

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGEM

TRIBOCORROSÃO DA LIGA Ti6Al4V, LIGA NITRETADA, Ti6Al4V REVESTIDA POR
FILMES DIAMOND-LIKE CARBON (DLC) E OBTENÇÃO ELETROQUÍMICA DE
FILMES DLC

TAÍSE MATTE MANHABOSCO

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre

Março, 2009

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGEM

TRIBOCORROSÃO DA LIGA Ti6Al4V, LIGA NITRETADA, Ti6Al4V REVESTIDA POR
FILMES DIAMOND-LIKE CARBON (DLC) E OBTENÇÃO ELETROQUÍMICA DE
FILMES DLC

TAÍSE MATTE MANHABOSCO

Engenheiro de Materiais

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de doutor.

Área de Concentração: Ciências dos Materiais

Porto Alegre

Março, 2009

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração ciências dos materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Profa. Dra. Iduvirges Lourdes Müller

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Roberto Hübler - PUCRS

Profa. Dra. Naira Maria Balzaretto - UFRGS

Profa. Dra. Jane Zoppas Ferreira - UFRGS

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGEM

AGRADECIMENTOS

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu sincero reconhecimento.

Agradecimento especial à minha orientadora, Prof. Dra. Iduvirges Lourdes Müller, que além de orientadora, foi a pessoa que me guiou e foi referência nestes seis anos de mestrado e doutorado e que esteve sempre presente, em todos os momentos, mesmo que fisicamente distante.

Às Profs. Dras. Andréa e Jane pelo projeto que possibilitou a realização de doutorado sanduíche na Alemanha. Ao Instituto Fraunhofer e engenheira do instituto Claudia Beatriz dos Santos pela possibilidade de realização dos ensaios de tribocorrosão.

Ao Prof. Dr. Roberto Hübler pela possibilidade de medidas de nanodureza e ao Dr. Eduardo Blando que as realizou.

À Prof. Dra. Naira Maria Balzaretto pela disponibilidade e pelas diversas medidas Raman.

Aos bolsistas, ex-bolsistas e colegas de trabalho: Roberto, Joseane, Juliana, Adriana, Tiago, André, Maiquel e Marla pelas inúmeras contribuições e apoio.

Aos meus queridos amigos: Fabiana, Tatitana, Nara e Palmieri pelos conselhos, presença e apoio que foram fundamentais para o término da tese.

Aos meus pais, Delamir e Leni, que sempre me apoiaram. À minha irmã, Sara, e seu namorado, João, que me acompanharam e ajudaram em parte deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais pela possibilidade de realização do doutorado, apoio financeiro e ao aluno.

À CAPES, pela bolsa sanduíche concedida no exterior, e ao CNPq, pela bolsa no país.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
	I – TRIBOCORROSÃO: TI6AL4V, TI6AL4V NITRETADO E DIAMOND-LIKE CARBON.....	3
2.1	ESTADO DA ARTE.....	3
2.2	TRIBOLOGIA E CORROSÃO: MECANISMO E SINERGISMO	5
2.2.1	Corrosão.....	5
2.2.2	Tribologia.....	9
2.2.3	Tribocorrosão.....	19
2.3	MATERIAIS	32
2.3.1	Metais para implantes biomédicos	32
2.3.2	Modificações Superficiais - Nitretação	34
2.3.3	Diamond-Like Carbon (DLC).....	36
	II – OBTENÇÃO ELETROQUÍMICA DE FILMES DIAMOND-LIKE CARBON.....	40
2.4	ESTADO DA ARTE	40
2.5	ELETRODEPOSIÇÃO DE DLC	41
2.5.1	Mecanismos propostos	42
2.5.2	Parâmetros influentes na técnica de deposição	44
2.6	PROPOSTA DO PRESENTE TRABALHO.....	47
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
3.1	I - TRIBOCORROSÃO: TI6AL4V, TI6AL4V NITRETADO E DIAMOND-LIKE CARBON	48
3.2	CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	48
3.2.1	Preparação superficial	48
3.2.2	Nitretação	49
3.2.3	Deposição de filmes DLC	49

3.3	II – OBTENÇÃO ELETROQUÍMICA DE FILMES DIAMOND-LIKE CARBON	50
3.4	PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	50
3.4.1	Preparação Superficial	50
3.4.2	Eletrodeposição	51
3.5	TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS	52
3.5.1	Polarização potenciodinâmica e corrosão potenciostática.....	52
3.5.2	Determinação de inclinações de Tafel e resistência de polarização	53
3.5.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	54
3.6	ENSAIOS TRIBOLÓGICOS	55
3.7	ENSAIOS DE TRIBOCORROSÃO	56
3.8	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	58
3.9	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA.....	58
3.10	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	58
3.11	MICROSCOPIA ÓTICA	59
3.12	ESPECTROSCOPIA RAMAN	59
3.13	PERFILOMETRIA	60
3.14	MICRODUREZA	60
3.15	NANOIDENTAÇÃO	61
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
I – TRIBOCORROSÃO: Ti6Al4V, Ti6Al4V NITRETADO E DIAMOND-LIKE CARBON.....		62
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA CAMADA NITRETADA	62
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DLC	65
4.3	TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS	67
4.3.1	Curvas de polarização potenciodinâmica	67
4.3.2	EIS.....	68

4.4	ENSAIOS TRIBOLÓGICOS	72
4.5	TRIBOCORROSÃO	78
4.5.1	Técnica Potenciodinâmica.....	78
4.5.2	Técnica do potencial de corrosão	80
4.5.3	Técnica potencioestática	86
II – OBTENÇÃO ELETROQUÍMICA DE FILMES DIAMOND-LIKE CARBON.....		97
4.6	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DO SUBSTRATO	97
4.7	TRANSIENTES DE CORRENTE	98
4.8	MORFOLOGIA DOS FILMES	100
4.9	ESPECTROSCOPIA RAMAN	103
4.10	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	104
4.11	ENSAIOS DE DESGASTE E NANODUREZA.....	105
5	CONCLUSÕES	110
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	112
7	TRABALHOS PUBLICADOS.....	113

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de Pourbaix para titânio [28].	6
Figura 2. Diagrama de Pourbaix para TiN proposto por Heide e Schultze [29] a partir de cálculos termodinâmicos e dados experimentais. Áreas sombreadas correspondem à estabilidade experimental.	7
Figura 3. Resultados de corrosão estática realizada em solução 10% HCl para os metais AISI316L, Ti6Al4V e CoCrMo recobertos e não recobertos com DLC. As barras verticais representam a quantidade de metal encontrado na solução [32].	8
Figura 4. Representação esquemática dos componentes em atrito por deslizamento. (a) adesão, (b) <i>ploughing</i> e (c) deformação de asperezas [35].	10
Figura 5. Representação esquemática do desgaste adesivo [35].	12
Figura 6. Representação esquemática do desgaste abrasivo [35].	12
Figura 7. Representação esquemática de desgaste por fadiga [35].	13
Figura 8. Representação esquemática de desgaste corrosivo [35].	14
Figura 9. Mecanismos tribológicos de desgaste para superfícies revestidas [35].	15
Figura 10. Fratura de um revestimento duro depositado sobre um substrato macio. As direções do fluxo de material estão indicadas por setas [35].	16
Figura 11. Representação esquemática dos diferentes contatos tribológicos [37].	19
Figura 12. Arranjos experimentais para estudo da tribocorrosão: (a) pino girando sobre placa imersa; (b) movimento recíproco do pino sobre placa imersa; (c) esfera estacionária em disco girante com injeção de eletrólito ou imerso em solução; (d) microtubo cerâmico girante [37].	20
Figura 13. (a) Desenho esquemático da técnica do monitoramento do potencial de corrosão. (b) Evolução do potencial de corrosão da liga Ti6Al4V em experimento de tribocorrosão [36].	21
Figura 14. (a) Representação esquemática de um experimento de tribocorrosão incluindo uma célula galvânica. (b) Evolução da corrente galvânica da liga Ti6Al4V desgastada por esfera de alumina em solução 0,9% NaCl [36].	22
Figura 15. (a) Representação esquemática de experimento de tribocorrosão incluindo a técnica potenciostática. (b) Evolução da corrente para a liga Ti6Al4V sendo desgastada por esfera de alumina em solução 0,9% NaCl a um potencial fixo de 300 mV _{Ag/AgCl} [36].	24
Figura 16. Esquema dos quatro tipos de parâmetros influentes no comportamento em ensaios de tribocorrosão. Adaptado de Landolt et al. [37].	26

Figura 17. Esquema de fluxo de material e reações em tribocorrosão envolvendo um metal passivo (1° corpo), uma contraparte inerte (segundo corpo) e terceiro corpo. As setas indicam os possíveis fluxos de material. A contra parte arranca partículas do metal (1) que podem ser diretamente ejetadas do contato (2) ou transformadas em terceiro corpo (3). As partículas de terceiro corpo podem aderir à contraparte (4), serem fragmentadas em partículas menores (5) ou serem aderidas no metal (6). Assim que as partículas chegam a um tamanho crítico, estas podem ser ejetadas do contato (7). A corrosão ocorre nas partículas durante a fragmentação (8) e no primeiro corpo após a arrancamento das partículas [52].	28
Figura 18. Efeito da resistência ôhmica em transientes de corrente obtidos de ensaios de tribocorrosão em aço inoxidável ferrítico [37].	30
Figura 19. Volume total desgastado em função da carga medida em ensaio de tribocorrosão em uma variedade de condições mecânicas e eletroquímicas [38].	31
Figura 20. Modelo esquemático para a formação e crescimento de camadas nitretadas proposto por Zhecheva et al. [55].	35
Figura 21. Estrutura cristalina do diamante (a) e da grafita (b).	36
Figura 22. Diagrama de fase ternário para carbonos amorfos [57].	37
Figura 23. Diagrama esquemático de câmara utilizada em processos PACVC.	40
Figura 24. Dependência da densidade de corrente com a constante dielétrica dos líquidos orgânicos a 2000 V [92].	45
Figura 25. Densidade de corrente em função do tempo para diferentes líquidos orgânicos utilizando alumínio e vidro condutor recoberto por ITO como cátodo. Deposição a 1000 V [95].	47
Figura 26. Célula com fluxo externo de água, suporte de teflon para peça de titânio, contra eletrodo de grafite e termômetro.	52
Figura 27. Desenho esquemático da célula utilizado em ensaios de impedância eletroquímica.	55
Figura 28. Desenho esquemático do desgaste recíproco e do tipo de pino utilizado para os experimentos tribológicos.	56
Figura 29. Desenho esquemático da célula utilizada em experimentos de tribocorrosão.	57
Figura 30. Espectro Raman de filme a-C:H obtido por deposição física por vapor melhorado por plasma.	59
Figura 31. Representação de uma curva típica de carga (P) versus profundidade de penetração (h).	61

Figura 32. Imagem ao microscópio ótico de amostra Ti6Al4V como polida (a) e amostra após tratamento superficial de nitretação (b).....	62
Figura 33. Micrografia ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) de amostra Ti6Al4V nitretada.	63
Figura 34. Difratoograma de raios X da amostra Ti6Al4V após processo de nitretação.....	64
Figura 35. Perfil de microdureza para amostra Ti6Al4V nitretada realizada em corte transversal.....	64
Figura 36. Imagem ao MEV da superfície (a) e corte transversal (b) de depósito DLC obtido por PACVD sobre substrato de Ti6Al4V.....	65
Figura 37. Espectro Raman de filme DLC obtido pela técnica PACVD sobre Ti6Al4V.	66
Figura 38. Curva de polarização potenciodinâmica para substrato de Ti6Al4V, Ti6Al4V nitretado e filme DLC depositado por PACVD sobre Ti6Al4V. Curva realizada em solução PBS, a 37° C a uma velocidade de varredura de 0,167 mV/s.	67
Figura 39. Diagramas de Nyquist para a liga Ti6Al4V nua como função do tempo de imersão da amostra em solução PBS. Experimentos realizados a potencial de circuito aberto. O círculo e o triângulo representam, respectivamente, frequências de 0,01858 e 0,003 Hz.	69
Figura 40. Diagramas de Nyquist para a liga nitretada como função do tempo de imersão da amostra em solução PBS. Experimentos realizados a potencial de circuito aberto. O círculo e o triângulo representam frequências de 0,01858 e 0,003 Hz.....	69
Figura 41. Diagramas de Nyquist para filmes DLC depositados sobre a liga como função do tempo de imersão da amostra em solução PBS. Experimentos realizados a potencial de circuito aberto. O círculo representa a frequência de 17,321 Hz, enquanto que o quadrado e o triângulo representam as frequências de 0,05959 e 0,003 Hz, respectivamente.	71
Figura 42. Diagramas de Nyquist para filmes DLC depositados sobre a liga nitretada como função do tempo de imersão da amostra em solução PBS. Experimentos realizados a potencial de circuito aberto. O círculo, quadrado e triângulo indicam as frequências de 34,317, 1,1239 e 0,003 Hz, respectivamente.....	71
Figura 43. Coeficientes de atrito obtidos de desgaste da liga a seco realizado a uma velocidade de 8 mm/s, comprimento de desgaste de 8 mm e força normal de 4 e 8 N.	73
Figura 44. Perfil das trilhas em Ti6Al4V (a) e contraparte de alumina (b) obtidas em desgastes a seco a uma força normal de 2, 4 e 8 N e velocidade de 8 mm/s.....	74

Figura 45. Imagem ao MEV da trilha em Ti6Al4V (a) e esfera de alumina (b) após teste de desgaste linear e recíproco realizado a seco com força normal de 8 N, velocidade de 8 mm/s durante 2 horas.....	75
Figura 46. Coeficiente de atrito obtido de desgaste a seco realizado com liga nitretada a uma força normal de 4 N, velocidade de 8 mm/s, comprimento de desgaste de 8 mm durante 2 horas.	76
Figura 47. (a) Perfil de trilha desgastada em liga nitretada com ensaio de desgaste a seco a 4 N, 8 mm/s, 8 mm por 2 horas. (b) Imagem ao MEV da referida trilha.	76
Figura 48. (a) Perfis de trilhas desgastadas em filmes DLC de ensaio a seco realizado a uma força de 16 N, velocidade de 32 mm/s e deslocamento de 8 mm durante 2 horas. (b) Imagem ao MEV da trilha de desgaste do filme depositado sobre a liga nitretada.....	78
Figura 49. Curvas de polarização potenciodinâmica em solução PBS (PP) e técnica de polarização potenciodinâmica em tribocorrosão (PT) com desgaste (4 N, 8 mm/s, 8 mm). Velocidade de varredura 0,167 mV/s.	79
Figura 50. Monitoramento do coeficiente de atrito em ensaio de tribocorrosão potenciodinâmico para liga nua (a) e liga nitretada (b).	80
Figura 51. Ensaio de tribocorrosão com monitoramento do potencial de corrosão: (a) para a liga nua e nitretada, com desgaste brando (4 N, 8 mm/s); (b) para filme DLC depositado sobre as amostras anteriores, com desgaste severo (16 N, 32 mm/s).....	82
Figura 52. (a) Perfis de trilhas desgastadas em ensaio tribológico a seco e ensaios de tribocorrosão a potencial de circuito aberto para a liga de titânio com e sem tratamento superficial. (b) Trilha de desgaste em liga de titânio do ensaio realizado com a contraparte apresentada em (c). (c) Contraparte de alumina obtida de ensaio de tribocorrosão a potencial de circuito aberto em liga de titânio. (d) Imagem ao MEV de trilha desgastada em ensaio de tribocorrosão a potencial de circuito aberto para liga nitretada.	84
Figura 53. (a) Imagem de trilha de desgaste de ensaio de Tribocorrosão a potencial de circuito aberto para filme DLC depositado sobre a liga nitretada. (b) Detalhe da borda da trilha.	85
Figura 54. Coeficientes de atrito obtidos de ensaios de tribocorrosão a potencial de circuito aberto para filmes DLC depositados sobre a liga nua e nitretada.	86
Figura 55. Densidades de correntes desenvolvidas pela liga Ti6Al4V em solução PBS a potencial anódico de 0,4 V em ausência de desgaste e em presença de desgaste a diferentes parâmetros.....	87

Figura 56. Densidades de corrente anódicas desenvolvidas para a liga Ti6Al4V em ensaios de corrosão a 0,4 V, tribocorrosão contínua e ensaio intermitente com eventos de tribocorrosão e corrosão. Parâmetros de desgaste: 4 N, 8 mm/s.....	88
Figura 57. Perfil de trilha de desgaste obtido em ensaios de tribocorrosão a potencial de circuito aberto e a potencial anódico de 0,4 V para a liga Ti6Al4V. Parâmetros de desgaste: 4 N, 8 mm/s.....	89
Figura 58. Imagem ao microscópio ótico de trilha desgastada em ensaio de tribocorrosão (a) a potencial de circuito aberto e (a) a potencial anódico de 0,4 V.....	91
Figura 59. Coeficiente de atrito de ensaio de tribocorrosão potenciostático para liga nitretada a um potencial de 0,4 V, com desgaste a uma força normal de 4 N, velocidade de 8 mm/s e distância de deslocamento recíproco de 8 mm.	92
Figura 60. Perfil de trilha e contraparte de alumina desgastadas em ensaio de tribocorrosão a 0,4 V a uma força normal de 4 N, velocidade de 8 mm/s em liga tratada termicamente.	93
Figura 61. Densidades de corrente desenvolvidas em ensaios de corrosão e tribocorrosão potenciostáticos a diferentes parâmetros de desgaste realizados com filmes DLC depositados sobre a liga Ti6Al4V. O potencial anódico aplicado em todos os ensaios foi de 0,4 V.	95
Figura 62. Perfil de trilha desgastada em ensaio a seco e de tribocorrosão a 0,4 V com filme DLC. Ambos os ensaios foram realizados com desgaste a uma força normal de 16 N e 32 mm/s.	96
Figura 63. Imagem ao microscópio ótico do início de uma falha em revestimento DLC, depositado sobre a liga nua, testado em tribocorrosão.	97
Figura 64. Imagem tri e bidimensional de substrato de titânio após processo de eletropolimento.....	97
Figura 65. Transiente de corrente obtido de deposição sobre substrato de titânio eletropolido, a 1200 V, a partir de acetonitrila.	99
Figura 66. Transiente de corrente obtido de deposição em substrato de Ti eletropolido, a 1200 V, a partir de DMF.	99
Figura 67. Imagem tri e bidimensional ao microscópio de força atômica de filme depositado sobre titânio eletropolido a partir de DMF.	101
Figura 68. Imagem ao AFM de filme DLC depositado sobre silício por 5 horas [104].....	101
Figura 69. Imagem ao MEV de filme depositado sobre Ti eletropolido a partir de DMF.	102
Figura 70. Borda do filme obtido a partir de DMF a 1200 V, 25 °C, durante 4 horas sobre substrato de titânio eletropolido.	102

Figura 71. Imagem ao AFM de filme depositado sobre titânio polido mecanicamente a partir de DMF.....	103
Figura 72. Espectro Raman de filmes depositados sobre Ti eletropolido a 1200 V durante 4 horas a partir de DMF e acetonitrila.....	104
Figura 73. Curvas de polarização potenciodinâmica realizada em solução PBS para titânio eletropolido e filmes DLC depositados, a partir de acetonitrila e DMF, sobre titânio eletropolido. Velocidade de varredura: 0,166 mV/s.....	105
Figura 74. Coeficientes de atrito de ensaios de desgaste recíproco realizados a uma força normal de 2 N, velocidade de 2 mm/s, perfazendo uma trilha de 2 mm, para titânio eletropolido e filmes DLC obtidos a partir dos diferentes líquidos orgânicos.....	106
Figura 75. (a) Perfil das trilhas obtidas de ensaio de desgaste para filmes eletrodepositados de acetonitrila e DMF sobre Ti eletropolido. (b) Largura estimada dos perfis.....	107
Figura 76. Imagem ao microscópio ótico de trilha obtida de desgaste em filme depositado a partir de acetonitrila (a) e DMF (b) sobre Ti eletropolido.....	108
Figura 77. Imagem ao MEV de filme obtido a partir de DMF e dobrado de aproximadamente 180 graus. Filme obtido sobre substrato de Ti polido eletroquimicamente.	109
Figura 78. Curva de carregamento e descarregamento de filme DLC depositado por 24 horas submetido a teste de nanoindentação.	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Taxas de corrosão para metais recobertos e não recobertos por filmes DLC [32].	8
Tabela 2. Valores médios de propriedades mecânicas para alguns materiais biomédicos.	33
Tabela 3. Composição química para os diferentes graus de titânio [54].	33
Tabela 4. Composição química da liga ASTM F136 [54].	34
Tabela 5: Propriedades de diferentes fases do carbono [58-60].	38
Tabela 6. Constantes dielétricas e momento de dipolo de líquidos orgânicos [97].	45
Tabela 7. Composição da barra de Ti6Al4V conforme fornecedor (Gustoc - Alemanha).	48
Tabela 8. Composição da chapa de titânio conforme fornecedor (Ti Brasil).	50
Tabela 9. Parâmetros de desgaste utilizados em ensaios tribológicos.	56
Tabela 10. Volume das trilhas de desgaste em função da carga normal aplicada e velocidade de desgaste.	74
Tabela 11. Densidades de corrente de corrosão desenvolvidas em ensaios de tribocorrosão a 0,4 V a diferentes parâmetros de desgaste.	87
Tabela 12. Volume da trilha total desgastada (V_t), volume de material oxidado (V_{an}), volume de material desgastado mecanicamente (V_m) e porcentagem de material oxidado em função do volume total desgastado de ensaios de tribocorrosão potencioestáticos a 0,4 V com diferentes parâmetros de desgaste. Ensaios realizados com a liga Ti6Al4V.	90

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

DLC = Diamond-Like Carbon (carbono tipo diamante)

PACVD = Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition (Deposição por Reação Química a partir de Vapor assistido por plasma)

PVD = Physical Vapor Deposition (Deposição Física a partir da Fase Vapor)

MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura

AFM = Microscopia de Força Atômica

F = força de atrito

μ = coeficiente de atrito

N = força normal à superfície

τ = tensão de cisalhamento

V_{an} = volume de material desgastado pela corrosão incrementada pelo desgaste

I_{desg} = corrente média medida durante o desgaste, descontando o valor de corrente em ausência de desgaste.

t_{desg} = tempo de desgaste

F = constante de Faraday

M = massa atômica

d = densidade

n = valência de oxidação

ϵ = constante dielétrica

P = porosidade

R_p = resistência à polarização

ΔE_{cor} = diferença de potencial do potencial de corrosão

β_a = constante anódica de Tafel

P_i = eficiência de proteção do revestimento

i_{cor} = densidade de corrente de corrosão

V_{ecs} = potencial medido com relação ao eletrodo de calomelano saturado

RESUMO

Na presente tese realizou-se um estudo a respeito da tribocorrosão, isto é, atuação simultânea dos mecanismos de desgaste e corrosão, da liga Ti6Al4V, da mesma liga nitretada e dela recoberta por filmes DLC obtidos por PACVD em meio fisiológico simulado, considerando que ligas de titânio são amplamente empregadas em próteses sujeitas a esforços e os filmes a base de carbono apresentam grande potencial como biomaterial. Paralelamente foi estudada a obtenção de filmes DLC sobre titânio através de uma técnica pouco usual para aquisição destes revestimentos, a eletrodeposição.

As amostras nitretadas foram caracterizadas ao MEV, por difração de raios X e microdureza. Os filmes produzidos por PACVD foram caracterizados ao MEV, espectroscopia Raman e a dureza, através de nanoindentação.

Para os diferentes materiais, ensaios eletroquímicos, em solução fisiológica simulada, foram realizados a fim de verificar a resistência à corrosão e ensaios de desgaste a seco, para avaliar o comportamento tribológico. O comportamento frente à tribocorrosão, onde os mecanismos de desgaste e de corrosão atuaram simultaneamente, foram realizados para a liga, liga nitretada e filmes DLC depositados por PACVC.

A liga Ti6Al4V mostrou-se bastante resistente à corrosão, apesar do pobre comportamento tribológico. Ensaios de tribocorrosão confirmaram a boa resistência à corrosão da liga, mesmo com os mecanismos de desgaste e corrosão atuando simultaneamente. A camada de nitretos, obtida do processo de nitretação, apresentou melhora no comportamento tribológico, frente à corrosão e tribocorrosão. Filmes DLC apresentaram excelente resistência ao desgaste e à corrosão quando ensaios foram realizados separadamente. Ensaios de tribocorrosão mostraram a falha prematura do filme quando da atuação simultânea dos mecanismos.

O estudo paralelo a respeito da eletrodeposição confirmou a possibilidade de obtenção de filmes DLC através desta técnica, a temperatura ambiente. Os filmes foram avaliados por espectroscopia Raman e testados quanto à resistência à corrosão e ao desgaste. A dureza dos filmes foi avaliada por nanoindentação e a morfologia, verificada ao MEV e AFM. Filmes obtidos a partir de acetonitrila apresentaram uma melhora na resistência à corrosão comparado ao titânio puro, enquanto que os filmes obtidos de DMF comportaram-se similarmente ao titânio, possivelmente pela presença de trincas nanométricas. Relativo à resistência ao desgaste, os filmes obtidos de DMF, mostraram-se mais eficazes.

ABSTRACT

In the present work it was performed a study about tribocorrosion performance of Ti6Al4V bare alloy and the same alloy Ti6Al4V nitrided or even recovered by DLC films in simulated physiologic environment considering the extensive application of this alloy in loaded implants and the possibility to use DLC films as a biomaterial. At the same time, it was studied the electrodeposition of DLC films onto titanium.

Nitride samples were characterized by SEM (scanning electron microscopy), X ray diffraction and microhardness. The DLC films obtained by PACVC technique were characterized by SEM, Raman spectroscopy and nanoindentation.

Corrosion experiments were conducted in simulated physiologic environment. The tribologic behavior was evaluated by dry wear tests. Tribocorrosion behavior, with corrosion and wear mechanisms acting simultaneously, was evaluated for the bare alloy, nitrided alloy and DLC films obtained by PACVD technique.

The alloy is quite resistant to corrosion despite its poor tribological behavior. Tribocorrosion tests confirmed the good resistance to corrosion even when the degradation mechanisms of wear and corrosion act simultaneously. The nitride compound layer improved the tribological, corrosion and tribocorrosion behavior. DLC films presented high performance to either corrosion or wear mechanisms, however a catastrophic failure of the coating was observed in tribocorrosion tests.

A parallel study confirmed the possibility of obtaining DLC films by a electrodeposition technique at room temperature. Raman measurements, corrosion and wear tests were performed. The hardness of the films was evaluated by nanoindentation. Films obtained from acetonitrile present a better corrosion resistance with respect to pure titanium. Films obtained from DMF presented a similar corrosion behavior as presented by titanium probably due the presence of some detected nanocracks. The films obtained from DMF presented a better tribological behavior.

1 INTRODUÇÃO

A presente tese inicialmente apresenta um estudo a respeito da tribocorrosão da liga Ti6Al4V, muito empregada em implantes sujeitos a esforços como as próteses de joelho e quadril. Apesar de sua utilização, esta liga apresenta um pobre comportamento tribológico e juntamente a este, a sua aplicação em implantes vem sendo criticada pelo fato desta conter alumínio e vanádio [1,2].

Já é conhecido de longa data que tratamentos térmicos, termoquímicos e aplicação de revestimentos resistentes ao desgaste podem melhorar o comportamento tribológico e proporcionar uma nova interface implante/corpo vivo. Como exemplo, o tratamento de nitretação possibilita a formação de uma camada de nitretos que dificulta o acesso dos elementos Al e V ao corpo humano. Ainda, a utilização de revestimentos DLC tem sido muito indicada para o revestimento de implantes sujeitos a esforços devido às excelentes propriedades como a hemocompatibilidade, biocompatibilidade, inércia química, excelente resistência à corrosão e ao desgaste. Com estas características, este revestimento poderia ser bem utilizado para suprir a necessidade de evitar a chegada dos elementos Al e V ao corpo humano e melhorar a performance tribológica de dispositivos a base de Ti6Al4V.

Com o objetivo de incrementar o estudo a respeito da tribocorrosão, avaliar a eficácia do tratamento termoquímico de nitretação e dos filmes DLC, produzidos comercialmente pela técnica PACVD, ensaios de corrosão, desgaste e principalmente de tribocorrosão, foram realizados em amostras de Ti6Al4V nitretadas e revestidas com DLC.

Pelos interessantes resultados obtidos dos ensaios com filmes DLC, uma segunda parte da presente tese teve início: a obtenção de filmes DLC sobre Ti puro através da técnica de eletrodeposição. A principal motivação para a pesquisa foi que filmes DLC fabricados por métodos de deposição física já estão disponíveis comercialmente, enquanto que, filmes obtidos por eletrodeposição, a partir de uma solução orgânica com ausência de íons provenientes de sais, ainda está em fase de pesquisa e apresenta grande potencial para a produção de filmes DLC de boa qualidade. A pesquisa foi, pois, iniciada com o intuito de obter estes filmes por este método não trivialmente utilizado em líquidos orgânicos, e ainda encontra-se em fase experimental devido à ampla gama de parâmetros a serem estudados, características a serem testadas e possibilidades que surgiram ao longo desta pesquisa.

Para a presente tese, os filmes DLC foram testados com foco em materiais biomédicos. Entretanto, a utilização dos filmes DLC não se restringe a apenas este campo específico e sim, a uma ampla gama de aplicações. Uma destas aplicações seria o emprego destes filmes, a nível nanométrico, em discos rígidos e cabeças leitoras, os quais requerem filmes protetores bastante finos e duráveis. Atualmente, o mercado já fornece lâminas de barbear recobertas por filme DLC. Outra possível aplicação seria na indústria têxtil e automobilística, mais especificamente em componentes sujeitos a intensas solicitações tribológicas

Para melhor apresentação e discussão da tese, esta foi dividida em dois capítulos principais, com revisão bibliográfica e discussões dos resultados em cada capítulo. O primeiro trata da tribocorrosão da liga Ti6Al4V, da mesma liga nitretada e desta revestida por filmes DLC, enquanto que o segundo trata da obtenção dos filmes DLC a partir de líquidos orgânicos. A denominação de cada capítulo segue:

- I – TRIBOCORROSÃO: Ti6Al4V, Ti6Al4V NITRETADO E DIAMOND-LIKE CARBON;
- II – OBTENÇÃO ELETROQUÍMICA DE FILMES DIAMOND-LIKE CARBON.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

I – TRIBOCORROSÃO: TI6AL4V, TI6AL4V NITRETADO E DIAMOND-LIKE CARBON

2.1 ESTADO DA ARTE

A tribocorrosão pode ser definida basicamente como a deterioração ou transformação de material resultante da simultânea ação de desgaste e corrosão. Como exemplo de sistemas expostos à tribocorrosão, podemos citar os dispositivos de processamento de alimentos, equipamentos utilizados em mineração, oleodutos, polimento químico-mecânico e implantes biomédicos. Nestes sistemas, o desgaste pode resultar tanto do fluxo dos líquidos (cavitação), impacto de partículas (erosão), como do contato entre dois corpos sólidos em desgaste (fretagem e deslizamento). A corrosão é devido à presença de gases oxidantes ou de solução aquosa corrosiva.

Atualmente, estudos a respeito da tribocorrosão têm tomado grande importância e se intensificado com o advento de técnicas de avaliação mais precisas e modernas, novos materiais e revestimentos mais resistentes ao desgaste e à corrosão. Porém, estudos de tribocorrosão já datam da década de 40. Em seu livro, *The Friction and Lubrications of Solids*, Bowden e Tabor [3] relatam de 1940, experimentos realizados por Williams a respeito da influência da corrosão no desgaste ocorrendo em motor de combustão interna. Experimentos tribológicos em solução eletrolítica, sob condições eletroquímicas controladas, foram descritas primeiramente por Barker (1947) e Young (1949), segundo Bowden e Tabor. O estudo de Barker e Young consistiu de medidas de fricção da platina a medida que o potencial era variado sob condições controladas. Young verificou variações no coeficiente de atrito acompanhado por correspondente mudança no dano à superfície à medida que o potencial da platina era variado em solução 0,1 N de ácido sulfúrico. A potenciais catódicos e anódicos, moléculas gasosas (hidrogênio e oxigênio, respectivamente) formadas por eletrólise cobriam a superfície da platina e limitavam o desgaste. Em potenciais intermediários, no qual não havia a adsorção de gases, severo desgaste foi observado.

A primeira norma, apresentada em 1995, fazendo referência a testes triboeletroquímicos, foi a norma ASTM G119 para avaliar o sinergismo entre corrosão e desgaste para sistemas em soluções líquidas ou lamas. Em 2001, foi publicado um estudo realizado em sete laboratórios europeus a fim de avaliar a reprodutibilidade e comparabilidade

de experimentos triboeletroquímicos. Em todos os laboratórios, testes foram feitos com aço inoxidável AISI 316L desgastado por esfera de alumina, em solução de ácido sulfúrico, com os mesmos parâmetros eletroquímicos e tribológicos. Diferenças nos procedimentos experimentais foram somente devidos à configuração do tribômetro e da célula eletroquímica. A reprodutibilidade das medidas eletroquímicas, a nível laboratorial, e a dispersão dos resultados não foi significativamente afetado pelo desgaste, mostrando que experimentos eletroquímicos e de fricção combinados podem ser corretamente realizados. Entre os laboratórios houve uma boa concordância dos coeficientes de atrito medidos e a dispersão dos resultados de desgaste foi provado ser devido ao critério adotado.

A pesquisa em tribocorrosão intensificou-se principalmente no campo dos materiais aplicados em implantes como Ti e suas ligas [4-12], Ti e ligas com tratamento superficial [4,13-15], aço inoxidável 316L e 304L [5,7,16-19], aço inoxidável ferrítico (SS 430) [20,21], liga Co-Cr-Mo [5,22]. Apesar da extensa pesquisa sobre filmes DLC, existem poucos trabalhos a respeito do sinergismo entre corrosão e desgaste, sendo que na grande maioria não houve controle ou monitoração dos parâmetros eletroquímicos. Lee [23] realizou experimentos de corrosão-desgaste em filmes DLC ultrafinos com incorporação de nitrogênio, depositados sobre liga de alumínio. Os ensaios de corrosão-desgaste foram realizados em solução 1 M NaCl + 1 M H₂SO₄, a diferentes potências e com os seguintes parâmetros de desgaste: carga de 5 mN, velocidade de desgaste de 0,06 m/s e contraparte de alumina. Observou-se que o aumento da espessura do filme diminuiu a densidade de corrente de corrosão e a perda de material por corrosão-desgaste. Segundo o autor, esta ocorrência se deve não somente a uma melhor resistência à corrosão fornecida por filmes mais espessos, mas também porque os filmes mais espessos apresentam uma maior quantidade de núcleos grafíticos sp².

Os demais estudos a respeito de desgaste em filmes DLC expostos a meio aquoso, apesar de não haver um monitoramento eletroquímico, apresentam importantes informações sobre o comportamento dos filmes em meio aquoso. Kim et al. [24] realizaram experimentos de corrosão-desgaste de filmes DLC, depositados sobre Ti e Ti6Al4V, em solução salina com uma contraparte de rubi aplicando uma força de 32 N a uma velocidade de 0,13 m/s. Foi verificado que o tempo de vida dos filmes foi drasticamente reduzido em testes de corrosão-desgaste. Park et al. [25] observaram falha acelerada dos filmes em meio aquoso e comprovaram que a diminuição da porosidade aumenta o tempo de vida dos filmes. Drees et al. [26] também verificaram falha acelerada dos filmes em meio aquoso e propuseram que a

mesma, em meio aquoso, se deve a perda de adesão entre o substrato e o revestimento devido à ação simultânea da carga e do meio corrosivo.

2.2 TRIBOLOGIA E CORROSÃO: MECANISMO E SINERGISMO

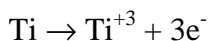
2.2.1 Corrosão

A corrosão é o resultado de reações eletroquímicas de um metal com o meio. Assim, o processo de corrosão é caracterizado pela existência de processos anódicos e catódicos ocorrendo na interface metal/solução bem como, no caso de existência de um óxido na superfície metálica, na interface óxido/solução.

Considerando o metal titânio, este é um material bastante reativo, com alta afinidade pelo oxigênio e que apresenta apreciável resistência à corrosão em virtude da formação de um óxido estável e protetor na sua superfície. Analisando o diagrama de Pourbaix (Figura 1) para o titânio, pode-se prever as tendências do processo de corrosão. Verifica-se uma ampla região de provável passividade correspondente à estabilidade dos óxidos TiO, TiO₂ e Ti₂O₃. Dos três óxidos, o TiO₂ é o mais provável e estável em solução aquosa por toda a escala de pH. Este óxido, com titânio em estado de oxidação +4, pode ser formado pela seguinte reação anódica:



De acordo com o diagrama, a ruptura do filme de TiO₂ e a resultante corrosão do titânio pode ocorrer sob condições ácidas redutoras. Segundo Pariona e Müller [27], o íon titanoso pode estar presente em casos de corrosão em fresta conforme a equação:



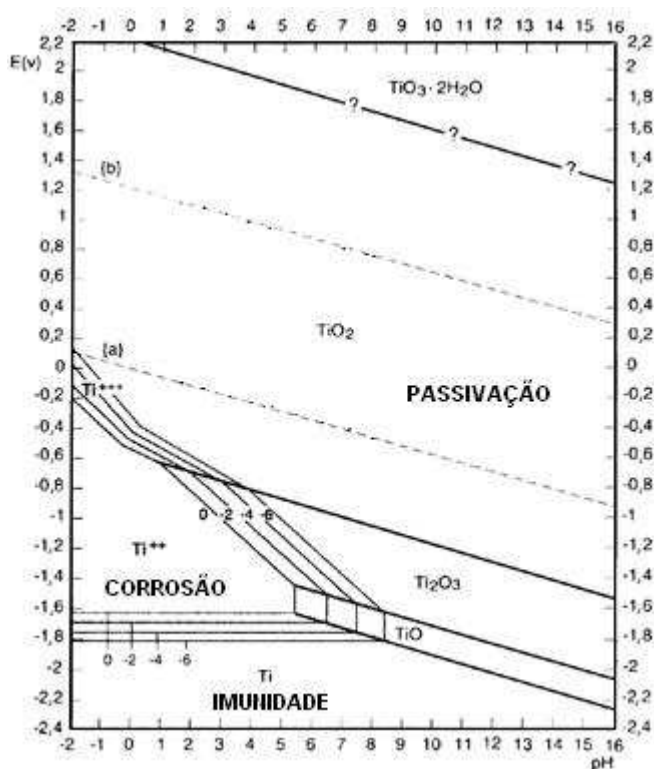
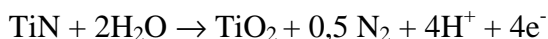


Figura 1. Diagrama de Pourbaix para titânio [28].

Quando o titânio e suas ligas são tratadas termoquimicamente, como no processo de nitretação, a fim de melhorar propriedades de superfície, alterações no comportamento do material frente a um meio corrosivo são observadas em maior ou menor escala dependendo das condições em que foram feitos os tratamentos.

Heide e Schultze [29] realizaram cálculos termodinâmicos e investigação experimental em amostras de TiN obtidas por implantação iônica e PVD. Pelos cálculos e dados experimentais, o diagrama de Pourbaix apresentado na Figura 2 foi traçado. Neste diagrama, a área sombreada corresponde à estabilidade observada dos experimentos eletroquímicos e XPS (Espectroscopia Fotoelétrica de Raios X). Os autores acreditam que as correntes anódicas desenvolvidas em ensaios de polarização, tanto em solução ácida quanto básica a altos potenciais, são devido à oxidação do TiN a TiO_2 , conforme segue a reação:



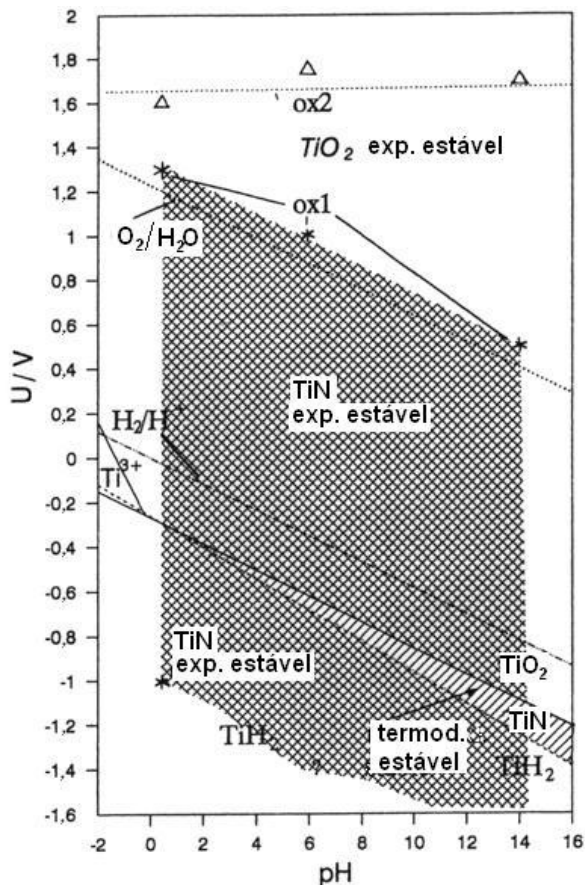


Figura 2. Diagrama de Pourbaix para TiN proposto por Heide e Schultze [29] a partir de cálculos termodinâmicos e dados experimentais. Áreas sombreadas correspondem à estabilidade experimental.

Venugopalan et al. [30] estudaram amostras de Ti6Al4V que foram nitretadas em atmosfera de nitrogênio por 8 horas a 566 °C. As amostras nitretadas e não nitretadas foram testadas quanto à resistência à corrosão em meio neutro e em solução de Hanks ácida (pH = 3,5 ± 0,1). Segundo os autores, não foi observada diferença significativa no comportamento corrosivo das amostras nitretadas e originais.

Galvanetto et al. [31] mostraram que a nitretação a plasma da liga Ti6Al4V, a uma temperatura de 900 °C durante 2 e 8 horas, não apenas aumentou a dureza superficial, como também melhorou a resistência à corrosão em solução concentrada de ácido clorídrico. Entretanto, amostras tratadas durante 2 horas a 700 °C, após curto período de imersão, foram altamente corroídas e experimentaram perda de massa superior a amostras não nitretadas para mesmo período de imersão. Foi observado para amostras nitretadas a 900 °C, em ensaios de voltametria cíclica a mais alta concentração de ácido clorídrico (4 M), a falha da camada de compostos a potenciais por volta de 2,6 V e sua total remoção após os primeiros 10 ciclos.

Além dos tratamentos de superfície, revestimentos protetores são largamente empregados com o objetivo de melhorar a resistência à corrosão. Revestimentos DLC têm sido muito estudados devido à sua inércia química, superior resistência à corrosão e ao desgaste. Como exemplo da superior resistência à corrosão dos filmes DLC, Lappalainen et al. [32] apresentam resultados (Figura 3), em termos de quantidade de metal encontrado em solução, de testes de corrosão estática em solução 10% HCl realizados durante 45 dias com diferentes metais recobertos por filmes DLC. A concentração dos metais dissolvidos foi analisada e as taxas de corrosão nos materiais recobertos e não recobertos estão apresentadas na Tabela 1.

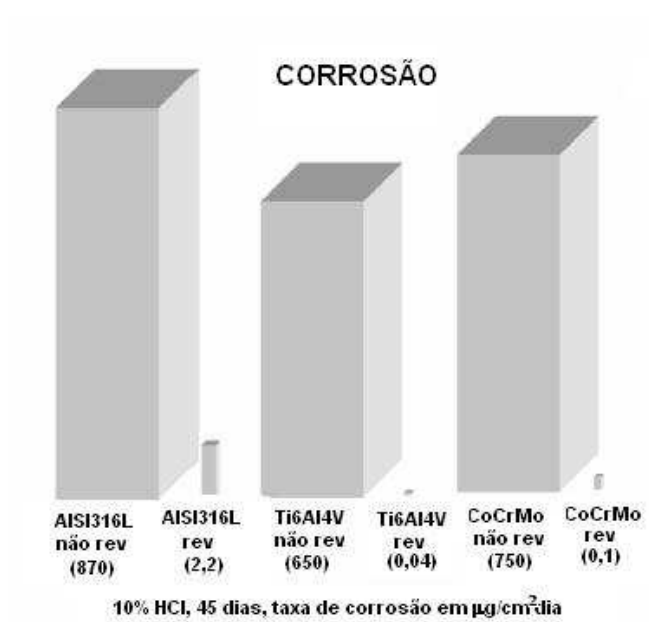


Figura 3. Resultados de corrosão estática realizada em solução 10% HCl para os metais AISI316L, Ti6Al4V e CoCrMo recobertos e não recobertos com DLC. As barras verticais representam a quantidade de metal encontrado na solução [32].

Tabela 1. Taxas de corrosão para metais recobertos e não recobertos por filmes DLC [32].

Material	Não recoberto ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Recoberto com DLC ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
AISI316L	870	2,2
Ti6Al4V	650	0,04
CoCrMo	750	0,1

Verifica-se a expressiva diminuição da quantidade de metal encontrado em solução, ou melhor analisando, a queda expressiva da taxa de corrosão quando aplicado um filme protetor de DLC. Resultados similares foram obtidos ao longo de seis meses.

Em outro experimento, 1µm de DLC recobrimo uma liga de CoCrMo diminuiu a taxa de corrosão do substrato por um fator de 10^5 , se comparado à liga sem recobrimento, quando este foi exposto a uma solução salina simulando o fluido humano a 37 °C por 2 anos [33].

2.2.2 Tribologia

A ciência que estuda os processos que formam e/ou ocasionam a perda de material devido ao contato dinâmico entre duas superfícies é conhecida por *Tribologia*. Dentro desta ciência são estudados os processos de Fricção, Desgaste e Lubrificação.

2.2.2.1 Fricção

A palavra fricção ou atrito é utilizada para designar a perda gradual de energia cinética em diversas situações onde corpos ou substâncias movem-se uma em relação à outra. Para a presente tese será apenas considerado o atrito entre duas superfícies de corpos sólidos movendo-se um em relação ao outro e que pode ser definido como “a resistência ao movimento de um corpo sólido em relação a outro”.

É de importância a determinação de alguns conceitos e termos associados à fricção como “força de atrito”, “coeficiente de atrito”, “energia friccional” e “aquecimento friccional”. A “força de atrito” é a força tangencial que deve ser excedida para que um sólido que se encontra em contato com outro possa deslizar sobre este outro. Esta força atua no plano das superfícies e é proporcional à força normal à superfície (N), ou:

$$F = \mu N$$

Esta também é conhecida como sendo a lei de Amonton para fricção [3]. A constante de proporcionalidade μ é denominada “coeficiente de atrito” e esta é virtualmente independente da carga (N).

Para vencer a fricção, a força tangencial deve ser aplicada ao longo de toda a distância de deslizamento; o produto desta força pela distância é o “trabalho friccional”. A energia resultante é perdida na forma de “aquecimento friccional” e outros processos de aumento de

entropia do sistema como, por exemplo, a deformação permanente na superfície do material. Disto, entende-se que a fricção é um processo de dissipação de energia.

Diversos autores usaram modelos para o mecanismo de fricção, sendo alguns deles apresentados por Bowden e Tabor [3]. Em 1981, Suh e Sin [34] propuseram um novo conceito de fricção, a chamada “gênese da fricção”. Segundo estes autores, as propriedades mecânicas afetam o comportamento de atrito mais que as propriedades químicas quando o deslizamento ocorre sem um significativo acréscimo de temperatura na interface. O efeito da fricção pode ser dividido em três mecanismos básicos apresentados na Figura 4, um devido à adesão, um devido ao *ploughing* e outro devido à deformação das asperezas.

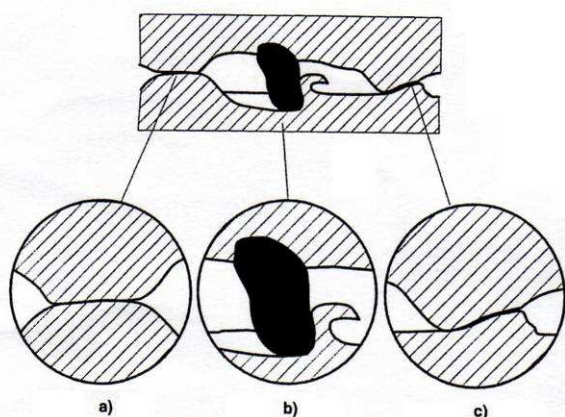


Figura 4. Representação esquemática dos componentes em atrito por deslizamento. (a) adesão, (b) *ploughing* e (c) deformação de asperezas [35].

No mecanismo de adesão, a resistência ao deslizamento das superfícies ocorre pela formação de micro-junções ou micro-soldas nos pontos de contato (asperezas). Quando um dos corpos se move em relação ao outro, estas junções são quebradas e formadas continuamente.

O *ploughing* (lavramento, lavragem) é definido como a resistência ao movimento ocasionada quando uma partícula dura ou uma aspereza dura arranca uma goiva do material mais macio por deformação plástica.

Na deformação de asperezas, o atrito surge pelo trabalho realizado quando as asperezas são plasticamente deformadas à medida que elas deslizam umas sobre as outras.

2.2.2.2 Características superficiais

O atrito é causado por forças entre dois corpos em contato, com atuação nas suas interfaces. Juntamente com o carregamento (carga), as forças são determinadas por, basicamente, dois fatores: as propriedades dos materiais e do meio no qual eles estão inseridos e a área de contato.

As propriedades - a natureza química e física das superfícies - dependem da composição do material e do meio em que este se encontra. Como exemplo, pode-se citar a adsorção química de espécies como moléculas provenientes da atmosfera ou lubrificantes utilizados na manufatura do material ou durante uma operação. A quantidade destas espécies, o grau de recobrimento da superfície por elas e a sua natureza podem afetar substancialmente a adesão entre as superfícies e, então, influenciar direta ou indiretamente o comportamento à fricção. No caso de metais, estes podem apresentar diferentes tipos de óxidos e hidróxidos metálicos na sua superfície dependendo do seu processamento, composição, meio, etc., e que podem afetar grandemente a fricção.

Em superfícies sujeitas ao atrito, a área real de contato é geralmente muito menor que a área aparente dos corpos já que superfícies reais não são planas em uma escala atômica. Quando uma superfície é posta em contato com outra, o primeiro contato entre elas irá ocorrer no topo das saliências das superfícies, o que pode representar apenas 10% da área superficial. Por causa disto existe uma forte dependência entre a topografia da superfície e a fricção [35].

2.2.2.3 Desgaste

O desgaste é definido como a remoção de material de uma superfície sólida como resultado de uma superfície movendo-se sobre outra. Assim, fricção e desgaste são resultados do mesmo processo tribológico que ocorre entre duas superfícies em contato deslizante.

Basicamente, o desgaste pode ser dividido em quatro tipos [35]: adesivo; abrasivo e deformação de asperezas; fadiga e delaminação; químico.

Desgaste Adesivo

Ocorre quando as asperezas de um corpo entram em contato com as asperezas da contraparte e estas aderem fortemente umas às outras, formando junções microligadas como as apresentadas na Figura 5. Com movimento tangencial entre as superfícies, as asperezas do material mais macio, com menor tensão de cisalhamento (τ), são arrancadas e material é

removido. Com o subsequente deslizamento, os fragmentos podem se soltar e novamente aderirem na superfície original ou formarem partículas de desgaste. As propriedades superficiais dos materiais, assim como filmes superficiais ou contaminantes, têm grande influência sobre este mecanismo de desgaste.



Figura 5. Representação esquemática do desgaste adesivo [35].

Desgaste Abrasivo e Deformação de Asperezas

O desgaste abrasivo ocorre em contatos tribológicos nos quais uma superfície é mais dura que outra, ou quando partículas duras são introduzidas no contato (Figura 6). As asperezas da superfície mais dura são pressionadas na superfície mais macia e ocorre a deformação plástica da superfície mais macia. Quando a superfície mais dura se move tangencialmente, lavramento (*ploughing*) e remoção do material mais macio ocorrem com formação de goivas e riscos na superfície resultante. Dependendo da geometria e do grau de penetração da superfície mais dura, o mecanismo de desgaste abrasivo pode ser dividido em: desgaste por dois corpos e por três corpos, sendo que no último caso, partículas duras são introduzidas entre as superfícies em movimento.

O efeito da deformação de asperezas é devido à rugosidade e ondulação das superfícies em contato. A colisão de duas saliências resulta em deformação plástica de uma ou ambas as saliências levando à remoção de material. O mecanismo de deformação de asperezas foi estudado em detalhes por Suh [34], o qual identificou que considerações anteriores a respeito de desgaste adesivo seriam, na realidade, devido à deformação de asperezas.

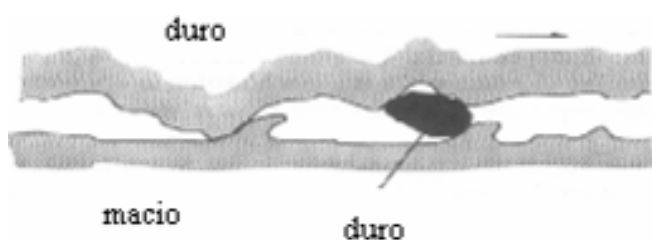


Figura 6. Representação esquemática do desgaste abrasivo [35].

Desgaste por fadiga

O desgaste por fadiga ocorre em um material sujeito a esforços cíclicos na superfície a um nível de tensão abaixo do limite de escoamento. As tensões são produzidas por asperezas ou partículas livres, levando à formação de trincas superficiais e formação de fragmentos. Quando os fragmentos são removidos, ocorre a formação de crateras na superfície.

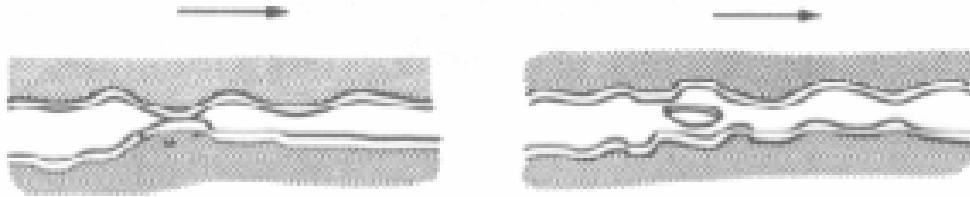


Figura 7. Representação esquemática de desgaste por fadiga [35].

Desgaste Químico

No desgaste químico o processo é dominado pelas nocivas reações químicas que ocorrem no contato, iniciadas pela influência do meio, em combinação com os mecanismos de contato mecânicos. O desgaste combinado com reações químicas resultam na remoção de material e formação de particulados.

Segundo Holmberg e Matthews [35], o desgaste oxidacional é o tipo mais comum de desgaste químico. Uma fina camada de óxido é formada no topo da superfície metálica e é continuamente removida, pela ação de desgaste, e refeita pela presença de umidade do meio que pode facilmente chegar ao contato. O desgaste químico (Figura 8) ocorre quando o desgaste pode ser devido à instabilidade química de um dos materiais. A fina camada de óxido que protege o material é removida e possibilita o ataque corrosivo do meio sobre o material resultando em dissolução e/ou difusão de elementos de um material no outro, quando existe o contato entre diferentes materiais não inertes.

Alguns autores [36-39] têm denominado desgaste químico como sendo tribocorrosão. Segundo Landolt et al. [37], a tribocorrosão pode ser definida como a transformação irreversível de um material resultante da simultânea interação físico-química e mecânica ocorrendo em um contato tribológico.



Figura 8. Representação esquemática de desgaste corrosivo [35].

Analisando o comportamento do titânio e suas ligas frente ao desgaste puro, pode-se dizer que, devido à grande afinidade do titânio pelo oxigênio, ocorre a rápida formação de óxido superficial, a transferência e adesão do metal a materiais não metálicos e que conseqüentemente resulta em desgaste adesivo severo [40]. Embora a liga ofereça propriedades mecânicas, físicas e químicas atrativas, suas propriedades de superfície são deficientes, o que restringe o uso de titânio não recoberto em aplicações tribológicas [41]. A fim de se fazer uso dos benefícios do titânio e suas ligas em aplicações sujeitas à fricção e desgaste, modificações superficiais e revestimentos protetores são requeridos para uma efetiva melhora na resistência superficial, diminuição da tendência de transferência de material à contraparte e no desgaste adesivo. Testes de desgaste do tipo pino sobre disco mostram que a profundidade das trilhas de desgaste, em amostras de Ti6Al4V nitretadas a diferentes temperaturas, foi onze a vinte vezes menor comparando-se às trilhas desgastadas de amostras sem tratamento superficial [42].

2.2.2.4 Desgaste em superfícies com revestimentos

Revestimentos são muito utilizados tanto na proteção contra corrosão como controle da fricção e desgaste. O processo tribológico em superfícies com recobrimento envolve diversas variáveis, sendo quatro as principais: a relação entre a dureza do revestimento e do substrato, a espessura do revestimento, a rugosidade superficial e as partículas formadas no contato.

A Figura 9 apresenta esquematicamente as doze diferentes situações de contato para uma superfície revestida, as quais foram agrupadas em oito diferentes tipos de mecanismos. Apenas os mecanismos para revestimentos duros serão brevemente abordados já que a presente tese apresenta apenas um estudo a respeito de filmes de alta dureza.

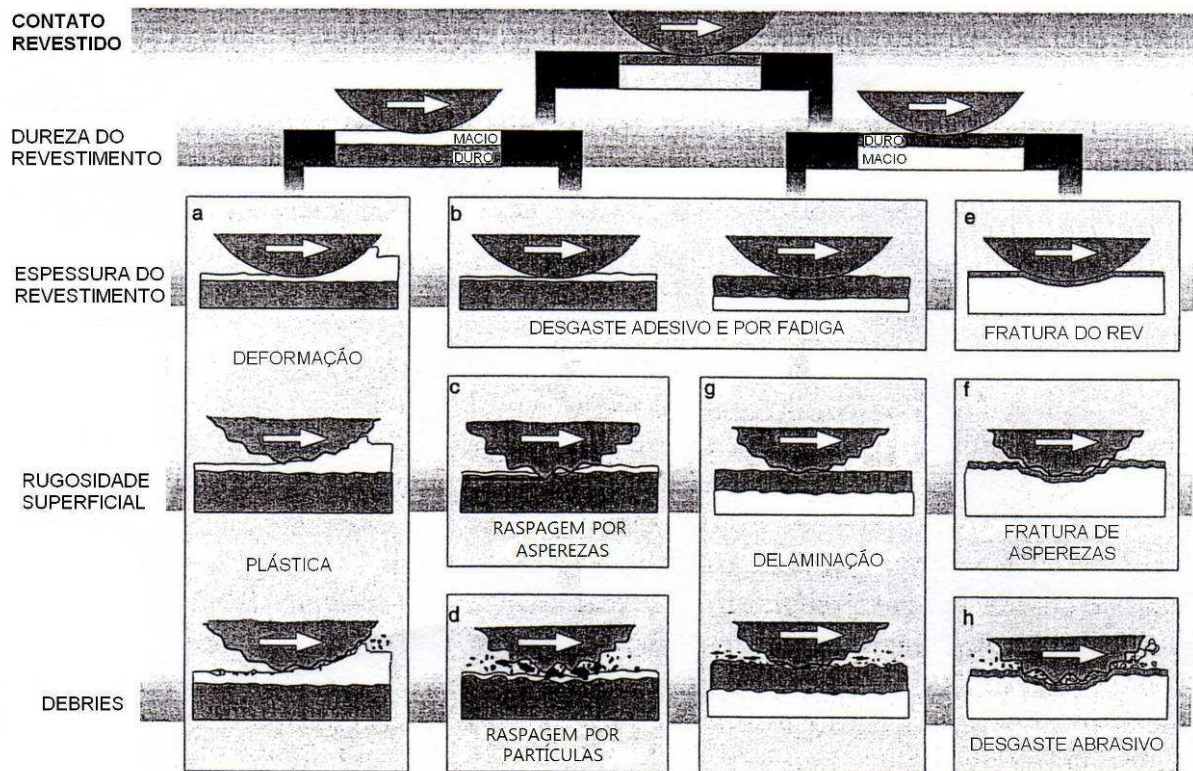


Figura 9. Mecanismos tribológicos de desgaste para superfícies revestidas [35].

Desgaste Adesivo e por Fadiga

O desgaste adesivo está presente em uma diversidade de situações de contato. Mesmo que todos os outros mecanismos de desgaste sejam eliminados, algum desgaste adesivo ainda irá ocorrer. É típico para um corpo rígido deslizando sobre um filme duro e espesso, depositado em substrato macio, ou sobre um substrato duro recoberto por um fino filme de baixa dureza.

Em adição ao desgaste adesivo, desgaste por fadiga pode estar envolvido dependendo do material do filme. O ouro pode ser citado como um material que apresenta estes dois mecanismos de desgaste [43].

Fratura do Revestimento

O uso de filmes finos duros é, geralmente, uma solução bastante favorável do ponto de vista de desgaste, mas se o substrato não for duro suficiente para suportar a carga, ocorrerá a deformação plástica ou elástica do substrato. Se a tensão gerada no revestimento ou na interface entre o revestimento e substrato for maior que a tensão de ruptura do filme, ocorrerá a nucleação e propagação de trincas.

Quanto mais duro o substrato, maior a carga que o revestimento poderá suportar sem falha por fratura devido ao aumento da resistência à flexão. Com um substrato macio, trincas ocorrerão na área de contato e nas regiões deformadas adjacentes como apresentado na Figura 10. Mesmo se o revestimento não fratura e falha no início do deslizamento, a repetição do processo pode resultar em trincas por fadiga e falha.

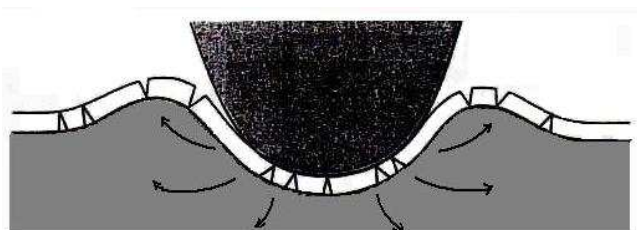


Figura 10. Fratura de um revestimento duro depositado sobre um substrato macio. As direções do fluxo de material estão indicadas por setas [35].

Delaminação

A situação mais comum é o deslizamento de um corpo áspero e duro contra um revestimento também áspero e duro com topografia de saliências de baixo ângulo. Este é o caso típico encontrado em superfícies de engenharia e está esquematizado na Figura 9 (g). O deslizamento ocorre no topo das saliências em contato, as quais sofrem, principalmente, deformação plástica já que a tensão local é bastante elevada.

A alta tensão irá gerar discordâncias, ancoramento destas e nucleação de trincas localizadas a poucos micrometros abaixo da superfície. Devido a pouca deformação plástica da superfície, pela dureza do filme, um grande número de trincas devem ser nucleadas antes da formação de partículas. As partículas delaminadas têm a forma de flocos e podem ter centenas de micrometros de comprimento. Este tipo de particulado foi observado por Sue e Troue [44] para uma esfera de aço deslizando sobre revestimento de nitreto de titânio (TiN).

Partículas de desgaste ou fragmentos muito finos, com dimensões menores que a magnitude da rugosidade superficial, não influenciam o processo de desgaste, como mostrado na Figura 9 (g) inferior, já que estes fragmentos podem alojar-se em vales enquanto o deslizamento ocorre no topo das saliências.

Fratura de Asperezas

No contato entre um filme duro e um corpo deslizante duro, ambos com alta rugosidade superficial, existe uma forte tendência ao entrelaçamento das superfícies com alta fricção no início do deslizamento. Um desgaste considerável irá ocorrer no início do deslizamento com posterior aplainamento das superfícies. Os debris de alta dureza podem afetar consideravelmente o desgaste ao continuar do deslizamento.

Desgaste Abrasivo

O desgaste abrasivo é típico do escorregamento de um corpo deslizante duro e áspero, com a presença de partículas duras e maiores que a magnitude da rugosidade superficial. As partículas presas entre as duas superfícies deslizantes têm efeito de riscamento em ambas e ainda, como suportam parte da carga aplicada, causam pontos concentradores de tensão em ambas as superfícies à medida que estas partículas tentam penetrar nestas. Esta concentração de tensão pode causar a nucleação de trincas no revestimento.

Os mecanismos apresentados explicam os tipos de desgaste que resultam em produtos oriundos do processo. Quando um material é liberado de uma das superfícies, este ainda pode influenciar o comportamento tribológico de duas maneiras. As partículas em contato podem influenciar a fricção e o desgaste, como já apresentado, mas também podem aderir na contraparte de desgaste e formar uma camada de transferência. A camada de transferência também pode ser constituída, sem a formação de particulados, quando uma saliência adere fortemente à contraparte e esta parte aderida é removida do material original. A camada de transferência geralmente muda as propriedades tribológicas da contraparte e pode-se dizer que um novo par de desgaste é formado.

Especula-se que os filmes DLC, com excelente resistência ao desgaste, apresentem um baixo coeficiente ($\mu = 0,001$ a $0,2$) devido à formação de uma camada de material transferido para a contraparte e/ou micrografitização do filme DLC. A micrografitização corresponde à transformação da estrutura sp^3 , com carbono ligado covalentemente a outros 4 átomos de carbono, em estrutura tipo grafita sp^2 [45-48] composta por lamelas de carbono interligadas por ligações fracas de van der Waals. Outros autores argumentam [49,75] que o atrito entre duas superfícies em contato deslizante é largamente governado por interações físicas e químicas entre as superfícies. Sendo o atrito devido a interações físicas e este

minimizado pela diminuição da rugosidade, a importância das interações adesivas torna-se a causa mais importante do atrito entre duas superfícies. Miyoshi e colaboradores [49] testaram filmes de diamante e DLC não hidrogenados e encontraram coeficientes de atrito entre 1,5 e 1,8 em ultra-alto vácuo e, segundo os autores, o elevado coeficiente de atrito se deve ao fato de que ligações σ dos átomos de carbono na superfície estão expostas e livres para a formação de fortes ligações covalentes entre as superfícies deslizantes. Ao serem introduzidas outras espécies gasosas na câmara de vácuo, o coeficiente de atrito abruptamente decaiu a valores tão baixos quanto 0,05, o que foi atribuído à passivação das ligações σ e/ou formação de camadas adsorvidas e conseqüente eliminação das fortes interações covalentes na interface.

2.2.2.5 Tipos de contato tribológicos

A degradação de materiais pelo desgaste pode ocorrer em diferentes contratos tribológicos como apresentado na Figura 11. Estes podem ser o deslizamento recíproco, a fretagem, rolamento e a colisão de partículas.

O deslocamento recíproco ocorre quando duas superfícies estão em contato e experimentam um movimento oscilatório e repetitivo de alta amplitude. Como resultado, a região de contato é danificada. O movimento pode ser em uma direção (unidirecional) ou recíproco (movimentos de vai-e-vem).

Na fretagem (do inglês, *fretting*) ocorre o movimento oscilatório de pequena amplitude entre duas superfícies em contato. Tanto na fretagem quanto no deslocamento recíproco, o contanto entre as duas superfícies pode ocorrer entre dois ou três corpos (partículas de terceiro corpo provenientes do desgaste), e como resultado pode haver a iniciação de trincas devido à tensão cíclica.

O rolamento ocorre quando um objeto cilíndrico ou esférico faz movimentos de rotação em uma superfície plana com dureza suficiente para suportá-lo. Como exemplo deste tipo de contato pode-se citar as estradas de alta rodagem.

A colisão de partículas, ou impingimento (do inglês, *impingement*), na superfície de um material é também um contato tribológico que pode resultar em ataque mecânico e químico combinados, como no caso de corrosão-erosão muito comum em bombas.

Modo de contato	Representação esquemática
Deslizamento - Unidirecional - Recíproco	
Fretagem	
Rolamento	
Impingimento	

Figura 11. Representação esquemática dos diferentes contatos tribológicos [37].

2.2.3 Tribocorrosão

Em muitos sistemas tribológicos, os materiais que estão em contato tribológico, além do desgaste mecânico, também estão expostos a um meio corrosivo e, conseqüentemente, sujeitos a solicitações mecânicas e químicas/eletroquímicas. Como exemplos típicos, temos os já citados implantes ortopédicos, bombas químicas, dispositivos de processamento de alimentos, equipamentos utilizados em mineração, oleodutos. Sob estas condições, a taxa de degradação do contato tribológico não pode ser estimada apenas com base no conhecimento prévio da resistência ao desgaste, em ausência de corrosão, ou da resistência à corrosão, em ausência de fricção. Os mecanismos de corrosão e desgaste atuam simultaneamente, não são independentes um do outro e ainda, na maioria das situações, o efeito concomitante é sinérgico, o que pode resultar em degradação acelerada do material.

Normalmente a tribocorrosão leva à degradação dos materiais e do desempenho do contato, mas em algumas aplicações como no polimento mecânico-químico, ela pode ser de interesse.

2.2.3.1 Arranjos tribológicos e técnicas em tribocorrosão

Para o estudo da tribocorrosão, os mais diversos tipos de tribômetros e condições de desgaste são utilizados. A Figura 12 apresenta as configurações possíveis para a contraparte e os arranjos tribológicos básicos para estudo da tribocorrosão envolvendo uma placa do

material a ser testado e o material antagonista (contraparte) de desgaste. As configurações básicas da contraparte (porção superior da figura) podem ser: (I) pino cilíndrico, (II) cone truncado ou (III) esfera. Um pino cilíndrico plano como apresentado em (I), tem a vantagem de a área de contato ser bem definida, entretanto, o alinhamento das superfícies é bastante crítico para a reprodutibilidade dos resultados. Já os contatos esféricos não apresentam problemas de alinhamento, mas a área nominal de contato é menos definida e pode variar durante o experimento.

Considerando os arranjos tribológicos, para que se possa ter um controle eletroquímico, os contatos deslizantes devem estar imersos em uma solução eletrolítica. No desenho esquemático da Figura 12 (a), está representado um dispositivo de tipo pino sobre chapa, em que o pino de desgaste faz trajetória circular sobre a chapa imersa em solução eletrolítica. No esquema (b) um pino deslizando linear e reciprocamente (movimentos de vai-e-vem) desgasta uma chapa que encontra-se imersa em uma solução eletrolítica. Em (c), tanto pode o contato encontrar-se imerso em solução, como a solução ser jateada em direção ao contato que ocorre entre a contraparte esférica e a chapa presa a um suporte girante. Finalmente, no arranjo (d), um microtubo cerâmico envolvido por um segundo tubo contendo o eletrólito, gira sobre uma placa estacionária.

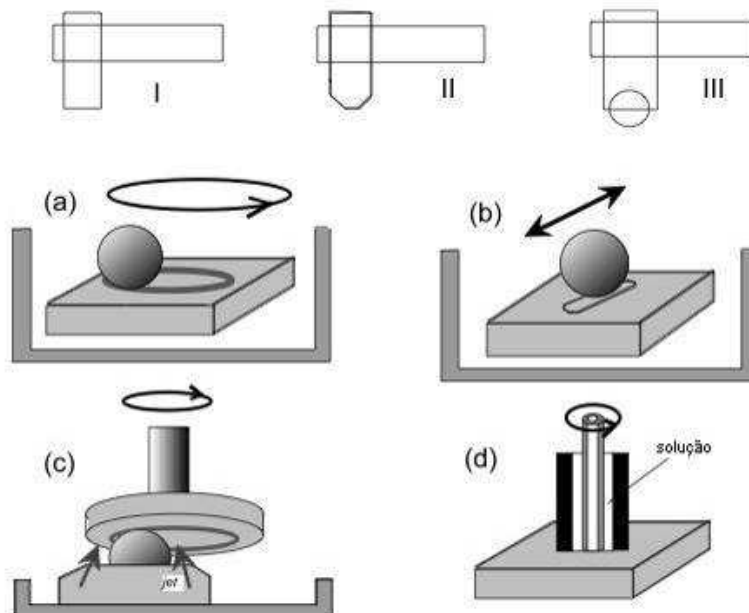


Figura 12. Arranjos experimentais para estudo da tribocorrosão: (a) pino girando sobre placa imersa; (b) movimento recíproco do pino sobre placa imersa; (c) esfera estacionária em disco girante com injeção de eletrólito ou imerso em solução; (d) microtubo cerâmico girante [37].

Ao lado das possibilidades de configuração da contraparte e arranjos tribológicos existem basicamente quatro principais métodos eletroquímicos usados em tribocorrosão: (1) monitoramento do potencial de corrosão; (2) técnica da célula galvânica; (3) técnica potenciostática; (4) técnica potenciodinâmica. As possibilidades 1, 2 e 3 estão indicadas nas Figura 13, 14 e 15, juntamente com medidas típicas obtidas durante o desgaste de uma bola de alumina contra a liga Ti6Al4V imersa em solução 0,9% NaCl [36].

O monitoramento do potencial de corrosão (Figura 13) consiste em medir este potencial à medida que o ensaio é realizado. Esta técnica é bastante simples e permite a obtenção de informações a respeito do estado superficial do material testado, apesar de não fornecer informações a respeito da cinética das reações de corrosão. Como ilustrado na Figura 13 (b), ao início do desgaste, o potencial de corrosão de uma liga passiva desloca-se a valores mais ativos pela remoção do filme protetor. Durante o desgaste, o potencial de corrosão medido reflete o par galvânico de dois estados superficiais distintos: o metal passivo, protegido por óxido normalmente funcionando como cátodo, e o metal desgastado sem o óxido protetor, atuando como ânodo. Após o término do desgaste, o potencial de corrosão retoma aos valores iniciais pela formação de óxido nas áreas que sofreram desgaste. Ponthiaux et al. [50] mostraram que o potencial de corrosão de metais ativos não é tão significativamente afetado pelo desgaste, pois as áreas desgastadas e não desgastadas exibem estados superficiais similares. Segundo os autores, quatro são os parâmetros que afetam o potencial de corrosão durante o desgaste: 1. O potencial de corrosão intrínseco da superfície desgastada e não desgastada; 2. A relação entre a área desgastada e não desgastada; 3. A posição relativa da área desgastada e não desgastada; 4. Os mecanismos e a cinética das reações envolvidas.

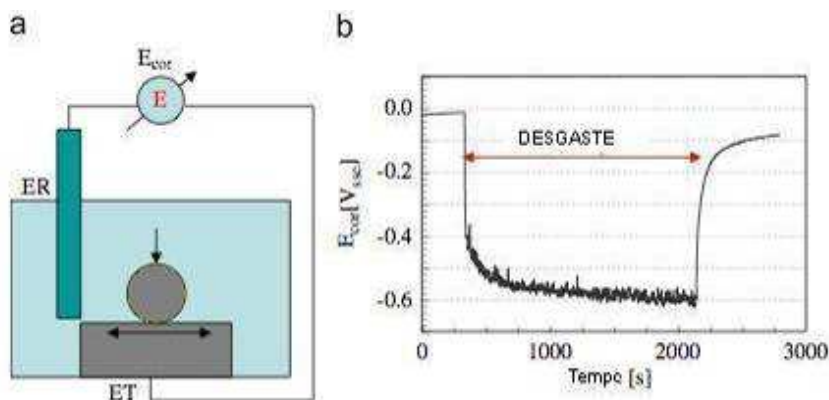


Figura 13. (a) Desenho esquemático da técnica do monitoramento do potencial de corrosão. (b) Evolução do potencial de corrosão da liga Ti6Al4V em experimento de tribocorrosão [36].

A técnica da célula galvânica, esquematicamente apresentado na Figura 14, é um teste apenas semiquantitativo e sua resposta depende criticamente do design específico do experimento. Neste teste, uma placa do mesmo material a ser investigado é colocada a certa distância da amostra exposta ao desgaste. Esta placa, não sujeita ao desgaste, e a amostra são conectadas por um amperímetro de resistência nula para medida da corrente galvânica. Anteriormente ao início do desgaste, amostra e placa possuem o mesmo potencial de corrosão e nenhuma corrente é medida pelo amperímetro. Ao início do desgaste, o potencial de corrosão da amostra se altera e ocorre a formação de um par galvânico entre a amostra exposta ao desgaste e a placa. Como consequência, ocorre passagem de corrente elétrica, como pode ser observado no resultado obtido e apresentado na Figura 14 (b). Ao final do desgaste, a superfície da amostra se repassiva e a corrente galvânica desaparece.

Idealmente, neste método, a corrente galvânica representaria a corrente anódica entre a área sendo desgastada e não desgastada, ou seja, a corrosão induzida pelo desgaste. A corrente que flui na célula galvânica, em princípio, depende do potencial estabelecido na amostra e na placa, assim como da resistência elétrica do eletrólito, ou seja, da sua condutividade e da distância entre a amostra e placa e seus respectivos tamanhos.

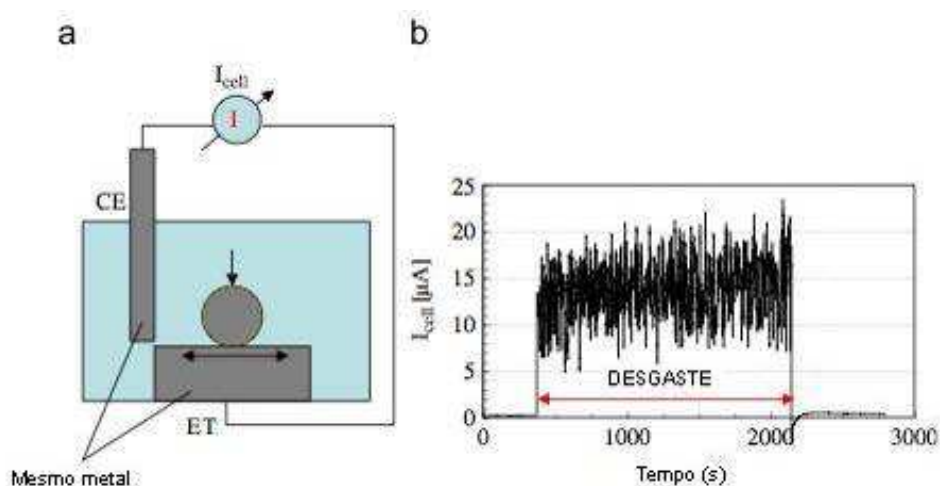


Figura 14. (a) Representação esquemática de um experimento de tribocorrosão incluindo uma célula galvânica. (b) Evolução da corrente galvânica da liga Ti6Al4V desgastada por esfera de alumina em solução 0,9% NaCl [36].

Na técnica potenciostática (Figura 15) um potencial selecionado é aplicado à amostra usando-se um circuito de três eletrodos que incluem o eletrodo de trabalho (amostra a ser analisada), o eletrodo de referência e o contra-eletrodo. Os eletrodos são conectados a um potenciostato, o qual mantém o potencial selecionado e mede a corrente desenvolvida pelo

sistema em função do tempo. A Figura 15 (b) mostra que, no caso de haver aplicado um potencial anódico, ao início do desgaste, um rápido aumento na corrente devido à oxidação da liga exposta à solução já que o filme passivo é removido pela ação de desgaste. Ao final do desgaste, a corrente retoma os valores medidos anteriormente ao desgaste, já que o material novamente se passiva. O gráfico da corrente desenvolvida no ensaio claramente mostra que em situações de corrosão-desgaste simultâneos, a taxa de corrosão de metais passivos aumenta ordens de grandeza com relação a situações de corrosão apenas.

Dos resultados obtidos desta técnica e com a utilização de lei de Faraday, é possível estimar o volume de material desgastado pela corrosão (dissolução + transformação em óxido) incrementada pelo desgaste pela seguinte equação:

$$V_{an} = (I_{desg}t_{desg})M/nFd,$$

onde I_{desg} representa a corrente média medida durante o desgaste, descontando o valor de corrente em ausência de desgaste com o intuito de desconsiderar a corrosão em áreas não sendo desgastadas, t_{desg} é o tempo de desgaste, F a constante de Faraday, M massa atômica, d a densidade da liga e n , a valência de oxidação. Por exemplo, no caso apresentado na Figura 15 (b), admitindo-se a reação de oxidação $Ti + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4H^+ + 4e^-$, o valor de n é 4. A limitação deste cálculo em materiais passivos se deve à coexistência de um estado passivo e um ativo, o que dificulta a estimativa da valência do processo oxidativo. Geralmente, em ensaios de tribocorrosão, é observado um acréscimo da corrosão em materiais passiváveis devido à abrasão do filme passivo.

Junto ao cálculo do volume de material desgastado pela corrosão incrementada pelo desgaste, pode-se calcular o volume de material removido apenas mecanicamente. Para o cálculo deve-se estimar o volume total de material desgastado por ambas as solicitações, mecânica e eletroquímica, o que pode ser conseguido pela medida de perda de massa ou volume da trilha desgastada. Considerando o volume total de material desgastado (V_t), este equivale ao volume à soma do volume desgastado mecanicamente (V_m) adicionado do volume de material perdido pela corrosão incrementada pelo desgaste (V_{an}). Assim:

$$V_t = V_m + V_{an}$$

Cabe lembrar que esta equação é válida independente se a oxidação anódica levou à formação de íons metálicos ou produtos da reação como óxidos. Infelizmente não existe uma forma simples e direta para a determinação V_m . Alguns autores calcularam V_m a partir de experimentos sob polarização catódica, onde não existe a ocorrência de oxidação. Entretanto,

Jiang et al. [51] mostraram que, sob polarização catódica, o titânio tem o desgaste incrementado pela fragilização por hidrogênio. Para todos os casos sempre vai existir certa incerteza a respeito de V_m e V_{an} .

Ao lado da possibilidade de quantificar a quantidade de material corroído, a técnica potencioestática permite simular diferentes condições de corrosão e redução pela imposição de um potencial apropriado.

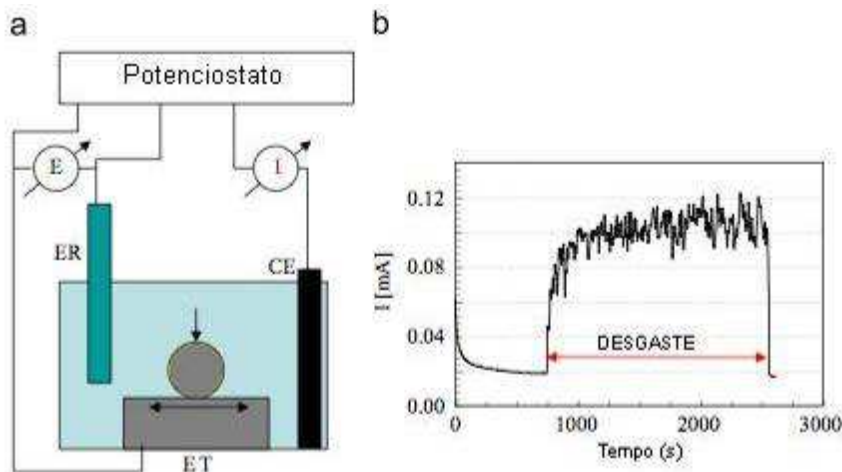


Figura 15. (a) Representação esquemática de experimento de tribocorrosão incluindo a técnica potencioestática. (b) Evolução da corrente para a liga Ti6Al4V sendo desgastada por esfera de alumina em solução 0,9% NaCl a um potencial fixo de 300 mV_{Ag/AgCl} [36].

Testes de tribocorrosão com polarização potenciodinâmica são semelhantes aos testes potencioestáticos, mas ao invés de um potencial definido, este é varrido a uma taxa constante com a utilização de um potenciostato. Este método permite a observação do efeito da fricção nas diferentes reações eletroquímicas que ocorrem em dependência do potencial. Apesar da utilidade, esta técnica sofre algumas limitações. Uma destas se deve a que o efeito do desgaste na curva de polarização depende da razão entre a área desgastada e não desgastada. A segunda limitação provém das condições não estacionárias do experimento. As transições do desgaste ao longo do tempo, como o período inicial de desgaste e a transformação da contraparte, podem interferir com os resultados da varredura de potencial.

Fazendo uma comparação entre os métodos: os testes potenciodinâmicos servem como uma ferramenta para detectar possíveis efeitos do desgaste na cinética eletroquímica, porém sua condição não estacionária acaba por limitar a interpretação física e a quantificação dos resultados obtidos. O método da célula galvânica é apenas semiquantitativo e seu resultado depende criticamente do design experimental. Na técnica de medida do potencial de corrosão

tem-se a possibilidade do monitoramento qualitativo das condições corrosivas no contato, porém esta técnica não fornece informações a respeito da cinética de corrosão. Um método quantitativo e que possibilita a avaliação das iterações corrosão-desgaste é o método potencioestático, com o qual se pode simular o efeito corrosivo do meio pela imposição de um potencial constante e calcular a quantidade de material removido pela oxidação incrementada pelo desgaste através da corrente anódica desenvolvida pelo sistema em ensaio de tribocorrosão.

2.2.3.2 Parâmetros dependentes do sistema

Basicamente, podemos dizer que o sistema em tribocorrosão é afetado por quatro tipos de parâmetros principais esquematizados na Figura 16: (1) solicitações mecânicas relacionadas ao design e operação do equipamento; (2) as condições eletroquímicas na superfície do metal em desgaste; (3) as propriedades da solução em contato e (4) os materiais e as propriedades de superfície destes. Estes parâmetros não agem independente uns dos outros, mas sim, são mutuamente dependentes. Devido à influência dos mais diversos parâmetros, é de suma importância, do ponto de vista experimental, que as condições eletroquímicas e de desgaste estejam bem definidas e controladas.

A seguir são discutidos alguns dos mais importantes parâmetros influentes no sistema que não os parâmetros químicos/eletroquímicos e mecânicos já discutidos anteriormente.

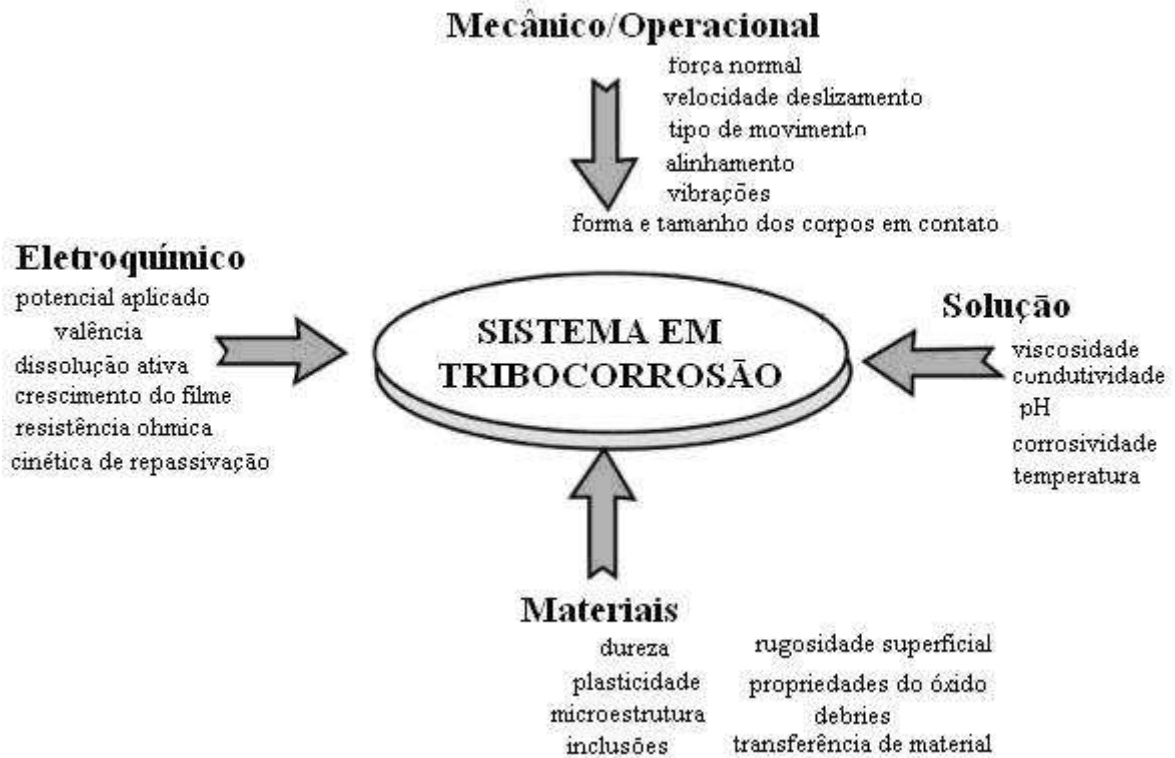


Figura 16. Esquema dos quatro tipos de parâmetros influentes no comportamento em ensaios de tribocorrosão. Adaptado de Landolt et al. [37].

Cinética de repassivação

Em ausência de desgaste, metais passivos estão recobertos por um fino filme de óxido que protege estes da corrosão. O desgaste pode levar a um drástico aumento da taxa de corrosão já que a abrasão mecânica causa um afinamento ou remoção do filme passivo. Como o metal tenta se repassar, uma corrente anódica parcial acaba fluindo. Em experimentos potenciostáticos, como já comentado, a corrente anódica corresponde normalmente à corrente medida.

A medida da corrente anódica em metais mecanicamente despassivados têm sido utilizada para o estudo da cinética de repassivação. Komotori et al [12] estudaram a cinética de repassivação da liga NiTi em meio oral simulado para diferentes taxas de desgaste. Realizaram uma análise de regressão, como função do tempo, para o aumento do potencial da liga após a solicitação de desgaste segundo a equação:

$$\Delta E = k_1 \times \log t + k_2$$

Para o gráfico do aumento do potencial, em função do tempo, após o término do desgaste, foi ajustada a equação acima e os valores k_1 e k_2 foram adquiridos deste ajuste. Quanto maior o valor de k_2 , maior o aumento no potencial natural após a aplicação do dano

mecânico. Por outro lado, o valor k_1 indica a resistência à corrosão do material. Quanto maior este, maior a capacidade de repassivação. Para a liga testada, k_1 se mostrou praticamente independente da taxa de desgaste, pela resistência à corrosão inerente do material, enquanto que k_2 decresce com o aumento da taxa de desgaste.

A capacidade de repassivação, expressa pelo tempo necessário para o potencial retornar ao valor original após o desgaste, foi calculado pela equação de regressão. Dos cálculos, os autores concluíram que a capacidade de repassivação diminui com o aumento da taxa de desgaste e que o dano provocado pelo desgaste tem profundo impacto na capacidade de regeneração do filme passivo da liga.

Landolt et al. [37] demonstram, através de modelos simplificados, que a corrente de repassivação deve aumentar linearmente ou à raiz quadrada da força normal aplicada nos ensaios de tribocorrosão. Em situações reais, o sistema comporta-se em uma situação intermediária à teorizada, dependendo do mecanismo dominante e da topografia da superfície.

Partículas de terceiro corpo

Partículas de terceiro corpo, também chamados de debris, são geralmente formadas entre os corpos contactantes e podem ser oriundas de um ou ambos os materiais em contato de desgaste.

A influência das partículas de terceiro corpo é particularmente crítica, pois, dependendo de suas propriedades físicas, podem agir como abrasivo e acelerar o desgaste ou como um sólido lubrificante, diminuindo atrito e desgaste. O efeito dessas partículas depende também de sua quantidade, a qual é função da taxa de formação pelo desgaste e da taxa de ejeção do contato. Esta última depende, dentre outros, do design do aparato experimental que inclui a geometria do contato, a presença de vibrações (estabilidade mecânica do sistema), o tipo de movimento (contínuo ou recíproco).

As condições eletroquímicas dos testes de tribocorrosão têm significativa importância na taxa de formação e propriedades dos debris [37]. Por exemplo, pequenas diferenças superficiais, devido ao tipo de técnica utilizada (potenciostática, galvanostática, etc.) e solução, têm considerável efeito no comportamento mecânico da superfície de metais passivos.

Mischler et al. [52] propuseram um modelo (Figura 17), no qual o comportamento do sistema é controlado pela formação de terceiro corpo de desgaste entranhado no contato entre

os corpos. Enquanto as partículas se mantêm no contato, experimentam quebra, corrosão, transferência e finalmente são ejetadas do contato quando atingem um tamanho crítico. Na Figura 17 estão ilustradas as possibilidades de fluxo de material ocorrendo em contato tribológico considerando uma contraparte (segundo corpo) inerte e um material passivo (primeiro corpo). Pode-se distinguir duas formas de remoção de material, a primeira envolvendo a ejeção direta de partículas (fluxo 2) e íons (fluxo 9) removidos diretamente do metal. A segunda envolve a transferência de partículas removidas do metal como terceiro corpo e, após as transformações que ocorrem durante sua permanência no contato, sua ejeção na forma de partícula ou íon. Estes dois mecanismos são controlados por diferentes parâmetros. A ejeção de partículas depende da abertura (geometria, rigidez) e da cinemática (vibração) do contato, os quais dependem também do tribômetro e não necessariamente estão ligados ao comportamento mecânico do metal ou às propriedades químicas da solução.

Considerações sobre terceiro corpo são importantes para avaliar o efeito de diferentes fatores em tribocorrosão, entretanto, ainda não existe uma aproximação que ofereça a possibilidade de uma interpretação quantitativa confiável. Neste sentido e no âmbito da importância do estudo a respeito da tribocorrosão, ainda há a necessidade de muita pesquisa e avaliações.

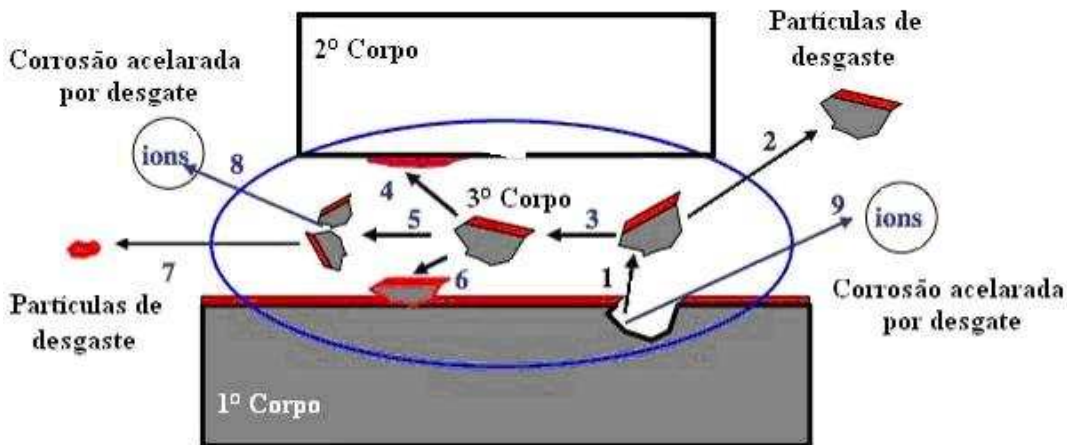


Figura 17. Esquema de fluxo de material e reações em tribocorrosão envolvendo um metal passivo (1º corpo), uma contraparte inerte (segundo corpo) e terceiro corpo. As setas indicam os possíveis fluxos de material. A contra parte arranca partículas do metal (1) que podem ser diretamente ejetadas do contato (2) ou transformadas em terceiro corpo (3). As partículas de terceiro corpo podem aderir à contraparte (4), serem fragmentadas em partículas menores (5) ou serem aderidas no metal (6). Assim que as partículas chegam a um tamanho crítico, estas podem ser ejetadas do contato (7). A corrosão ocorre nas partículas durante a fragmentação (8) e no primeiro corpo após a arrancamento das partículas [52].

Rugosidade Superficial

No caso de materiais passivos, a rugosidade afeta de forma importante a taxa de despassivação e de desgaste mecânico. Quando um corpo duro é atritado contra um corpo macio, a rugosidade do corpo macio adapta-se rapidamente às condições do desgaste, o que não ocorre com o corpo mais duro. Normalmente, um corpo duro com superfície rugosa leva a um desgaste abrasivo do material mais macio. Sob estas condições, o filme passivo é localmente removido por abrasão e a corrente de repassivação é relativamente alta. Se o corpo de alta dureza apresentar uma superfície polida, a abrasão do material macio é reduzida e o afinamento do filme, mais que a remoção deste, pode ocorrer, embora outros mecanismos como deformação plástica possam contribuir para o afinamento ou ruptura. Normalmente, espera-se uma corrente de reoxidação menor quando uma contraparte plana e polida desgasta um metal dúctil.

Transferência de material

Em contatos tribológicos normalmente observa-se transferência de material do corpo macio para o corpo duro, levando a uma alteração no atrito e desgaste do contato. A importância de material transferido depende, dentre outras coisas, das condições eletroquímicas. Conseqüentemente, as condições eletroquímicas podem afetar a taxa de desgaste mecânico.

Forma dos corpos contactantes

A forma das amostras, o tamanho da contraparte e do comprimento da trilha de desgaste, influenciam a resistência ôhmica. Em um tribômetro com movimento recíproco, o valor da resistência ôhmica, por sua vez, irá influenciar os transientes de repassivação calculados para as determinadas condições experimentais. Segundo gráfico apresentado na Figura 18, verifica-se claramente a importância da queda ôhmica nos resultados de ensaios de tribocorrosão.

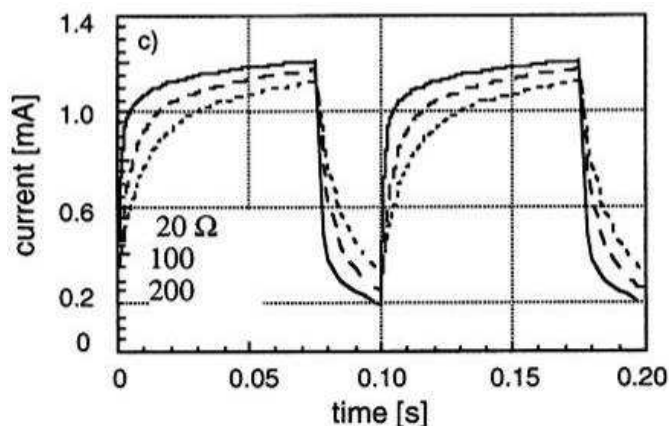


Figura 18. Efeito da resistência ôhmica em transientes de corrente obtidos de ensaios de tribocorrosão em aço inoxidável ferrítico [37].

2.2.3.3 Interpretação do sinergismo

O sinergismo nos resultados de ensaios de tribocorrosão provém da interação entre os múltiplos mecanismos mecânicos e eletroquímicos que ocorrem no contato tribológico. Os seguintes exemplos que serão considerados expõem este sinergismo em metais passivos sendo desgastados por uma contraparte inerte em solução eletrolítica. Como a seguir exposto, o efeito sinérgico muito está inter-relacionado com a presença de um terceiro corpo, já discutido na seção anterior.

Efeito do desgaste na corrosão

O desgaste de um metal naturalmente recoberto por filme protetor (passivo) por um contracorpo, rígido e inerte, aumenta a taxa de corrosão do metal passivo por dois mecanismos. O primeiro se refere à destruição localizada do filme de óxido que protege o metal, com conseqüente dissolução do metal e reparo do filme, o que acaba por gerar uma corrente anódica parcial. A extensão da superfície exposta à solução depende, entre outros, dos parâmetros de desgaste, da dureza e rugosidade superficial da contraparte de desgaste.

No segundo mecanismo, ocorre uma liberação de partículas metálicas do primeiro corpo por desgaste mecânico (desgaste por fadiga, abrasivo ou adesivo). Anteriormente à ejeção das partículas, estas sofrem oxidação parcial ou total ou dissolução. A importância da transformação químico-eletroquímica depende não apenas da agressividade do meio mas também do tempo que a partícula permanece no contato.

Da discussão anterior, verifica-se uma estreita relação entre a taxa de desgaste e a taxa de oxidação resultante do desgaste. Diversos autores mostram que as correntes anódicas medidas em ensaios de tribocorrosão são proporcionais à taxa de desgaste. A Figura 19 apresenta resultados do volume total desgastado como função da corrente anódica medida em experimentos realizados com aço inoxidável 430, em solução 0,5M H₂SO₄, e contraparte de alumina.

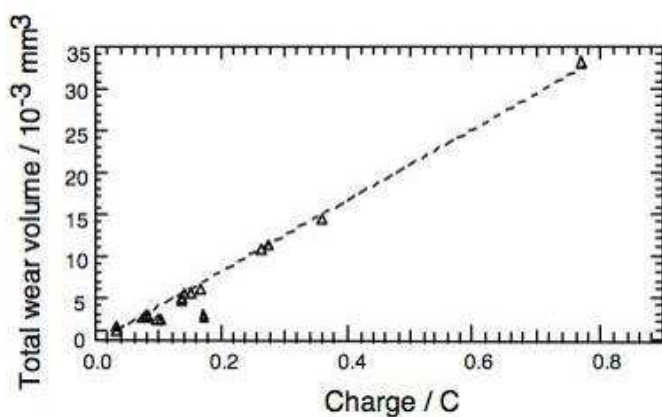


Figura 19. Volume total desgastado em função da carga medida em ensaio de tribocorrosão em uma variedade de condições mecânicas e eletroquímicas [38].

Dados experimentais revelaram [38] que uma contraparte inerte e rugosa leva, não apenas, a um maior volume total de desgaste, mas também a um maior volume anódico de desgaste. O cálculo do volume anódico gera algumas incertezas pelo fato de a valência da reação (n) não ser exatamente conhecida, já que existe a possibilidade de dissolução do metal e/ou reconstrução do filme de óxido. Imagens ao microscópio eletrônico confirmaram a forte ação abrasiva de uma contraparte rugosa.

Efeito da corrosão no desgaste

A presença e natureza do meio corrosivo podem alterar o mecanismo de formação e as propriedades físicas das partículas de terceiro corpo. Barril et al. [53] verificaram que a taxa de tribocorrosão de revestimentos de TiN, depositados sobre aço X20Cr13, aumenta com o potencial devido a um aumento no desgaste mecânico. Micrografias apresentadas no trabalho sugerem que a formação de terceiro corpo dependente do potencial tem significativa influência. Landolt et al. [37] observaram, em aço inoxidável, que a baixos potenciais

anódicos, as partículas metálicas formadas pelo desgaste mecânico dissolvem-se completamente na solução eletrolítica, enquanto que a potenciais catódicos elevados, a taxa de repassivação é suficientemente rápida para permitir que as partículas repassivem e formem um terceiro corpo. Como consequência, uma menor quantidade de metal foi exposta ao eletrólito e uma menor corrente anódica foi observada.

2.3 MATERIAIS

2.3.1 Metais para implantes biomédicos

Um grande número de metais e ligas têm sido utilizados como materiais para implante. Esses materiais devem ser principalmente resistentes à corrosão e biocompatíveis. Outras propriedades importantes para implantes são a resistência mecânica adequada, já que estão sujeitos à tensão, e resistência à fadiga, pois são sujeitos a carregamentos cíclicos. Embora exista uma grande variedade de materiais, é de interesse primordial que metais usados em implantes sejam altamente resistentes a tensões mecânicas e à corrosão, pois geralmente os produtos de corrosão são sais do metal, que estando no meio extracelular podem ser nocivos aos tecidos, causando inflamação e posterior necrose do tecido.

Os principais metais usados como implantes na rotina ortopédica são o aço inoxidável 316L (baixo teor de carbono), aço ASTM F138, ligas de cobalto-cromo, titânio e a liga titânio-6% alumínio-4% vanádio (Ti6Al4V) e com menos frequência, as ligas de tântalo e a liga com base em níquel-cobalto (MP35N) devido aos seus custos.

Titânio e suas ligas

O Ti apresenta uma favorável combinação de elevada resistência mecânica e térmica, baixa massa específica, alta resistência à corrosão e a melhor biocompatibilidade dentre os metais citados. A biocompatibilidade do Ti é devida à sua estabilidade química no organismo, ocasionada pela presença de um filme fino e impermeável de óxido de titânio sobre a superfície do metal, que lhe confere boa resistência à corrosão. A utilização deste metal para dispositivos e implantes médicos é bastante recomendada devido às suas propriedades superiores, se comparadas às dos aços inoxidáveis, porém a principal contrapartida é o alto custo.

Fazendo um comparativo (Tabela 2), de valores médios de algumas propriedades, entre Ti e suas ligas, aços inoxidáveis, ligas de cromo-cobalto e tecido ósseo, pode-se verificar que o titânio apresenta as propriedades mais adequadas para implantes, sem considerar sua melhor resistência à corrosão comparado aos outros biometais.

Tabela 2. Valores médios de propriedades mecânicas para alguns materiais biomédicos.

	Módulo de Elasticidade (GPa)	Resistência à tração (MPa)	Resistência à compressão (MPa)
Fêmur	17,2	121	167
Tíbia	18,1	140	159
Aço inox	190	221	480
Co-Cr	210	448	650
Ti	110	480	760

O Ti comercialmente puro (Ti cp) é o mais utilizado na odontologia como, por exemplo, na confecção de coroas, próteses e implantes, pois possui resistência mecânica de média a baixa (480 a 760 MPa), boa ductilidade e tenacidade. O Ti cp (ASTM F67) apresenta níveis de 98 a 99,5% de pureza e está disponível em quatro categorias ou graus de pureza, como apresentado na Tabela 3. Este metal cristaliza com uma estrutura hexagonal compacta (hcp) (α -Ti) que acima de 885 °C se transforma em uma estrutura cúbica de corpo centrado (ccc) (β -Ti).

Tabela 3. Composição química para os diferentes graus de titânio [54].

COMPOSIÇÃO MÁXIMA (%) p/p								
	Grau 1		Grau 2		Grau 3		Grau 4	
	Chapa	Barra/Tarugo	Chapa	Barra/Tarugo	Chapa	Barra/Tarugo	Chapa	Barra/Tarugo
H	0,015	0,0125	0,015	0,0125	0,015	0,0125	0,015	0,0125
N	0,03	0,03	0,03	0,03	0,05	0,05	0,05	0,05
O	0,18	0,18	0,25	0,25	0,35	0,35	0,4	0,4
C	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Fe	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5	0,5
Ti	Balanço							

A adição de Al e V ao Ti provoca uma diminuição na temperatura de transição α/β e ambas as fases podem coexistir à temperatura ambiente como ocorre na liga Ti6Al4V (ASTM F136). A norma ASTM F136, estabelece a faixa de concentração de Al, V, Fe e outros elementos como apresentado na Tabela 4. Esta liga é mais utilizada em implantes sujeitos a esforços, como juntas de quadril e joelho, já que apresenta uma resistência mecânica elevada (600 a 1250MPa).

Tabela 4. Composição química da liga ASTM F136 [54].

Composição Máxima (%) p/p	
N	0,05
H	0,0125
O	0,2
C	0,1
Fe	0,2
Al	5,5-6,75
V	3,45-4,5
Outros	0,1
Ti	Balanço

2.3.2 Modificações Superficiais - Nitretação

Apesar da apreciável resistência à corrosão, biocompatibilidade e hemocompatibilidade, a resistência ao desgaste do titânio e suas ligas ainda deixa a desejar. A título de comparação, a resistência ao desgaste da liga de titânio é inferior ao de outras ligas utilizadas em implantes sujeitos a carregamentos. A fim de melhorar esta propriedade mecânica, tratamentos termoquímicos de endurecimento superficial podem ser realizados. Dentre estes, para Ti e suas ligas pode-se citar os processos de oxidação, carburização e nitretação.

Existem diferentes tipos de nitretação que se baseiam em métodos físicos ou químicos. Na nitretação gasosa e líquida utiliza-se o método químico, enquanto que na nitretação a plasma, o método é físico. Neste último processo, faz-se uso da tecnologia de descarga incandescente para a introdução de nitrogênio (N) na superfície da amostra. Uma diferença de potencial é empregada para ionizar o gás e gerar a descarga incandescente, que é o plasma.

Através deste plasma, íons de nitrogênio são acelerados e bombardeiam a superfície da amostra provocando a adsorção do N, difusão do mesmo em direção ao núcleo e formação de uma camada de compostos.

Zhecheva et al. [55] propuseram um modelo físico simplificado (Figura 20) para a formação e crescimento de camadas nitretadas em Ti, baseado nas regras de reações de difusão para temperaturas abaixo da temperatura de transição β . Segundo o modelo, o N adsorvido na superfície difunde para dentro do Ti, formando uma solução intersticial na fase α -Ti (hcp) (Figura 20 (a)) que recebe o nome de zona de difusão (α (N)). Este processo continua enquanto a matriz consegue dissolver átomos de nitrogênio. Quando o limite de solubilidade é ultrapassado, ocorre a formação de uma nova fase, a fase Ti_2N (Figura 20 (b)). Seguindo a mesma regra, quando a concentração de nitrogênio na interface metal/gás tornar-se maior que a aceitável pelo nitreto Ti_2N , ocorre outra transformação de fase na superfície e o Ti_2N transforma-se em TiN (Figura 20 (c)). A camada de compostos é formada pelos nitretos de titânio (Ti_2N e TiN), enquanto que α (N) é a zona de difusão.

Este tipo de tratamento termoquímico assistido por plasma possui muitas vantagens como o controle da formação das fases e da profundidade da camada nitretada, requer curtos períodos de nitretação e evita a oxidação superficial. No caso de Ti e suas ligas, diferentes experimentos têm sido realizados a baixas temperaturas (400 a 950 °C) por períodos de tempo que variam de 15 minutos a 32 horas [13,42,55,56].

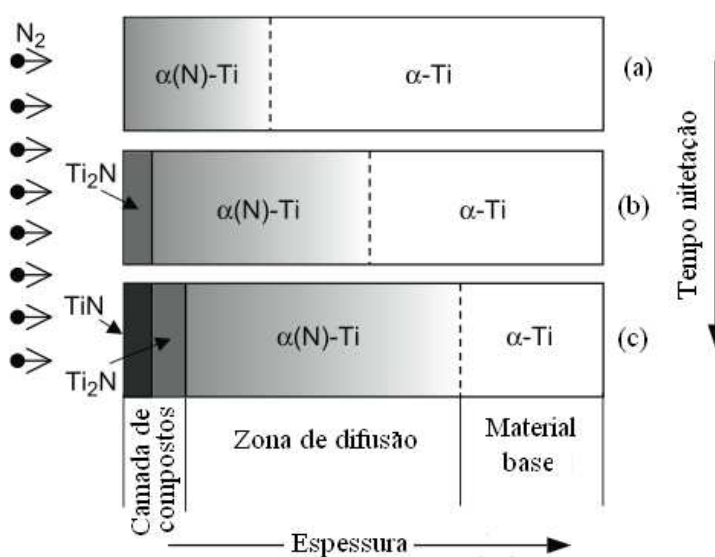


Figura 20. Modelo esquemático para a formação e crescimento de camadas nitretadas proposto por Zhecheva et al. [55].

2.3.3 Diamond-Like Carbon (DLC)

O DLC tem atraído grande interesse tanto de pesquisadores quanto no ambiente industrial e tecnológico devido a importantes propriedades conferidas por ele quando usado em revestimentos, como alta dureza, baixo coeficiente de atrito, resistência ao desgaste e à corrosão, natureza bio e hemocompatível, inércia química em uma diversidade de meios, transparência óptica ao infravermelho, resistividade elétrica elevada, condutividade térmica elevada. Existe uma gama de materiais denominados DLC; assim, cabe uma explicação a respeito destes materiais a base do carbono.

O carbono apresenta diversas estruturas cristalinas, como o diamante, a grafita, os fullerenos e nanotubos de carbono. As formas mais conhecidas são as duas primeiras (Figura 21 (a) e (b)). Na estrutura do diamante cada átomo está unido a outros quatro átomos de carbono, encontrando-se os 4 elétrons em orbitais sp^3 , como nos hidrocarbonetos, seguindo uma estrutura cúbica de face centrada. Na grafita, os átomos de carbono estão arranjados de tal modo que constituem camadas. Em uma camada, cada carbono está ligado a três outros e disposto nos vértices de uma rede de hexágonos regulares, com os elétrons em orbitais sp^2 . Estes arranjos planos estendem-se em duas dimensões e são presos entre si por forças fracas de van der Waals.

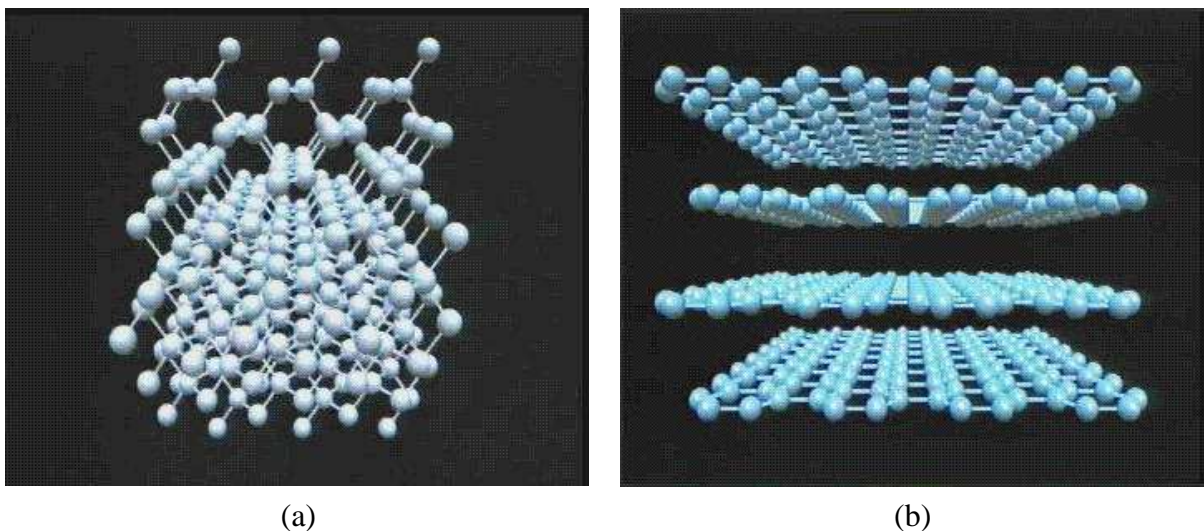


Figura 21. Estrutura cristalina do diamante (a) e da grafita (b).

DLC é uma nova classe dentre os materiais carbônicos, um material metaestável amorfo e em muitos casos hidrogenado. A designação DLC foi escolhida por suas propriedades serem, de certa forma, similares às do diamante como a alta dureza, alta

resistência ao desgaste, inércia química, dentre outras. Os filmes DLC, ao contrário das formas grafite e diamante, têm falta de periodicidade de longo alcance e contém uma mistura de átomos de carbono coordenados sp^3 e sp^2 , em uma rede desordenada, podendo ainda fazer ligações com H. Na Figura 22 apresenta-se um diagrama de fase ternário para carbonos amorfos em função das quantidades relativas de átomos coordenados sp^3 e sp^2 e ainda da presença de H [57].

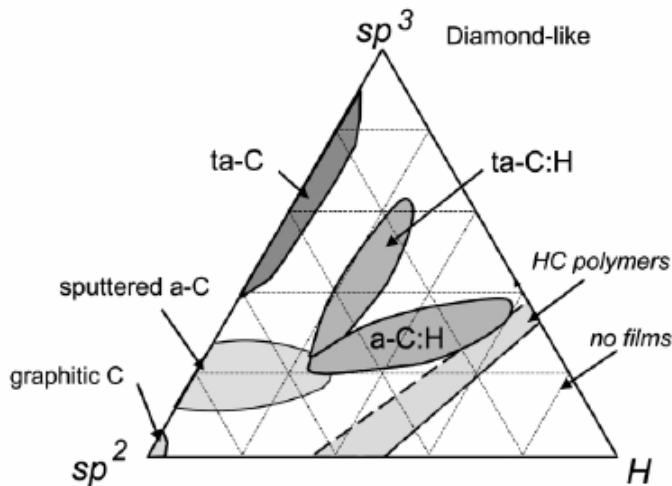


Figura 22. Diagrama de fase ternário para carbonos amorfos [57].

Uma importante subclasse dos filmes DLC são os revestimentos a-C:H que basicamente são uma rede amorfa composta por hidrogênio e carbono. Esta consiste de átomos de carbono com ligações fortes e cruzadas com ligações sp^2 e sp^3 . As propriedades destes filmes dependem fortemente do teor de hidrogênio no filme e da razão entre o número de ligações sp^3/sp^2 , a qual depende significativamente do processo e dos parâmetros utilizados na deposição. Ainda existem os filmes a-C, os quais não são hidrogenados. Outra subclasse de DLC são os filmes de carbono amorfo tetraédricos (ta-C) que são livres de hidrogênio e dotados de uma grande parcela (>80%) de átomos com hibridização sp^3 . A Tabela 5 apresenta algumas propriedades das diferentes fases do carbono:

Tabela 5: Propriedades de diferentes fases do carbono [58-60].

	Diamante	Grafite	a-C	a-C:H	ta-C
Estrutura Cristalina	cúbica	Hexagonal	Amorfo	Amorfo com pequenas regiões cristalinas com ligações sp^2 e sp^3	Regiões cristalinas com ligações sp^2 e sp^3
Fração orbitais híbridos	100% sp^3	100% sp^2		(40-75)% sp^3 (25-60)% sp^2 ~2% sp^1	>75% sp^3
Densidade (g/cm^3)	3,515	2,267	1,6-2,0	1,6-2,0	3,0-3,3
Quantidade de H (H/C)	0,001-0,01			0,15-0,6	
Dureza (GPa)	79-102	Macio	15	15-50	30-80
Resistividade (Ωm)	$>10^{14}$	($\parallel c$) $3,28 \cdot 10^{-2}$ ($\perp c$)~ 10^{-6}	0,006-13	$>10^4$	10^8-10^{13}

2.3.3.1 Aplicações, problemas e soluções propostas

Das classificações apresentadas, os filmes do tipo a-C:H têm sido aplicados na tecnologia de armazenamento magnético para proteção contra corrosão da mídia magnética gravada [57]. A grande vantagem para a mídia de armazenamento magnético, que cada vez consegue armazenar mais informações em menor unidade de volume, é que a proteção mecânica e contra a corrosão é conferida com filmes da ordem de apenas 5 nm.

Em 1998, a companhia Gillete introduziu no mercado as lâminas de barbear “Mach3[®]”, cujas bordas são revestidas com 150 nm de filme de carbono do tipo ta-C. Além destas aplicações, os filmes DLC têm sido utilizados na indústria automobilística, na indústria têxtil, em aplicações biomédicas, moldes de injeção e muitas outras aplicações [61].

Comercialmente houve problemas com os filmes DLC. Em 2001, foram vendidas juntas de joelho, as quais tinham a área do componente femoral, que estava exposta ao desgaste contra UHMWPE, recoberta com DLN (diamond-like nanocomposite, um SiO_x contendo DLC). Entretanto a companhia que comercializou o produto, não realizou os testes necessários para a comercialização e nem tinham permissão necessária para a venda das referidas juntas. Em um período de tempo muito curto, cerca de 190 juntas implantadas apresentaram aumento de desgaste, delaminação parcial bem como a perda do implante. Em

julho de 2001, o implante destas juntas foi proibido pelo SFOPH (Swiss Federal Office of Public Health) [62].

Pesquisas confirmam o problema da delaminação dos filmes do substrato quando expostos a meios aquosos ou contendo óleos [63-66] e indicam uma pobre adesão deste revestimento ao aço inoxidável [67]. A fim de melhorar tal adesão tem-se testado a utilização de camadas intermediárias, como camadas de TiC [68], Cr [67], a-Si:H [69] e Si/SiC_x [70], adição de outros elementos aos filmes, como tântalo [71], tungstênio [71] e silício [72].

A delaminação dos filmes em meio aquoso, bastante crítica e que limita a aplicação destes filmes, tem sido investigada por pesquisadores que sugerem a aplicação de camadas intermediárias [63] e, principalmente, a redução da porosidade dos filmes. Park et al. [66] mostram que a porosidade ou defeitos, são a principal via de acesso do meio aquoso à interface filme/substrato, a qual acaba sendo degradada e o filme delaminado.

2.3.3.2 Técnicas de obtenção

Existem diversas técnicas que podem ser utilizadas para a produção dos filmes DLC com as mais variadas composições, propriedades e qualidade.

Em 1971, Aisenberg e Chabot [73] mostraram que através do método de deposição por feixe de íons (ion beam) foi possível a produção de filmes finos carbonáceos, os quais chamaram de diamond-like carbon devido as suas propriedades similares às do diamante. Desde então, a pesquisa em torno destes filmes se intensificou bastante e muitos outros métodos de deposição foram utilizados para a sua produção. Dentre os métodos mais utilizados e que já se tem um grande avanço em termos científicos pode-se citar a deposição química por vapor (CVD) [74], deposição química por vapor assistido por plasma (PACVD) [75-77], deposição por laser pulsado (PLD) [78,79], sputtering [80,81], deposição física por vapor (PVD) [82], deposição por feixe de íons [83], dentre outros.

Na técnica PACVD, utilizada para a produção dos filmes testados neste trabalho em tribocorrosão, uma mistura de gases reativos (CH₄, C₂H₂, etc.) e gases inertes é introduzida na câmara. Os gases são excitados por uma fonte de corrente contínua ou de rádio-freqüência (RF) para a formação do plasma. Normalmente são utilizadas fontes de RF com um acoplamento capacitivo, pois o filme de DLC formado é dielétrico, o que causaria um acúmulo de cargas elétricas no mesmo, caso fontes de tensão contínua fossem utilizadas.

Na Figura 23 está apresentado um desenho esquemático da câmara de deposição, a qual

possui dois eletrodos. Um dos eletrodos é usado para a montagem dos substratos onde são depositados os filmes, sendo que neste é aplicado a rádio-frequência (RF), e o outro eletrodo é a carcaça da câmara, a qual é mantida aterrada.. O plasma é gerado por colisões dos elétrons acelerados pelo campo de RF com átomos e/ou moléculas da atmosfera precursora e acarreta na polarização negativa do eletrodo, Uma bainha de plasma com excesso de íons é criada próxima dos eletrodos, sendo observada uma diferença de potencial entre o plasma e o eletrodo, onde a bainha terá polarização positiva com respeito ao eletrodo. Com isso, os íons positivos são transportados na direção do substrato durante a deposição, propiciando uma adsorção e bombardeio por íons como, por exemplo, os íons CH_3^+ responsáveis pelas propriedades e crescimento dos filmes.

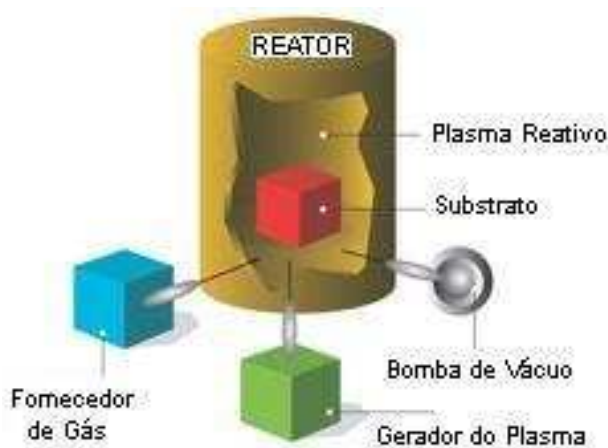


Figura 23. Diagrama esquemático de câmara utilizada em processos PACVC.

Outra técnica que historicamente enfatizava aspectos decorativos e protetores contra a corrosão ambiente vem sendo estudada como uma forma para a obtenção destes filmes: a eletrodeposição; a qual será abordada a seguir.

II – OBTENÇÃO ELETROQUÍMICA DE FILMES DIAMOND-LIKE CARBON

2.4 ESTADO DA ARTE

Recentemente, a técnica de eletrodeposição vem sendo estudada para a obtenção de filmes DLC. Para esta técnica de deposição espera-se um futuro promissor devido às suas

vantagens como a de poder ser realizada às mais variadas temperaturas, os custos de produção serem relativamente baixos, não necessitar de sistema de vácuo e poder-se monitorar diferentes parâmetros de deposição - potencial, solução orgânica, composição da solução, temperatura – a fim de tentar obter filmes DLC de qualidade mais aprimorada.

No ano de 1992 foram expostos por Namba [84] os primeiros relatos da tentativa de obtenção eletroquímica de filmes de diamante e DLC a partir de um líquido orgânico (etanol). Os filmes foram obtidos a temperaturas inferiores a 70 °C, com a aplicação de altíssimos potenciais que variaram de 500 a 1200 V, diretamente sobre substrato de silício. Entretanto, não houve evidência óbvia da obtenção destes. Em 1995 Suzuki et al. [85] utilizaram uma solução de água e etilenoglicol e obtiveram carbono vítreo ou carbono grafítico desordenado. Um ano mais tarde, Wang et al. [86] apresentaram pela primeira vez, resultados de filmes DLC produzidos a partir de metanol. Mais recentemente, Yan et al. [87,105] mostraram a possibilidade de se obter não somente filmes DLC puros, mas também filmes dopados com nitrogênio e filmes compósitos de DLC com partículas nanométricas de sílica.

Atualmente, a nível mundial, encontra-se referências de um centro de pesquisa na China, mais especificamente, no Beijing Institute of Technology [88-97], outro na Indian Association for Cultivation of Science (Índia) [98-101], no Bahabha Atomic Research Centre (Índia) [102,103], no Lanzhou Institute of Chemical Physics (China) [104-106], School of Materials Engineering [107,108], outros no Japão [109] e na Polônia [110] e, talvez, mais alguns poucos que têm trabalhado com esta forma de obtenção de filmes DLC. No Brasil, segundo levantamento, ainda não existem grupos de pesquisa produzindo estes filmes através da técnica de eletrodeposição.

2.5 ELETRODEPOSIÇÃO DE DLC

A eletrodeposição é uma técnica conhecida há muitas décadas e, até a atualidade, tem sido cada vez mais explorada, mostrando-se bastante versátil para a produção de uma infinidade de revestimentos.

Mais comumente, a eletrodeposição de materiais é realizada a partir de soluções iônicas (aquosas ou de sais fundidos) ou soluções orgânicas contendo um meio condutor, mas a partir de 1992, Namba [84] iniciou a produção de filmes de carbono com interessantes propriedades utilizando como solução eletrolítica etanol, um eletrólito orgânico, constituído de moléculas com carga total nula. A tentativa de Namba em crescer filmes a partir de

líquidos orgânicos teve embasamento em evidências experimentais de que a maioria dos materiais possíveis de serem depositados a partir da fase vapor, também podem ser depositados em fase líquida utilizando técnicas eletroquímicas e vice-versa.

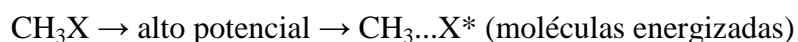
2.5.1 Mecanismos propostos

A eletrodeposição de filmes DLC a partir de líquidos orgânicos não é trivial. Diversos autores têm proposto mecanismos para explicar a obtenção destes filmes a partir de moléculas orgânicas.

Todas as moléculas pesquisadas e utilizadas para a obtenção de filmes DLC são moléculas polares. Nestas, a distribuição eletrônica não é simétrica, pois os centros de carga positiva não coincidem com os centros de carga negativa. Segundo Zhu et al. [97], quando estas moléculas são expostas a um campo elétrico, a distribuição eletrônica torna-se mais assimétrica e a distância entre os centros de carga é aumentada. O potencial aplicado distorce a estrutura eletrônica da molécula e aumenta seu momento de dipolo. A este fenômeno dá-se o nome de polarização.

A deposição dos filmes DLC depende principalmente da polarização do meio nestes líquidos orgânicos. Líquidos orgânicos com alta constante dielétrica e altos potenciais aplicados aumentam a polarização do meio e então, a densidade de corrente de reação também é elevada. Segundo o Zhu et al. [97], as ligações químicas mais fracas são primeiramente quebradas e estas correspondem às ligações entre CH_3 e o grupo polar. Assim, a reação de deposição dos filmes DLC segue um mecanismo de polarização-reação, como seqüencialmente apresentado:

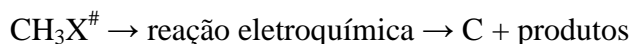
1. Os centros de carga positivo e negativo não são coincidentes nas moléculas polares de carbono e a distribuição de elétrons é parcial para o grupo polar.
2. Sob altos potenciais, as moléculas são induzidas a polarizar, a estrutura eletrônica se altera ainda mais, a distância entre os centros de carga torna-se maior e as moléculas transformam-se em moléculas energizadas



3. Quando o alto potencial é aplicado à superfície do eletrodo, esta superfície é ativada e torna-se um sítio de reação ativado.
4. As moléculas energizadas CH_3X^* movem-se para a superfície do eletrodo e são adsorvidas nos sítios ativados, transformando-se em moléculas ativadas.

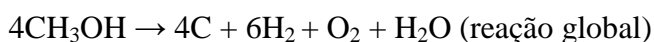
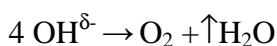
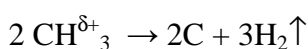


5. As moléculas ocasionam reações de redução-oxidação no eletrodo formando carbono e outros produtos.



6. Formação de filmes contínuos de carbono.

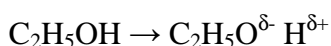
He et al.[111] propõe um mecanismo bastante similar ao apresentado porém, com a especificação de possíveis produtos formados. Segundo os autores ocorrem as seguintes reações no cátodo e ânodo, respectivamente.



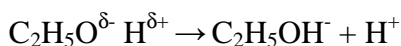
A hipótese formulada é fundamentada no fato de que:

- (i) durante o processo de eletrodeposição ocorre a formação de bolhas em ambos os eletrodos;
- (ii) resultados de cromatografia em fase gasosa mostraram a presença de água após horas de deposição.

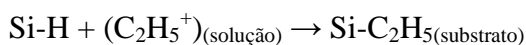
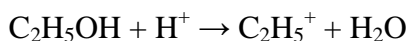
Sreejit et al. [112] propõem outro mecanismo de deposição a partir de ácido acético que, frente a um potencial aplicado, tem seus dipolos alinhados na direção do campo. A equação referente segue:



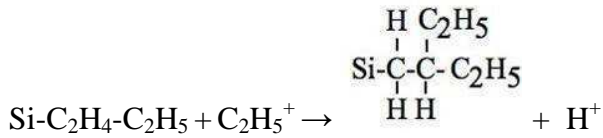
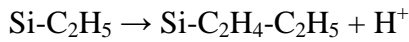
Pela aplicação de alto potencial ocorre a quebra parcial do eletrólito, a ionização:



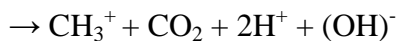
O grupo etila formado direciona-se para o eletrodo negativo, que no caso dos autores era silício, e liga-se a este pela substituição dos átomos de hidrogênio como segue:



O próximo passo seria a desidrogenação dos grupos alquilas ligados na superfície, levando à formação dos filmes DLC.



Para todos os mecanismos acima descritos, dependendo da distância de separação ânodo-cátodo, voltagens relativamente altas foram utilizadas (80-2000 V) pelos motivos já expostos. Entretanto, Gupta et al. [113] reportam a possibilidade de deposição de filmes DLC a baixos potenciais (1 a 4 V), a partir de uma solução composta de água e ácido acético, nas concentrações de 0,5% e 1% v/v sobre substrato de SnO₂. Como mecanismo de deposição, é reportado que o ácido acético em água tende a ionizar-se e ser transportado no eletrólito, sob ação de um campo elétrico como:



Espera-se, para este mecanismo de deposição, uma grande concentração de radicais metila e íons hidrogênio durante a eletrólise, junto à superfície do cátodo. Segundo autores, sítios de vacâncias de oxigênio na superfície do cátodo promoveriam o ancoramento dos CH₃⁺ e H⁺, os quais participariam da quebra e formação das ligações de carbono sp³ e sp².

2.5.2 Parâmetros influentes na técnica de deposição

2.5.2.1 Constante Dielétrica

Diversos autores citam a dependência da constante dielétrica (ε) do líquido orgânico na eletrodeposição de filmes DLC [89,92,93,95,97]. Segundo os estudos realizados, acetonitrila, DMF (N,N-dimetilformamida) e metanol são os líquidos orgânicos que desenvolvem as maiores densidades de corrente, como pode ser visto na Figura 24.

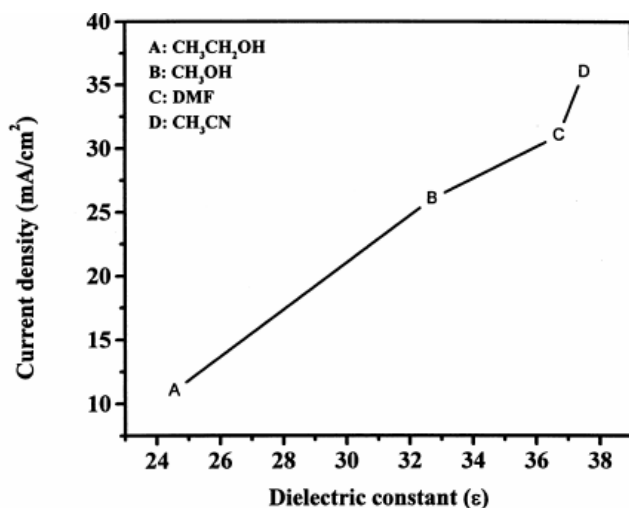


Figura 24. Dependência da densidade de corrente com a constante dielétrica dos líquidos orgânicos a 2000 V [92].

Uma maior densidade de corrente dá o indicativo de que mais moléculas polarizadas movem-se e reagem na superfície do eletrodo por unidade de tempo, o que tem efeito na taxa de crescimento do filme. Sabe-se que as propriedades e estrutura do meio afetam a polarização das moléculas, resultando em diferentes taxas de deposição. Avaliando a constante dielétrica dos líquidos orgânicos analisados, verifica-se que esta propriedade influi grandemente na densidade de corrente. Por exemplo, o metanol, com a mais baixa constante dielétrica, desenvolve a menor densidade de corrente dentre os líquidos analisados segundo o gráfico da Figura 24. A Tabela 6 apresenta as constantes dielétricas de alguns líquidos orgânicos.

Tabela 6. Constantes dielétricas e momento de dipolo de líquidos orgânicos [97].

Líquido orgânico	Constante dielétrica (ε)	Momento de dipolo
Acetonitrila	37,5	3,92
DMF	36,71	3,86
Metanol	32,70	1,7
Etanol	24,55	1,69

Relacionando os dados da Tabela 6 com os valores da densidade de corrente apresentados na Figura 24, sugere-se que quanto maior a constante dielétrica, maior a densidade de corrente desenvolvida durante o processo de eletrodeposição.

2.5.2.2 Viscosidade do líquido orgânico

Não somente uma alta constante dielétrica é suficiente para que ocorra uma alta taxa de deposição. Apesar de a glicerina e o etilenoglicol possuírem altas constantes dielétricas, 42,5 e 38,66 respectivamente, estes líquidos orgânicos desenvolvem baixas densidades de corrente, o que significa uma baixa taxa de deposição. Zhu et al. [97] atribuem esta ocorrência à viscosidade destes líquidos orgânicos, bastante elevada se comparada à dos demais líquidos citados anteriormente. A título de comparação, enquanto a glicerina possui uma viscosidade de $945 \text{ nN}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$ e ϵ de 42,5, a acetonitrila tem uma viscosidade de $0,375 \text{ nN}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$ e ϵ de 37,5.

Assim, existe o compromisso de que o líquido orgânico, para depositar filmes de carbono através da técnica de eletrodeposição, apresente uma alta constante dielétrica, porém uma baixa viscosidade.

2.5.2.3 Estrutura molecular da fonte de carbono

Zhu et al. [97] sugerem que como durante o processo de eletrodeposição as moléculas se polarizam ($M^{\delta+} \dots X^{\delta-}$) pela aplicação de um campo elétrico, se o potencial aplicado ao sistema for alto o suficiente, a ligação pode romper e $M^{\delta+}$ (CH_3 e CH_3CH_2) pode reagir com a superfície do cátodo para formar filmes de carbono. Segundo o mecanismo de eletrodeposição proposto, o estado ativado CH_3 pode ser obtido diretamente na acetonitrila ($\text{CH}_3\text{...CN}$), DMF ($(\text{CH}_3)_2\text{...NCHO}$) e no metanol ($\text{CH}_3\text{...OH}$), porém não é obtido no etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{...OH}$) pois o grupo CH_3 está ligado diretamente a outro carbono. Assim, dependendo da fonte de carbono, teríamos CH_3 ou CH_3CH_2 reagindo com a superfície catódica, o que promove filmes com estruturas diferenciadas segundo espectroscopia Raman realizada pelos autores do trabalho.

2.5.2.4 Material do substrato

Além dos parâmetros relativos à fonte de carbono, o material da superfície catódica também influi na taxa de deposição como pode ser verificado no gráfico $i \times t$, obtido por Guo et al. [95], da eletrodeposição de filmes sobre alumínio e vidro condutor recoberto com ITO (óxido de índio-estanho) da Figura 25. Somente pela mudança da superfície catódica, a taxa de reação alterou-se expressivamente, mais até do que com a utilização de diferentes fontes de carbono.

Os autores atribuíram este comportamento no progresso da reação às diferentes condições superficiais. A superfície do vidro condutor é bastante plana enquanto a superfície do alumínio é oxidada ao ar e o filme acaba sendo depositado sobre uma camada de alumina rugosa.

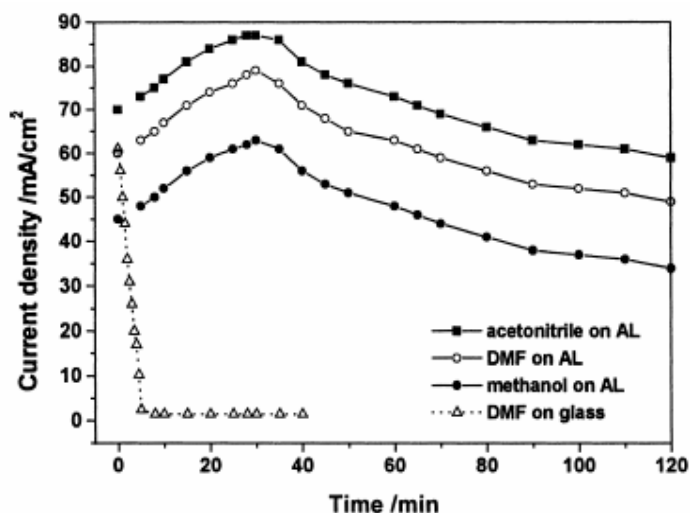


Figura 25. Densidade de corrente em função do tempo para diferentes líquidos orgânicos utilizando alumínio e vidro condutor recoberto por ITO como cátodo. Deposição a 1000 V [95].

2.6 PROPOSTA DO PRESENTE TRABALHO

Tomando em consideração a revisão apresentada, o presente trabalho tem dois principais focos inter-relacionados: a obtenção de filmes DLC através do método eletroquímico e a caracterização, quanto à corrosão, desgaste e tribocorrosão de filmes DLC.

Para os ensaios de tribocorrosão, os filmes testados foram produzidos pela técnica PACVD. Esta parte do trabalho centrou-se na caracterização de filmes obtidos por esta técnica, sem ênfase no processo de obtenção. Ainda, amostras de material do substrato (Ti6Al4V) tratadas termoquimicamente pelo processo de nitretação, também foram testadas.

Atenção especial ao desenvolvimento e aprimoração do processo foi dada aos filmes eletrodepositados, já que a técnica eletroquímica apresenta um amplo campo a ser explorado, com vantagens como a de poder ser realizado a custos relativamente baixos, possibilidade de obtenção de filmes a baixas temperaturas, possuir diversos parâmetros ajustáveis para a otimização do processo, não necessitar sistema de vácuo, dentre outros. Estes filmes foram

desenvolvidos e caracterizados basicamente por espectroscopia Raman, nanodureza, resistência à corrosão e ao desgaste.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

I - TRIBOCORROSÃO: TI6AL4V, TI6AL4V NITRETADO E DIAMOND-LIKE CARBON

3.1 CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

3.1.1 Preparação superficial

Nesta parte da presente tese utilizou-se como material substrato a liga Ti6Al4V (Gr. V – ASTM F136) com composição especificada na

Tabela 7. Amostras cilíndricas da liga, com diâmetro de 38 mm e altura de 17 mm, foram obtidas a partir de um tarugo do material.

Tabela 7. Composição da barra de Ti6Al4V conforme fornecedor (Gustoc - Alemanha).

ELEMENTO	COMPOSIÇÃO (%) p/p
N	0,004
C	0,004
H	0,0022
Fe	0,04
O	0,117
Al	5,97
V	4,03
Ti	balanço

A preparação superficial foi realizada em uma politriz Motopol 12 (Buehler Metaserv) operando a uma força de 40 lbf, velocidade de rotação 200 rpm e sentido de rotação das amostras contrário ao das lixas/panos de polimento. As amostras foram lixadas com lixas de SiC, granulometrias de 320, 500 e 800, durante 6 minutos cada lixa. Posteriormente,

realizou-se o polimento em suspensão oleosa de diamante 16 μm com pano de polimento Texmet2000 durante 10 minutos, seguido de sílica coloidal (Mastermed2) em pano MD-Plus, por mais 10 minutos. Cabe ressaltar que, em ambos os processos de polimento, as amostras devem estar bem secas e não foram utilizados água nem panos úmidos, os quais prejudicam a preparação superficial. Após o descrito processo, as amostras foram desengraxadas em acetona, metanol, para a remoção da acetona, e água destilada, para remoção do metanol.

3.1.2 Nitretação

Parte das amostras preparadas no processo anterior foram nitretadas a plasma pela empresa PLATEG (Siegen - Alemanha). Segundo informado, a pressão na câmara foi de 300 Pa, durante 10 horas com tensão elétrica pulsada. A temperatura de tratamento foi de 1073 K, abaixo da temperatura de transição de fase α - β para a liga (1228 K). A atmosfera gasosa para o processo era composta de: 10% Ar, 50% H_2 e 40% N_2 .

3.1.3 Deposição de filmes DLC

Os filmes DLC foram depositados comercialmente pelo Instituto Fraunhofer (Braunschweig - Alemanha) utilizando a técnica RF (13,56 Hz) PACVD (deposição química por vapor assistido por plasma). Os filmes foram depositados tanto sobre a superfície da liga nua como sobre a superfície da liga nitretada.

Anteriormente à deposição, as amostras foram limpas fisicamente por *sputtering*, com argônio, a fim de remover contaminações e óxidos superficiais. A deposição foi realizada a uma pressão de 1,5 Pa, a partir de gás acetileno (C_2H_2) injetado a um fluxo de 50 sccm (*standard centimeter cubic per minute*) por 2 horas. A voltagem negativa (negative self-bias voltage) aplicada foi de 1000 V.

II – OBTENÇÃO ELETROQUÍMICA DE FILMES DIAMOND-LIKE CARBON

3.2 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

3.2.1 Preparação Superficial

Nesta segunda parte do trabalho, apenas corpos de prova de Ti cp (Grau 1 – ASTM F67), com composição segundo Tabela 8, foram utilizados como material base para a deposição dos filmes DLC devido à disponibilidade de material. Amostras cilíndricas, com diâmetro de 9,51 mm, foram obtidas a partir de uma chapa do material de espessura 0,63 mm.

Tabela 8. Composição da chapa de titânio conforme fornecedor (Ti Brasil).

ELEMENTO	COMPOSIÇÃO (%) p/p
N	0,009
C	0,004
H	0,002
Fe	0,03
O	0,0085
Ti	Balanço

Como preparação superficial, as amostras foram lixadas manualmente com lixas de carbetto de silício até a lixa 2500, utilizando-se pouquíssima pressão, muita água e detergente, a fim de diminuir o atrito com a lixa. Este processo se faz necessário pois como o titânio é bastante dúctil, a superfície do metal acaba ficando completamente opaca se os devidos cuidados não são seguidos.

Posteriormente à obtenção de uma superfície adequada com lixa 2500, o polimento final foi realizado através de processo eletroquímico já que, apesar de o polimento mecânico possibilitar uma superfície brilhante, este promove a formação de pequenas valas superficiais devido ao arrancamento de material.

Para o polimento eletroquímico, uma fonte geradora (MPC-303DI, Minipa) capaz de fornecer até 60 V e 5 A foi utilizada. A solução para eletropolimento era composta de: 60 ml H₂SO₄, 30 ml HF e 10 ml glicerina [114]. Como cátodo utilizou-se platina e como ânodo, a peça a ser polida. O eletropolimento foi realizado a uma densidade de corrente de 0,29 A/cm² durante 2 minutos, sendo que o sistema de eletropolimento era mantido a uma temperatura em

torno de 5 a 7 °C. Após o término do processo, a amostra era colocada em álcool etílico durante, pelo menos, uma hora a fim de evitar o manchamento da superfície. Finalmente, a amostra era limpa com água bidestilada.

Algumas amostras foram preparadas superficialmente segundo o processo descrito na Seção 3.1.1 com o objetivo de identificar uma possível influência do processo de preparação superficial na morfologia dos filmes.

3.2.2 Eletrodeposição

Para a eletrodeposição dos filmes de carbono, duas diferentes fontes de carbono foram utilizadas: N,N-dimetil-formamida (DMF) e acetonitrila. Devido à necessidade de as moléculas orgânicas serem polarizadas e a alta resistividade dos líquidos orgânicos, da ordem de 10^4 - 10^5 Ω cm, uma fonte de alta tensão, capaz de gerar mais de 2000 V, foi utilizada.

Os experimentos foram feitos em uma célula eletroquímica, conforme Figura 26, com circulação externa de água, realizada através de um banho termostático controlador de fluxo e temperatura. A fim de garantir a temperatura de 25 °C durante as deposições, um termômetro auxiliar foi utilizado. Como ânodo, utilizou-se uma barra de grafite disposto muito próximo (4 mm) da superfície do cátodo (Ti), já que os eletrólitos utilizados não são bons condutores elétricos. Um multímetro e um microamperímetro, colocados no circuito elétrico e externos à fonte de potencial, auxiliaram na medida do potencial e possibilitam a aquisição das correntes desenvolvidas no processo de deposição, já que o sistema total não possuía controle computacional.

Deposições em titânio foram realizadas a 800, 1200, 1600 e 2000 V, a temperaturas de aproximadamente 25 °C para a posição onde o termômetro estava situado, por tempos de 4 e 24 horas. Possivelmente, devido à alta resistividade do meio a temperatura na interface metal/solução fosse mais elevada.

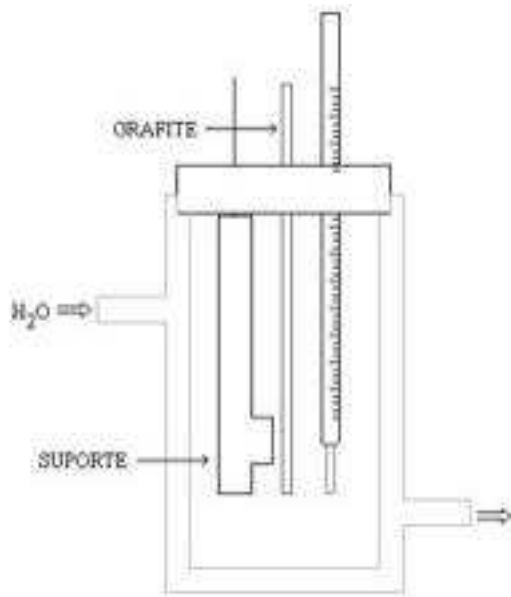


Figura 26. Célula com fluxo externo de água, suporte de teflon para peça de titânio, contra eletrodo de grafite e termômetro.

3.3 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

3.3.1 Polarização potenciodinâmica e corrosão potencioestática

Ensaio de polarização potenciodinâmica e de corrosão potencioestática foram efetuados com um potenciostato EG&G PAR modelo 273 a fim de verificar o comportamento dos materiais frente a um meio corrosivo.

Curvas de polarização potenciodinâmicas foram obtidas para todos os tipos de amostras estudadas no presente trabalho em solução salina tamponada com fosfato (solução PBS), a fim de simular o fluido corpóreo. A solução PBS é composta de 8 g/l NaCl; 0,2 g/l KCl; 0,594 g/l Na_2HPO_4 e 0,2 g/l KH_2PO_4 , com $\text{pH} = 7,1$ (ASTM F 2129-01). Anteriormente aos experimentos eletroquímicos, o sistema era mantido 1 hora em solução com o objetivo de estabilizar o potencial de corrosão. Ensaio de polarização potenciodinâmica foram realizados a uma taxa de varredura de 0,167 mV/s.

A partir dos ensaios de polarização potenciodinâmica, foi escolhido o potencial de 0,4 V para ensaios de corrosão potencioestática. O citado valor foi escolhido, pois este encontra-se na região passiva da liga nua e, na liga nitretada, apresenta valores de densidade de corrente anódica de aproximadamente uma década menores. Os tempos dos ensaios potencioestáticos foram de 2 horas.

Para todos os ensaios realizados, a temperatura foi de aproximadamente 37 °C (± 1 °C) controlada por um banho termostatizado, usou-se contra-eletrodo de platina e eletrodo de referência de calomelano saturado. Para todos os ensaios que tiveram uma correspondência aos ensaios de tribocorrosão, a mesma célula eletroquímica, descrita na seção de tribocorrosão, foi utilizada a fim de evitar dispersão de resultados devido à geometria da célula.

3.3.2 Determinação de inclinações de Tafel e resistência de polarização

Os ensaios foram realizados com o equipamento PAR 273 em solução PBS, com eletrodo de referência de calomelano saturado e contra-eletrodo de platina. Curvas E vs log i, com polarização ocorrendo a uma velocidade de 0,166 mV/s, em uma faixa de potencial de - 0,25 V até + 0,25 V com relação ao potencial de corrosão da amostra, foram efetuados para a obtenção da corrente de corrosão e as constantes de Tafel β_a e β_c .

Para o cálculo da resistência à polarização realizou-se polarização linear a uma velocidade de 0,166 mV/s, em uma faixa de potencial de - 0,02 V até + 0,02 V, com relação ao potencial de corrosão da amostra. Com esta curva e os valores das constantes de Tafel, o programa computacional forneceu os valores da resistência à polarização.

A resistência à polarização e constantes de Tafel foram utilizadas para calcular a porosidade e a eficiência de proteção conferida pelos filmes DLC. A porosidade do revestimento foi estimada segundo a equação [115]:

$$P = (R_{ps} / R_{pc}) \times 10^{-|\Delta E_{cor} / \beta_a|}$$

Onde, R_{ps} é a resistência à polarização do substrato, R_{pc} a resistência à polarização da amostra recoberta pelo filme, ΔE_{cor} é a diferença de potencial entre o potencial de corrosão do substrato revestido e sem revestimento e β_a , a constante anódica de Tafel para o substrato.

A eficiência de proteção do revestimento foi determinada pela equação [116]:

$$P_i = 100 (1 - i_{cor} / i_{cor}^{\circ})$$

onde, i_{cor} e i_{cor}° são as densidades de corrente de corrosão na presença e ausência de revestimento.

3.3.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Na técnica de medida de espectroscopia de impedância eletroquímica, uma perturbação senoidal de voltagem $E = E_0 \sin(\omega t)$ é aplicada ao eletrodo em estudo. A resposta a esta perturbação é analisada em termos de corrente resultante $I = I \sin(\omega t + \alpha)$, onde α representa um deslocamento angular de fase. O correspondente espectro de impedância $Z(\omega)$, obtido pela variação do sinal de frequência ω , é expresso em termos do deslocamento do vetor $Z(\omega)$. No plano cartesiano de coordenadas, a impedância é expressa pela parte real (Z_R) e pela parte imaginária (Z_i), ou seja, $Z(\omega) = Z_R + jZ_i$. O módulo $|Z|$ e o ângulo de fase α de $Z(\omega)$ podem ser obtidos de $|Z| = (Z_R^2 + Z_i^2)^{1/2}$ e $\alpha = \arctan(Z_R/Z_i)$, respectivamente. Os espectros podem ser representados de diversas formas; muito tipicamente os espectros são representados pelos diagramas de Nyquist (Z_i sendo eixo Y e Z_R sendo eixo X vs ω) ou Bode ($|Z|$ e α vs ω).

O espectro de impedância reflete o comportamento dielétrico, reações de oxidação-redução e controle de massa por migração através da interface eletroquímica, a qual é determinada por propriedades químicas e elétricas de um meio corrosivo e do material de eletrodo. O modelamento do espectro eletroquímico, o qual forma uma parte essencial do estudo de impedância eletroquímica, utiliza-se de um circuito equivalente para descrever a interface eletroquímica. Ajustando-se as variáveis pode-se chegar a uma correspondência teórica dos dados obtidos experimentalmente no domínio de frequência experimentado (analisado). Assim, informações a respeito da corrosão eletroquímica podem ser extraídas de uma apropriada interpretação das variáveis.

No presente trabalho, um equipamento Autolab foi utilizado para medidas de impedância em amostras de Ti6Al4V nua e nitretada, amostras com filmes DLC depositados por PACVD e amostras com DLC depositados por eletrodeposição.

O conjunto de trabalho composto pela amostra, contra-eletrodo de platina e eletrodo de referência de calomelano saturado, estavam imersos em solução salina tamponada com fosfato (solução PBS), conforme esquematizado na Figura 27. A ligação entre a célula e a amostra era realizada com resina epóxi.

Medidas de impedância foram realizadas a temperatura ambiente devido a duração dos experimentos, na faixa de frequência 1×10^5 a 3×10^{-3} Hz e com uma perturbação de 10 mV. A aquisição do espectro de impedância foi realizada ao potencial de circuito aberto com os seguintes tempos de imersão: 1 h, 48 h e 7 dias.

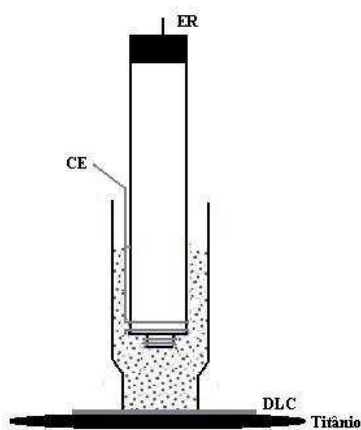


Figura 27. Desenho esquemático da célula utilizado em ensaios de impedância eletroquímica.

3.4 ENSAIOS TRIBOLÓGICOS

Os ensaios tribológicos de desgaste foram realizados com um tribômetro, controlado computacionalmente, do tipo pino sobre chapa desenvolvido no Instituto Fraunhofer (Stuttgart – Alemanha). O desgaste foi realizado com movimento linear de vai-e-vem (recíproco) por uma esfera de alumina (Saphirwerk) com diâmetro de 5 mm, conforme esquematizado na Figura 28. Os mais variados parâmetros de desgaste (Tabela 9) foram utilizados para avaliar a resistência ao desgaste dos diversos materiais utilizados. Verifica-se, da tabela, que os filmes DLC obtidos por eletrodeposição e o substrato de titânio puro foram avaliados por parâmetros de desgaste mais amenos por o titânio puro apresentar uma menor dureza, comparada à da liga, e de os filmes DLC eletrodepositados, apresentarem uma espessura delgada. Para os filmes obtidos por PACVD, os parâmetros de desgaste foram mais agressivos pela maior espessura dos filmes e dureza do substrato. Pela disponibilidade de amostras, a liga Ti6Al4V pôde ser avaliada pelos mais diferentes parâmetros de desgaste, como apresentado na tabela.

Dos ensaios de desgaste, controlados por computador, obteve-se gráficos do coeficiente de atrito em função do número de ciclos de desgaste. Após os ensaios de desgaste, seguiu-se a análise das trilhas desgastadas por microscopia ótica, perfilometria e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

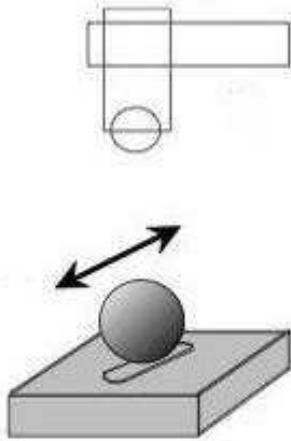


Figura 28. Desenho esquemático do desgaste recíproco e do tipo de pino utilizado para os experimentos tribológicos.

Tabela 9. Parâmetros de desgaste utilizados em ensaios tribológicos.

Parâmetro desgaste	Força Normal (N)	Velocidade deslizamento (mm/s)	Comprimento trilha (mm)	Tipo de amostra
1	2	2	2	Ti puro, DLC eletrodepositado
2	2	8	8	Ti6Al4V
3	4	4	8	Ti6Al4V
4	4	8	8	Ti6Al4V, Ti6Al4Vnitretado, DLC/ Ti6Al4V, DLC/ Ti6Al4Vnitretado
5	4	16	8	Ti6Al4V
6	8	8	8	Ti6Al4V
7	16	32	8	Ti6Al4V, Ti6Al4Vnitretado, DLC/ Ti6Al4V, DLC/ Ti6Al4Vnitretado

3.5 ENSAIOS DE TRIBOCORROSÃO

Nos ensaios de tribocorrosão realizou-se a união dos ensaios eletroquímicos com os ensaios tribológicos. Para tal fim, uma célula eletroquímica especialmente desenvolvida para os ensaios (STCzelle) foi acoplada ao tribômetro dos testes tribológicos. Devido ao processo de patenteamento do design da célula, apenas um desenho esquemático, sem a indicação das posições exatas do contra-eletrodo e do eletrodo de referência, é apresentado segundo a Figura 29.

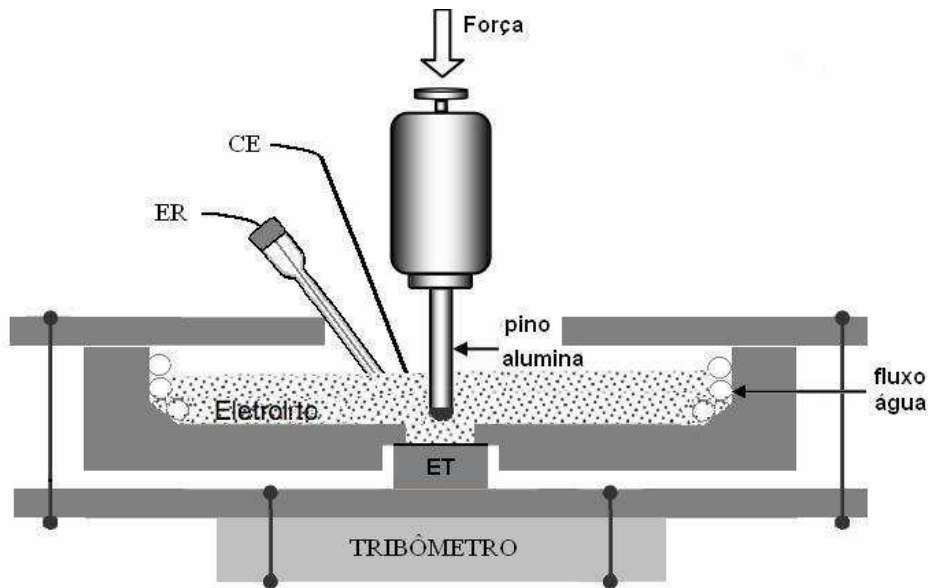


Figura 29. Desenho esquemático da célula utilizada em experimentos de tribocorrosão.

A célula utilizada, feita em acrílico, permitia que uma área de $3,14 \text{ cm}^2$ da superfície da amostra ficasse exposta à solução eletrolítica. Para evitar possíveis vazamentos e corrosão por fresta, um o-ring de teflon foi utilizado para selar o sistema. Como contra-eletródo utilizou-se um fio de platina, eletródo de referência de calomelano saturado e como eletródo de trabalho, amostras de Ti6Al4V, Ti6Al4V nitretado e filmes DLC depositados por PACVD sobre a liga e a liga nitretada. Mangueiras internas à célula, pelo fluxo de água controlado externamente, permitiram a realização dos ensaios a aproximadamente $37 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura do fluido corporal.

Dos tipos de ensaios de tribocorrosão descritos na seção 2.2.3.1, foram realizados ensaios da técnica potenciodinâmica, técnica potenciostática e do monitoramento do potencial de corrosão. Os parâmetros eletroquímicos, assim como a célula para os experimentos de tribocorrosão, foram os mesmos utilizados nos ensaios puramente eletroquímicos. Já os parâmetros de desgaste utilizados foram os apresentados na Tabela 9.

Assim como nos ensaios de desgaste, a amostra testada em tribocorrosão seguiu para análise em microscópio (óptico e MEV) e perfilometria.

3.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios X foi utilizada para detectar a presença de fases cristalinas de nitretos na liga Ti6Al4V após o processo de nitretação. Com este fim, amostras da liga com e sem o processo de nitretação foram avaliadas. Utilizou-se um difratômetro de raios X Philips - X'Pert MRD, com configuração θ - 2θ , em qual a rotação da amostra por um ângulo θ é acompanhada de uma rotação do contador (identificador da intensidade dos feixes difratados) que equivale a 2θ . A varredura foi realizada em ângulo de 20 a 80° já que os picos característicos do nitreto de titânio encontram-se nesta faixa angular. Como fonte foi utilizando um tubo de radiação K-alfa do cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

A análise dos difratogramas foi realizada através dos programas Philips X'Pert.

3.7 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

A microscopia de força atômica, uma importante ferramenta para a investigação de estruturas nanométricas, a qual permite imagens em três dimensões, foi utilizada para a observação tanto da morfologia dos substratos quanto dos filmes depositados pelas técnicas de PACVD e eletrodeposição. Usou-se um microscópio de varredura por ponta de prova (SPM – scanning probe microscope) da marca SHIMADZU, modelo SPM-9500J3.

As imagens foram obtidas com o microscópio de força atômica operando no modo contato, com sondas de nitreto de silício (NANOSENSORS) e scanner de 125 μm . A fim de evitar o desgaste das sondas, uma baixa força de interação teve que ser utilizada na aquisição de imagens dos filmes DLC, devido sua alta dureza.

3.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Imagens ao microscópio eletrônico de varredura foram realizadas tanto para poder comparar as imagens desta técnica com as imagens obtidas ao AFM, como para analisar uma área superficial maior que a permitida pela microscopia de força atômica. Ainda, utilizou-se a técnica para estimar a espessura dos filmes, analisar em perfil a camada nitretada da liga Ti6Al4V e as trilhas oriundas de ensaios de desgaste.

Esta técnica foi utilizada tanto no centro de microscopia eletrônica (CME - UFRGS), com um microscópio JEOL – JSM 6060, como no Instituto Fraunhofer (Stuttgart – Alemanha), com um microscópio da marca Gemini, modelo LEO - SUPRA 35.

3.9 MICROSCOPIA ÓTICA

A microscopia ótica foi bastante utilizada para a análise das trilhas de desgaste por ser uma técnica bastante simples, rápida e possibilitar a observação de alterações superficiais por modificação da coloração das amostras, a qual pode provir de um processo oxidativo quando realizados testes em solução eletrolítica.

3.10 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é de fundamental importância para a caracterização dos filmes de carbono depositados. É através desta técnica que se pode identificar um filme DLC com as ligações sp^3 e sp^2 em sua estrutura.

Nesta técnica, basicamente, um feixe de luz monocromática atinge o material, uma fração muito pequena dessa luz sofre uma mudança na sua frequência e o conjunto dessas frequências modificadas constitui o que se chama de espectro Raman, que contém informações a respeito da estrutura das moléculas que constituem este material.

A Figura 30 apresenta um típico resultado de espectroscopia Raman para um filme DLC hidrogenado (a-C:H) com as típicas bandas D (associada a carbono desordenado) e G (associada a carbono ligado sp^2).

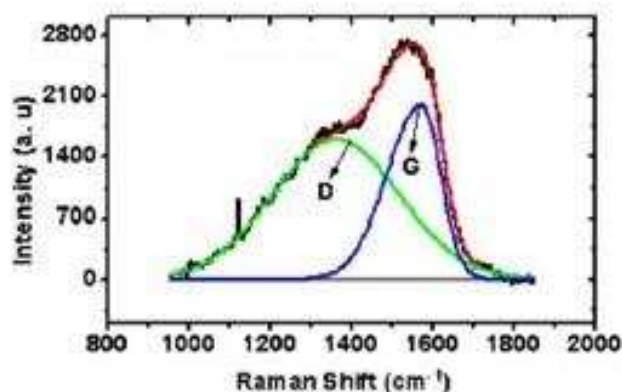


Figura 30. Espectro Raman de filme a-C:H obtido por deposição física por vapor melhorado por plasma [117].

Medidas Raman foram realizadas nos filmes DLC, tanto obtidos por PACVD quanto obtidos por eletrodeposição, com feixes de comprimentos de onda de 488nm (laser azul) e 633 nm (laser vermelho). Para os filmes eletrodepositados, a intensidade e qualidade do espectro obtido com laser vermelho não foi satisfatório devido à fina espessura, sendo necessário a utilização de um laser com maior energia (laser azul).

3.11 PERFILOMETRIA

A análise perfilométrica foi realizada com um perfilômetro de ponteira de diamante (Microglider - Fries Research & Technology). A ponteira varre a superfície longitudinalmente e desloca-se na vertical, em resposta às características da superfície. Esta técnica possibilita a aquisição de imagens com dimensões máximas de 100 mm x 100 mm e 40 µm de amplitude vertical. No plano (eixos X e Y), o equipamento tem uma resolução de 100 nm e no eixo Z, 40 nm.

Perfis das trilhas, tanto longitudinal quanto transversal, foram adquiridos após os ensaios de desgaste mecânico. Esta técnica foi de grande importância para o cálculo do volume de material removido pela ação mecânica. O cálculo do volume removido foi realizado pela integração de perfis da trilha de desgaste, multiplicado pelo comprimento da trilha. Ainda, o perfilômetro foi utilizado para medir a espessura das camadas DLC obtidas por eletrodeposição e a avaliar a rugosidade superficial das amostras.

3.12 MICRODUREZA

Dureza é a medida da resistência de um material à uma deformação plástica localizada. Quanto maior a dureza, maior a resistência à abrasão do material.

Os ensaios de microdureza são bastante úteis para a verificação de perfis de dureza em camadas nitretadas além de indicar a profundidade de nitretação. Em uma camada nitretada, a superfície composta de uma camada de compostos (TiN, Ti₂N) possui alta dureza, a qual decresce na zona de difusão e aproxima-se da dureza básica da matriz a medida que a concentração de nitrogênio difundido para o interior do material diminui [55].

Para medidas de dureza em escala micro utilizou-se um equipamento Microdurômetro MTH-4 com sistema de vídeo AVT Horn. Com um indentador tipo Vickers, aplicou-se uma força de 25 g durante 15 segundos.

3.13 NANOIDENTAÇÃO

Nesta técnica, um nanoidentador impinge uma impressão sobre a superfície do material a ser analisado, com uma baixa força (P), carga em torno de 5 mg a 1g, provocando uma penetração muito pequena (h). Um registro de experimento de indentação geralmente consiste de um único ciclo de carregamento-descarregamento. Quando a amostra é carregada a uma carga máxima P_{\max} , a profundidade de indentação aumenta até um máximo h_{\max} (curva de carregamento). À medida que a carga vai sendo retirada, outra curva é registrada até o final do carregamento. A profundidade final não é zero, mas algum valor finito h_f , provocado pela deformação plástica do material.

A curva obtida do ensaio (Figura 31) apresenta dados especificamente relacionados com o material em análise, por exemplo, a nanoidentação permite a medida da dureza de um filme sem que este valor seja influenciado pelo substrato. Existem modelos de análise quantitativa que permitem calcular através destas curvas os valores associados da dureza e módulo de elasticidade (módulo de Young) do material em questão.

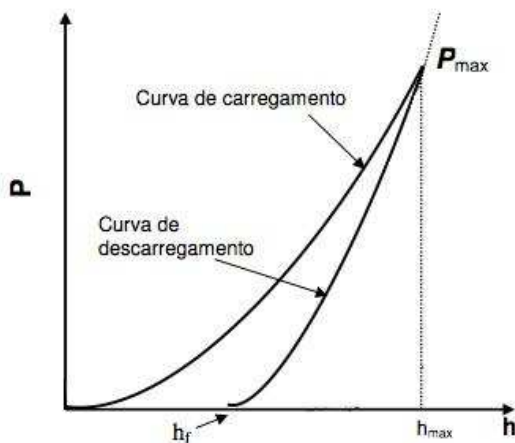


Figura 31. Representação de uma curva típica de carga (P) versus profundidade de penetração (h).

Ensaio de nanodureza foram realizados com um equipamento Fischerscope H 100 V, utilizando-se carga máxima de 100 mN e um penetrador Vickers. Cada valor obtido de dureza foi resultado de dez medidas com um erro menor que 3%.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

I – TRIBOCORROSÃO: TI6AL4V, TI6AL4V NITRETADO E DIAMOND-LIKE CARBON

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA CAMADA NITRETADA

Amostras de Ti6Al4V foram preparadas superficialmente, pelo método descrito na seção 3.1.1, e posteriormente foram nitretadas pela técnica PACVD.

Segundo análise perfilométrica, a rugosidade média superficial (R_a) que era de 25 nm, passou para 150 nm após o processo de nitretação, devido ao processo de *sputtering* para remoção do óxido superficial e a interação do plasma (bombardeamento de íons e partículas neutras) com a superfície ativa da amostra. Rahman et al. [42] observaram que quanto maior a temperatura de nitretação, maior a rugosidade superficial final em amostras de Ti6Al4V, devido à interação do plasma com a superfície ativa da amostra contendo fase β . Nas imagens apresentadas ao microscópio ótico (Figura 32), as referidas modificações superficiais são aparentes. Visualmente, o processo de nitretação altera a coloração cinza das amostras para uma coloração amarelo-ouro.

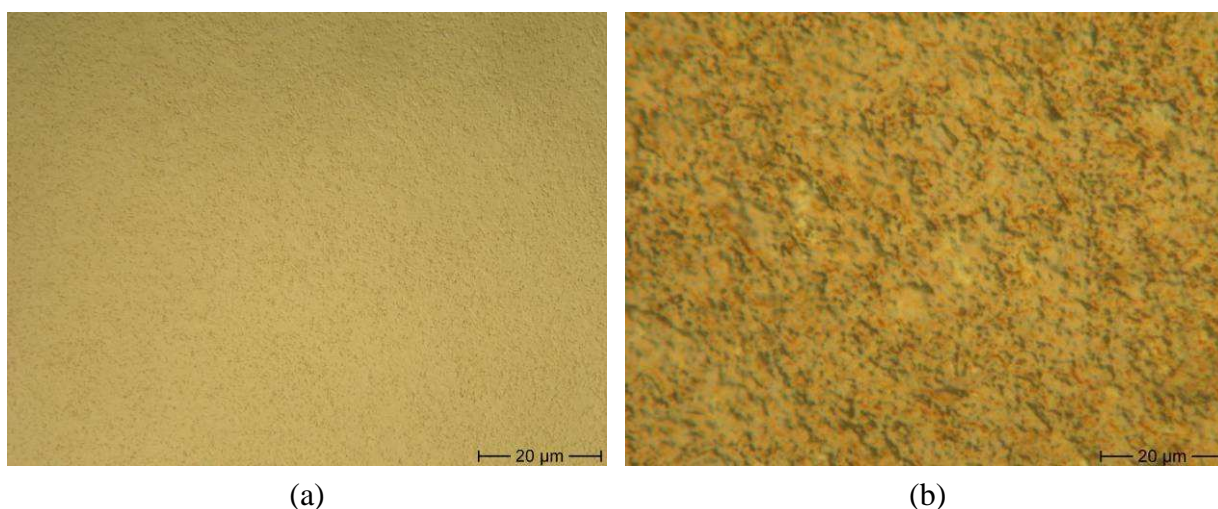


Figura 32. Imagem ao microscópio ótico de amostra Ti6Al4V como polida (a) e amostra após tratamento superficial de nitretação (b).

A amostra foi cortada transversalmente e observada ao MEV como apresenta a Figura 33. A imagem mostra a formação de uma camada contínua e bem definida correspondente à

camada de compostos, a qual não foi atacada pelo reagente de Kroll e apresenta-se com coloração mais esbranquiçada. A camada de compostos, que segundo a literatura é composta de TiN e Ti₂N [55], tem uma espessura em torno de 1µm seguida de uma sub-camada escura, entre a matriz e a camada de compostos, e uma zona de difusão de nitrogênio na amostra. Uma camada escura, abaixo da camada de compostos, também foi verificada por Galliano et al. [4]. Além desta camada, os autores observaram uma expressiva diminuição (valores próximos a zero) do teor de Al e V na camada de compostos e na camada escura, o início do aumento da concentração de Al que se estendeu por aproximadamente 2 µm e chegou a uma concentração máxima de 16,9% nesta extensão. Apesar da análise de raios X, imagens ao MEV e determinação das porcentagens dos elementos ao longo da amostra nitretada, os autores não propõem uma possível composição para a camada escurecida.

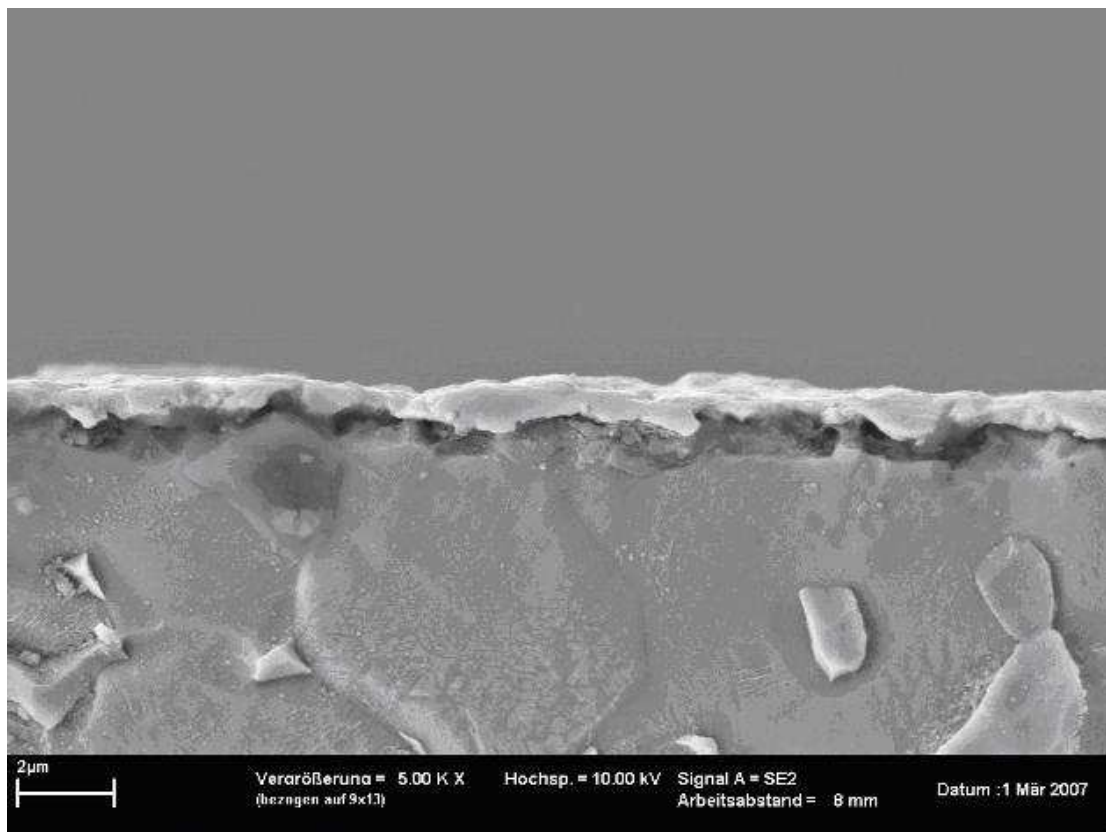


Figura 33. Micrografia ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) de amostra Ti6Al4V nitretada.

A presença de uma camada de compostos contendo nitretos de titânio (TiN e Ti₂N) foi identificada por análise de raios X, conforme difratograma apresentado na Figura 34.

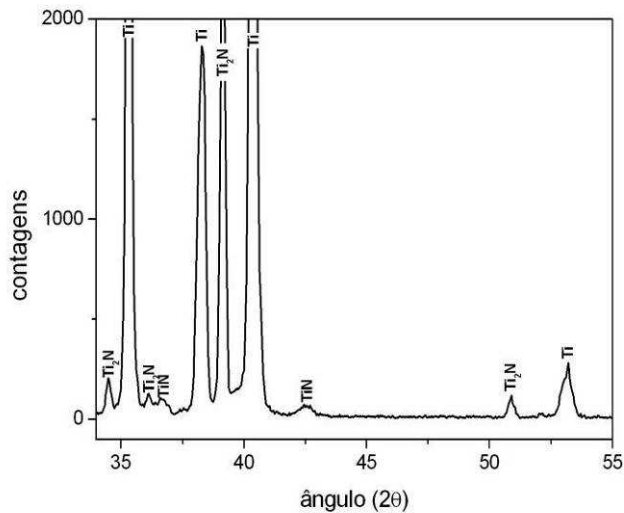


Figura 34. Difratoograma de raios X da amostra Ti6Al4V após processo de nitretação.

Perfis de microdureza são bastante úteis para evidenciar o efeito da penetração do nitrogênio responsável por aumento da dureza da liga. Os ensaios de microdureza mostram um aumento da dureza próximo à superfície da amostra nitretada e que diminui em direção ao centro da mesma, como pode ser verificado na Figura 35, a qual apresenta os valores de dureza média, com as dispersões indicadas por barras verticais. O gradiente de dureza formado é devido à difusão de nitrogênio para o interior da amostra, o qual promove um endurecimento da liga, mesmo em baixas concentrações. Bars et al. [118] verificaram um aumento de aproximadamente 90 Vickers por porcentagem atômica de nitrogênio dissolvido em uma matriz α de Ti, ou Ti puro.

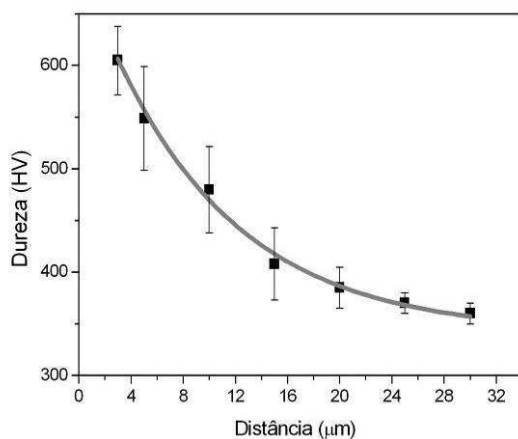


Figura 35. Perfil de microdureza para amostra Ti6Al4V nitretada realizada em corte transversal.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DLC

A Figura 36 apresenta imagens ao MEV dos filmes DLC depositados em substrato de Ti6Al4V através da técnica PACVD. Quanto à morfologia, os depósitos são planos, homogêneos e compostos por grãos bem compactados. A título de comparação, a rugosidade R_a que inicialmente era de 25 nm, passou a 42 nm após a deposição dos filmes. O corte transversal das amostras indicou uma espessura de aproximadamente 4 μm para os filmes depositados na referida técnica. A olho nu, os filmes têm uma coloração cinza escuro.

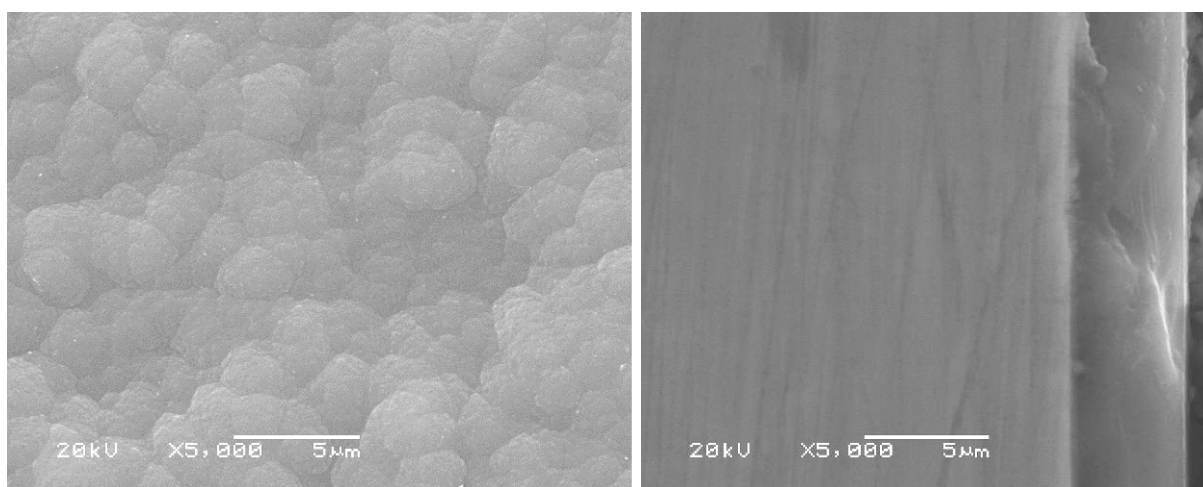


Figura 36. Imagem ao MEV da superfície (a) e corte transversal (b) de depósito DLC obtido por PACVD sobre substrato de Ti6Al4V.

Espectroscopia Raman, umas das técnicas mais utilizadas para a caracterização dos filmes DLC, foi realizada e o espectro obtido da análise encontra-se na Figura 37. Este espectro revela duas bandas com picos localizados em aproximadamente 1380 e 1598 cm^{-1} , os quais podem ser relacionados às bandas D e G, típicas para os filmes do tipo DLC. O espectro obtido foi deconvoluído e a razão I_D/I_G , um indicador qualitativo da natureza da ligação e grau de grafitação, foi calculada como sendo $0,64$. Oliveira et al. [119] verificaram razão I_D/I_G semelhante ($0,4 \pm 0,2$) para filmes DLC hidrogenados obtidos por descargas elétricas, usando um cátodo de grafite em atmosfera de argônio/hidrogênio, enquanto que os filmes obtidos pelo mesmo método, em atmosfera de argônio/metano, apresentaram razão I_D/I_G em torno de $1,6 \pm 0,1$. Segundo os autores, os filmes hidrogenados apresentam um maior grau de desordem, o que sugere uma maior quantidade de ligações sp^3 . Messina et al. [120] depositaram filmes DLC hidrogenados e não hidrogenados pelo método de deposição a laser pulsado e, segundo os resultados, a razão I_D/I_G é dependente da temperatura. Quanto maior a

temperatura de deposição, maior a razão I_D/I_G e a tendência à grafitação. Praver et al. [121] também sugerem que baixos valores da razão I_D/I_G são peculiares de amostras ricas em ligações sp^3 .

Entretanto, a literatura é um pouco ambígua em relação à razão I_D/I_G . Scharf et al. [122] relacionam a diminuição na razão I_D/I_G a uma maior quantidade de ligações sp^2 em filmes depositados por *sputtering*. Cao et al. [92] propõe que o aumento da razão I_D/I_G está relacionado a um aumento na quantidade de sítios atômicos sp^3 para filmes obtidos por eletrodeposição a partir de líquidos orgânicos, a uma temperatura próxima a ambiente. A suposição dos autores está baseada no fato de que, para amostras preparadas a baixas temperaturas, o aumento da intensidade da banda D devido ao aumento da desordem angular em microdomínios sp^2 induzido pelo tamanho finito dos cristalitos pode ser excluído.

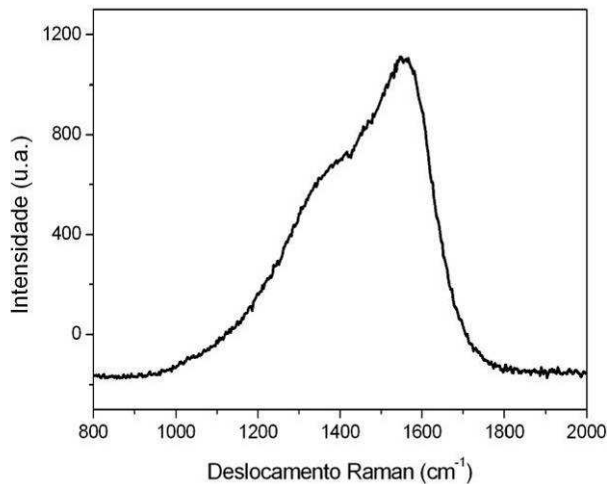


Figura 37. Espectro Raman de filme DLC obtido pela técnica PACVD sobre Ti6Al4V.

A dureza dos filmes foi avaliada por ensaios de nanodureza e forneceu valores de $16,87 \pm 0,45$ GPa, o que está de acordo com a faixa de valores apresentados na literatura (16 a 40 GPa) para os filmes produzidos pela técnica PACVD [59]. Segundo Hauert [61], as propriedades destes revestimentos dependem fortemente da quantidade de hidrogênio incorporado e da razão I_D/I_G , os quais dependem do processo de deposição e seus parâmetros.

4.3 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

4.3.1 Curvas de polarização potenciodinâmica

A Figura 38 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica para a liga Ti6Al4V, para a liga nitretada e para filme DLC depositado sobre liga nua, em solução tamponada com fosfato (PBS). Como esperado, a liga apresenta um comportamento passivo no meio testado e que é caracterizado por uma baixa corrente anódica da ordem de $8 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ em uma ampla faixa de potencial que se estende de 0 a $1,6 \text{ V}_{\text{ecs}}$. A liga, após o tratamento superficial de nitretação, adquire um comportamento mais nobre (potencial de corrosão mais positivo) e densidades de corrente anódicas inferiores às da liga não nitretada até potencial em torno de $0,75 \text{ V}_{\text{ecs}}$. Ainda, a liga nitretada apresenta uma pequena região de passividade, se comparada à liga não tratada, com ampla região passiva. Para a liga nitretada verifica-se o início de um pico anódico em torno de $1,2 \text{ V}_{\text{ecs}}$ correspondente à acentuação do processo de oxidação do TiN a TiO_2 , segundo diagrama de Pourbaix proposto por Heide e Schultze [29,123]. Os filmes DLC depositados sobre a liga de titânio nua e nitretada apresentam nobreza semelhante à liga nitretada, porém as densidades de corrente anódica, para um mesmo potencial, são pelo menos uma ordem de grandeza menor, indicando uma superior proteção à corrosão.

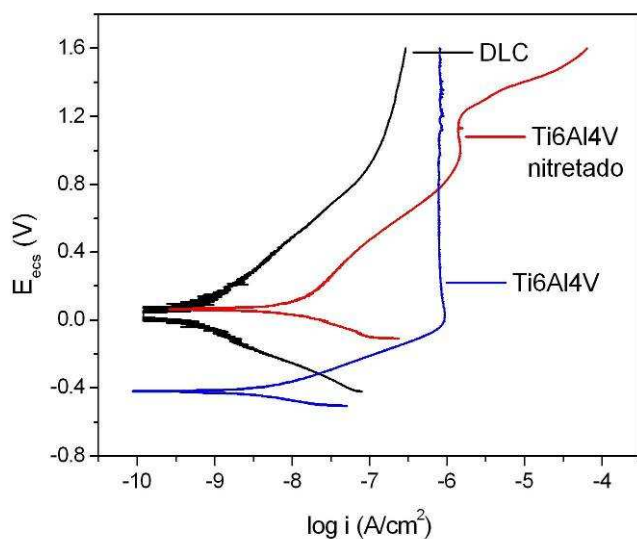


Figura 38. Curva de polarização potenciodinâmica para substrato de Ti6Al4V, Ti6Al4V nitretado e filme DLC depositado por PACVD sobre Ti6Al4V. Curva realizada em solução PBS, a 37° C a uma velocidade de varredura de $0,167 \text{ mV/s}$.

A fim de quantificar a eficiência de proteção (P_i) dos revestimentos, bem como a porosidade (P), curvas de Tafel e de resistência à polarização foram realizadas nas mesmas condições das curvas de polarização anteriormente apresentadas, para as amostras recobertas e não recobertas com os filmes. Da utilização das fórmulas para P_i e P , verificou-se que a eficiência de proteção dos filmes DLC gira em torno de 95 - 97% e a porosidade em torno de 0,01 - 0,02. Como as curvas de polarização para os filmes DLC depositados sobre a liga nua e liga nitretada não apresentaram diferenças significativas e a porosidade dos filmes é praticamente nula, isto poderia levar à suposição de que o substrato tem pouca influência no comportamento apresentado nas curvas de polarização e este é basicamente característico dos filmes DLC produzidos por PACVD.

4.3.2 EIS

Para o presente trabalho, medidas de impedância serão apresentadas apenas como um dado adicional a fim de se fazer correspondência aos demais ensaios eletroquímicos, não tendo sido realizado a equivalência a um circuito elétrico, o qual será simulado em momento posterior.

Para a liga de titânio nua, conforme diagrama de Nyquist apresentado na Figura 39, se encontra apenas um arco capacitivo cujo diâmetro, em função do tempo de imersão, apresenta um aumento, indicando o aumento da resistência, possivelmente pelo espessamento do óxido e melhora na resistência à corrosão. Comportamento muito similar foi verificado por Shukla et al. [124] para a mesma liga em solução de Hanks composta de NaCl, KCl, CaCl₂, MgSO₄.7H₂O, NaH₂PO₄.2H₂O, NaHCO₃, glucose, KH₂PO₄ e MgCl₂.6H₂O.

Os gráficos de impedância obtidos de ensaios com a liga nitretada (Figura 40) mostraram que o processo de nitretação conferiu uma maior resistência à corrosão, aparentemente associada a uma dificuldade apresentada pela difusão através da camada de compostos, porém indicam um decréscimo da resistência ao longo dos dias, possivelmente pela degradação das propriedades protetoras dessa camada.

Tanto para a liga nua quanto para a nitretada, em tempos de imersão de 1 h, a capacitância foi calculada. Para o Ti nu encontrou-se um valor de $4,9 \cdot 10^{-5}$ Fd enquanto para o Ti nitretado o valor foi de 6×10^{-4} Fd.

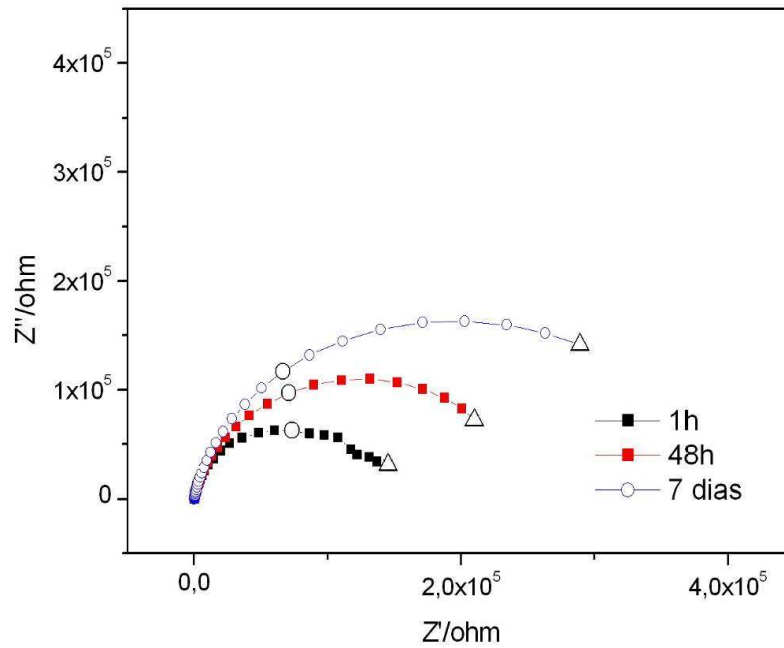


Figura 39. Diagramas de Nyquist para a liga Ti6Al4V nua como função do tempo de imersão da amostra em solução PBS. Experimentos realizados a potencial de circuito aberto. O círculo e o triângulo representam, respectivamente, frequências de 0,01858 e 0,003 Hz.

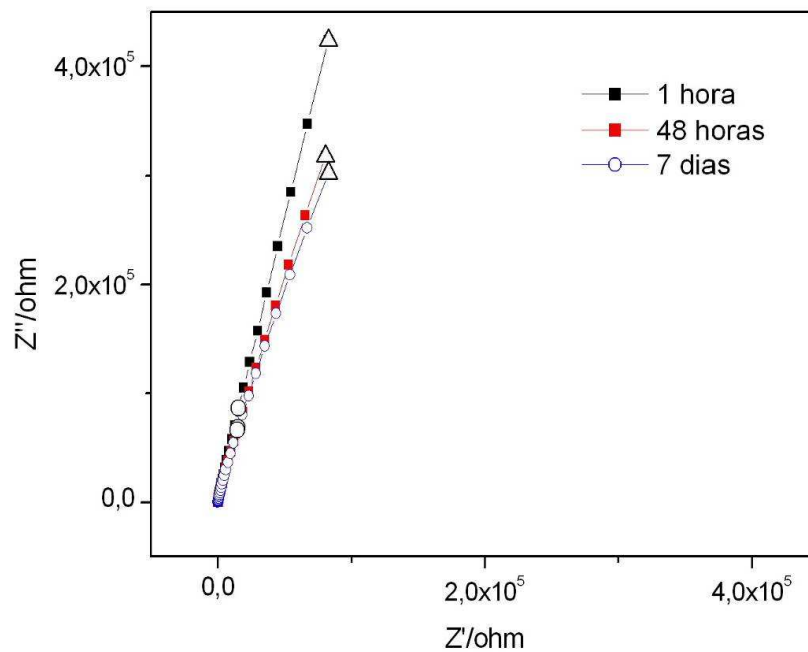


Figura 40. Diagramas de Nyquist para a liga nitretada como função do tempo de imersão da amostra em solução PBS. Experimentos realizados a potencial de circuito aberto. O círculo e o triângulo representam frequências de 0,01858 e 0,003 Hz.

Ensaio realizados com os filmes DLC mostram que estes conferem um comportamento completamente diferente ao da liga. Os filmes depositados tanto sobre a liga nua (Figura 41) quanto sobre a liga nitretada (Figura 42) têm comportamento similar, indicativo de que semelhantes mecanismos ocorrem em ambos os sistemas e que o comportamento apresentado é basicamente relativo às propriedades do filme, assim como também verificado nas curvas de polarização. Neste caso se observa, no diagrama de Nyquist, um primeiro arco capacitivo com impedância muito maior do que apresentado pela liga nua, seguido de uma reta (ou arco que não se fecha no intervalo de frequências utilizado). A capacitância do primeiro arco, com uma hora de imersão, foi calculada em aproximadamente $1,8 \cdot 10^{-9}$ Fd para filme depositado sobre a liga e $1,9 \cdot 10^{-9}$ Fd, para filme depositado sobre a liga nitretada. Independente da interpretação que seja dada aos fenômenos eletroquímicos associados, a qual pode ser mais ou menos complexa, como exemplo Oliveira et al. [119], se pode perceber que a impedância dos corpos de prova recobertos com filmes DLC é bastante maior do que a dos sem recobrimento, o que confirma os dados obtidos nas curvas de polarização. Porém, também neste caso, se verifica que há uma diminuição da impedância com o tempo de imersão do corpo de prova, o que deve estar ligado a uma degradação do filme. Esta, provavelmente, está associada à penetração do eletrólito em poros, cuja presença seria de se esperar do cálculo da porosidade do filme.

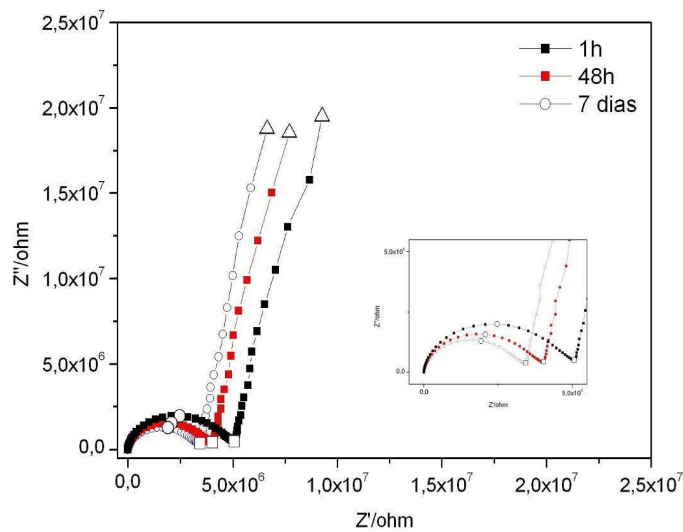


Figura 41. Diagramas de Nyquist para filmes DLC depositados sobre a liga como função do tempo de imersão da amostra em solução PBS. Experimentos realizados a potencial de circuito aberto. O círculo representa a frequência de 17,321 Hz, enquanto que o quadrado e o triângulo representam as frequências de 0,05959 e 0,003 Hz, respectivamente.

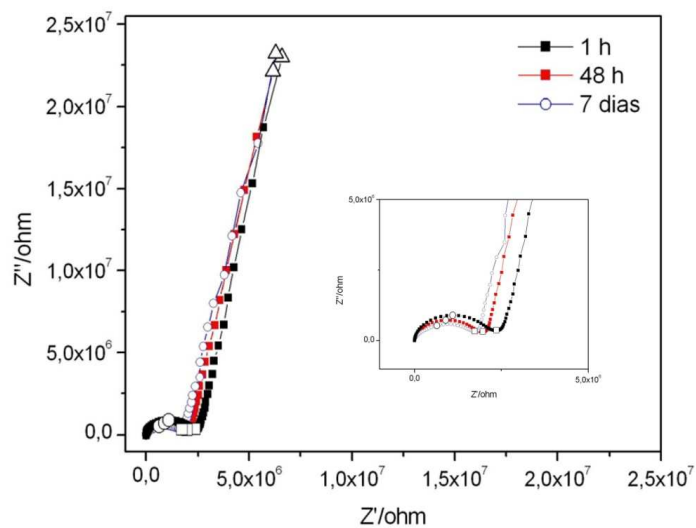


Figura 42. Diagramas de Nyquist para filmes DLC depositados sobre a liga nitretada como função do tempo de imersão da amostra em solução PBS. Experimentos realizados a potencial de circuito aberto. O círculo, quadrado e triângulo indicam as frequências de 34,317, 1,1239 e 0,003 Hz, respectivamente.

4.4 ENSAIOS TRIBOLÓGICOS

Ti6Al4V

Para a liga de titânio, diversos ensaios tribológicos do tipo pino sobre chapa, com movimento recíproco, foram realizados em variadas condições (força normal, velocidade de deslizamento, tamanho da trilha), como apresentado Tabela 9, e que seguem: 2 N, 8 mm/s, 8 mm; 4 N, 8 mm/s, 8 mm; 8 N, 8 mm/s, 8 mm; 4 N, 4 mm/s, 8 mm; 4 N, 16 mm/s, 8 mm; 16 N, 32 mm/s, 8 mm. O tempo total dos ensaios foi de duas horas.

Dos experimentos controlados computacionalmente, aplicando-se diferentes forças de desgaste, os coeficientes de atrito foram adquiridos. Na Figura 43 apresenta-se os resultados para as forças de 4 e 8 N. Para as forças de desgaste aplicadas de 2 e 4 N, os coeficientes de atrito são praticamente idênticos, em torno de 0,37, seguindo a lei de Amonton [3]. Apenas para 8 N a média do coeficiente de atrito ficou abaixo, em torno de 0,35. Outros autores [3] também descrevem a ocorrência da diminuição do coeficiente de atrito com o aumento da força normal de desgaste. Uma possibilidade para esta ocorrência seria o fato de que o aumento da força, produzindo um aumento de desgaste, produzisse um aumento de rugosidade ou gerasse uma camada de debries, os quais modificariam a força cisalhante na interface entre os corpos.

Nos transientes de coeficiente de atrito existe a ocorrência de um período inicial, onde superfícies polidas iniciam o contato deslizante sem a presença de particulados, seguido de um período com valores oscilando ao redor de um valor médio. Esta oscilação é devida à formação e injeção de uma grande quantidade de particulados (terceiro corpo) na região de contato entre os corpos. A remoção dos particulados durante o experimento promove uma queda no coeficiente de atrito e diminuição da oscilação que retorna à medida que novas partículas são formadas e injetadas no contato. Este fato também foi verificado Budzynski et al. [125] em experimentos sem e com a remoção de particulados. Diferentes velocidades de desgaste, para uma força de 4 N e deslocamento de 8 mm, provocaram o mesmo efeito sobre o coeficiente de atrito.

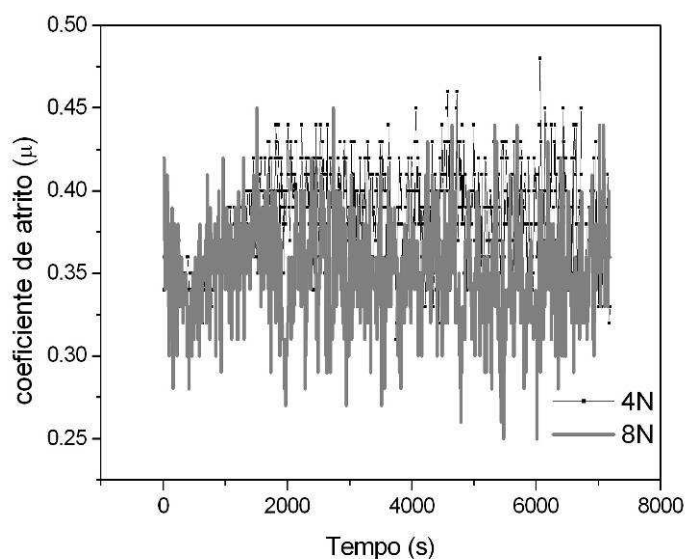


Figura 43. Coeficientes de atrito obtidos de desgaste da liga a seco realizado a uma velocidade de 8 mm/s, comprimento de desgaste de 8 mm e força normal de 4 e 8 N.

A fim de quantificar o dano sofrido pela amostra nos ensaios de desgaste a seco, o método do cálculo de volume através do perfil das trilhas foi utilizado. Em cada trilha, seis perfis transversais e dois longitudinais foram adquiridos. Dos perfis transversais, realizou-se a integração e multiplicação pelo comprimento da trilha. Os gráficos de perfilometria das trilhas, assim como das contrapartes de alumina, dos ensaios realizados a diferentes forças de desgaste, estão apresentados na Figura 44. Quando maior a força aplicada, maior e mais profunda a trilha de desgaste, as quais apresentam uma grande quantidade de picos e vales. Assim como nas trilhas desgastadas, uma maior força aplicada leva a um maior dano à contraparte de alumina. A Tabela 10 apresenta os volumes desgastados para as diferentes condições testadas, sem apresentar a condição mais crítica (16 N, 32 mm/s), com volume desgastado de $1,35 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3$. Pode-se observar que tanto o aumento da força normal de desgaste como o da velocidade têm efeitos similares sobre a degradação do material.

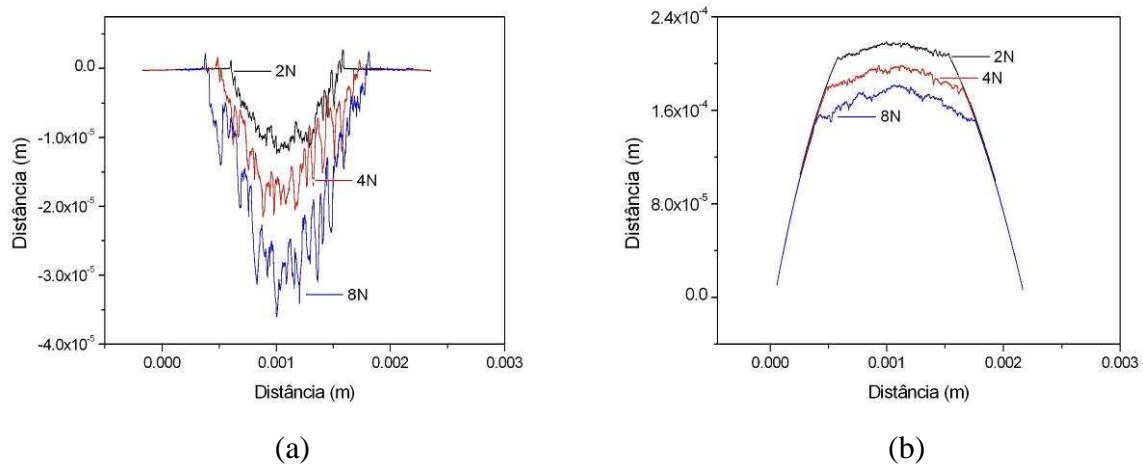


Figura 44. Perfil das trilhas em Ti6Al4V (a) e contraparte de alumina (b) obtidas em desgastes a seco a uma força normal de 2, 4 e 8 N e velocidade de 8 mm/s.

Tabela 10. Volume das trilhas de desgaste em função da carga normal aplicada e velocidade de desgaste.

Parâmetro fixo	Parâmetro variável	Volume da trilha (m ³)
Velocidade 8 mm/s	2 N	$6,037.10^{-11}$
	4 N	$1,212.10^{-10}$
	8 N	$2,241.10^{-10}$
Força 4 N	4 mm/s	$5,508.10^{-11}$
	16 mm/s	$2,376.10^{-10}$

Na Figura 45 estão apresentadas imagens ao MEV da trilha e contraparte de alumina obtidas de ensaio de desgaste linear e recíproco a uma força normal de 8 N, velocidade de 8 mm/s, durante 2 horas. Como verificado das análises perfilométricas, as trilhas possuem bastante irregularidades e são rugosas. Verifica-se uma grande quantidade de material esmagado (deformação plástica) ao longo da trilha, devido à ductilidade da liga, e material removido por *ploughing* (partícula ou aspereza dura que arranca goiva do material). A contraparte também sofre desgaste e injeta particulado de alta dureza na interface, o que contribui para um desgaste mais severo. Observa-se visualmente e ao MEV que ocorre transferência de material à contraparte e parte deste fica aderido na mesma. Das análises conclui-se que a liga sofre severo mecanismo de desgaste adesivo, abrasivo e de deformação de asperezas.

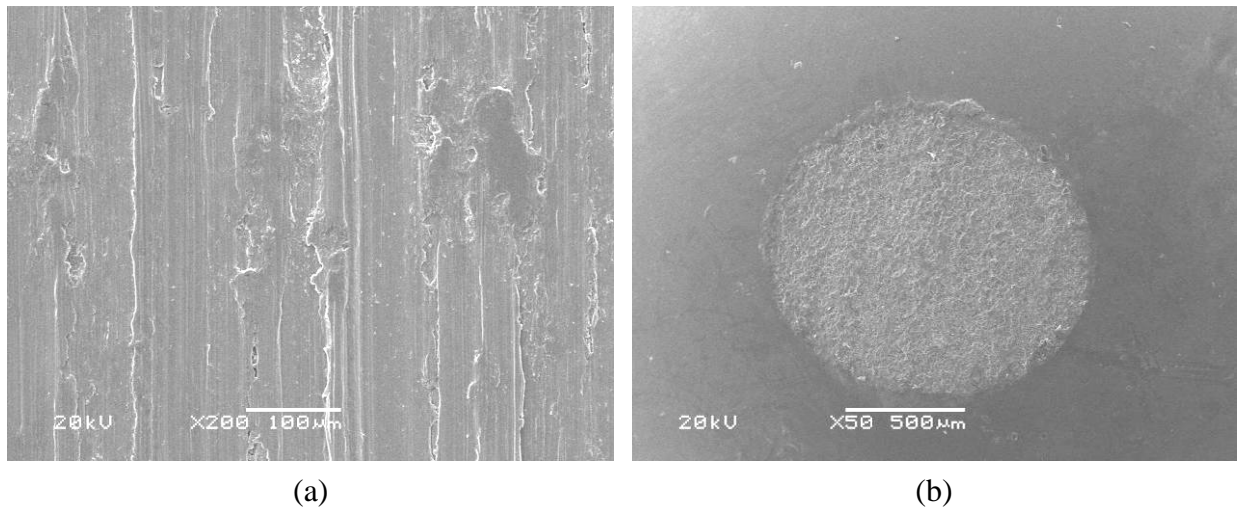


Figura 45. Imagem ao MEV da trilha em Ti6Al4V (a) e esfera de alumina (b) após teste de desgaste linear e recíproco realizado a seco com força normal de 8 N, velocidade de 8 mm/s durante 2 horas.

Ti6Al4V nitretado

Devido à quantidade restrita de amostras nitretadas, apenas um dos parâmetros de desgaste foi utilizado. Para os testes, uma de força normal 4 N, velocidade 8 mm/s e comprimento de trilha de 8 mm, foram aplicados durante duas horas.

Para a liga nitretada, o gráfico do coeficiente de atrito (Figura 46 (a)) apresenta um período de contato inicial caracterizado por um aumento do coeficiente de atrito devido ao desgaste das asperezas e conseqüente injeção de particulado na região interfacial. No período que segue, o valor do coeficiente de atrito fica com valor médio em torno de 0,41.

As asperezas das amostras, bem como a superior resistência ao desgaste da liga nitretada podem ser verificadas na Figura 47. Para os mesmos parâmetros de desgaste, comparando-se com a liga não tratada termicamente, a trilha obtida do ensaio é bastante mais estreita e plana. Basicamente ocorreu um desgaste e aplainamento das asperezas da amostra, com um pequeno dano à contraparte. Da integração dos perfis, um volume desgastado de $2,4 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3$ foi mensurado, o que demonstra uma melhora significativa nas propriedades tribológicas da liga apesar de um coeficiente de atrito mais elevado.

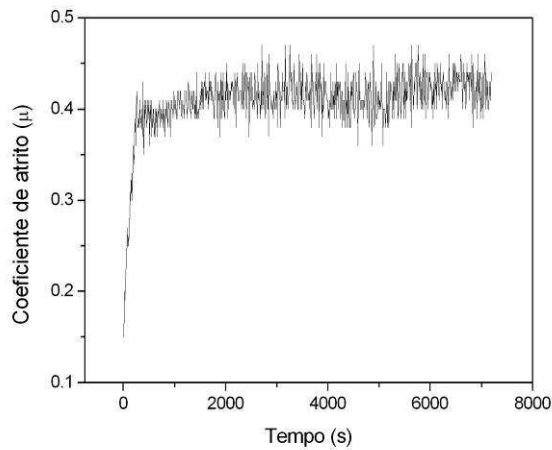
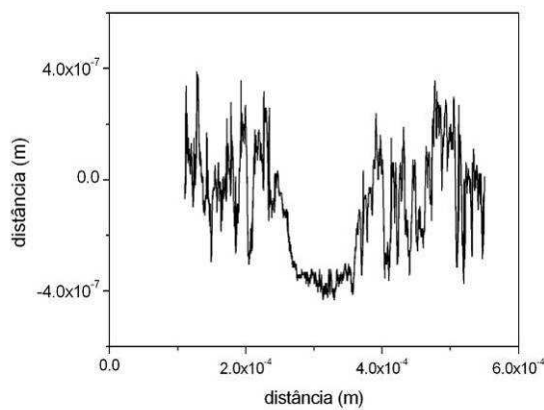
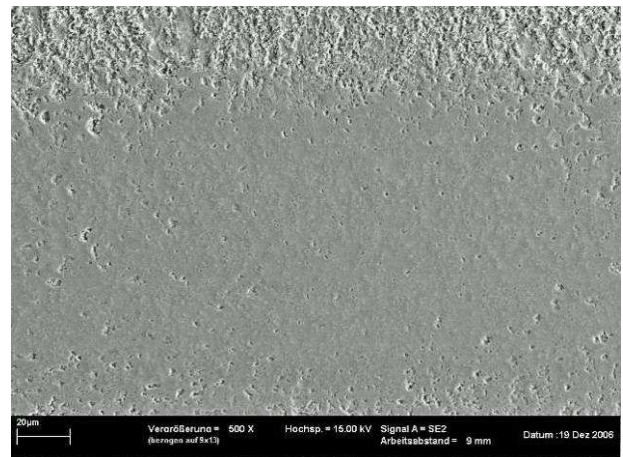


Figura 46. Coeficiente de atrito obtido de desgaste a seco realizado com liga nitretada a uma força normal de 4 N, velocidade de 8 mm/s, comprimento de desgaste de 8 mm durante 2 horas.



(a)



(b)

Figura 47. (a) Perfil de trilha desgastada em liga nitretada com ensaio de desgaste a seco a 4 N, 8 mm/s, 8 mm por 2 horas. (b) Imagem ao MEV da referida trilha.

Filmes Diamond-Like Carbon

Filmes DLC depositados sobre a liga nua e nitretada foram testados durante duas horas nas duas seguintes condições: 4 N, 8 mm/s, 8 mm; 16 N, 32 mm/s, 8 mm.

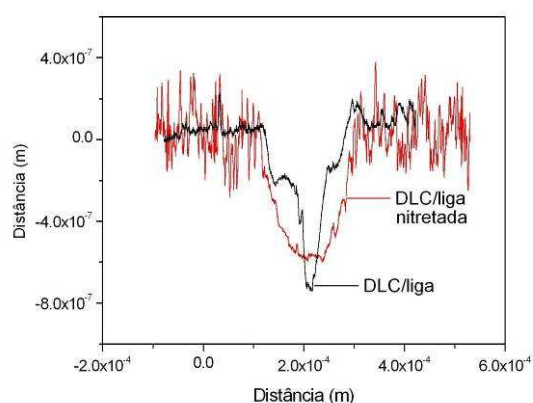
Assim como reportado na literatura, o coeficiente de atrito é bastante baixo, com valor constante de 0,04 [46,75,126]. Teoricamente, um menor coeficiente de atrito será proporcional a uma menor força de atrito, ou uma menor força terá que ser suplantada para o

movimento de deslizamento, o que corresponderá a um menor desgaste tanto da amostra como da contraparte de desgaste.

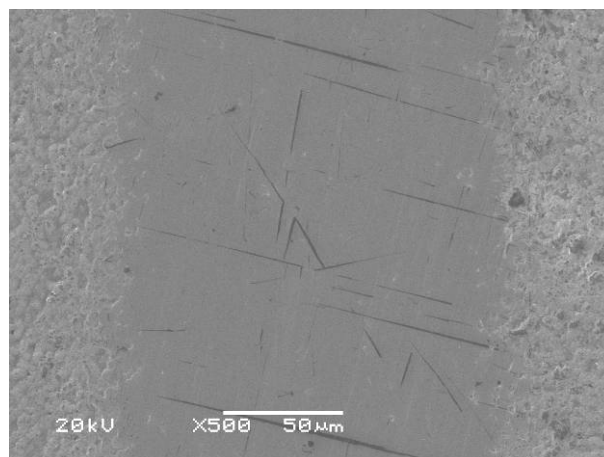
De acordo com o exposto anteriormente, para as condições mais brandas em que os ensaios foram realizados, não foi possível estimar a perda de material através de análise perfilométrica devido à pouquíssima perda de material e ao grande erro de cálculo que seria gerado da análise. Para a condição mais severa, os perfis estão apresentados na Figura 48 (a). Mesmo para esta condição mais severa, o volume desgastado foi de apenas $6,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3$, para filme DLC depositado sobre a liga nitretada, e $4 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3$ para filme depositado sobre a liga nua. Esta diferença possivelmente está relacionada à maior rugosidade do filme depositado sobre a liga nitretada, já que inicialmente a força estará concentrada no topo das asperezas, em uma menor área. Os mesmos ensaios foram realizados até a falha do filme e se estenderam por distâncias que variaram de 4,11 a 4,6 km, para filmes depositados sobre a liga, e por 4,2 a 5,4 km para filmes depositados sobre a liga nitretada. Este leve acréscimo na resistência ao desgaste pode estar relacionado ao gradiente de dureza DLC/camada nitretada/Ti6Al4V.

Imagem ao MEV (Figura 48 (b)) da trilha desgastada no ensaio citado anteriormente, para filme depositado sobre a liga nitretada, apenas apresenta um leve aplainamento e alguns riscos na região da trilha de desgaste. A contraparte de desgaste não apresentou qualquer sinal de dano, o que seria muito interessante em aplicações com juntas revestidas por materiais de alta dureza como, por exemplo, DLC e alumina.

Comparando o volume de material desgastado da liga nas condições mais severas testadas, o qual foi de $1,49 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3$, com o volume de desgastado quando da proteção com filmes DLC ($\sim 10^{-13}$), constata-se que os filmes conferem uma melhora impressionante na resistência ao desgaste a seco.



(a)



(b)

Figura 48. (a) Perfis de trilhas desgastadas em filmes DLC de ensaio a seco realizado a uma força de 16 N, velocidade de 32 mm/s e deslocamento de 8 mm durante 2 horas. (b) Imagem ao MEV da trilha de desgaste do filme depositado sobre a liga nitretada.

4.5 TRIBOCORROSÃO

4.5.1 Técnica Potenciodinâmica

Para a técnica potenciodinâmica, a célula eletroquímica especificada na seção 3.5 foi adaptada ao tribômetro. Os parâmetros eletroquímicos foram os mesmos dos ensaios em ausência de desgaste e este foi realizado a uma força normal de 4 N, velocidade de 8 mm/s e deslocamento recíproco de 8 mm.

As curvas de ensaios de polarização potenciodinâmica em ausência e presença de desgaste, para a liga de titânio e a liga nitretada, estão apresentadas na Figura 49. Para a liga nua, em ensaios onde o desgaste atuou simultaneamente com a polarização, uma queda no potencial de corrosão é observada devido à contínua quebra do filme passivo da superfície assim como um aumento da densidade de corrente máxima ($4 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$). Quando a esfera de alumina desgasta a superfície, o filme superficial é localmente destruído, expondo a liga à solução eletrolítica e provocando um decréscimo no potencial de corrosão, como já verificado em sistemas similares [4,13]. Assim, uma célula ativa-passiva é formada entre a superfície desgastada e os arredores, protegido por óxido passivo. Em potenciais anódicos não há a evidência de que se instale um processo corrosivo acelerado e sim, uma tendência bastante rápida de a liga (talvez juntamente com uma incipiente corrosão) refazer o filme passivo que é continuamente removido pelo desgaste, como se pode observar pela oscilação da densidade de corrente.

Assim como nos ensaios de tribocorrosão da liga nua, uma queda no potencial de corrosão é observada para a liga nitretada, já que a ação de desgaste cria uma superfície eletroquímica mais ativa e anódica em relação à superfície não desgastada. Segundo Galliano et al. [4], a origem desta queda de potencial pode estar relacionada à remoção de óxido ou oxinitreto superficial. Apesar da queda de potencial, a superfície do nitreto de titânio é bem menos reativa que a superfície da liga despassivada.

Oscilação na densidade de corrente somente ocorre após um potencial anódico de 0,3 V, porém percebe-se que o tipo de oscilação é diferente daquela observada para a liga sem tratamento, com aumentos e diminuições mais importantes e irregulares na corrente. Provavelmente este efeito tenha a ver com o comportamento mecânico da camada nitretada, a qual, sendo frágil, deve sofrer quebras e, com a continuação do atrito, ora expõe ora recobre as camadas inferiores onde a corrosão bem como a repassivação podem ocorrer mais livremente. Não se pode, porém, excluir outras possibilidades como a corrosão em fresta debaixo de debris do revestimento ou em microtrincas geradas no processo de atrito.

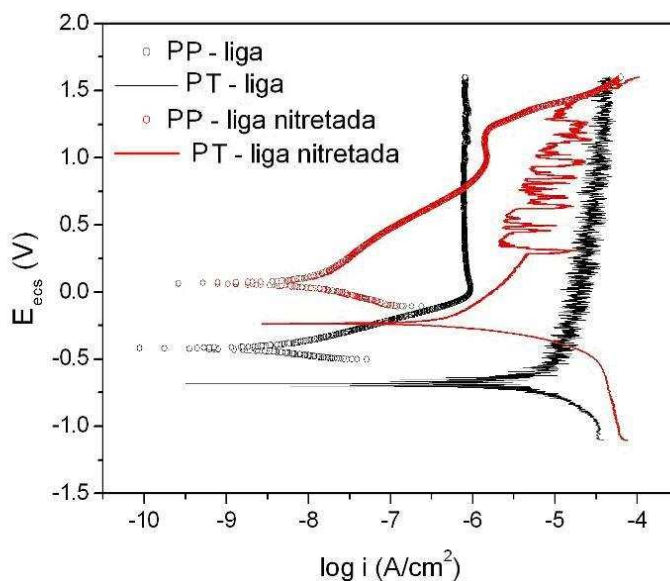


Figura 49. Curvas de polarização potenciodinâmica em solução PBS (PP) e técnica de polarização potenciodinâmica em tribocorrosão (PT) com desgaste (4 N, 8 mm/s, 8 mm). Velocidade de varredura 0,167 mV/s.

Apesar de suas limitações, o método possibilitou a observação do efeito das diferentes reações eletroquímicas que ocorrem em função do potencial no coeficiente de fricção (Figura 50). No gráfico apresentado, a curva de polarização ($E \times \log i$) está expressa na forma $\log i \times \text{Tempo}$ para possibilitar a comparação do coeficiente de atrito a medida que o ensaio é

realizado a seu tempo. Para a liga sem tratamento térmico, após um período inicial, o coeficiente de atrito manteve-se oscilando em torno de um valor constante (0,34), sem apresentar a influência das diferentes reações eletroquímicas que ocorreram ao longo do experimento. O que pode ser verificado, com relação aos experimentos realizados a seco, é uma diminuição no coeficiente de atrito devido à ação lubrificante da solução PBS bem como uma diminuição da oscilação do coeficiente. No caso da liga nitretada, pode-se verificar a que na região anódica da curva polarização, onde reações de oxidação tomam início, o coeficiente de atrito sofre um incremento até um valor limite máximo. Tanto o coeficiente de atrito como a curva de polarização sofrem posteriores variações que devem estar ligadas ao processo simultâneo de desgaste e corrosão descritos. Cabe lembrar que, devido ao ensaio ser dinâmico, a camada nitretada vai sendo consumida ao longo deste e a cada potencial atingido, uma superfície diferente é apresentada.

Os filmes DLC também foram testados nestas condições, mas assim como nos testes a seco, os parâmetros de desgaste foram muito brandos e pouca diferença foi observada nas curvas obtidas em ensaios de tribocorrosão, as quais equivaleram aos ensaios potenciodinâmicos em ausência de desgaste. Para as condições testadas, os resultados apontam a que uma superior resistência à tribocorrosão é conferida à liga quando da aplicação dos filmes DLC.

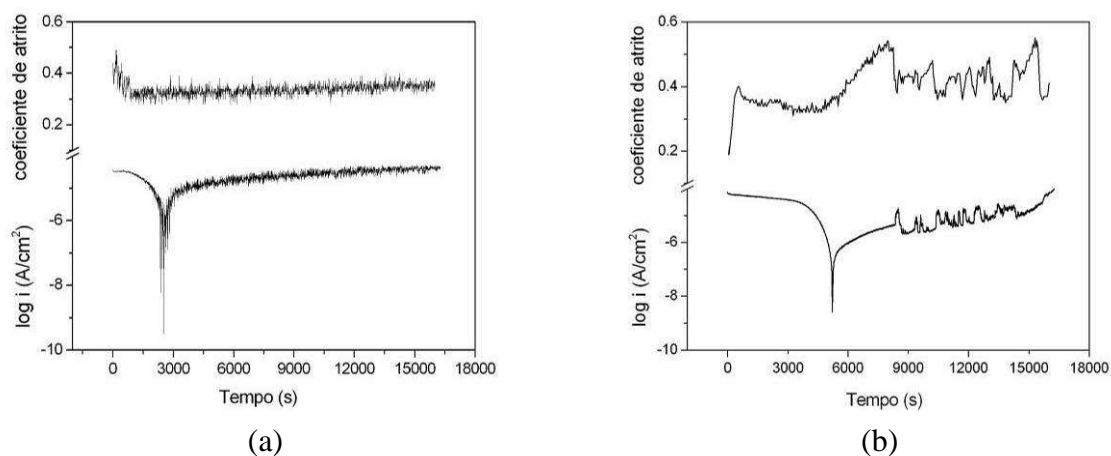


Figura 50. Monitoramento do coeficiente de atrito em ensaio de tribocorrosão potenciodinâmico para liga nua (a) e liga nitretada (b).

4.5.2 Técnica do potencial de corrosão

A Figura 51 (a) apresenta a técnica do potencial de corrosão para a liga nua e liga nitretada sendo desgastadas a uma força normal de 4 N, 8 mm/s com movimento recíproco de

extensão 8 mm. A Figura 51 (b) apresenta a mesma técnica para os filmes DLC com parâmetros de desgaste mais severos (16 N, 32 mm/s, 8 mm). As amostras ficaram uma hora a potencial de circuito aberto, sem a ação de desgaste, com o objetivo de estabilizar o potencial de corrosão, sendo que este foi registrado nos últimos 30 minutos. O início da ação de desgaste está representado, no gráfico, por uma linha pontilhada.

Analisando a liga nua e nitretada, ao início da ação tribológica de desgaste observa-se uma queda abrupta do potencial para ambos os materiais testados. A liga nua, como já apresentado nas curvas de polarização, experimenta um maior decréscimo de potencial devido à remoção do óxido protetor e exposição da liga à solução eletrolítica. Ao longo do ensaio de tribocorrosão, oscilações no potencial podem ser verificadas decorrente de eventos de despassivação e repassivação. A liga nitretada, a qual apresenta um comportamento mais nobre, também mostra uma queda de potencial ao início do atrito, já que o atrito com a esfera de alumina cria uma superfície que é eletroquimicamente mais ativa e anódica com relação a superfície não sendo desgastada. Este fato já era esperado e reporta ao ensaio de tribocorrosão potenciodinâmico com a possível remoção de oxinitreto e/ou óxido. Neste ensaio não foi registrada uma oscilação no potencial, pois provavelmente só a camada de nitretos foi exposta à solução eletrolítica e não sofreu processo corrosivo acelerado, já que esta é relativamente estável nestes potenciais segundo o diagrama de Pourbaix [29]. Cabe lembrar que o diagrama de Pourbaix proposto é um diagrama termodinâmico e não faz qualquer consideração à ação combinada de corrosão e desgaste, sendo que a alteração de quaisquer parâmetros pode influir na estabilidade do nitreto.

Na técnica de tribocorrosão potenciodinâmica para os filmes DLC, com parâmetros brandos, não foi verificadas alterações na curva de polarização, porém na técnica de tribocorrosão no potencial de corrosão, com parâmetros severos, pode-se observar alguma influência da ação de desgaste. Tanto para os filmes depositados sobre a liga nua quanto nitretada, ao início do desgaste, ocorre uma pequena queda de potencial que vai diminuindo lentamente ao longo do ensaio. Esta diminuição do potencial poderia estar ligada à ação combinada da força normal de atrito e do meio corrosivo através dos poros e/ou microtrincas formadas no filme durante o ensaio.

Surpreendentemente, filmes DLC depositados sobre a liga nitretada, os quais apresentavam resistência ao desgaste a seco levemente superior à dos filmes depositados sobre a liga nua, foram rapidamente removidos quando expostos às solicitações mecânicas e eletroquímicas no meio salino tamponado com fosfato. A falha dos filmes ocorreu

prematuramente 16 minutos após o início do desgaste, o que representa uma vida útil de apenas 0,03 km Na falha, os potenciais rapidamente caíram a valores que reportam uma superfície de Ti6Al4V descoberta, não sendo verificada a proteção eletroquímica conferida pela camada nitretada. Provavelmente a camada de nitretos, por apresentar um espessura relativamente fina, deve ter se esvaído rapidamente devido à ação severa de desgaste e à presença de partículas de terceiro corpo altamente duras.

A respeito da falha acelerada dos filmes em meio aquoso, autores reportam que a umidade tem efeito adverso no desempenho tribológico dos filmes DLC e a conseqüente redução da vida útil dos mesmos [24,127]. Segundo os autores, a falha dos filmes em meio aquoso estaria relacionada à perda de adesão entre o revestimento e o substrato. Esta perda de adesão seria devido à ação combinada da carga aplicada e do meio pela entrada de água e íons através de poros, sendo que a diminuição da porosidade poderia melhorar a vida útil dos filmes. Segundo os presentes experimentos, a perda de adesão dos filmes depositados sobre a liga nitretada é bastante superior à dos filmes depositados sobre a liga não tratada apesar de a liga nitretada fornecer um maior ancoramento físico para o filme, já que esta possui uma maior rugosidade. Uma possibilidade para tal ocorrência seria uma menor afinidade química entre o filme e a camada nitretada, com conseqüente redução de adesão, possibilitando uma maior agressão do meio. Outra hipótese seria, como as saliências estão sujeitas a uma maior tensão, estas serem rapidamente aparadas e revelarem o substrato e/ou formarem trincas, ocorrendo o mesmo efeito proporcionado pelos poros.

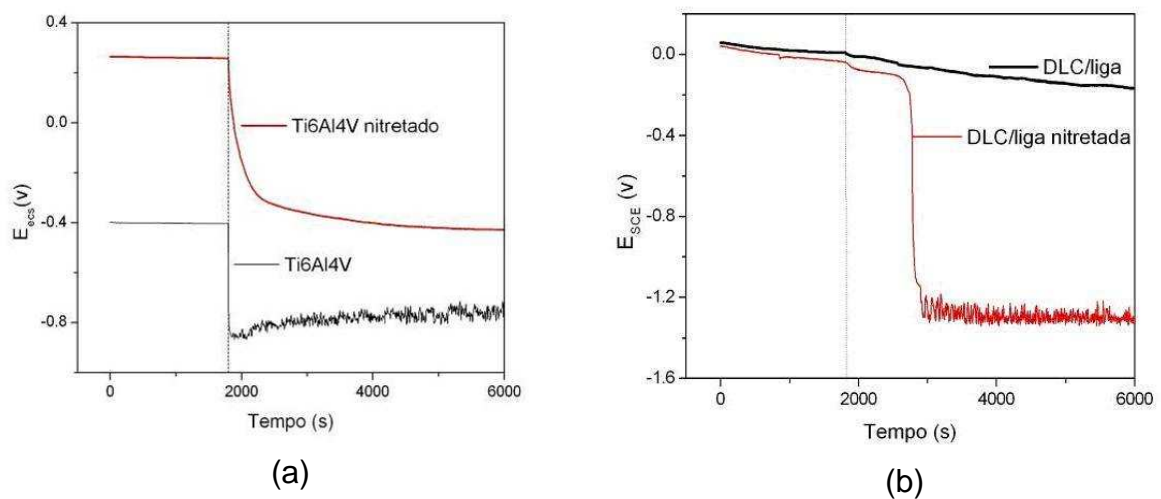


Figura 51. Ensaio de tribocorrosão com monitoramento do potencial de corrosão: (a) para a liga nua e nitretada, com desgaste brando (4 N, 8 mm/s); (b) para filme DLC depositado sobre as amostras anteriores, com desgaste severo (16 N, 32 mm/s).

Após os ensaios, as amostras foram observadas ao MEV e por perfilometria como mostrado na Figura 52. Comparando com o perfil de desgaste a seco, o perfil da trilha obtido para a liga muda consideravelmente quando realizado em meio aquoso. Este apresenta-se mais estreito, mais profundo e menos rugoso, totalizando um volume desgastado ($9,40 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3$) inferior ao volume desgastado a seco com os mesmos parâmetros tribológicos, possivelmente devido ao fato de uma menor quantidade de partículas de terceiro corpo permanecerem atuantes no desgaste, já que estas possuem um veículo (água) para sua dispersão. Apesar de o mecanismo de desgaste abrasivo ser amenizado, dá-se início ao mecanismo corrosivo, que para o material Ti6Al4V não teve ação muito deletéria nas condições testadas, comprovando a boa resistência da liga à corrosão mesmo com ação simultânea de desgaste. De acordo, imagem ao MEV (Figura 52 (b)) mostra que a trilha desgastada tem uma aparência mais “lisa” e com uma menor quantidade de material esmagado ao longo desta, se comparado à trilha de desgaste a seco. A contraparte de alumina (Figura 52 (c)) apresenta alguma quantidade de material transferido e um menor dano. Como se verifica, dados tribológicos não são propriedades que dependem de um único material, mas sim, propriedades de um tribossistema que depende, por exemplo, do material da contraparte e das condições testadas [128-130].

Para as amostras nitretadas, tanto o perfil, o volume e como as imagens ao MEV (Figura 52 (d)) ficaram semelhantes a aquelas apresentadas nos ensaios de desgaste a seco já que o nitreto mostrou-se estável no meio testado e a quantidade de particulado formado em ambos os tipos de ensaios não foi suficiente para promover alterações significativas. A contraparte sofreu apenas um pequeno dano assim como nos ensaios a seco.

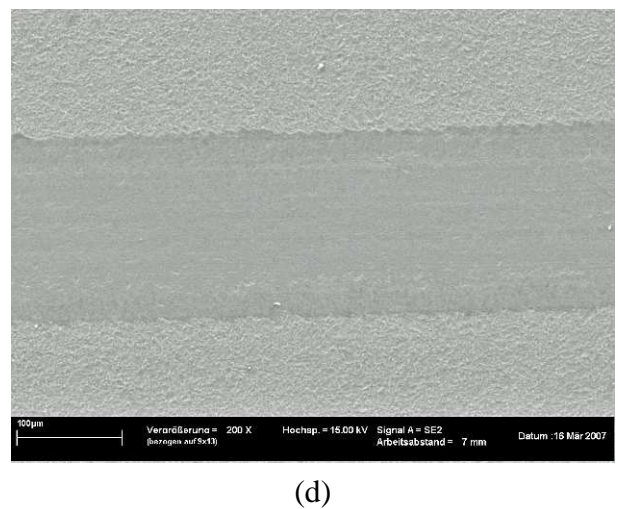
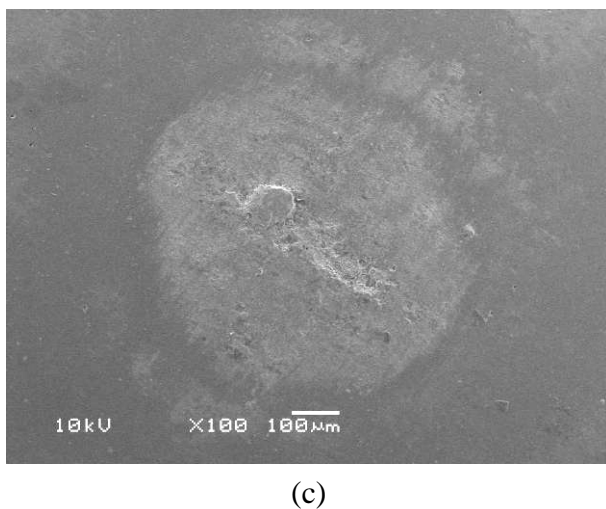
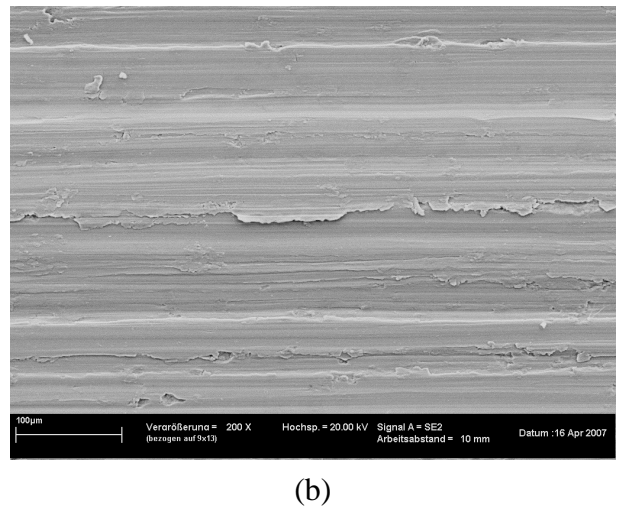
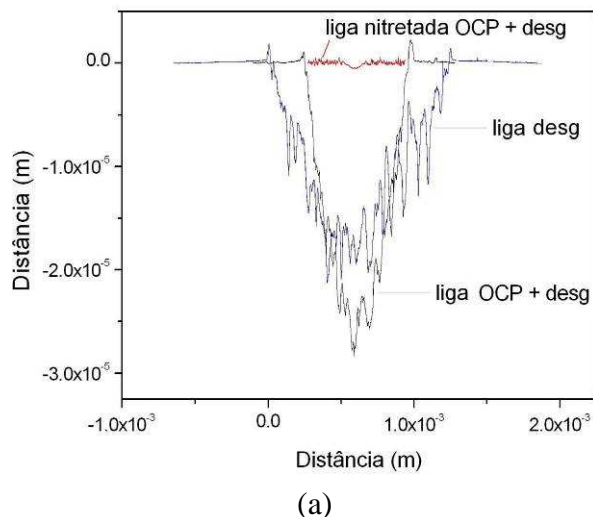


Figura 52. (a) Perfis de trilhas desgastadas em ensaio tribológico a seco e ensaios de tribocorrosão a potencial de circuito aberto para a liga de titânio com e sem tratamento superficial. (b) Trilha de desgaste em liga de titânio do ensaio realizado com a contraparte apresentada em (c). (c) Contraparte de alumina obtida de ensaio de tribocorrosão a potencial de circuito aberto em liga de titânio. (d) Imagem ao MEV de trilha desgastada em ensaio de tribocorrosão a potencial de circuito aberto para liga nitretada.

O severo dano causado pelo ensaio de tribocorrosão ao filme depositado sobre a liga nitretada encontra-se na Figura 53. A morfologia da trilha é basicamente aquela referente a apresentada para a liga de titânio, com deformação plástica e material removido por *ploughing*. Em detalhe (Figura 53 (b)) verifica-se a perda de adesão entre o revestimento e a camada nitretada na borda da trilha.

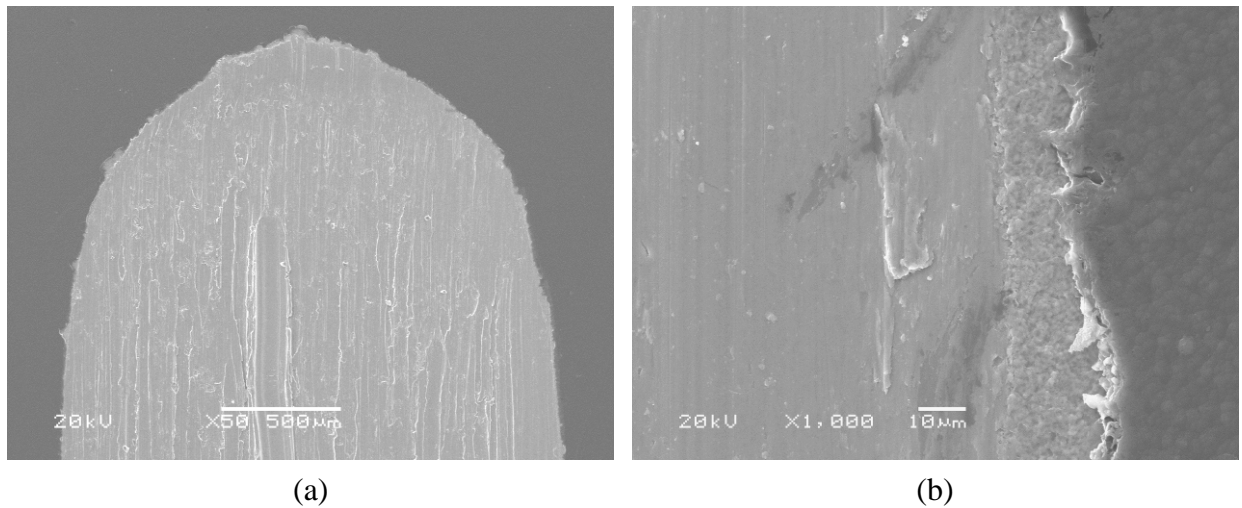


Figura 53. (a) Imagem de trilha de desgaste de ensaio de Tribocorrosão a potencial de circuito aberto para filme DLC depositado sobre a liga nitretada. (b) Detalhe da borda da trilha.

Para liga tratada termicamente, o comportamento do gráfico do coeficiente de atrito foi mais similar ao dos experimentos a seco, porém com oscilação um pouco menor devido à ação lubrificante da água. Para os filmes DLC, verifica-se que o coeficiente de atrito é um pouco mais elevado (0,05) que nos ensaios de desgaste a seco, apesar de o período inicial para atingir o valor médio constante ser menor. Assim como nas curvas de monitoramento de potencial, o rompimento do filme DLC depositado sobre a liga nitretada pôde ser acompanhado pela variação do coeficiente de atrito que, no momento da falha, abruptamente atinge os valores observados para a liga. O valor um pouco mais elevado do coeficiente para o filme depositado sobre a liga nitretada também é observado nos ensaios a seco, que ao longo do ensaio diminui à medida que as asperezas vão sendo consumidas. Para o restante das diferentes amostras testadas, o coeficiente de atrito e sua oscilação diminuíram devido à ação lubrificante do meio aquoso.

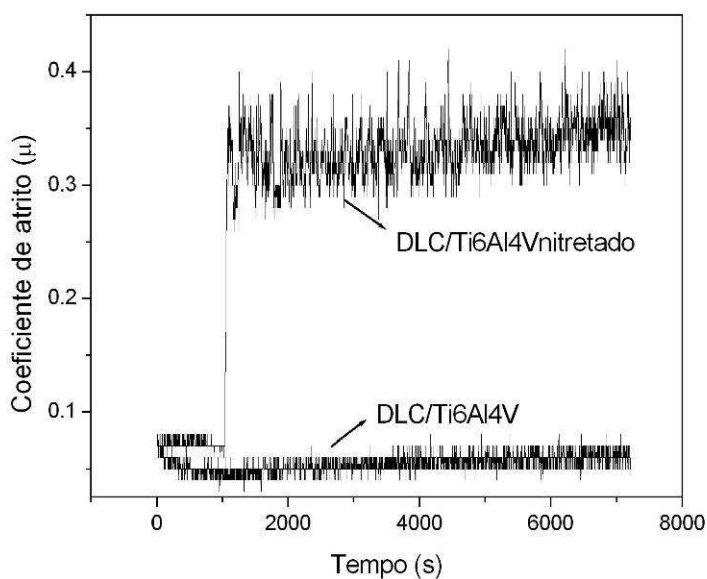


Figura 54. Coeficientes de atrito obtidos de ensaios de tribocorrosão a potencial de circuito aberto para filmes DLC depositados sobre a liga nua e nitretada.

4.5.3 Técnica potenciostática

Ti6Al4V

Nesta técnica, todos os diferentes parâmetros de desgaste a seco foram novamente repetidos, porém com o corpo de prova no sistema de tribocorrosão aplicando-se um potencial anódico de 0,4 V. Ainda, ensaios intermitentes com eventos de tribocorrosão e corrosão atuando alternadamente a cada 30 minutos, durante 4 horas, foram realizados. O referenciado potencial foi escolhido pois situa-se em uma região de passividade da liga.

Como resultado, o coeficiente de atrito dos ensaios de tribocorrosão a 0,4 V comportou-se de forma semelhante ao coeficiente de atrito de outros ensaios de tribocorrosão, para ensaios realizados com a liga não tratada termicamente.

A Figura 55 apresenta o comportamento de algumas das densidades de corrente anódica desenvolvidas durante ensaios de tribocorrosão a diferentes parâmetros de desgaste e ensaio de corrosão apenas. A Tabela 11 mostra todas as médias dos valores de densidade de corrente desenvolvidas nos mais diferentes ensaios realizados. Como já esperado, o desgaste do metal passivo por um material de alta dureza (alumina) induziu oscilações no valor da densidade de corrente, devido aos eventos de corrosão e repassivação. Comparando com ensaios de corrosão apenas, a densidade de corrente foi aumentada em aproximadamente 200 vezes para os casos de desgaste mais brandos (2 N e 8 mm/s ou 4 N e 4 mm/s).

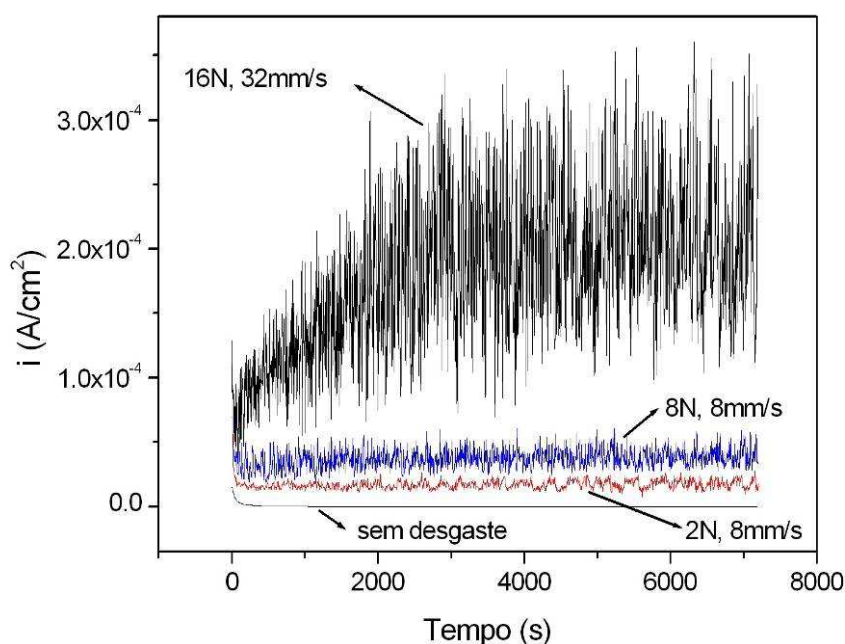


Figura 55. Densidades de correntes desenvolvidas pela liga Ti6Al4V em solução PBS a potencial anódico de 0,4 V em ausência de desgaste e em presença de desgaste a diferentes parâmetros.

Tabela 11. Densidades de corrente de corrosão desenvolvidas em ensaios de tribocorrosão a 0,4 V a diferentes parâmetros de desgaste.

Parâmetro de desgaste	Densidade de corrente (A/cm ²)
Sem desgaste	$7,3 \cdot 10^{-8}$
2 N; 8 mm/s	$1,69 \cdot 10^{-5}$
4 N; 8 mm/s	$2,23 \cdot 10^{-5}$
8 N; 8 mm/s	$3,67 \cdot 10^{-5}$
4 mm/s; 4 N	$1,37 \cdot 10^{-5}$
16 mm/s; 4 N	$3,56 \cdot 10^{-5}$
16 N; 32 mm/s	$2,14 \cdot 10^{-4}$

O aumento da corrente de corrosão em ensaios de tribocorrosão está relacionado ao efeito do desgaste sobre a corrosão uma vez que ao provocar um dano localizado no filme passivo que protege o metal, pode resultar em dissolução do metal e tentativa de reparar o filme passivo (eventos de corrosão e repassivação). Quanto mais severo os parâmetros de desgaste, maior a densidade de corrente desenvolvida. Considerando a influência da força,

quanto maior a força, maior a tensão aplicada à amostra e maior a destruição do óxido protetor, acarretando em maiores densidades de corrente. Quanto maior a velocidade de desgaste, maior a frequência de exposição da nova superfície do material ao desgaste e corrosão. Quando o desgaste é cessado, a corrente de corrosão retoma valores medidos anteriormente ao desgaste, típicos do estado passivo, indicando que nenhum processo localizado de corrosão continua a ocorrer. Mesmo em ensaios intermitentes, com eventos tribocorrosão seguidos de eventos de corrosão potencioestática, as correntes sempre retomaram valores do estado passivo, como pode ser verificado na Figura 56 de experimentos realizados a potencial anódico de 0,4 V, desgaste com força de 4 N e velocidade de 8 mm/s.

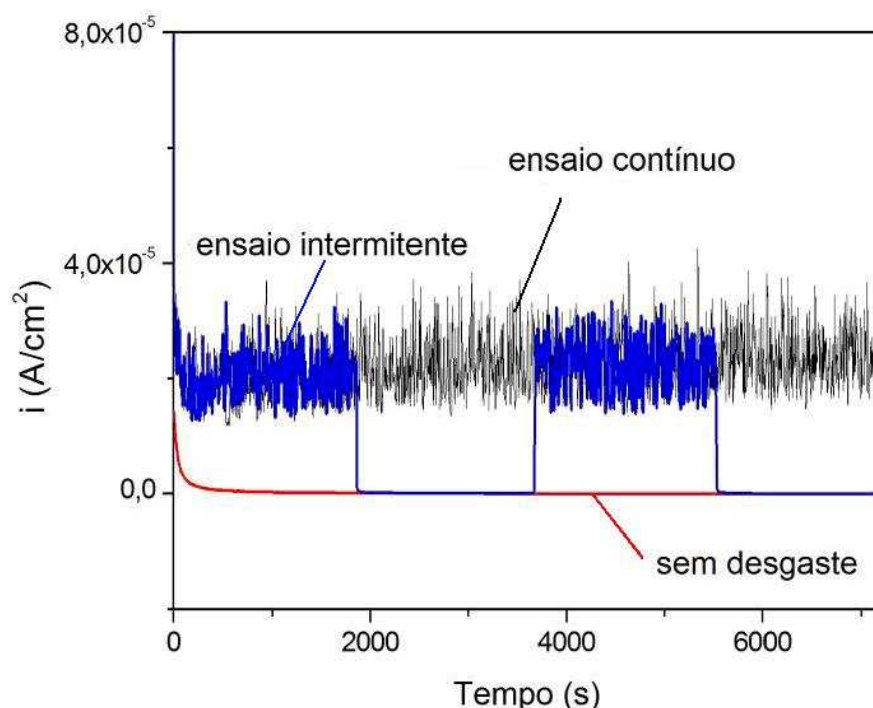


Figura 56. Densidades de corrente anódicas desenvolvidas para a liga Ti6Al4V em ensaios de corrosão a 0,4 V, tribocorrosão contínua e ensaio intermitente com eventos de tribocorrosão e corrosão. Parâmetros de desgaste: 4 N, 8 mm/s.

Um exemplo de perfil de trilha desgastada nestes ensaios e a respectiva comparação com o perfil obtido da técnica de tribocorrosão do potencial de corrosão estão apresentados na Figura 57. Como indica o perfil, ocorre apenas uma pequena diferença de área devido à ação de corrosão potencioestática a 0,4 V, sendo que a morfologia da trilha foi similar a obtida nos testes de tribocorrosão da técnica do potencial de corrosão. Com o intuito de estimar o volume de material oxidado (V_{an}) durante os ensaios, o procedimento descrito na seção 2.2.3.1 foi

utilizado. Para tal fim, admitiu-se que a reação $\text{Ti} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ é a principal reação de oxidação ocorrendo no sistema, já que eventos de corrosão e repassivação são observados. Os resultados encontram-se na Tabela 12 para as diferentes condições testadas. Para o caso de desgaste a 4 N e 8 mm/s, a $V_{\text{an}} = 13,6 \cdot 10^{-12} \text{ m}^3$, ou seja, o volume de material metálico desgastado pela corrosão (dissolução + transformação em óxido) incrementada pelo desgaste é relativamente baixo para as condições testadas e confirma a boa resistência à corrosão da liga apesar de a resistência ao desgaste deixar a desejar. Deve-se ressaltar que, se por acaso os íons liberados fossem de valência +3, como encontrado em alguns ensaios de corrosão em fresta [27], os volumes correspondentes seriam um pouco superiores, mas ainda assim pequenos frente ao volume total desgastado.

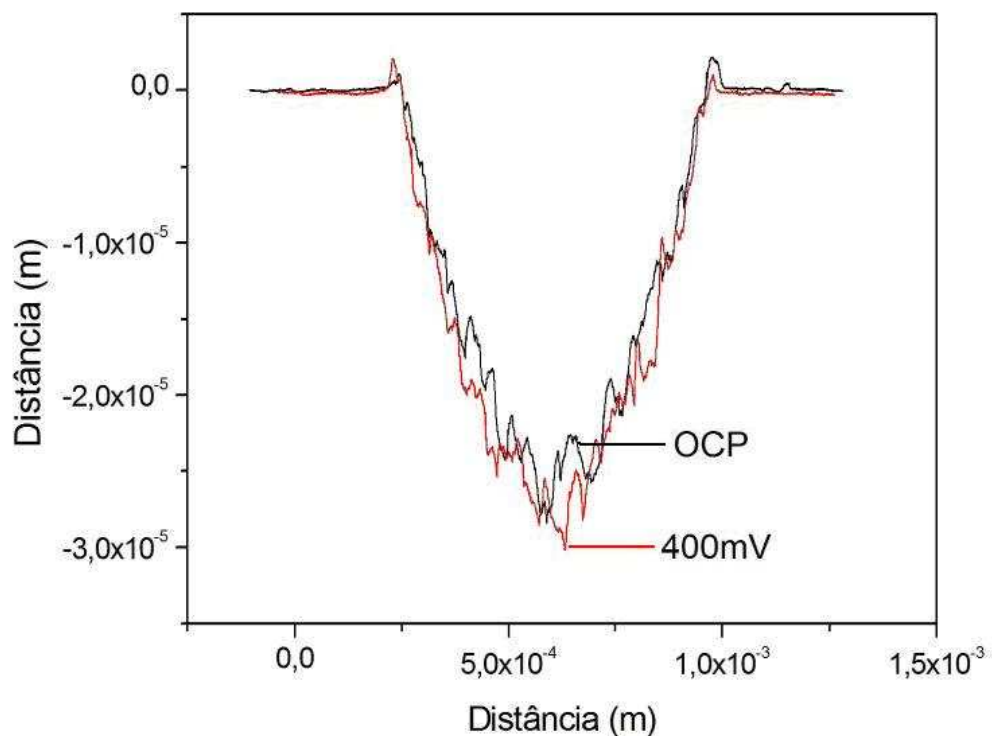


Figura 57. Perfil de trilha de desgaste obtido em ensaios de tribocorrosão a potencial de circuito aberto e a potencial anódico de 0,4 V para a liga Ti6Al4V. Parâmetros de desgaste: 4 N, 8 mm/s.

Através da análise perfilométrica, os volumes totais de desgaste foram mensurados e também encontram-se na Tabela 12. Do cálculo do volume de material desgastado pela corrosão incrementada pelo desgaste e do volume total, calculou-se o volume de material removido apenas mecanicamente e este também está na referida tabela. Adicionalmente, a porcentagem da contribuição da corrosão incrementada pelo desgaste no volume total

desgastado foi calculada. Para as condições testadas mostrou-se, pois, que a perda de material pelo mecanismo de corrosão incrementado pelo desgaste, com ensaios de curta duração, muda a forma da remoção do material, sem contribuir muito no valor do volume total da trilha desgastada, que variou de 7,6 a 19%. Ainda, para as condições testadas, quanto mais severos os parâmetros de desgaste, menor a contribuição da corrosão para a degradação total do material, indicando que a liga apresenta boa resistência à corrosão mesmo em presença de desgaste simultâneo. Estes resultados mostram que, apesar de haver um aumento da densidade de corrente com o aumento da severidade do ensaio, o fator resistência ao desgaste da liga ainda é mais importante e deletério.

Barril et al. [10], trabalhando com o mesmo tipo de material em solução de NaCl 0,9%, observaram que para o caso de o atrito de baixa amplitude ser o mecanismo de desgaste, o percentual de perda de material pelo mecanismo de corrosão incrementado pelo atrito depende da amplitude do movimento de desgaste. Nos ensaios realizados, o percentual variou de 0%, para amplitude de 3 μm , a 70% para amplitude de 100 μm . Galliano et al. [4] realizaram experimentos de tribocorrosão em amostras nitretadas e não nitretadas de Ti6Al4V, em solução neutra de NaCl a um potencial anódico de 0,3 V com desgaste recíproco a uma força normal de 2 N, velocidade de 17 mm/s e deslocamento de 3,2 mm. Para a liga sem tratamento termoquímico, a perda de material por dissolução anódica correspondeu a 21% do volume total desgastado. Assim, observa-se que as mais diferentes condições de ensaio podem promover as mais variadas influências no comportamento corrosivo modificado pelo desgaste.

Tabela 12. Volume da trilha total desgastada (V_t), volume de material oxidado (V_{an}), volume de material desgastado mecanicamente (V_m) e porcentagem de material oxidado em função do volume total desgastado de ensaios de tribocorrosão potenciostáticos a 0,4 V com diferentes parâmetros de desgaste. Ensaios realizados com a liga Ti6Al4V.

Parâmetro fixo	Parâmetro variável	V_t (m^3)	V_{an} (m^3)	V_m (m^3)	%
Velocidade 8 mm/s	2 N	$5,32 \cdot 10^{-11}$	$10,1 \cdot 10^{-12}$	$4,31 \cdot 10^{-11}$	19
	4 N	$1,04 \cdot 10^{-10}$	$13,6 \cdot 10^{-12}$	$9,04 \cdot 10^{-11}$	13,1
	8 N	$2,18 \cdot 10^{-10}$	$2,23 \cdot 10^{-12}$	$2,16 \cdot 10^{-10}$	10,2
Força 4 N	4 mm/s	$4,88 \cdot 10^{-11}$	$9,26 \cdot 10^{-12}$	$3,95 \cdot 10^{-11}$	19
	16 mm/s	$2,03 \cdot 10^{-10}$	$21,8 \cdot 10^{-12}$	$1,81 \cdot 10^{-10}$	10,7
16 N, 32 mm/s		$1,83 \cdot 10^{-9}$	$139,8 \cdot 10^{-12}$	10^{-9}	7,6

Comparando com ensaios a seco, imagens ao microscópio ótico apresentam diferença na coloração da liga em região adjacente à borda da trilha, indicando uma possível oxidação nesta região sujeita a atrito e tensão, ou seja, uma região mais favorável energeticamente para a ocorrência do processo oxidativo. A presença desta região não foi verificada para ensaios de tribocorrosão ao potencial de circuito aberto, reforçando a idéia de que o potencial anódico aplicado possa ter influenciado na formação desta região.

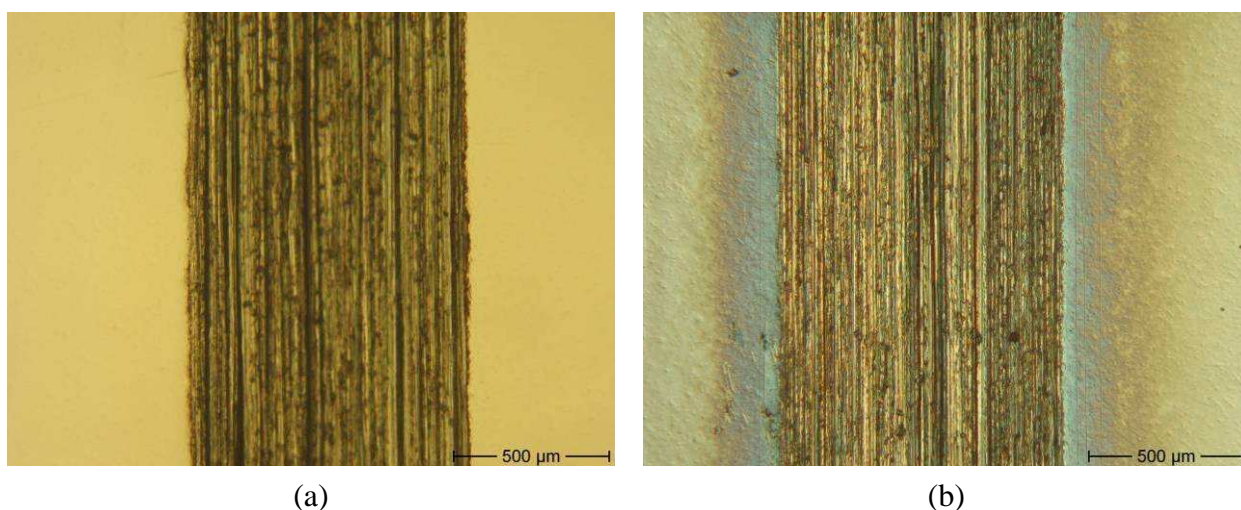


Figura 58. Imagem ao microscópio ótico de trilha desgastada em ensaio de tribocorrosão (a) a potencial de circuito aberto e (a) a potencial anódico de 0,4 V.

Ti6Al4V nitretado

Diferentemente do ensaio de tribocorrosão na técnica do potencial de corrosão, o comportamento do coeficiente de atrito foi influenciado pela aplicação de um potencial anódico de 0,4 V ao sistema de tribocorrosão operando com desgaste a uma força normal de 4 N, velocidade de 8 mm/s e comprimento de 8 mm. A Figura 59 representa a variação do coeficiente de atrito e a variação da densidade de corrente em função do tempo. No gráfico do coeficiente de atrito, observa-se um período inicial correspondente ao aplainamento de asperezas seguido de um aumento, com pequenas oscilações, no valor do coeficiente até um valor de pico em 2000 segundos. O aumento do coeficiente também é acompanhado por um aumento da densidade de corrente, a qual apresenta um pico de corrente simultaneamente com o pico no coeficiente de atrito, indicando que uma alteração superficial importante ocorreu. Esta alteração pode estar relacionada a uma remoção e/ou quebra de parte da camada de nitretos, expondo a liga à solução eletrolítica com conseqüente aumento da densidade de corrente e injeção de material de diferente dureza e ductilidade no contato entre os corpos. A posterior diminuição da corrente seria devido ao recobrimento desta região por uma camada

de nitreto dos arredores, já que o movimento é recíproco. Seguido este início, tanto o coeficiente de atrito como as densidades de corrente sofreram variações correspondentes.

Ensaio de corrosão potencioestática, em ausência de desgaste foi realizado para a liga nitretada e deste verificou-se densidades de corrente da ordem de $1,6 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ devido à presença da camada de nitretos na superfície da amostra. Nos ensaios de tribocorrosão, a liga nitretada apresenta uma resistência à tribocorrosão bastante superior no início do teste e vai diminuindo à medida que o teste procede já que a camada de nitretos vai sofrendo processo simultâneo de desgaste e corrosão. Ao final do teste de tribocorrosão de duas horas, a densidade de corrente praticamente atingiu valores semelhantes aos observados no mesmo tipo de ensaio para a liga nua, indicando que camada nitretada havia sido removida em praticamente sua totalidade.

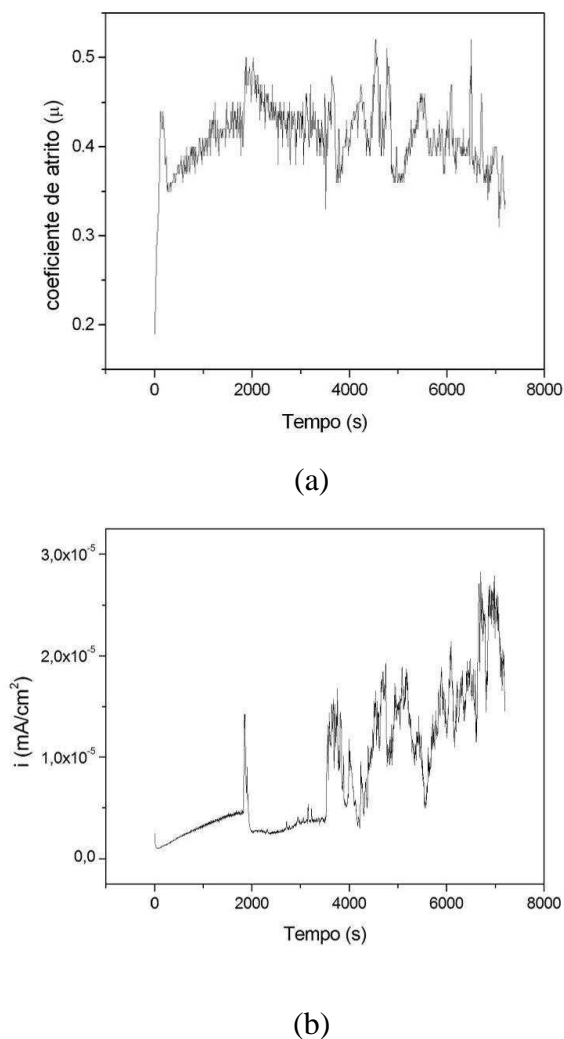


Figura 59. Coeficiente de atrito de ensaio de tribocorrosão potencioestático para liga nitretada a um potencial de 0,4 V, com desgaste a uma força normal de 4 N, velocidade de 8 mm/s e distância de deslocamento recíproco de 8 mm.

Como poder ser verificado no perfil da trilha desgastada (Figura 60), comparando-se ao ensaio de tribocorrosão a potencial de circuito aberto, a ação corrosiva do potencial de 0,4 V aplicado ao sistema com ação mecânica simultânea, tem importante influência na degradação da liga nitretada. A profundidade atingida foi de 8 μm , confirmando a remoção da camada de compostos estimada em aproximadamente 1 μm . O volume total desgastado foi de $1,22 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3$, volume ainda inferior ao desgastado para a liga sem tratamento térmico ($1,04 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3$), nas mesmas condições experimentais. A contraparte de alumina sofreu um maior dano comparado aos outros experimentos realizados com a liga nitretada, porém inferior ao dano causado quando a liga nua foi testada nestas condições. Nas imagens ao MEV se pôde observar deformação plástica, o que reforça a idéia da remoção da camada de nitretos.

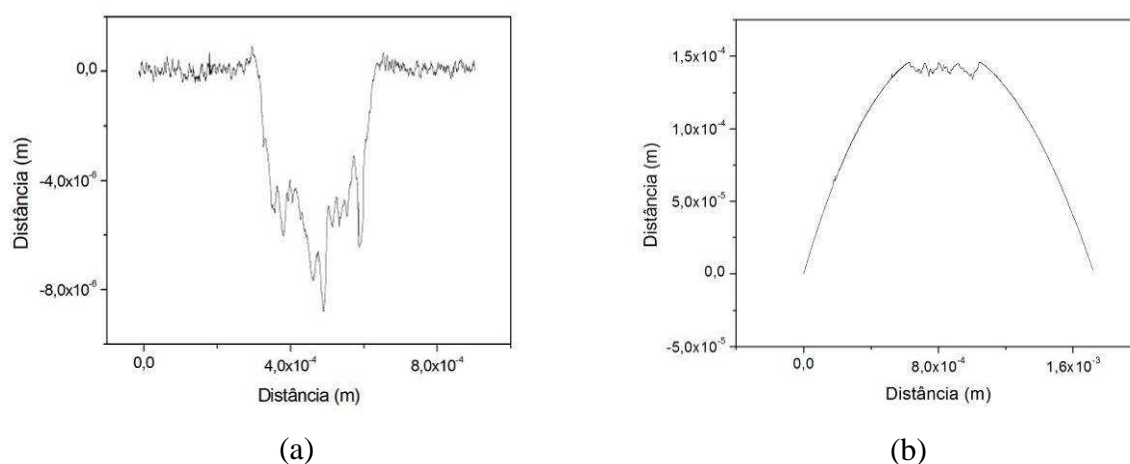
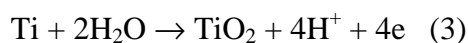
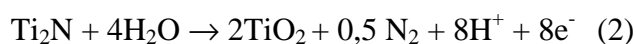
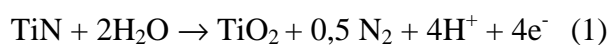


Figura 60. Perfil de trilha e contraparte de alumina desgastadas em ensaio de tribocorrosão a 0,4 V a uma força normal de 4 N, velocidade de 8 mm/s em liga tratada termicamente.

Para a liga nitretada, o volume de material degradado pela corrosão incrementada pelo desgaste foi calculado considerando diferentes reações como sendo a principal reação de oxidação. Durante o ensaio, possivelmente todas as reações abaixo apresentadas ocorreram a seu tempo, independentemente ou concomitantemente, mas para fins de cálculo, apenas uma foi considerada por vez. As possíveis reações seguem:



Os valores calculados para a corrosão incrementada pelo desgaste para as reações 1, 2 e 3, respectivamente são: $2,96 \cdot 10^{-12} \text{ m}^3$, $2,88 \cdot 10^{-12} \text{ m}^3$ e $2,78 \cdot 10^{-12} \text{ m}^3$. Estes correspondem percentualmente a 24%, 23,6% e 22,8% do total da trilha desgastada. Galliano et al. [4] obtiveram um valor percentual de 54% para as amostras nitretadas a 900 °C e testadas em tribocorrosão a potencial anódico de 0,3 V, desgaste a 2 N e 17 mm/s. Os autores consideraram somente a reação 1 como sendo a reação de oxidação ocorrendo no sistema, mas vale observar que a camada de compostos tinha a espessura de 6 μm e não foi observada a remoção desta após o ensaio.

Pode-se dizer que o tratamento térmico de nitretação melhorou o comportamento da liga frente à tribocorrosão, mas o que se verifica com relação à liga nua, é que o processo corrosivo incrementado pelo desgaste tem uma influência maior no percentual de degradação do material. Isto não porque o comportamento frente à corrosão tenha piorado com relação à liga nua, mas porque as propriedades tribológicas foram grandemente beneficiadas pelo tratamento de nitretação.

Filme Diamond-Like Carbon

Os filmes depositados sobre os diferentes substratos foram avaliados em tribocorrosão potencioestática ao potencial anódico de 0,4 V, com dois diferentes parâmetros de desgaste que seguem: 4 N, 8 mm/s e 16 N, 32 mm/s. Ambos os parâmetros de desgaste tiveram um deslocamento recíproco de 8 mm.

O coeficiente de atrito comportou-se de mesma maneira aos outros ensaios de tribocorrosão, indicando que a aplicação do potencial não promoveu alterações no filme capazes de provocar uma mudança superficial neste e esta mudança influenciar no comportamento do atrito.

Quando a liga recoberta com filme foi testada em ensaio de tribocorrosão potencioestático, um aumento na densidade de corrente anódica foi observado conforme consta na Figura 61. Comparado ao ensaio de corrosão apenas, pouca diferença é observada na densidade de corrente de corrosão quando da aplicação de um desgaste a 4 N e 8 mm/s. Porém, no caso mais severo testado, a densidade de corrente anódica sofreu um aumento de cerca de sete vezes. Uma maior velocidade e força de desgaste induzem a uma maior tensão no filme e no substrato, o que provavelmente contribui para o processo corrosivo através dos poros presentes no revestimento e/ou promove a formação de microtrincas no revestimento,

ambos facilitando a difusão de espécies corrosivas através do filme. Ao final do desgaste, a corrente retornou a valores levemente maiores que observados anteriormente ao ensaio.

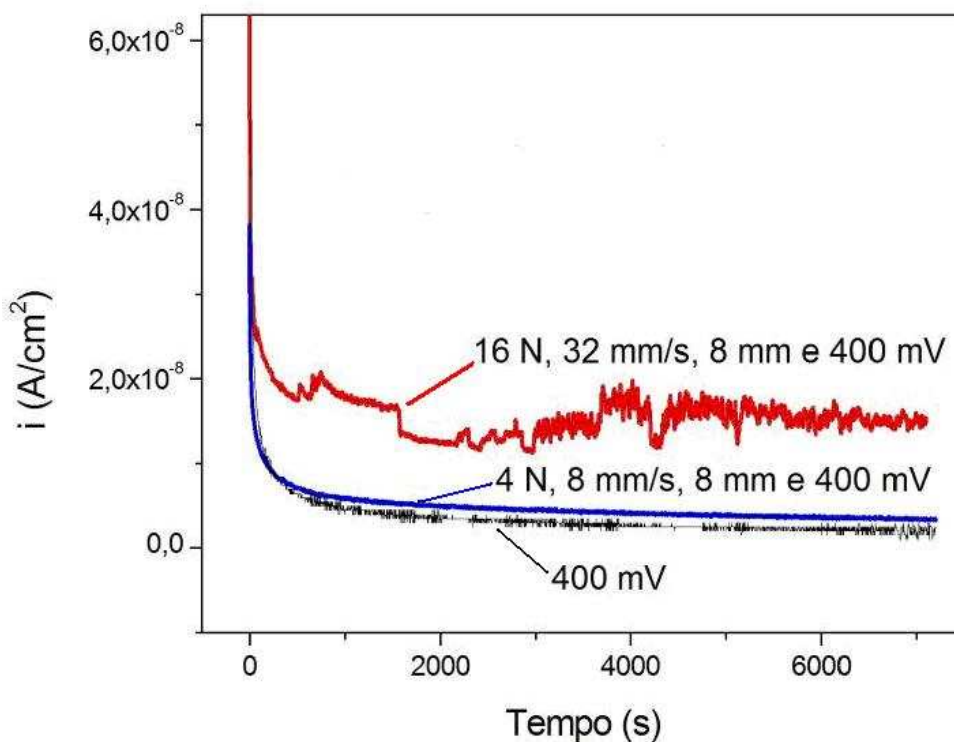


Figura 61. Densidades de corrente desenvolvidas em ensaios de corrosão e tribocorrosão potencioestáticos a diferentes parâmetros de desgaste realizados com filmes DLC depositados sobre a liga Ti6Al4V. O potencial anódico aplicado em todos os ensaios foi de 0,4 V.

O perfil da trilha, formada no ensaio de tribocorrosão mais severo, está apresentado na Figura 62 assim como o perfil obtido nas mesmas condições de desgaste a seco, para fins de comparação. O volume desgastado em teste a seco equivale a $4 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3$ e em teste de tribocorrosão, $9 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3$ devido, provavelmente, ao efeito lubrificante da água.

Os ensaios de tribocorrosão também foram realizados até a falha do filme tanto depositados sobre a liga nua, como sobre a liga nitretada. Os filmes depositados sobre a liga nua resistiram a uma distância total de desgaste recíproco variando de 0,37 a 2 km. Alguns testes foram realizados mais de uma vez, em uma mesma amostra, e resultaram em diferentes distâncias até a falha do filme. Como os revestimentos apresentam defeitos (poros) provindos do processo de fabricação, os quais permitem a difusão de agentes agressivos através do revestimento, a distância que o filme resiste até a falha deve estar relacionado à probabilidade de que o desgaste esteja sendo realizado em uma região com defeitos. A Figura 63 mostra o início da falha do filme em um teste de tribocorrosão com a região vizinha delaminada,

indicando a perda de adesão do filme ao substrato. Somente nos ensaios em que os filmes apresentaram falha, dano à contraparte foi observado.

Ensaio realizado com filmes DLC depositados sobre a liga nitretada apresentaram comportamento semelhante ou pior aos apresentados pelos mesmos em ensaios de tribocorrosão a potencial de circuito aberto. A falha ocorreu a distâncias que variaram de 0,02 a 0,03 km. Estes resultados somente confirmam os resultados obtidos anteriormente e apontam para a perda de adesão dos filmes. Drees et al. [26] propõe que a falha catastrófica de filmes DLC, depositados sobre aço ASP23 e M2, em meio corrosivo é devido a perda de adesão entre o substrato e o revestimento pela ação simultânea da carga e meio corrosivo e que o tempo de vida do filme pode ser estendido pela diminuição da porosidade. Park et al. [25] provaram efetivamente que a redução da porosidade aumenta o tempo de vida dos revestimentos DLC depositados sobre a liga Ti6Al4V, em meio aquoso.

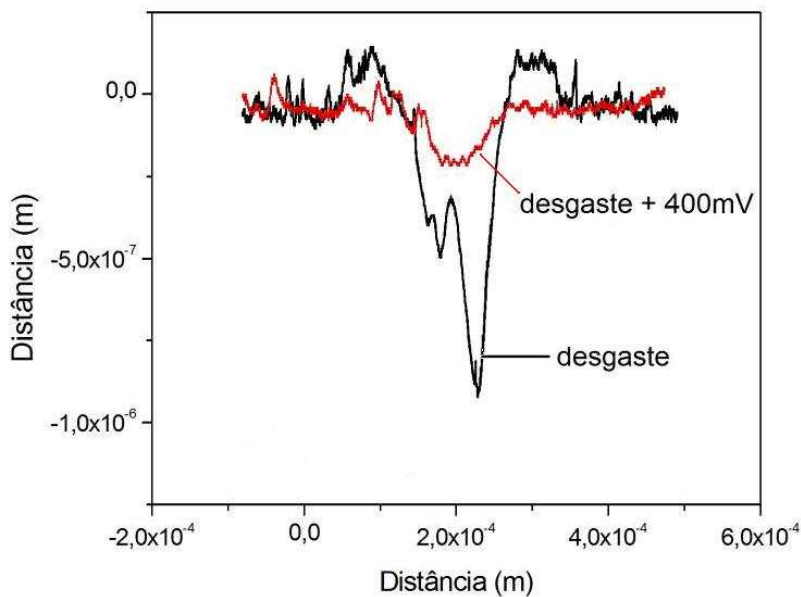


Figura 62. Perfil de trilha desgastada em ensaio a seco e de tribocorrosão a 0,4 V com filme DLC. Ambos os ensaios foram realizados com desgaste a uma força normal de 16 N e 32 mm/s.

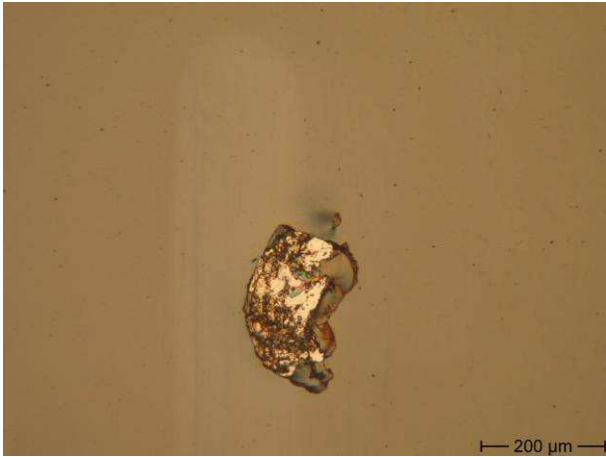


Figura 63. Imagem ao microscópio ótico do início de uma falha em revestimento DLC, depositado sobre a liga nua, testado em tribocorrosão.

II – OBTENÇÃO ELETROQUÍMICA DE FILMES DIAMOND-LIKE CARBON

4.6 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DO SUBSTRATO

Após a realização do eletropolimento, amostras de titânio foram avaliadas morfológicamente por microscopia de força atômica conforme apresentado na Figura 64.

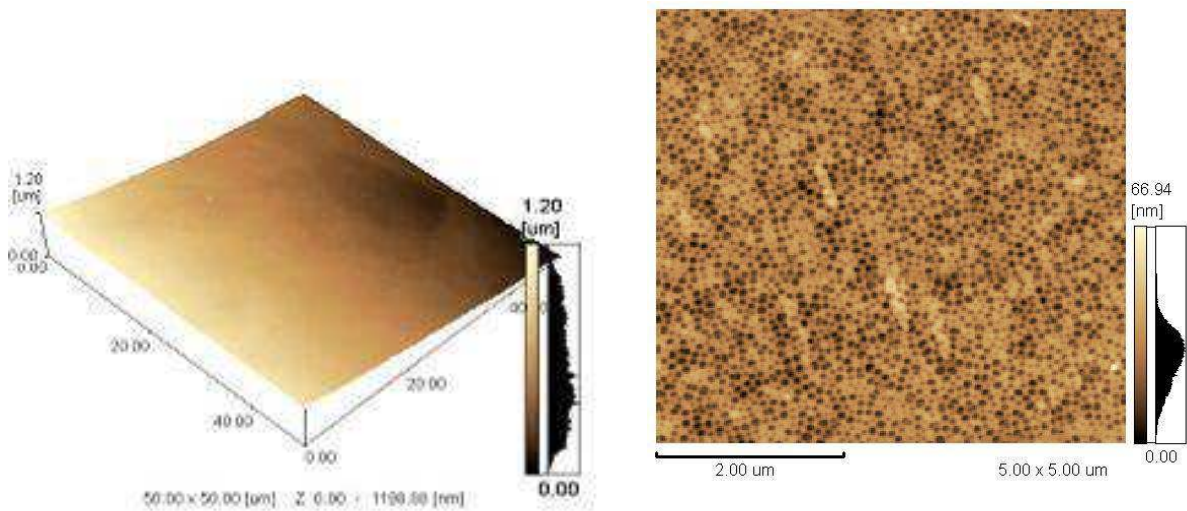


Figura 64. Imagem tri e bidimensional de substrato de titânio após processo de eletropolimento.

Pela imagem com tamanho 50 x 50 μm, pode-se dizer que a técnica de eletropolimento é apropriada para a obtenção de uma superfície bastante plana, com rugosidade Ra de 18 nm,

para a imagem apresentada e que visualmente é especular. Imagem com dimensões de 5 x 5 μm revelam uma nanoestrutura hexagonal, característica de óxido poroso, com poros no tamanho de 50 a 60 nm.

4.7 TRANSIENTES DE CORRENTE

Transientes de corrente obtidos de deposições a 1200 V sobre substrato de titânio eletropolido, a partir de acetonitrila e DMF, estão apresentados nas Figura 65 e 66, respectivamente. As densidades de corrente desenvolvidas em 5 segundos de deposição, para os diferentes potenciais testados, estão apresentadas em gráficos inseridos nessas figuras. Como se observa, as densidades de corrente aumentam com o potencial aplicado, como poderia ser esperado para moléculas orgânicas, as quais necessitam altos potenciais para se polarizar.

Durante a deposição a partir de acetonitrila a 1200 V, a densidade de corrente decresce de 0,9 mA/cm^2 para 0,1 mA/cm^2 em aproximadamente 120 minutos e então mantém-se constante, indicando que a taxa de crescimento satura com o tempo. Este fato também é reportado por outros autores [92,93,112] e pode ser relacionado à alta resistividade do filme após a deposição de uma monocamada, já que a real interface não é mais Ti/líquido orgânico e sim, DLC/líquido orgânico.

Nos primeiros 25 minutos de deposição a partir de DMF, também ocorre um decréscimo na densidade de corrente, a qual torna a aumentar chegando a 16 mA/cm^2 . À medida que a eletrodeposição procede e ocorre um aumento na densidade de corrente, liberação gasosa é observada no cátodo. De acordo com o mecanismo de deposição proposto por He et al. [111], este gás seria hidrogênio. Conseguiu-se reforçar esta suposição pela reação explosiva do gás, coletado nos experimentos, com o oxigênio. Liberação gasosa também foi observada por outros autores [103,111], porém estes não encontraram um aumento na densidade de corrente nas deposições a partir de DMF. Além da evolução gasosa, outras reações paralelas podem estar contribuindo para o aumento da corrente e/ou o filme pode apresentar falhas ou delaminação durante a deposição que possibilitem a continuidade do processo de deposição. Esta ocorrência pode estar relacionada ao aparato experimental e/ou ao material do substrato, já que este é confirmado ter grande influência no processo de eletrodeposição [89,95].

Em deposições realizadas durante 4 horas a um potencial de 800 V, não foi possível a verificação de depósito no metal base. Para as deposições a 1600 e 2000 V, uma grande

quantidade de bolhas de gás eram liberadas no cátodo quando a deposição foi realizada a partir de DMF (mas não em acetonitrila). Dentre as condições testadas, as deposições realizadas a 1200 V foram utilizadas para obtenção das amostras.

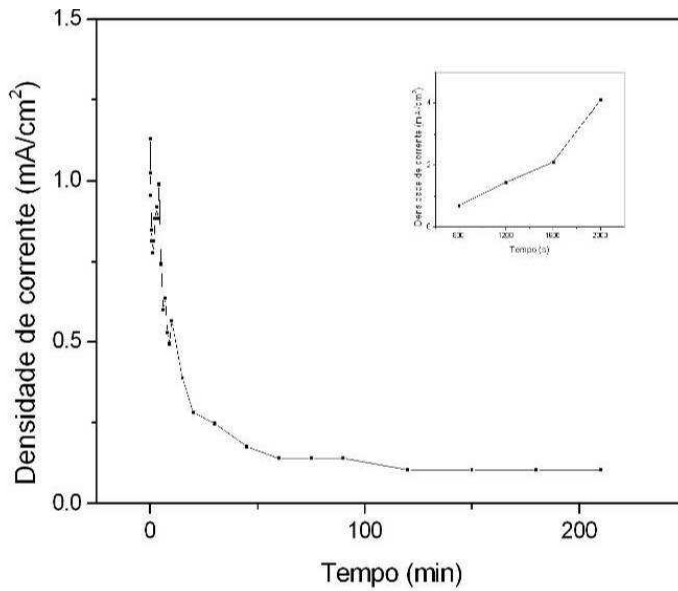


Figura 65. Transiente de corrente obtido de deposição sobre substrato de titânio eletropolido, a 1200 V, a partir de acetonitrila.

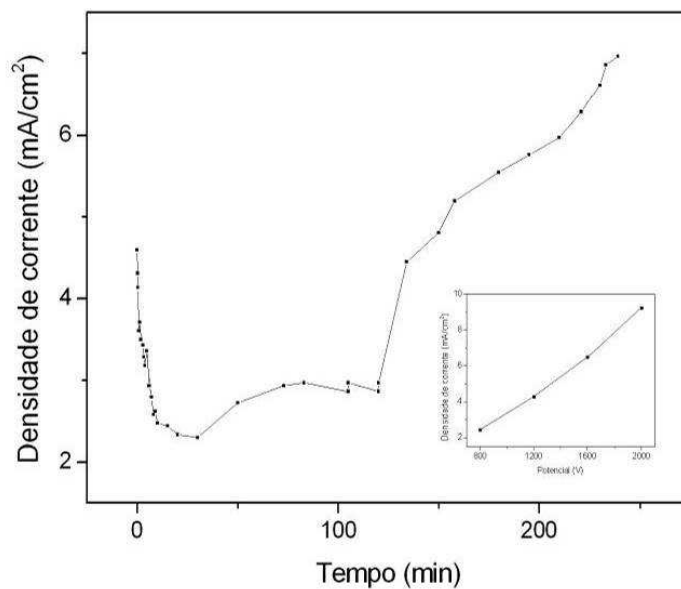


Figura 66. Transiente de corrente obtido de deposição em substrato de Ti eletropolido, a 1200 V, a partir de DMF.

4.8 MORFOLOGIA DOS FILMES

A morfologia dos filmes foi avaliada por microscopia de força atômica e microscopia eletrônica, enquanto a espessura dos mesmos, estimada por perfilometria. Visivelmente, os filmes apresentam coloração amarronzada.

Os filmes obtidos a partir de DMF tiveram espessuras avaliadas variando de 58 a 80 nm, Também foi realizada técnica perfilométrica para mensurar a espessura para os filmes obtidos a partir de acetonitrila, entretanto esta não pôde ser avaliada, pois a resolução do equipamento é de 40 nm. Assim, estima-se que os filmes possuam espessura abaixo ou em torno de 40 nm.

A Figura 67 mostra imagem, ao AFM, de filme obtido a partir de DMF, sobre titânio eletropolido, durante 4 horas a um potencial de 1200 V e temperatura de 25 °C. A imagem tridimensional mostra que a superfície dos filmes é regular e plana, com uma rugosidade média ($R_a = 33,6$ nm) bastante baixa, o que é importante para superfícies em contato deslizante. Ainda, observa-se que o filme copia a superfície nanoporosa, mantendo sua morfologia. Comparando os trabalhos apresentados na literatura, uma estrutura de filme DLC nanoporosa ainda não havia sido apresentada. Basicamente, os autores observam uma estrutura composta por pequenos grãos como a apresentada na Figura 68, do trabalho desenvolvido por Yan et al. [104] para eletrodeposição sobre silício a partir de metanol.

Imagem ao MEV é apresentada na Figura 69. Trincas nanométricas estão presentes no filme, o que reforça a idéia de que uma das possíveis causas do aumento da corrente seja devido à presença de falhas no revestimento. A morfologia dos filmes obtidos a partir de acetonitrila é basicamente similar, porém a presença de trincas no filme não foi detectada assim como um aumento na densidade de corrente de deposição não foi observado.

Não somente em imagens obtidas com técnicas mais avançadas é possível verificar uma estrutura interessante, mas também ao microscópio ótico como se pode observar na imagem apresentada na Figura 70 de depósito obtido a partir de DMF. A imagem mostra claramente que o depósito obtido parece copiar e evidenciar a estrutura do substrato.

Com o intuito de verificar a influência da preparação superficial do substrato na morfologia dos filmes, deposições foram realizadas em substrato polido mecanicamente. Da Figura 71 pode-se notar que o substrato influi diretamente na morfologia do filme depositado. Filmes depositados em substrato com preparação mecânica são mais irregulares e compostos

de pequenos grãos assim como verificado por outros autores em substrato como Si, SnO e ITO [86,89,92,93,101,103].

Dos resultados obtidos e comparados com a literatura, pode-se deduzir que a técnica de eletrodeposição, nas condições aqui utilizadas, mostrou-se adequada para a produção de filmes finos e contínuos, salvo os filmes depositados a partir de DMF já que estes apresentaram trincas nanométricas.

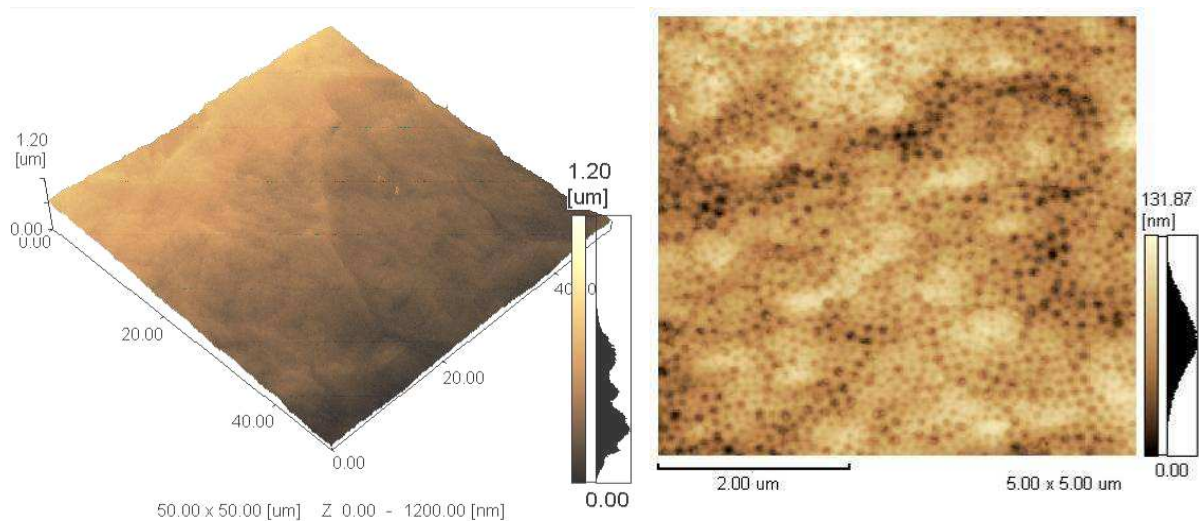


Figura 67. Imagem tri e bidimensional ao microscópio de força atômica de filme depositado sobre titânio eletropolidado a partir de DMF.

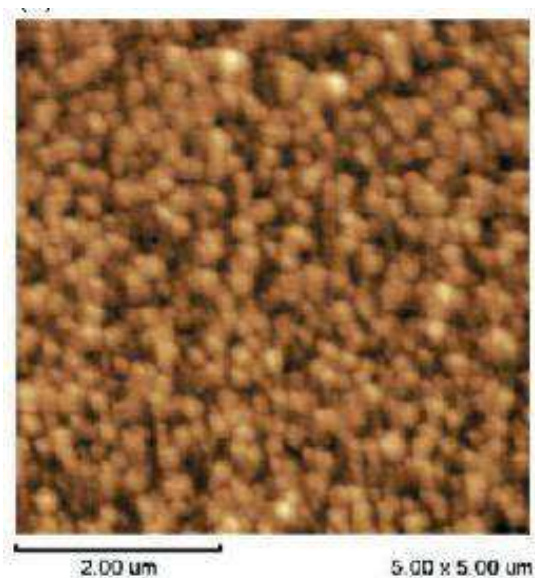


Figura 68. Imagem ao AFM de filme DLC depositado sobre silício por 5 horas [104].

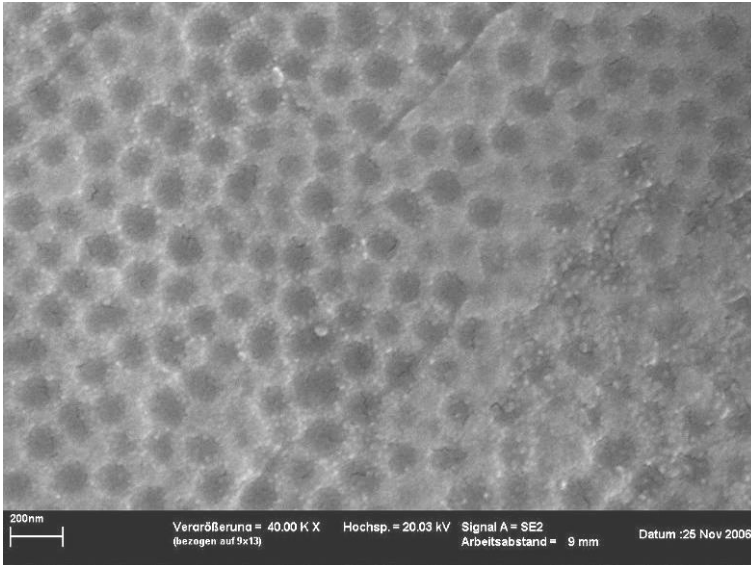


Figura 69. Imagem ao MEV de filme depositado sobre Ti eletropolido a partir de DMF.

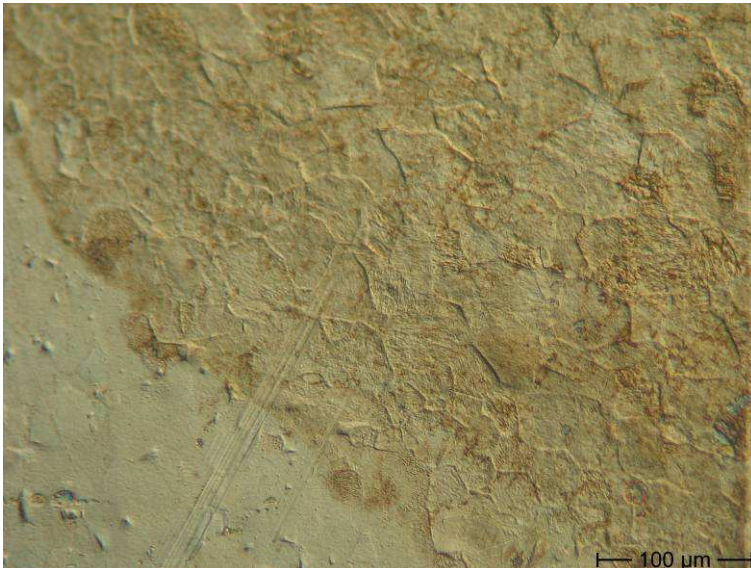


Figura 70. Borda do filme obtido a partir de DMF a 1200 V, 25 °C, durante 4 horas sobre substrato de titânio eletropolido.

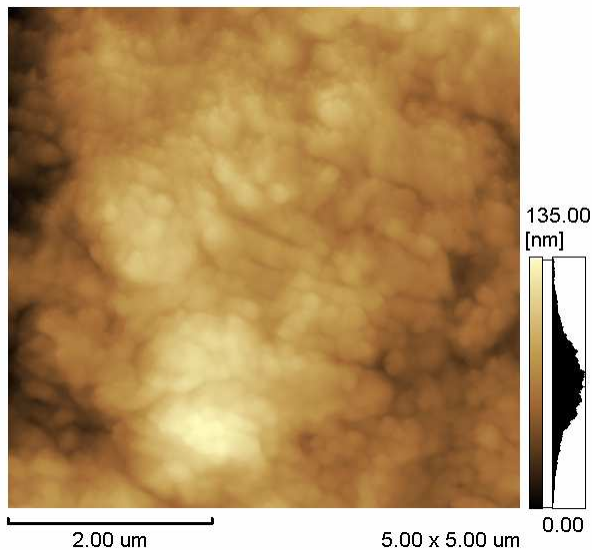


Figura 71. Imagem ao AFM de filme depositado sobre titânio polido mecanicamente a partir de DMF.

4.9 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Espectros Raman dos filmes depositados a partir de acetonitrila e DMF durante 4 horas a potencial de 1200 V, sobre titânio eletropolido, foram deconvoluídos (Figura 72) a fim de se obter a razão I_D/I_G . Para os filmes eletrodepositados, tal como com os obtidos por PACVD, o espectro também revela duas bandas com dois picos localizados em aproximadamente 1360 cm^{-1} e 1580 cm^{-1} , caracterizando os filmes como sendo carbono do tipo diamante (DLC).

Como já discutido anteriormente, alguns autores correlacionam o aumento da razão I_D/I_G a um aumento de nano-cristalitos tipo grafite [120,121,131] e outros apresentam resultados contrários, os quais reportam um aumento da quantidade de ligações do tipo sp^3 com o aumento da razão I_D/I_G [92,122]. Devido ao fato de os filmes serem extremamente finos, este tipo de análise seria muito imprecisa, apenas pode-se dizer que a taxa I_D/I_G para os filmes eletrodepositados fica em torno de 1,0.

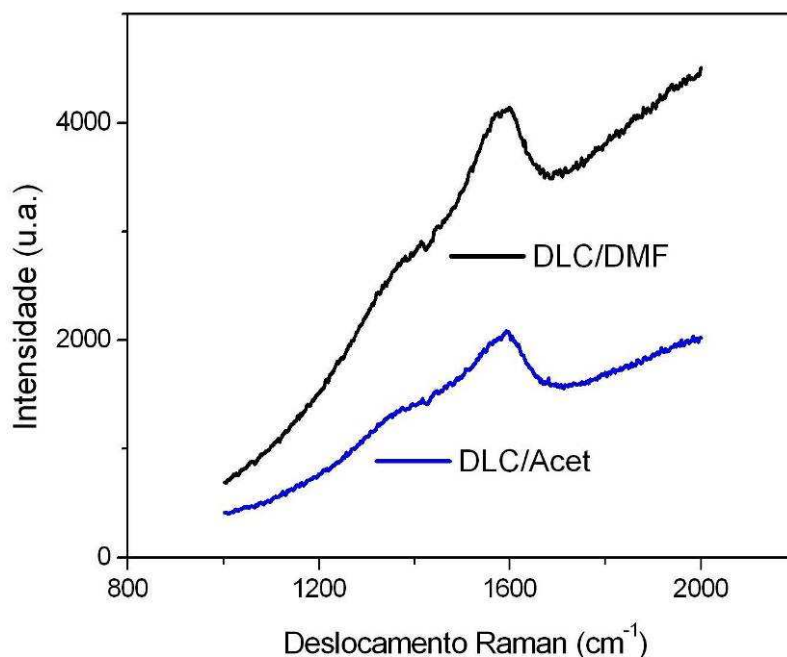


Figura 72. Espectro Raman de filmes depositados sobre Ti eletropolido a 1200 V durante 4 horas a partir de DMF e acetonitrila.

4.10 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

A resistência à corrosão dos filmes, bem como a do substrato de titânio puro, foi analisada por ensaios de polarização potenciodinâmica em solução PBS. Como pode ser verificado (Figura 73), o titânio apresenta uma região de passividade, assim como sua liga. Filmes DLC obtidos a partir de DMF não trouxeram uma melhora na resistência à corrosão significativa comparado ao titânio nu, o que pode estar relacionado à presença das falhas no filme observadas ao MEV e a possíveis áreas do substrato não recobertas já que existe a ocorrência de evolução gasosa.

Filmes obtidos de acetonitrila produzem uma melhora na resistência à corrosão, com um potencial de corrosão mais nobre, ao redor de 0,1 V e densidades de corrente anódicas menores até um potencial de aproximadamente 0,9 V.

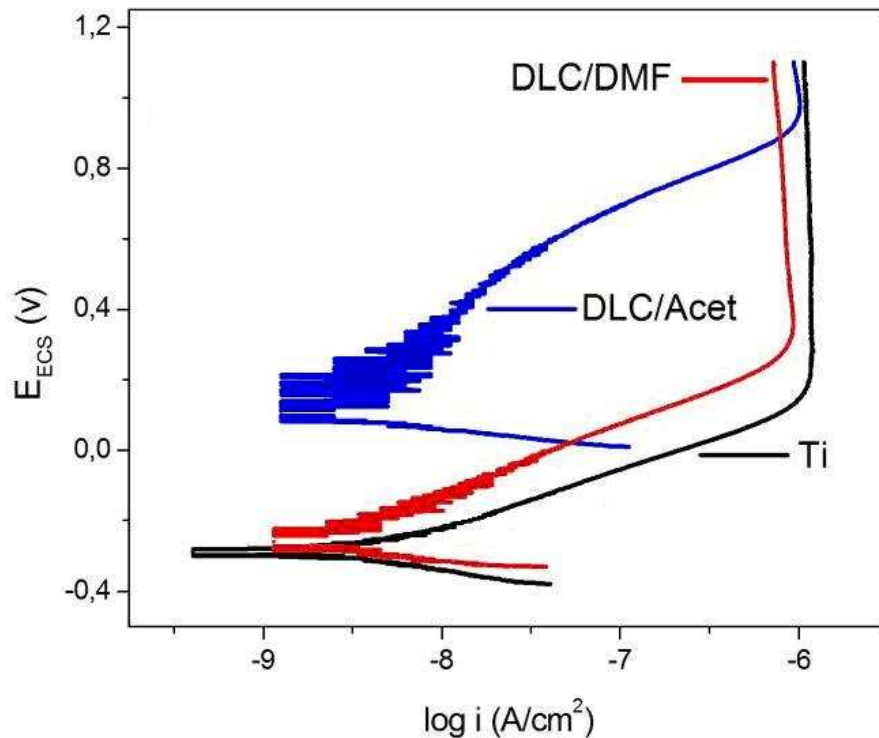


Figura 73. Curvas de polarização potenciodinâmica realizada em solução PBS para titânio eletropolido e filmes DLC depositados, a partir de acetonitrila e DMF, sobre titânio eletropolido. Velocidade de varredura: 0,166 mV/s.

4.11 ENSAIOS DE DESGASTE E NANODUREZA

Ensaio de desgaste recíproco a seco puderam ser realizados apenas com um comprimento de trilha de 2 mm, devido ao tamanho reduzido das amostras. Os demais parâmetros de desgaste foram uma força normal de 2 N e velocidade de desgaste de 2 mm/s.

Dados dos coeficientes de atrito desenvolvidos nos ensaios estão apresentados na Figura 74. Como esperado da literatura [46,75], os filmes DLC apresentam um baixo coeficiente de atrito, em torno de 0,1. No caso dos filmes obtidos de acetonitrila, uma rápida remoção do filme é observada já que filmes eletrodepositados deste líquido orgânico possuem uma espessura muito fina. Filmes obtidos de DMF, os quais apresentam uma maior espessura, apresentaram também uma maior resistência ao desgaste. O valor do parâmetro de desgaste *força*, que foi utilizado nos ensaios, é mais severo que os utilizados por demais autores [87,107] para filmes obtidos através da mesma técnica. Yan et al. [107] utilizaram uma força de 0,2 N para testar filmes eletrodepositados sobre silício com 250 nm de espessura. O coeficiente de atrito encontrado pelos autores foi de 0,13, similar aos observados. Uma

comparação com a literatura fica um pouco prejudicada pela pouca quantidade de trabalhos avaliando o desgaste em filmes eletrodepositados.

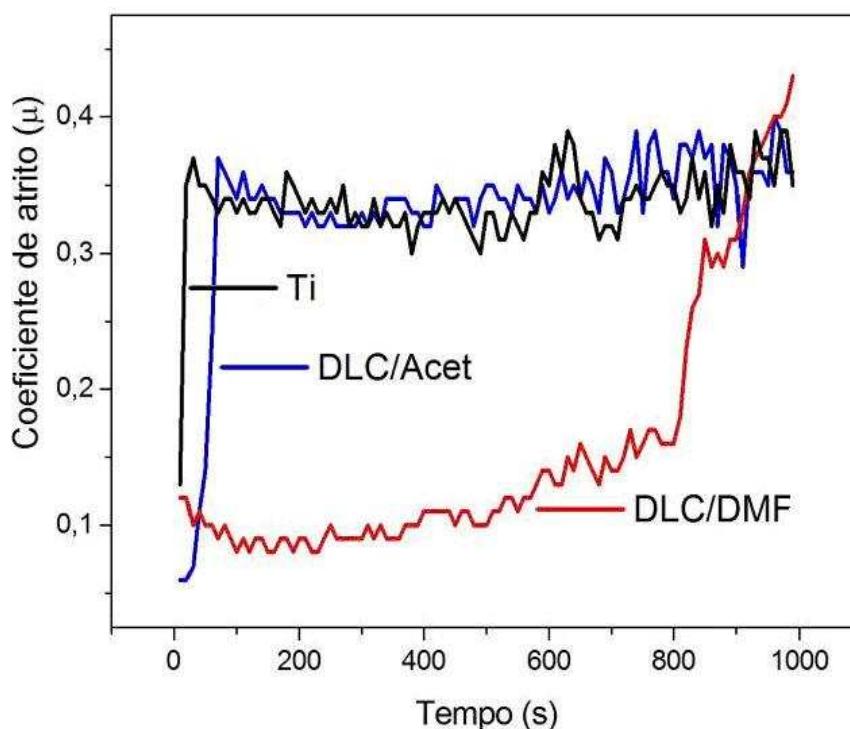
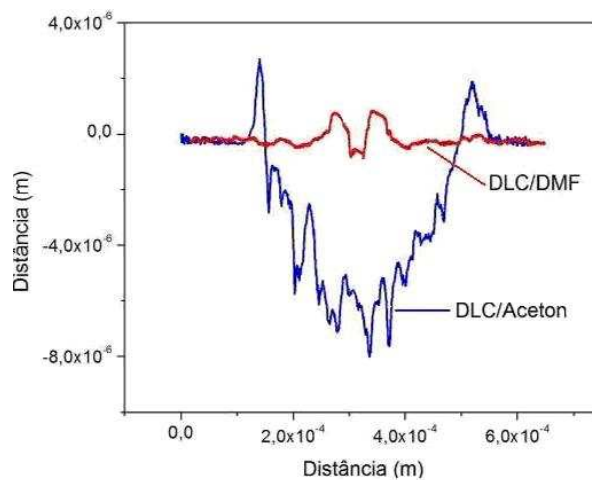
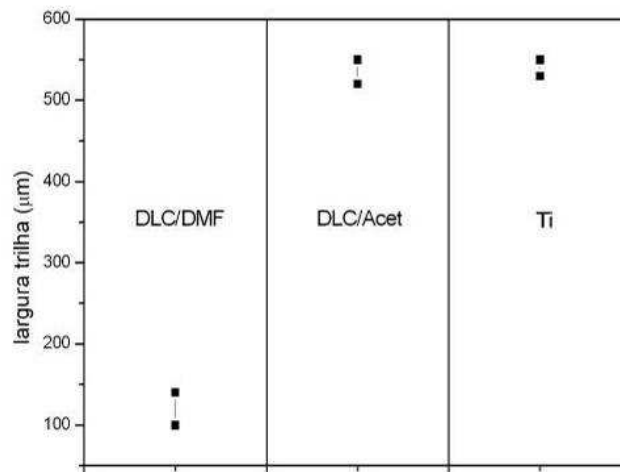


Figura 74. Coeficientes de atrito de ensaios de desgaste recíproco realizados a uma força normal de 2 N, velocidade de 2 mm/s, perfazendo uma trilha de 2 mm, para titânio eletropolido e filmes DLC obtidos a partir dos diferentes líquidos orgânicos.

Após os ensaios, o perfil das trilhas foi adquirido por perfilometria conforme apresentado na Figura 75 (a). Em ambas as trilhas ocorre uma deformação plástica nas bordas destas, o que pode ser esperado para um material dúctil recoberto por um filme fino e de maior dureza. Uma estimativa da largura das trilhas (Figura 75 (b)) mostra que depósitos obtidos a partir de acetonitrila não apresentaram melhora na resistência ao desgaste, para os parâmetros testados, pela fina espessura dos depósitos, como já esperado do gráfico do coeficiente de atrito. Filmes obtidos de DMF apresentaram uma redução de 5 vezes na largura da trilha e uma redução de volume de aproximadamente 20 vezes, indicando uma superior resistência ao desgaste comparado ao titânio puro.



(a)



(b)

Figura 75. (a) Perfil das trilhas obtidas de ensaio de desgaste para filmes eletrodepositados de acetona e DMF sobre Ti eletropilado. (b) Largura estimada dos perfis.

Imagens ao microscópio ótico mostram diferenças significativas nas trilhas de desgaste em filmes eletrodepositados a partir de acetona e DMF (Figura 76). Como os filmes eletrodepositados de acetona têm uma espessura muito fina e são rapidamente removidos; deformação de asperezas, material esmagado ao longo da trilha e removido por *ploughing*, pode ser identificado. A trilha apresentada para filme obtido de DMF praticamente não apresenta deformação plástica na região interna à trilha, mas sim, com um arrancamento de material. Este arrancamento de material pode ter ocorrido juntamente com a remoção do filme, indicando uma boa aderência do mesmo ao substrato ou por o titânio ter sofrido uma fragilização ao hidrogênio, já que durante a deposição do filme existe a ocorrência de evolução gasosa, possivelmente hidrogênio.

Como não havia a disponibilidade do teste do risco para avaliar a adesão de filmes DLC, amostras contendo filmes depositados por um tempo maior, 24 horas, foram dobrados de aproximadamente 180 graus (Figura 77) para verificar o descolamento destes, quando fletidos. Esta verificação foi realizada tendo como base a norma ABNT NBR 7398, referente ao ensaio de dobramento para revestimentos de zinco. Cabe lembrar que as propriedades dos filmes são completamente diferentes e este ensaio é apenas uma avaliação qualitativa e imprecisa da aderência dos filmes DLC. A deposição de 24 horas foi realizada a fim de se obter um filme mais espesso e, com isto, com maiores tensões internas. Na região onde existe o filme, ocorre a quebra do mesmo e este continua aderido ao substrato, enquanto que, na região onde não há filme, a liga mostra ductilidade suficiente para suportar o dobramento e não sofrer dano de trincamento. Este seria mais um indício de uma boa aderência do filme ao substrato.

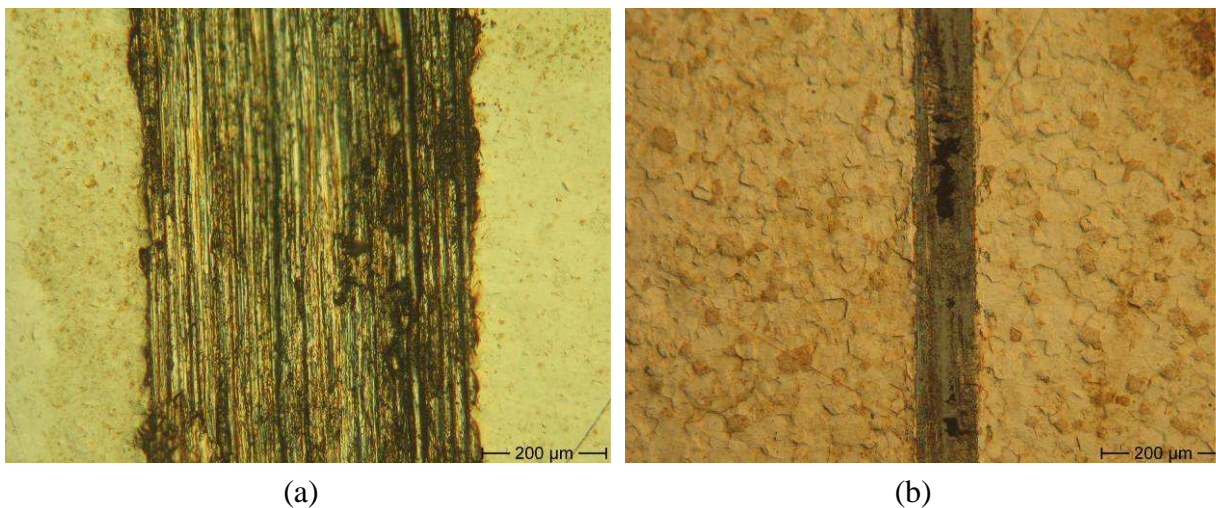


Figura 76. Imagem ao microscópio óptico de trilha obtida de desgaste em filme depositado a partir de acetonitrila (a) e DMF (b) sobre Ti eletropolido.

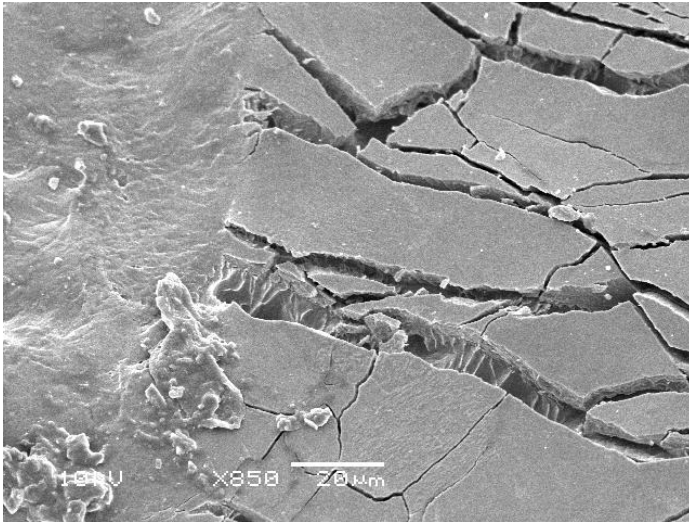


Figura 77. Imagem ao MEV de filme obtido a partir de DMF e dobrado de aproximadamente 180 graus. Filme obtido sobre substrato de Ti polido eletroquimicamente.

Para os ensaios de nanodureza os depósitos testados também foram depositados por 24 horas, obtendo-se filmes com até 1 μm de espessura. Um gráfico típico de carregamento e descarregamento está apresentado na Figura 78. Com a carga utilizada, o deslocamento na superfície foi de 0,25 μm , valor já ultrapassando o limite de um deslocamento inferior a 20% esperado para a minimização do efeito do substrato [132]. Para os diferentes tipos de filmes obtidos, resultados de nanodureza de 9,5 a 15,9 GPa foram encontrados. A dispersão nos resultados possivelmente é devido à espessura dos filmes, que em algumas situações chegou a valores inferiores a 1 μm . Assim, as medidas de menor valor possivelmente representam uma combinação da dureza do filme mais substrato, esta estimada em 1,6 GPa.

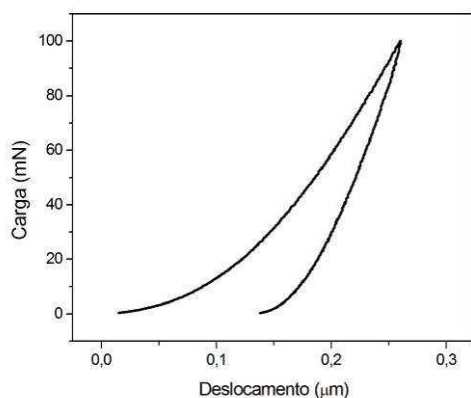


Figura 78. Curva de carregamento e descarregamento de filme DLC depositado por 24 horas submetido a teste de nanoindentação.

5 CONCLUSÕES

Dos resultados obtidos de ensaios tribológicos, confirmou-se que o processo de nitretação, o qual promove a formação de uma camada de compostos (TiN e Ti₂N), proporciona uma melhora nas propriedades tribológicas da liga Ti6Al4V. Já os filmes DLC promoveram uma melhora expressiva das propriedades tribológicas, como um baixíssimo coeficiente de atrito, elevada dureza, alta resistência ao desgaste e insignificante dano à contraparte.

Considerando os ensaios eletroquímicos, a liga apresenta apreciável resistência à corrosão pela presença de óxido protetor (TiO₂) no meio PBS. Em ensaios de polarização potenciodinâmica, a camada de nitretos presente nas amostras tratadas termoquimicamente, elevou o potencial de circuito aberto em aproximadamente 0,4 V e diminuiu as densidades de corrente até o potencial de 0,75 V_{ecs}, indicando que o processo de nitretação, além da melhora nas características tribológicas, contribui para uma maior resistência à corrosão. A resistência à corrosão da liga, que já é apreciável, foi grandemente melhorada pelo revestimento DLC produzido por PACVD, o qual conferiu à liga uma eficiência de proteção de 95-97%.

Os ensaios tribológicos e de resistência à corrosão indicam um excelente desempenho dos revestimentos DLC, os quais poderiam ser eficientemente aplicados para situações que envolvem ambos os tipos de solicitações. Entretanto, ensaios de tribocorrosão revelaram a falha prematura do filme quando da ação combinada de ambos os mecanismos. A falha dos filmes ocorreu em menor tempo para aqueles depositados sobre a liga nitretada. A queda no desempenho dos filmes pode estar ligada à presença de porosidade, a qual permite a entrada de íons e água, juntamente com a ação combinada da carga aplicada e do meio corrosivo pela perda de adesão entre o filme e substrato. Estes resultados mostram que melhoras no processo, ou novos processos de produção de filmes DLC são necessários antes da utilização destes filmes como um biomaterial.

Os ensaios de tribocorrosão também mostraram que, independente da velocidade, força de desgaste e técnica de tribocorrosão, a liga sempre tende a passivar-se novamente, apesar de a resistência ao desgaste deixar a desejar. A contribuição na degradação do material pelo mecanismo de corrosão incrementado pelo desgaste variou de 7,6 a 19%, dependendo das condições de desgaste. Para uma mesma condição eletroquímica, quanto mais severa as condições tribológicas, menor a contribuição do mecanismo de corrosão incrementado pelo desgaste, indicando que o fator tribológico ainda é o mais deletério. A liga nitretada mostrou

uma melhora da performance em tribocorrosão comparado à liga nua e que vai diminuindo ao longo do ensaio à medida que a camada de nitretos vai sendo degradada no processo simultâneo de desgaste e corrosão, na técnica de tribocorrosão potenciostática. A estimativa da contribuição da corrosão acrescida pelo desgaste ficou prejudicada devido ao consumo total da camada nitretada durante o ensaio e possibilidade de diferentes reações de corrosão, entretanto pode-se dizer que, para o sistema estudado, pode ter havido uma contribuição de 22,8 a 24%.

Na tentativa de produção dos filmes DLC por outra técnica, confirmou-se a possibilidade de obtenção de filmes DLC através da eletrodeposição a partir de líquidos orgânicos, pouco usual para este tipo de depósito. Os filmes foram depositados utilizando-se altos potenciais, a temperatura ambiente, diretamente sobre titânio comercialmente puro, com acabamento final obtido por eletropolimento. Os filmes copiaram a morfologia nanoporosa do substrato, indicando que o substrato tem grande influência na obtenção dos filmes.

Os filmes eletrodepositados durante 4 horas apresentaram espessura da ordem de nanômetros, fato inerente ao processo. Filmes mais espessos foram obtidos a partir de DMF. Aqueles obtidos a partir de acetonitrila mostraram-se mais resistentes à corrosão, enquanto os depositados a partir de DMF não forneceram uma maior proteção possivelmente pela presença de trincas nanométricas. Devido à melhora na resistência à corrosão proporcionada pelos filmes DLC depositados a partir de acetonitrila e à fina espessura dos mesmos, estes poderiam ser utilizados na mídia de gravação magnética pelo fato desta aplicação requerer filmes protetores cada vez mais finos.

Ensaio de desgaste indicaram uma melhora na resistência ao desgaste, assim como coeficiente de atrito bastante baixo, em filmes obtidos a partir de DMF. Filmes depositados de acetonitrila não apresentaram melhora significativa ao desgaste comparando-se ao titânio puro, possivelmente devido à fina espessura.

De uma forma geral não se pôde comparar diretamente os filmes depositados por PACVD com filmes eletrodepositados já que os filmes obtidos por eletrodeposição apresentaram espessura muito inferior os obtidos por PACVD. O que se pode é fazer uma comparação entre as técnicas de deposição. Ambas as técnicas possibilitam a obtenção de filmes DLC, sendo que a técnica de deposição química por vapor é mais adequada para a deposição de filmes com maiores espessuras, enquanto que a técnica de eletrodeposição apresentou a possibilidade de filmes com estrutura nanoporosa, o que pode ser de interesse em implantes para um melhor crescimento celular.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Ainda existe muita pesquisa a ser realizada principalmente relativa à técnica de eletrodeposição, por esta ser uma técnica relativamente nova para a produção de filmes DLC. A seguir estão listados alguns trabalhos futuros possíveis:

1. Eletrodeposição de filmes DLC em diferentes substratos;
2. Estudo e proposição de mecanismo para eletrodeposição a partir de líquidos orgânicos;
3. Utilização de diferentes líquidos orgânicos para a produção dos filmes, bem como a tentativa de deposição a mais baixos potenciais; variação dos parâmetros de temperatura e agitação do banho;
4. Testes de tribocorrosão em filmes eletrodepositados;
5. Ensaio *in-vitro* e *in-vivo* para melhor avaliar a biocompatibilidade dos filmes obtidos tanto por eletrodeposição como pela técnica PACVD;
6. Estudo de melhorias no processo de deposição PACVD para obtenção de filmes menos porosos e com melhor aderência;
7. Deposição de filmes de similar espessura, por diferentes métodos, para a comparação direta das propriedades dos filmes;
8. Estudo das propriedades óticas dos filmes DLC;
9. Caracterização da molhabilidade dos filmes DLC.

7 TRABALHOS PUBLICADOS

1. Manhabosco, T. M.; Müller, I. L. Tribocorrosion of Diamond-Like Carbon Deposited on Ti6Al4V. **Tribology Letters**, v. 33, p. 193 - 197, 2009.
2. Manhabosco, T. M.; Müller, I. L. Electrodeposition of diamond-like carbon (DLC) films on Ti. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 4082 - 4086, 2009.
3. Manhabosco, T. M., Falcade, T., Müller, I. L. Formação e Caracterização de Filmes DLC Obtidos por Eletrodeposição. **63º Congresso Anual da ABM**, 2008.
4. Manhabosco, T. M.; Falcade, T.; MULLER, I. L. Influência do substrato na eletrodeposição de filmes de carbono a partir de líquidos orgânicos. **8º Congresso Internacional de Metalurgia y Materiales**, 2008.
5. Manhabosco, T. M.; Müller, I. L. Tribocorrosão da liga Ti6Al4V em solução PBS. **2nd International International Corrosion Meeting / 28º Congresso Brasileiro de Corrosão**, 2008.
6. Manhabosco, T. M.; Muller, I. L. Tribocorrosão da liga Ti6Al4V nitretada em meio fisiológico. **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, v.18. p.5557 – 5568, 2008.
7. Manhabosco, T. M.; Kettl, J.; Muller, I. L. Eletrodeposição de filmes tipo DLC sobre Ti. **IV Congresso Brasileiro de Carbono**, 2007.
8. Manhabosco, T. M.; Santos, C. B.; Muller, I. L. Resistência à tribocorrosão de liga de Ti, nitretada ou não, revestida com DLC. **IV Congresso Brasileiro de Carbono**, 2007.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Silva, H.M.; Schneider, S.G.; Moura Neto, C. Estudo das propriedades mecânicas das ligas Ti-8Nb-13Zr e Ti-18Nb-13Zr para aplicação como biomaterial. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 22, n. 1, p. 5-7, 2003.
2. Khan, M.A.; Williams, R.L.; Williams, D.F. In-vitro corrosion and wear of titanium alloys in the biological environment. **Biomaterials**, v. 17, p. 2117-2126, 1996.
3. Bowden, F.P.; Tabor, D. **The Friction and Lubrification of Solids**. New York: Oxford University Press, 1954, 374p.
4. Galliano, F.; Galvanetto, E.; Mischler, S.; Landolt, D. Tribocorrosion behavior of plasma nitrated Ti-6Al-4V alloy in neutral NaCl solution. **Surface and Coatings Technology**, v. 245, p. 121-131, 2001.
5. Böhni, H.; Suter, T.; Assi, F. Micro-electrochemical techniques for studies of localized processes on metal surfaces in the nanometer range. **Surface and Coatings Technology**, v. 130, p. 80-86, 2000.
6. Serre, I; Celati, N.; Pradeilles-Duval, R. M.; Tribological and corrosion wear of graphite ring against Ti6Al4V disk in artificial sea water. **Wear**, v. 252, p. 711-718, 2002.
7. Duisabeau, L.; Combrade, P.; Forest, B. Environmental effect on fretting of metallic materials for orthopaedic implants. **Wear**, v. 256, p. 805-816, 2004.
8. Contu, F.; Elsener, B.; Böhni, H. A study of the potentials achieved during mechanical abrasion and the repassivation rate of titanium and Ti6Al4V in inorganic buffer solutions and bovine serum. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 33-41, 2004.
9. Mischler, S.; Debaud, S.; Landolt, D. Wear-Accelerated Corrosion of Passive of Passive Metals in Tribocorrosion Systems. **Journal of Electrochemical Society**, v. 145, p. 750-758, 1998.
10. Barril, S.; Debaud, N.; Mischler, S.; Landolt, D. A tribo-electrochemical apparatus for in vitro investigation of fretting-corrosion of metallic implant materials. **Wear**, v. 252, p. 744-754, 2002.

-
11. Vieira, A. C. ; Ribeiro, A. R.; Rocha, L. A.; Celis, J. P. Influence of pH and corrosion inhibitors on the tribocorrosion of titanium in artificial saliva. **Wear**, v. 261, p. 994-1001, 2006.
 12. Komotori, J.; Hisamori, N.; Ohmori, Y. The corrosion/wear mechanisms of Ti-6Al-4V alloy for different scratching rates. **Wear**, v. 263, p. 412-418, 2007.
 13. Fernanes, A.C. et al. Tribocorrosion behaviour of plasma nitrided and plasma nitrided+oxidised Ti6Al4V alloy. **Surface and Coatings Technology**, v 200, p. 6218-6224, 2005.
 14. Shenhar, A.; Gotman, I.; Radin, S.; Ducheyne, P.; Gutmanas, E. Y. Titanium nitride coatings on surgical titanium alloys produced by a powder immersion reaction assisted coating method: residual stresses and fretting behavior. **Surface and Coatings Technology**, v. 126, p. 210-218, 2000.
 15. Dearnley, P. A.; Dahm, K. L.; Çimenoglu, H. The corrosion-wear behaviour of thermally oxidised CP-Ti and Ti-6Al-4V. **Wear**, v. 256, p. 469-479, 2004.
 16. Mischler, S.; Pontahiaux, P. A round robin on combined electrochemical and friction tests on alumina/stainless steel contacts in sulphuric acid. **Wear**, v. 248, p. 211-225, 2001.
 17. Tritschler, B.; Forest, B.; Rieu, J. Fretting corrosion of materials for orthopaedic implants: a study of a metal/polymer contact in an artificial physiological medium. **Tribology International**, v. 32, p. 587-596, 1999.
 18. Wu, P.-Q.; Celis, J.-P. Electrochemical noise measurements on stainless steel during corrosion–wear in sliding contacts. **Wear**, v. 256, p. 480-490, 2004.
 19. Assi, F.; Böhni, H. Study of wear-corrosion synergy with a new microelectrochemical technique. **Wear**, v. 233-235, p. 505-514, 1999.
 20. Stemp, M.; Mischler, S.; Landolt, D. The effect of contact configuration on the tribocorrosion of stainless steel in reciprocating sliding under potentiostatic control. **Corrosion Science**, v. 45, p. 625-640, 2003.
 21. Jemmely, P.; Mischler, S.; Landolt, D. Electrochemical modeling of passivation phenomena in tribocorrosion. **Wear**, v. 237, p. 63-67, 2000.

-
22. Yan, Y.; Neville, A.; Dowson, D.; Williams, S. Tribocorrosion in implants – assessing high carbon and low carbon Co-Cr-Mo alloys by in-situ electrochemical measurements. **Tribology International**, v. 39, n. 12, p.1509-1517, 2006.
23. Lee, C. K. Wear-corrosion behavior of ultra-thin diamond-like carbon nitride films on aluminum alloy. **Diamond and Related Materials**, v. 17, p. 306-312, 2008.
24. Kim, D. -H., Kim, H. -E., Lee, K. -R., Whang, C. -N., Lee, I. -S.: Characterization of diamond-like carbon films deposited on commercially pure Ti and Ti-6Al-4V. **Materials Science and Engineering: C**, v 22, p. 9-14, 2002.
25. Park, S. J.; Lee, K. R.; Ahn, A. H.; Kim, J. G. Instability of diamond-like carbon (DLC) films during sliding in aqueous environment. **Diamond and Related Materials**, v. 17, p. 247-251, 2008.
26. Drees, D.; Celis, J.P.; Dekempeneer, E.; Meneve, J. The electrochemical and wear behaviour of amorphous diamond-like carbon coatings and multilayered coatings in aqueous environments. **Surface and Coatings Technology**, v. 86-87, p. 575-580, 1996.
27. Pariona, M.M.; Müller, I.L. An electrochemical Study of the Crevice Corrosion of Titanium. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 8, n. 2, p. 137-142, 1997.
28. Pourbaix, M.; Muyllder, J. V.; Schmets, J. **Pourbaix Diagrams**. Section 8.1, NACE CEBELCOR, p. 213-221, 1974.
29. Heide, N.; Schultze, J. W. Corrosion stability of TiN prepared by ion implantation and PVD. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 80-81, p. 467-471, 1993.
30. Venugopalan, R.; George, M. A.; Weimer, J. J.; Lucas, L. C. Surface topography, corrosion and microhardness of nitrogen-diffusion-hardened titanium alloy. **Biomaterials**, v. 20, p. 1709-1716, 1999.
31. Galvanetto, E.; Galliano, F.P.; Fossati, A.; Borgioli, F. Corrosion resistance properties of plasma nitrided Ti-6Al-4V alloy in hydrochloric acid solutions. **Corrosion Science**, v. 44, p. 1593-1606, 2002.
32. Lappalainen, R.; Anttila, A; Heinonen, H. Diamond Coated Total Hip Replacements. **Clinical Orthopaedics and Related Research**, v. 352, p. 118-127, 1998.

-
33. Tiainen, V. –M., Amorphous carbon as a bio-mechanical coating – mechanical properties and biological applications. **Diamond and Related Materials**, v. 10, p. 153-160, 2001.
34. Suh, N. P.; Sin, H.-C. Gênesis of friction. **Wear**, v. 69, p. 91-114, 1981.
35. Holmberg, K.; Matthews, A. **Coatings tribology - Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering**. Amsterdam: Elsevier Scientific, 1994, 442p.
36. Mischler, S. Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: A comparative evaluation. **Tribology International**, v. 41, p. 573-583, 2008.
37. Landolt, D; Mischler, S.; Stemp, M. Electrochemical methods in tribocorrosion: a critical appraisal. **Electrochimica acta**, v. 46, p.3913-3929, 2001..
38. Landolt, D.; Mischler, S.; Stemp, M; Barril, S. Third body effects and material fluxes in tribocorrosion systems involving a sliding contact. **Wear**, v. 256, p. 517-524, 2004
39. Watson, S. W.; Friedersdorf, F. J.; Madsen, B. W.; Cramer, S.D. Methods of measuring wear-corrosion synergism. **Wear**, v. 181-183, p. 476-484, 1995.
40. Buckley, D. H. **Surface Effects in Adhesion, Friction, Wear and Lubrication**, Amsterdam: Elsevier Scientific, 1981, 353p.
41. Budinski, K. G. Tribological properties of titanium alloys. **Wear**, v. 151, p. 203-217, 1991.
42. Rahman, M; Reid, I.; Duggan, P.; Dowling, D.P; Hughes, G.; Hashmi, M.S.J. Structural and tribological properties of the plasma nitrided Ti-alloy biomaterials: Influence of the treatment temperature. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 4865-4872, 2007.
43. Miyakawa, Y. Friction and wear performance of gold and gold alloy films. **Gold Bulletin**, v. 13, p. 21-30, 1980.
44. Sue, J. A.; Troue, H. H. Friction and wear properties of titanium nitride coating in sliding contact with AISI 01 steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 43-44, p. 709-720, 1990.
45. Lifang, X.; Guang, L. The frictional behavior of DLC films against bearing steel balls and Si₃N₄ balls in different humid air and vacuum environments. **Wear**, v. 264, p. 1077-1084, 2008.

-
46. Liu, Y.; Erdemir, A.; Meletis, E.I. A study of the wear mechanism of diamond-like carbon films. **Surface and Coatings Technology**, v. 82, p. 48-56, 1996.
47. Liu, Y.; Meletis, E.I. Evidence of graphitization of diamond-like carbon films during slidin wear. **Journal od Materials Science**, v. 32, p. 3491-3495, 1997.
48. Liu, Y.; Erdemir, A.; Meletis, E. I. A study of the wear mechanism of diamond-like carbon filmes. **Surface and Coatings Technolgy**, v. 82, p. 48-56, 1996.
49. Miyoshi, K.; Wu, R.L.C.; Garscadden, A.; Barnes, P.N.; Jackson, H.E. Friction and wear of plasma-deposited diamond films. **Journal of Applied Physics**, v. 74, n. 7, p. 4446-4454, 1993.
50. Ponthiaux, P.; Wenger, F.; Drees, D.; Celis, J.-P. **Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes**. **Wear**, v. 256, p. 459-468, 2004.
51. Jiang, X.; Li, S.; Duan, C ; Li, M.. **A study of the corrosive wear of Ti-6Al-4V in acidic medium**. **Wear**, v. 129, n. 2,p. 293-301, 1989.
52. Mischler, S.; Spiegel, A; Stemp, M; Landolt, D. **Influence of passivity on the tribocorrosion of carbon steel in aqueous solutions**.**Wear**, v. 251, p. 1295-1307, 2001.
53. Barril, S.; Mischler, S.; Landolt, D. Triboelectrochemical investigation of the friction and wear behaviour of TiN coatings in a neutral solution. **Tribology International**, V. 34, p. 599-608, 2001.
54. ASTM, **Standart Specification for Ti-6Al-4V alloy casting for surgical implants**, p. 1108-1188, 1998.
55. Zhecheva, A.; Sha, W.; Malinov, S.; Long, A. Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 2192-2207, 2005.
56. Galliano, F.; Galvanetto, E.; Mischler, S.; Landolt, D. Tribocorrosion behavior of plasma nitrided Ti-6Al-4V alloy in neutral NaCl solution. **Surface and Coatings Technology**, v. 145, p. 121-131, 2001.
57. Ferrari, A. C. Diamond-like carbon for magnetic storage disks. **Surface and Coatings Technology**, v. 180-181, p. 190-206, 2004.

-
58. Staryga, E.; Bak, G.W. Relation between physical structure and electrical properties of diamond-like carbon thin films. **Diamond and Related Materials**, v. 14, p. 23-34, 2005.
59. Voevodin, A. A.; Donley, M. S. Preparation of amorphous diamond-like carbon by pulsed laser deposition: a critical review. **Surface and Coatings Technology**, v. 82, p.199–213, 1996.
60. Martin, P; J.; Bendavid, A. Review of the filtered vacuum arc process and materials deposition. **Thin Solid Films**, v. 394, p. 1-15, 2001.
61. Hauert, R. An overview on the tribological behavior of diamond-like carbon in technical and medical applications. **Tribology International**, v. 37, 991-1003, 2004.
62. Hauert, R. A review of modified DLC coatings for biomedical applications. **Diamond and Related Materials**, v. 12, p. 583-589, 2003.
63. Ohama, T.; Nakamura, T.; Suzuki, M.; Tanaka, A.; Koga, Y. Tribological properties and characterization of DLC films deposited by pulsed bias CVD. **Diamond and Related Materials**, v. 13, p. 1500-1504, 2004.
64. Drees, D.; Celis, J.P.; Dekempeneer, E.; Meneve, J., **Surface and Coatings Technology**, v. 86-87, p. 575-580, 1996.
65. Ronkainen, H.; Varjus, S.; Holmberg, K. Friction and wear properties in dry, water- and oil-lubricated DLC against alumina and DLC against steel contacts. **Wear**, v. 222, p. 120-128, 1998.
66. Park, S.J.; Lee, K.R.; Ahn, S.H.; Kim, J.-G. Instability of diamond-like carbon (DLC) films during sliding in aqueous environment. **Diamond and Related Materials**, v. 17, p. 247-251, 2008.
67. Chen, C.-C.; Hong, F.C.-N. Interfacial studies for improving the adhesion of diamond-like carbon films on steel. **Applied Surface Science**, v. 243, p. 296-303, 2005.
68. Voevodin, A.A.; Capano, M.A.; Laube, S.J.P.; Donley, M.S.; Zabinski. Design of Ti/TiC/DLC functionally gradient coating base on studies of structural transitions in Ti-C thin films. **Thin Solid Films**, v. 298, p. 107-115, 1997.
69. Grill, A.; Meyerson, B.; Patel, V. Interface modifications for improving the adhesion of *a*-C:H films to metals. **Journal of Materials Research**, v. 3, p. 214-217, 1988.

-
70. Liu, C.L.; Chu, P.K.; Yang, D.Z. *In vitro* evaluation of diamond-like carbon coatings with a Si/SiC_x interlayer on surgical NiTi alloy. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 257, p. 132-135, 2007.
71. Klaffke, D.; Wäsche, R.; Czichos, H. Wear behaviour of i-carbon coatings. **Wear**, v. 153, p. 149-162, 1992.
72. Kim, H.-G. Effect of Si-incorporation on wear-corrosion properties of diamond-like carbon films. **Thin Solid Films**, v. 482, p. 299-304, 2005.
73. Aisenberg, S.; Chabot, R. Ion-Beam Deposition of Thin Films of Diamond-like Carbon. **Journal of Applied Physics**, v. 42, p. 2953-2958, 1971.
74. Hollman, P. et al. Tribological evaluation of thermally activated CVD diamond-like carbon (DLC) coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 96, p. 230-235, 1997.
75. Erdemir, A.; Eryilmaz, O.L.; Fenske, G. Synthesis of diamond-like carbon films with superlow friction and wear properties. **Journal of Vacuum Science Technology A**, v. 18, n. 4, p. 1987-1992, 2000.
76. Lee, Y.H.; Takashima, K.; Kwon, D. Micromechanical analysis on residual stress-induced nanoindentation depth shifts in DLC films. **Scripta Materialia**, v. 50, p. 1193-1198, 2004.
77. Chandra, L. et al. The effect of biological fluids on the adhesion of diamond-like carbon films to metallic substrates, **Diamond and Related Materials**, v. 4, p. 852-856, 1995.
78. Tabbal, M. et al. Graphitic nanoclustering in pulsed laser deposited diamond-like-carbon and carbon nitride thin films. **Thin Solid Films**, v. 453-454, p. 234-238, 2004.
79. Freeman, J.H.; Temple, W.; Gard, G. A The epitaxial synthesis of diamond by the deposition of low energy carbon ions, **Vacuum**, v. 34, p. 305-314, 1984.
80. Savvides, N. Fourfold to threefold transition in diamond-like amorphous carbon films: A study of optical and electrical properties **Journal of Applied Physics**, v. 58, p. 518-521, 1985.
81. Ouyang, J.H.; Sasaki, S. Friction and wear characteristics of a Ti-containing diamond-like carbon coating with an SRV tester at high contact load and elevated temperature. **Surface and Coatings Technology**, v. 195, p. 234-244, 2005.
82. Westergard, R.; Svahn, F.; Wiklund, U. Novel load-carrying layers to support low-friction PVD coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 176, p. 14-22, 2003.

-
83. Lamberton, R.W. et al. A study of ultra-thin film ion beam deposited (IBD) hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) using atomic force microscopy (AFM) and transmission electron microscopy (TEM). **Diamond and Related Materials**, v. 7, p. 1054-1058, 1998.
84. Namba, Y. Attempt to grow diamond phase carbon films from an organic solution. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v. 10, n. 5, p. 3368-3370, 1992.
85. Suzuki, I. et al. **Journal of Materials Science**, v. 30, p. 2067-2069, 1995.
86. Wang, H. et al. Deposition of diamond-like carbon films by electrolysis of methanol solution. **Applied Physics Letters**, v. 69, n. 8, p. 1074-1076, 1996.
87. Yan, X.; Xu, T.; Chen, G.; Yang, S.; Liu, H. Study of structure, tribological properties and growth mechanism of DLC and nitrogen-doped DLC films deposited by electrochemical technique. **Applied Surface Science**, v. 236, p. 328-335, 2004.
88. Zhu, H. et al. Deposition of diamond-like carbon films by electrolysis of methanol solution. **Applied Physical Letters**, v. 69, n. 8, p. 1074-1076, 1996.
89. Cai, K. et al. Evaluation of diamond-like carbon films deposited on conductive glass from organic liquids using pulsed current. **Surface and Coatings Technology**, v. 130, p. 266-273, 2000.
90. Zhu, H. et al. Liquid deposition of hydrogenated carbon films in N,N-dimethylformamide solution. **Materials Letters**, v. 41, p. 63-66, 1999.
91. Fu, Q. et al. Attempt to deposit carbon nitride films by electrodeposition from an organic liquid. **Physical Review B**, v. 59, n. 3, p. 1693-1695, 1999.
92. Cao, C.; Zhu, H.; Wang, H. Electrodeposition diamond-like carbon films from organic liquids. **Thin Solid Films**, v. 368, p. 203-207, 2000.
93. Fu, Q. et al. Electrodeposition of carbon films from various organic liquids. **Surface and Coatings Technology**, v. 124, p. 196-200, 2000.
94. Zhu, H. et al. Electrodeposition of diamond-like amorphous carbon films on aluminum from acetonitrile. **Applied Physics A**, v. 71, p. 227-228, 2000.
95. Guo, D. et al. Evaluation of diamond-like carbon films electrodeposited on a Al substrate from the liquid phase with pulse-modulated power. **Carbon**, v. 39, p. 1395-1398, 2001.
96. Jiu, J.-T. et al. Deposition of diamond-like carbon films by using liquid phase electrodeposition technique and its electron emission properties. **Journal of Material Science**, v. 36, p. 5801-5804, 2001.

-
97. Zhu, H.S. et al. Aroused problems in the deposition of diamond-like carbon films by using the liquid phase electrodeposition technique. **Journal of Materials Science**, v. 38, p. 141-145, 2003.
98. Pal, A. K. et al. Synthesis of diamond-like carbon film by novel electrodeposition route. **Thin Solid Films**, v. 422, p. 92-97, 2002.
99. Pal, A. K. et al. Low voltage electrodeposition of diamond-like carbon films. **Materials Letters**, v. 57, p. 3479-3485, 2003.
100. Gupta, S.; Chowdhury, M. P.; Pal, A. K. Field emission characteristics of diamond-like carbon films synthesized by electrodeposition technique. **Applied Surface Science**, v. 236, p. 426-434, 2004.
101. Gupta, S.; Chowdhury, M. P.; Pal, A. K. Synthesis of DLC films by electrodeposition technique using formic acid as electrolyte. **Diamond and Related Materials**, v. 13, p. 1680-1689, 2004.
102. Pillai, C.G.S.; Nuwad, J.; Sreejith, K. Low voltage electrodeposition of diamond like carbon (DLC). **Applied Surface Science**, v. 252, p. 296-302, 2005.
103. Roy, M.; Dua, A.K.; Satpati, A.K. Electro-deposition of adherent films of H₂-free quality diamond-like carbon materials on SS-304 substrates using nanocrystalline SnO₂ interlayer. **Diamond and Related Materials**, v. 14, p. 60-67, 2005.
104. Yan, X.B. et al. Characterization of hydrogenated diamond-like carbon films electrochemically deposited on a silicon substrate. **Journal of Physics D**, v. 37, p. 2416-2424, 2004.
105. Yan X.B. et al. Synthesis of diamond-like carbon/nanosilica composite films by an electrochemical method. **Electrochemistry Communications**, v. 6, p. 1159-1162, 2004.
106. Yan, X.B. et al. Field-emission properties of diamond-like-carbon and nitrogen-doped diamond-like carbon films prepared by electrochemical deposition. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 81, n. 1, p. 41-46, 2005.
107. Shen, F.L.; Wen, D.J.; Wang, H.W. Preparation of diamond-like carbon films on the surface of Ti alloy by electro-deposition. **Journal of Materials and Technology**, v. 20, n. 3, p. 367-368, 2004.

-
108. Shen, F.L.; Wen, D.J.; Wang, H.W. Influence of deposition condition on diamond-like carbon films by liquid deposition on the surface of Ti alloy. **Journal of Functional Materials**, v. 36, n. 8, p. 1278-1281, 2005.
109. Wang, H. et al. Amorphous carbon e carbon nitride films synthesized by electrolysis of nitrogen-containing liquid. **Diamond and Related Materials**, v. 9, p. 1307-1311, 2000.
110. Kulesza, S.; Szatkowski, J.; Luinska, E.; Kozaanecki. Diamond-like carbon layers grown by electrochemical method—structural study. **Energy Conversion and Management**, v. 49, p. 2487-2489, 2008.
111. He, W.L.; Yu, R.; Wang, H.; Yan, Hui. Electrodeposition mechanisms of hydrogen-free diamond-like carbon films from organic electrolyte. **Carbon**, v. 43, p. 2000-2006, 2005.
112. Sreejith, K.; Nuwad, J.; Pillai, C.G.S. Low voltage electrodeposition of diamond like carbon (DLC). **Applied Surface Science**, v. 252, p. 296-302, 2005.
113. Gupta, S.; Roy, R.K.; Deb, B.; Kundu, S.; Pal, A.K. Low voltage electrodeposition of diamond-like carbon films. **Materials Letters**, v. 57, p. 3479-3485, 2003.
114. Peksheva, N.P.; Vorontsov, E.S. Electrochemical polishing of titanium alloys in solutions consisting of sulfuric acid, hydrofluoric and glycerol. **Zhurnal Prikladnoi Khimii**, v. 48, n. 1, p. 224-225, 1975.
113. Matthes, B., Broszeit, E., Aromaa, J., Ronkainen, H., Hannula, S. -P., Leyland, A., Matthews, A.: Corrosion performance of some titanium-based hard coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 49, p. 489-495, 1991.
114. Nozawa, K., Aramaki, K.: One- and two-dimensional polymer films of modified alkanethiol monolayers for preventing iron from corrosion. **Corrosion Science**, v. 41, p. 57-73, 1999.
117. Abbas, G.A.; Roy, S. S.; Papakonstantinou, P.; McLaughlin, J. A. Structural investigation and gas barrier performance of diamond-like carbon based films on polymer substrates. **Carbon**, v. 43, p. 303-309, 2005.
118. Bars, J. -P.; David, D.; Etchessahar, E.; Debuigne, J. Titanium α - nitrogen solid solution formed by high temperature nitriding: diffusion of nitrogen, hardness, and crystallographic parameters. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.14, n. 8, p. 1537-1543, 1983.

-
119. Oliveira, M. A. S.; Vieira, A. K.; Massi, M. Electrochemical behavior of the Ti-6Al-4V alloy coated with a-C:H films. **Diamond and Related Material**, v. 12, p. 2136-2146, 2003.
120. Messina, G.; Paoletti, A.; Santangelo, S.; Tebano, A.; Tucciarone, A. Raman characterization and hardness properties of diamond-like carbon films grown by pulsed laser deposition technique. **Microsystem Technologies**, v. 6, p. 30-36, 1999.
121. Praver et al. Systematic variation of the Raman spectra of DLC films as a function of sp²:sp³ composition. **Diamond and Related Materials**, v. 5, p. 4333-438, 1996.
122. Scharf, T. W.; Deng, H.; Barnard, J.A. . Nanowear/nanomechanical testing and the role stress in sputtered CN_x overcoats. **Journal of Applied Physics**, v. 81, p. 5393 -5395, 1997.
123. Rudenja, S.; Pan, J.; Wallinder; I.O.; Leygraf, C.; Kulu, P.. **Journal of Electrochemical Society**, 146, 4082-4086, 1999.
124. Shulka; A. K.; Balasubramaniam, R.; Bhargava, S. Properties of passive film formed on CP titanium, Ti-6Al-4V and Ti-13.4Al-29Nb alloys in simulated human body conditions. **Intermetallics**, v. 13, p. 631-637, 2005.
125. Budzynski, P.; Youssef, A. A.; Sielanko, J. Surface modification of Ti-6Al-4V alloy by nitrogen ion implantation. **Wear**, v. 261, n. 11-12, p. 1271-1276, 2006.
126. Gupta, P.; Meletis, E. I. Tribological behavior of plasma-enhanced CVD a-C:H films. Part II: multilayers, **Tribology International**, v. 37, p. 1031-1038, 2004.
127. Kim, H.-G.; Ahn, S.-H.; Kim, J.-G.; Park, S.J.; Lee, K.-R. Corrosion performance of diamond-like carbon (DLC)-coated Ti alloy in the simulated body fluid environment. **Diamond and Related Materials**, v. 14, p. 35-41, 2005.
- 128 . Essner, A. ; Sutton, K.; Wang, A. Hip simulator wear comparison of metal-on-metal, ceramic-on-ceramic and crosslinked UHMWPE bearings, **Wear**, v. 259, p. 992-995, 2005.
129. Essner, A.; Schmidig, G.; Wang, A. The clinical relevance of hip joint simulator testing: In vitro and in vivo comparisons, **Wear**, v. 259, p. 882-886, 2005.
130. Huq, M.Z.; Celis, J.P. Reproducibility of friction and wear results in ball-on-disc unidirectional sliding tests of TiN-alumina pairings, **Wear**, v. 212, p. 151-159, 1997.

131. Dillon, R. O.; Woollam, J.A. Katkanant, V. Use of Raman scattering to investigate disorder and crystallite formation in as-deposited and annealed carbon films. **Physical Review B**, v. 29, p 3482-3489, 1984.

132. Zhang, T. H.; Huan, Y. Nanoidentation and nanoscratch behaviors of DLC coatings on different steel substrates. **Composites Science and Technology**, v. 65, p. 1409-1413, 2005.