

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**INFLUÊNCIA DA DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE TiN E ZrN
MULTICAMADAS NA RESISTÊNCIA AO DESGASTE
MICROABRASIVO DA LIGA Ti-40Zr OBTIDA POR METALURGIA DO
PÓ**

FELIPE DA CRUZ DIAS

ORIENTADOR: COSME ROBERTO MOREIRA DA SILVA

TESE DE DOUTORADO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS

Publicação: ENM.TD - 25/ 2014

Brasília, Dezembro de 2014

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**INFLUÊNCIA DA DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE TiN E ZrN
MULTICAMADAS NA RESISTÊNCIA AO DESGASTE
MICROABRASIVO DA LIGA Ti-40Zr OBTIDA POR
METALURGIA DO PÓ**

FELIPE DA CRUZ DIAS

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS MECÂNICAS.

APROVADA POR

Prof. Cosme Roberto Moreira da Silva, PhD (ENM-UnB)
(Orientador)

Prof. Edson Paulo da Silva, Dr (ENM-UnB)
(Examinador Interno)

Prof. Flaminio Levy Neto, PhD (ENM-UnB)
(Examinador Interno)

Prof^a. Palloma Vieira Muterlle, PhD (ENM-UnB)
(Examinadora Interna)

Prof. Vinicius André Rodrigues Henriques, Dr (ITA)
(Examinador Externo)

Brasília/DF, Dezembro de 2014

FICHA CATALOGRÁFICA

D541i	Dias, Felipe da Cruz. Influência da deposição de filmes finos de TiN e ZrN multicamadas na resistência ao desgaste microabrasivo da liga Ti-40Zr obtida por metalurgia do pó / Felipe da Cruz Dias. -- 2014. xxi, 128 f. : il. ; 30 cm. Tese (doutorado) - Universidade de Brasília, Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Mecânica, 2014. Inclui bibliografia. Orientação: Cosme Roberto Moreira da Silva. 1. Ligas (Metalurgia). 2. Titânio. 3. Zircônio. 4. Metalurgia do pó. 5. Microscopia. 6. Filmes finos. I. Silva, Cosme Roberto Moreira da. II. Título. CDU 669
-------	--

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

DIAS, F.C. (2014), Influência da deposição de filmes finos de TiN e ZrN multicamadas na resistência ao desgaste microabrasivo da liga Ti-40Zr obtida por metalurgia do pó. Tese de Doutorado em Ciências Mecânicas. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 149f.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Felipe da Cruz Dias.

TÍTULO: Influência da deposição de filmes finos de TiN e ZrN multicamadas na resistência ao desgaste microabrasivo da liga Ti-40Zr obtida por metalurgia do pó.

GRAU: Doutor

ANO: 2014

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta tese de doutorado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta tese de doutorado pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.

Felipe da Cruz Dias

SHCES 505, Bloco D, Apto 103.

CEP 70.650-554, Brasília – DF - Brasil

AGRADECIMENTOS

À Deus.

Aos meus pais pelo incentivo e por acreditar na importância dos estudos.

Ao meu irmão Gabriel pelos conselhos pouco ortodoxos mas sempre com as melhores intenções.

À minha esposa Danielle e ao meu filho Danilo pelo apoio e compreensão durante esta jornada.

Ao Prof. Dr. Cosme Roberto Moreira da Silva pela orientação, auxílio e paciência.

Ao Prof. Dr. Vinicius Rodrigues Henriques pela colaboração e produção das amostras utilizadas neste trabalho.

À Profª Dra. Palloma V. Muterlle pela colaboração.

Ao Instituto de Biologia da UnB e ao Instituto de Geociências pela utilização do Microscópio Eletrônico de Varredura.

Ao Laboratório de Nanotecnologia da EMBRAPA, em especial ao pesquisador Dr. Luciano Paulino da Silva, pela utilização do Microscópio de Força Atômica.

A todos os amigos que auxiliaram na elaboração deste trabalho e me ajudaram a concluí-lo.

Um agradecimento especial ao Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira, da UNESP de Presidente Prudente pelo apoio e ajuda, primordiais no início de minha jornada acadêmica.

RESUMO

Titânio e suas ligas são conhecidos por apresentarem excelentes propriedades mecânicas e inúmeras possibilidades de utilização de acordo com sua composição. Entretanto a baixa resistência ao desgaste restringe o uso de ligas de titânio em atividades que envolvam abrasão. O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da deposição de filmes finos de TiN e ZrN multicamadas na resistência ao desgaste microabrasivo da liga Ti-40Zr obtida por metalurgia do pó. Os filmes foram obtidos por deposição física de vapores por feixe de elétrons, com três diferentes configurações: Ti/TiN, Ti/TiN/ZrN e Ti/TiN/ZrN/TiN. Ensaios de desgaste microabrasivo por esfera livre foram realizados com duas diferentes suspensões abrasivas: uma à base de carvão de silício, com concentração volumétrica de 0,20 e outra à base de sílica, com concentração volumétrica de 0,23. Foram estudados também 5 diferentes modelos de equações de desgaste com intuito de verificar o que melhor se ajusta com os resultados obtidos experimentalmente, a partir dos coeficientes de determinação e correlação. Foram realizadas caracterizações por meio de ensaio de riscamento, difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, microscopia confocal a laser e microscopia de força atômica. Dentre os abrasivos utilizados, o carvão de silício apresentou maior coeficiente de desgaste para todas as amostras em função de sua maior dureza e tamanho de partículas. Os coeficientes de desgaste revelaram que todas as amostras revestidas tiveram desempenho superior quando comparadas à amostra sem revestimento, independente do abrasivo utilizado: redução de 69% e 66% para amostras revestidas com TiN, 64% e 64% para amostras revestidas com TiN/ZrN e 59% e 19% para amostras revestidas com TiN/ZrN/TiN, para os abrasivos SiC e SiO₂, respectivamente. Dentre os modelos usados para determinação dos coeficientes, os de Archard e Allspopp apresentaram maiores valores nos coeficientes de determinação e correlação, demonstrando melhor ajuste aos dados obtidos experimentalmente. A microscopia de força atômica não revelou correlação entre a rugosidade do filme e sua resistência ao desgaste, evidenciando todavia, uma dependência entre a rugosidade e o tipo de filme. O teste de riscamento analisado pela microscopia confocal a laser demonstrou que a deposição das multicamadas gerou baixa adesão entre as mesmas, tornando-as mais suscetíveis à delaminação com o incremento no número de camadas e, como consequência, redução da resistência ao desgaste. A dissimilaridade composicional

entre os filmes TiN e ZrN pode ter gerado tensões residuais durante a deposição, causando delaminação entre os mesmos.

Palavras-chave: Liga Titânio-Zircônio, Filmes Finos Multicamadas, Nitreto de Titânio, Nitreto de Zircônio, Desgaste Microabrasivo.

ABSTRACT

Titanium and their alloys are known to have excellent mechanical properties and numerous possibilities of use, according to their composition. However, the lower wear resistance restricts the use of titanium alloys in activities involving abrasion. The aim of this work was evaluate the influence of thin films deposition of TiN and ZrN multilayers in micro-abrasive wear resistance of Ti-40Zr alloy, obtained by powder metallurgy. The thin films were obtained by physical vapor deposition, by electron beam, with three different settings: Ti/TiN, Ti/TiN/ZrN e Ti/TiN/ZrN/TiN. Free ball micro-abrasive wear tests were performed with two different abrasive slurries: a silicon carbide-based, with volumetric concentration of 0,20 and the other silica-based, with volumetric concentration of 0,23. Moreover, 05 different models of wear equations in order to verify which best fits with the results obtained experimentally, from the determination and correlation coefficients. Characterizations were performed by scratching test, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, confocal laser microscopy and atomic force microscopy. Among abrasive used, silicon carbide showed higher wear coefficient for all samples due their greater hardness and size of particles. The wear coefficients revealed that all coated samples exhibited superior performance when compared to the uncoated sample, regardless of the abrasive used: reduction of 69% and 66% for samples coated with TiN, 64% and 64% for samples coated with TiN/ZrN and 59% and 19% for samples coated with TiN/ZrN/TiN, to SiO₂ and SiC abrasives, respectively. Among the models used to determine the coefficients, Archard and Allspopp presented higher values in the determination and correlation coefficients, and shows a better fit to the data obtained experimentally. Atomic force microscopy revealed no correlation between the roughness of the film and its wear resistance, showing however, a dependency between the roughness and the type of film. The scratching test analyzed by confocal laser microscopy showed that the multilayer deposition produced low adherence between the layers, making them more susceptible to delamination by increasing the number of layers and, consequently, reduced wear resistance. The compositional dissimilarity between the TiN and ZrN films may have generated residual stresses during the deposition, causing delamination between them.

Keywords: Titanium-Zirconium Alloy, Multilayer Thin Films, Titanium Nitride, Zirconium Nitride, Micro-abrasive Wear.

Sumário

RESUMO	v
ABSTRACT	vii
LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE TABELAS	xviii
LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS	xx
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS	1
1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO.....	3
1.2.1 Objetivo geral	3
1.2.2 Objetivos específicos.....	3
1.3 APRESENTAÇÃO DO TRABALHO	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 TITÂNIO	5
2.2 OCORRÊNCIA	5
2.3 PROPRIEDADES.....	6
2.4 APLICAÇÕES DO TITÂNIO E SUAS LIGAS	7
2.5 LIGAS DE TITÂNIO E EFEITO DOS ELEMENTOS DE LIGA	8
2.6 ELEMENTOS INTERSTICIAIS	10
2.7 CLASSIFICAÇÃO DAS LIGAS DE TITÂNIO.....	11
2.7.1 Ligas α	11
2.7.2 Ligas $\alpha+\beta$	12
2.7.3 Ligas β	13
2.8 TITÂNIO COMO BIOMATERIAL.....	14
2.9 LIGAS BINÁRIAS DE Ti-Zr.....	17
2.10 OBTENÇÃO DE LIGAS DE TITÂNIO POR METALURGIA DO PÓ	20
2.10.1 Obtenção dos pós de titânio.....	21

2.10.2	Obtenção das ligas de titânio	24
2.10.3	Compactação dos pós	25
2.10.4	Sinterização	25
2.10.5	Metalurgia do pó para o titânio	27
2.11	ESTUDO DO DESGASTE.....	28
2.11.1	Tipos de desgaste.....	29
2.11.2	Desgaste abrasivo	30
2.11.3	Classificação do desgaste abrasivo.....	31
2.11.4	Equação de Archard para o desgaste abrasivo.....	34
2.11.5	Ensaio de desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa.....	36
2.11.6	Determinação do coeficiente de desgaste de materiais revestidos	37
2.11.7	Fontes de variabilidade no ensaio de desgaste micro-abrasivo	41
2.11.8	Desgaste em biomateriais	42
2.12	TECNOLOGIA DE PROTEÇÃO SUPERFICIAL	43
2.12.1	Aspersão térmica	44
2.12.2	Deposição química de vapores	45
2.12.3	Deposição física de vapores	45
2.12.2	Filmes finos de nitreto de titânio (TiN) e nitreto de zircônio (ZrN).....	48
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
3.1	MATÉRIAS PRIMAS	52
3.2	PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS DA LIGA Ti-40Zr	53
3.2.1	Pesagem e mistura dos pós	53
3.2.2	Prensagem uniaxial a frio	53
3.2.3	Prensagem isostática a frio	54
3.2.4	Sinterização	54
3.2.5	Preparação metalográfica	55
3.3	OBTENÇÃO DOS REVESTIMENTOS DE NITRETO DE TITÂNIO.....	55

3.3.1	Parâmetros de processamento para obtenção dos revestimentos.....	56
3.4	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS REVESTIMENTOS ..	57
3.4.1	Análise microestrutural da seção transversal e superfícies dos revestimentos	57
3.4.2	Análise superficial por microscopia de força atômica	57
3.4.5	Análise por difratometria de raios-X.....	58
3.4.6	Ensaio qualitativo de resistência ao risco	58
3.4.7	Microscopia confocal	59
3.5	ENSAIOS DE DESGASTE.....	59
3.5.1	Métodos de obtenção dos coeficientes de desgaste	62
4.	RESULTADOS	65
4.1	ANÁLISE MICROESTRUTURAL DA LIGA Ti-40Zr	65
4.2	ANÁLISE MICROESTRUTURAL DAS AMOSTRAS REVESTIDAS	67
4.2.1	Análise da coloração dos revestimentos	67
4.2.2	Análise da seção transversal dos revestimentos	68
4.2.3	Análise de EDS dos revestimentos.....	71
4.2.4	Análise da morfologia superficial dos revestimentos por Microscopia Eletrônica de Varredura e por Microscopia de Força Atômica.....	74
4.2.5	Análise da dureza ao risco das amostras revestidas	81
4.3	RESULTADOS DE DESGASTE.....	84
4.3.1	Estudo do desgaste dos filmes finos a partir de diferentes métodos de ajuste	93
4.3.2	Comparação entre os métodos de ajuste de dados e os valores de desgaste do sistema Substrato + Filme	102
5	CONCLUSÕES	108
6	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	111
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Diagrama esquemático da influência dos elementos de liga no diagrama de fase de ligas de titânio. Fonte: Adaptado de Lutjering & Williams (2007)	9
Figura 2.2 – Efeito do teor de elementos intersticiais na resistência mecânica e ductilidade do titânio (DONACHIE, 2000).	10
Figura 2.3 - Pseudo-diagrama de fase binário com adição de estabilizadores β . Adaptado de Donachie (2000).	13
Figura 2.4 - Diagrama de fases da liga binária Ti-Zr (MURRAY, 1987).	18
Figura 2.5–Microscopia eletrônica de varredura de pó de titânio hidrogenado, com aumento de 100 vezes. Adaptado de Hong <i>et al.</i> (2008).	22
Figura 2.6 – Comportamento de expansão/contração de amostras da liga Ti-13Nb-13Zr compactadas isostaticamente a frio e aquecidas até 1500°C. Adaptado de Henriques <i>et al.</i> (2010).	22
Figura 2.7 – Representação esquemática dos processos de atomização por centrifugação. Adaptado de Moll (2000).	23
Figura 2.8 – Pó de titânio obtido pelo processo de atomização. Adaptado de German (2013).	24
Figura 2.9 – Representação esquemática de densificação de amostra por sinterização por fase sólida: (a) amostra compactada, (b) estágio inicial, (c) estágio intermediário e (d) estágio final. Adaptado de Chiang <i>et al.</i> (1997).	26
Figura 2.10 – Representação esquemática da formação de pescoço durante a sinterização: (a) partículas em contato para a formação do pescoço e (b) detalhe dos mecanismos de transporte de massa na região do empescoçamento. Adaptado de Chiaverini (1992). ..	27
Figura 2.11 - Representação esquemática do desgaste erosivo. Adaptado de STACHOWIAK & BATCHELOR (2005).	29
Figura 2.12 - Representação esquemática do desgaste adesivo. Adaptado de STACHOWIAK & BATCHELOR (2005).	30
Figura 2.13 - Representação esquemática do desgaste por <i>fretting</i> . Adaptado de STACHOWIAK & BATCHELOR (2005).	30
Figura 2.14 - Representação esquemática da classificação dos processos de desgaste. Adaptado de GAHR (1987).	31

Figura 2.15 – Representação esquemática do desgaste abrasivo por riscamento. Adaptado de Hutchings (1996).	32
Figura 2.16 - Superfície de corpo-de-prova da liga Ti-25Nb-3Mo-3Zr-2Sn que sofreu desgaste abrasivo por riscamento por uma esfera de ZrO ₂ em suspensão abrasiva de SiC (WANG <i>et al.</i> , 2014).	32
Figura 2.17 – Representação esquemática do desgaste abrasivo por rolamento (COZZA, 2013).	33
Figura 2.18 - Superfície de corpo-de-prova da liga Ti-25Nb-3Mo-3Zr-2Sn que sofreu desgaste abrasivo por riscamento por uma esfera de Al ₂ O ₃ em suspensão abrasiva de SiC (WANG <i>et al.</i> , 2014).	33
Figura 2.19 – Calota de desgaste de aço ferramenta, ensaiada com SiC no qual ocorreu modo de desgaste misto (COZZA <i>et al.</i> , 2007).	34
Figura 2.20 - Partícula abrasiva de formato cônico deslizando sobre uma superfície plana (COZZA, 2006).	34
Figura 2.21 - Representação esquemática do modelo de desgaste microabrasivo (GEE <i>et al.</i> , 2003).	37
Figura 2.22 - Representação esquemática da geometria da calota no teste de desgaste microabrasivo com esfera de raio <i>R</i> : (a) material sem revestimento e (b) material revestido (KUSANO <i>et al.</i> , 2004).	38
Figura 2.23 – Representação das possíveis interações entre partículas abrasivas (representadas pelo número 03) entre duas superfícies metálicas (números 1 e 2), gerando particulados (números 4 e 5). Adaptado de Wood & Thakare (2013).	43
Figura 2.24 – Representação do processo DC <i>Sputtering</i> . (LUBOMIRSKY, 2011).	46
Figura 2.25 – Representação esquemática do processo de <i>Magnetron Sputtering</i> : (a) visão geral do sistema e (b) visualização da trajetória dos elétrons. Adaptado de Monteiro (2001).	47
Figura 2.26 - Representação esquemática do equipamento de EB-PVD. Adaptado de Galvani (2011).	48
Figura 2.27 – Diagrama de fase do Titânio-Nitrogênio.....	50
Figura 3.1 - Matrizes de aço com camisa flutuante utilizada na prensagem uniaxial a frio.	53
Figura 3.2 - Forno para hidrogenação e sinterização: (a) vista geral, (b) forno e pirômetro óptico e (c) sistema de vácuo (bomba difusora).	54
Figura 3.3 – Forno de feixe de elétrons JEBM – 30D Jeol utilizado no projeto.	56

Figura 3.4 – Mapa das regiões analisadas por Microscopia de Força Atômica.	58
Figura 3.5 - Configuração do equipamento de desgaste microabrasivo por esfera livre utilizada neste trabalho.	60
Figura 3.6 – Microscopia eletrônica de varredura das partículas de carbeto de silício (SiC) com aumento de 3.300x.....	61
Figura 3.7 - Microscopia eletrônica de varredura das partículas de sílica (SiO ₂) com aumento de 15.000x.....	62
Figura 4.1 – Microscopia eletrônica de varredura da superfície da liga Ti-40Zr, no modo elétrons retroespalhados com aumento de 500x, apresentando lamela de α e fase interlamelar β	65
Figura 4.2 – Espectro de EDS da amostra Ti-40Zr.	66
Figura 4.3 – Difratoograma de raios-X da liga Ti-40Zr utilizada como substrato.	67
Figura 4.4 – Fotografias das amostras revestidas: (a) TiN com coloração dourada, (b) TiN/ZrN, com coloração azulada e (c) TiN/ZrN/TiN com coloração dourada.	68
Figura 4.5 - Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da amostra TiN com aumento de 3.835 vezes, com substrato lamelar e filme contínuo.	69
Figura 4.6 - Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da amostra TiN/ZrN com aumento de 3.835 vezes, com lamelas α e β e filme TiN/ZrN sem descontinuidades.	69
Figura 4.7 – Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da amostra TiN/ZrN/TiN com aumento de 3.835 vezes, com espessura superior aos outros recobrimentos.	70
Figura 4.8 – Superfície da amostra TiN utilizada para obtenção do espectro de EDS: (a) Micrografia da amostra revestida TiN, com aumento de 2000x e (b) espectro obtido por EDS.....	71
Figura 4.9 – Superfície da amostra TiN/ZrN utilizada para obtenção do espectro de EDS: (a) Micrografia da amostra revestida TiN/ZrN, com aumento de 2000x e (b) espectro obtido por EDS.	72
Figura 4.10 - Superfície da amostra TiN/ZrN/TiN utilizada para obtenção do espectro de EDS: (a) Micrografia da amostra revestida TiN/ZrN/TiN, com aumento de 1400x e (b) espectro obtido por EDS.....	73
Figura 4.11 - Microscopia eletrônica de varredura das superfícies da amostra TiN, com aumento de 10.000 vezes.....	75

Figura 4.12- Microscopia eletrônica de varredura das superfícies da amostra TiN, com aumento de 30.000 vezes.....	75
Figura 4.13 - Microscopia eletrônica de varredura das superfícies da amostra TiN/ZrN, com aumento de 10.000 vezes.....	76
Figura 4.14 - Microscopia eletrônica de varredura das superfícies da amostra TiN/ZrN, com aumento de 30.000 vezes.....	76
Figura 4.15 - Microscopia eletrônica de varredura das superfícies da amostra TiN/ZrN/TiN, com aumento de 10.000 vezes.	77
Figura 4.16 - Microscopia eletrônica de varredura das superfícies da amostra TiN/ZrN/TiN, com aumento de 30.000 vezes.	77
Figura 4.17 – Imagens topográficas obtidas por microscopia de força atômica (40 μm x 40 μm) da superfície do substrato (liga Ti-40Zr).	78
Figura 4.18 - Imagens topográficas obtidas por microscopia de força atômica (50 μm x 50 μm) da superfície da amostra revestida TiN.....	78
Figura 4.19 - Imagens topográficas obtidas por microscopia de força atômica (50 μm x 50 μm) da superfície da amostra revestida TiN/ZrN.....	79
Figura 4.20 - Imagens topográficas obtidas por microscopia de força atômica (50 μm x 50 μm) da superfície da amostra revestida TiN/ZrN/TiN.	79
Figura 4.21 – Rugosidade média das amostras calculadas a partir da análise de microscopia de força atômica.	80
Figura 4.22 – Microscopia confocal de teste de riscamento da amostra TiN: (a) imagem da superfície, com aumento de 100x e (b) mapa de cores da marca de riscamento.	81
Figura 4.23 - Microscopia confocal de teste de riscamento da amostra TiN/ZrN: (a) imagem da superfície, com aumento de 100x e (b) mapa de cores da marca de riscamento.	82
Figura 4.24 - Microscopia confocal de teste de riscamento da amostra TiN/ZrN/TiN: (a) imagem da superfície, com aumento de 100x e (b) mapa de cores da marca de riscamento.	82
Figura 4.25 – Valores de dureza ao risco (H_s) do substrato e das amostras revestidas..	83
Figura 4.26 – MEV da calota de desgaste, com distância de deslizamento de 28m e aumento de 37 vezes, da amostra revestida com TiN, em modo de elétrons retroespalhados, ensaiados com SiC como abrasivo.	85

Figura 4.27 - MEV da calota de desgaste, com distância de deslizamento de 28m e aumento de 37 vezes, da amostra revestida com TiN/ZrN em modo de elétrons retroespalhados, ensaiados com SiC como abrasivo.	85
Figura 4.28 - MEV da calota de desgaste, com distância de deslizamento de 28m e aumento de 37 vezes, da amostra revestida com TiN/ZrN/TiN em modo de elétrons retroespalhados, ensaiados com SiC como abrasivo.	86
Figura 4.29 - MEV da calota de desgaste, com distância de deslizamento de 28m e aumento de 53 vezes, da amostra revestida com TiN em modo de elétrons retroespalhados, ensaiados com SiO ₂ como abrasivo.....	86
Figura 4.30 - MEV da calota de desgaste, com distância de deslizamento de 126m e aumento de 53 vezes, da amostra revestida com TiN/ZrN em modo de elétrons retroespalhados, ensaiados com SiO ₂ como abrasivo.....	87
Figura 4.31 - MEV da calota de desgaste, com distância de deslizamento de 126m e aumento de 53 vezes, da amostra revestida com TiN/ZrN/TiN em modo de elétrons retroespalhados, ensaiados com SiO ₂ como abrasivo.....	87
Figura 4.32 – Volume total (V_{total})de desgaste em função da distância de deslizamento (L) pela força normal (F) na amostra TiN.	88
Figura 4.33 - Volume total (V_{total})de desgaste em função da distância de deslizamento (L) pela força normal (F) na amostra TiN/ZrN.	89
Figura 4.34 - Volume total (V_{total})de desgaste em função da distância de deslizamento (L) pela força normal (F) na amostra TiN/ZrN/TiN.....	89
Figura 4.35 - Volume total (V_{total})de desgaste em função da distância de deslizamento (L) pela força normal (F) na amostra Substrato.	90
Figura 4.36 - Representação gráfica dos valores médios do coeficiente de desgaste para cada amostra e substrato, ensaiados com SiC.....	91
Figura 4.37 - Representação gráfica dos valores médios do coeficiente de desgaste para cada amostra e substrato, ensaiados com SiO ₂	92
Figura 4.38 – Representação gráfica dos valores médios de coeficientes de desgaste calculados pelo método de Rutherford I para amostras ensaiadas com SiC.	93
Figura 4.39 - Representação gráfica dos valores médios de coeficientes de desgaste calculados pelo método de Rutherford I para amostras ensaiadas com SiO ₂	94
Figura 4.40 - Representação gráfica dos valores médios de coeficientes de desgaste calculados pelo método de Rutherford II para amostras ensaiadas com SiC.	95

Figura 4.41 - Representação gráfica dos valores médios de coeficientes de desgaste calculados pelo método de Rutherford II para amostras ensaiadas com SiO ₂	95
Figura 4.42 - Representação gráfica dos valores médios de coeficientes de desgaste calculados pelo método de Allsopp para amostras ensaiadas com SiC.....	97
Figura 4.43 - Representação gráfica dos valores médios de coeficientes de desgaste calculados pelo método de Allsopp para amostras ensaiadas com SiO ₂	98
Figura 4.44 - Representação gráfica dos valores médios de coeficientes de desgaste calculados pelo método de Hedenqvist para amostras ensaiadas com SiC.	100
Figura 4.45 - Representação gráfica dos valores médios de coeficientes de desgaste calculados pelo método de Hedenqvist para amostras ensaiadas com SiO ₂	100
Figura 4.46 - Representação gráfica dos valores calculados a partir dos diferentes métodos utilizados, para ensaios com SiC, para os coeficientes de desgaste dos revestimentos.	102
Figura 4.47 - Representação gráfica dos valores calculados a partir dos diferentes métodos utilizados, para ensaios com SiO ₂ , para os coeficientes de desgaste do revestimento.	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Propriedades físicas do titânio. Adaptado de Lutjering e Williams (2000).	7
Tabela 2.2 - Aplicações do titânio e suas ligas na indústria (BOYER, 2010; DESTEFANI, 1990).....	8
Tabela 2.3 – Algumas propriedades dos revestimentos TiN e ZrN (PIERSON, 1996).	49
Tabela 3.1 – Nomenclatura das amostras e parâmetros do processo de revestimento para cada combinação de filmes finos.....	57
Tabela 3.2 - Distâncias de deslizamento e respectivos tempos de cada ensaio.....	61
Tabela 3.3 – Diferentes métodos utilizados para o cálculo do coeficiente de desgaste dos materiais.	63
Tabela 4.1 – Tabela composicional da análise de EDS na superfície do substrato.....	66
Tabela 4.2 – Média das espessuras dos revestimentos	70
Tabela 4.3 – Tabela composicional da análise de EDS na superfície do substrato.....	71
Tabela 4.4 – Tabela composicional da análise de EDS na superfície do substrato.....	72
Tabela 4.5 – Tabela composicional da análise de EDS na superfície do substrato.....	73
Tabela 4.6 – Valores de rugosidade média e desvio-padrão para cada amostra.	80
Tabela 4.7 – Valores de Dureza ao risco obtidos nos ensaios para as amostras de substrato e amostras revestidas.	83
Tabela 4.8 – Valores dos coeficientes de desgaste para o sistema Substrato+Filme para cada tratamento protetivo e para o substrato, ensaiados com SiC.....	90
Tabela 4.9 – Valores dos coeficientes de desgaste para o sistema Substrato+Filme para cada tratamento protetivo e para o substrato, ensaiados com SiO ₂	91
Tabela 4.10 – Valores dos coeficientes de desgaste do filme e do substrato, para cada amostra, pelo método de Rutherford I, utilizando SiC e SiO ₂ como abrasivos.....	94
Tabela 4.11 - Valores dos coeficientes de desgaste do filme e do substrato, para cada amostra, pelo método de Rutherford II, utilizando SiC e SiO ₂ como abrasivos.	96
Tabela 4.12 - Valores dos coeficientes de desgaste do filme e do substrato, para cada amostra, pelo método de Allsopp, utilizando SiC e SiO ₂ como abrasivos.....	98
Tabela 4.13 - Valores dos coeficientes de desgaste do filme e do substrato, para cada amostra, pelo método de Hedenqvist, utilizando SiC e SiO ₂ como abrasivos.	101
Tabela 4.14 – Coeficiente de determinação de cada método para SiC como abrasivo.	106
Tabela 4.15 - Coeficiente de determinação de cada método para SiO ₂ como abrasivo	106

Tabela 4.16 - Coeficiente de correlação de cada método para SiC como abrasivo..... 106

Tabela 4.17 - Coeficiente de correlação de cada método para SiO₂ como abrasivo. ... 107

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

Símbolos Latinos

F – Força normal

H – Dureza superficial da amostra

h – Espessura do revestimento depositado sobre um substrato

k_{filme} – Coeficiente de desgaste do filme

k_{subs} – Coeficiente de desgaste do substrato

K – Severidade do desgaste

k – Coeficiente de desgaste

L – Distância de deslizamento

P – Pressão exercida sobre a amostra

Q – Taxa de desgaste

R – Raio da esfera de desgaste

R_a - Rugosidade superficial média

R^2 - Coeficiente de determinação

V – Volume de desgaste

V_{filme} – Volume desgastado do filme

V_{subs} – Volume desgastado do substrato

V_T – Volume total desgastado

Símbolos Gregos

α – Fase microestrutural do titânio

β – Fase microestrutural do titânio

ω - Fase microestrutural do titânio

α^m – estrutura martensítica do titânio

α' – estrutura martensítica com estrutura cristalina hexagonal simples

α'' – estrutura martensítica com estrutura cristalina ortorrômbica

Siglas e abreviaturas

ASTM – American Society for Testing Materials

BE - *Blended elemental* – técnica de obtenção de ligas de titânio a partir da mistura de pós elementares

ccc - Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado

cp – comercialmente puro, denominação de pureza do titânio

CVD – *Chemical Vapor Deposition* – deposição química de vapores

EB-PVD – *Electron Beam Physical Vapor Deposition* – Deposição Física de Vapores por Feixe de Elétrons

GO – Estado de Goiás

HA – Hidroxiapatita

hc – Estrutura cristalina hexagonal compacta

HDH – Hidrogenação – desidrogenação

M/P - Metalurgia do pó

PA – *Pre-alloyed*, pó de titânio pré-ligado

PB – Estado da Paraíba

PREP – *Plasma Rotating Electrode Process*- processo de atomização por arco de plasma

PVD – *Physical Vapor Deposition* – Deposição Física de Vapores

REP - *Rotating Electrode Process*– processo de atomização por eletrodo rotativo

RJ – Estado do Rio de Janeiro

SDI – *Small Diameter Implants* – Implantes de Baixo Diâmetro

SiC – Carbetto de silício

SiO₂ – Dióxido de silício, sílica

TiO₂ – Dióxido de titânio

Ti64 – Liga Ti-6Al-4V

TiCl₄ – Tetracloreto de titânio

TiN – Nitreto de titânio

ZrN – Nitreto de zircônio

1. INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

O titânio e suas ligas constituem uma vasta gama de materiais com inúmeras aplicações industriais, indo desde a indústria aeronáutica, aplicações industriais em ambientes severos até sua utilização como biomaterial (COLLINGS, 1984; DONACHIE, 2000). As ligas de titânio, bem como o titânio puro, apresentam grande destaque em diversas aplicações industriais devido a suas propriedades: boa relação entre densidade e propriedades mecânicas, baixo coeficiente de expansão térmica e alta resistência à corrosão (BOYER, 1994, 1996, 2010; DONACHIE, 2000; GEETHA *et al.*, 2009; HARTMAN *et al.*, 1998).

Por ser um metal de transição, o titânio possui alta reatividade, principalmente com oxigênio (COLLINGS, 1984). Desta forma, a manufatura do titânio e suas ligas impõem, para evitar reações e contaminações indesejáveis, processamento em vácuo ou em atmosfera inerte, aumentando consideravelmente os custos de produção. Uma alternativa aos elevados custos de produção é a metalurgia do pó (M/P) que, a partir da pressão, calor e um processo de sinterização, produz peças de geometrias complexas e próximas às dimensões finais, reduzindo também os custos de acabamento e usinagem das peças (SANTOS *et al.*, 2005).

As propriedades das ligas de titânio podem ser ajustadas diretamente pela composição da liga e pelos tratamentos termomecânicos empregados. A liga de titânio mais utilizada comercialmente é a liga Ti-6Al-4V denominada também liga Ti64, originalmente desenvolvida para fins aeroespaciais. Entretanto, suas notáveis propriedades como ótima relação resistência mecânica/densidade, boa resistência mecânica e elevada resistência à corrosão, tornam esta liga ponto de partida para o desenvolvimento de novas ligas de titânio (BRUN; ANOSHKIN; SHAKHANOVA, 1998). O desenvolvimento e estudo de ligas com substituição de componentes da liga Ti64, em especial o vanádio, com destaque para as ligas Ti-6Al-7Nb e Ti-5Al-2,5Fe, tem apresentado bons resultados quando comparado à liga Ti64, como propriedades mecânicas similares e aumento na resistência ao desgaste (IIJIMA *et al.*, 2003; SEMLITSCH *et al.*, 1992). O desenvolvimento da liga

binária Ti-Zr também se dá pela busca de ligas com boas propriedades mecânicas, uma vez que o sistema titânio-zircônio apresenta boa solubilidade sólida, elevada resistência à corrosão e propriedades mecânicas comparáveis à liga Ti-6Al-4V (KOBAYASHI *et al.*, 1995). As ligas de Ti-Zr têm sido amplamente utilizadas como biomateriais, principalmente de uso ortodôntico em implantes de baixo diâmetro (SDI), por suas elevadas propriedades mecânicas, boa resistência à corrosão, boa biocompatibilidade e osseointegração (GEETHA *et al.*, 2009; GRANDIN; BERNER; DARD, 2012; IKARASHI *et al.*, 2005; VITERI; FUENTES, 2013).

Apesar das diversas possibilidades de uso do titânio e suas ligas, sua utilização exige cautela em tribosistemas devido aos elevados coeficientes de atrito e baixa resistência ao desgaste mecânico, principalmente relacionada à destruição da camada passivadora de óxido, formada na superfície (BUDINSKI, 1991). A alteração superficial das ligas de titânio surge como alternativa na melhora das propriedades físico-químicas do material, com destaque para a utilização de revestimentos por filmes finos (CAPELLATO *et al.*, 2013; ETTAQI *et al.*, 1998; LIU *et al.*, 2004; ÖZEL *et al.*, 2010; PREM ANANTH; RAMESH, 2014; RAMESH *et al.*, 2009).

Uma das técnicas mais difundidas para deposição de filmes finos é a deposição física de vapores (PVD), que permite a obtenção de revestimentos de elevada dureza, na qual o material a ser depositado é evaporado, por uma série de mecanismos, e transportado até a superfície do substrato, com a vantagem do processo ocorrer em temperaturas mais baixas do que outras técnicas de deposição de filmes finos (PAN *et al.*, 1998; PERRY *et al.*, 1995; SINGH *et al.*, 1999). Nesta técnica, destaca-se a deposição física de vapores por feixe de elétrons (EB-PVD), na qual o material é evaporado pelo bombardeamento de um feixe de elétrons de alta energia, resultando em alta taxa de deposição, filmes com elevada densidade, bom controle composicional, além de microestrutura uniforme (GALVANI, 2011; SINGH *et al.*, 1999).

Dentre os materiais utilizados como filmes de proteção superficial destacam-se o nitreto de titânio (TiN) e o nitreto de zircônio (ZrN), que apresentam uma combinação de elevada dureza, com alta estabilidade térmica e mecânica, além de elevada resistência à corrosão (KATARIA *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2013a; MILANI *et al.*, 2010; PILLOUD *et al.*, 2003; STEYER *et al.*, 2008).

O ineditismo deste trabalho está no estudo da influência dos filmes finos multicamadas, a base de TiN e ZrN, crescidos pela técnica de EB-PVD, na resistência ao desgaste da liga Ti-40Zr, desenvolvida por metalurgia do pó. Os ensaios de desgaste foram realizados em equipamento de desgaste microabrasivo, com configuração de esfera livre, utilizando duas diferentes lamas abrasivas para comparar o desempenho das amostras em diferentes meios abrasivos. Os dados dos ensaios de desgaste foram ajustados por diferentes modelos para verificar qual melhor se adapta aos resultados obtidos nos testes.

1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi o estudo da influência da deposição de filmes à base de TiN e ZrN e do tipo de abrasivo na resistência ao desgaste microabrasivo da liga Ti-40Zr, obtida por metalurgia do pó. Além deste objetivo, foi realizado um estudo para verificar a qualidade do ajuste dos dados experimentais aos modelos de ajuste de dados do ensaio de desgaste.

1.2.2 Objetivos específicos

- Verificar a influência de dois diferentes abrasivos, carbetto de silício (SiC) e sílica (SiO₂), no desgaste das amostras;
- Verificar a influência da composição dos filmes TiN, TiN+ZrN e TiN+ZrN+TiN na resistência ao desgaste na liga Ti-40Zr obtida por metalurgia do pó;
- Verificar a influência dos modelos de ajuste dos dados obtidos nos ensaios de desgaste e correlacionar os resultados às variáveis de entrada dos modelos;

1.3 APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

A presente tese está dividida em 5 capítulos. O Capítulo 1 traz breves considerações gerais e os objetivos do trabalho desenvolvido.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica do tema, passando por uma abordagem geral acerca do titânio, sua ocorrência, propriedades e classificação de suas ligas. Neste capítulo, também são abordados os temas de obtenção de peças de titânio por metalurgia do pó, tipos de desgaste, com ênfase ao desgaste microabrasivo e técnicas de proteção superficial, com destaque para a técnica de EB-PVD, bem como para revestimentos de TiN e ZrN.

O Capítulo 3 apresenta as técnicas de obtenção dos materiais estudados, bem como as técnicas de caracterização utilizadas e demais metodologias para análise dos resultados.

O Capítulo 4 apresenta os resultados obtidos e as discussões sobre cada ensaio realizado.

O Capítulo 5 apresenta as conclusões deste trabalho, alinhadas aos objetivos propostos e

o Capítulo 6 apresenta as sugestões para trabalhos futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 TITÂNIO

O titânio, do latim *titans*, referência à mitologia grega, foi descoberto no final do século XVIII, mais precisamente no ano de 1791, pelo mineralogista inglês William Gregor ao estudar amostras de areia negra nas praias de Cornish, Inglaterra. Pouco tempo depois, em 1795, Martin Henrich Klaproth identificou um novo metal a partir do rutilo (TiO_2), batizando o novo elemento como titânio. Apenas em 1910 o químico Matthew Albert Hunter produziu titânio metálico com 99,9% de pureza, a partir do aquecimento do tetracloreto de titânio (TiCl_4) com sódio metálico. No entanto, o experimento que ficou conhecido como processo Hunter, mostrou-se economicamente inviável, além de apresentar riscos pelo manuseio de sódio metálico a elevadas temperaturas e pressões (PEIXOTO, 2006).

Em 1932, Wilhelm Justin Kroll, em Luxemburgo, desenvolveu um método para produção de titânio metálico a partir da redução do tetracloreto de titânio pelo cálcio. Mais tarde, em 1938, após o início da Segunda Guerra Mundial, Kroll se mudou para os Estados Unidos e, trabalhando para a agência de mineração dos Estados Unidos, o agente redutor foi alterado para magnésio puro, tornando o processo mais barato e fácil de purificar. Após a Segunda Guerra Mundial pesquisas do governo norte-americano apontaram para a importância do titânio, principalmente na indústria aeronáutica, incentivando assim sua produção em larga escala (DONACHIE, 2000; PEIXOTO, 2006).

2.2 OCORRÊNCIA

O titânio metálico não é encontrado livre na natureza. Entretanto, é o quarto metal em maior quantidade e o nono elemento mais abundante na crosta terrestre. O titânio é considerado um elemento litófilo, ou seja, extremamente reativo e, por esta razão é encontrado em grandes quantidades na litosfera sob a forma de óxidos, estando presente na maioria das rochas ígneas e sedimentares (BRASIL, 2010). Dentre os diversos óxidos de titânio encontrados, destacam-se, por seu uso comercial, a ilmenita (FeTiO_3), o rutilo (TiO_2), o anatásio (TiO_2), leucoxeno e perovskita (CaTiO_3) (BRASIL, 2002, 2013).

O consumo mundial de titânio em 2012 foi de 7,0 Mt (mega toneladas), sendo que 88% deste consumo são provenientes da ilmenita, enquanto que o restante é, em sua maioria, proveniente do rutilo. As reservas mundiais de rutilo e ilmenita totalizam 651 Mt, com China (30,8%), Austrália (18,1%) e Índia (14,2%) como maiores reservas. No Brasil, o total de reservas lavráveis de ilmenita 2,0 Mt enquanto que as reservas de rutilo totalizam 41 kt, que representa 0,3% das reservas mundiais. Os maiores produtores mundiais de titânio são Austrália, África do Sul, Canadá e China. O Brasil é o maior produtor da América Latina, com 1,0% da produção mundial de titânio no ano de 2012 (BRASIL, 2013). Ressalta-se entretanto que esta alta porcentagem de consumo e produção de titânio referem-se ao consumo total de titânio e seus derivados, uma vez que a produção de titânio metálico é bem reduzida.

No Brasil os maiores produtores de titânio são os municípios de Mataraca (PB), São Francisco de Itabapoana (RJ) e Santa Bárbara de Goiás (GO). Em 2012 apenas duas empresas produziram compostos de titânio no Brasil. A Millenium Inorganic Chemical Mineração Ltda. e Indústrias Nucleares do Brasil S/A. Em relação à balança comercial do titânio, o Brasil importou em 2012, cerca de US\$ 639 milhões em produtos de titânio e seus derivados, enquanto as exportações não totalizaram sequer 10% deste valor, gerando um déficit de US\$ 584,5 milhões (BRASIL, 2013).

2.3 PROPRIEDADES

O titânio é um elemento metálico duro, cinza prateado, com ponto de fusão de 1670 °C, que apresenta dentre diversas características baixa massa específica, elevada relação resistência mecânica/peso, boa compatibilidade com tecidos vivos (biocompatibilidade), além da possibilidade de utilização de metalurgia do pó. O titânio apresenta baixo coeficiente de expansão térmica (64% menor que o do aço) e elevado ponto de fusão (1.668 °C) quando comparado ao aço (1.520 °C). A Tabela 2.1 apresenta algumas propriedades do titânio, que o tornam um importante material de engenharia (LAMPMAN, 1992).

Na temperatura ambiente o titânio apresenta estrutura cristalina do tipo hexagonal compacta (*hc*), denominada fase α . O titânio puro sofre uma transformação alotrópica a

882,5 °C, passando, a partir desta temperatura, a apresentar uma estrutura do tipo cúbica de corpo centrado (*ccc*), denominada fase β . A temperatura de transformação de fase do titânio é comumente chamada de beta transus (DONACHIE, 2000).

Tabela 2.1 - Propriedades físicas do titânio. Adaptado de Lutjering e Williams (2000).

Número atômico	22
Raio atômico	0,146 nm
Massa atômica	47,90 (u.m.a)
Massa específica	4,51 g·cm ⁻³
Estrutura eletrônica	[Ar] 4s ² 3d ²
Temperatura de fusão	1.668 °C
Coefficiente de dilatação	8,64·10 ⁻⁶ °C ⁻¹
Condutividade térmica	7,3 W(mK) ⁻¹
Condutividade elétrica	2,38·10 ⁶ (Ωm) ⁻¹
Limite de escoamento	485 MPa
Limite de resistência	550 MPa
Alongamento	15%
Módulo de elasticidade	100 GPa

A existência de duas fases com diferentes estruturas cristalinas, correspondentes à transformação alotrópica, confere ao titânio uma série de microestruturas, que estão associadas diretamente às suas propriedades. O titânio é um elemento do Grupo IV da tabela periódica, ou seja, um metal de transição, possuindo assim uma camada de elétrons incompleta, o que explica a grande reatividade do titânio com alguns elementos químicos e permite a formação de solução sólida substitucional com alguns outros, influenciando assim sua temperatura de transformação alotrópica (COLLINGS, 1984).

2.4 APLICAÇÕES DO TITÂNIO E SUAS LIGAS

As elevadas propriedades mecânicas tornam o titânio e suas ligas materiais atrativos para as mais diversas aplicações industriais. A utilização comercial iniciou-se na década de 50, a partir do incentivo à indústria aeroespacial concedido pelo governo norte-

americano, visando substituir ligas de alumínio e a fabricação de componentes para uso em temperaturas elevadas (DONACHIE, 2000).

Embora as propriedades do titânio possibilitem seu uso em diversas áreas, o alto custo de obtenção do titânio metálico, bem como os custos de processamento restringem sua utilização principalmente às indústrias aeroespacial, militar, naval, química e biomédica (BOYER, 1996; FANNING & FOX, 2005; FANNING, 2005; FERRERO, 2005; GEETHA *et al.*, 2009; GURRAPPÀ, 2003; LITVIN & SMITH, 1971; RACK & QAZI, 2006; SCHUTZ & SCATURRO, 1991). A Tabela 2.2 apresenta algumas aplicações do titânio e suas ligas (BOYER, 2010; DESTEFANI, 1990).

Tabela 2.2 - Aplicações do titânio e suas ligas na indústria (BOYER, 2010; DESTEFANI, 1990).

Áreas	Aplicações
Aeronáutica	Fuselagem, palhetas e partes de turbinas
Indústria naval	Tubulação e válvulas submarinas
Refinaria petroquímica	Tubulações
Equipamentos esportivos	Tacos de golfe, bicicletas e raquetes
Medicina	Implantes odontológicos e ortopédicos
Indústria nuclear	Material para armazenagem de lixo radioativo
Eletroquímica	Eletrodos recobertos
Indústria de celulose	Lavadores, bombas e tubos
Trocadores de calor	Tubulação de refrigeração
Condensadores	Tubulações
Extração de metais	Reatores para hidrometalurgia
Joalheria	Óculos, anéis e relógios

2.5 LIGAS DE TITÂNIO E EFEITO DOS ELEMENTOS DE LIGA

O principal objetivo da adição de elementos de liga ao titânio está associado à estabilização de uma de suas fases, α ou β . Baseados na influência sobre a temperatura de transformação alotrópica, os elementos de liga do titânio são classificados em alfa-gênicos ou estabilizadores- α , beta-gênicos ou estabilizadores- β e neutros.

Elementos que aumentam a temperatura de transformação de fase, estabilizando assim a fase α do titânio, são chamados de elementos alfa-gênicos, representados pelos metais representativos mais simples das famílias IIIA e IVA (Al, Ga, Sn) e os elementos intersticiais (C, N e O). Por outro lado, elementos que diminuem a temperatura de transformação de fase, estabilizando assim a fase β , são chamados de beta-gênicos, representados pelos metais de transição (V, Nb, Mo, Mg, Cu, Cr e Fe) o hidrogênio como elemento intersticial e os metais nobres (COLLINGS, 1984; DONACHIE, 2000). Zircônio e háfnio são elementos isomorfos com as fases α e β , embora alguns estudos apontem que o Zr pode estabilizar a fase β no sistema Ti-Nb-Zr (GEETHA *et al.*, 2001; TANG *et al.*, 2000; ZHOU *et al.*, 2009).

Estabilizadores β podem ainda ser divididos em β -isomorfos (Mo, V, Ta, e Nb) que possuem relações de fase similares e β -eutetóides (Mn, Fe, Cr, Co, Ni, Cu, Si) que formam sistemas eutetóides com o titânio. A utilização de elementos β -isomorfos é preferível uma vez que não há a formação de compostos intermetálicos, além disso, o ferro em teores de 0,5 a 1 % exerce influência deletéria na ductilidade e tenacidade das ligas (BOYER, 1994; DONACHIE, 2000; EYLON *et al.*, 1994; SIMBI; SCULLY, 1996). A Figura 2.1 apresenta diagramas binários para as ligas de titânio de acordo com os elementos de liga utilizados.

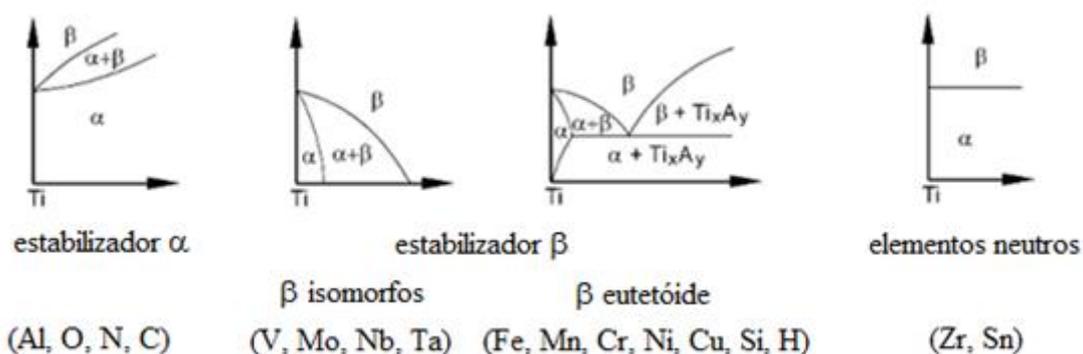


Figura 2.1 - Diagrama esquemático da influência dos elementos de liga no diagrama de fase de ligas de titânio. Fonte: Adaptado de Lutjering & Williams (2007)

2.6 ELEMENTOS INTERSTICIAIS

A presença de elementos intersticiais (oxigênio, nitrogênio, carbono e hidrogênio) altera de maneira significativa as propriedades mecânicas das ligas de titânio, causando endurecimento ou fragilização (CONRAD, 1981; DONACHIE, 2000; NAKAI *et al.*, 2009; OUCHI *et al.*, 1998; VICENTE *et al.*, 2014). A Figura 2.2 apresenta o efeito de elementos intersticiais nas propriedades mecânicas do titânio.

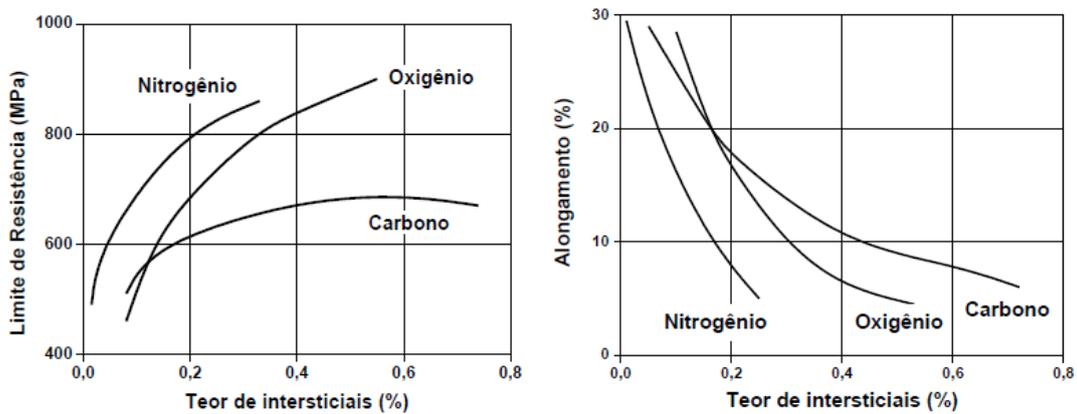


Figura 2.2 – Efeito do teor de elementos intersticiais na resistência mecânica e ductilidade do titânio (DONACHIE, 2000).

O nitrogênio é o endurecedor mais efetivo, seguido de oxigênio e do carbono. O oxigênio por sua vez, pode ser adicionado para ligas cuja aplicação se dará em altas temperaturas, uma vez que ele eleva a temperatura de transformação alfa-beta. O hidrogênio produz uma série de fragilidades em todas as ligas de titânio, principalmente àquelas expostas a ambientes ricos em hidrogênio a altas temperaturas (CHRIST *et al.*, 2003; SOZAŃSKA, 2011; TAL-GUTELMACHER & ELIEZER, 2005).

Aplicações onde existam elevados níveis de solicitação mecânica exigem o emprego de ligas do tipo ELI (*Extra Low Interstitial*), com teores de elementos intersticiais extremamente baixos.

2.7 CLASSIFICAÇÃO DAS LIGAS DE TITÂNIO

De acordo com a natureza da microestrutura apresentada a temperatura ambiente as ligas de titânio são classificadas, geralmente, em (COLLINGS, 1984):

- Ligas α ;
- Ligas $\alpha+\beta$;
- Ligas β .

2.7.1 Ligas α

As ligas de titânio α são representadas principalmente pelo titânio comercialmente puro (cp) e ligas com elementos estabilizadores da fase α . Apresentam, em temperatura ambiente, estrutura cristalina hexagonal compacta. As ligas de titânio tipo α são caracterizadas pela ausência de uma resposta ao tratamento térmico, uma vez que possuem apenas fase α ou pequenas quantidades de fase β metaestável remanescente (cerca de 2 – 5%, em volume) depois do resfriamento (LÜTJERING; WILLIAMS, 2003). Assim sendo, a alteração das propriedades mecânicas destas ligas só se torna possível pela mudança na quantidade de estabilizadores α , causando um endurecimento por solução sólida (SHACKELFORD, 1990).

O alumínio é o principal estabilizador alfa utilizado, sendo adicionado para assegurar resistência mecânica e à oxidação em elevadas temperaturas. Entretanto, a partir de 7% em peso, a adição do alumínio causa fragilização da liga pela distorção causada na estrutura cristalina, justificando assim a adição de outros elementos de liga, principalmente estanho (Sn), fortalecendo a fase alfa sem perda da ductilidade (KELLER *et al.*, 1997).

Em geral as ligas α possuem boa resistência mecânica, tenacidade, resistência à fluência, boa soldabilidade. Devido a sua baixa resposta a tratamentos térmicos, as ligas α apresentam baixa forjabilidade a temperaturas abaixo da temperatura de transformação e devido a ausência de uma temperatura de transição dúctil-frágil bem definida, este tipo de liga é indicado para aplicações criogênicas (COLLINGS, 1984; DONACHIE, 2000).

2.7.2 Ligas $\alpha+\beta$

As ligas de titânio $\alpha+\beta$ possuem composição com elevadas quantidades de estabilizadores α e β , resultando numa mistura de fases microestruturais, à temperatura ambiente. Devido a combinação das propriedades das fases α e β , as ligas $\alpha + \beta$ são muito versáteis: para uma mesma composição química, em temperatura ambiente, é possível obter uma variedade de microestruturas, pela utilização de tratamentos térmicos. Ligas que contenham, em equilíbrio, uma fração volumétrica de fase β menor que 10% são frequentemente chamadas de ligas próximo de alfa (*near- α*), enquanto que enquanto que ligas que contenham grandes quantidades de fase β , cerca de 10-30% são chamadas de ligas $\alpha+\beta$ (LÜTJERING; WILLIAMS, 2003).

Conforme relatado anteriormente, a partir de tratamentos térmicos é possível controlar as propriedades da liga $\alpha+\beta$: a microestrutura é definida pelo controle de precipitação de fase β , durante o resfriamento, podendo ficar retida, transformar-se em estrutura martensítica α'' (α' , de estrutura hexagonal simples ou α'' , de estrutura ortorrômbica) ou ainda transformar-se alotropicamente em estrutura α . Sob resfriamento rápido, a fase β pode ser transformada completamente em martensita ou ficar retida na forma metaestável (EVANS, 1998; LINDEMANN & WAGNER, 1999; TANG *et al.*, 2000; ZHANG *et al.*, 2009).

As ligas de titânio $\alpha+\beta$ possuem resistência mecânica e tenacidade superiores às apresentadas pelas ligas α , boas condições de conformabilidade e usinabilidade, boa relação resistência mecânica/peso e resistência à corrosão. A liga Ti-6Al-4V, que é a mais empregada entre as ligas de titânio (cerca de 45% da produção total de titânio), pertence a esta classe e é utilizada em aplicações onde são necessárias características de elevada resistência mecânica e estabilidade em altas temperaturas, aliadas a boas características de conformabilidade e usinabilidade (LINDEMANN & WAGNER, 1999; OUCHI *et al.*, 1999).

2.7.3 Ligas β

As ligas de titânio tipo β são obtidas pela adição de grandes quantidades de elementos betagênicos, fazendo com que a temperatura de transformação de fase diminua. A temperatura de transformação martensítica é inferior à temperatura ambiente, ou seja, o material retém 100% da fase β após a têmpera. A Figura 2.3 apresenta um pseudo-diagrama de fase binário com adição de estabilizadores β .

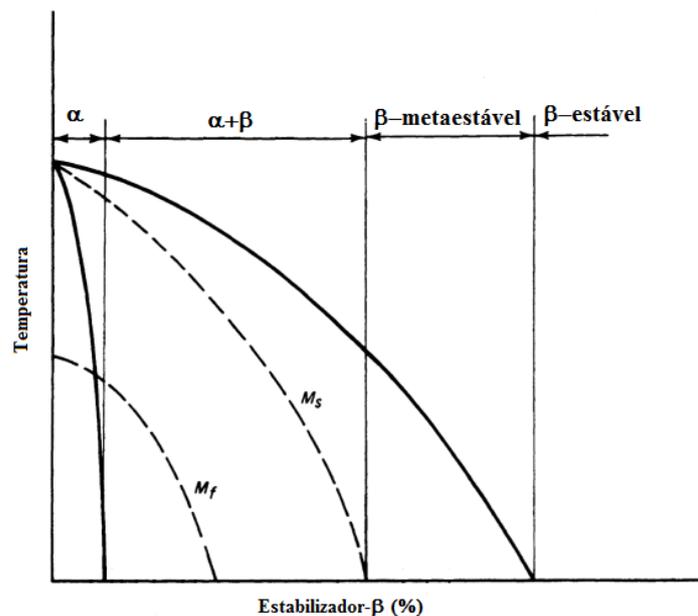


Figura 2.3 - Pseudo-diagrama de fase binário com adição de estabilizadores β . Adaptado de Donachie (2000).

Assim, em elevadas temperaturas, a transformação de fases $\beta \rightarrow \alpha$ será restringida, permitindo a formação de fase metaestável (BANIA, 1994; EYLON *et al.*, 1994; MOFFAT & LARBALESTIER, 1988). Entretanto, geralmente, há a transformação parcial de fase β em fase ω e/ou martensita α , durante o processo de resfriamento, dependendo da taxa de resfriamento e da composição da liga (TANG *et al.*, 2000). A fase ω metaestável, com estrutura hexagonal simples, pode ser formada ou durante o resfriamento do campo β ou durante envelhecimento em temperaturas médias após têmpera (COLLINGS, 1984; VOHRA *et al.*, 1979). Transformações martensíticas podem ocorrer com duas estruturas: martensita α' de estrutura hexagonal e martensita α'' de estrutura ortorrômbica. A estrutura martensítica hexagonal α' é encontrada em ligas de titânio com pouco elementos betagênicos e resfriadas rapidamente em temperatura

ambiente (AHMED; RACK, 1998). A estrutura martensítica ortorrômica α'' é formada em ligas com grandes quantidades de elementos betagênicos (DOBROMYSLOV; ELKIN, 2006). Transformações α martensíticas em ligas com baixas quantidades de elementos betagênicos, também podem ocorrer a partir da fase β metaestável devido ao trabalho a frio em temperaturas ambiente, chamado de martensita induzida por deformação (GROSDIDIER & PHILIPPE, 2000; YANG *et al.*, 2008).

As propriedades das ligas tipo β são atribuídas à composição das ligas, às condições de processamento e à proporção de fases/microestruturas formadas (GUO *et al.*, 2013; HAO *et al.*, 2003; SAKAGUCHI *et al.*, 2004, 2005). Por apresentarem transição dúctil-frágil, estas ligas não são adequadas para aplicações em baixa temperatura, além de apresentarem menor resistência à fratura do que as ligas $\alpha+\beta$. Contudo estas ligas apresentam excelente forgeabilidade, devido a estrutura cúbica de corpo centrado (*ccc*). Apresentam boas possibilidades de trabalho a frio, elevada resistência à corrosão, além de apresentarem baixo módulo de elasticidade quando comparadas às ligas tipo α e $\alpha+\beta$ (ANKEM; GREENE, 1999; DONACHIE, 2000; KURODA *et al.*, 1998; NIINOMI, 2003).

2.8 TITÂNIO COMO BIOMATERIAL

O termo utilizado para definir os materiais utilizados na área biomédica é biomateriais. Diversas definições são empregadas para biomateriais, mas, considerando a evolução tecnológica, as novas utilizações e equipamentos utilizados nos tratamentos de saúde, Williams (2009) sugeriu a seguinte definição: “Uma substância que foi projetada para assumir uma forma que, sozinho ou como parte de um sistema complexo, usada para direcionar, pelo controle das interações com os componentes dos sistemas vivos, o curso de qualquer procedimento terapêutico ou de diagnóstico, em humanos ou medicina veterinária” (WILLIAMS, 2009).

A seleção de um biomaterial deve considerar os seguintes aspectos (GEETHA *et al.*, 2009; NIINOMI, 1998):

1. Compatibilidade Biológica ou Biocompatibilidade: segundo Williams (2009) refere-se à “capacidade de um biomaterial de desempenhar função desejada no

- que diz respeito a uma terapia médica, sem induzir quaisquer efeitos indesejáveis locais ou sistêmicos no receptor, gerando a mais adequada e benéfica (útil/proveitosa) resposta celular ou do tecido numa situação específica, e otimizar de forma clinicamente relevante o desempenho da terapia” (WILLIAMS, 2009);
2. Compatibilidade Mecânica: refere-se à propriedades mecânicas adequadas de acordo com a função a ser desempenhada e local a ser implantado (NIINOMI, 2008);
 3. Alta resistência à corrosão e ao desgaste: o corpo humano é um local deveras corrosivo, com pH variando entre 1 (muito ácido) e 9 (básico). Desgaste e corrosão podem diminuir a vida em serviço do material, além de lançar íons metálicos no organismo (CHATURVEDI, 2009);
 4. Osteointegração: osseointegração é definida como “ancoragem direta de um implante pela formação de tecido ósseo ao redor do implante sem crescimento de tecido fibroso na interface osso-implante” (ALBREKTSSON *et al.*, 1981; CARLSSON *et al.*, 1986).

A combinação das propriedades do titânio, tal como alta resistência mecânica, boa resistência à corrosão e favorável resposta biomecânica, faz com que este material seja o metal mais utilizado como biomaterial. O crescente uso do titânio e suas ligas como biomateriais, além das boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão está na sua biocompatibilidade, ou seja, o implante não gera ao organismo efeitos negativos, permitindo a formação de tecidos normais na superfície do material (VELASCO-ORTEGA *et al.*, 2010; YANG *et al.*, 2002).

A resistência à corrosão e a boa biocompatibilidade do titânio e suas ligas se deve à formação de uma fina camada de filme passivador de dióxido de titânio (TiO₂). Este filme é formado espontaneamente, com espessura de 5 a 10 nm de espessura, cuja interação com os tecidos aproxima-se mais do comportamento de materiais cerâmicos (KALUDEROVIĆ *et al.*, 2014; SUTHERLAND *et al.*, 1993). Estudos demonstram que a interação da camada de óxido reage com íons minerais, água proteínas e outros constituintes dos fluídos orgânicos, favorecendo o crescimentos de camadas não-minerais de espessura nanométrica (ELLINGSEN, 1991; NYGREN *et al.*, 1997; THOMSEN *et al.*, 1997).

As propriedades das ligas de titânio podem ser ajustadas diretamente pela composição da liga e pelos tratamentos termomecânicos empregados, além disso nem todos os elementos estabilizadores são aceitáveis na seleção de biomateriais. Estudos acerca da liga Ti-6Al-4V (Ti64), uma das mais utilizadas como biomaterial por possuir excelente resistência à corrosão, sugerem o lançamento de íons de vanádio, bem como seus óxidos como elementos tóxicos ao organismo. Os óxidos de vanádio, formado durante a passivação da superfície da liga, é termodinamicamente mais instável quando comparado aos óxidos de titânio e alumínio (TiO_2 e Al_2O_3) (JACOBS *et al.*, 1998; RAE, 1981; WAPNER, 1991). O desenvolvimento e estudo de ligas com substituição ao vanádio para uso como biomateriais, com destaque para as ligas Ti-6Al-7Nb, Ti-5Al-2,5Fe, apresentou bons resultados quando comparado à liga Ti64, como propriedades mecânicas igualmente boas e aumento na resistência ao desgaste (IIJIMA *et al.*, 2003; SEMLITSCH *et al.*, 1992). Apesar das boas propriedades mecânicas destas ligas, a presença de alumínio ainda é um fator deletério, uma vez que o alumínio está associado a desordens neurológicas e osteomalacia (BOYCE *et al.*, 1992; LI *et al.*, 2010; OKAZAKI & GOTOH, 2005; PARKINSON *et al.*, 1981; PERL & BRODY, 1980).

Assim diversos estudos têm sido realizados com intuito de desenvolver ligas de titânio que atendam as características necessárias de um biomaterial. Ligas que incorporem elementos não-tóxicos e com boa interação celular, como zircônio (Zr), nióbio (Nb), tântalo (Ta), paládio (Pd), índio (In), molibdênio (Mo) e estanho (Sn), tem sido estudadas por apresentarem boas propriedades mecânicas, biocompatibilidade e resistência à corrosão (EISENBARTH *et al.*, 2004; KHAN; WILLIAMS; WILLIAMS, 1999; NIINOMI, 2003; ZHANG *et al.*, 2009). Assim diversos estudos sobre o uso de ligas binárias de titânio, como titânio-nióbio, titânio-tântalo e titânio-zircônio, têm sido realizados.

Nióbio é um metal prateado, dúctil, com estrutura do tipo cúbica de corpo centrado, com considerável resistência à corrosão e boa interação celular, ainda que menor do que as de metais como o tântalo e o titânio (EISENBARTH *et al.*, 2004; JOHANSSON *et al.*, 1990). Santos *et al.* (2005) desenvolveram uma liga Ti-35Nb, por metalurgia do pó, com microestrutura homogênea, com finas placas de estrutura alfa dispersas em matriz beta, obtidas por resfriamento lento, indicando uma liga com estrutura $\alpha+\beta$ (SANTOS *et al.*, 2005). Hon *et al.* (2003) estudaram o comportamento do módulo elástico em relação a

concentração de nióbio, variando entre 14 e 40%, em massa. Foi verificado que o módulo elástico varia de acordo com as fases constituintes da liga, com a diminuição da fase α , há um decréscimo no módulo de elasticidade até 26% de concentração de Nb. A partir de então observa-se a formação de fase ω e consequente aumento no módulo elástico. Com concentrações acima de 34% de Nb, a liga retém completamente a fase β e o módulo de elasticidade decresce (HON *et al.*, 2003).

Tântalo é um metal que apresenta boa ductilidade e elevada resistência à corrosão. Estudo realizado por Johansson *et al.* (1990) demonstraram que o tântalo é bem tolerado em estruturas ósseas bem como favorece a adsorção protéica em sua superfície (JOHANSSON *et al.*, 1990). Estudos realizados por Zhou & Niinomi (2008 e 2009) após estudo de diversas composições da lig Ti-Ta apresentaram a liga Ti-25Ta como a melhor escolha para utilização como implantes ósseos devido às propriedades mecânicas apresentadas (módulo de Young 64 GPa) (ZHOU; NIINOMI, 2008, 2009).

Zircônio é um metal com propriedades similares ao titânio, biocompatível e resistente à corrosão. Além disso, o sistema titânio-zircônio exibe completa solubilidade sólida, ou seja, não há formação de intermetálicos, nem em baixas temperaturas na fase α , nem em altas temperaturas na fase β , sendo possível a obtenção de ligas com alta biocompatibilidade, elevada resistência à corrosão e propriedades mecânicas comparáveis à liga Ti-6Al-4V.

2.9 LIGAS BINÁRIAS DE Ti-Zr

A necessidade de melhorar as propriedades mecânicas de biomateriais, sem a utilização de elementos tóxicos, motivou a pesquisa de diversas ligas de titânio. O zircônio surge como um importante elemento nestas pesquisas devido suas propriedades similares às do titânio.

Esta similaridade de propriedades se deve ao fato do zircônio pertencer ao mesmo grupo do titânio na tabela periódica, grupo IV B. Além das propriedades físicas semelhantes, a diferença entre os raios atômicos do titânio (1,47 Å) e do zircônio (1,62 Å) é aproximadamente de 10%, favorecendo a formação de solução sólida substitucional

(COLLINGS, 1984; KITTEL, 2005). A Figura 2.4 apresenta o diagrama de fases da liga binária Ti-Zr (MURRAY, 1987).

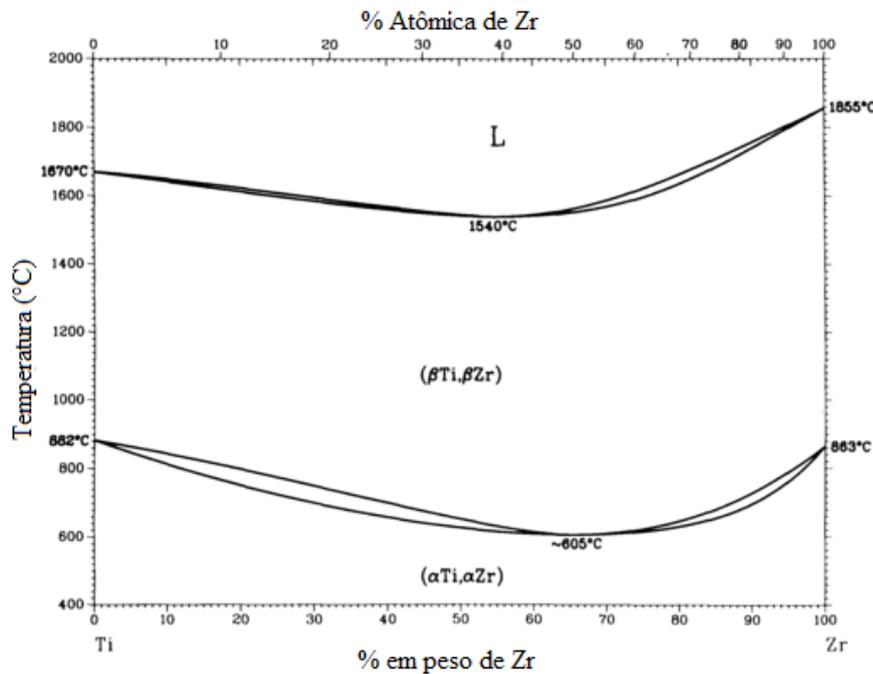


Figura 2.4 - Diagrama de fases da liga binária Ti-Zr (MURRAY, 1987).

Estudo proposto por Kobayashi *et al.* (1995) examinou as propriedades mecânicas de várias composições da liga Ti-xZr (x variando de 25 a 75% em peso), indicando esta liga binária como a base de desenvolvimento para futuros biomateriais. Neste trabalho a liga com composição de 50% de Zr apresentou microestrutura martensítica fina, elevado valor de dureza (cerca de 2,5 vezes maior que os metais puros) e resistência à tração superior à 900MPa (KOBAYASHI *et al.*, 1995).

Ikarashi *et al.* (2005) estudaram a biocompatibilidade da liga Ti-50Zr através de implantes subcutâneos em ratos e comparando com os metais puros de Ti, Zr e Cr (metais de controle), ao longo de 8 meses. Adicionalmente foi estudada a sensibilização aos metais puros. A liga Ti-50Zr apresentou menor encapsulamento fibroso, sem qualquer sinal de intoxicação, ao contrário dos demais metais. Os testes de sensibilização com solução de sal metálico dos elementos estudados também não apresentaram reações cutâneas (IKARASHI *et al.*, 2005). Ho *et al.* (2008) estudaram a microestrutura, propriedades mecânicas e triturabilidade de uma série de composições da liga binária Ti-xZr ($x = 10, 20, 30, 40$) e comparou com Ti cp. O ponto de fusão variou de 1670°C para 10% de Zr a

a 1560°C para 40% de Zr, além disso, o maior raio atômico do Zr fez com que os picos de difração, típicos de Ti- α sofressem um deslocamento. Foi observado um endurecimento por solução sólida, com valores de resistência à flexão variando de 989 – 1628 MPa e dureza variando de 266 a 350 HV, ambas aumentando proporcionalmente em função da concentração de Zr. Ao contrário deste comportamento, o módulo de elasticidade diminuiu com o aumento da concentração de Zr (HO *et al.*, 2008).

Chen *et al.* (2008) estudaram a influência da rugosidade superficial na bioatividade superficial da liga TiZr, quando comparada aos metais puros de Ti e Zr, no crescimento de filmes de hidroxiapatita (HA) em fluido corporal simulado. Foi encontrado neste estudo que superfícies com rugosidade de até 0,6 μm induz a formação de uma camada densa, contínua e uniforme de apatita sobre as amostras mergulhadas em SBF (CHEN *et al.*, 2008). Estudos realizados por Zhang *et al.* (2009) demonstraram que as ligas de titânio contendo zircônio (Ti-12Zr) apresentaram maior resistência à corrosão e melhor desempenho nas taxas de proliferação celular e sobrevivência das células quando comparado ao aço cirúrgico, ao Ti comercialmente puro (denominado como Ti cp) e à liga Ti64 (ZHANG *et al.*, 2009). Hsu *et al.* (2009) estudaram o comportamento de amostras de Ti-40Zr após deposição eletrolítica de hidroxiapatita (HA) com intuito de aumentar a osteointegração. As amostras do substrato que passaram por tratamento térmico de envelhecimento (200, 300, 400, 500 ou 600 °C por 1h, em atmosfera de ar) tiveram melhora no crescimento dos filmes de HA (formação de TiO₂) e consequente melhora na resistência à corrosão (HSU *et al.*, 2009).

Sista *et al.* (2011) realizou testes *in vitro* que demonstrou maior taxa de fixação de osteoblastos na liga TiZr (50% em peso de Zr) quando comparados ao titânio puro e à liga TiNb (50% em peso de Nb) (SISTA *et al.*, 2011). Estudos conduzidos por Gottlow *et al.* (2012) mostraram que a liga TiZr (de 13 a 17% em peso de Zr), com superfície jateada e hidrofílica, atacada por ácido apresentaram resposta do tecido ósseo tão eficiente ou melhor que Ti cp (grau 4). Entretanto os valores de torque de remoção foram maiores para os implantes de TiZr, indicando maior estabilidade ao redor do implante (GOTTLOW *et al.*, 2012).

Barter *et al.* (2012) realizaram um estudo de 24 meses com pacientes que passaram por implante de uma prótese a base de TiZr (de 13 a 17% em peso de Zr), denominada

comercialmente por Roxolid. Os estudos demonstraram que dos 22 pacientes do grupo de estudo, 20 tiveram êxito no tratamento, um abandonou os estudos e um teve uma infecção que resultou na perda do implante. Ressaltou-se neste estudo que mesmo com a diminuição do diâmetro do implante e, conseqüentemente, menor área para osteointegração e possibilidade de diminuição da resistência à fadiga, os implantes tiveram sucesso após 2 anos no seu uso como implantes de baixo diâmetro (BARTER; STONE; BRÄGGER, 2012).

Sista *et al.* (2013) estudaram a resposta biológica da liga Ti-50Zr a diferentes tratamentos superficiais: polimento, ataque ácido e anodização. O processo de anodização gera, na superfície da liga, uma arquitetura nanotubular. Os resultados evidenciaram que a estrutura nanotubular favoreceu a adesão e a diferenciação celular (SISTA *et al.*, 2013). Wu *et al.* (2014) compararam a mobilidade de implantes e a tensão óssea adjacente sob carregamento lateral em amostras de Ti cp e implantes comerciais da liga TiZr, não encontrando diferença estatisticamente significativa na mobilidade do implante. Contudo houve uma diminuição na tensão óssea com implantes de TiZr (WU *et al.*, 2014).

2.10 OBTENÇÃO DE LIGAS DE TITÂNIO POR METALURGIA DO PÓ

A fabricação de peças de titânio exibe complexidade devido ao seu alto ponto de fusão e alta reatividade, elevando consideravelmente o custo de produção. A metalurgia do pó (M/P) surge como uma alternativa viável na fabricação de peças de titânio, visto que por este processo é possível obter peças com grande homogeneidade, precisão dimensional, além de economia de matérias-primas, energia e acabamento (TADDEI, 2007). A M/P consiste na compactação de pós metálicos em um molde com o formato e dimensão da peça final e é uma técnica já difundida industrialmente como solução para produção de peças em larga escala a um baixo custo e grande precisão dimensional (MALIK, 1971). No campo de biomateriais, uma área em que o uso do titânio e suas ligas é muito difundido, as vantagens da M/P podem ser (DEWIDAR *et al.*, 2006):

- i. Capacidade de fabricar produtos próximos às dimensões finais (“*near-net shape*”);
- ii. Seleção precisa da composição química dos componentes da liga;
- iii. Redução de heterogeneidades, tipicamente encontradas em produtos fundidos;
- iv. Capacidade de controlar a porosidade e o formato dos poros;

A M/P, aplicada ao titânio e suas ligas, pode ser subdivida nas seguintes etapas (TADDEI, 2007):

- i. Produção dos pós;
- ii. Mistura com outros pós elementares, em caso de ligas;
- iii. Compactação e
- iv. Sinterização.

2.10.1 Obtenção dos pós de titânio

A obtenção dos pós de titânio é uma etapa de suma importância pois a qualidade do pó influenciará diretamente a composição química das amostras e suas propriedades finais (FROES & EYLON, 1980). Esta característica se deve muito ao fato da grande reatividade e a alta estabilidade de seus óxidos, uma vez que após formados em uma partícula o óxido não pode ser removido durante o processamento. Comercialmente, destacam-se os métodos de atomização e hidrogenação-desidrogenação (HDH) para a obtenção de pós de titânio.

2.10.1.1 Processo de Hidrogenação-desidrogenação (HDH)

Este método consiste na fragilização do titânio pela ação do hidrogênio, formando hidretos frágeis de titânio. Este método também é utilizado na fabricação de pós de zircônio, tântalo e nióbio, uma vez que estes metais, assim como o titânio, são capazes de absorver grandes quantidades de hidrogênio em elevadas temperaturas. Como a solubilidade do hidrogênio a temperaturas ambientes é muito baixa, o excesso de hidrogênio precipita-se na forma de hidretos frágeis, que por sua vez são bastante friáveis. Ao ser aquecido em vácuo, o pó hidrogenado libera o hidrogênio, restando o pó desidrogenado (BOBROVÁ, 1994; MALIK, 1974; MITIKOV & BOZIC, 1996).

Hong *et al.* (2008) desenvolveram uma esponja de titânio com elevada porosidade a fim de auxiliar o crescimento celular do implante. O formato angular das partículas (Figura 2.5), diminui a área de contato entre as partículas, dificultando a densidade do empacotamento. Tal situação é ideal para a formação de amostras porosas (HONG *et al.*, 2008).

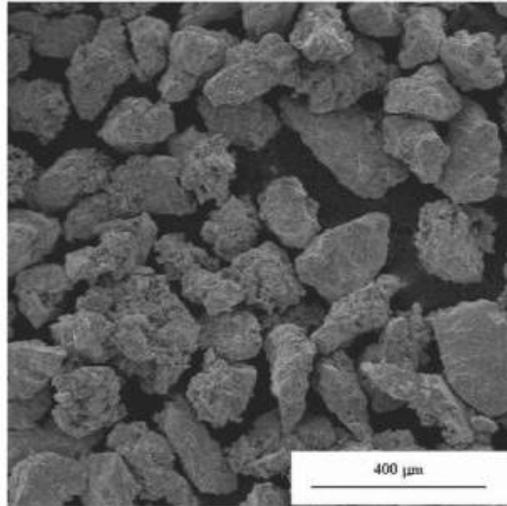


Figura 2.5—Microscopia eletrônica de varredura de pó de titânio hidrogenado, com aumento de 100 vezes. Adaptado de Hong *et al.* (2008).

Uma variante ao processo HDH é a simples hidrogenação do metal, deixando que a desidrogenação ocorra durante o processo de sinterização, utilizando a mobilidade do hidrogênio para ativar a sinterização das amostras (KARASEVSKAYA *et al.*, 2003). Henriques *et al.* (2010) demonstraram que a utilização de pós hidrogenados não compromete a densificação da liga de titânio, conforme pode ser visto na Figura 2.6. A curva que representa o pó hidrogenado apresenta uma maior retração, comparada à curva do pó desidrogenado devido à mobilidade atômica dos átomos de hidrogênio (HENRIQUES *et al.*, 2010).

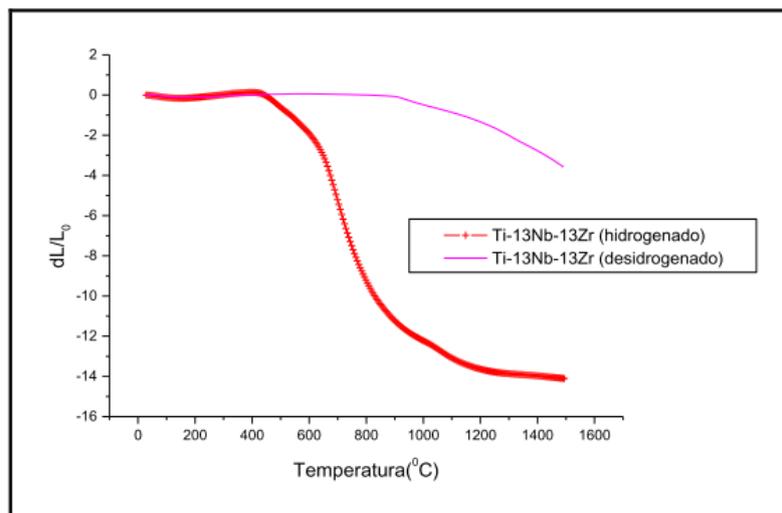


Figura 2.6 – Comportamento de expansão/contração de amostras da liga Ti-13Nb-13Zr compactadas isostaticamente a frio e aquecidas até 1500°C. Adaptado de Henriques *et al.* (2010).

2.10.1.2 Processos de atomização

Neste processo após o metal fundido um gás com alta pressão bombardeia o metal, produzindo pequenas partículas esféricas. Entretanto, devido à alta reatividade do titânio fundido, o metal fundido não pode entrar em contato com outros materiais, podendo ser atomizados logo após a fusão. Dessa forma foram desenvolvidos os métodos por centrifugação, na qual a barra de titânio gira em torno de seu próprio eixo enquanto é fundida, espalhando o metal líquido na forma de pequenas gotículas que ao se solidificarem tornam-se pequenas esferas (MOLL, 2000). Dentre os principais métodos desta técnica estão:

- i. *Rotating Electrode Process* (REP) – processo por eletrodo rotativo;
- ii. *Plasma Rotating Electrode Process* (PREP) – processo por arco de plasma.

Uma representação gráfica destes processos pode ser vista na Figura 2.7, enquanto a Figura 2.8 apresenta um pó de alumineo de titânio obtido pelo processo de atomização.

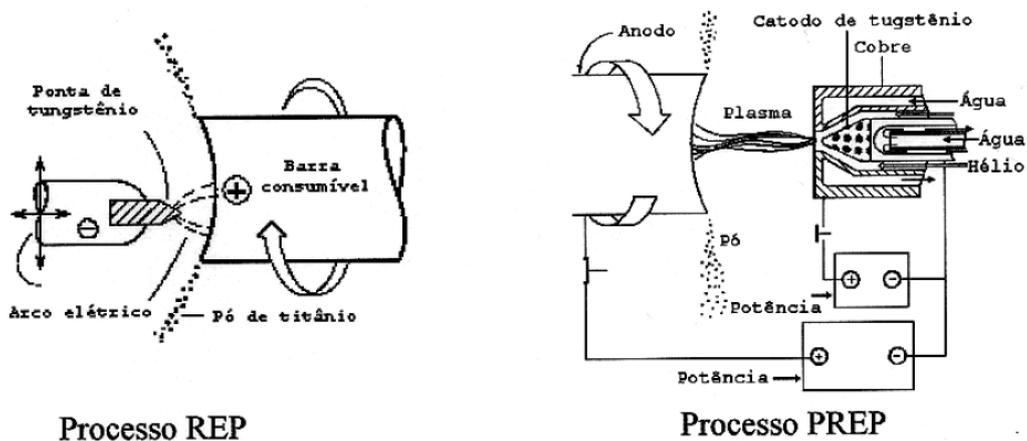


Figura 2.7 – Representação esquemática dos processos de atomização por centrifugação. Adaptado de Moll (2000).

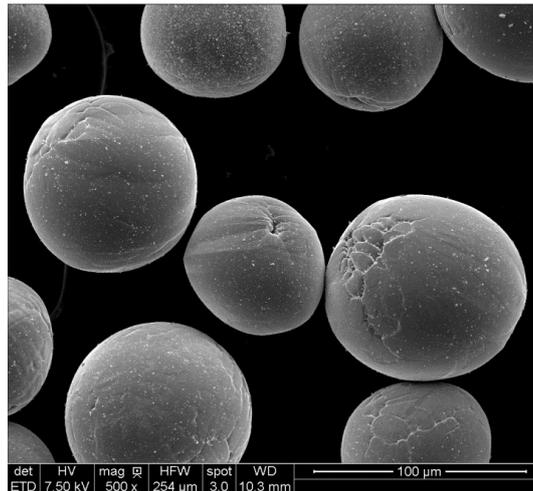


Figura 2.8 – Pó de titânio obtido pelo processo de atomização. Adaptado de German (2013).

Ambos os processos acontecem em atmosfera de gás nobre (atmosfera inerte) e a principal diferença está no eletrodo: o processo REP utiliza-se de um eletrodo de tungstênio não consumível, enquanto o processo PREP utiliza-se uma tocha de plasma, desenvolvida para evitar possíveis contaminações por tungstênio do eletrodo do processo REP. Dentre as vantagens dos processos de atomização estão o controle da granulometria, obtenção de partículas esféricas e baixo índice de elementos intersticiais. Como desvantagens, além da possibilidade de contaminação por tungstênio no processo REP, estão o alto custo de produção e baixa produtividade (MOLL, 2000).

2.10.2 Obtenção das ligas de titânio

As técnicas de M/P para obtenção de ligas de titânio podem ser divididas em duas principais categorias:

- I. *Pre-alloyed* (PA) – técnica na qual utilizam-se pós pré-ligados. Em geral, esta técnica utiliza pós obtidos por atomização com a constituição química desejada, que são compactados por prensagem isostática a quente, com intuito de obtenção de peças com dimensões próximas às finais, boa densificação, baixa contaminação e boas propriedades mecânicas, elevando o custo final da peça;
- II. *Blended Elemental* (BE) – técnica na qual utiliza-se a mistura de pós elementares. Nesta técnica os pós elementares são misturados, para obtenção de uma mistura homogênea que, em geral, é compactada a frio para posterior sinterização ou

prensagem uniaxial a quente. A utilização desta técnica reduz os custos de produção uma vez que a amostra pode ser prensada a frio e sinterizada posteriormente. Além disso pode-se usar os pós advindos do processo de HDH, inclusive sem desidrogenação, reduzindo ainda mais os custos de produção.

2.10.3 Compactação dos pós

Após a obtenção dos pós a compactação é a primeira etapa da M/P propriamente dita. Esta etapa tem como objetivos principais:

- Conformar o pó e conferir a geometria final da peça;
- Conferir resistência mecânica para manuseio da peça;
- Proporcionar o contato necessário às partículas do pó visando a otimização da sinterização.

Os principais métodos de compactação são:

- I. Prensagem uniaxial a frio;
- II. Prensagem isostática a frio;
- III. Prensagem uniaxial a quente;
- IV. Prensagem isostática a quente.

2.10.4 Sinterização

Sinterização é um processo termicamente ativado, no qual partículas de um dado material se ligam, via fenômenos de transporte de massa que ocorrem em escala atômica, diminuindo a energia livre do sistema, via diminuição da superfície total pela coalescência das partículas e eliminação da porosidade (CHIAVERINI, 1992; GERMAN, 2014, CHIANG *et al.*, 1997). Os processos de sinterização podem ser divididos em dois tipos principais:

- Sinterização em fase sólida;
- Sinterização via fase líquida.

2.10.4.1 Sinterização em fase sólida

Conforme descrito anteriormente, a sinterização visa ligar partículas adjacentes, diminuindo assim a alta energia superficial associada ao pó. Assim sendo, quanto menores as partículas, maior a energia superficial, conseqüentemente maior a energia do sistema e mais rápido é o processo de sinterização (GERMAN, 2001). No estágio inicial da sinterização, a partir do momento que os átomos atingem a energia de ativação, as partículas adjacentes unidas pelo processo de prensagem começam a se coalescer, formando “pescoços”, diminuindo os vazios da compactação, que ainda são abertos e interconectados. Num estágio intermediário, devido ao transporte de massa, as regiões de pescoço aumentam diminuindo o diâmetro dos poros. No estágio final, os poros já encontram-se isolados, com formato esférico, enquanto o processo de densificação se dá pela eliminação da porosidade (GERMAN, 2014).

A Figura 2.9 apresenta esquematicamente a evolução da sinterização no estado sólido durante os três estágios, considerando as partículas esféricas.

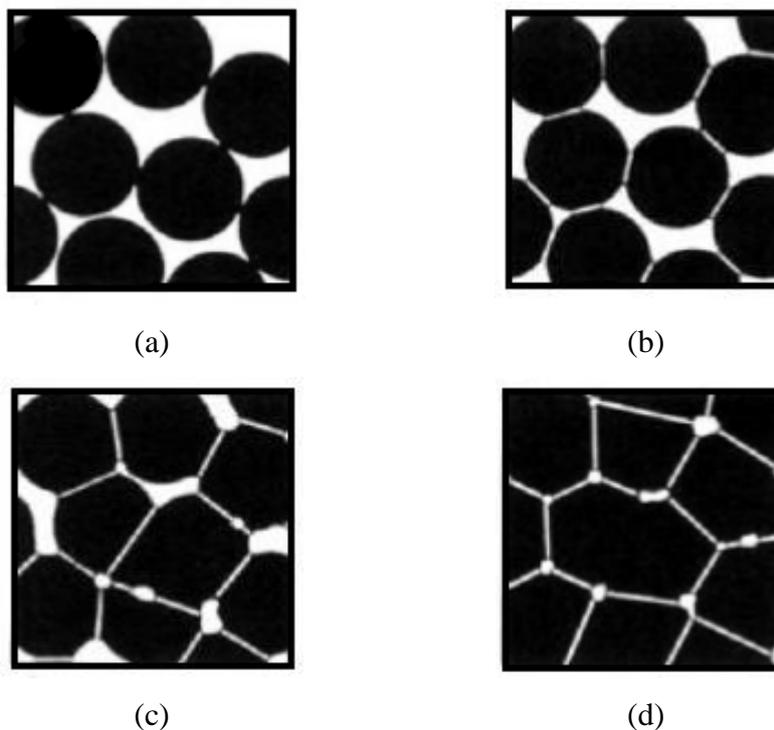


Figura 2.9 – Representação esquemática de densificação de amostra por sinterização por fase sólida: (a) amostra compactada, (b) estágio inicial, (c) estágio intermediário e (d) estágio final. Adaptado de Chiang *et al.* (1997).

Os mecanismos de transporte de massa durante o processo de sinterização no estado sólido podem ser por difusão volumétrica, difusão através do contorno de grãos, difusão superficial, evaporação/condensação ou a combinação de mecanismos. A Figura 2.10 apresenta uma representação dos mecanismos de transporte de massa na região do empescoamento, sendo que cada número representa um fenômeno: (1) difusão do contorno de grão por volume, (2) difusão do contorno de grão pelo contorno de grão, (3) difusão da superfície pela superfície e (4) difusão da superfície pelo volume (CHIAVERINI, 1992).

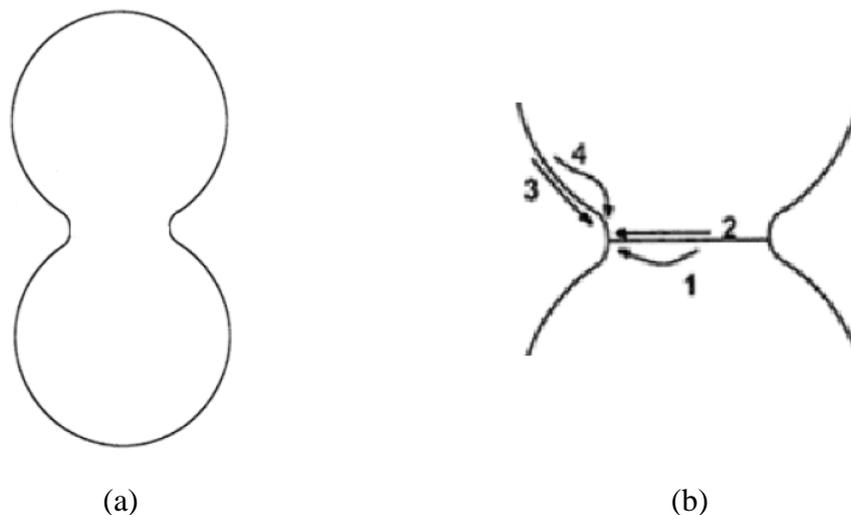


Figura 2.10 – Representação esquemática da formação de pescoço durante a sinterização: (a) partículas em contato para a formação do pescoço e (b) detalhe dos mecanismos de transporte de massa na região do empescoamento. Adaptado de Chiaverini (1992).

2.10.5 Metalurgia do pó para o titânio

El-Kadiri *et al.* (2009) desenvolveram uma liga à base de Ti com Fe e Zr para aplicações na indústria automotiva. A liga foi obtida por metalurgia do pó e sinterizada a 1275 °C em vácuo, com Zr e Fe formando uma fase líquida durante o processo. A composição com 7,5% de Fe e 5,0% de Zr, sinterizada por 1 hora alcançou densidade de 99% com alta resistência à flexão mas baixa ductilidade (EL KADIRI *et al.*, 2009).

Chen *et al.* (2010) estudaram o efeito da pressão de compactação em amostras de Ti cp (grau 2), sinterizadas a 1300 °C. Conforme a pressão de compactação aumenta, a densidade

e a resistência à tração também aumentam. Além disso, verificou-se que o oxigênio que ficou retido na porosidade interna das amostras ajudou a oxidá-las (CHEN *et al.*, 2010).

Ebel et al (2011) modificou a liga Ti-6Al-4V com a adição de boro para estequiometria de Ti-6Al-4V-0,5B, para produção de peças por moldagem por injeção de metal para utilização como biomaterial. As amostras foram sinterizadas entre 1350 e 1400 °C, passando por prensagem isostática a quente posteriormente a 915 °C, por duas horas. Como resultados houve uma diminuição na porosidade das amostras em cerca de 2%, que resultou em 18% de melhora na resistência à fadiga (EBEL *et al.*, 2011).

Bolzoni *et al.* (2012) utilizaram pó pré-ligado da liga Ti-6Al-4V para produzirem a liga Ti-3Al-2,5V por metalurgia do pó. As ligas foram sinterizadas em temperaturas que variaram de 900 a 1300 °C em atmosfera inerte (Ar). As ligas apresentaram microestrutura não-homogênea. Entretanto a resistência à flexão e dureza apresentaram-se maiores que àquelas encontradas em outras ligas comerciais utilizadas como biomateriais (BOLZONI *et al.*, 2012). Bolzoni *et al.* (2013) estudou a influência dos parâmetros de prensagem e sinterização em amostras de Ti cp (grau 4). Verificou-se que a densificação aumenta entre 3% e 4% a cada incremento de 200 °C em amostras preparadas pelo processo de prensagem e sinterização, enquanto que para amostras prensadas a quente há um aumento de 0,5% na densidade a cada 200 °C de incremento. Em relação a dureza, as amostras prensadas a quente apresentaram melhor desempenho, que pôde ser justificado pela maior quantidade de oxigênio na amostra prensada a quente e maior porosidade residual na amostra prensada e sinterizada (BOLZONI *et al.*, 2013).

2.11 ESTUDO DO DESGASTE

Desgaste pode ser definido como sendo “o dano em uma superfície sólida, envolvendo perda progressiva de massa, devido ao movimento relativo entre a superfície e o contato com outro material ou materiais” (ASTM G77-05(2010), 2010). Os mecanismos de desgaste atuante podem ser identificados ora pelo comportamento mecânico dos materiais ora pela sua natureza química, originando assim diferentes tipos de desgaste, dentre eles desgaste por erosão, desgaste por adesão, desgaste por corrosão, desgaste por *fretting* e desgaste abrasivo. De forma geral, o termo desgaste não descreve precisamente os

mecanismos de desgaste presentes, uma vez que estes podem atuar conjuntamente, todos com características diferentes (STACHOWIAK & BATCHELOR, 2005).

2.11.1 Tipos de desgaste

O desgaste por erosão é causado pelo impacto de partículas de sólido ou líquido contra a superfície de um objeto, conforme representado pela Figura 2.11. Características superficiais das amostras, bem como porosidade, ângulo de incidência das partículas abrasivas e velocidade influenciam diretamente este tipo de desgaste (GRENIER *et al.*, 1998; HUSSAINOVA, 2003; LAGUNA-CAMACHO *et al.*, 2014).

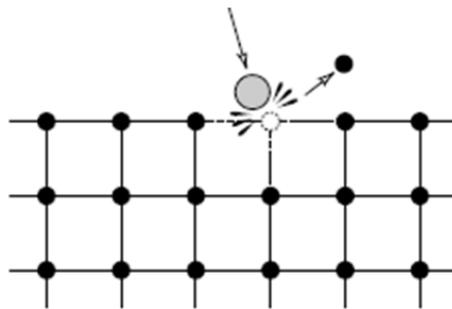


Figura 2.11 - Representação esquemática do desgaste erosivo. Adaptado de STACHOWIAK & BATCHELOR (2005).

No desgaste adesivo, em determinadas condições, ocorre uma junção adesiva entre dois corpos em contato. Durante a separação dos corpos o material mais forte desprende partículas do material mais fraco, conforme indica a Figura 2.12. No titânio e suas ligas, não é clara a relação entre as propriedades dos materiais e o desgaste adesivo, embora a temperatura de trabalho e a formação de fase martensítica sejam fatores que influenciem este tipo de desgaste (LEBEDEVA & PRESNYAKOVA, 1991). Alguns trabalhos apontam para melhoras neste tipo de desgaste pela utilização de filmes finos bem como a implantação superficial de materiais (JAMAL *et al.*, 1980; SURI *et al.*, 1979).

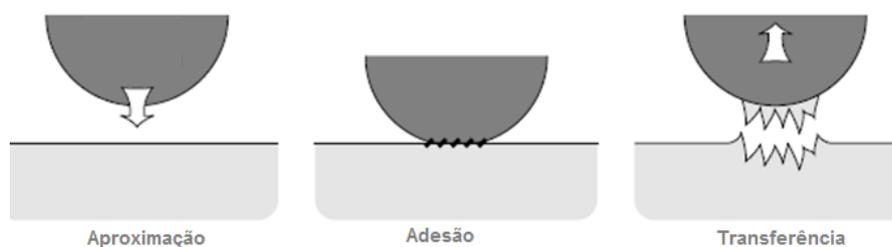


Figura 2.12 - Representação esquemática do desgaste adesivo. Adaptado de STACHOWIAK & BATCHELOR (2005).

Desgaste corrosivo é a degradação do material em que tanto desgaste e mecanismos de corrosão estão presentes. Os efeitos de ambos o desgaste e a corrosão pode resultar em danos intensos ou perdas materiais, sendo que os efeitos podem ser mais graves do que quando comparadas com qualquer um destes dois mecanismos isoladamente. Considerando o titânio e suas ligas, o desgaste corrosivo se dá principalmente em ambiente onde a superfície do material não seja capaz de formar o filme passivador, comuns às superfícies de titânio (SOUZA *et al.*, 2012).

Desgaste por *fretting* é caracterizado pelo movimento com pequenas amplitudes de deslizamento, quando aplicada uma carga normal e tangencial ao contato. A produção de detritos por esta forma de desgaste é comum, ficando estes detritos presos na zona de contato, o que contribui para acelerar o processo de desgaste. A Figura 2.13 apresenta uma representação esquemática do desgaste por *fretting*.



Figura 2.13 - Representação esquemática do desgaste por *fretting*. Adaptado de STACHOWIAK & BATCHELOR (2005).

2.11.2 Desgaste abrasivo

O desgaste abrasivo é definido como sendo “o desgaste devido a partículas duras ou protuberâncias duras forçadas contra e movendo-se ao longo de uma superfície sólida” (ASTM G40-13, 2013).

O termo desgaste microabrasivo, também muito comum na literatura, não possui definição específica, uma vez que se enquadra no conceito de desgaste abrasivo. Entretanto alguns parâmetros podem ser utilizados para diferenciá-los. Enquanto no “desgaste microabrasivo” o coeficiente de desgaste varia entre $1,0 \cdot 10^{-15}$ e $2,5 \cdot 10^{-12}$ $m^3(Nm)^{-1}$, no desgaste abrasivo o coeficiente de desgaste varia entre $1,0 \cdot 10^{-11}$ e $1,2 \cdot 10^{-10}$ $m^3(Nm)^{-1}$, ou seja, 5 ordens de grandeza maior (KATTAMIS *et al.*, 1994; RUTHERFORD & HUTCHINGS, 1996; SHIPWAY & HOWELL, 2005; TREZONA *et al.*, 1999). A diferenciação entre desgaste abrasivo e microabrasivo também pode ser feita através do tamanho da partícula abrasiva. Enquanto o desgaste microabrasivo ocorre com participação de partículas de ordem micrométrica (entre 2 e 6 μm) o desgaste abrasivo ocorre com partículas bem maiores, entre 50 e 250 μm (ADACHI & HUTCHINGS, 2003, 2005; RUTHERFORD & HUTCHINGS, 1996; TREZONA *et al.*, 1999).

2.11.3 Classificação do desgaste abrasivo

Os processos de desgaste abrasivo podem ser classificados de acordo com o movimento dos corpos. Esta classificação pode variar entre deslizamento, rolamento, oscilação, impacto e escoamento e basicamente dependem dos diferentes fenômenos que ocorrem na interface de um corpo sólido, em função do movimento das superfícies e/ou das partículas abrasivas, conforme apresentado na Figura 2.14 (GAHR, 1987).

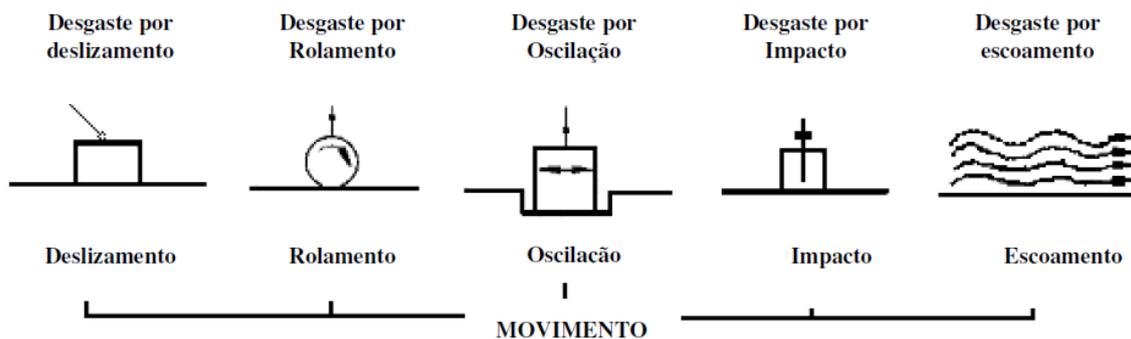


Figura 2.14 - Representação esquemática da classificação dos processos de desgaste. Adaptado de GAHR (1987).

Entretanto a classificação de desgaste mais utilizada se dá pelo modo de desgaste, no qual a forma como os grãos passam sobre a superfície do material e a marcam determina a natureza do desgaste abrasivo. Por esta classificação têm-se dois modos: *i*) desgaste

abrasivo a dois-corpos e *ii*) desgaste abrasivo a três-corpos (HUTCHINGS, 1996; STACHOWIAK & BATCHELOR, 2005).

No desgaste abrasivo a dois-corpos as partículas abrasivas ficam incrustadas em uma das superfícies, causando o riscamento da outra superfície. Por este motivo, o desgaste abrasivo a dois-corpos também é denominado desgaste abrasivo por riscamento. A Figura 2.15 apresenta uma representação esquemática do desgaste abrasivo por riscamento, enquanto a Figura 2.16 apresenta a fotomicrografia de uma liga de titânio que sofreu este modo de desgaste abrasivo (HUTCHINGS, 1996; TREZONA & HUTCHINGS, 1999; WANG *et al.*, 2014).

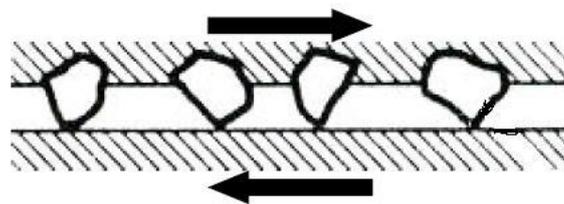


Figura 2.15 – Representação esquemática do desgaste abrasivo por riscamento. Adaptado de Hutchings (1996).

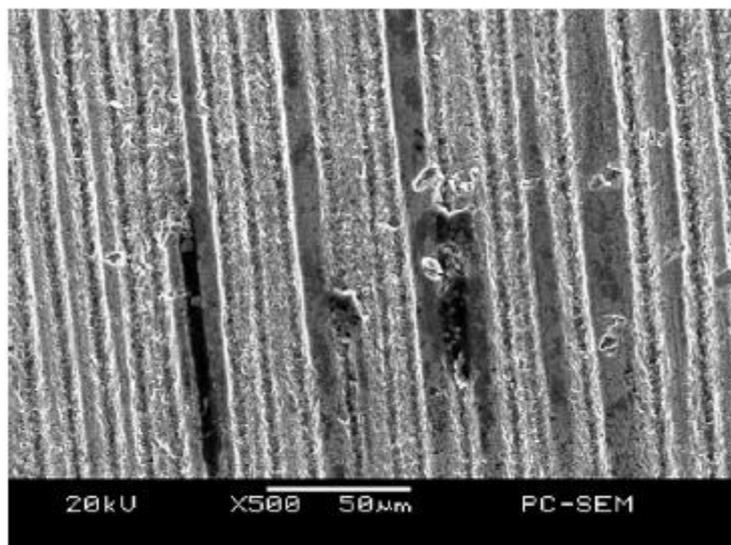


Figura 2.16 - Superfície de corpo-de-prova da liga Ti-25Nb-3Mo-3Zr-2Sn que sofreu desgaste abrasivo por riscamento por uma esfera de ZrO_2 em suspensão abrasiva de SiC (WANG *et al.*, 2014).

No desgaste abrasivo a três-corpos as partículas abrasivas ficam soltas entre as superfícies do corpo e do contra-corpo, gerando um movimento de rolamento. Este movimento das partículas abrasivas gera pequenas indentações na superfície do material. Por este motivo,

o desgaste abrasivo a três-corpos também é denominado desgaste abrasivo por rolamento. A Figura 2.17 apresenta a representação esquemática do desgaste por rolamento, enquanto a Figura 2.18 apresenta a fotomicrografia de uma liga de titânio que sofreu este modo de desgaste abrasivo (COZZA, 2013; HUTCHINGS, 1996; TREZONA *et al.*, 1999; WANG *et al.*, 2014).

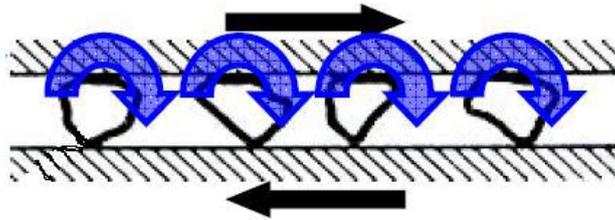


Figura 2.17 – Representação esquemática do desgaste abrasivo por rolamento (COZZA, 2013).

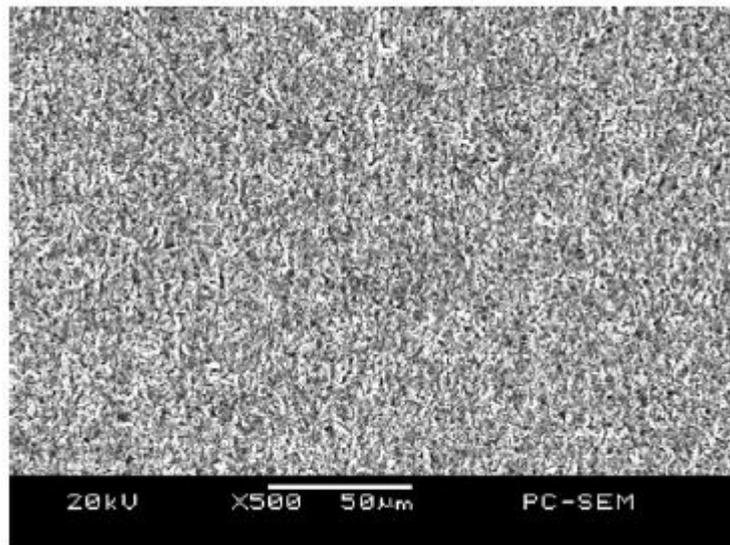


Figura 2.18 - Superfície de corpo-de-prova da liga Ti-25Nb-3Mo-3Zr-2Sn que sofreu desgaste abrasivo por rolamento por uma esfera de Al_2O_3 em suspensão abrasiva de SiC (WANG *et al.*, 2014).

Há ainda a possibilidade, dependendo das condições de ensaio, que ocorra as duas formas de desgaste, tanto por rolamento quanto por riscamento. Neste caso o desgaste é classificado como modo-misto (*mixed-mode*) (ADACHI; HUTCHINGS, 2003, 2005; COZZA; TANAKA; SOUZA, 2011; COZZA *et al.*, 2007). A variação dos parâmetros de desgaste, como força normal durante o ensaio e concentração da suspensão abrasiva, podem gerar o modo misto de desgaste (COZZA, 2014).

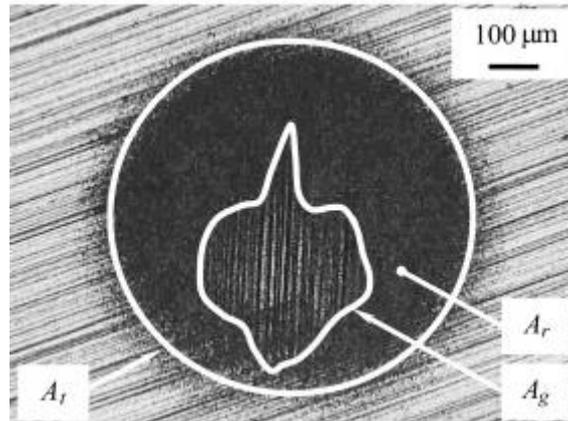


Figura 2.19 – Calota de desgaste de aço ferramenta, ensaiada com SiC no qual ocorreu modo de desgaste misto (COZZA *et al.*, 2007).

2.11.4 Equação de Archard para o desgaste abrasivo

A dedução da equação de desgaste inicia-se considerando uma partícula cônica deslizando sobre a superfície plana de um material dútil, sob ação de uma força normal F amostra, conforme Figura 2.20.

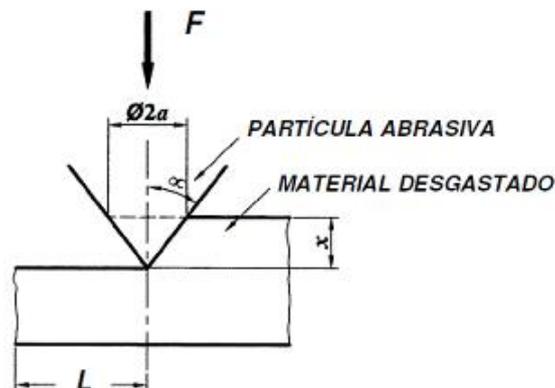


Figura 2.20 - Partícula abrasiva de formato cônico deslizando sobre uma superfície plana (COZZA, 2006).

A carga F causa uma pressão P que age sobre toda área de contato entre a partícula e a superfície. Como a partícula está em movimento de translação, o contato ocorre somente sobre a superfície frontal, portanto F fica:

$$F = P \cdot \frac{\pi \cdot a^2}{2} \quad (2.1)$$

Mas pela Figura 2.20, $\tan(\alpha) = \frac{a}{x}$, logo $a = x \cdot \tan(\alpha)$ e $a^2 = x^2 \cdot \tan^2(\alpha)$. Substituindo na Equação (2.1):

$$F = \frac{1}{2}P \cdot \pi \cdot x^2 \cdot \tan^2(\alpha) \quad (2.2)$$

A deformação plástica na superfície do material será desprezível caso a partícula abrasiva se deforme ou se rompa antes que P atinja o valor da tensão de escoamento. Porém, se P atingir aproximadamente 3 vezes o valor da tensão de escoamento a superfície sofrerá uma acentuada deformação plástica. Este valor de P é denominado dureza de indentação, ou seja, é a dureza do material ($P = H$), e possui relação com a forma da partícula abrasiva (COZZA, 2006). Assim, o volume de material deslocado ao longo da ranhura, a uma distância L , fica definido como:

$$V = L \cdot a \cdot x \quad (2.3)$$

Como $a = x \cdot \tan(\alpha)$, substituindo na Equação (2.3),

$$V = L \cdot x^2 \cdot \tan(\alpha) \quad (2.4)$$

Entretanto, de todo o material deslocado lateralmente à partícula, somente uma fração δ é removida como fragmentos de desgaste por unidade de distância de deslizamento. Logo, a taxa de desgaste de uma partícula q fica:

$$q = \delta \cdot \frac{V}{L} \quad (2.5)$$

Substituindo a Equação (2.4) na Equação (2.5),

$$q = \delta \cdot x^2 \cdot \tan(\alpha) \quad (2.6)$$

Isolando x^2 na Equação (2.2) e substituindo na Equação (2.6) temos:

$$q = \delta \cdot \frac{2F}{P \cdot \pi \cdot \tan(\alpha)} \quad (2.7)$$

Para n partículas, o volume de material removido por unidade de distância de deslizamento, Q , fica definida por:

$$Q = \sum_{i=1}^n q_i = \left(\frac{2\delta}{H \cdot \pi \cdot \tan(\alpha)} \right) \sum_{i=1}^n F_i \quad (2.8)$$

$$Q = \left(\frac{2\delta}{\pi \cdot \tan(\alpha)} \right) \frac{F}{H} \quad (2.9)$$

sendo F a força normal aplicada sobre a amostra e H a dureza do material.

Fazendo $K = \frac{2\delta}{\pi \cdot \tan(\alpha)}$, a Equação 2.9 torna-se:

$$Q = K \frac{F}{H} \quad (2.10)$$

Na Equação (2.10), a variável K mede a severidade do desgaste, sendo um valor adimensional e sempre menor que 1. A taxa de desgaste Q indica o volume de material extraído por unidade de distância de deslizamento. Fazendo $k = \frac{K}{H}$ e $Q = \frac{V}{L}$ e substituindo na Equação (2.10) obtém-se a Equação de Archard para o desgaste abrasivo:

$$L \cdot F = \frac{V}{k} \quad (2.11)$$

onde k é o coeficiente de desgaste, sendo o volume de material desgastado por unidade de força e por unidade de distância de deslizamento $\left(\frac{m^3}{N \cdot m} \right)$. A Equação (2.11) apresenta algumas limitações, uma vez que considera todas as partículas abrasivas como cones ideais, desconsiderando a dureza do material abrasivo bem como a distribuição granulométrica de suas partículas. Além disso não é considerado se o ensaio ocorre por desgaste abrasivo por riscamento ou por rolamento (COZZA, 2006).

2.11.5 Ensaio de desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa

Historicamente, diversos experimentos foram realizados para determinação das propriedades de abrasão de materiais (PETERSEN *et al.*, 1997). O ensaio de micro-

abrasão por esfera rotativa foi desenvolvido por Rutherford & Hutchings, em 1996, a partir de uma configuração utilizada para, a priori, medição de espessura de filmes finos (RUTHERFORD & HUTCHINGS, 1996). Neste tipo de ensaio uma esfera de metal gira sobre a amostra, fixa em um porta amostra, com gotejamento constante de uma suspensão abrasiva. A normal atuante sobre a amostra deriva do peso da própria esfera, enquanto o movimento é mantido pela a velocidade constante por um motor.

Há duas configurações possíveis para o ensaio de desgaste por esfera rotativa: *i*) máquina de ensaio de desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa livre e *ii*) máquina de ensaio de desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa fixa. A Figura 2.21 apresenta a representação esquemática de uma máquina de ensaio de desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa livre.

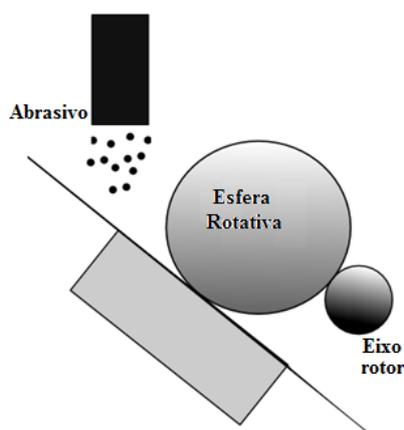


Figura 2.21 - Representação esquemática do modelo de desgaste microabrasivo (GEE *et al.*, 2003).

Vale ressaltar que não há uma normatização para realização dos ensaios de desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa, embora já haja um movimento neste sentido (GEE *et al.*, 2003, 2005).

2.11.6 Determinação do coeficiente de desgaste de materiais revestidos

As razões para o ensaio de desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa ser tão difundido nos meios produtivo e acadêmico estão relacionadas ao baixo custo do equipamento e a versatilidade do teste, que permite o cálculo simultâneo do coeficiente de desgaste do substrato e do revestimento (GEE *et al.*, 2003).

Para tanto, quando há um revestimento sobre o material, e cada material possui um coeficiente de desgaste específico, Rutherford e Hutchings (1996) propuseram uma extensão à Equação 2.11:

$$L \cdot F = \frac{V_{filme}}{k_{filme}} + \frac{V_{subs}}{k_{subs}} \quad (2.12)$$

onde L é a distância de deslizamento, F é a força normal aplicada durante o ensaio de desgaste, V_{filme} e k_{filme} representam volume e coeficiente de desgaste do filme e V_{subs} e k_{subs} referem-se ao volume e coeficiente de desgaste do substrato. A Equação (2.12) pode ser implementada de diferentes maneiras a fim do cálculo dos coeficientes de desgaste. Em geral, partindo do fato de k_{filme} e k_{subs} serem desconhecidos, um ajuste linear pelo método dos mínimos quadrados permite a obtenção dos coeficientes de desgaste a partir do coeficiente angular da reta e do coeficiente linear do ajuste obtido.

Na Figura 2.22 é apresentada uma representação esquemática da geometria da calota de desgaste formada por uma esfera de raio R . Os parâmetros t e h são espessura do filme e altura total da calota, respectivamente, enquanto a e b representam os valores do diâmetro da calota interna e externa.

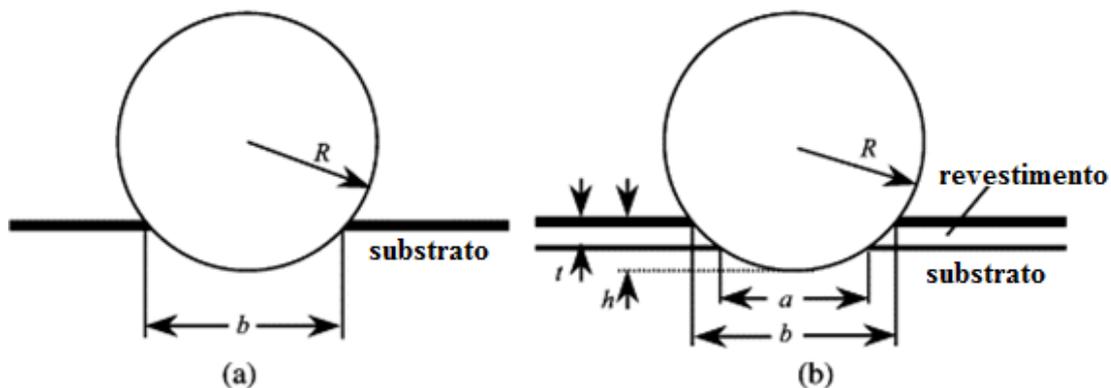


Figura 2.22 - Representação esquemática da geometria da calota no teste de desgaste microabrasivo com esfera de raio R : (a) material sem revestimento e (b) material revestido (KUSANO et al., 2004).

O cálculo do volume desgastado, seja do revestimento ou do substrato, pode ser expresso em função ora do diâmetro externo, b , ora do diâmetro interno, a , bem como do valor da espessura do filme, segundo as equações abaixo:

$$V_{filme} = \frac{\pi}{64R} (b^4 - a^4) = \frac{\pi t}{4} (a^2 + 4Rt) \quad (2.13)$$

$$V_{subs} = \frac{\pi a^4}{64R} \quad (2.14)$$

Em amostras sem revestimento, o cálculo do volume de desgaste é realizado utilizando a Equação (2.14), substituindo o valor do diâmetro interno da calota (representado pela variável a) pelo diâmetro externo (b).

2.11.6.1 Determinação dos coeficientes de desgaste pelo método de Rutherford

A Equação de Archard (Equação 2.12) pode ser reescrita em termos do volume total desgastado, ou seja, $V_T = V_{filme} + V_{subs}$. Assim, isolando ora o volume desgastado do filme (V_{filme}) ora o volume desgastado do substrato (V_{subs}), obtém-se as seguintes equações (PETERSEN *et al.*, 1997; RUTHERFORD; HUTCHINGS, 1996). Seja $V_{subs} = V_T - V_{filme}$, substituindo na Equação de Archard,

$$L \cdot F = \frac{V_{filme}}{k_{filme}} + \frac{V_T - V_{filme}}{k_{subs}} \quad (2.15)$$

$$L \cdot F = \frac{V_{filme}}{k_{filme}} + \frac{V_T}{k_{subs}} - \frac{V_{filme}}{k_{subs}} \quad (2.16)$$

$$L \cdot F = \left(\frac{1}{k_{filme}} - \frac{1}{k_{subs}} \right) V_{filme} + \frac{V_T}{k_{subs}} \quad (2.17)$$

Dividindo toda a Equação (2.17) por V_T :

$$\frac{L \cdot F}{V_T} = \left(\frac{1}{k_{filme}} - \frac{1}{k_{subs}} \right) \frac{V_{filme}}{V_T} + \frac{1}{k_{subs}} \quad (2.18)$$

Analogamente, fazendo $V_{filme} = V_T - V_{subs}$, obtém-se

$$\frac{L \cdot F}{V_T} = \left(\frac{1}{k_{subs}} - \frac{1}{k_{filme}} \right) \frac{V_{subs}}{V_T} + \frac{1}{k_{filme}} \quad (2.19)$$

Segundo Rutherford & Hutchings (1996) para a Equação (2.15) a incerteza no valor de k_{subs} aumenta com o aumento da espessura do revestimento e com a resistência ao desgaste do revestimento. Os erros referentes às aproximações do cálculo de volume são diminuídos com a escolha da equação: se $V_{filme}/V_T < 0,5$, então a Equação (2.15) é preferível, caso contrário, $V_{filme}/V_T > 0,5$, então a Equação (2.16) é mais adequada (PETERSEN *et al.*, 1997; RUTHERFORD; HUTCHINGS, 1996).

2.11.6.2 Determinação dos coeficientes de desgaste pelo método de Allsopp

No método proposto por Allsopp, a Equação (2.12) é dividida ora pelo volume desgastado do filme (V_{filme}) ora do substrato (V_{subs}), obtendo-se as seguintes equações:

$$\frac{L \cdot F}{V_{filme}} = \frac{1}{k_{subs}} \cdot \frac{V_{subs}}{V_{filme}} + \frac{1}{k_{filme}} \quad (2.20)$$

$$\frac{L \cdot F}{V_{subs}} = \frac{1}{k_{filme}} \cdot \frac{V_{filme}}{V_{subs}} + \frac{1}{k_{subs}} \quad (2.21)$$

As formulações das Equações (2.20) e (2.21) permitem obter os coeficientes de desgaste tanto do revestimento, k_{filme} , quanto do substrato, k_{subs} , em um único experimento, a partir dos coeficientes do ajuste por regressão linear do gráfico de $L \cdot F / V_{filme}$ contra V_{subs}/V_{filme} ou $L \cdot F / V_{subs}$ contra V_{filme}/V_{subs} . Uma desvantagem do uso da Equação (2.18) está nos pontos que representam as crateras menores, que em geral possuem maiores erros associados às suas medições, uma vez que estes pontos terão maiores valores no gráfico linear.

2.11.6.3 Determinação dos coeficientes de desgaste pelo método de Hedenqvist

Este método, proposto por Hedenqvist *et al.* (1994) prevê um rearranjo da Equação (2.12), partindo do pressuposto que o valor do coeficiente de desgaste do substrato (k_{subs}) já seja conhecido (HEDENQVIST *et al.*, 1994):

$$L \cdot F - \frac{V_{subs}}{k_{subs}} = \frac{V_{filme}}{k_{filme}} \quad (2.22)$$

Assim, por este método, é possível obter o coeficiente de desgaste do revestimento (k_f) pelo coeficiente linear da reta, a partir do gráfico de $(L \cdot F - V_{subs}/k_{subs})$ contra V_{filme} . Uma desvantagem no uso deste método é a necessidade de um teste separado para o cálculo do coeficiente de desgaste do substrato (k_{subs}) em uma amostra sem revestimento. Outra possível desvantagem está na incerteza acerca da resposta do substrato, uma vez que as propriedades de desgaste por abrasão podem sofrer ser influenciadas durante o processo de deposição de filmes.

2.11.7 Fontes de variabilidade no ensaio de desgaste micro-abrasivo

As propriedades do material estudado, tais como dureza, tamanho de grãos, tenacidade à fratura e porosidade influenciam no comportamento do desgaste micro-abrasivo. Entretanto deve-se ressaltar que a resistência ao desgaste é fortemente dependente das condições do ensaio (DOĞAN & HAWK, 2001; ERICKSON *et al.*, 2001; KATO, 2000).

As variáveis de entrada na equação de Archard, como força normal e distância de deslizamento, são influências diretas no resultado do coeficiente de desgaste. Porém, outros parâmetros exercem tanta influência quanto as variáveis da equação, mesmo indiretamente, dentre tais parâmetros destacam-se: velocidade de rotação da esfera, tempo de ensaio, concentração e vazão da pasta abrasiva além do formato da partícula abrasiva. A combinação de todos estes fatores influencia diretamente no ensaio de desgaste, seja aumentando ou diminuindo a taxa e o coeficiente de desgaste, seja alterando a quantidade de volume desgastado, ou até mesmo na determinação dos limites da cratera de desgaste (COZZA, 2014). Fella *et al.* (2014) estudaram o comportamento de duas ligas de titânio (Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb) em diferentes condições de ensaios de desgaste por rotação de

esfera. Verificaram que para a liga Ti-6Al-7Nb o aumento de velocidade de deslizamento da esfera não gerou variações no coeficiente de desgaste, enquanto que para a liga Ti-6Al-4V houve um aumento gradual no coeficiente. Além disso, com o aumento da velocidade de desgaste, a temperatura de contato também entre a esfera e a amostra aumentou, gerando oxidação permanente da superfície da amostra (FELLAH *et al.*, 2014).

2.11.8 Desgaste em biomateriais

O desempenho tribológico de materiais implantados no corpo humano pode variar, uma vez que o meio biológico é deveras agressivo, com variações de pH, reações bioquímicas, além da estimulação mecânica que a peça pode estar sujeita. Em materiais a base de titânio a falha do filme passivador e a formação de filmes organometálicos pela adição de proteínas desnaturadas na superfície contribuem para a tribocorrosão (SCHMALZRIED & CALLAGHAN, 1999; WOOD & THAKARE, 2013).

As partículas para que ocorra abrasão podem advir de contaminação por outros sistemas (no momento da implantação), ou mais provavelmente, partículas do próprio sistema, resultado de danos superficiais. As partículas removidas da superfície podem auxiliar no desgaste da superfície durante seu movimento, gerando riscos (desgaste a 2-corpos) ou retirando a camada de filme passivador, aderindo a uma das superfícies, causando sulcos ou pequenas indentações na superfície (desgaste a 3-corpos). A Figura 2.23 apresenta uma representação das formas de desgaste que podem ocorrer em superfícies de biomateriais implantados (WOOD & THAKARE, 2013). Klimek *et al.* (2013) estudaram casos clínicos das principais causas de danos e perdas de materiais implantados, chegando à conclusão que o desgaste abrasivo entre os componentes do implante, deformação plástica, desgaste por *fretting*, delaminação do material, trincamento e corrosão biológica são as principais causas de avarias aos implantes (KLIMEK *et al.*, 2013).

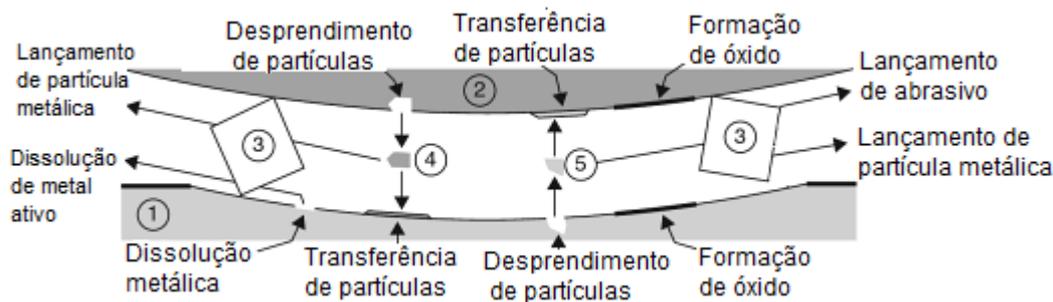


Figura 2.23 – Representação das possíveis interações entre partículas abrasivas (representadas pelo número 03) entre duas superfícies metálicas (números 1 e 2), gerando particulados (números 4 e 5). Adaptado de Wood & Thakare (2013).

Inúmeros trabalhos estão sendo desenvolvidos para entender as causas e os efeitos do desgaste em biomateriais, com intuito de aprimorar as propriedades tribológicas do titânio e suas ligas, principalmente para uso como biomateriais. Tamura *et al.* (2002) estudaram a rugosidade, a dureza, a dureza ao risco e a abrasão de um substrato de titânio puro revestido por TiN. A rugosidade do TiN foi de 40 nm enquanto que para o substrato a rugosidade média foi de 24 nm. Houve um aumento considerável da dureza, cerca de dez vezes e, para baixos carregamentos (abaixo de 0,49N) não houveram marcas de riscamento. Os testes de abrasão realizados através de um raspador dental ultrassônico demonstraram que a superfície revestida quase não sofreu danos em situações reais de uso (TAMURA *et al.*, 2002). Grosse *et al.* (2014) estudaram os efeitos das partículas advindas de implantes coxo-femorais, cimentados, a base de titânio que sofreram desgaste pelo acetábulo de polietileno de ultra -alto peso molecular (UHMWPE). Diversas células de fagocitose e tipos de encapsulamentos foram encontrados de acordo com o tamanho do particulado, entretanto, quanto maior as partículas (> 100µm) maior a chance de ostólise e perda do implante (GROSSE *et al.*, 2014).

2.12 TECNOLOGIA DE PROTEÇÃO SUPERFICIAL

A superfície de um material é caracterizada pela maior quantidade de energia livre e, conseqüentemente maior propensão a reações químicas. Isto ocorre devido a interrupção da rede cristalina, fazendo com que os átomos nestas regiões tenham menos ligações do que os átomos do interior do material (KITTEL, 2005). Assim sendo, a proteção superficial com filmes finos representa uma importante técnica na proteção e melhora das propriedades superficiais de materiais, principalmente se expostos a condições severas,

como meios corrosivos e grandes solicitações mecânicas. Ainda que os avanços tecnológicos atuais permitam o melhor entendimento e deposição de filmes com melhores propriedades, o interesse industrial e acadêmico por esta área remonta meados dos anos 70 (HOLMBERG *et al.*, 2000; TICHY & MEYER, 2000).

As técnicas industriais de revestimentos mais utilizadas são:

1. Aspersão térmica (*spray*)
2. Deposição química de vapores
3. Deposição física de vapores

2.12.1 Aspersão térmica

Na técnica de aspersão térmica o material do revestimento é aspergido por meio de um gás a partir de uma fonte de alta energia. O material é transportado sob a forma de gotículas fundidas ou semi-fundidas diretamente sobre os substratos: a ligação das partículas com o substrato se dá por meio de ligação mecânica. Os parâmetros de deposição influenciam diretamente as características do revestimento, tal como densidade e taxa de deposição. Dentre as vantagens deste processo está a alta taxa de deposição e possibilidade de deposição de diversos óxidos metálicos. Entre as desvantagens destacam-se a incapacidade de obtenção de revestimentos densos e homogêneos (SINGH *et al.*, 1999). Tsui *et al.* (1998) estudaram o processo de deposição de hidroxiapatita (HA) com diferentes parâmetros de deposição através pulverização por plasma (plasma spraying) sobre substratos de Ti64, aço carbono e tungstênio. Os resultados demonstraram que com o aumento da potência do laser, a cristalinidade da HA diminui, a porosidade e o nível de micro-trincas diminui. Ainda assim a presença de micro-trincas causa diminuição na adesão, principalmente na interface entre substrato e revestimento (TSUI *et al.*, 1998). Chu (2007), utilizando um processo de pulverização por plasma, obteve sucesso na obtenção de revestimentos nanoestruturado e bioativos à base de dióxido de titânio (TiO₂) (CHU, 2007). Heimann (2006) utilizou pulverização por plasma para obtenção de revestimento duplo de dióxido de titânio (TiO₂) e hidroxiapatita (HA), obtendo maior adesão entre os filme e promovendo maior osteointegração (HEIMANN, 2006).

2.12.2 Deposição química de vapores

No método de deposição química de vapores – CVD (*Chemical Vapor Deposition*), uma mistura de gás reagente passa por um reator de alta temperatura, entre 800 e 1200°C, formando um produto sólido na forma de uma fina película na superfície do substrato. Ao contrário das técnicas de pulverização, a deposição química de vapores produz revestimento de elevada pureza, densidade, alta homogeneidade e adesão ao substrato. Como desvantagens a taxa de deposição é lenta, a necessidade de altas temperaturas para deposição pode influenciar negativamente os substratos, ocasionando eventuais mudanças de estrutura e difusão de espécies. Além disso existe a possibilidade de formação de resíduos químicos de difícil descarte (SINGH *et al.*, 1999). Metzler *et al.* (2013) estudaram o comportamento de osteointegração de implantes de Ti cp e da liga Ti64 com revestimento de diamante obtido por deposição química de vapores assistida por microondas de plasma (METZLER *et al.*, 2013).

2.12.3 Deposição física de vapores

No método de deposição física de vapores - PVD (*Physical Vapor Deposition*) o material a ser depositado é evaporado por um dado meio, sendo os mais comuns aquecimento resistivo, por bombardeamento de gás ionizado de alta energia ou canhão de elétrons, em uma câmara de vácuo. Muitas vezes o processo é conduzido por gases reativos a fim de promover a formação de compostos superficiais, a partir de reações químicas controladas (HUTCHINGS, 1996; SINGH *et al.*, 1999). Quando comparada à técnica de CVD, a deposição física de vapores também apresenta uma baixa taxa de deposição (com excessão do processo de deposição por feixe de elétrons, que será explicitado mais adiante), embora com a vantagem de ocorrer em menor temperatura de deposição, que ocorre entre 100 e 600°C, podendo ser utilizadas em materiais cuja temperaturas elevadas alterem suas propriedades (PAN *et al.*, 1998; SINGH *et al.*, 1999).

Embora haja uma definição mais ampla e generalista para processos de deposição física de vapores, diversas técnicas estão disponíveis para a deposição de filmes finos por PVD, considerando a forma de evaporação: por arco catódico, por feixe de elétrons e por pulverização (*sputtering*) são alguns exemplos (HUTCHINGS, 1996; PALDEY; DEEVI, 2003).

2.12.3.1 Deposição por *Sputtering*

Nos métodos de deposição por *sputtering* a geração de vapor se dá pelo bombardeamento do alvo por íons, ou seja, as partículas são aceleradas até o alvo e na colisão há transferência de momento entre as partículas aceleradas e os átomos do alvo. Os alvos são mantidos em baixas pressões e sob a aplicação de um potencial elétrico negativo, promovendo a formação de plasma e consequente bombardeamento do alvo por íons.

Em geral, gases nobres são utilizados como atmosfera para produção de plasma devido ao caráter não reativo. É possível, contudo, a utilização de atmosferas que permitam a reação, com gases como N_2 , O_2 e CH_4 . Os átomos arrancados do alvo possuem maior energia (algumas dezenas de eV) quando comparados aos átomos gerados por fontes térmicas (energia inferior a 1 eV), resultando em maior adesão dos filmes (LUGSCHEIDER *et al.*, 1996).

Dentro do processo de *sputtering*, destacam-se as seguintes técnicas:

- i. *Sputtering* com fonte de corrente contínua (*DC Sputtering*): técnica utilizada quando o alvo é condutor, uma vez que aplicando-se uma tensão negativa no alvo os íons positivos do gás são atraídos durante o processo. A fonte gera um campo elétrico entre os eletrodos, acelerando os elétrons para o ânodo (substrato), colidindo com átomos do gás de trabalho, que por sua vez gera íons que se chocam com o catodo gerando *sputtering* (Figura 2.24) (WASA & HAYAKAWA, 1992);

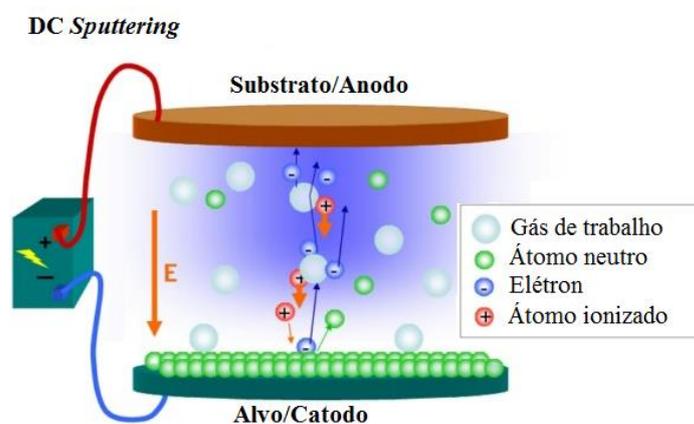


Figura 2.24 – Representação do processo *DC Sputtering*. (LUBOMIRSKY, 2011).

- ii. *Magnetron sputtering*: um anel magnético é colocado abaixo do catodo (alvo) com intuito de gerar um campo magnético perpendicular ao campo elétrico, aprisionando assim os elétrons próximos à superfície do alvo, conforme representado na Figura 2.25. Desta forma a probabilidade de colisões com o gás de trabalho aumenta, gerando maior número de elétrons livres e, conseqüentemente, maior corrente de ionização, resultando em maior taxa de deposição para menores pressões de pulverização (MONTEIRO, 2001).

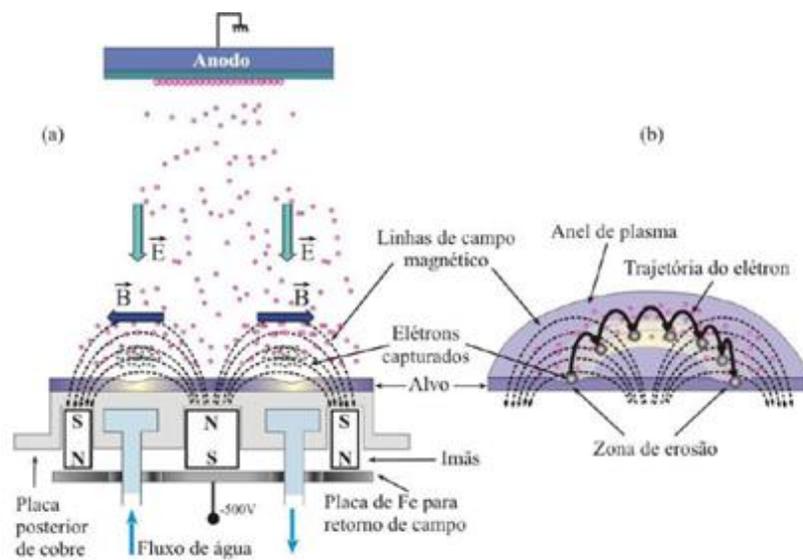


Figura 2.25 – Representação esquemática do processo de *Magnetron Sputtering*: (a) visão geral do sistema e (b) visualização da trajetória dos elétrons. Adaptado de Monteiro (2001).

2.11.1.2 Deposição por Feixe de elétrons

A deposição física de vapores por feixe de elétrons (EB-PVD, do inglês *Electron Beam – Physical Vapor Deposition*) é um processo no qual um feixe de elétrons de alta energia, emitidos por um filamento de tungstênio, é utilizado para bombardear um alvo (catodo) com intuito de que o material evapore e solidifique sobre a superfície de um substrato, conforme representação esquemática da Figura 2.26. O processo de EB-PVD apresenta alta taxa de deposição, revestimentos com alta densidade, baixa contaminação e bom controle composicional, além de microestrutura uniforme. A microestrutura e a composição do revestimento podem ser facilmente modificadas através da manipulação dos parâmetros do processo e composições do alvo, permitindo que uma grande variedade de revestimentos de cerâmicos e metálicos multicamadas possam ser formados (óxidos,

carbonetos e nitretos) em temperaturas de deposição relativamente baixas. Mesmo os elementos com baixa pressão de vapor, tais como molibdênio, tungstênio e de carbono são prontamente evaporados por este processo (GALVANI, 2011; SINGH *et al.*, 1999).

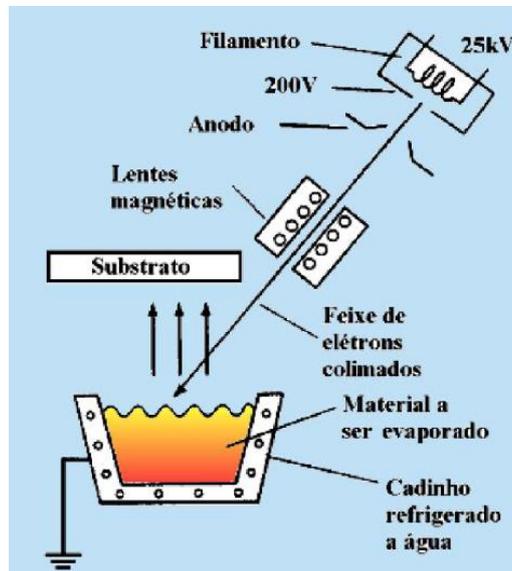


Figura 2.26 - Respresentação esquemática do equipamento de EB-PVD. Adaptado de Galvani (2011).

2.12.2 Filmes finos de nitreto de titânio (TiN) e nitreto de zircônio (ZrN)

Os filmes finos a base de nitretos combinam a elevada dureza das cerâmicas covalentes com alta estabilidade térmica e mecânica, tornando-os materiais promissores na proteção de superfícies (GALVANI, 2011). O nitreto de titânio é um material de cor dourada, com estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada, que apresenta elevada resistência à corrosão e ao desgaste, sendo muito utilizado na proteção de ferramentas de corte e componentes sujeitos à aplicações tribológicas (KATARIA *et al.*, 2010; LEE & JEONG, 1998; PAN *et al.*, 1998; STEYER *et al.*, 2008). O nitreto de zircônio é um material dourado claro, de estrutura cristalina cúbica, também utilizado em proteção de ferramentas e em componentes expostos a meios corrosivos e com alto desgaste (MILANI *et al.*, 2010; PILLOUD *et al.*, 2003; RAMANA *et al.*, 2000). A Tabela 2.3 apresenta algumas propriedades do TiN e do ZrN (PIERSON, 1996).

Tabela 2.3 – Algumas propriedades dos revestimentos TiN e ZrN (PIERSON, 1996).

<i>Propriedade</i>	<i>Material</i>	
	<i>TiN</i>	<i>ZrN</i>
<i>Estrutura Cristalina</i>	CFC, tipo NaCl	CFC, tipo NaCl
<i>Parâmetro de rede (nm)</i>	0,424	0,4567
<i>Composição</i>	TiN _{0,66} a TiN _{1,1}	ZrN _{0,55} a ZrN _{1,0}
<i>Calor específico (J/mol·K)</i>	33,74	40,39
<i>Calor de formação (a 298K)(kJ/mol)</i>	338	365,4
<i>Condutividade térmica (W/m·°C)</i>	19,2	20,5
<i>Coefficiente de expansão térmica (°C⁻¹)</i>	9,35·10 ⁻⁶	7,4·10 ⁻⁶
<i>Dureza Vickers (GPa)</i>	18 – 21	15
<i>Módulo de Elasticidade</i>	251	397
<i>Peso Molecular</i>	64,95	105,23
<i>Densidade (g/cm³)</i>	5,40	7,32

De acordo com o diagrama de fase do Titânio-Nitrogênio (Figura 2.27), o acréscimo de nitrogênio gera uma expansão da rede cristalina do titânio para acomodar os átomos de nitrogênio, tendo sua concentração máxima, sem alterar a rede cristalina do titânio, 23% em peso atômico à 1050 °C. Para concentrações de nitrogênio superiores a 23% com temperaturas inferiores a 1050 °C, é observada a formação de Ti₂N, com estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado. A fase TiN, com estrutura cristalina cúbica de face centrada, pode ser obtida com concentrações de nitrogênio de 40 a 55% de peso atômico (CARBONARI; MARTINELLI, 2001). De acordo com Wittmer, a baixas pressões de nitrogênio, os átomos de nitrogênio concentram-se nas vacâncias da rede cristalina do titânio, em solução sólida intersticial. Com o aumento da concentração de nitrogênio aumenta a tensão interna na rede cristalina do titânio, levando a uma distorção em sua rede cristalina que favorece a transformação da estrutura hexagonal compacta para estrutura cúbica de face centrada, formando assim o nitreto de titânio (WITTMER, 1985). Com o aumento na concentração de nitrogênio, os átomos de nitrogênio tendem a se concentrar nos contornos de grãos.

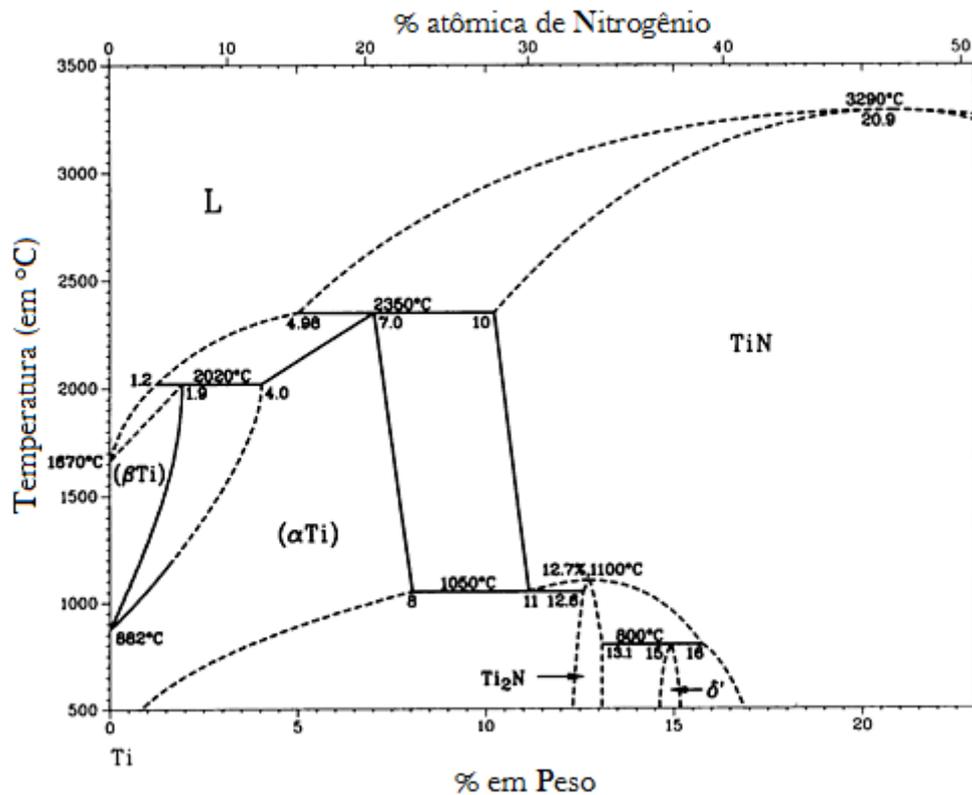


Figura 2.27 – Diagrama de fase do Titânio-Nitrogênio.

Vale ressaltar que o substrato pode influenciar a obtenção das propriedades dos filmes, uma vez que, dependendo de quão macio for o material, os revestimentos podem fraturar com o aumento dos carregamentos devido à deformação plástica. Outro fator deletério ao crescimento e estabilidade de filmes finos multicamadas é a tensão residual, uma vez que durante a deposição a estabilização atômica tende a distribuir a força exercida pelo filme, tornando o revestimento mais suscetível à delaminação (SOROKA *et al.*, 2010; SOROKA, 2010).

Tavares *et al.* (1999) obtiveram um aumento substancial no valor da microdureza de amostras com filmes multicamadas ($\cong 3600$ HV) e um aumento na tensão residual (compressiva, entre 1 e 8 GPa) com o aumento no número de multicamadas, apresentando valores superiores àqueles encontrados para camadas simples de TiN (cerca de 4 GPa) (TAVARES *et al.*, 1999). Ulrich *et al.* (2004) tiveram uma melhora significativa no tempo de vida de ferramentas de corte revestidas com multicamadas de TiN/ZrN, uma vez que a estrutura colunar do revestimento serviu como depósito de lubrificantes (ULRICH *et al.*, 2004).

A combinação dos filmes de TiN e ZrN é tema de uma grande quantidade de artigos, uma vez que é possível combinar as boas propriedades de ambos os filmes (BRAIC *et al.*, 2006; CAICEDO *et al.*, 2010). Rizzo *et al.* (2006) estudou a influência do número de multicamadas de TiN/ZrN nas propriedades estruturais e morfológicas do revestimento. Como resultado obteve diferentes texturas cristalográficas, prevalecendo a orientação dos planos (111) referentes ao ZrN e maior resistência à corrosão em revestimentos multicamadas, quando comparados aos filmes isoladamente. Arias *et al.* (2010) estudaram o comportamento de multicamadas TiN/ZrN/TiN/ZrN onde também observou um crescimento preferencial na orientação cristalográfica dos planos (111), além de observar maior presença de microtensões nos filmes de ZrN, indicando um maior número de discordâncias e/ou defeitos na rede cristalina deste material (ARIAS *et al.*, 2010).

Shan *et al.* (2013) estudaram a resistência à corrosão e ao desgaste de ferramentas de corte revestidas com dois diferentes tipos de filmes, TiN e TiCN, em diferentes meios: ar, água destilada e água do mar artificial. Os filmes apresentaram orientação cristalográfica preferencial (1 1 1), e a amostra TiCN apresentou picos de difração deslocados em comparação com a liga TiN devido a deformação da rede cristalina devido ao carbono ter maior raio atômico que o nitrogênio. Todas as amostras revestidas apresentaram melhor desempenho tanto em desgaste quanto em resistência à corrosão, com o TiN apresentando maior dureza que o TiCN (SHAN *et al.*, 2013). Li *et al.* (2013) depositaram camadas de Zr-N em substrato de Ti cp por surface alloying com intuito de melhorarem as propriedades superficiais do material. O tratamento superficial gerou uma difusão de Zr no substrato, aumentando consideravelmente a dureza superficial e das camadas mais próximas à superfície. Os resultados do coeficiente de atrito apresentaram redução de cerca de 40%, enquanto o coeficiente de desgaste tenha melhorado consideravelmente em relação ao substrato (LI *et al.*, 2013b).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção é descrita a metodologia utilizada na obtenção dos substratos da liga de Ti-40Zr, obtidas por metalurgia do pó, bem como o processo de revestimento com filmes protetivos de TiN e ZrN, além da combinação destes filmes. Em sequência é descrita a metodologia do estudo das propriedades de desgaste. Além da metodologia de desenvolvimento das amostras e dos estudos de desgaste já empregados são descritas as análises de caracterização morfológica e microestrutural que ainda serão utilizadas neste trabalho.

As ligas e os revestimentos foram obtidos nas instalações da Divisão de Materiais (AMR) do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE), exceto pela preparação metalográfica que ocorreu no Laboratório de Metalurgia e Materiais (LMM) da Universidade de Brasília (UnB). Os ensaios de desgaste e demais técnicas de caracterização foram desenvolvidos na Universidade de Brasília.

3.1 MATÉRIAS PRIMAS

Os pós dos elementos titânio e zircônio foram produzidos a partir do processo de hidrogenação. Foram utilizados finos de esponja (produzidas no AMR/IAE/DCTA), previamente lavados com solvente orgânico (acetona) e secos ao ar. A etapa de hidrogenação, para ambos os metais, foi realizada a 500 °C, em um forno de alto vácuo Astro Série 1000, da Thermal Technology, com temperatura máxima de 2500 °C, durante aproximadamente 3 horas, com pressão de 1 atm (manométrica).

Após o resfriamento no forno, o material, friável, foi moído, em vácuo mecânico 10^{-3} Torr, à temperatura ambiente. Para evitar contaminações, foi utilizado um moinho de aço inoxidável revestido com chapas de titânio e contendo bolas de titânio, desenvolvido e confeccionado no DCTA.

Todos os pós foram utilizados em seu estado hidrogenado, visando alcançar uma maior ativação do processo de sinterização, por meio da movimentação atômica de hidrogênio durante o processo, e a redução dos custos, uma vez que a etapa de desidrogenação é

muito dispendiosa e demorada. O tamanho médio de partículas para ambos os pós foi de 20 μ m.

3.2 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS DA LIGA Ti-40Zr

As amostras da liga Ti-40Zr foram obtidas pela técnica de *blended-elemental* (BE), a partir da mistura dos pós-elementares hidrogenados, seguido por sequência de prensagens uniaxial e isostática a frio e sinterização sob vácuo. A utilização dessas técnicas visaram alcançar a máxima densificação possível, otimizar os parâmetros de processo, evitar contaminações e reduzir os custos.

3.2.1 Pesagem e mistura dos pós

Os pós precursores foram pesados em balança analítica Mettler Toledo, modelo PB30021 com precisão de 0,01 g, na estequiometria da liga, para uma carga total de 10 g, procedendo-se, a seguir, a moagem e mistura por 15 minutos em agitador mecânico.

3.2.2 Prensagem uniaxial a frio

Foram preparadas amostras cilíndricas (4 g) nas dimensões de 14 mm de diâmetro, por 4,0 mm de altura, obtidas com a utilização de uma matriz de aço, com camisa flutuante, desenvolvidas e confeccionadas no DCTA (Figura 3.1). A compactação foi executada utilizando-se uma prensa hidráulica uniaxial (Marconi, modelo 0981), com o preenchimento dos moldes de forma homogênea (cada pastilha pesava 4 g, sem a utilização de desmoldante, para evitar contaminações). A carga de compactação utilizada foi de 60 MPa, durante 30 s, com subsequente descompressão de 60 s.



Figura 3.1 - Matrizes de aço com camisa flutuante utilizada na prensagem uniaxial a frio.

3.2.3 Prensagem isostática a frio

A seguir, as amostras compactadas uniaxialmente a frio foram encapsuladas, sob vácuo, em moldes flexíveis de látex e introduzidas no vaso de pressão cilíndrico de uma prensa isostática a frio e aplicada uma pressão de 450 MPa por 30 s. Foi utilizada uma prensa isostática Paul Weber KIP 100 E, com capacidade de 100 t, dotada de câmara cilíndrica de 50 mm de diâmetro, altura útil de 160 mm e pressão máxima de 500 MPa.

3.2.4 Sinterização

Substratos da liga Ti-40Zr foram sinterizados a 1400 °C, em vácuo de 10^{-7} Torr, com taxa de aquecimento de 20 °C/min. Após atingir a temperatura especificada, as amostras permaneceram nesse patamar por duas horas.

Utilizou-se um forno a vácuo com elemento resistivo de grafite, área útil de 12000 mm² e temperatura máxima de 2500 °C, Thermal Technology Inc, modelo 1000-3060-FP 20, conforme apresentado na Figura 3.2.

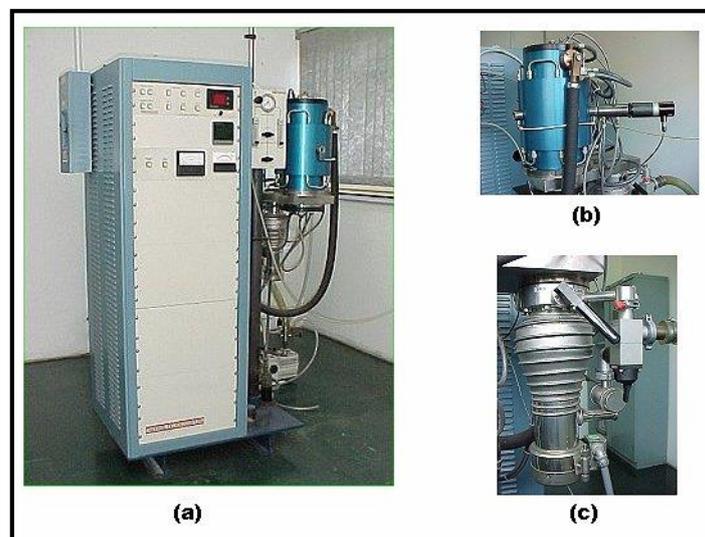


Figura 3.2 - Forno para hidrogenação e sinterização: (a) vista geral, (b) forno e pirômetro óptico e (c) sistema de vácuo (bomba difusora).

3.2.5 Preparação metalográfica

As amostras da liga Ti-40Zr foram embutidas em resina acrílica para facilitar o manuseio e as etapas metalográficas. Após o embutimento, as amostras foram lixadas, progressivamente, em lixas 240, 400, 600, 800, 1200 e 2400.

O polimento mecânico das amostras foi realizado em 3 etapas, de maneira análoga à sugerida por Gammon *et al.* (2004):

1. Polimento inicial – feito com alumina $0,03\mu\text{m}$ com velocidade do disco em 250 rpm e pressão de compressão alta;
2. Polimento intermediário com pasta de diamante de $1\mu\text{m}$, velocidade do disco de 250 rpm e pressão alta;
3. Polimento final com alumina $0,03\mu\text{m}$, velocidade do disco em 125 rpm e pressão média.

As primeiras duas etapas de polimento servem para retirar riscos mais severos oriundos da etapa de lixamento, além de eliminar possíveis resíduos sobre a superfície da amostra. O polimento final, com menor pressão de compressão e velocidade do disco, auxilia no acabamento final do polimento. As amostras passaram por uma etapa de limpeza em recipientes com acetona para limpeza em ultrassom por 30 minutos.

3.3 OBTENÇÃO DOS REVESTIMENTOS DE NITRETO DE TITÂNIO

Os revestimentos foram obtidos usando-se o forno de fusão por feixe de elétrons (JEOL LTD, modelo JEBM-30D), da AMR/IAE/DCTA modificado para a produção de revestimentos metálicos e cerâmicos, conforme apresentado na Figura 3.3 (ALMEIDA, 2005). O equipamento é constituído de um canhão de elétrons com tensão de aceleração de 25 kV e corrente do feixe com variação de 0 a 1,2 A. O sistema de vácuo permite alcançar uma pressão final na câmara de evaporação de 10^{-4} Pa ($\sim 10^{-6}$ Torr).

As demais características do forno de fusão por feixe eletrônico utilizado nesse trabalho são as seguintes:

- Potência máxima de 30 kW;
- Sistema de deflexão lateral (X): 50 V, DC / 100mA;

- Sistema de deflexão transversal (Y): +/-5 V, DC / 100mA;
- Sistema de vácuo: 1 bomba mecânica e três bombas difusoras;
- Porta substratos com sistema de aquecimento.

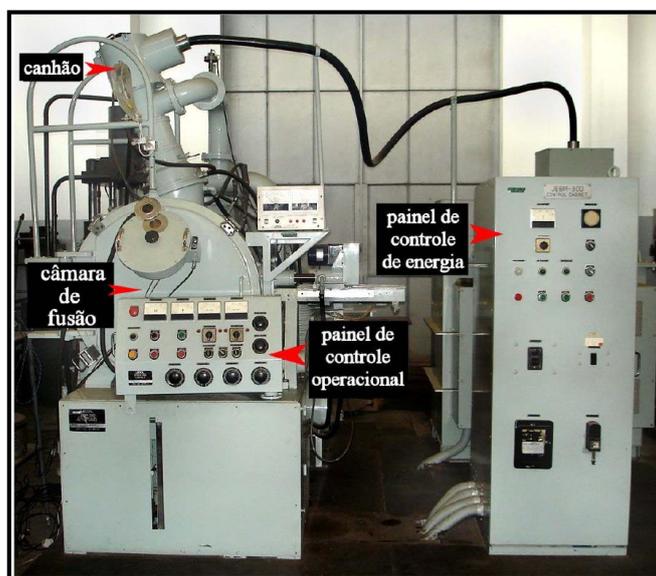


Figura 3.3 – Forno de feixe de elétrons JEBM – 30D Jeol utilizado no projeto.

O porta-substratos foi instalado acima da fonte de vapor a uma distância vertical de até 17 cm, para amostras planas de até 5 cm x 10 cm. A medição e o controle da temperatura foram feitos por um termopar Tipo K e um controlador programável de temperatura.

3.3.1 Parâmetros de processamento para obtenção dos revestimentos

Os revestimentos foram realizados por deposição física de vapores por feixe de elétrons (EB-PVD), dividido em três diferentes experimentos, combinando camadas de nitreto de titânio e nitreto de zircônio. Para deposição dos revestimentos o substrato foi aquecido a 600 °C e a pressão no interior da câmara foi mantida em torno de 10^{-6} Torr.

A evaporação de Ti foi realizada com corrente de 0,05 A, enquanto a corrente para evaporação de Zr foi de 0,15 A. A atmosfera reativa para formação de nitreto de titânio e nitreto de zircônio foi de obtida com gás nitrogênio e vazão de 10 sccm (cm^3/min).

A Tabela 3.1 – Nomenclatura das amostras e parâmetros do processo de revestimento para cada combinação de filmes finos. Tabela 3.1 apresenta a nomenclatura das amostras e os parâmetros utilizados na deposição dos revestimentos utilizados neste trabalho.

Tabela 3.1 – Nomenclatura das amostras e parâmetros do processo de revestimento para cada combinação de filmes finos

Amostra	Processo de Recobrimento
TiN	Evaporação de Ti + Evaporação de (Ti em N ₂)
TiN/ZrN	Evaporação de Ti + Evaporação de (Ti em N ₂) + Evaporação de (Zr em N ₂)
TiN/ZrN/TiN	Evaporação de Ti + Evaporação de (Ti em N ₂) + Evaporação de (Zr em N ₂) + Evaporação de (Ti em N ₂)

3.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS REVESTIMENTOS

3.4.1 Análise microestrutural da seção transversal e superfícies dos revestimentos

As análises microestruturais das seções transversais e da superfície das amostras foram realizadas com o auxílio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para análise superficial não foi realizada nenhuma preparação metalográfica em especial. Para a análise das seções transversais foi realizada preparação metalográfica análoga à preparação que antecedeu o processo de revestimento das amostras.

Com intuito de melhorar a interpretação das imagens da seção transversal, as amostras bipartidas foram atacadas em solução de reagente Kroll, por 30 segundos.

As micrografias foram obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura, da marca JEOL, modelo JSM 7001F, localizado no Instituto de Biologia da Universidade de Brasília.

3.4.2 Análise superficial por microscopia de força atômica

As amostras da liga Ti-40Zr e substratos da mesma liga revestida foram analisadas pela técnica de microscopia de força atômica (MFA), realizadas em um microscópio Shimadzu Corp., modelo SPM-9600, localizado na Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). As análises foram realizadas em modo dinâmico, num ambiente

controlado para evitar interferência na obtenção das imagens, e a superfície das amostras foi subdividida em 09 sub-regiões, correspondentes aos pontos cardeais, colaterais e centro da amostra, com ponteira de nitreto de silício (Si_3N_4).

A área de varredura das amostras foi quadrada, com dimensões de $40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$, com procedimento de traço e retraço sendo realizados, com intuito de evitar distorções durante a varredura das amostras. Todas as imagens foram processadas por um software específico do equipamento para nivelar as imagens e obter os valores de rugosidade média (R_a).

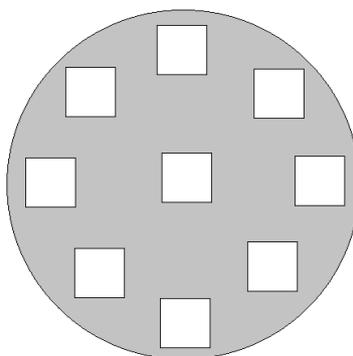


Figura 3.4 – Mapa das regiões analisadas por Microscopia de Força Atômica.

3.4.5 Análise por difratometria de raios-X

A análise por difratometria de raios-X de amostras da liga Ti-40Zr sem revestimento foi realizada em um difratômetro Rigaku, modelo Ultima IV, com tubo emissor de filamento de cobre. Os dados foram obtidos no modo 2θ , entre 5° e 110° , com passo de $0,01^\circ$ e tempo de contagem de 1 segundo por passo. O equipamento, acima referido, situa-se no Instituto de Geociências da Universidade de Brasília.

3.4.6 Ensaio qualitativo de resistência ao risco

Com intuito de verificar a adesão dos filmes foi realizado um ensaio de riscamento das amostras revestidas. As amostras foram submetidas a um carregamento de 15 kgf, com um penetrador Brinell de 2,5 mm, num equipamento da marca Pantec, localizado no

Laboratório de Metalurgia e Materiais (LMM) da Universidade de Brasília (UnB). As amostras foram deslocadas no sentido da extremidade para o centro.

Após o riscamento foi calculada a resistência ao risco (H_s), em MPa, pela seguinte fórmula (SADE *et al.*, 2006):

$$H_s = 8 \cdot \frac{F_N}{\pi \cdot b^2} \quad (3.1)$$

onde F_N é a força normal no ensaio de resistência ao riscamento e b é a largura do risco, medida através de microscopia confocal.

3.4.7 Microscopia confocal

As amostras foram analisadas por microscopia confocal para medição da largura, profundidade e extensão do risco bem como análise da adesão dos revestimentos por imagens. As análises foram realizadas num equipamento da marca Olympus, modelo LEXT OLS 4100. Este equipamento está localizado no de Laboratório de Metalurgia e Materiais da Universidade de Brasília.

As imagens foram obtidas por feixe de laser, com comprimento de onda de 405 nm, permitindo uma resolução máxima, no plano xy de 0,12 μm . A área de aquisição das imagens variou com a dimensão do risco e um mapa de alturas foi obtido utilizando o software de análise de imagens do equipamento. O software do equipamento também permite a realização de medições geométricas nas amostras, como área superficial, área da seção transversal e volume.

3.5 ENSAIOS DE DESGASTE

Os ensaios de desgaste das amostras, com e sem revestimentos, foram realizados utilizando um equipamento de esfera livre, da marca CSM, modelo Calowear, existente do Departamento de Engenharia Mecânica da UnB, conforme apresentado pela Figura 3.5. A força normal variou entre 0,37 a 0,45 N (com uma acurácia de $\pm 0,001\text{N}$). A esfera

utilizada foi de aço 100Cr6 de 20mm de diâmetro girando continuamente contra a amostra em velocidade constante.

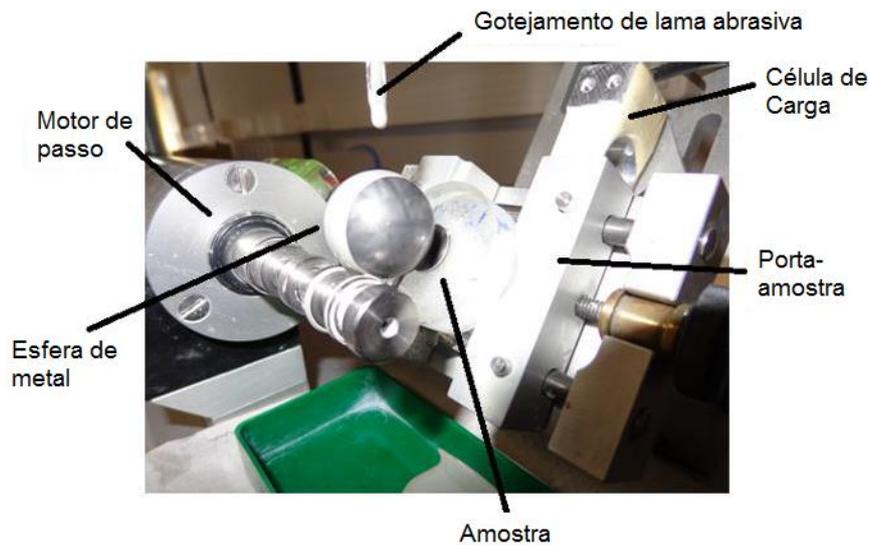


Figura 3.5 - Configuração do equipamento de desgaste microabrasivo por esfera livre utilizada neste trabalho.

Foram realizados 8 ensaios de desgaste, ajustando-se a distância de deslizamento percorrida pela esfera, com incrementos de 14m, com a primeira distância de deslizamento de 14m e 126m a última. Tal amplitude de distâncias foi utilizada para garantir que se alcançasse o regime permanente de desgaste. A Tabela 3.2 apresenta as distâncias de deslizamento e respectivos tempos de cada ensaio.

Duas diferentes suspensões abrasivas foram utilizadas para estudar o desgaste das amostras. A primeira foi uma suspensão de carbeto de silício (SiC), com concentração volumétrica de cerca de 0,20 (75g de abrasivo para 100 cm³ de água destilada), tamanho médio de partícula de 4 µm e partículas angulares. A segunda uma suspensão de sílica (SiO₂), com concentração volumétrica de 0,23, apresenta 80% do tamanho de seus grãos dentro da faixa de 1 a 5 µm. Foi utilizado um gotejamento de 1 gota a cada 5 segundos.

Tabela 3.2 - Distâncias de deslizamento e respectivos tempos de cada ensaio.

Distância de deslizamento [m]	Tempo de ensaio [s]
14	158
28	316
42	474
56	632
70	790
84	948
98	1106
126	1422

A Figura 3.6 e Figura 3.7 apresentam as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos abrasivos utilizados neste trabalho. As partículas de SiC apresentam elevada dureza, entre 2100 e 2600 HV, com grande angularidade (grande número de arestas), além de não apresentar grandes aglomerados de partículas e distribuição de tamanhos de grãos, maiores do que 1 μm . Já as partículas de SiO₂ apresentam menor dureza quando comparada ao SiC, entre 750 e 1200 HV, com menor número de arestas, considerável número de partículas com tamanho inferior a 1 μm e aglomerados (Figura 3.7).

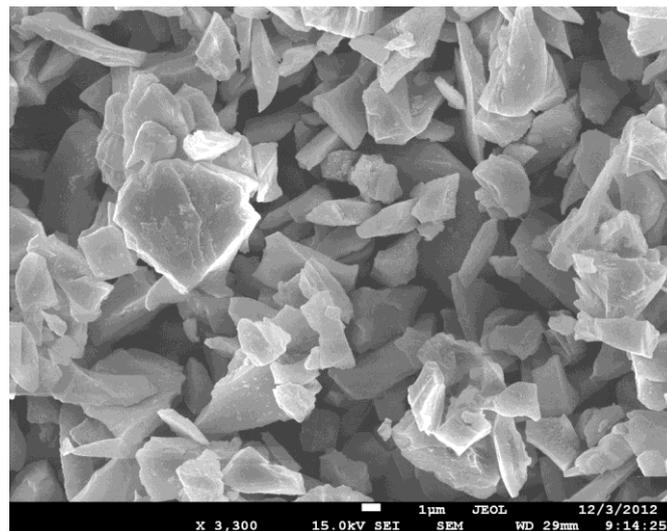


Figura 3.6 – Microscopia eletrônica de varredura das partículas de carбето de silício (SiC) com aumento de 3.300x.

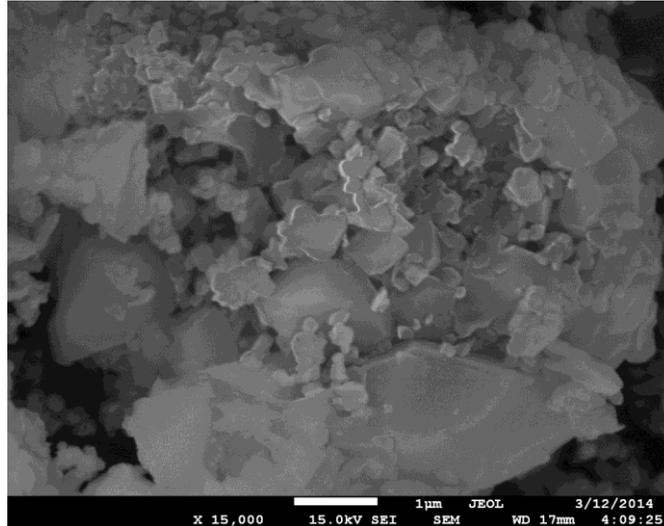


Figura 3.7 - Microscopia eletrônica de varredura das partículas de sílica (SiO_2) com aumento de 15.000x.

As calotas de desgaste foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), num microscópio FEI Quanta 450, localizado no laboratório de Geocronologia, do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília. As imagens das crateras de desgaste foram feitas pelo modo de elétrons retroespalhados com intuito de evidenciar as diferenças entre os átomos das distintas camadas e as medições foram realizadas com o software Image J.

O cálculo do volume desgastado, seja do revestimento ou do substrato, pode ser expresso em função ora do diâmetro externo, b , ora do diâmetro interno, a , bem como do valor da espessura do filme (t).

$$V_{filme} = \frac{\pi}{64R} (b^4 - a^4) = \frac{\pi t}{4} (a^2 + 4Rt), \quad (3.2)$$

$$V_{subs} = \frac{\pi a^4}{64R}. \quad (3.3)$$

3.5.1 Métodos de obtenção dos coeficientes de desgaste

Os coeficientes de desgaste do revestimento e do substrato foram obtidos por diferentes métodos com intuito de verificar a reprodutibilidade bem como coeficientes de determinação e de correlação nas equações propostas. As equações propostas estão listadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Diferentes métodos utilizados para o cálculo do coeficiente de desgaste dos materiais.

Archard	$LF = \frac{V_T}{k}$	(3.4)
Rutherford I	$\frac{L \cdot F}{V_T} = \left(\frac{1}{k_{filme}} - \frac{1}{k_{subs}} \right) \frac{V_{filme}}{V_T} + \frac{1}{k_{subs}}$	(3.5)
Rutherford II	$\frac{L \cdot F}{V_T} = \left(\frac{1}{k_{subs}} - \frac{1}{k_{filme}} \right) \frac{V_{subs}}{V_T} + \frac{1}{k_{filme}}$	(3.6)
Allsopp	$\frac{L \cdot F}{V_{subs}} = \frac{1}{k_{filme}} \cdot \frac{V_{filme}}{V_{subs}} + \frac{1}{k_{subs}}$	(3.7)
Hedenqvist	$L \cdot F - \frac{V_{subs}}{k_{subs}} = \frac{V_{filme}}{k_{filme}}$	(3.8)

Onde:

L - distância de deslizamento do ensaio;

F - força normal;

V_T - volume total desgastado;

V_{subs} - volume desgastado do substrato;

V_{filme} - volume desgastado do revestimento;

k_{subs} - coeficiente de desgaste do substrato;

k_{filme} - coeficiente de desgaste do revestimento.

A Equação de Archard foi utilizada para calcular o coeficiente de desgaste das amostras com e sem revestimento, considerando as amostras revestidas como um sistema único (Revestimento + Substrato) sem fazer distinção entre os coeficientes de desgaste do revestimento e do substrato.

O método de *Rutherford* é subdividido em duas diferentes equações e os coeficientes de desgaste do substrato e do filme são calculados em um único ensaio, além de ser o método mais utilizado no estudo do desgaste. Na primeira equação, denominada *Rutherford I*, os coeficientes de desgaste são calculados a partir dos valores do coeficiente angular da reta e do coeficiente linear, do gráfico de LF/V_T contra V_{filme}/V_T . Na segunda equação, denominada *Rutherford II*, os coeficientes de desgaste são calculados a partir do coeficiente angular e do coeficiente linear da reta, obtida pelo ajuste linear dos dados do gráfico de LF/V_T contra V_{subs}/V_T .

Analogamente aos métodos de Rutherford, o método de Allsopp permite a obtenção dos coeficientes de desgaste do filme e do substrato em um único ensaio. No método a Equação de Archard para o desgaste é dividida pelo volume desgastado do substrato e os coeficientes de desgaste são extraídos do gráfico de LF/V_{subs} contra V_{filme}/V_{subs} .

No método de Hedenqvist os coeficientes de desgaste são calculados em ensaios distintos. Assim, primeiramente é realizado um ensaio para cálculo do coeficiente de desgaste do substrato e o valor encontrado é utilizado na Equação 3.7, apresentada na Tabela 3.3.

4. RESULTADOS

4.1 ANÁLISE MICROESTRUTURAL DA LIGA Ti-40Zr

As amostras da liga Ti-40Zr apresentaram microestrutura homogênea, baixa porosidade e alta densificação (Figura 4.1). A microestrutura apresentou placas grosseiras de estrutura α com estrutura β intergranular, com completa dissolução do zircônio na matriz. A temperatura de sinterização (1400 °C), seguidas de resfriamento lento no próprio forno até temperatura ambiente, favorece a transformação da fração β em α .

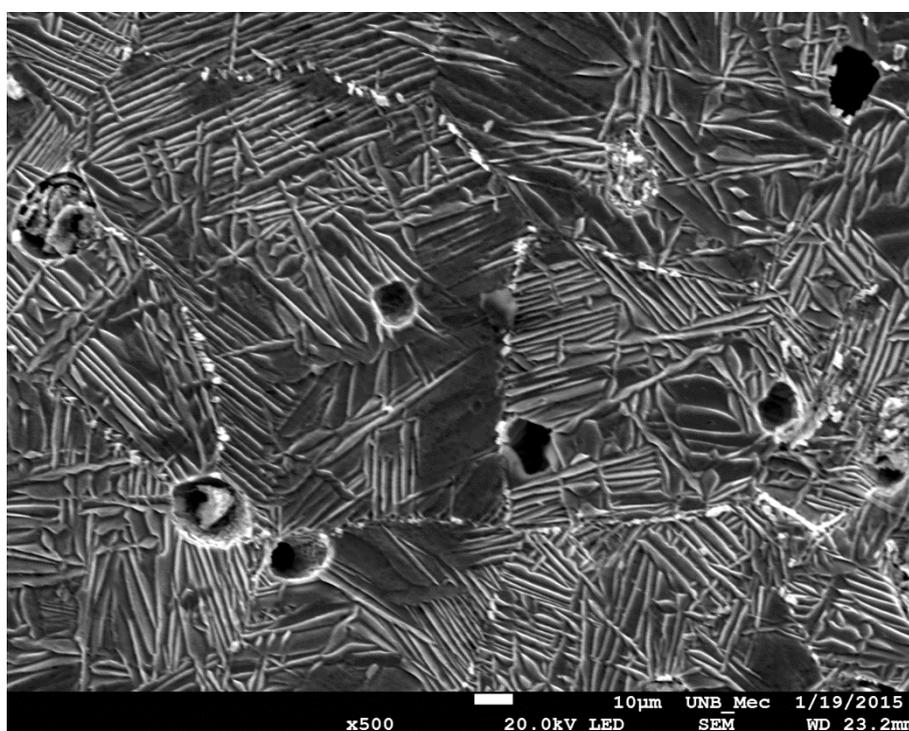


Figura 4.1 – Microscopia eletrônica de varredura da superfície da liga Ti-40Zr, no modo elétrons retroespalhados com aumento de 500x, apresentando lamela de α e fase interlamelar β .

A Tabela 4.1 apresenta os valores encontrados na análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), enquanto a Figura 4.2 apresenta o espectro da amostra do substrato. Pelo resultado da análise de EDS é possível notar que a amostra apresentou pequena contaminação por alumínio, advindo do processo de polimento com alumina, uma vez que o tamanho de partículas da suspensão utilizada possuía baixa granulometria (cerca de 0,03 μm), podendo terem se alojado em microporosidades abertas.

Tabela 4.1 – Tabela composicional da análise de EDS na superfície do substrato.

Elemento Químico	% em Peso	% atômica
Al K	0,06	0,15
Si K	0,27	0,60
Ti K	50,90	66,03
Zr L	48,77	33,23

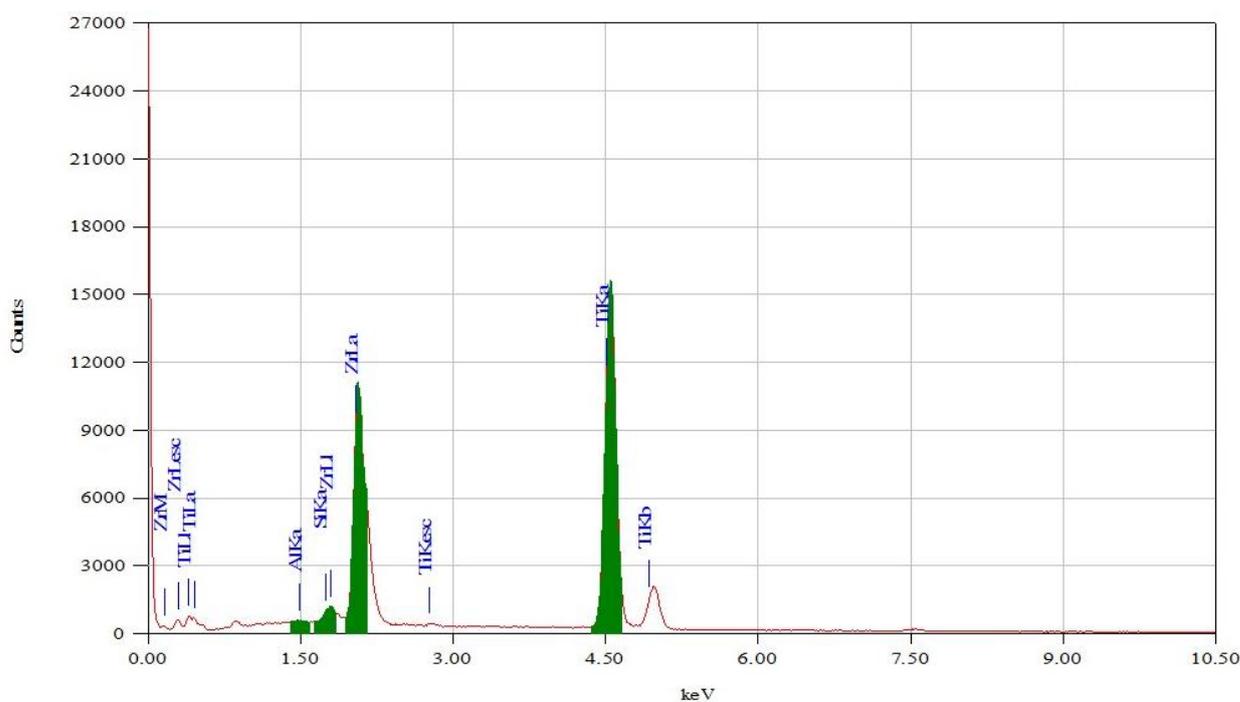


Figura 4.2 – Espectro de EDS da amostra Ti-40Zr.

A análise por difratometria de raios-X do substrato indica a presença de picos β , em aproximadamente 35° e 70° , conforme indica a Figura 4.3. Observa-se também que os picos foram deslocados para um ângulo menor do que quando comparados ao Ti puro. Este fato ocorre devido ao deslocamento causado pelo Zr na rede cristalina (KIM; CHOE, 2009). Ainda assim os picos apresentados pela amostra são comparáveis àqueles apresentados pela ficha cristalográfica JCPDS 65-4534, referente à liga Ti_2Zr .

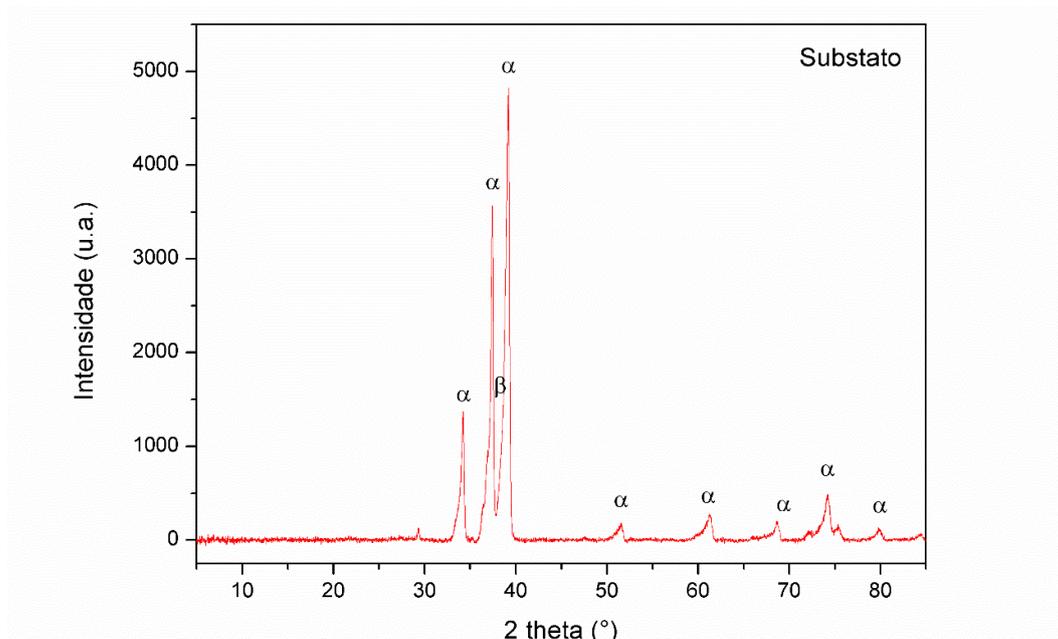


Figura 4.3 – Difratoograma de raios-X da liga Ti-40Zr utilizada como substrato.

4.2 ANÁLISE MICROESTRUTURAL DAS AMOSTRAS REVESTIDAS

4.2.1 Análise da coloração dos revestimentos

A liga Ti-40Zr foi recoberta com três diferentes tipos de revestimentos com intuito de estudar a resistência ao desgaste. A Figura 4.4 apresenta as fotografias das amostras após os recobrimentos.

A coloração dos filmes pode ser associada diretamente às condições de processamento nas quais os revestimentos são obtidos. O excesso de nitrogênio pode ocasionar escurecimentos da tonalidade de dourado enquanto a combinação do excesso de nitrogênio com adição de oxigênio pode gerar colorações azuladas ou enegrecidas (NOSE *et al.*, 2001; ROQUINY *et al.*, 1999).

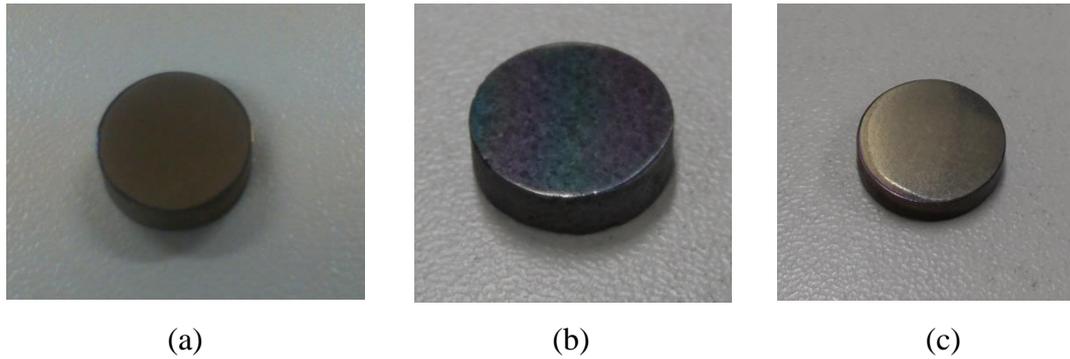


Figura 4.4 – Fotografias das amostras revestidas: (a) TiN com coloração dourada, (b) TiN/ZrN, com coloração azulada e (c) TiN/ZrN/TiN com coloração dourada.

A temperatura de deposição e aplicação de diferença de potencial nas amostras durante o processo de recobrimento também influenciaram no comportamento dos revestimentos. Tal influência se deve a densificação dos revestimentos, com provável origem na maior textura dos mesmos, uma vez que a temperatura e a energia advindas da densidade de corrente possibilitam maior mobilidade atômica superficial. Além disso, em baixas temperaturas há a possibilidade de crescimento de filmes amorfos e em condições não-estequiométricas (VASU; KRISHNA; PADMANABHAN, 2011; WOLFE; SINGH, 1999).

4.2.2 Análise da seção transversal dos revestimentos

As Figuras 4.5, 4.6 e 4.7 apresentam as micrografias da seção transversal das amostras revestidas. É possível destacar em todas as amostras a uniformidade dos revestimentos, sem a presença de defeitos ou discontinuidades nos filmes. Vale ressaltar também a microestrutura do substrato com grãos aciculares e boa densificação, conforme descrito anteriormente. A Tabela 4.2 apresenta os valores medidos da espessura dos revestimentos.

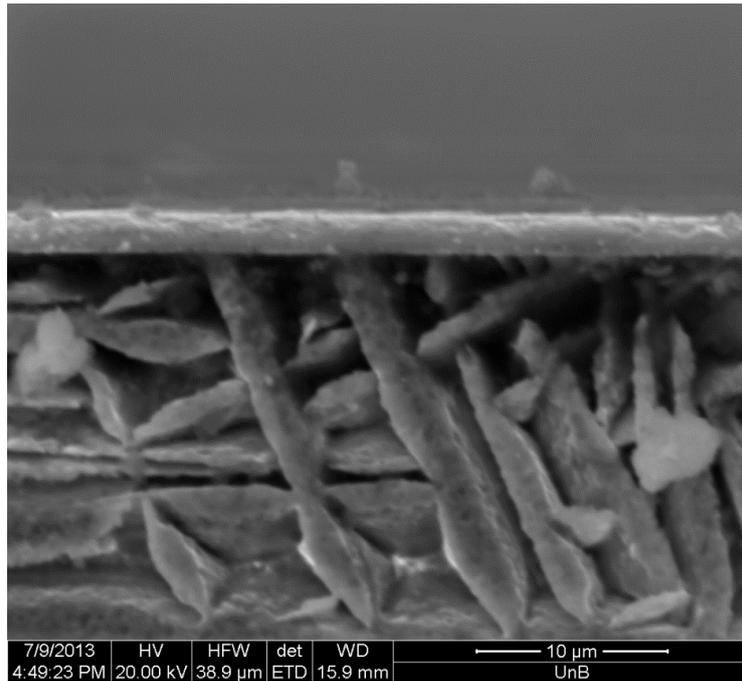


Figura 4.5 - Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da amostra TiN com aumento de 3.835 vezes, com substrato lamelar e filme contínuo.

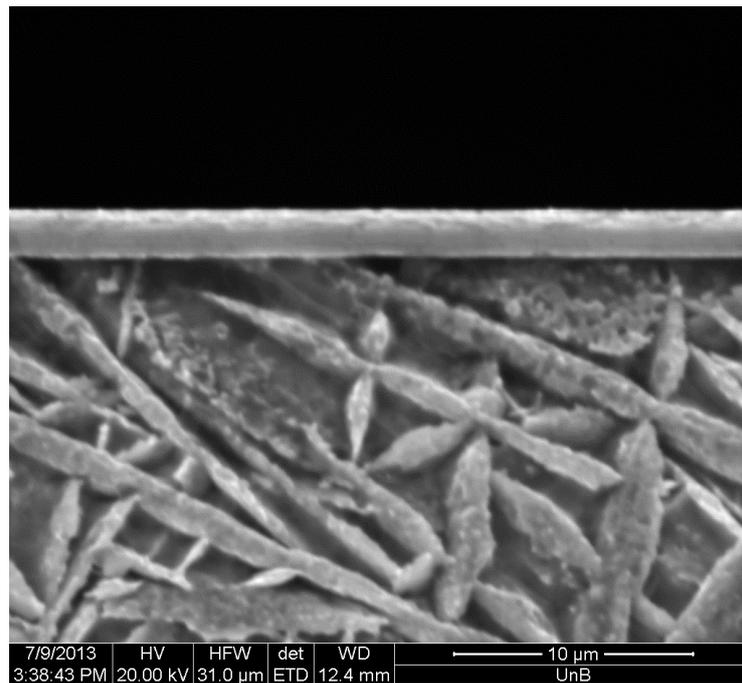


Figura 4.6 - Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da amostra TiN/ZrN com aumento de 3.835 vezes, com lamelas α e β e filme TiN/ZrN sem descontinuidades.

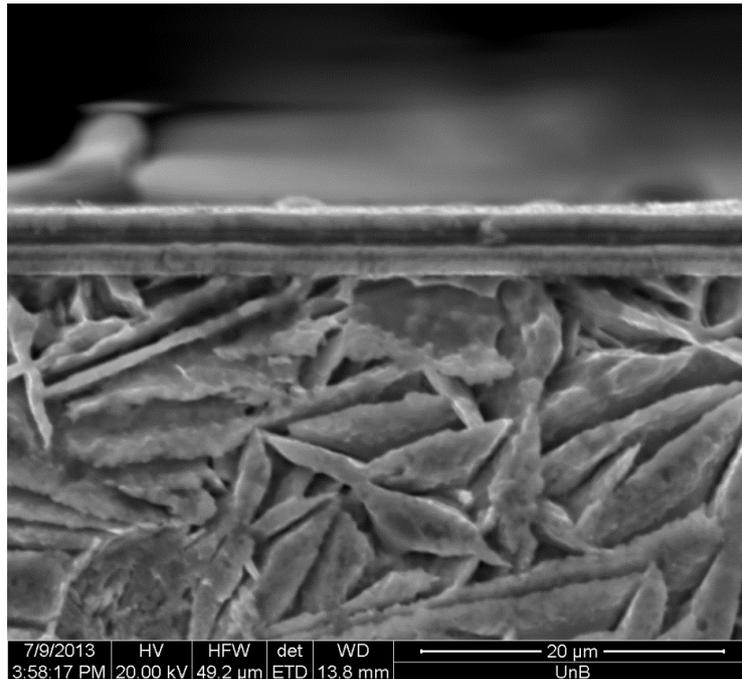


Figura 4.7 – Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da amostra TiN/ZrN/TiN com aumento de 3.835 vezes, com espessura superior aos outros recobrimentos.

Tabela 4.2 – Média das espessuras dos revestimentos

Amostra	Média (em m)	Desvio Padrão
TiN	$2,16 \cdot 10^{-06}$	$9,64 \cdot 10^{-08}$
TiN/ZrN	$2,45 \cdot 10^{-06}$	$2,40 \cdot 10^{-07}$
TiN/ZrN/TiN	$4,91 \cdot 10^{-06}$	$4,13 \cdot 10^{-07}$

A amostra revestida TiN/ZrN/TiN apresentou a maior espessura dentre os revestimentos, com espessura média de revestimento de 4,91 µm e tempo total de deposição de 55 minutos. A amostra TiN/ZrN apresentou espessura média de revestimento de 2,45 µm e tempo total de deposição de 55 minutos enquanto a amostra TiN apresentou espessura média de revestimento de 2,16 µm e tempo total de deposição de 25 minutos. Apesar do maior tempo de deposição da amostra TiN/ZrN o acréscimo na espessura do revestimento não foi tão elevado, cerca de 13% maior em relação à amostra TiN. Tal comportamento pode ser explicado pela menor mobilidade atômica do Zr, quando comparado ao Ti, que dificulta a evaporação de Zr e diminui a velocidade de formação do nitreto de zircônio.

4.2.3 Análise de EDS dos revestimentos

As superfícies das amostras revestidas foram analisadas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), visando estudar a formação microestrutural em termos de composição química semi-quantitativa. As Figuras 4.8 a 4.10 apresentam as micrografias das regiões onde o espectro de EDS foi obtido, enquanto as Tabelas 4.3 a 4.5 apresentam a composição destas regiões, para as amostras TiN, TiN/ZrN e TiN/ZrN/TiN, respectivamente. É possível perceber, em todas as amostras que há uma mudança nas concentrações dos elementos para diferentes regiões analisadas, seguindo a estequiometria dos filmes depositados.

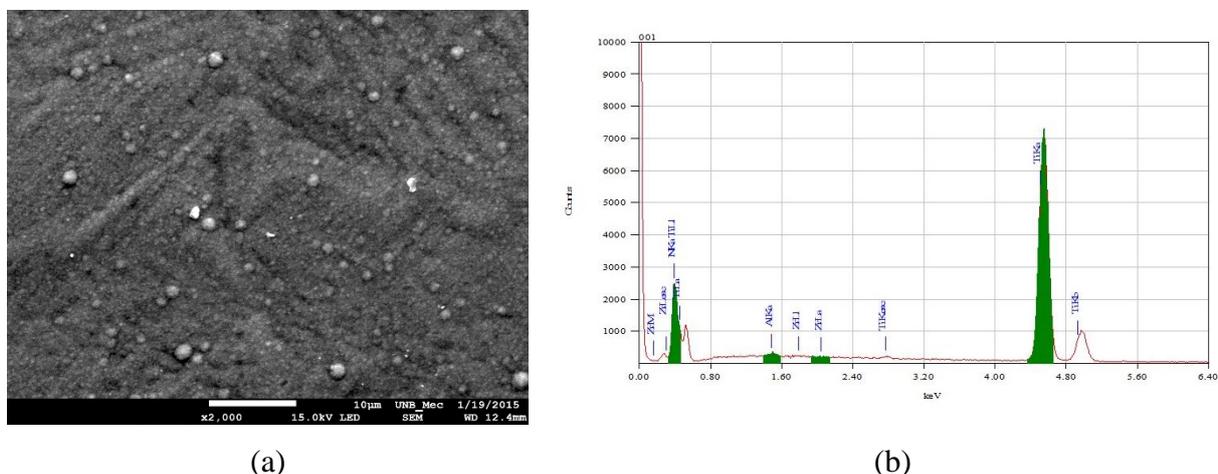


Figura 4.8 – Superfície da amostra TiN utilizada para obtenção do espectro de EDS: (a) Micrografia da amostra revestida TiN, com aumento de 2000x e (b) espectro obtido por EDS.

Tabela 4.3 – Tabela composicional da análise de EDS na superfície do substrato.

Elemento Químico	% em Peso	% atômica
N K	33,19	62,89
Al K	0,30	0,29
Ti K	66,38	36,78
Zr L	0,13	0,04

A partir do espectro de EDS (Figura 4.8b) e da tabela composicional (Tabela 4.3) é possível a alta concentração de titânio (66,38%, em peso) e de nitrogênio (33,19%, em

peso), condizentes com o filme fino de nitreto de titânio depositado. Verifica-se também uma baixa concentração de alumínio (0,3%, em peso), proveniente do cadinho para evaporação do titânio metálico e, uma baixa concentração de zircônio (0,13%, em peso), que pode ser oriundo do substrato, uma vez que a baixa espessura do revestimento e o grande volume de interação do feixe de EDS pode ter captado uma resposta do substrato.

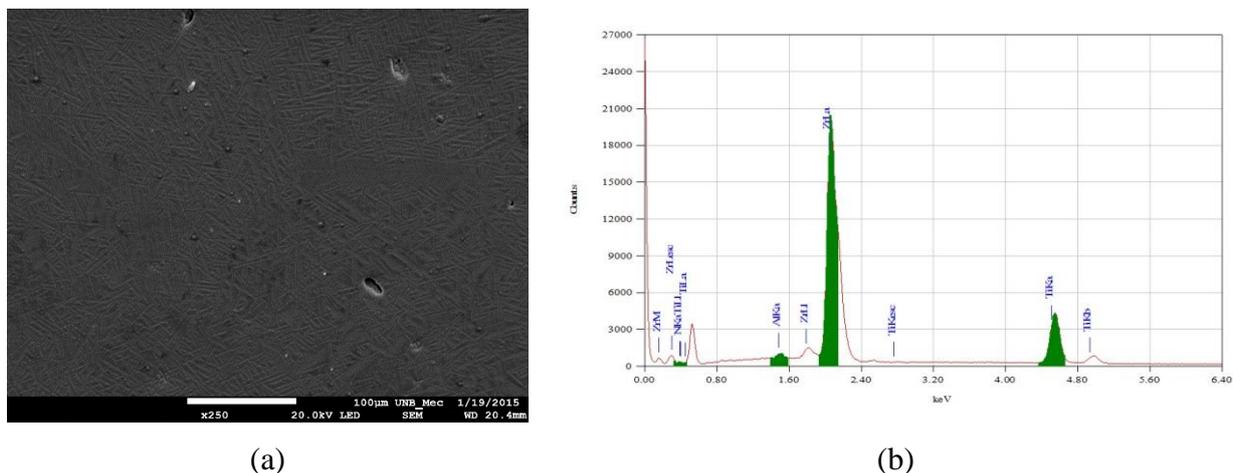


Figura 4.9 – Superfície da amostra TiN/ZrN utilizada para obtenção do espectro de EDS: (a) Micrografia da amostra revestida TiN/ZrN, com aumento de 2000x e (b) espectro obtido por EDS.

Tabela 4.4 – Tabela composicional da análise de EDS na superfície do substrato.

Elemento Químico	% em Peso	% atômica
N K	10,08	38,82
Al K	0,56	1,12
Ti K	13,45	15,15
Zr L	75,92	44,91

A Figura 4.9a apresenta a superfície analisada por EDS da amostra revestida com TiN/ZrN, enquanto a Figura 4.9b apresenta o espectro obtido. As concentrações dos elementos (Tabela 4.4) também apresenta distribuição compatível com o revestimento superficial de nitreto de zircônio, com os seguintes valores em peso: 10,08% de nitrogênio e 75,92% de zircônio. Assim como a amostra TiN, ocorreu uma pequena contaminação por alumínio (0,56%, em peso) e influência da camada anterior, no caso pela presença de titânio (13,45%, em peso). Observa-se nesta amostra que a concentração de nitrogênio é

menor do que nas amostras cujo revestimento foi de TiN, tal fato pode ser explicado pela necessidade de mais energia para formação de ZrN, devido ao maior calor de formação de ZrN (PIERSON, 1996).

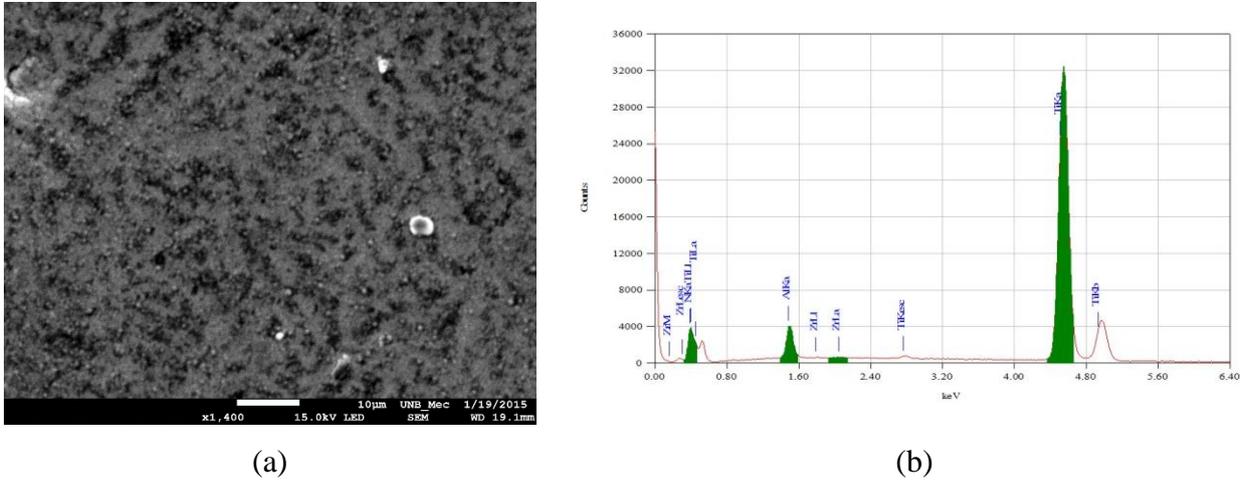


Figura 4.10 - Superfície da amostra TiN/ZrN/TiN utilizada para obtenção do espectro de EDS: (a) Micrografia da amostra revestida TiN/ZrN/TiN, com aumento de 1400x e (b) espectro obtido por EDS.

Tabela 4.5 – Tabela composicional da análise de EDS na superfície do substrato.

Elemento Químico	% em Peso	% atômica
N K	20,55	45,64
Al K	5,67	6,53
Ti K	73,50	47,73
Zr L	0,28	0,10

A superfície da amostra revestida TiN/ZrN/TiN é apresentada na Figura 4.10a, enquanto o espectro de EDS é apresentado na Figura 4.10b. Como ocorrido com os demais revestimentos, a amostra TiN/ZrN/TiN apresenta composição (Tabela 4.5) condizente com o filme superficial de TiN: 20,55 de nitrogênio e 73,50% de titânio, em peso. A contaminação por alumínio nesta amostra, foi a maior dentre as demais (5,67%, em peso), uma vez que esta amostra está exposta ao maior tempo de deposição. Há também um pequeno pico referente ao zircônio (0,28%) proveniente do revestimento anterior ao filme superficial, no caso ZrN.

Uma possível fonte de contaminação por alumínio poderia ser partículas de alumina provenientes da preparação metalográfica, mais precisamente da última etapa de polimento com alumina (Al_2O_3) de baixa granulometria (tamanho médio de partícula de $0,03\mu\text{m}$), uma vez que as partículas de baixa granulometria podem ter permanecido incrustadas na porosidade dos filmes e não foram completamente retiradas no processo de limpeza por ultrassom. A presença ora de titânio em filmes de zircônio ora de zircônio em filmes de titânio poderiam ser resultantes da formação de filmes intercadas, devido às características dos filmes de TiN e ZrN, entretanto estudos adicionais são necessário para comprovar esta formação (XU *et al.*, 2007).

4.2.4 Análise da morfologia superficial dos revestimentos por Microscopia Eletrônica de Varredura e por Microscopia de Força Atômica

As topografias dos três diferentes revestimentos estudados foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (MFA). As Figuras 4.11 a 4.16 apresentam as microscopias eletrônicas de varredura das amostras TiN, TiN/ZrN e TiN/ZrN/TiN, respectivamente. É possível observar as superfícies dos revestimentos TiN e TiN/ZrN/TiN possuem estruturas análogas, entretanto com diferentes ordens de grandeza. Já a superfície do revestimento TiN/ZrN apresenta estruturas mais grosseiras, com pequenas estruturas pontiagudas, remetendo a pequenas pirâmides, acompanhando a morfologia superficial do substrato.

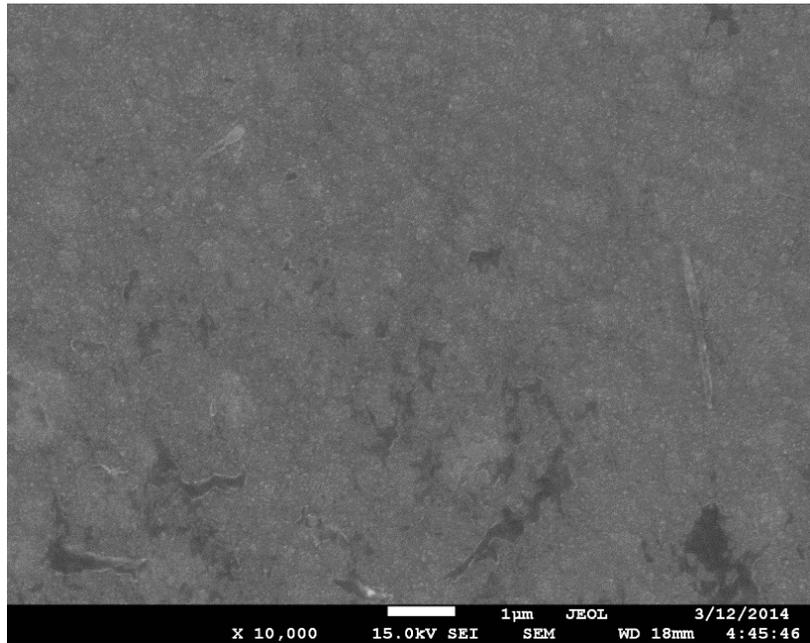
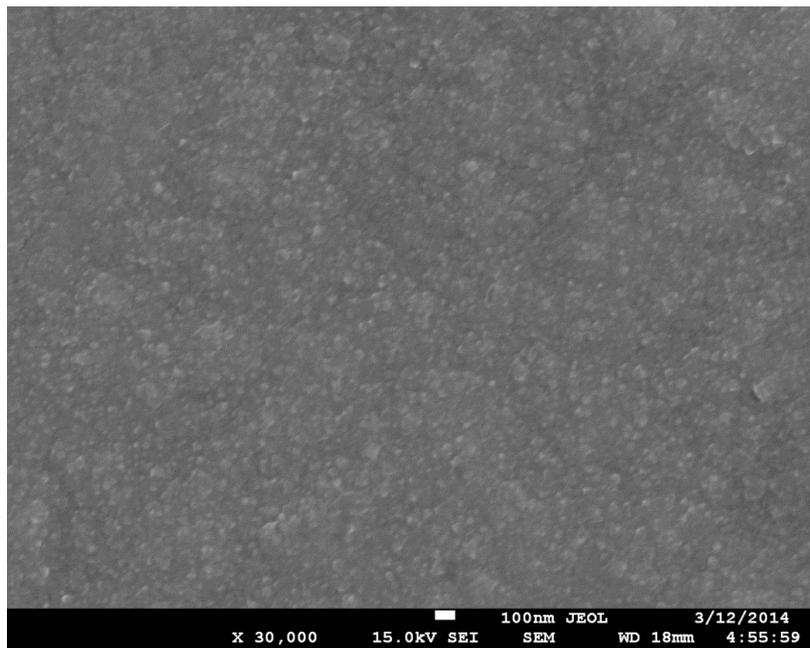


Figura 4.11 - Microscopia eletrônica de varredura das superfícies da amostra TiN, com aumento de 10.000 vezes.



(b)

Figura 4.12- Microscopia eletrônica de varredura das superfícies da amostra TiN, com aumento de 30.000 vezes.

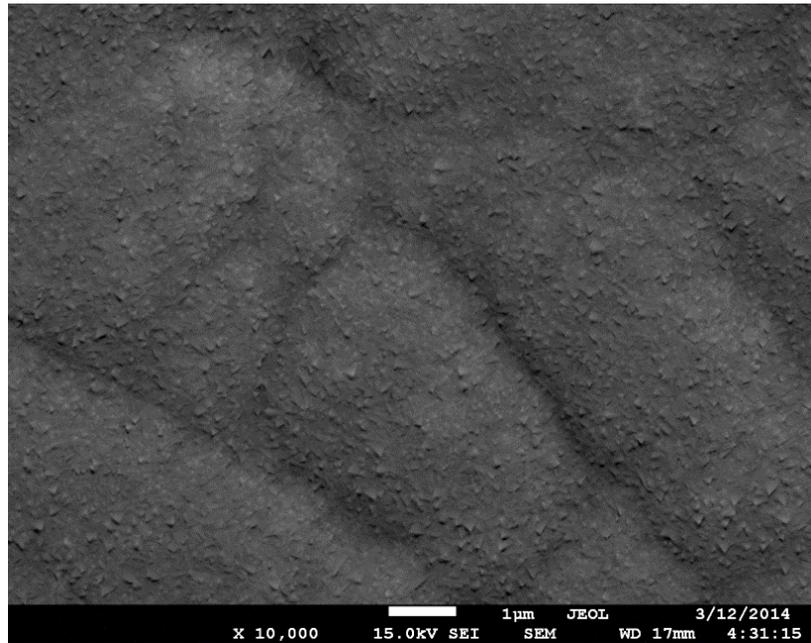


Figura 4.13 - Microscopia eletrônica de varredura das superfícies da amostra TiN/ZrN, com aumento de 10.000 vezes.

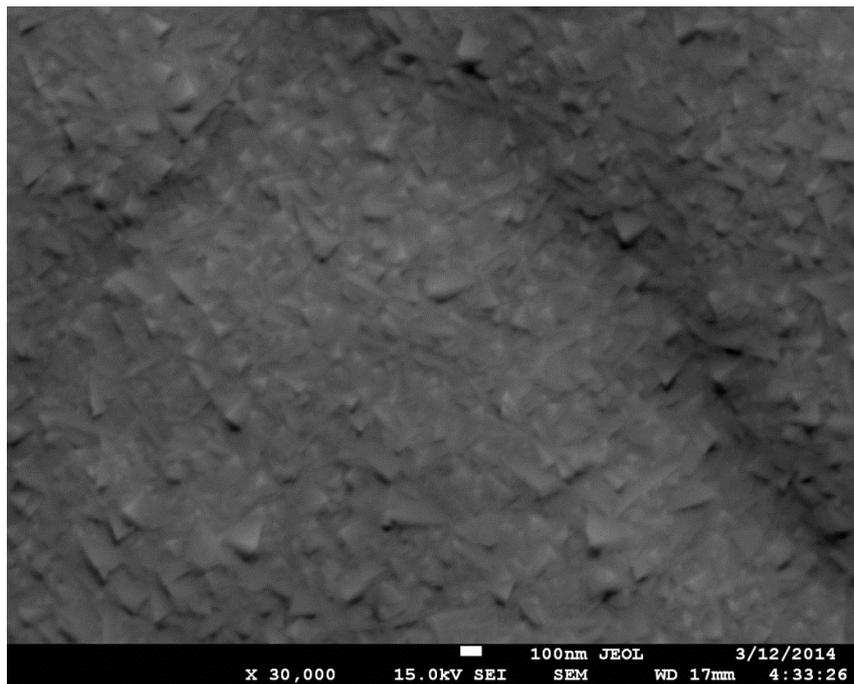


Figura 4.14 - Microscopia eletrônica de varredura das superfícies da amostra TiN/ZrN, com aumento de 30.000 vezes.

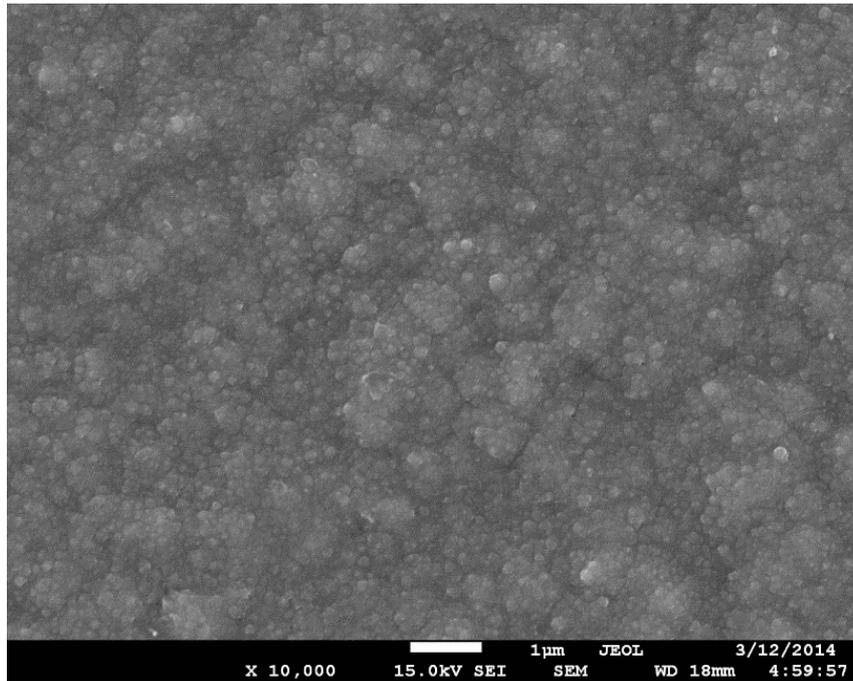


Figura 4.15 - Microscopia eletrônica de varredura das superfícies da amostra TiN/ZrN/TiN, com aumento de 10.000 vezes.

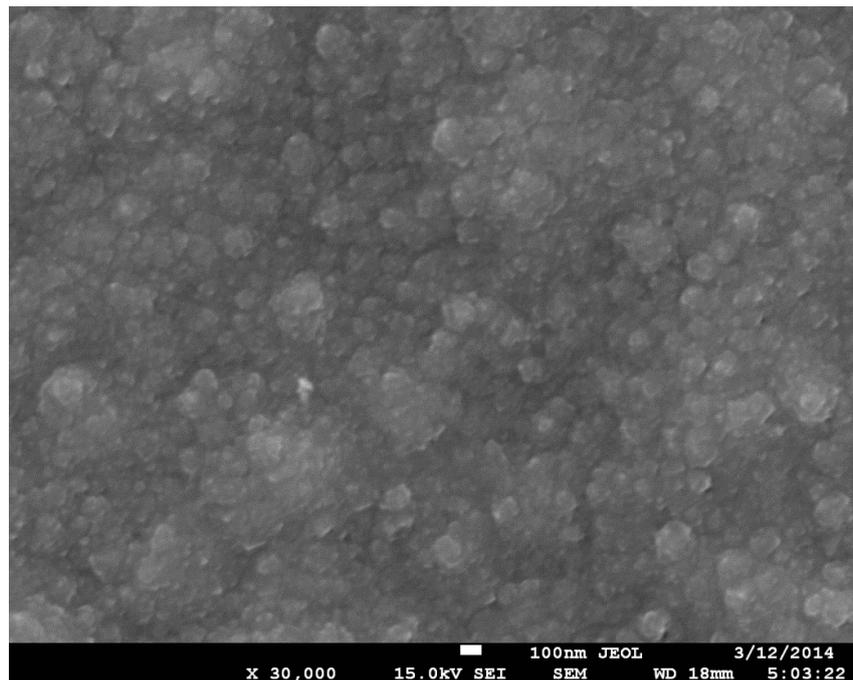


Figura 4.16 - Microscopia eletrônica de varredura das superfícies da amostra TiN/ZrN/TiN, com aumento de 30.000 vezes.

A diferença entre as superfícies cuja última camada é de TiN quando comparadas a última camada de ZrN, pode ser melhor observada nas análises por microscopia de força atômica, apresentadas nas Figuras 4.17 a 4.20.

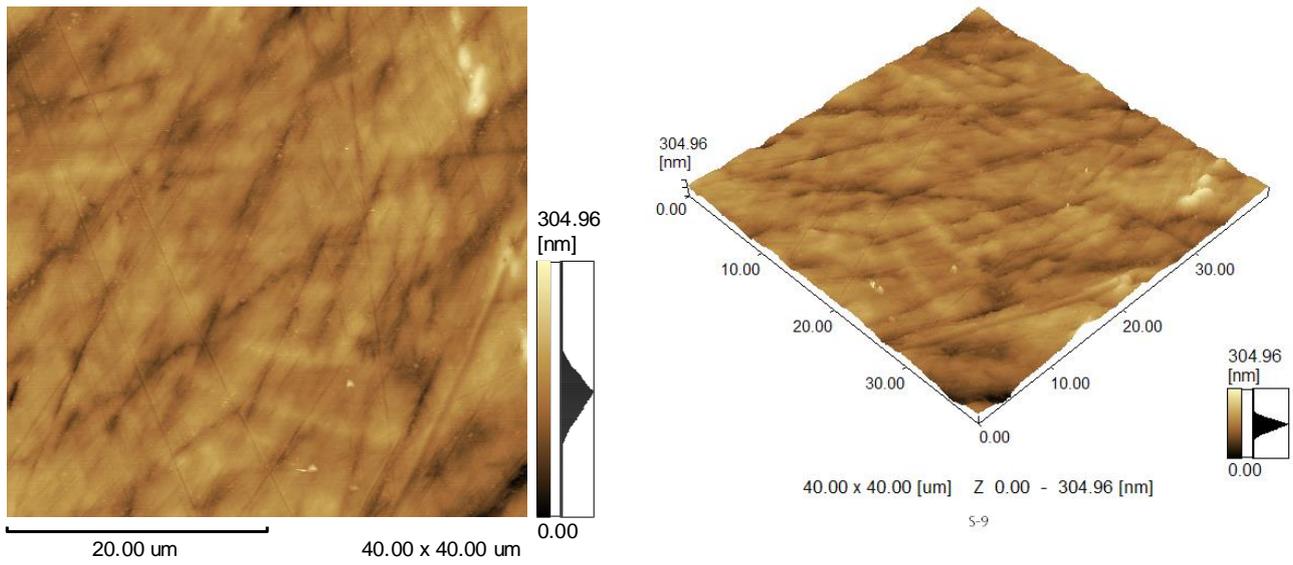


Figura 4.17 – Imagens topográficas obtidas por microscopia de força atômica (40 μm x 40 μm) da superfície do substrato (liga Ti-40Zr).

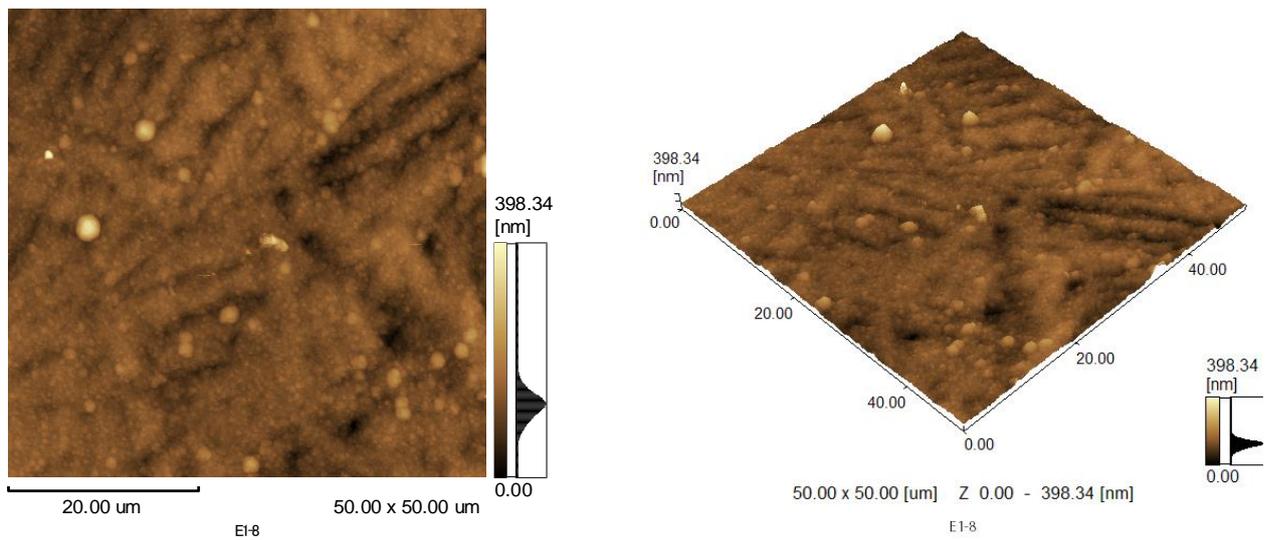


Figura 4.18 - Imagens topográficas obtidas por microscopia de força atômica (50 μm x 50 μm) da superfície da amostra revestida TiN.

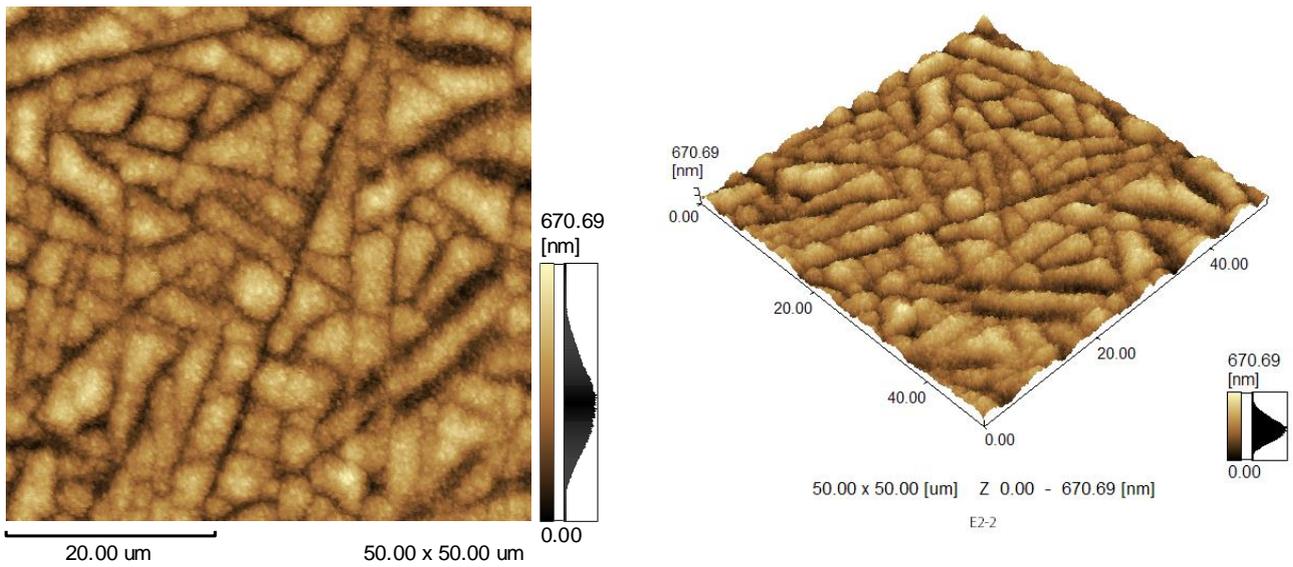


Figura 4.19 - Imagens topográficas obtidas por microscopia de força atômica (50 μm x 50 μm) da superfície da amostra revestida TiN/ZrN.

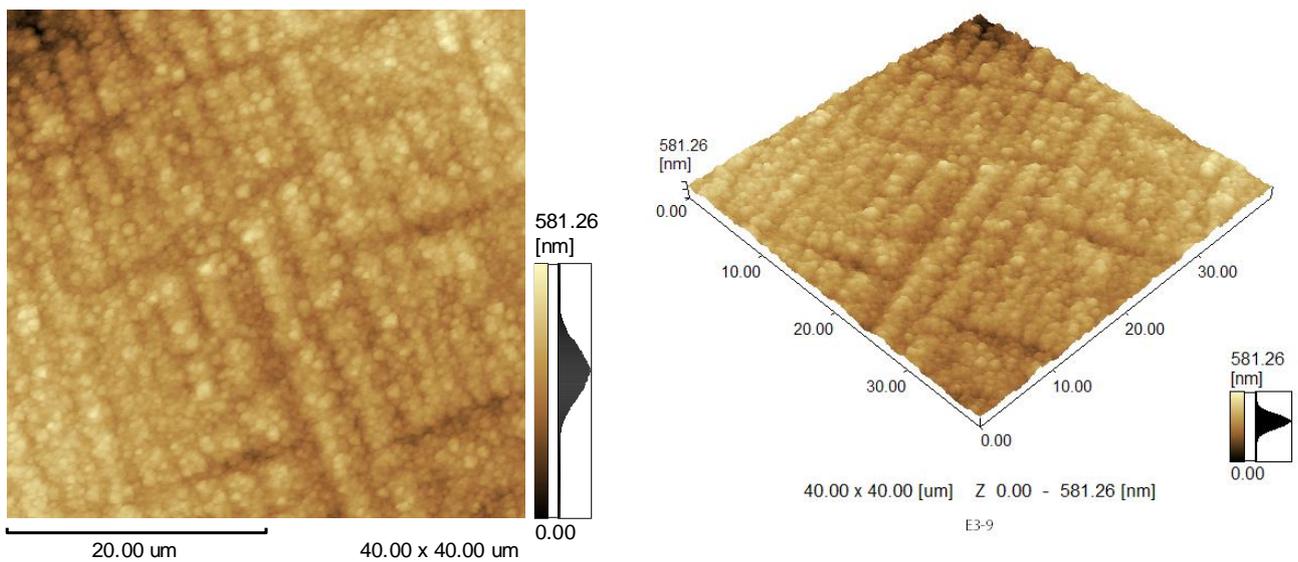


Figura 4.20 - Imagens topográficas obtidas por microscopia de força atômica (50 μm x 50 μm) da superfície da amostra revestida TiN/ZrN/TiN.

A partir das imagens de microscopia de força atômica (MFA) foi possível determinar a rugosidade das amostras, apresentada na Figura 4.21 e na Tabela 4.6.

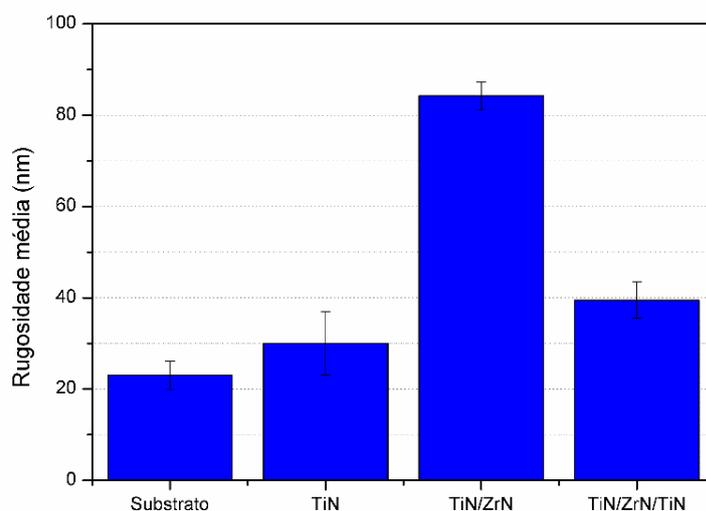


Figura 4.21 – Rugosidade média das amostras calculadas a partir da análise de microscopia de força atômica.

Tabela 4.6 – Valores de rugosidade média e desvio-padrão para cada amostra.

Amostra	Média (em nm)	Desvio Padrão (em nm)
Substrato	23,94	4,03
TiN	30,02	6,75
TiN/ZrN	87,52	7,74
TiN/ZrN/TiN	39,5	3,85

A partir das análises de microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica e rugosidade superficial, é possível concluir que a amostra TiN/ZrN possui a superfície mais rugosa dentre as amostras revestidas. Uma explicação para a diferença das formações está na maior entalpia de formação do nitrato de zircônio, quando comparado ao nitrato de titânio (365,4 kJ/mol e 338kJ/mol para ZrN e TiN, respectivamente). Como o nitrato de zircônio necessita de mais energia para sua formação do que o nitrato de titânio, a formação de uma composição estequiométrica de ZrN é mais lenta, devido a menor mobilidade atômica. Este aspecto também auxilia a explicar a pequena diferença entre as espessuras de revestimento das amostras TiN e TiN/ZrN.

Conforme pôde ser observado nas análises de MEV e MFA os filmes de nitrato de titânio das amostras TiN e TiN/ZrN/TiN apresentaram estruturas superficiais análogas, além de rugosidade semelhante (30,02 nm e 39,5 nm para TiN e TiN/ZrN/TiN, respectivamente). É possível inferir que a diferença da rugosidade entre as amostras seja decorrente da

camada de ZrN sob a camada de TiN na amostra TiN/ZrN/TiN, resultando numa estrutura mais grosseira e numa maior rugosidade, mesmo se tratando do mesmo tipo de filme. Quanto à amostra de TiN/ZrN, verifica-se através das técnicas de microscopia empregadas que as estruturas superficiais do filme de ZrN contribuíram para o aumento da rugosidade, sem que necessariamente esta rugosidade influenciasse no comportamento em desgaste das amostras, conforme será apresentado nos próximos tópicos.

4.2.5 Análise da dureza ao risco das amostras revestidas

As Figura 4.22, 4.23 e 4.24 apresentam as imagens de microscopia confocal dos ensaios de riscamento das amostras TiN, TiN/ZrN e TiN/ZrN/TiN, respectivamente. O ensaio de riscamento é uma importante medida para a determinação qualitativa da adesão dos filmes multicamadas.

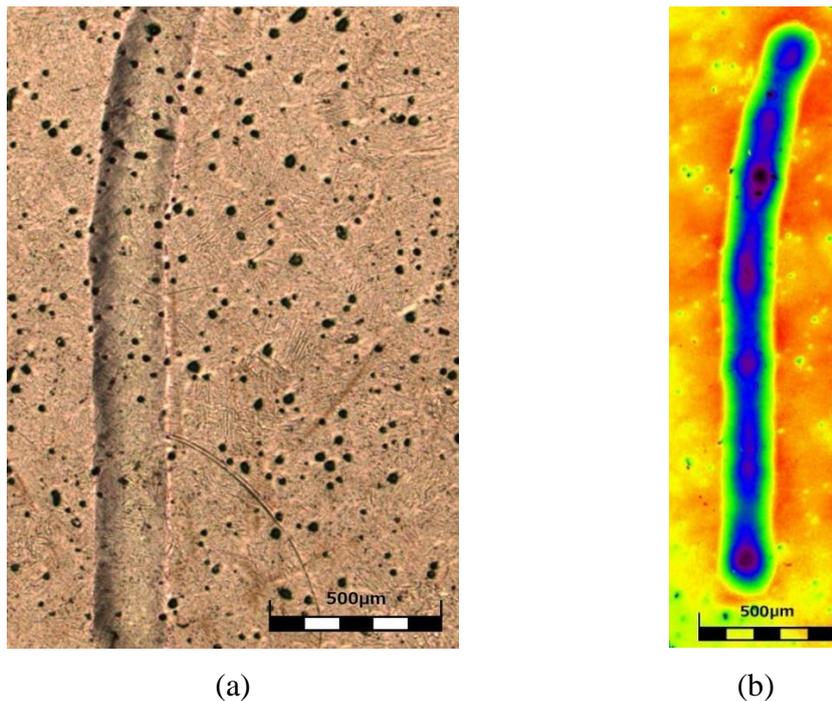
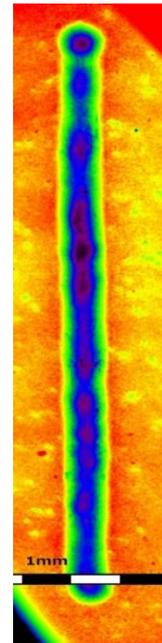


Figura 4.22 – Microscopia confocal de teste de riscamento da amostra TiN: (a) imagem da superfície, com aumento de 100x e (b) mapa de cores da marca de riscamento.

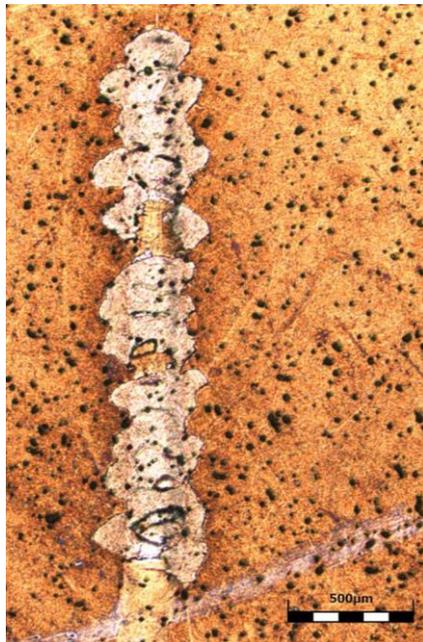


(a)

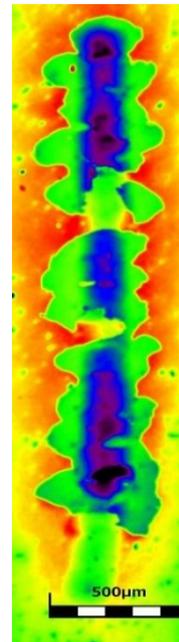


(b)

Figura 4.23 - Microscopia confocal de teste de riscamento da amostra TiN/ZrN: (a) imagem da superfície, com aumento de 100x e (b) mapa de cores da marca de riscamento.



(a)



(b)

Figura 4.24 - Microscopia confocal de teste de riscamento da amostra TiN/ZrN/TiN: (a) imagem da superfície, com aumento de 100x e (b) mapa de cores da marca de riscamento.

A Tabela 4.7 apresenta os valores de dureza ao risco (H_s) calculados para as amostras com e sem revestimento, enquanto a Figura 4.25 apresenta os valores representados graficamente.

Tabela 4.7 – Valores de Dureza ao risco obtidos nos ensaios para as amostras de substrato e amostras revestidas.

Amostra	Largura do Risco (em mm)	Dureza ao riscamento (em MPa)
Substrato	0,4	2.339,58
TiN	0,212	8.328,86
TiN/ZrN	0,215	8.098,05
TiN/ZrN/TiN	0,3	4.159,25

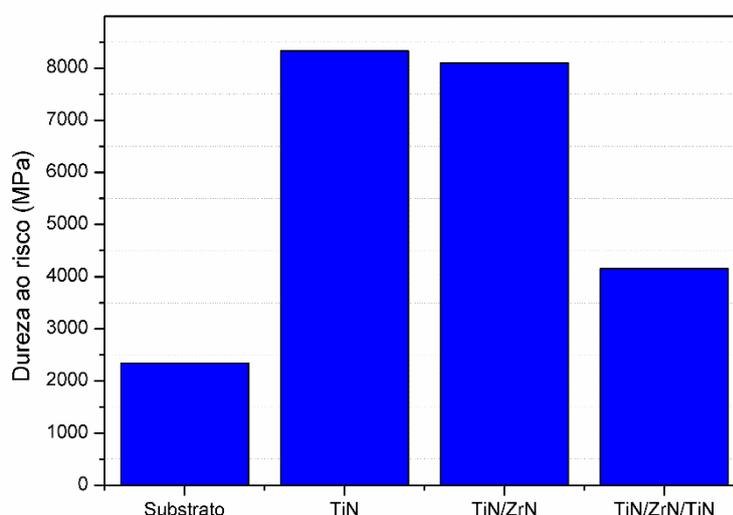


Figura 4.25 – Valores de dureza ao risco (H_s) do substrato e das amostras revestidas.

Os mecanismos de falhas de adesão apresentados pelos revestimentos TiN e TiN/ZrN são por fratura conformal (*conformal cracking*), caracterizadas por fraturas no fundo das trilhas, com fissuras semicirculares paralelas à superfície de contato (BULL, 1991). As fissuras não expuseram o substrato e também não se propagaram ao longo da superfície, um sinal da boa aderência destes dois revestimentos. Estes revestimentos também apresentaram maior dureza ao risco do que o substrato: 2,34 GPa para o substrato, 8,33 GPa para a amostra TiN (diferença de 256%) e 8,10 GPa para a amostra TiN/ZrN (diferença de 246%).

A amostra TiN/ZrN/TiN (Figura 4.24) apresenta mecanismos de falhas coesivas com delaminação do revestimento, no qual as lascas são depositadas nas laterais e no fundo das trilhas (BERGER; HOGMARK, 2002; BULL, 1991). Esta configuração de revestimento apresentou dureza ao risco de 4,16 GPa, uma melhora de 77% em relação ao substrato. A delaminação de camadas do revestimento é uma falha de coesão geralmente associada à presença de tensão residual, uma vez que a propagação de trincas nas interfaces filme-filme e filme-substrato podem ser facilitadas por este fenômeno (BULL & BERASETEGUI, 2006; HERNÁNDEZ *et al.*, 2011; HERR *et al.*, 1993; LEE *et al.*, 2000; YANG; CHANG, 2001). Este revestimento, que possui maior espessura e maior número de camadas, apresentou dureza ao risco cerca de 50% inferior às demais configurações de revestimento, além de apresentar falhas de coesão associadas à tensão residual. Tais resultados estão de acordo com o trabalho de Arias *et al.* (2010) e Tavares *et al.* (1999) que indicam a presença de microtensões e maior tensão residual em filmes multicamadas de TiN/ZrN (ARIAS; DEVIA; VELEZ, 2010; TAVARES *et al.*, 1999).

4.3 RESULTADOS DE DESGASTE

A diferença entre os abrasivos resultou em significativa diferença nos coeficientes de desgaste das amostras ensaiadas com os diferentes abrasivos utilizados. As amostras ensaiadas com carbetto de silício (SiC) apresentaram maiores crateras e, conseqüentemente, maior volume desgastado, resultado da alta abrasividade e elevada dureza do abrasivo. As Figura 4.23, 4.24 e 4.25 apresentam as calotas de desgaste produzidas com SiC como suspensão abrasiva dos diferentes revestimentos, para uma mesma distância de deslizamento. As imagens utilizadas foram obtidas através de microscopia eletrônica de varredura, no modo elétrons retroespalhados, para que se evidenciasse as diferenças composicionais entre o substrato e os revestimentos.

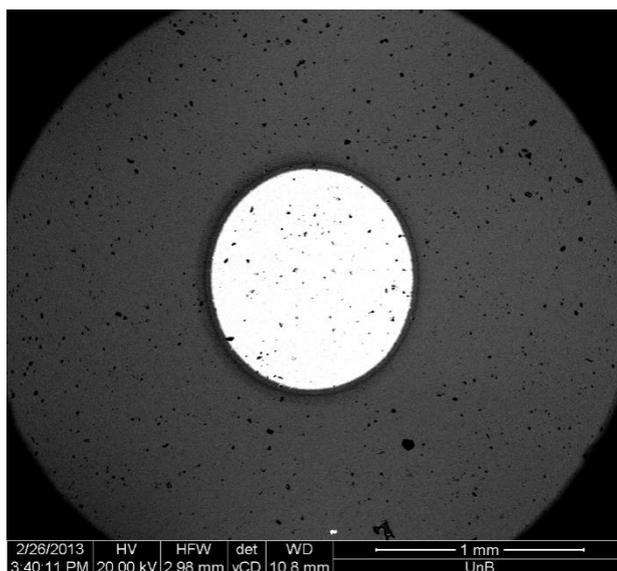


Figura 4.26 – MEV da calota de desgaste, com distância de deslizamento de 28m e aumento de 37 vezes, da amostra revestida com TiN, em modo de elétrons retroespalhados, ensaiados com SiC como abrasivo.

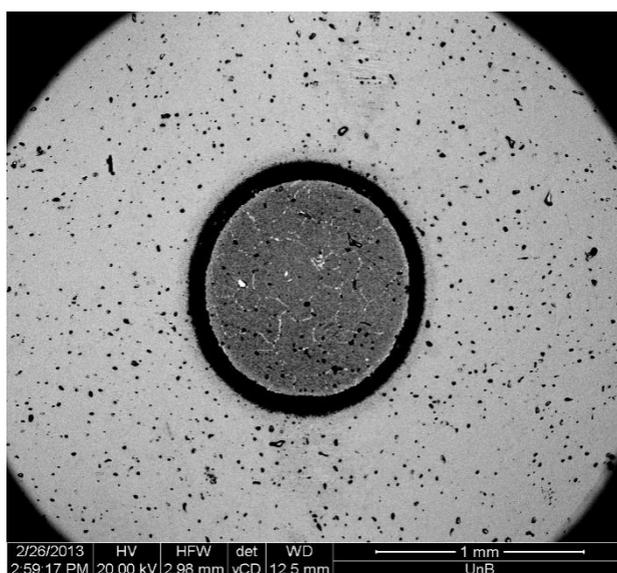


Figura 4.27 - MEV da calota de desgaste, com distância de deslizamento de 28m e aumento de 37 vezes, da amostra revestida com TiN/ZrN em modo de elétrons retroespalhados, ensaiados com SiC como abrasivo.

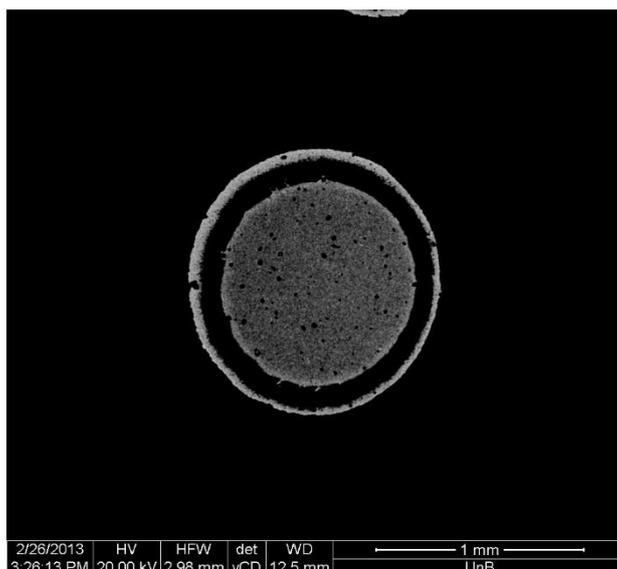


Figura 4.28 - MEV da calota de desgaste, com distância de deslizamento de 28m e aumento de 37 vezes, da amostra revestida com TiN/ZrN/TiN em modo de elétrons retroespalhados, ensaiados com SiC como abrasivo.

As Figuras 4.26, 4.27 e 4.28 apresentam as calotas de desgaste das amostras ensaiadas com SiO₂. Conforme dito anteriormente, as amostras ensaiadas com sílica perderam menos material nos ensaios de desgaste, devido a menor abrasividade da sílica, entretanto as bordas das crateras de desgaste sofreram mais com o fenômeno de *scuffing*, que trata-se do riscamento excessivo da região da borda da cratera de desgaste, dificultando sua determinação.

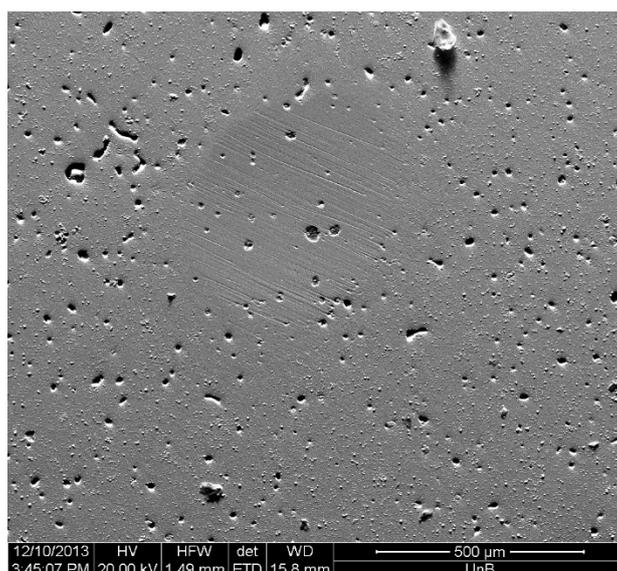


Figura 4.29 - MEV da calota de desgaste, com distância de deslizamento de 28m e aumento de 53 vezes, da amostra revestida com TiN em modo de elétrons retroespalhados, ensaiados com SiO₂ como abrasivo.

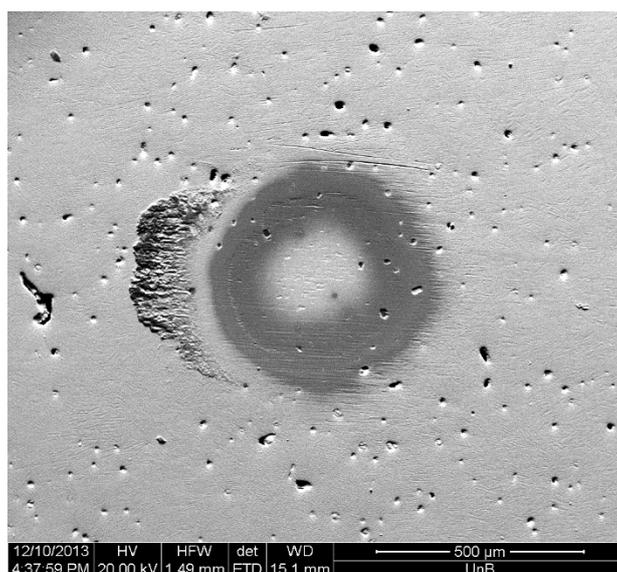


Figura 4.30 - MEV da calota de desgaste, com distância de deslizamento de 126m e aumento de 53 vezes, da amostra revestida com TiN/ZrN em modo de elétrons retroespalhados, ensaiados com SiO₂ como abrasivo.

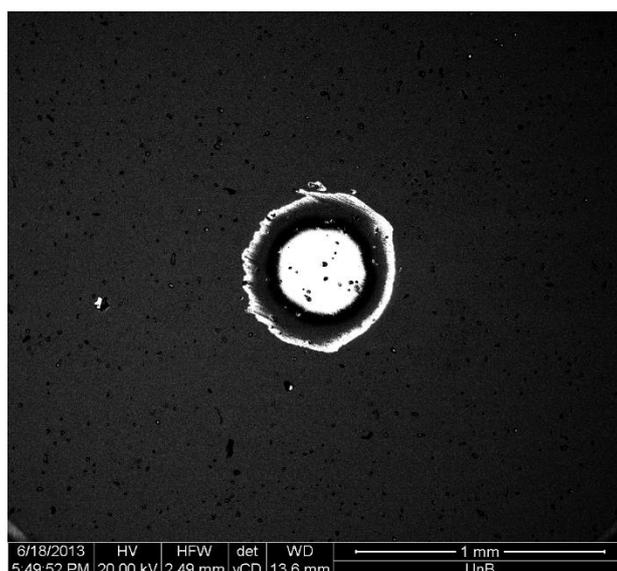


Figura 4.31 - MEV da calota de desgaste, com distância de deslizamento de 126m e aumento de 53 vezes, da amostra revestida com TiN/ZrN/TiN em modo de elétrons retroespalhados, ensaiados com SiO₂ como abrasivo.

As calotas de desgaste das amostras ensaiadas com SiC são maiores do que às obtidas por SiO₂ para as mesmas cargas e distâncias de deslizamento. Além disso as calotas obtidas com a suspensão de SiC apresentam o seu diâmetro (externo e interno) melhor definido do que as calotas obtidas com SiO₂.

As Figuras 4.32 a 4.35 apresentam a variação do volume de desgaste (V_{total}) em função do produto entre a distância de deslizamento (L) e a força normal (F), para as diferentes partículas abrasivas utilizadas.

É possível notar pela análise dos gráficos um sucessivo aumento na quantidade de material desgastado, indicando a diminuição da resistência ao desgaste das amostras. Quando comparadas as amostras, o volume desgastado do substrato é sempre maior do que o de amostras revestidas, indicando a eficácia do tratamento protetivo

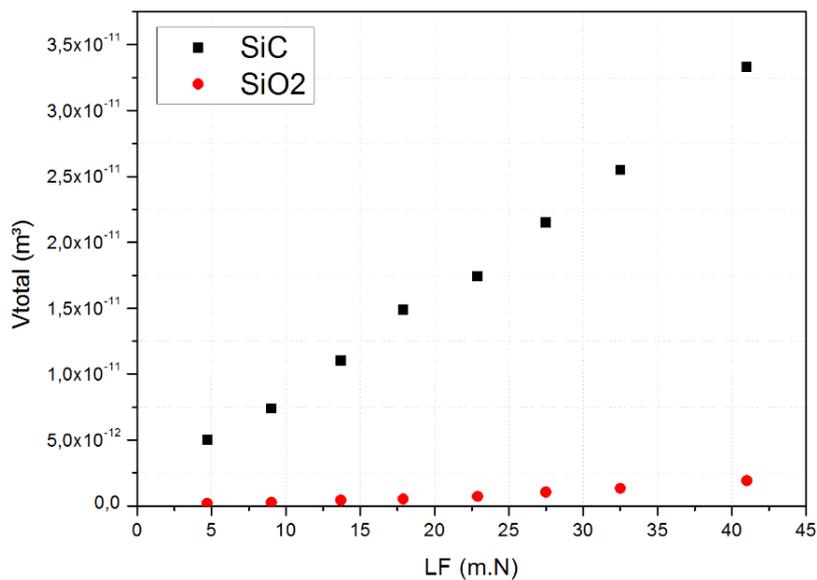


Figura 4.32 – Volume total (V_{total}) de desgaste em função da distância de deslizamento (L) pela força normal (F) na amostra TiN.

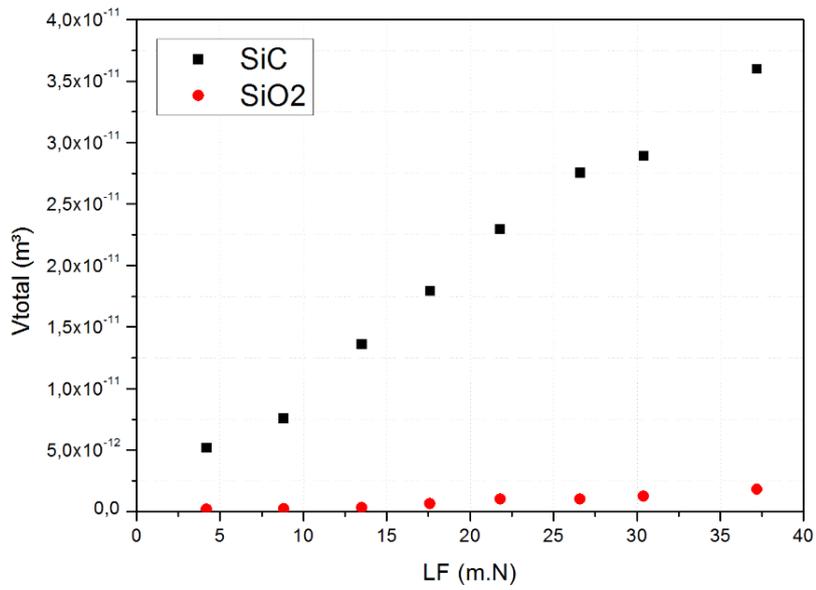


Figura 4.33 - Volume total (V_{total}) de desgaste em função da distância de deslizamento (L) pela força normal (F) na amostra TiN/ZrN.

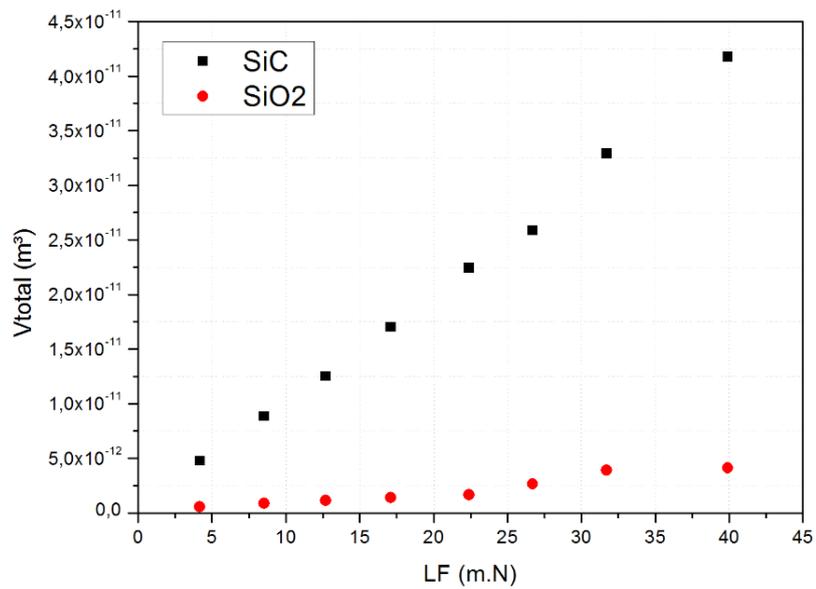


Figura 4.34 - Volume total (V_{total}) de desgaste em função da distância de deslizamento (L) pela força normal (F) na amostra TiN/ZrN/TiN.

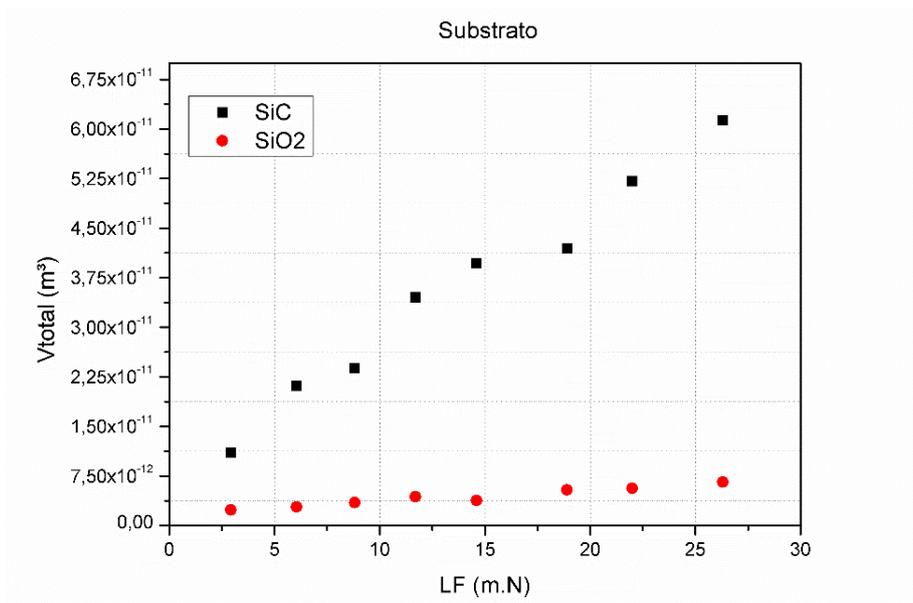


Figura 4.35 - Volume total (V_{total}) de desgaste em função da distância de deslizamento (L) pela força normal (F) na amostra Substrato.

A partir dos gráficos acima apresentados é possível calcular o coeficiente de desgaste do sistema Substrato + Filme, pela equação de Archard, com intuito de comparar os coeficientes de desgaste das amostras, bem como quantificar estas diferenças. A Tabela 4.8 apresenta os resultados dos coeficientes de desgaste das amostras revestidas com respectivos desvios padrões, enquanto a Figura 4.36 apresenta o mapa de dispersão dos resultados para cada uma das amostras e para o substrato, ensaiadas com suspensão abrasiva de carbeto de silício.

Tabela 4.8 – Valores dos coeficientes de desgaste para o sistema Substrato+Filme para cada tratamento protetivo e para o substrato, ensaiados com SiC.

Amostra	Coeficiente de desgaste (em $m^3(Nm)^{-1}$)	
	Média	Desvio
TiN	$6,31 \cdot 10^{-13}$	$2,80 \cdot 10^{-14}$
TiN/ZrN	$7,30 \cdot 10^{-13}$	$1,63 \cdot 10^{-15}$
TiN/ZrN/TiN	$8,28 \cdot 10^{-13}$	$5,37 \cdot 10^{-14}$
Substrato	$20,33 \cdot 10^{-13}$	$3,06 \cdot 10^{-13}$

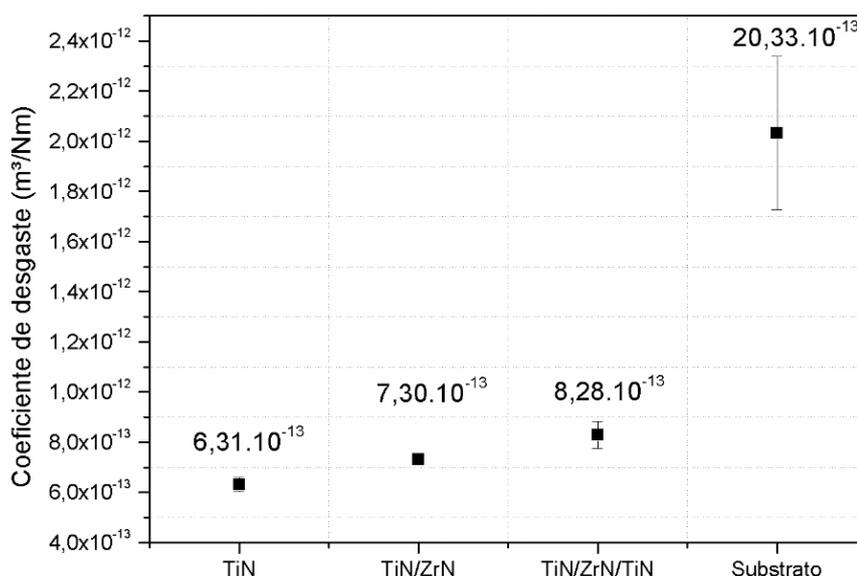


Figura 4.36 - Representação gráfica dos valores médios do coeficiente de desgaste para cada amostra e substrato, ensaiados com SiC.

Em todas as amostras recobertas o coeficiente de desgaste do sistema foi menor do que o coeficiente de desgaste da amostra sem revestimentos. Conforme apresentado na Figura 4.36, a amostra revestida com um filme fino de TiN apresentou melhor resistência ao desgaste, com redução de 69% em relação ao substrato, seguido das amostras revestida com TiN/ZrN, com redução de 64% e da amostra revestida com TiN/ZrN/TiN, com redução de cerca de 59%.

A mesma análise foi realizada para as amostras ensaiadas com sílica, obtendo-se assim o coeficiente de desgaste do sistema de Substrato + Filme, conforme indica a Tabela 4.9 com a tabulação dos dados e a Figura 4.37 com a representação gráfica dos dados.

Tabela 4.9 – Valores dos coeficientes de desgaste para o sistema Substrato+Filme para cada tratamento protetivo e para o substrato, ensaiados com SiO₂.

Amostra	Coeficiente de desgaste (em m³(Nm) ⁻¹)	
	Média	Desvio
TiN	$6,11 \cdot 10^{-14}$	$1,97 \cdot 10^{-14}$
TiN/ZrN	$6,55 \cdot 10^{-14}$	$5,12 \cdot 10^{-14}$
TiN/ZrN/TiN	$14,6 \cdot 10^{-14}$	$4,75 \cdot 10^{-14}$
Substrato	$18,08 \cdot 10^{-14}$	$2,25 \cdot 10^{-14}$

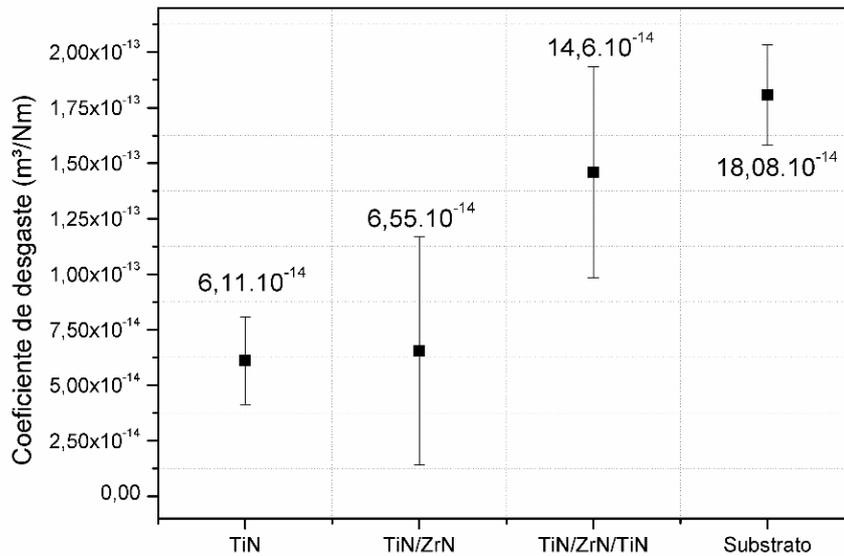


Figura 4.37 - Representação gráfica dos valores médios do coeficiente de desgaste para cada amostra e substrato, ensaiados com SiO₂.

Analogamente ao ocorrido com as amostras ensaiadas com carvão de silício, as amostras revestidas ensaiadas com sílica também apresentaram desempenho superior quando comparadas a amostra sem revestimentos: redução de 66% no coeficiente de desgaste da amostra TiN, 64% na amostra TiN/ZrN e de 19% na amostra TiN/ZrN/TiN, quando comparadas ao coeficiente de desgaste do substrato. Devido a menor abrasividade apresentada pelas partículas de sílica os coeficientes de desgaste ficaram cerca de uma ordem de grandeza menores do que aqueles apresentados para o desgaste com carvão de silício. Isso ocorre devido a menor retirada de material por parte da sílica, diminuindo o volume desgastado. O coeficiente de desgaste tende a diminuir devido a correlação direta entre as variáveis na equação de Archard para o desgaste.

Nos ensaios de desgaste, independente da suspensão abrasiva utilizada, os resultados das amostras revestidas apenas com TiN foi superior ao das amostras com filmes multicamadas, TiN/ZrN e TiN/ZrN/TiN, nesta ordem. Este resultado está de acordo com os testes de riscamento, uma vez que a amostra TiN obteve a maior dureza ao risco (8.328 MPa). A amostra TiN/ZrN apresentou uma dureza ao risco mais elevada do que a amostra TiN/ZrN/TiN (8098 MPa e 4159 MPa, respectivamente) e menor coeficiente de desgaste. Este fato pode ser explicado pela melhor adesão do ZrN ao TiN do que o TiN ao ZrN: com a menor adesão do TiN ao ZrN, durante os ensaios de desgaste o filme é mais facilmente extraído, passando a atuar como material abrasivo, além disso o volume

desgastado também sofre um acréscimo aumentando, conseqüentemente, o coeficiente de desgaste. Assim as condições de deposição utilizadas para a obtenção dos revestimentos não favoreceram a adesão entre filmes, fazendo com que quanto maior o número de camadas depositadas maior o coeficiente de desgaste.

4.3.1 Estudo do desgaste dos filmes finos a partir de diferentes métodos de ajuste

4.3.1.1 Métodos de Rutherford

O resultado para o método de Rutherford I para as amostras revestidas é apresentado na Figura 4.38 para amostras ensaiadas com SiC e Figura 4.39 para amostras ensaiadas com SiO₂, enquanto a Tabela 4.10 apresenta os dados tabulados.

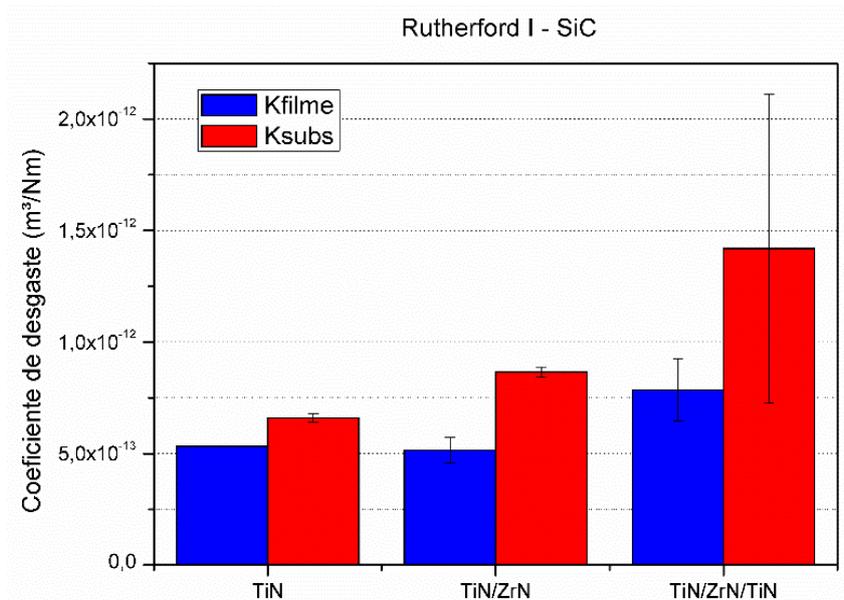


Figura 4.38 – Representação gráfica dos valores médios de coeficientes de desgaste calculados pelo método de Rutherford I para amostras ensaiadas com SiC.

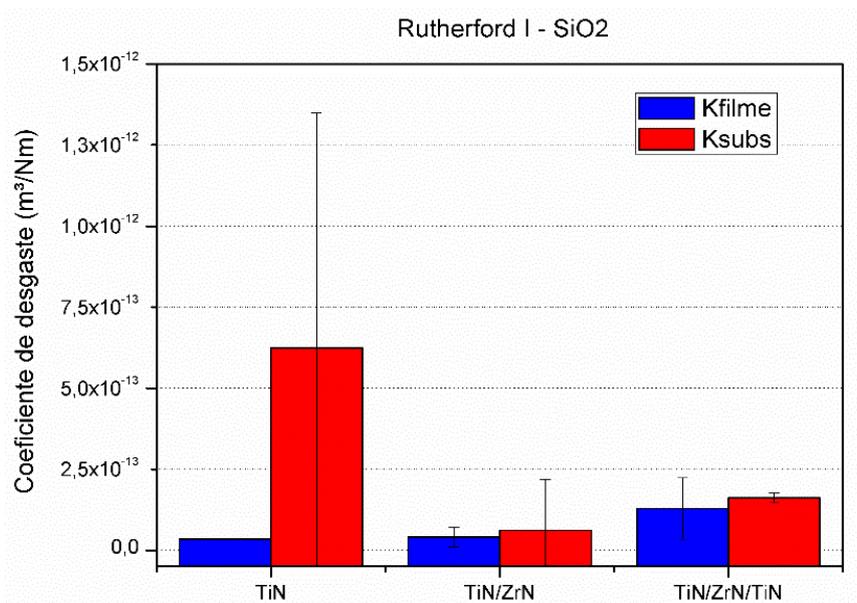


Figura 4.39 - Representação gráfica dos valores médios de coeficientes de desgaste calculados pelo método de Rutherford I para amostras ensaiadas com SiO₂.

Tabela 4.10 – Valores dos coeficientes de desgaste do filme e do substrato, para cada amostra, pelo método de Rutherford I, utilizando SiC e SiO₂ como abrasivos.

Rutherford I		SiC (em m ³ (Nm) ⁻¹)		SiO ₂ (em m ³ (Nm) ⁻¹)	
		Média	Desvio	Média	Desvio
TiN	k_{filme}	$5,33 \cdot 10^{-13}$	$1,81 \cdot 10^{-15}$	$3,48 \cdot 10^{-14}$	$1,64 \cdot 10^{-15}$
	k_{subs}	$6,60 \cdot 10^{-13}$	$1,79 \cdot 10^{-14}$	$6,25 \cdot 10^{-13}$	$7,24 \cdot 10^{-13}$
TiN/ZrN	k_{filme}	$5,15 \cdot 10^{-13}$	$5,86 \cdot 10^{-14}$	$4,08 \cdot 10^{-14}$	$3,07 \cdot 10^{-14}$
	k_{subs}	$8,66 \cdot 10^{-13}$	$2,16 \cdot 10^{-14}$	$6,21 \cdot 10^{-14}$	$1,56 \cdot 10^{-13}$
TiN/ZrN/TiN	k_{filme}	$7,86 \cdot 10^{-13}$	$1,40 \cdot 10^{-13}$	$1,29 \cdot 10^{-13}$	$9,44 \cdot 10^{-14}$
	k_{subs}	$1,42 \cdot 10^{-12}$	$6,90 \cdot 10^{-13}$	$1,62 \cdot 10^{-13}$	$1,47 \cdot 10^{-14}$

É possível observar que os coeficientes de desgaste dos filmes ficaram menores que os coeficientes de desgaste do substrato, situação desejada pela aplicação de filme protetivo, para ambas as suspensões abrasivas. Entretanto os valores ficaram muito próximos, dentro da mesma ordem de grandeza, com exceção da amostra revestida TiN/ZrN/TiN, para suspensão de SiC e da amostra TiN para suspensão de SiO₂. Observa-se que para os ensaios realizados com SiC, os valores para as amostras TiN e TiN/ZrN, aplicada as margens de erro, são estatisticamente iguais. Tal fato demonstra que a alta abrasividade

do carbeto de silício não permite que o método seja capaz de diferenciar a resistência ao desgaste de cada um dos revestimentos.

A Figura 4.37 apresenta o gráfico para o método de Rutherford II ensaiadas com SiC, A Figura 4.38 apresenta o gráfico para amostras ensaiadas com SiO₂, enquanto a Tabela 4.11 apresenta os valores tabulados.

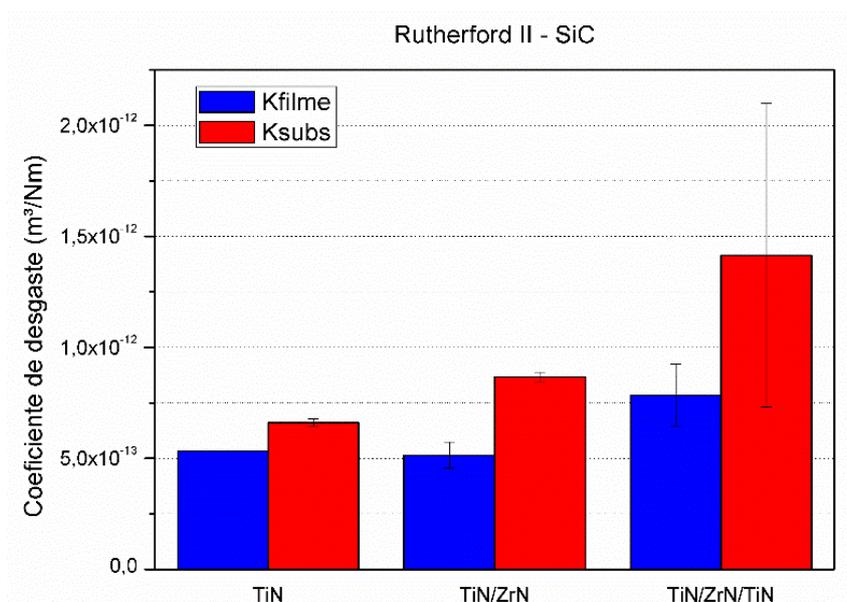


Figura 4.40 - Representação gráfica dos valores médios de coeficientes de desgaste calculados pelo método de Rutherford II para amostras ensaiadas com SiC.

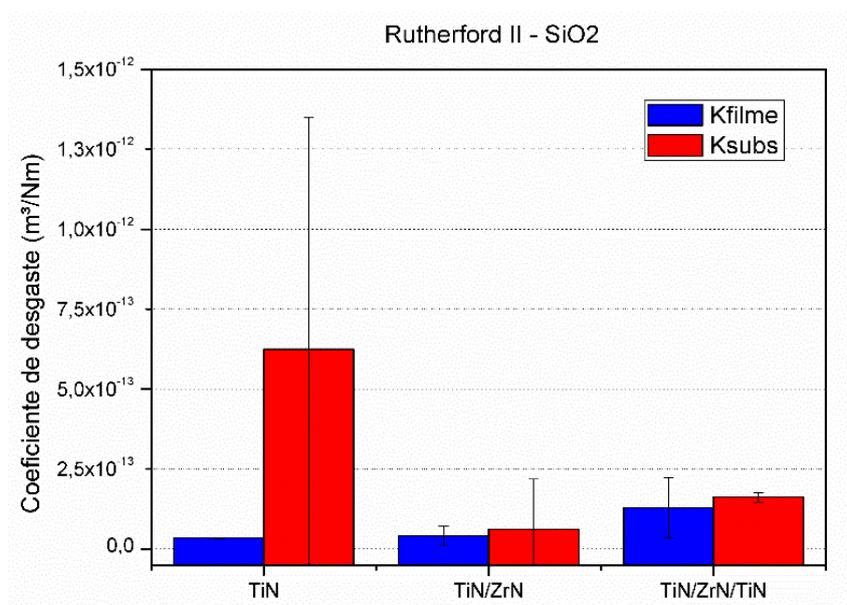


Figura 4.41 - Representação gráfica dos valores médios de coeficientes de desgaste calculados pelo método de Rutherford II para amostras ensaiadas com SiO₂.

Tabela 4.11 - Valores dos coeficientes de desgaste do filme e do substrato, para cada amostra, pelo método de Rutherford II, utilizando SiC e SiO₂ como abrasivos.

Rutherford II		SiC (em m ³ (Nm) ⁻¹)		SiO ₂ (em m ³ (Nm) ⁻¹)	
		Média	Desvio	Média	Desvio
TiN	k_{filme}	$5,33 \cdot 10^{-13}$	$1,91 \cdot 10^{-15}$	$3,48 \cdot 10^{-14}$	$1,65 \cdot 10^{-15}$
	k_{subs}	$6,61 \cdot 10^{-13}$	$1,76 \cdot 10^{-14}$	$6,24 \cdot 10^{-13}$	$7,24 \cdot 10^{-13}$
TiN/ZrN	k_{filme}	$5,15 \cdot 10^{-13}$	$5,87 \cdot 10^{-14}$	$4,08 \cdot 10^{-14}$	$3,07 \cdot 10^{-14}$
	k_{subs}	$8,67 \cdot 10^{-13}$	$2,15 \cdot 10^{-14}$	$6,21 \cdot 10^{-14}$	$1,56 \cdot 10^{-13}$
TiN/ZrN/TiN	k_{filme}	$7,85 \cdot 10^{-13}$	$1,39 \cdot 10^{-13}$	$1,29 \cdot 10^{-13}$	$9,43 \cdot 10^{-14}$
	k_{subs}	$1,41 \cdot 10^{-12}$	$6,84 \cdot 10^{-13}$	$1,62 \cdot 10^{-13}$	$1,46 \cdot 10^{-14}$

Os resultados para os métodos de Rutherford I e Rutherford II foram os mesmos, indicando que a resposta do ajuste ao método utilizado é análoga aos dois casos, uma vez que parte-se da ideia de que $V_{total} = V_{filme} + V_{subs}$. Neste método os coeficientes de desgaste são ora o inverso do coeficiente linear da reta ora o inverso da soma dos coeficientes linear e angular. Considerando o método de *Rutherford I*, onde o coeficiente linear do ajuste representa o inverso de k_{subs} e a equação linear gerada pelo ajuste do ponto ($y = ax + b$), tem-se que

$$a = \frac{1}{k_{filme}} - \frac{1}{k_{subs}} \quad (4.1)$$

$$b = \frac{1}{k_{subs}} \Rightarrow k_{subs} = b^{-1} \quad (4.2)$$

Substituindo a Equação (4.2) na Equação (4.1),

$$a = \frac{1}{k_{filme}} - b \Rightarrow k_{filme} = (a + b)^{-1} \quad (4.3)$$

Pela Equação (4.3) é desejável que a soma dos coeficientes seja a maior possível e que o coeficiente linear seja o menor possível maior que zero, ou seja, $0 < b < a$. Nestas condições tem-se $(a + b) \gg b$ e, conseqüentemente $(a + b)^{-1} \ll b^{-1}$.

Analogamente, para o método de Rutherford II, tem-se:

$$k_{filme} = b^{-1} \quad (4.4)$$

$$k_{subs} = (a + b)^{-1} \quad (4.5)$$

Para o método de *Rutherford II* espera-se que o coeficiente linear seja o maior possível, de forma que $b > 0$, uma vez que o coeficiente linear representa o inverso do coeficiente de desgaste do revestimento. Para o coeficiente angular, espera-se que $0 < a + b < b$, o que resulta em $-b < a < 0$.

4.3.1.2 Métodos de Allsopp

As Figuras 4.39 e 4.40 apresentam os resultados da Equação de Allsopp para diferentes abrasivos enquanto a Tabela 4.12 apresenta os valores dos coeficientes de desgaste tabelados com seus respectivos desvios.

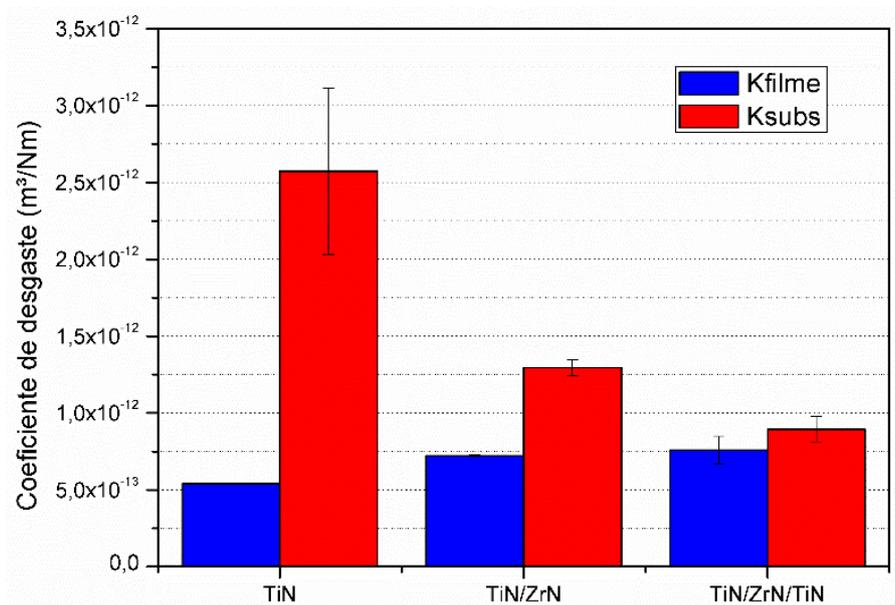


Figura 4.42 - Representação gráfica dos valores médios de coeficientes de desgaste calculados pelo método de Allsopp para amostras ensaiadas com SiC.

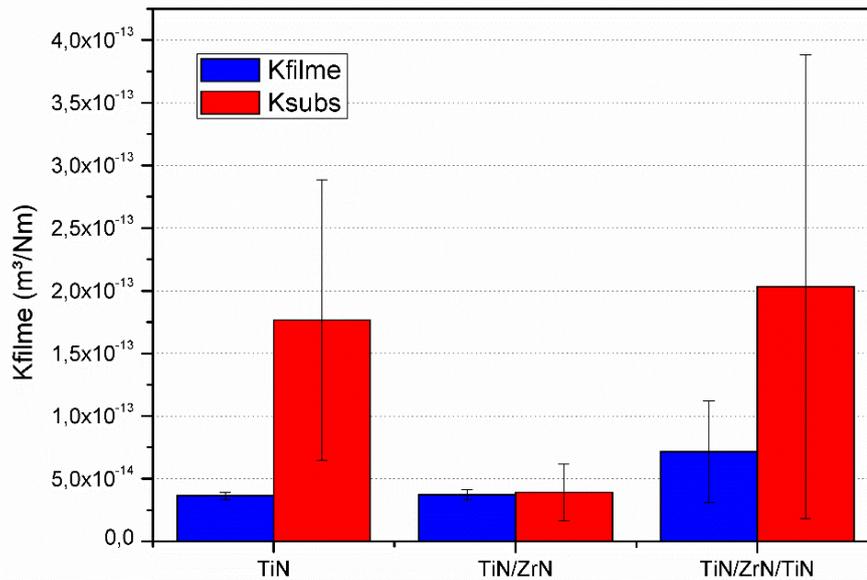


Figura 4.43 - Representação gráfica dos valores médios de coeficientes de desgaste calculados pelo método de Allsopp para amostras ensaiadas com SiO₂.

Tabela 4.12 - Valores dos coeficientes de desgaste do filme e do substrato, para cada amostra, pelo método de Allsopp, utilizando SiC e SiO₂ como abrasivos.

Allsopp		SiC (em m ³ (Nm) ⁻¹)		SiO ₂ (em m ³ (Nm) ⁻¹)	
		Média	Desvio	Média	Desvio
TiN	<i>k_{filme}</i>	5,40 · 10 ⁻¹³	4,96 · 10 ⁻¹⁵	3,63 · 10 ⁻¹⁴	3,02 · 10 ⁻¹⁵
	<i>k_{subs}</i>	2,57 · 10 ⁻¹²	5,41 · 10 ⁻¹³	1,77 · 10 ⁻¹³	1,12 · 10 ⁻¹³
TiN/ZrN	<i>k_{filme}</i>	7,22 · 10 ⁻¹³	6,04 · 10 ⁻¹⁵	3,70 · 10 ⁻¹⁴	4,07 · 10 ⁻¹⁵
	<i>k_{subs}</i>	1,30 · 10 ⁻¹²	5,06 · 10 ⁻¹⁴	3,92 · 10 ⁻¹⁴	2,27 · 10 ⁻¹⁴
TiN/ZrN/TiN	<i>k_{filme}</i>	7,58 · 10 ⁻¹³	9,15 · 10 ⁻¹⁴	7,16 · 10 ⁻¹⁴	4,06 · 10 ⁻¹⁴
	<i>k_{subs}</i>	8,94 · 10 ⁻¹³	8,15 · 10 ⁻¹⁴	2,03 · 10 ⁻¹³	1,85 · 10 ⁻¹³

Pelo método de Allsopp todas as amostras apresentaram coeficiente de desgaste do revestimento inferior ao coeficiente de desgaste do substrato. Para os ensaios realizados com SiC o coeficiente de desgaste do revestimento da amostra TiN foi 79% menor do que o coeficiente de desgaste do substrato, seguido pela amostra TiN/ZrN com uma diferença de 44,28% e pela amostra TiN/ZrN/TiN com redução de 15,16%. A amostra TiN/ZrN/TiN apresentando coeficientes de desgaste do filme e do substrato na mesma ordem de grandeza, para ensaios realizados com SiC. Este fato pode ser explicado pela alta abrasividade do carbeta de silício e pela baixa adesão observadas pelo filme de TiN

ao filme de ZrN, que contribui para uma elevada retirada de material tanto do filme quanto do substrato.

Para as amostras ensaiadas com SiO₂, a redução do coeficiente de desgaste do revestimento em relação ao coeficiente de desgaste do substrato foi de 79,47% para a amostra TiN, 5,52% para a amostra TiN/ZrN e 64,78% para a amostra TiN/ZrN/TiN. A baixa diferença encontrada entre os coeficientes de desgaste da amostra TiN/ZrN não pode ser atribuída às propriedades do filme como também não pode ser atribuída às condições de ensaio, uma vez que em outros métodos a referida amostra apresentou desempenho muito superior ao substrato. Assim, esta diferença pode ser atribuída ao ajuste da curva e variabilidade estatística dos dados, uma vez que o desvio padrão do coeficiente de desgaste do substrato apresentou mesma ordem de grandeza que a média desta variável.

O método de Allsopp é altamente influenciado pelo volume extraído do substrato (V_{subs}). Se o volume retirado do revestimento for muito menor do que o volume extraído do substrato, ou seja, $V_{filme} \ll V_{subs}$, a razão V_{filme}/V_{subs} tende a zero e é como se o modelo não identificasse filme algum, uma vez que apenas restaria na equação o coeficiente linear, que representa o inverso do coeficiente de desgaste do substrato. No caso da razão V_{filme}/V_{subs} ser muito próxima de zero, mas com a razão LF/V_{subs} sendo maior que V_{filme}/V_{subs} , tem-se uma condição para que o coeficiente angular seja suficientemente elevado para que se tenha $k_{filme} < k_{subs}$.

4.3.1.3 Método de Hedenqvist

A Figura 4.44 e Figura 4.45 apresenta o gráfico dos coeficientes de desgaste calculados pelo método de Hedenqvist, para as suspensões abrasivas de SiC e SiO₂, respectivamente, enquanto a Tabela 4.13 apresenta os valores calculados tabulados com seus respectivos desvios.

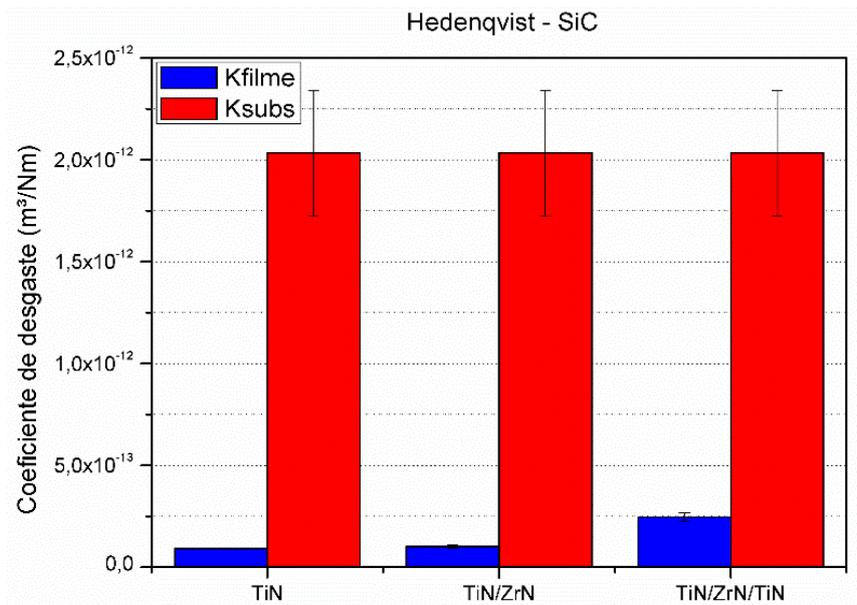


Figura 4.44 - Representação gráfica dos valores médios de coeficientes de desgaste calculados pelo método de Hedenqvist para amostras ensaiadas com SiC.

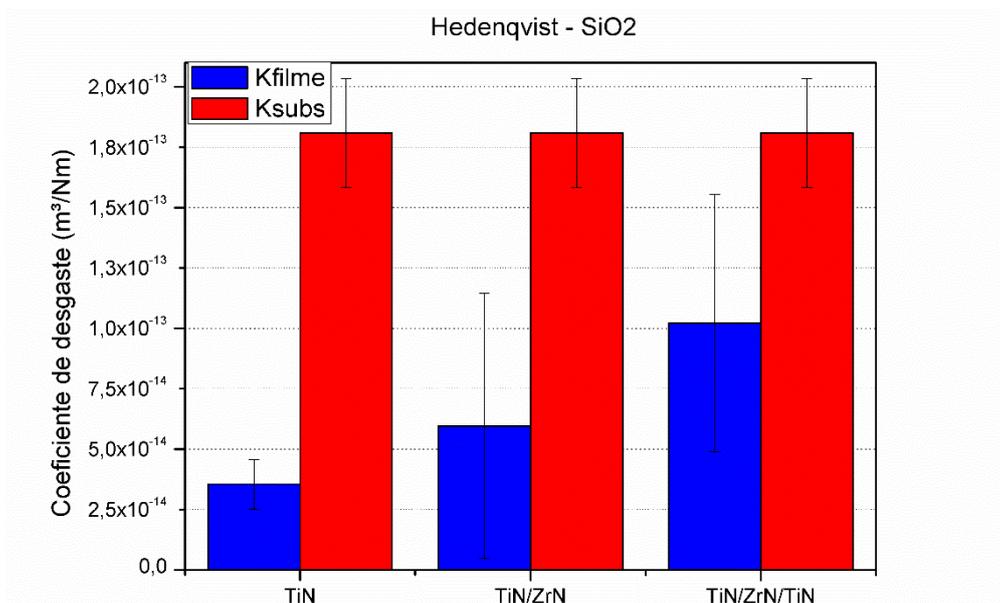


Figura 4.45 - Representação gráfica dos valores médios de coeficientes de desgaste calculados pelo método de Hedenqvist para amostras ensaiadas com SiO₂.

Tabela 4.13 - Valores dos coeficientes de desgaste do filme e do substrato, para cada amostra, pelo método de Hedenqvist, utilizando SiC e SiO₂ como abrasivos.

Hedenqvist		SiC (em m ³ (Nm) ⁻¹)		SiO ₂ (em m ³ (Nm) ⁻¹)	
		Média	Desvio	Média	Desvio
TiN	k_{filme}	$9,25 \cdot 10^{-14}$	$1,50 \cdot 10^{-15}$	$3,54 \cdot 10^{-14}$	$1,02 \cdot 10^{-14}$
	k_{subs}	$2,03 \cdot 10^{-12}$	$3,06 \cdot 10^{-13}$	$1,81 \cdot 10^{-13}$	$2,25 \cdot 10^{-14}$
TiN/ZrN	k_{filme}	$1,02 \cdot 10^{-13}$	$7,54 \cdot 10^{-15}$	$5,95 \cdot 10^{-14}$	$5,49 \cdot 10^{-14}$
	k_{subs}	$2,03 \cdot 10^{-12}$	$3,06 \cdot 10^{-13}$	$1,81 \cdot 10^{-13}$	$2,25 \cdot 10^{-14}$
TiN/ZrN/TiN	k_{filme}	$2,46 \cdot 10^{-13}$	$2,17 \cdot 10^{-14}$	$1,02 \cdot 10^{-13}$	$5,33 \cdot 10^{-14}$
	k_{subs}	$2,03 \cdot 10^{-12}$	$3,06 \cdot 10^{-13}$	$1,81 \cdot 10^{-13}$	$2,25 \cdot 10^{-14}$

No método de Hedenqvist os valores do coeficiente de desgaste do substrato são calculados num ensaio anterior, com uma amostra sem revestimento. Além disso em amostras cujo volume extraído de material do substrato for muito elevado, os resultados do coeficiente de desgaste tendem a tornarem-se incoerentes (coeficiente de desgaste negativo), uma vez que a diferença entre o produto da distância de deslizamento pela força normal e a razão entre o volume desgastado do substrato e o coeficiente de desgaste do substrato ($LF - V_{subs}/k_{subs}$) seria negativa e o coeficiente angular do ajuste utilizado para cálculo do coeficiente de desgaste também seria negativo.

Para as amostras ensaiadas com SiC, o volume desgastado de substrato foi alto, tornando o coeficiente de desgaste do substrato elevado. Entretanto a diferença entre $LF - (V_{subs}/k_{subs})$ não chegou a tornar-se negativo, fazendo com que V_{filme} seja diretamente proporcional a $LF - (V_{subs}/k_{subs})$. Assim, o ajuste linear tem um alto coeficiente angular e, por consequência, um baixo o coeficiente de desgaste do revestimento, que é o inverso do coeficiente angular do ajuste. Devido à grande quantidade de material extraído, tanto do revestimento quanto do substrato, a diferença entre o coeficiente de desgaste do revestimento e do substrato foi elevada: duas ordens de grandeza para a amostra TiNe uma ordem de grandeza para as amostras TiN/ZrN e TiN/ZrN/TiN:

Para as amostras ensaiadas com SiO₂, também foi observada proporcionalidade direta entre V_{filme} e $LF - (V_{subs}/k_{subs})$, resultando também em coeficiente de desgaste do revestimento menor do que o coeficiente de desgaste do substrato. Contudo, como a

retirada de material foi inferior àquela observada no carbeta de silício, a diferença entre coeficiente de desgaste do substrato e de revestimento foram de apenas uma ordem de grandeza para as amostras TiN e TiN/ZrN e na mesma ordem de grandeza para TiN/ZrN/TiN, mas com diferença de 76%.

4.3.2 Comparação entre os métodos de ajuste de dados e os valores de desgaste do sistema Substrato + Filme

Os resultados compilados para cada uma das suspensões abrasivas utilizadas (a base de SiC e a base de SiO₂) utilizando os diferentes métodos estudados apresentaram diferentes valores para os coeficientes de desgaste tanto do substrato quanto do filme. A Figura 4.46 apresenta a representação gráfica para os valores de coeficiente de desgaste calculados a partir de ensaios realizados com SiC, para revestimento e substrato, respectivamente, comparados aos valores encontrados para coeficiente de desgaste obtidos para a Equação de Archard simplificada.

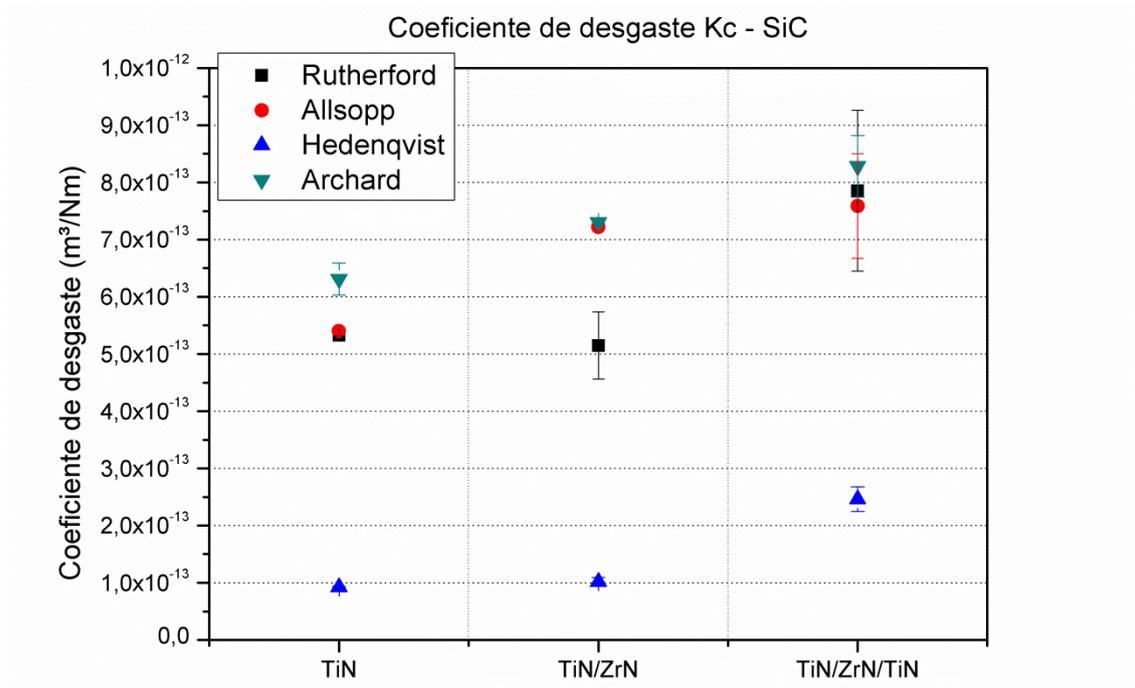


Figura 4.46 - Representação gráfica dos valores calculados a partir dos diferentes métodos utilizados, para ensaios com SiC, para os coeficientes de desgaste dos revestimentos.

É possível observar a partir da Figura 4.46 que os valores de coeficiente de desgaste do revestimento, calculados pelos métodos de Rutherford, Allsopp e Hedenqvist seguem a mesma tendência daqueles calculados para a Equação de Archard simplificada, que considera substrato+filme com uma amostra sem revestimento. O método de Allsopp apresenta maior convergência dentre os métodos (diferenças de 14,35%, 1,18% e 8,41%, para TiN, TiN/ZrN e TiN/ZrN/TiN, respectivamente), seguido pelo método de Rutherford (diferença de 15,51%, 29,54% e 5,25%, para TiN, TiN/ZrN e TiN/ZrN/TiN, respectivamente). O método de Hedenqvist subestima os valores calculados do coeficiente de desgaste em mais de 70%.

A diferença entre o comportamento dos métodos de ajuste utilizados, para ensaios realizados com SiC como abrasivo, está relacionada à quantidade de volume desgastado e o denominador da variável independente de cada método. Nos métodos de Rutherford o denominador da variável independente (ora V_{subs}/V_T ora V_{filme}/V_T) é sempre o volume total desgastado, com isso tais valores sempre estarão em um intervalo muito restrito: para a razão V_{filme}/V_T , os valores ficam entre 0,12 e 0,64, enquanto que para a razão V_{subs}/V_T entre 0,35 e 0,87. Já variável dependente (LF/V_T) terá um intervalo de variação muito mais amplo, tornando o coeficiente angular do ajuste muito maior, no caso de V_{filme}/V_T , ou muito menor, no caso de V_{subs}/V_T . Como consequência deste comportamento, o coeficiente de desgaste do revestimento apresenta grande variabilidade em relação a Equação de Archard simplificada. No caso do método de Allsopp, esta variabilidade é menor, minimizando a diferença em relação ao método de Archard simplificado, uma vez que a razão V_{filme}/V_{subs} apresenta valores mais distribuídos, aumentando a amplitude do intervalo, observando-se que para grandes distâncias de deslizamento, $V_T \rightarrow V_{subs}$.

Para o método de Hedenqvist a grande diferença pode ser atribuída ao ensaio para cálculo do coeficiente de desgaste do substrato ser realizado separadamente, em uma amostra sem recobrimento. Durante o processo de recobrimento o substrato pode passar por transformações que melhoram suas propriedades mecânicas, como por exemplo a difusão de espécies na superfície. Ao realizar ensaios em amostras sem recobrimento, a quantidade de material extraída é muito elevada, fazendo com que o coeficiente de desgaste do substrato seja alto. Assim, ao calcular do coeficiente de desgaste do revestimento, já parte-se do pressuposto que o coeficiente de desgaste do substrato seja

mais elevado do que o coeficiente de desgaste do filme, uma vez que a quantidade de material extraída de filme é menor do que a extraída do substrato em um ensaio separado.

A Figura 4.47 apresenta o gráfico dos coeficientes de desgaste do revestimento para amostras ensaiadas com suspensão abrasiva de SiO₂.

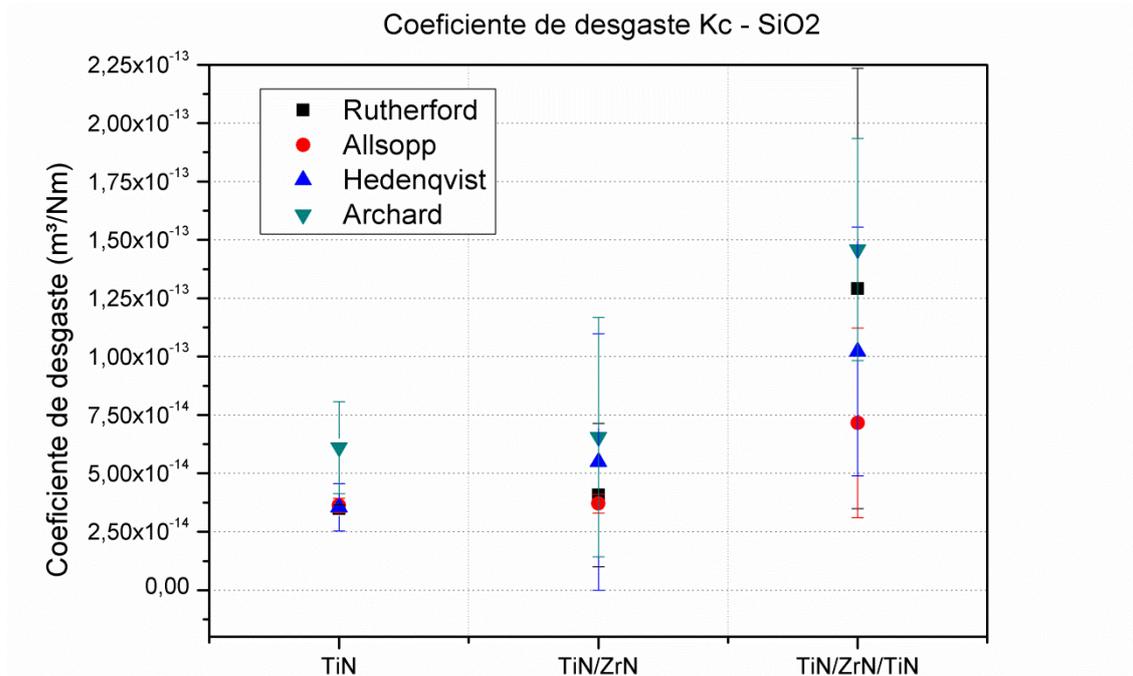


Figura 4.47 - Representação gráfica dos valores calculados a partir dos diferentes métodos utilizados, para ensaios com SiO₂, para os coeficientes de desgaste do revestimento.

A partir da análise da Figura 4.47 é possível analisar que todos os métodos seguem a tendência dos ensaios realizados para o sistema (Substrato+Filme), mas sempre subestimando os valores do coeficiente de desgaste do revestimento, com excessão do método de Allsopp que superestima este valor para a amostra TiN: o método de Rutherford apresenta diferenças de 42,84% para a amostra TiN, 37,76% para a amostra TiN/ZrN e 11,48% para a amostra TiN/ZrN/TiN; o método de Allsopp apresenta diferenças de 40,60% para a amostra TiN, 43,50% para a amostra TiN/ZrN e 50,94% para a amostra TiN/ZrN/TiN; por último o método de Hedenqvist apresenta diferenças de 41,94% para a amostra TiN, 16,24% para a amostra TiN/ZrN e 29,99% para a amostra TiN/ZrN/TiN.

Nas amostras ensaiadas com SiO₂ o volume de material retirado das amostras é menor do que aquele retirado pelo SiC. Assim, a maioria do material retirado é do revestimento, fazendo com que a variável V_{filme} tenha grande relevância nos ensaios cuja sílica é utilizada como abrasivo. Nota-se que conforme o volume total extraído das amostras aumenta maior a variabilidade dos métodos, atingindo seu máximo para a amostra TiN/ZrN/TiN. Na amostra TiN/ZrN/TiN, como o filme superficial é mais facilmente retirado, o ensaio consegue penetrar mais facilmente até o substrato, extraíndo uma parcela maior de substrato, além de revestimento. Com isso volta-se a ter uma grande variabilidade nos resultados dos métodos, em virtude do comportamento da razão entre os volumes extraídos, sendo que método de Rutherford, apresentou menor diferença (17,89%), seguido pelo método de Hedenqvist (30%) e pelo método de Allsopp (50,94%).

A dispersão dos valores ajustados aos métodos utilizado foi medido através do coeficiente de determinação (R^2). O coeficiente de determinação indica o quanto a reta de regressão explica o ajuste da reta. A partir do coeficiente de determinação é possível calcular o coeficiente de correlação (ρ), que indica o quanto a variável dependente está relacionada à variável independente:

$$\rho = \sqrt{R^2} \quad (4.6)$$

As Tabelas 4.14 e 4.15 apresentam os valores para os coeficientes de determinação para cada um dos métodos utilizados de acordo com a suspensão abrasiva, enquanto as Tabelas 4.16 e 4.17 apresentam os coeficientes de correlação para cada um dos métodos utilizados de acordo com a suspensão abrasiva.

Tabela 4.14 – Coeficiente de determinação de cada método para SiC como abrasivo.

Método	SiC		
	TiN	TiN/ZrN	TiN/ZrN/TiN
Rutherford I	0,25	0,05	0,41
Rutherford II	0,12	0,05	0,26
Allsopp	0,66	0,61	0,96
Hedenqvist	0,985	0,915	0,984
Archard	0,985	0,982	0,993

Tabela 4.15 - Coeficiente de determinação de cada método para SiO₂ como abrasivo

Método	SiO₂		
	TiN	TiN/ZrN	TiN/ZrN/TiN
Rutherford I	0,56	0,31	0,23
Rutherford II	0,56	0,31	0,23
Allsopp	0,99	0,99	0,97
Hedenqvist	0,94	0,41	0,68
Archard	0,93	0,71	0,9

Tabela 4.16 - Coeficiente de correlação de cada método para SiC como abrasivo.

Método	SiC		
	TiN	TiN/ZrN	TiN/ZrN/TiN
Rutherford I	0,500	0,224	0,640
Rutherford II	0,346	0,224	0,510
Allsopp	0,812	0,781	0,980
Hedenqvist	0,992	0,957	0,992
Archard	0,992	0,991	0,996

Tabela 4.17 - Coeficiente de correlação de cada método para SiO₂ como abrasivo.

Método	SiO₂		
	TiN	TiN/ZrN	TiN/ZrN/TiN
Rutherford I	0,748	0,557	0,480
Rutherford II	0,748	0,557	0,480
Allsopp	0,995	0,995	0,985
Hedenqvist	0,970	0,640	0,825
Archard	0,964	0,843	0,949

Os métodos de Rutherford I e II apresentam coeficiente de correlação fraco entre as variáveis e, conseqüentemente, baixa aderência dos ajustes aos pontos experimentais, com exceção da amostra revestida com TiN ensaiada com SiO₂, cujos coeficientes de determinação e correlação apresentaram valores aceitáveis. Para o método de Hedenqvist, com exceção da amostra TiN/ZrN que apresentou baixa correlação e baixo coeficiente de determinação, todas as demais amostras apresentaram forte correlação e alto coeficiente de determinação. Para o método de Allsopp todas as amostras apresentaram forte correlação entre as variáveis e forte aderência entre o ajuste linear e os pontos obtidos experimentalmente. Analogamente ao método de Allsopp, a Equação de Archard apresentou altos valores de correlação e de coeficiente de determinação para todas as amostras, o que demonstra o excelente ajuste dos dados experimentais quando este método é empregado.

5 – CONCLUSÕES

O principal objetivo deste trabalho foi analisar a influência de filmes finos multicamadas de TiN e ZrN na resistência ao desgaste da liga de titânio Ti-40Zr, produzida por metalurgia do pó. Dois diferentes abrasivos foram utilizados para obtenção dos resultados de desgaste. O carbeta de silício (SiC) e a sílica (SiO₂). Os resultados obtidos nos ensaios de desgaste foram utilizados como entrada de métodos para determinação de coeficiente de desgaste de revestimento e substrato. Com base nos resultados dos ensaios de desgaste e nos métodos utilizados, pode-se concluir:

1. Em todas as amostras, substrato e a nas três amostras revestidas, independente do abrasivo utilizado, os gráficos de volume desgastado em função do produto da distância de deslizamento pela força normal apresentaram comportamento linear. Esta constatação indica não somente que os dados obedecem à Equação de Archard para desgaste microabrasivo como também as amostras alcançaram o regime permanente de desgaste;
2. A diferença entre os abrasivos, principalmente em relação à dureza e ao formato da partícula abrasiva foi fator determinante na diferenciação dos resultados dos ensaios de desgaste: o carbeta de silício (SiC) promoveu maior volume desgastado na unidade de tempo, para as mesmas condições de ensaio, quando comparado à sílica (SiO₂).
3. A sílica (SiO₂) por apresentar menor tamanho médio de partícula e dureza próxima a dos filmes utilizados, retirou menor quantidade de material por desgaste microabrasivo. Observou-se também mais riscamento nas crateras de desgaste, demonstrando a prevalência de desgaste a dois corpos.
4. Os resultados do coeficiente de desgaste para a Equação de Archard simplificada, considerando o sistema Substrato + Filme como uma amostra monolítica, indicaram que todas as combinações de filmes protetivos utilizadas aumentaram a resistência ao desgaste da liga Ti-40Zr, independentemente do abrasivo usado. Os filmes com maior número de camadas sofreram delaminação pela baixa

adesividade inter-camadas. Durante o ensaio de desgaste microabrasivo, as partículas dos revestimentos delaminados passaram a integrar a suspensão abrasiva, atuando em conjunto com o SiC ou SiO₂, promovendo o aumento do coeficiente de desgaste das amostras com recobrimentos mais espessos.

5. A análise por microscopia de força atômica revelou que as amostras revestidas apresentaram rugosidade superficial média (Ra) maior que do substrato: 23,94 nm para o substrato, 30,02 nm para a amostra TiN (cerca de 25% maior que o substrato), 87,52 nm para a amostra TiN/ZrN (cerca de 265% maior que o substrato) e 39,5 nm para a amostra TiN/ZrN/TiN (cerca de 65% maior que o substrato). A maior rugosidade da amostra TiN/ZrN está de acordo com as imagens de microscopia de força atômica, que indicou uma texturização desta amostra. A rugosidade voltou a reduzir-se com a deposição do filme TiN na amostra TiN/ZrN/TiN. Estes resultados demonstram que a rugosidade está associada ao tipo de filme depositado e seu substrato e não ao número de camadas.
6. As amostras revestidas apresentaram valores de dureza ao riscamento (H_s) muito superiores ao substrato: 2.339 MPa para o substrato, 8.328 MPa para a amostra TiN (diferença de 256%), 8.098 MPa para a amostra TiN/ZrN (diferença de 246%) e 4.159 MPa para a amostra TiN/ZrN/TiN (diferença de 77%). As durezas ao risco mostram correlação inversa com os resultados dos coeficientes de desgaste, demonstrando que a deposição de filmes multicamadas resultou tanto em baixa adesão quanto em baixa resistência ao desgaste.
7. A baixa adesão entre recobrimentos distintos (TiN-ZrN) para as condições de deposição utilizadas neste trabalho pode estar associada às diferentes estruturas e propriedades entre diferentes filmes, gerando possíveis tensões residuais e descolamento.
8. As análises dos resultados, para os diferentes métodos de cálculo do coeficiente de desgaste dos revestimentos, apresentaram a mesma tendência, com valores numéricos coincidentes em alguns casos e diferentes em outros. Isso se deve à dependência dos modelos em relação às diferentes razões entre volumes extraídos do filme e do substrato. Além disso, estas diferenças entre os métodos são afetadas

pela forma de determinação dos coeficientes, onde em alguns casos os ensaios são realizados em separado para determinação do coeficiente de desgaste do substrato e do filme, e em outros os coeficientes de desgaste de ambos são determinados num único ensaio.

9. Ao se comparar os métodos de obtenção dos valores dos coeficientes de desgaste, os métodos de Rutherford apresentaram os piores desempenhos quando levados em consideração os coeficientes de correlação e de determinação, seguido pelo método de Hedenqvist. O método de Allsopp apresentou forte coeficiente de correlação e bom coeficiente de determinação para todas as amostras, sendo fortemente recomendado para o cálculo simultâneo do coeficiente de desgaste do revestimento e do substrato.

6 – SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Baseado nos resultados obtidos por este trabalho, sugere-se para trabalhos futuros:

1. Dar continuidade a este trabalho através do estudo por teste de riscamento padronizado para verificação da aderência dos filmes;
2. Determinar, quando possível, a tensão residual entre os filmes depositados para quantificar sua influência na adesão e na resistência ao desgaste;
3. Aumentar a espessura da camada de TiN para verificar a influência na resistência ao desgaste;
4. Depositar filmes multicamadas da mesma espécie (TiN+TiN) com diferentes períodos (número de multicamadas Ti+TiN) e estudar sua influência na resistência ao desgaste;
5. Caracterizar as ligas em relação à resistência à corrosão;
6. Desenvolver um método de ajuste próprio dos dados obtidos nos ensaios de desgaste, que considere parâmetros relacionados ao material ensaiado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADACHI, K.; HUTCHINGS, I. M. Wear-mode mapping for the micro-scale abrasion test. **Wear**, v. 255, n. 1-6, p. 23–29, ago. 2003.
- ADACHI, K.; HUTCHINGS, I. M. Sensitivity of wear rates in the micro-scale abrasion test to test conditions and material hardness. **Wear**, v. 258, n. 1-4, p. 318–321, jan. 2005.
- AHMED, T.; RACK, H. J. Phase transformations during cooling in $\alpha+\beta$ titanium alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 243, n. 1-2, p. 206–211, mar. 1998.
- ALBREKTSSON, T. et al. Osseointegrated titanium implants. Requirements for ensuring a long-lasting, direct bone-to-implant anchorage in man. **Acta orthopaedica Scandinavica**, v. 52, n. 2, p. 155–70, jan. 1981.
- ALMEIDA, D. S. **Estudo de revestimentos cerâmicos sobre substrato metálico, obtidos por deposição física de vapores por feixe de elétrons para aplicações como barreira térmica.** [s.l.] Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, INPE, 2005.
- ANKEM, S.; GREENE, C. . Recent developments in microstructure/property relationships of beta titanium alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 263, n. 2, p. 127–131, maio 1999.
- ARIAS, D.; DEVIA, A.; VELEZ, J. Study of TiN/ZrN/TiN/ZrN multilayers coatings grown by cathodic arc technique. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 18-19, p. 2999–3003, jun. 2010.
- BANIA, P. J. Beta titanium alloys and their role in the titanium industry. **JOM**, v. 46, n. 7, p. 16–19, jul. 1994.
- BARTER, S.; STONE, P.; BRÄGGER, U. A pilot study to evaluate the success and survival rate of titanium-zirconium implants in partially edentulous patients: results after 24 months of follow-up. **Clinical oral implants research**, v. 23, n. 7, p. 873–81, jul. 2012.
- BERGER, M.; HOGMARK, S. Tribological properties of selected PVD coatings when slid against ductile materials. **Wear**, v. 252, n. 7-8, p. 557–565, abr. 2002.
- BOBROVÁ, E. Production and properties of titanium powders using HDH-method. **Powder Metallurgy**, v. 32, p. 57–65, 1994.
- BOLZONI, L. et al. Mechanical behaviour of pressed and sintered titanium alloys obtained from prealloyed and blended elemental powders. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, v. 14, p. 29–38, out. 2012.

BOLZONI, L.; RUIZ-NAVAS, E. M.; GORDO, E. Processing of Elemental Titanium by Powder Metallurgy Techniques. **Materials Science Forum**, v. 765, p. 383–387, jul. 2013.

BOYCE, B. F. et al. Histological and electron microprobe studies of mineralisation in aluminium-related osteomalacia. **Journal of clinical pathology**, v. 45, n. 6, p. 502–8, jun. 1992.

BOYER, R. R. Aerospace applications of beta titanium alloys. **JOM**, v. 46, n. 7, p. 20–23, jul. 1994.

BOYER, R. R. An overview on the use of titanium in the aerospace industry. **Materials Science and Engineering: A**, v. 213, n. 1-2, p. 103–114, ago. 1996.

BOYER, R. R. Attributes, characteristics, and applications of titanium and its alloys. **JOM**, v. 62, n. 5, p. 21–24, 13 maio 2010.

BRAIC, M. et al. TiN/ZrN heterostructures deposition and characterisation. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 22-23, p. 6505–6510, jun. 2006.

BRASIL. **Balanço mineral 2001**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/titanio.pdf>>.

BRASIL. **Relatório técnico 36: Perfil do titânio**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/a_mineracao_brasil_eira/P16_RT36Perfil_do_Titxnio.pdf>.

BRASIL. **Sumário Mineral 2012**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=9007>.

BRUN, M.; ANOSHKIN, N.; SHAKHANOVA, G. Physical processes and regimes of thermomechanical processing controlling development of regulated structure in the $\alpha+\beta$ titanium alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 243, n. 1-2, p. 77–81, mar. 1998.

BUDINSKI, K. G. Tribological properties of titanium alloys. **Wear**, v. 151, n. 2, p. 203–217, dez. 1991.

BULL, S. J. Failure modes in scratch adhesion testing. **Surface and Coatings Technology**, v. 50, n. 1, p. 25–32, jan. 1991.

BULL, S. J.; BERASETEGUI, E. G. An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing. **Tribology International**, v. 39, n. 2, p. 99–114, fev. 2006.

CAICEDO, J. C. et al. Hard coating performance enhancement by using [Ti/TiN]_n, [Zr/ZrN]_n and [TiN/ZrN]_n multilayer system. **Materials Science and Engineering: B**, v. 171, n. 1-3, p. 56–61, jul. 2010.

- CAPELLATO, P. et al. Surface Modification on Ti-30Ta Alloy for Biomedical Application. **Engineering**, v. 05, n. 09, p. 707–713, 2013.
- CARBONARI, M. J.; MARTINELLI, J. R. Effects of hot isostatic pressure on titanium nitride films deposited by physical vapor deposition. **Materials Research**, v. 4, n. 3, p. 163–168, jul. 2001.
- CARLSSON, L. et al. Osseointegration of titanium implants. **Acta orthopaedica Scandinavica**, v. 57, n. 4, p. 285–9, ago. 1986.
- CHATURVEDI, T. An overview of the corrosion aspect of dental implants (titanium and its alloys). **Indian Journal of Dental Research**, v. 20, n. 1, p. 91, 2009.
- CHEN, W.; YAMAMOTO, Y.; PETER, W. H. Investigation of Pressing and Sintering Processes of CP-Ti Powder Made by Armstrong Process. **Key Engineering Materials**, v. 436, p. 123–130, maio 2010.
- CHEN, X. et al. Effect of surface roughness of Ti, Zr, and TiZr on apatite precipitation from simulated body fluid. **Biotechnology and bioengineering**, v. 101, n. 2, p. 378–87, 1 out. 2008.
- CHIAVERINI, V. **Metalurgia do pó: técnicas e produtos**. São Paulo: ABM, 1992. p. 272
- CHRIST, H.-J. et al. Effect of hydrogen on mechanical properties of β -titanium alloys. **Sadhana**, v. 28, n. 3-4, p. 453–465, jun. 2003.
- CHU, P. K. Plasma-Treated Biomaterials. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 35, n. 2, p. 181–187, abr. 2007.
- COLLINGS, E. W. **The physical metallurgy of titanium alloys**. [s.l.] American Society of Metals, 1984.
- CONRAD, H. Effect of interstitial solutes on the strength and ductility of titanium. **Progress in Materials Science**, v. 26, n. 2-4, p. 123–403, jan. 1981.
- COZZA, R. C. **Estudo do comportamento do coeficiente de desgaste e dos modos de desgaste abrasivo em ensaios de desgaste micro-abrasivo**. [s.l.] Universidade de São Paulo. Escola Politécnica, 2006.
- COZZA, R. C. et al. Relationship between test severity and wear mode transition in micro-abrasive wear tests. **Wear**, v. 263, n. 1-6, p. 111–116, set. 2007.
- COZZA, R. C. A study on friction coefficient and wear coefficient of coated systems submitted to micro-scale abrasion tests. **Surface and Coatings Technology**, v. 215, p. 224–233, jan. 2013.
- COZZA, R. C. Influence of the normal force, abrasive slurry concentration and abrasive wear modes on the coefficient of friction in ball-cratering wear tests. **Tribology International**, v. 70, p. 52–62, fev. 2014.

COZZA, R. C.; TANAKA, D. K.; SOUZA, R. M. Friction coefficient and wear mode transition in micro-scale abrasion tests. **Tribology International**, v. 44, n. 12, p. 1878–1889, nov. 2011.

DESTEFANI, J. D. Properties and Selection: Nonferrous alloys and special-purpose materials. In: **ASM Handbook**. Materials Park, OH: ASM International, 1990. p. 586–591.

DEWIDAR, M. M.; YOON, H.-C.; LIM, J. K. Mechanical properties of metals for biomedical applications using powder metallurgy process: A review. **Metals and Materials International**, v. 12, n. 3, p. 193–206, jun. 2006.

DOBROMYSLOV, A. V.; ELKIN, V. A. The orthorhombic α'' -phase in binary titanium-base alloys with d-metals of V–VIII groups. **Materials Science and Engineering: A**, v. 438-440, p. 324–326, nov. 2006.

DOĞAN, C. .; HAWK, J. . Microstructure and abrasive wear in silicon nitride ceramics. **Wear**, v. 250, n. 1-12, p. 256–263, out. 2001.

DONACHIE, M. J. **Titanium: A technical guide**. 2^a. ed. [s.l.] ASM International, 2000. p. 381

EBEL, T. et al. Ti-6Al-4V-0.5B-A Modified Alloy for Implants Produced by Metal Injection Molding. **Advanced Engineering Materials**, v. 13, n. 12, p. B440–B453, 25 dez. 2011.

EISENBARTH, E. et al. Biocompatibility of beta-stabilizing elements of titanium alloys. **Biomaterials**, v. 25, n. 26, p. 5705–13, nov. 2004.

EL KADIRI, H. et al. Development of a Ti-based alloy: Design and experiment. **JOM**, v. 61, n. 5, p. 60–66, 13 maio 2009.

ELLINGSEN, J. E. A study on the mechanism of protein adsorption to TiO₂. **Biomaterials**, v. 12, n. 6, p. 593–6, ago. 1991.

ERICKSON, L. .; HAWTHORNE, H. .; TROCZYNSKI, T. Correlations between microstructural parameters, micromechanical properties and wear resistance of plasma sprayed ceramic coatings. **Wear**, v. 250, n. 1-12, p. 569–575, out. 2001.

ETTAQI, S. et al. Mechanical, structural and tribological properties of titanium nitrided by a pulsed laser. **Surface and Coatings Technology**, v. 100-101, p. 428–432, mar. 1998.

EVANS, W. J. Optimising mechanical properties in alpha+beta titanium alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 243, n. 1-2, p. 89–96, mar. 1998.

EYLON, D. et al. Issues in the development of beta titanium alloys. **JOM**, v. 46, n. 7, p. 14–15, jul. 1994.

- FANNING, J. C. Military Applications for β Titanium Alloys. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 14, n. 6, p. 686–690, 1 dez. 2005.
- FANNING, J. C.; FOX, S. P. Recent Developments in Metastable β Strip Alloys. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 14, n. 6, p. 703–708, 1 dez. 2005.
- FELLAH, M. et al. Tribological behavior of Ti-6Al-4V and Ti-6Al-7Nb Alloys for Total Hip Prosthesis. **Advances in Tribology**, v. 2014, p. 1–13, 2014.
- FERRERO, J. G. Candidate Materials for High-Strength Fastener Applications in Both the Aerospace and Automotive Industries. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 14, n. 6, p. 691–696, 1 dez. 2005.
- G40-13, A. **Terminology Relating to Wear and Erosion** ASTM International, , 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1520/g0040>>
- G77-05(2010), A. **Test Method for Ranking Resistance of Materials to Sliding Wear Using Block-on-Ring Wear Test** ASTM International, , 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1520/g0077-05r10>>
- GAHR, K. H. Z. Microstructure and Wear of Materials. In: **Tribology Series**. Tribology Series. Amsterdam: Elsevier, 1987. v. 10p. 560.
- GALVANI, E. T. **Obtenção de revestimentos de nitreto de titânio por meio de deposição física de vapores em ligas de titânio obtidas por metalurgia do pó**. [s.l.] Instituto Tecnológico da Aeronáutica, 2011.
- GEE, M. G. et al. Progress towards standardisation of ball cratering. **Wear**, v. 255, n. 1-6, p. 1–13, ago. 2003.
- GEE, M. G. et al. Results from an interlaboratory exercise to validate the micro-scale abrasion test. **Wear**, v. 259, n. 1-6, p. 27–35, jul. 2005.
- GEETHA, M. et al. Effect of thermomechanical processing on microstructure of a Ti–13Nb–13Zr alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 329, n. 1-2, p. 264–271, nov. 2001.
- GEETHA, M. et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. **Progress in Materials Science**, v. 54, n. 3, p. 397–425, maio 2009.
- GERMAN, R. M. Manipulation of strength during sintering as a basis for obtaining rapid densification without distortion. **MATERIALS TRANSACTIONS**, v. 42, n. 7, p. 1400–1410, 2001.
- GERMAN, R. M. **Sintering theory and practice**. 1^a ed. ed. [s.l.] Butterworth Heinemann, 2014. p. 544

- GOTTLOW, J. et al. Evaluation of a new titanium-zirconium dental implant: a biomechanical and histological comparative study in the mini pig. **Clinical implant dentistry and related research**, v. 14, n. 4, p. 538–45, ago. 2012.
- GRANDIN, H. M.; BERNER, S.; DARD, M. A Review of Titanium Zirconium (TiZr) Alloys for Use in Endosseous Dental Implants. **Materials**, v. 5, n. 12, p. 1348–1360, 13 ago. 2012.
- GRENIER, M. et al. **Microstructure and wear resistance of CP titanium alloyed with a mixture of N₂ and CO gases** (V. I. Pustovoy, Ed.) International Conference on Laser Surface Processing. **Anais...** Limoges, France: 26 maio 1998 Disponível em: <<http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?articleid=952658>>. Acesso em: 13 set. 2014
- GROSDIDIER, T.; PHILIPPE, M. J. Deformation induced martensite and superelasticity in a β -metastable titanium alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 291, n. 1-2, p. 218–223, out. 2000.
- GROSSE, S. et al. Wear particles and ions from cemented and uncemented titanium-based hip prostheses-A histological and chemical analysis of retrieval material. **Journal of biomedical materials research. Part B, Applied biomaterials**, 23 jul. 2014.
- GUO, S. et al. Microstructural evolution and mechanical behavior of metastable β -type Ti–25Nb–2Mo–4Sn alloy with high strength and low modulus Microstructural evolution and mechanical behavior of metastable β -type Ti–25Nb–2Mo–4Sn alloy with high strength and low modulus. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 23, n. 2, p. 174–182, abr. 2013.
- GURRAPPA, I. Characterization of titanium alloy Ti-6Al-4V for chemical, marine and industrial applications. **Materials Characterization**, v. 51, n. 2-3, p. 131–139, out. 2003.
- HAO, Y. L. et al. Aging response of the young's modulus and mechanical properties of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr for biomedical applications. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 34, n. 4, p. 1007–1012, abr. 2003.
- HARTMAN, A. D.; GERDEMANN, S. J.; HANSEN, J. S. Producing lower-cost titanium for automotive applications. **JOM**, v. 50, n. 9, p. 16–19, set. 1998.
- HEDENQVIST, P. et al. Mechanical and tribological characterization of low-temperature deposited PVD TiN coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 63, n. 1-2, p. 115–122, jan. 1994.
- HEIMANN, R. B. Thermal spraying of biomaterials. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 5, p. 2012–2019, out. 2006.
- HENRIQUES, V. A. R. et al. Production of Ti–13Nb–13Zr alloy for surgical implants by powder metallurgy. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 21, p. 5844–5850, 12 jun. 2010.

- HERNÁNDEZ, L. C. et al. Nanohardness and Residual Stress in TiN Coatings. **Materials**, v. 4, n. 12, p. 929–940, 17 maio 2011.
- HERR, W. et al. Influence of substrate material and deposition parameters on the structure, residual stresses, hardness and adhesion of sputtered CrxNy hard coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 60, n. 1-3, p. 428–433, out. 1993.
- HO, W.-F. et al. Structure, mechanical properties, and grindability of dental Ti-Zr alloys. **Journal of materials science. Materials in medicine**, v. 19, n. 10, p. 3179–86, out. 2008.
- HOLMBERG, K.; RONKAINEN, H.; MATTHEWS, A. Tribology of thin coatings. **Ceramics International**, v. 26, n. 7, p. 787–795, ago. 2000.
- HON, Y.-H.; WANG, J.-Y.; PAN, Y.-N. Composition/Phase Structure and Properties of Titanium-Niobium Alloys. **MATERIALS TRANSACTIONS**, v. 44, n. 11, p. 2384–2390, 2003.
- HONG, T. F.; GUO, Z. X.; YANG, R. Fabrication of porous titanium scaffold materials by a fugitive filler method. **Journal of materials science. Materials in medicine**, v. 19, n. 12, p. 3489–95, dez. 2008.
- HSU, H.-C. et al. Electrolytic deposition of hydroxyapatite coating on thermal treated Ti-40Zr. **Journal of materials science. Materials in medicine**, v. 20, n. 9, p. 1825–30, set. 2009.
- HUSSAINOVA, I. Effect of microstructure on the erosive wear of titanium carbide-based cermets. **Wear**, v. 255, n. 1-6, p. 121–128, ago. 2003.
- HUTCHINGS, I. M. **Tribology - Friction and Wear of Engineering Materials**. 4ed. ed. London: Edward Arnold, 1996.
- IJIMA, D. et al. Wear properties of Ti and Ti-6Al-7Nb castings for dental prostheses. **Biomaterials**, v. 24, n. 8, p. 1519–24, abr. 2003.
- IKARASHI, Y. et al. Improved Biocompatibility of Titanium–Zirconium (Ti–Zr) Alloy: Tissue Reaction and Sensitization to Ti–Zr Alloy Compared with Pure Ti and Zr in Rat Implantation Study. **MATERIALS TRANSACTIONS**, v. 46, n. 10, p. 2260–2267, 2005.
- JACOBS, J. J.; GILBERT, J. L.; URBAN, R. M. Corrosion of metal orthopaedic implants. **The Journal of bone and joint surgery. American volume**, v. 80, n. 2, p. 268–82, fev. 1998.
- JAMAL, T.; NIMMAGADDA, R.; BUNSHAH, R. F. Friction and adhesive wear of titanium carbide and titanium nitride overlay coatings. **Thin Solid Films**, v. 73, n. 2, p. 245–254, nov. 1980.

JOHANSSON, C. B.; HANSSON, H. A.; ALBREKTSSON, T. Qualitative interfacial study between bone and tantalum, niobium or commercially pure titanium. **Biomaterials**, v. 11, n. 4, p. 277–80, maio 1990.

KALUĐEROVIĆ, M. R.; SCHRECKENBACH, J. P.; GRAF, H.-L. Zirconia coated titanium for implants and their interactions with osteoblasts cells. **Materials Science and Engineering: C**, ago. 2014.

KARASEVSKAYA, O. P. et al. Deformation behavior of beta-titanium alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 354, n. 1-2, p. 121–132, ago. 2003.

KATARIA, S. et al. Evolution of deformation and friction during multimode scratch test on TiN coated D9 steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 3, p. 922–927, out. 2010.

KATO, K. Wear in relation to friction — a review. **Wear**, v. 241, n. 2, p. 151–157, jul. 2000.

KATTAMIS, T. Z. et al. Effect of residual stresses on the strength, adhesion and wear resistance of SiC coatings obtained by plasma-enhanced chemical vapor deposition on low alloy steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 70, n. 1, p. 43–48, nov. 1994.

KELLER, M. M. et al. The development of low-cost TiAl automotive valves. **JOM**, v. 49, n. 5, p. 42–44, maio 1997.

KHAN, M. A.; WILLIAMS, R. L.; WILLIAMS, D. F. Conjoint corrosion and wear in titanium alloys. **Biomaterials**, v. 20, n. 8, p. 765–72, abr. 1999.

KIM, W.-G.; CHOE, H.-C. Nanostructure and corrosion behaviors of nanotube formed Ti-Zr alloy. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 19, n. 4, p. 1005–1008, 2009.

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 8^a ed ed. [s.l.] John-Wiley & Sons, 2005. p. 704

KOBAYASHI, E. et al. Mechanical properties of the binary titanium-zirconium alloys and their potential for biomedical materials. **Journal of biomedical materials research**, v. 29, n. 8, p. 943–50, ago. 1995.

KURODA, D. et al. Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials. **Materials Science and Engineering: A**, v. 243, n. 1-2, p. 244–249, mar. 1998.

KUSANO, Y.; VAN ACKER, K.; HUTCHINGS, I. M. Methods of data analysis for the micro-scale abrasion test on coated substrates. **Surface and Coatings Technology**, v. 183, n. 2-3, p. 312–327, maio 2004.

LAGUNA-CAMACHO, J. R. et al. Solid Particle Erosion Behaviour of TiN Coating on AISI 4140 Steel. **Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology**, v. 04, n. 01, p. 1–8, 2014.

- LAMPMAN, S. R. Wrought titanium and titanium alloys. In: **ASM Handbook**. 2 ed. ed. [s.l.] ASM International, 1992. p. 592–633.
- LEBEDEVA, I. L.; PRESNYAKOVA, G. N. Adhesion wear mechanisms under dry friction of titanium alloys in vacuum. **Wear**, v. 148, n. 2, p. 203–210, ago. 1991.
- LEE, J. H. et al. Mechanical and adhesion properties of Al/AlN multilayered thin films. **Surface and Coatings Technology**, v. 133-134, p. 220–226, nov. 2000.
- LEE, Y.-Z.; JEONG, K.-H. Wear-life diagram of TiN-coated steels. **Wear**, v. 217, n. 2, p. 175–181, maio 1998.
- LI, X. et al. Zr-N surface alloying layers fabricated in pure titanium substrates by plasma surface alloying. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 23, n. 6, p. 1628–1632, jun. 2013.
- LI, Y. et al. Cytotoxicity of titanium and titanium alloying elements. **Journal of dental research**, v. 89, n. 5, p. 493–7, maio 2010.
- LINDEMANN, J.; WAGNER, L. Microtextural effects on mechanical properties of duplex microstructures in ($\alpha+\beta$) titanium alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 263, n. 2, p. 137–141, maio 1999.
- LITVIN, D. A.; SMITH, D. E. TITANIUM FOR MARINE APPLICATIONS. **Naval Engineers Journal**, v. 83, n. 5, p. 37–44, out. 1971.
- LIU, X.; CHU, P.; DING, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 47, n. 3-4, p. 49–121, 24 dez. 2004.
- LUBOMIRSKY, I. **Ceramic thin film**. Disponível em: <<http://www.weizmann.ac.il/materials/igorl/Sputter>>.
- LUGSCHEIDER, E. et al. Comparison of the structure of PVD-thin films deposited with different deposition energies. **Surface and Coatings Technology**, v. 86-87, p. 177–183, dez. 1996.
- MALIK, R. K. Hot pressing of titanium aerospace components. **International Journal of Powder Metallurgy**, v. 10, n. 2, p. 230–239, 1971.
- MALIK, R. K. Vacuum hot pressing of titanium alloy powders. **International Journal of Powder Metallurgy**, v. 10, n. 2, p. 115–129, 1974.
- METZLER, P. et al. Nano-crystalline diamond-coated titanium dental implants - a histomorphometric study in adult domestic pigs. **Journal of cranio-maxillo-facial surgery : official publication of the European Association for Cranio-Maxillo-Facial Surgery**, v. 41, n. 6, p. 532–8, set. 2013.

MILANI, R. et al. Dureza e resistência ao desgaste da camada de ZrN formada por nitretação a plasma sobre zircônia parcialmente estabilizada com ítria. **Cerâmica**, v. 56, n. 339, p. 300–304, jul. 2010.

MOFFAT, D. L.; LARBALESTIER, D. C. The competition between martensite and omega in quenched Ti-Nb alloys. **Metallurgical Transactions A**, v. 19, n. 7, p. 1677–1686, jul. 1988.

MOLL, J. H. Utilization of gas-atomized titanium and titanium-aluminide powder. **JOM**, v. 52, n. 5, p. 32–34, maio 2000.

MONTEIRO, O. R. THIN FILMS SYNTHESIS BY ENERGY CONDENSATION 1. **Annual Review of Materials Research**, v. 31, n. 1, p. 111–137, ago. 2001.

MURRAY, J. L. Titanium-Zirconium phase diagram. In: **ASM Handbook**. Metals Park, Ohio: ASM International, 1987.

NAKAI, M. et al. Effect of Oxygen Content on Microstructure and Mechanical Properties of Biomedical Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr Alloy under Solutionized and Aged Conditions. **MATERIALS TRANSACTIONS**, v. 50, n. 12, p. 2716–2720, 2009.

NIINOMI, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 243, n. 1-2, p. 231–236, mar. 1998.

NIINOMI, M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 4, n. 5, p. 445–454, 30 set. 2003.

NIINOMI, M. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, v. 1, n. 1, p. 30–42, jan. 2008.

NOSE, M. et al. Colorimetric properties of ZrN and TiN coatings prepared by DC reactive sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 142-144, p. 211–217, jul. 2001.

NYGREN, H.; ERIKSSON, C.; LAUSMAA, J. Adhesion and activation of platelets and polymorphonuclear granulocyte cells at TiO₂ surfaces. **Journal of Laboratory and Clinical Medicine**, v. 129, n. 1, p. 35–46, jan. 1997.

OKAZAKI, Y.; GOTOH, E. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro. **Biomaterials**, v. 26, n. 1, p. 11–21, jan. 2005.

OUCHI, C.; FUKAI, H.; HASEGAWA, K. Microstructural characteristics and unique properties obtained by solution treating or aging in β -rich $\alpha+\beta$ titanium alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 263, n. 2, p. 132–136, maio 1999.

OUCHI, C.; IIZUMI, H.; MITAO, S. Effects of ultra-high purification and addition of interstitial elements on properties of pure titanium and titanium alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 243, n. 1-2, p. 186–195, mar. 1998.

ÖZEL, T. et al. Investigations on the effects of multi-layered coated inserts in machining Ti–6Al–4V alloy with experiments and finite element simulations. **CIRP Annals - Manufacturing Technology**, v. 59, n. 1, p. 77–82, jan. 2010.

PALDEY, S.; DEEVI, S. . Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review. **Materials Science and Engineering: A**, v. 342, n. 1-2, p. 58–79, fev. 2003.

PAN, W.-L.; YU, G.-P.; HUANG, J.-H. Mechanical properties of ion-plated TiN films on AISI D2 steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 110, n. 1-2, p. 111–119, nov. 1998.

PARKINSON, I. S.; WARD, M. K.; KERR, D. N. Dialysis encephalopathy, bone disease and anaemia: the aluminum intoxication syndrome during regular haemodialysis. **Journal of clinical pathology**, v. 34, n. 11, p. 1285–94, nov. 1981.

PEIXOTO, E. M. A. Titânio. **Química Nova na Escola**, v. 23, p. 23, 2006.

PERL, D. P.; BRODY, A. R. Alzheimer's disease: X-ray spectrometric evidence of aluminum accumulation in neurofibrillary tangle-bearing neurons. **Science (New York, N.Y.)**, v. 208, n. 4441, p. 297–9, 18 abr. 1980.

PERRY, A. J.; TREGGIO, J. R.; TIAN, A. F. Low-temperature deposition of titanium nitride. **Surface and Coatings Technology**, v. 76-77, p. 815–820, dez. 1995.

PETERSEN, D. et al. Theory and Application of a Micro-Scale Abrasive Wear Test. **Journal of Testing and Evaluation**, v. 25, n. 2, p. 250, 1997.

PIERSON, H. O. **Handbook of refractory carbides and nitrides properties, characteristics, processing and applications**. New Jersey: Noyes publications, 1996.

PILLOUD, D. et al. Reactively sputtered zirconium nitride coatings: structural, mechanical, optical and electrical characteristics. **Surface and Coatings Technology**, v. 174-175, p. 338–344, set. 2003.

PREM ANANTH, M.; RAMESH, R. Tribological improvement of titanium alloy surfaces through texturing and TiAlN coating. **Surface Engineering**, v. 30, n. 10, p. 758–762, out. 2014.

RACK, H. J.; QAZI, J. I. Titanium alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 26, n. 8, p. 1269–1277, set. 2006.

RAE, T. The toxicity of metals used in orthopaedic prostheses. An experimental study using cultured human synovial fibroblasts. **The Journal of bone and joint surgery. British volume**, v. 63-B, n. 3, p. 435–40, jan. 1981.

- RAMANA, J. V. et al. Characterisation of zirconium nitride coatings prepared by DC magnetron sputtering. **Materials Letters**, v. 43, n. 1-2, p. 73–76, mar. 2000.
- RAMESH, S. et al. Experimental study on machining of titanium alloy (Ti64) by CVD and PVD coated carbide inserts. **International Journal of Manufacturing Technology and Management**, v. 17, n. 4, p. 373, 2009.
- ROQUINY, P. et al. Comparative study of thin film physical properties for TiN_x deposited by DC magnetron sputtering under temperatures less than 100°C on monocrystalline silicon and polycrystalline iron substrates. **Thin Solid Films**, v. 355-356, p. 357–362, nov. 1999.
- RUTHERFORD, K. L.; HUTCHINGS, I. M. A micro-abrasive wear test, with particular application to coated systems. **Surface and Coatings Technology**, v. 79, n. 1-3, p. 231–239, fev. 1996.
- SADE, W. et al. Avaliação da adesão e da dureza ao risco pelo ensaio de riscamento de recobrimentos químicos de Ni-P. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 59, n. 3, p. 341–345, set. 2006.
- SAKAGUCHI, N. et al. Effects of Alloying Elements on Elastic Modulus of Ti-Nb-Ta-Zr System Alloy for Biomedical Applications. **Materials Science Forum**, v. 449-452, p. 1269–1272, 2004.
- SAKAGUCHI, N. et al. Effect of Ta content on mechanical properties of Ti–30Nb–XTa–5Zr. **Materials Science and Engineering: C**, v. 25, n. 3, p. 370–376, maio 2005.
- SANTOS, D. R. DOS et al. Production of a low young modulus titanium alloy by powder metallurgy. **Materials Research**, v. 8, n. 4, dez. 2005.
- SCHMALZRIED, T. P.; CALLAGHAN, J. J. Wear in total hip and knee replacements. **The Journal of bone and joint surgery. American volume**, v. 81, n. 1, p. 115–36, jan. 1999.
- SCHUTZ, R. W.; SCATURRO, M. R. An Overview of Current and Candidate Titanium Alloy Applications on U.S. Navy Surface Ships. **Naval Engineers Journal**, v. 103, n. 3, p. 175–191, maio 1991.
- SEMLITSCH, M. F. et al. Joint replacement components made of hot-forged and surface-treated Ti-6Al-7Nb alloy. **Biomaterials**, v. 13, n. 11, p. 781–8, jan. 1992.
- SHACKELFORD, J. F. **Introduction to materials science or engineers**. 3^a. ed. New York: Macmillan, 1990.
- SHAN, L. et al. Tribological behaviours of PVD TiN and TiCN coatings in artificial seawater. **Surface and Coatings Technology**, v. 226, p. 40–50, jul. 2013.
- SHIPWAY, P. H.; HOWELL, L. Microscale abrasion–corrosion behaviour of WC–Co hardmetals and HVOF sprayed coatings. **Wear**, v. 258, n. 1-4, p. 303–312, jan. 2005.

SIMBI, D. J.; SCULLY, J. C. The effect of residual interstitial elements and iron on mechanical properties of commercially pure titanium. **Materials Letters**, v. 26, n. 1-2, p. 35–39, jan. 1996.

SINGH, J. et al. **An overview: electron beam-physical vapor deposition technology - Present and future applications** Applied Research Laboratory. [s.l.: s.n.].

SISTA, S. et al. The influence of surface energy of titanium-zirconium alloy on osteoblast cell functions in vitro. **Journal of biomedical materials research. Part A**, 9 fev. 2011.

SISTA, S. et al. Cell biological responses of osteoblasts on anodized nanotubular surface of a titanium-zirconium alloy. **Journal of biomedical materials research. Part A**, v. 101, n. 12, p. 3416–30, dez. 2013.

SOROKA, O. B. Evaluation of residual stresses in PVD-coatings. Part 1. Review. **Strength of Materials**, v. 42, n. 3, p. 287–296, 23 jun. 2010.

SOROKA, O. B.; KLYMENKO, S. A.; KOPEIKINA, M. Y. Evaluation of residual stresses in PVD-coatings. Part 2. **Strength of Materials**, v. 42, n. 4, p. 450–458, 19 ago. 2010.

SOUZA, J. C. M. et al. Simultaneous degradation by corrosion and wear of titanium in artificial saliva containing fluorides. **Wear**, v. 292-293, p. 82–88, jul. 2012.

SOZAŃSKA, M. Effect of high-temperature hydrogen treatment on the microstructure and properties of titanium alloy Ti-6Al-4V. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 22, p. 012009, 1 maio 2011.

STEYER, P. et al. Influence of the nanostructuring of PVD hard TiN-based films on the durability of coated steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 11, p. 2268–2277, fev. 2008.

SURI, A. K.; NIMMAGADDA, R.; BUNSHAH, R. F. Influence of ion implantation and overlay coatings on various physico-mechanical and wear properties of stainless steel, titanium and aluminium. **Thin Solid Films**, v. 64, n. 2, p. 191–203, dez. 1979.

SUTHERLAND, D. S. et al. Surface analysis of titanium implants. **Biomaterials**, v. 14, n. 12, p. 893–899, out. 1993.

TADDEI, E. B. **Obtenção da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta por metalurgia do pó para utilização em próteses ortopédicas**. [s.l.] Instituto Tecnológico da Aeronáutica, 2007.

TAL-GUTELMACHER, E.; ELIEZER, D. The hydrogen embrittlement of titanium-based alloys. **JOM**, v. 57, n. 9, p. 46–49, set. 2005.

TAMURA, Y. et al. Mechanical Properties of Surface Nitrided Titanium for Abrasion Resistant Implant Materials. **MATERIALS TRANSACTIONS**, v. 43, n. 12, p. 3043–3051, 2002.

- TANG, X.; AHMED, T.; RACK, H. J. Phase transformations in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr alloys. **Journal of Materials Science**, v. 35, n. 7, p. 1805–1811, 2000.
- TAVARES, C. . et al. Mechanical characterisation of TiN/ZrN multi-layered coatings. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 92-93, p. 177–183, ago. 1999.
- THOMSEN, P. et al. Structure of the interface between rabbit cortical bone and implants of gold, zirconium and titanium. **Journal of materials science. Materials in medicine**, v. 8, n. 11, p. 653–65, nov. 1997.
- TICHY, J. A.; MEYER, D. M. Review of solid mechanics in tribology. **International Journal of Solids and Structures**, v. 37, n. 1-2, p. 391–400, jan. 2000.
- TREZONA, R. .; HUTCHINGS, I. . Three-body abrasive wear testing of soft materials. **Wear**, v. 233-235, p. 209–221, dez. 1999.
- TREZONA, R. I.; ALLSOPP, D. N.; HUTCHINGS, I. M. Transitions between two-body and three-body abrasive wear: influence of test conditions in the microscale abrasive wear test. **Wear**, v. 225-229, p. 205–214, abr. 1999.
- TSUI, Y. C.; DOYLE, C.; CLYNE, T. W. Plasma sprayed hydroxyapatite coatings on titanium substrates Part 1: Mechanical properties and residual stress levels. **Biomaterials**, v. 19, n. 22, p. 2015–2029, nov. 1998.
- ULRICH, S. et al. Correlation between constitution, properties and machining performance of TiN/ZrN multilayers. **Surface and Coatings Technology**, v. 188-189, p. 331–337, nov. 2004.
- VASU, K.; KRISHNA, M. G.; PADMANABHAN, K. A. Substrate-temperature dependent structure and composition variations in RF magnetron sputtered titanium nitride thin films. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 7, p. 3069–3074, jan. 2011.
- VELASCO-ORTEGA, E. et al. In vitro evaluation of cytotoxicity and genotoxicity of a commercial titanium alloy for dental implantology. **Mutation research**, v. 702, n. 1, p. 17–23, 30 set. 2010.
- VICENTE, F. et al. The Influence of Small Quantities of Oxygen in the Structure, Microstructure, Hardness, Elasticity Modulus and Cytocompatibility of Ti-Zr Alloys for Dental Applications. **Materials**, v. 7, n. 1, p. 542–553, 20 jan. 2014.
- VOHRA, Y. K.; SIKKA, S. K.; CHIDAMBARAM, R. Electronic structure of omega phase of titanium and zirconium. **Journal of Physics F: Metal Physics**, v. 9, n. 9, p. 1771–1782, 25 set. 1979.
- WANG, Z.; HUANG, W.; MA, Y. Micro-scale abrasive wear behavior of medical implant material Ti–25Nb–3Mo–3Zr–2Sn alloy on various friction pairs. **Materials Science and Engineering: C**, v. 42, p. 211–218, set. 2014.
- WAPNER, K. L. Implications of metallic corrosion in total knee arthroplasty. **Clinical orthopaedics and related research**, n. 271, p. 12–20, out. 1991.

WILLIAMS, D. F. On the nature of biomaterials. **Biomaterials**, v. 30, n. 30, p. 5897–909, out. 2009.

WITTMER, M. Properties and microelectronic applications of thin films of refractory metal nitrides. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 3, n. 4, p. 1797, jul. 1985.

WOLFE, D. E.; SINGH, J. Microstructural evolution of titanium nitride (TiN) coatings produced by reactive ion beam-assisted, electron beam physical vapor deposition (RIBA, EB-PVD). **Journal of Materials Science**, v. 34, n. 12, p. 2997–3006, 1999.

WU, A. Y.-J.; HSU, J.-T.; HUANG, H.-L. An in vitro biomechanical evaluation of a new commercial titanium-zirconium alloy dental implant: a pilot study. **Implant dentistry**, v. 23, n. 5, p. 534–8, out. 2014.

XU, X. M. et al. Effect of modulation structure on the growth behavior and mechanical properties of TiN/ZrN multilayers. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 9-11, p. 5582–5586, fev. 2007.

YANG, Y. et al. Morphological behavior of osteoblast-like cells on surface-modified titanium in vitro. **Biomaterials**, v. 23, n. 5, p. 1383–1389, mar. 2002.

YANG, Y. et al. Stress-introduced α'' martensite and twinning in a multifunctional titanium alloy. **Scripta Materialia**, v. 58, n. 1, p. 9–12, jan. 2008.

YANG, Y. .; CHANG, E. Influence of residual stress on bonding strength and fracture of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings on Ti–6Al–4V substrate. **Biomaterials**, v. 22, n. 13, p. 1827–1836, jul. 2001.

ZHANG, Y. M. et al. The corrosion and biological behaviour of titanium alloys in the presence of human lymphoid cells and MC3T3-E1 osteoblasts. **Biomedical materials (Bristol, England)**, v. 4, n. 1, p. 015004, fev. 2009.

ZHOU, Y. et al. Influence of Zr content on phase transformation, microstructure and mechanical properties of Ti_{75-x}Nb₂₅Zr_x (x=0–6) alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 486, n. 1-2, p. 628–632, nov. 2009.

ZHOU, Y.-L.; NIINOMI, M. Microstructures and mechanical properties of Ti–50mass% Ta alloy for biomedical applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 466, n. 1-2, p. 535–542, out. 2008.

ZHOU, Y.-L.; NIINOMI, M. Ti–25Ta alloy with the best mechanical compatibility in Ti–Ta alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 29, n. 3, p. 1061–1065, abr. 2009.