nb alloy: oxygen diffusion hardening (ODH), *Biomaterials*, v. 12, pp. 125-129, 1991.

SUH, N.P. *Tribophysics*. New Jersey: Prentice-Hall, 1986.

TENDYS, J. et al. Plasma immersion ion-implantation using plasmas generated by radio-frequency techniques. *Applied Physics Letters,* v. 53, p. 2143-2145, 1988.

WIERZCHON, T. Structure and properties of multicomponent and composite layers produced by combined surface engineering methods. *Surface and Coatings Technology,* v. 180-181, n. 1, p. 458-464, 2004.

WILLIANS, D. F. The science and applications of biomaterials. *Advances in Materials Technology Monitor,* v. 1, n. 2, p. 1-10, 1994.

WILLIANS, D. F. *Biocompatibility of clinical implant materials*. Florida: Plenum Press, 1981.

WRIGHT, T. M.; GOODMAN S. B. Implant wear in total joint replacement. *American Academy of Orthopaedic Surgeons*, p 176-185, 2001.

YANG, G.; ZHANG, T. Phase transformation and mechanical properties of the Ti-30Zr-10Nb-10Ta alloy with low modulus and biocompatible. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 392, p. 291-294, 2004.

ZHAO, Q.; LIU, Y.; ABEL, E.W. Effect of temperature on the surface free energy of amorphous carbon films. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 280, p. 174-183, 2004.

ZHECHVA, A. et al. Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods. *Surface and Coatings Technology,* v. 200, n. 7, p. 2192-2207, dez. 2004.

ANEXO A – Coeficiente de desgaste

Conforme mencionado em seção anterior, quando duas superfícies em contato deslizam uma sobre a outra, uma delas ou ambas sofrem desgaste. Este tipo de desgaste, por deslizamento, é usualmente modelado pela equação proposta por *Archard*. Devido a sua importância e como este trabalho lida com a obtenção de curvas de desgaste por deslizamento, uma explicação mais detalhada do coeficiente de desgaste (K) é dada. O modelo de *Archard* parte do princípio que o contato entre corpos ocorre localmente, onde as asperezas se tocam, e que a área real de contato é a soma das áreas individuais de contato entre estas asperezas. Esta área é proporcional a carga aplicada e pode ser admitido que para a maioria dos contatos entre metais a deformação entre as asperezas é plástica. Admite-se também que as asperezas têm formato circular quando vistas de cima. Portanto, quando duas asperezas estão em contato alinhadas, a carga normal (δW) suportada por este contato é:

$$\delta W = P \cdot \pi \cdot a^2 \qquad (12)$$

em que P é a tensão de escoamento para a aspereza deformada plasticamente e a o raio da área de contato.

Após o deslizamento entre as superfícies, a carga suportada por este contato é transferida progressivamente para o contato entre duas outras asperezas em outro lugar da superfície de contato. Conforme o deslizamento continua novos contatos são formados e desfeitos. O desgaste ocorrido durante deslizamento é devido à quebra dos contatos, removendo material dessas asperezas. O volume de cada uma destas perdas em cada aspereza depende do tamanho da junção formada entre asperezas da qual este material se originou. Considerando-se que o volume removido, δV , em cada junção quebrada é proporcional ao

cubo do raio de contato *a*, e admitindo-se que este volume pode ser considerado igual ao de uma semi-esfera de raio *a*.

$$\delta V = 2 \cdot \pi \cdot a^3 / 3 \qquad (13)$$

Como nem todos os contatos entre asperezas geram remoção de material, vamos denominar de *k* a fração de contatos que geram remoção. Assim, a taxa de volume de material removido por unidade de distância, δQ, entre duas asperezas é dada por:

$$\delta Q = k \cdot \delta V / (2 \cdot a) = k.\pi \cdot a^2 / 3 \qquad (14)$$

e o volume total é a soma das contribuições sobre toda a área real de contato:

$$Q = \sum \delta Q = k / 3 \sum \pi \cdot a^2 / 3 \qquad (15)$$

a carga total de contato é dada por:

$$W = \sum \delta W = P \sum \pi \cdot a^2 \qquad (16)$$

e por final tem-se que:

$$Q = K \cdot W / (3 \cdot P) \qquad (17)$$

Considerando que a pressão de contato plástico é igual à dureza do material mais mole dividido por aproximadamente três (3) temos:

$$Q = K \cdot W / H \qquad (18)$$

O coeficiente adimensional de desgaste (K) é sempre menor que a unidade, e fornece uma indicação da severidade do desgaste. Embora, no modelo de *Archard* este coeficiente

signifique fração (ou probabilidade) de contatos entre asperezas que geram remoção de material, se considerarmos:

$$Q = V / \Delta S \qquad (19)$$
$$K = Kd \cdot H \qquad (20)$$

em que V é o volume total de material removido e ΔS é a distância percorrida durante o ensaio de desgaste, obtém-se o coeficiente dimensional de desgaste (Kd):

$$V = Kd \cdot W \cdot \Delta S \qquad (3)$$

ANEXO B - Teoria de propagação de erros

Como o estudo da tribologia e dos fenômenos que a circundam é bastante amplo e sofre influência de vários parâmetros operacionais, o que resulta em níveis consideráveis de erros, torna-se necessário um estudo criterioso da teoria de erros e sua propagação.

No trabalho em questão os valores primários (massa, comprimento, etc) utilizados nos cálculos das propriedades de interesse foram sempre mensurados de maneira a se obter posteriormente a sua incerteza, na maioria das vezes o desvio padrão (sd).

Sabe-se que, a incerteza é usualmente dividida em duas categorias, de acordo com o método utilizado para estabelecer seu valor numérico. A incerteza padronizada do tipo A é aquela determinada a partir de análise estatística de um conjunto de medições do fenômeno em questão. A incerteza padronizada do tipo B é aquela determinada a partir de informações contidas no catálogo do instrumento, ou aquela especificada em manuais técnicos da área.

Em relação à propagação de erros em operações simples (adição, multiplicação, etc) foram utilizadas as seguintes regras:

Adição: $$V \pm \Delta V = (x_m \pm \Delta x) + (y_m \pm \Delta y) = (x_m + y_m) \pm (\Delta x + \Delta y) \quad (21)$$

Subtração: $$V \pm \Delta V = (x_m \pm \Delta x) - (y_m \pm \Delta y) = (x_m - y_m) \pm (\Delta x + \Delta y) \quad (22)$$

Multiplicação: $$V \pm \Delta V = (x_m \pm \Delta x) \cdot (y_m \pm \Delta y) = (x_m \cdot y_m) \pm (y_m \cdot \Delta x + x_m \cdot \Delta y) \quad (23)$$

Divisão: $$V \pm \Delta V = \frac{(x_m \pm \Delta x)}{(y_m \pm \Delta y)} = \left(\frac{x_m}{y_m}\right) \pm \frac{1}{y_m^2} \cdot (y_m \cdot \Delta x + x_m \cdot \Delta y) \quad (24)$$

No caso de funções complexas contendo variáveis independentes empregou-se o método da derivada total:

Se, $x = f(a,b,c...)$ a derivada total de x seria:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial a}\right)da + \left(\frac{\partial x}{\partial b}\right)db + \left(\frac{\partial x}{\partial c}\right)dc + ... \qquad (25)$$

e se os erros forem dados como desvio padrão (sd), faz-se o cálculo em quadratura:

$$\Delta x = \left[\left(\frac{\partial x}{\partial a}\right)^2 \Delta a^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial b}\right)^2 \Delta b^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial c}\right)^2 \Delta c^2 + ...\right]^{1/2} \qquad (26)$$

em que $\Delta(a,b,c)$ são os desvios padrão de cada variável independente.

ANEXO C – Dados de difração de raios X

Para a indexação dos picos de difração de raios X, foram empregadas fixas do banco ICDD referentes aos compostos e fases possíveis de serem obtidos nas ligas TNZ e TAV com e sem modificação por 3IP. Esses dados estão reunidos em tabelas, que apresentam as posições ou valores de 2θ de cada pico para cada composto ou fase possível. Esses valores de 2θ estão relacionados a um valor de uma distancia interplanar (d) que se refere a um índice especifico de um plano (hkl).

Como as analises de difração de raios X foram realizadas sempre para 2θ ente 20 e 90°, estas tabelas contêm somente os picos de indexação existentes neste intervalo. A Tabela 20 apresenta esses valores pata o Ti puro, empregado na identificação das fases α' (metaestável),α e β.

Tabela 20 - Valores de 2θ e respectivas distâncias interplanares d(Å) das reflexões hkl das fases α (hc) e β (ccc) do Ti puro.

ICDD					
Ti - α (hc)			**Ti - β (ccc)**		
(hkl)	**2θ (º)**	**d (Å)**	**(hkl)**	**2θ (º)**	**d (Å)**
010	35,09	2,557	110	38,87	2,315
002	38,44	2,342	220	56,13	1,637
011	40,19	2,244	211	70,32	1,338
012	53,06	1,726			
110	63,02	1,475			
103	70,73	1,332			
200	74,13	1,278			
112	76,37	1,247			
201	77,37	1,232			

As Tabelas 21 a 25 apresentam os valores de 2θ, d(Å) e reflexões (hkl) para os possíveis compostos intermetálicos formados após implantação de nitrogênio nas ligas TNZ e TAV.

Tabela 21 - Valores dos ângulos de difração, d(Å) e reflexões (hkl) para o Ti_2N e TiN.

ICDD					
Ti_2N			**TiN**		
(hkl)	**2θ (º)**	**d (Å)**	**(hkl)**	**2θ (º)**	**d (Å)**
101	34,66	2,586	111	36,66	2,4492
200	36,29	2,473	200	42,60	2,1207
111	39,27	2,292	220	61,81	1,4997
210	40,78	2,211	311	74,07	1,2789
211	51,04	1,788	222	77,96	1,2245
220	52,26	1,749			
002	61,03	1,517			
301	64,27	1,448			
311	67,30	1,390			
320	68,36	1,371			
202	73,13	1,293			
213	76,01	1,251			
321	76,08	1,250			

Tabela 22 - Valores dos ângulos de difração, d(Å) e reflexões (hkl) para o NbN e Nb_2N.

ICDD					
NbN			Nb_2N		
(hkl)	**2θ (º)**	**d (Å)**	**(hkl)**	**2θ (º)**	**d (Å)**
004	31,76	2,817	100	33,88	2,646
100	34,99	2,564	002	35,97	2,497
101	35,94	2,499	101	38,54	2,336
102	38,56	2,335	102	50,24	1,816
103	42,65	2,120	110	60,64	1,527
104	47,98	1,896	103	66,34	1,409
105	54,28	1,690	200	72,48	1,304
110	62,78	1,480	201	72,94	1,297
008	66,34	1,409	202	82,26	1,172
107	68,83	1,364			
114	72,10	1,310			
200,201	74,13	1,279			
202	76,01	1,252			
108	77,32	1,234			
203	78,84	1,214			
204	82,69	1,167			
109	86,41	1,126			

Tabela 23 - Valores dos ângulos de difração, d(Å) e reflexões (hkl) para o ZrN.

ICDD		
ZrN		
(hkl)	**2θ (º)**	**d (Å)**
111	33,96	2,64
200	39,35	2,29
220	56,84	1,62
311	67,93	1,38
222	71,48	1,32
400	85,11	1,14

Tabela 24 - Valores dos ângulos de difração, d(Å) e reflexões (hkl) para o VN e V_2N.

ICDD					
VN			V_2N		
(hkl)	**2θ (º)**	**d (Å)**	**(hkl)**	**2θ (º)**	**d (Å)**
111	44,56	2,361	101	28,67	3,114
200	51,91	2,045	110	36,56	2,458
220	76,49	1,446	002	39,45	2,284
			$2\bar{1}1$	41,74	2,164
			112	54,87	1,673
			$2\bar{1}3$	73,11	1,294
			302	79,50	1,206
			221	81,00	1,187
			004	84,93	1,142

Tabela 25 - Valores dos ângulos de difração, d(Å) e reflexões (hkl) para o AlN.

ICDD		
AlN		
(hkl)	**2θ (º)**	**d (Å)**
100	33,22	2,695
002	36,04	2,490
101	37,91	2,371
102	49,82	1,829
110	59,35	1,556
103	66,05	1,413
200	69,73	1,348
112	71,44	1,319
201	72,63	1,301
202	81,09	1,185

APÊNDICE A – Suporte para implantação iônica e para polimento dos pinos

Para o tratamento de Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP) nas ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-4V ELI, foi desenvolvido um suporte específico, que oferecesse possibilidade de tratamento superficial para os tipos de amostras empregadas. Foi escolhido para material de confecção deste suporte um aço inoxidável da série 300, pois as condições de trabalho (alta temperatura, atmosferas reativas e alta tensão aplicada) requerem um material com resistência a estes fatores. Os parafusos utilizados também foram de aço, especifico para trabalho em altas temperaturas. A Figura 40 apresenta uma das vistas deste suporte, atentando para as suas dimensões totais.

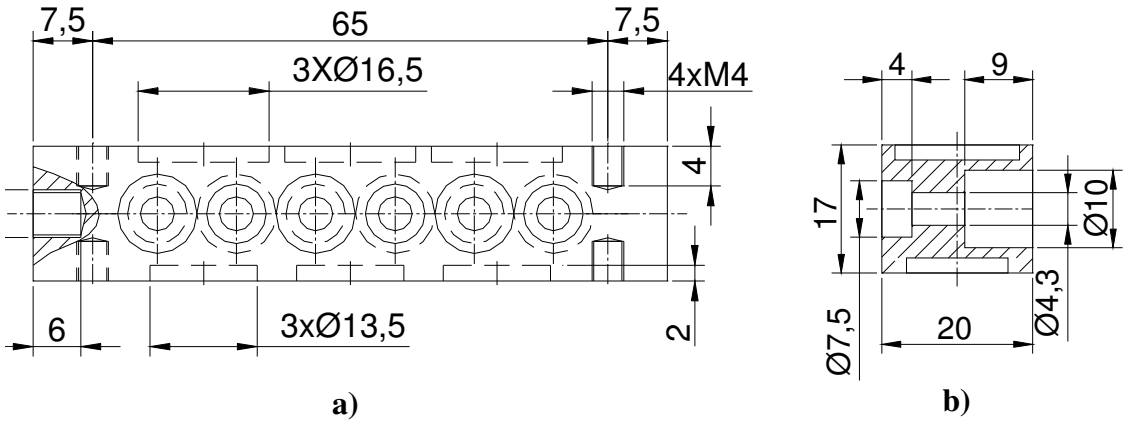


Figura 40. Esquema do suporte desenvolvido: a) vista longitudinal e b) corte transversal (escala em mm).

Este suporte é conectado ao reator de 3IP em um eletrodo também confeccionado com aço inoxidável, por meio de uma rosca do tipo M6, conforme apresentado no lado esquerdo da Figura 40a. Fica possível visualizar, na Figura 40a, os 6 encaixes que são próprios para os pinos de ensaio de desgaste, e na Figura 40b nota-se que estes pinos são presos ao suporte por meio de parafusos do tipo alen, expondo somente a ponta onde será realizado o tratamento

superficial. Também é possível visualizar os rebaixos onde são colocadas as moedas para o tratamento, com diâmetros compatíveis com as amostras da Figura 14.

Na Figura 41 é apresentada uma segunda vista do suporte, mostrando que os pinos são encaixados alternadamente (Figura 41a) e as dimensões dos rebaixos para as moedas a serem submetidas ao tratamento por 3IP (Figura41b).

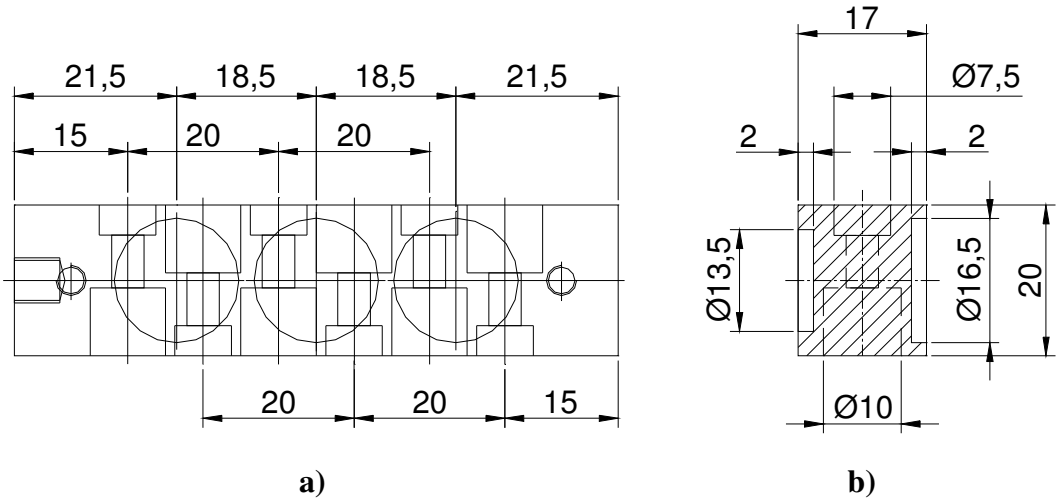


Figura 41. Esquema do suporte desenvolvido: a) vista longitudinal e b) corte transversal (escala em mm).

As moedas foram fixadas no suporte por meio de tampas, cujo esquema é apresentado nas Figuras 42 e 43. Estas tampas foram fixadas por meio de parafusos de aço inox modelo phillips, cabeça escariada e com comprimento, diâmetro e rosca apresentados na Figura 40.

Na Figura 42 são apresentadas as dimensões da tampa com diâmetro de 12 mm para fixar as moedas da liga Ti-6Al-4V ELI para o tratamento de 3IP e mostra-se também uma segunda vista desta tampa com sua espessura e tipo de parafuso.

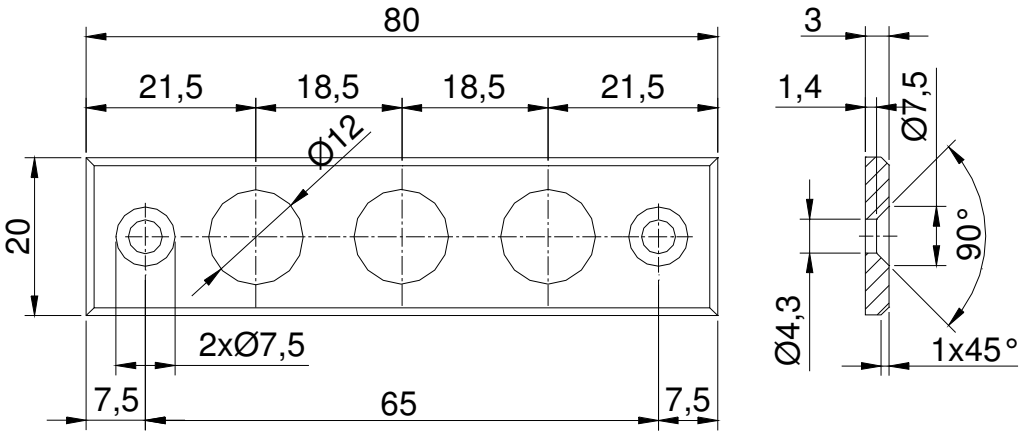


Figura 42. Tampa utilizada para fixação das moedas da liga Ti-6Al-4V ELI (escala em mm).

A Figura 43 apresenta as dimensões da outra tampa metálica utilizada para fixar as moedas da liga Ti-13Nb-13Zr com diâmetro de 15mm, e uma segunda vista com sua espessura e o tipo de parafuso, conforme citado anteriormente.

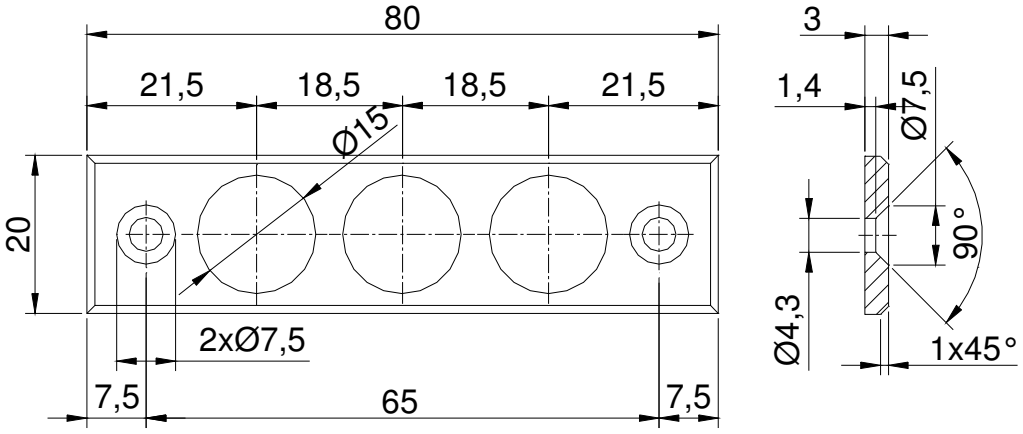


Figura 43. Tampa utilizada para fixação das moedas da liga Ti-13Nb-13Zr (escala em mm).

Após montagem o suporte comporta 6 pinos e 6 moedas com dimensões especificadas na Figura 14 e 15a, o que torna possível o tratamento simultâneo, por 3IP, de amostras das duas ligas estudadas.

A preparação da superfície das moedas foi realizada conforme descrito no item 4.1, e os pinos para ensaios de POD foram preparados (lixamento e polimento) com o auxílio de um suporte específico, para manter suas faces planas e paralelas, mostrado na Figura 44.

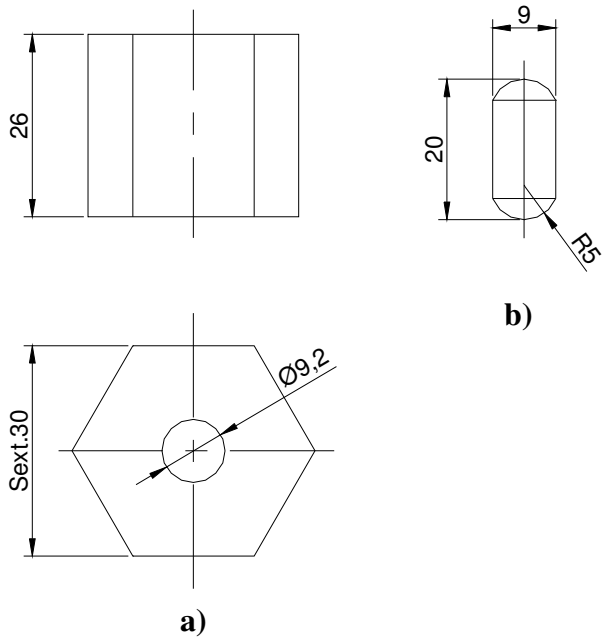


Figura 44. Suporte para preparação da superfície dos pinos para ensaios do tipo POD: a) suporte sextavado; b) pino oval (escala em mm).

O pino para ensaios de POD foi encaixado no suporte sextavado (Figura 44a) e então posicionado sobre cada lixa e posteriormente sobre o pano de polimento. Com o pino oval (Figura 44b) os pinos foram pressionados contra as lixas e o pano, obtendo-se o acabamento necessário.