



**ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS  
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**ALANA PAULA BONKEVICH**

**REVESTIMENTO DE ZIRCÔNIA SOBRE LIGA DE TITÂNIO PARA APLICAÇÕES  
BIOMÉDICAS**

**CAXIAS DO SUL**

**2024**

**ALANA PAULA BONKEVICH**

**REVESTIMENTO DE ZIRCÔNIA SOBRE LIGA DE TITÂNIO PARA APLICAÇÕES  
BIOMÉDICAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como parte dos requisitos para obtenção da aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do curso de Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Janete Eunice Zorzi

**CAXIAS DO SUL**

**2024**

**ALANA PAULA BONKEVICH**

**REVESTIMENTO DE ZIRCÔNIA SOBRE LIGA DE TITÂNIO PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como parte dos requisitos para obtenção da aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do curso de Engenharia Química.

**Aprovado em: 03/07/2024**

**Banca Examinadora**

---

Prof. Dra. Janete Eunice Zorzi (orientadora)  
Universidade de Caxias do Sul

---

Prof. Dr. Cesar Aguzzoli  
Universidade de Caxias do Sul

---

Ma. Ana Elisa Dotta Maddalozzo  
Universidade de Caxias do Sul

## RESUMO

A crescente demanda por biomateriais mais seguros e eficazes acompanha o avanço da medicina, e as propriedades de superfície desempenham um papel significativo nestas aplicações. Dessa forma, as modificações de superfície possibilitam o desenvolvimento de materiais mais avançados, e a deposição de filmes finos oferece benefícios altamente atrativos para aplicações biomédicas. Neste trabalho, filme de zircônia estabilizada com ítria, com espessura de 470 nm, foi depositado sobre discos de uma liga titânio, utilizando a técnica de deposição por feixe de elétrons. A microdureza e o módulo de Young, tanto do substrato quanto do filme, foram avaliados por meio do ensaio de microdureza instrumentada, utilizando uma ponteira Berkovich, e a dureza Vickers foi estimada por relações matemáticas. O coeficiente de desgaste microabrasivo foi determinado através ensaio de esfera rotativa, utilizando um equipamento Calotest adaptado com célula de carga. A molhabilidade do filme foi avaliada pelo ensaio de ângulo de contato, conforme a norma ASTM D7334-08. Os resultados demonstraram um incremento na microdureza do material em relação ao substrato, embora, sob carga elevada (2.000 mN) pequenas fissuras tenham se formado no filme. Houve um aumento de 44 % na resistência ao desgaste microabrasivo e os resultados do ângulo de contato sugerem que o material tem potencial para promover maior osteointegração, aumentando sua bioatividade na interface com o tecido natural. Com base nas melhorias observadas nas propriedades avaliadas, conclui-se que a técnica de deposição por feixe de elétrons é adequada para a aplicação de filmes finos de zircônia estabilizada com ítria em biomateriais.

Palavras-chave: filmes finos; deposição por feixe de elétrons; zircônia; biomateriais.

## ABSTRACT

The growing demand for safer and more effective biomaterials accompanies the advancement of medicine, and surface properties play a significant role in these applications. In this way, surface modifications enable the development of more advanced materials, and the deposition of thin films offers highly attractive benefits for biomedical applications. In this work, a yttria-stabilized zirconia film, with a thickness of 470 nm, was deposited on titanium discs, using the electron beam deposition technique. The microhardness and Young's modulus of both the substrate and the film were evaluated using the instrumented microhardness test, using a Berkovich tip, and the Vickers hardness was estimated using mathematical relationships. The microabrasive wear coefficient was determined through a rotating ball test, using Calotest equipment adapted with a load cell. The wettability of the film was evaluated using the contact angle test, in accordance with ASTM D7334-08. The results demonstrated an increase in the microhardness of the material in relation to the substrate, although, under high load (2,000 mN) small cracks were formed in the film. There was a 44% increase in resistance to microabrasive wear and the contact angle results suggest that the material has the potential to promote greater osteointegration, increasing its bioactivity at the interface with the natural tissue. Based on the improvements observed in the evaluated properties, it is concluded that the electron beam deposition technique is suitable for the application of yttria-stabilized zirconia thin films in biomaterials.

Key-words: thin films; e-beam deposition; zirconia; biomaterials.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Comparação do módulo de elasticidade do osso com diversos materiais de implantes .....	6
Figura 2 - Filme fino de nitreto de titânio. (a) superfície do filme; (b) secção transversal do material .....	8
Figura 3 - Técnicas de modificação de superfície .....	9
Figura 4 - Representação da deposição por feixe de elétrons .....	11
Figura 5 - Esquematização das fases de formação de um filme .....	12
Figura 6 - Diferentes regimes de crescimento de filmes finos .....	13
Figura 7 - Etapa de coalescência entre ilhas .....	13
Figura 8 - Diferentes tipos de ligação na interface do substrato.....	14
Figura 9 - Formação de tensão residual em filmes finos .....	16
Figura 10 - Técnica de medição da tensão residual do filme fino depositado .....	17
Figura 11 - Principais biocerâmicas aplicadas em cada parte do corpo humano .....	23
Figura 12 - Barra de Ti-6Al-4V .....	24
Figura 13 – Câmara de deposição de filmes finos .....	25
Figura 14 – Ultramicrodurômetro dinâmico usado nas medidas de módulo de elasticidade e dureza .....	27
Figura 15 - Equipamento e configuração do ensaio de desgaste.....	29
Figura 16 – Goniômetro utilizado no ensaio de ângulo de contato.....	30
Figura 17 - Impressões Berkovich das amostras com o filme de zircônia após ensaio de microdureza instrumentada. (a) carga de 200 mN e (b) carga de 2.000 mN .....	33

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CVD	Deposição química a vapor (do inglês: <i>chemical vapor deposition</i> )
DRX	Difração de raios X
EBD	Deposição por feixe de elétrons (do inglês: <i>electron beam deposition</i> )
FRX	Fluorescência de raios X
IBD	Deposição por feixe de íons (do inglês: <i>ion beam deposition</i> )
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
LAMAT	Laboratório de Materiais
LCMAT I	Laboratório de Caracterização de Materiais I
LDH	Lactato desidrogenase
LESTT	Laboratório de Engenharia de Superfície e Tratamento Térmico
LMCER	Laboratório de Materiais Cerâmicos
MTT	Brometo de 3-(4,5 dimetiliazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolio
PECVD	Deposição química de vapor aprimorada por plasma (do inglês: <i>plasma-enhanced chemical vapor deposition</i> )
PIIID	Deposição por implantação iônica por imersão em plasma (do inglês: <i>plasma immersion ion implantation deposition</i> )
PVD	Deposição física a vapor (do inglês: <i>physical vapor deposition</i> )
Ti-6Al-4V	Liga de titânio com 6 % de alumínio e 4 % de vanádio (em massa)
Y-TZP	Zircônia parcialmente estabilizada com ítria

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1	OBJETIVO GERAL	2
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>3</b>
2.1	BIOMATERIAIS	3
2.2	APLICAÇÕES BIOMÉDICAS DO TITÂNIO	5
2.3	FILMES FINOS	7
2.3.1	Técnicas de deposição de filmes finos	8
2.3.2	Formação e estrutura dos filmes finos	11
2.3.3	Propriedades e características dos filmes finos	13
2.4	FILMES FINOS CERÂMICOS	21
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>24</b>
3.1	SUBSTRATO	24
3.2	ZIRCÔNIA Y-TZP	24
3.3	PREPARAÇÃO DA AMOSTRA	25
3.4	DEPOSIÇÃO DO FILME FINO	25
3.5	ANÁLISES	26
3.5.1	Fluorescência de raios X (FRX)	26
3.5.2	Microdureza instrumentada	27
3.5.3	Coeficiente de desgaste	28
3.5.4	Ângulo de contato	30
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>31</b>
4.1	ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA	31
4.2	MICRODUREZA INSTRUMENTADA	31
4.3	RESISTÊNCIA AO DESGASTE	34
4.4	ÂNGULO DE CONTATO	35
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>37</b>
<b>6</b>	<b>TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>38</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>39</b>



## 1 INTRODUÇÃO

A utilização de materiais em contato com sistemas biológicos, com o objetivo de substituir ou recompor alguma parte do corpo humano, não é um fenômeno recente e tem sido praticada há séculos. No momento atual, com o avanço tecnológico e da medicina moderna, os biomateriais têm grande impacto na melhoria da qualidade de vida das pessoas. Impulsionados pela demanda de dispositivos médicos mais seguros e eficazes, os biomateriais vêm sendo objeto de estudo e desenvolvimento nas últimas décadas.

Dentre os biomateriais, podem ser citados como exemplos dispositivos biomédicos, materiais implantáveis, dispositivos para a liberação de medicamentos, órgãos artificiais e curativos, dentre outros. Os biomateriais metálicos em geral são utilizados em aplicações odontológicas, implantes ortopédicos, válvulas cardíacas protéticas e *stents* intravasculares, entre outros. O titânio é um material muito utilizado em aplicações biomédicas devido à sua baixa reatividade e biocompatibilidade (Smith, 1995).

Entretanto, as exigências médicas e biotecnológicas vêm crescendo e os materiais simples não são capazes de proporcionar todas as propriedades necessárias. Uma vez que as propriedades da superfície tem impacto significativo no desempenho do material, as modificações de superfície surgem como uma solução para materiais mais avançados.

O revestimento por meio da deposição de filmes finos é uma técnica de modificação de superfície altamente atrativa para aplicações biomédicas. Os revestimentos cerâmicos, em particular, representam uma das melhores alternativas para implantes e biomateriais, sendo amplamente utilizados na engenharia de tecidos ósseos. Esses revestimentos promovem uma melhor adesão na interface, permitindo uma interação mais favorável com os ossos e tecidos humanos (Lee et al., 2023).

Ao promover uma melhor adesão e interação com o tecido ósseo e humano, o revestimento cerâmico depositado por filmes finos mantém uma interface altamente funcional, tornando-se uma escolha viável para aplicações biomédicas. Essa abordagem melhora significativamente as propriedades dos materiais, possibilitando avanços nas áreas de implantes e engenharia de tecidos (Mattioni; Rodrigues Junior, 2022).

Dessa maneira, o objetivo deste trabalho foi depositar um revestimento de zircônia estabilizada com ítria sobre um liga de titânio, a fim de aumentar a resistência ao desgaste visando sua aplicação na área biomédica. A cerâmica foi depositada pela técnica de feixe de elétrons (*e-beam*) e, após, foram realizados ensaios experimentais de resistência ao desgaste no Laboratório de Materiais Cerâmicos - LMCER da Universidade de Caxias do Sul. Além das análises de biocompatibilidade do filme, também nos laboratórios da UCS.

### 1.1 OBJETIVO GERAL

Realizar o recobrimento de uma liga de titânio, com filme cerâmico de zircônia estabilizada com ítria para aplicações biológicas.

### 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Recobrir peças da liga de titânio Ti-6Al-4V com filme cerâmico de zircônia estabilizada com ítria, utilizando a técnica de deposição por feixe de elétrons;
- Analisar a microdureza e a resistência ao desgaste do material depositado em relação ao material sem recobrimento;
- Determinar a molhabilidade do material depositado.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 BIOMATERIAIS

A definição de biomateriais já sofreu alterações ao longo do tempo com o avanço da ciência e tecnologia. Em 1974, durante o 6º Simpósio Internacional de Biomateriais, foi definido como “uma substância sistematicamente e farmacologicamente inerte projetada para implantação ou incorporação em sistema vivo” (Agrawal et al., 2014).

O progresso da ciência permitiu um melhor entendimento da interação biológica com materiais, o que levou a uma nova definição que surgiu na conferência da Sociedade Europeia de Biomateriais em 1986, como: “um material não viável usado em dispositivos médicos destinados a interagir com o sistema biológico”. Posteriormente, uma definição mais precisa foi proposta por Willians (1999), que estabeleceu biomaterial como “um material destinado a interagir com sistemas biológicos para avaliar, tratar, aumentar ou substituir qualquer tecido, órgão ou função do corpo” (Willians, 1999).

Logo, fica claro que os biomateriais não necessariamente precisam ser inertes ao corpo humano, visto que muitas aplicações exigem uma interação a nível celular e molecular para garantir o sucesso do implante (Agrawal et al., 2014). Por isso, os biomateriais são frequentemente caracterizados de acordo com sua compatibilidade com o tecido hospedeiro em quatro classes principais: bioinertes, bioativos, bioabsorvíveis e biotolerantes.

A bioatividade é a capacidade do material de mimetizar a resposta de um sistema vivo. Dessa forma, os materiais bioativos interagem com o tecido circundante promovendo processos de regeneração e fixação dos implantes. Essa categoria inclui muitas cerâmicas como a hidroxiapatita e os biovidros (Wilson, 2018). Já os materiais bioinertes mantêm suas propriedades físicas e mecânicas mesmo em contato direto com o tecido, sem provocar nenhuma reação. São materiais de alta estabilidade química como titânio, alumina e zircônia (Pires; Bierhalz; Moraes, 2015).

Os bioabsorvíveis têm contato direto com o tecido e sofrem reações de degradação química ou biológica, sendo incorporados pelo organismo e substituídos por células em crescimento. Exemplos dessa classe de materiais, que não necessitam

de retirada, são o fosfato tricálcico e o gesso. Por fim, nos materiais biotolerantes não há contato direto entre o material e o tecido a ser tratado. A camada de tecido mole que recobre a interface do material é induzida pela liberação de íons, auxiliando o seu desempenho. Essa classe pode ser representada pelos polímeros sintéticos (Pires; Bierhalz; Moraes, 2015).

O conceito de biocompatibilidade foi proposto por Williams como a habilidade de um material desempenhar uma resposta tecidual apropriada em uma aplicação específica. Ou seja, o biomaterial deve ser aceito pelo sistema biológico com o mínimo de efeitos adversos (Williams, 1999).

Sendo assim, o sistema perfeito entre o implante e o tecido não deve suprimir a atividade das células normais, deve ser livre de toxinas durante e após a implantação e possuir boa resistência mecânica. O biomaterial precisa demonstrar alta resistência ao desgaste e baixo coeficiente de fricção ao entrar em contato com os tecidos do corpo. Um material com baixa resistência a corrosão não é aceitável, pois pode liberar íons metálicos para o corpo (Wilson, 2018).

Outra maneira de classificar os biomateriais é levando em consideração o tipo de material que o compõe: polímero, cerâmica, compósito, metal ou natural. Os polímeros, como o poliuretano e o polietileno, podem ser utilizados para aplicação em tecidos moles, com o objetivo de aumentar ou redefinir o tecido, como são os casos de implantes faciais e implantes de seios. Além disso, são muito utilizados em tubos traqueais, rins, partes do fígado, componentes do coração, dentaduras, articulações do quadril e do joelho, adicionados na preparação de adesivos médicos, selantes e revestimentos para uma variedade de funções (Wilson, 2018).

Os materiais da classe das cerâmicas, como a zircônia e a alumina, são frequentemente utilizados em restauração dentária, assim como os compósitos que também tem grande aplicação nessa área. No entanto, materiais compósitos são ainda amplamente utilizados para membros protéticos, onde sua combinação de baixa densidade/peso e alta resistência resulta em ótima escolha para tais aplicações (Agrawal et al., 2014).

Existem ainda os biomateriais naturais, que derivam de animais ou plantas. Sendo materiais similares aos encontrados no corpo humano, podem ter algumas vantagens como ser livre de toxinas, carregar sítios específicos de ligação a proteínas e as reações bioquímicas auxiliam na cicatrização do tecido. No entanto, a sua utilização encontra barreiras na imunogenicidade e tendência a desnaturação. Alguns

exemplos de materiais naturais são colágeno, quitina, celulose e queratina (Agrawal et al., 2014).

Os metais geralmente são componentes com função estrutural como parafusos, pinos, placas de fixação de fraturas e próteses articulares. Os metais e ligas mais utilizados para aplicações biomédicas são titânio, aço inoxidável, ligas de titânio, ligas de cobalto e ligas de tântalo (Wilson, 2018).

A utilização de implantes metálicos iniciou com a aplicação de pinos e fios feitos de ferro, ouro, prata e platina. No entanto encontrou limitações pela alta incidência de infecções relacionadas a esses materiais, o que impulsionou a busca por alternativas, como Fe, Co, Cr, Ti, Ni, Mo, Ta, e W. Entretanto, o principal desafio a ser enfrentado passou a ser a corrosão desses metais (Wilson, 2018).

## 2.2 APLICAÇÕES BIOMÉDICAS DO TITÂNIO

O titânio é um material muito utilizado em aplicações biomédicas devido a sua excelente biocompatibilidade. A baixa condutividade elétrica contribui para a oxidação eletroquímica do titânio, formando uma fina camada inerte e estável de óxido, que aumenta a resistência à corrosão. Além disso, é um elemento de baixa densidade e grande resistência mecânica, frequentemente melhorada por meio de elementos de liga ou processos de conformação (Sidambe, 2014).

Comparado a outras ligas metálicas, o titânio apresenta melhor resistência à corrosão, menor módulo de elasticidade e maior capacidade de osteointegração. Apesar de ser superior em termos de resistência específica, é inferior em propriedades tribológicas (Landuci, 2016; Mattioni; Rodrigues Junior, 2022).

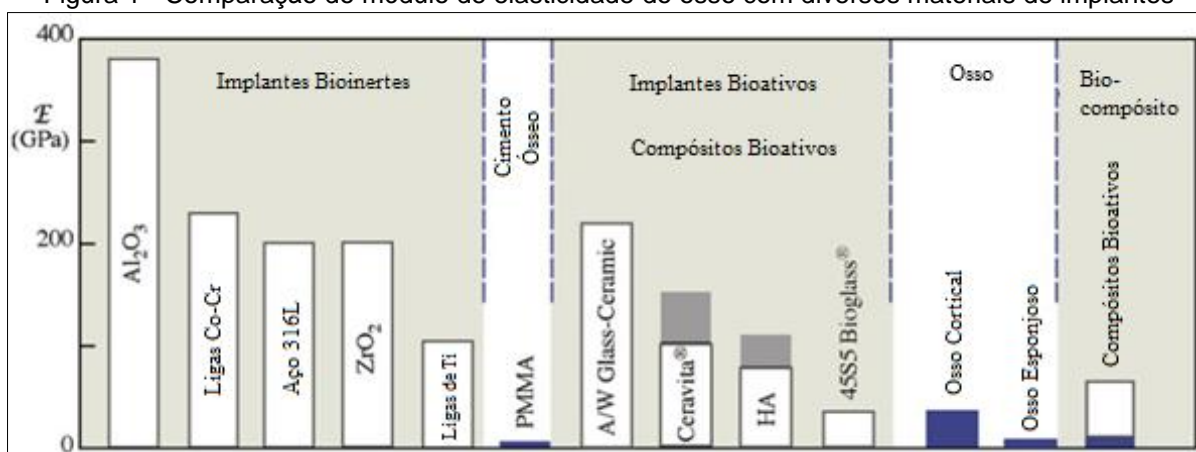
Os biomateriais metálicos em geral são utilizados em aplicações odontológicas, implantes ortopédicos, válvulas cardíacas protéticas e *stents* intravasculares. Isso se deve às suas propriedades mecânicas como tenacidade à fratura, resistência à fadiga, ductilidade e resistência ao escoamento, que são mais adequadas para suporte de carga ou deformação permanente. No entanto, o titânio tem uma resistência relativamente baixa ao cisalhamento, o que o torna menos interessante para aplicações como parafusos ósseos, placas e similares (Wilson, 2018). A aplicação mais comum do titânio e suas ligas é a substituição de tecidos

duros em ossos artificiais, implantes dentários e articulações, como quadril e joelho (Mattioni; Rodrigues Junior, 2022).

Os principais materiais comercialmente utilizados em implantes de titânio são o titânio puro e a liga de titânio Ti-6Al-4V, sendo essa última responsável por aproximadamente 45 % da produção total de titânio. Outras ligas utilizam Ag, Au, Pt e Pd para aumentar a resistência à corrosão. Metais raros como Nb, Mo, Zr, Hf e Ta com alto ponto de fusão são utilizados para melhorar a resistência ao desgaste e resistência das ligas. Para reduzir as limitações de fundição da preparação de ligas de Ti são utilizados materiais fusíveis como Ge, Sn, Ga, In e Bi (Landuci, 2016; Sidambe, 2014; Wilson, 2018).

O módulo de elasticidade do titânio e suas ligas, apesar de ser aproximadamente metade do módulo do aço inoxidável e ligas de cobalto, ainda é maior do que o módulo dos ossos (Landuci, 2016). Isso limita a aplicação, pois é desejável que o biomaterial apresente baixo módulo elástico a fim de evitar a proteção contra estresse e reabsorção óssea associada. Ou seja, um implante com alto módulo de elasticidade pode fazer com que o osso circundante não seja exposto ao estresse físico normal, provocando a reabsorção óssea, o que enfraquece o osso e o torna mais propenso a fraturas (Sidambe, 2014). A Figura 1 traz um comparativo do módulo de elasticidade de diversos materiais comparado com o osso.

Figura 1 - Comparação do módulo de elasticidade do osso com diversos materiais de implantes



Fonte: Adaptado de Carter e Norton (2013).

Uma limitação do titânio e suas ligas têm relação à resistência ao desgaste. O desgaste das ligas de titânio está relacionado com a camada de óxido superficial. Quando a camada é quebrada, através da aplicação de tensões externas, ela não se

regenera imediatamente, o que leva à perda de material da liga localmente por corrosão. Portanto, as ligas de titânio não são usadas como implantes de contato deslizante, como em substituições totais de articulações (Landuci, 2016; Wilson, 2018).

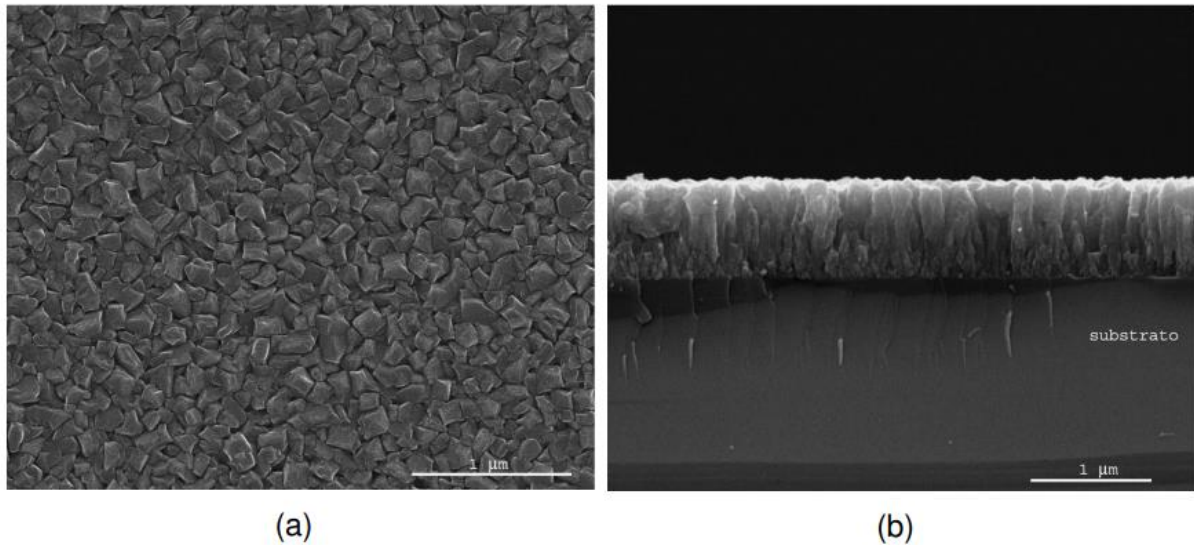
Para aumentar a resistência ao desgaste são realizadas modificações de superfície como tratamentos termoquímicos, implantação iônica e revestimento por deposição. Dessa forma, a modificação superficial visa promover maior osteointegração, aprimorando suas propriedades e potencializando sua bioatividade na interface com o tecido natural (Mattioni; Rodrigues Junior, 2022).

### 2.3 FILMES FINOS

As necessidades atuais das avançadas e rigorosas aplicações biotecnológicas e médicas, requerem controle e precisão das propriedades físicas e bioquímicas que os materiais comuns não atendem. Dessa forma, os filmes finos buscam melhorar as propriedades da superfície de um material, visto que essas são cruciais para aplicações biológicas de biomateriais (Lee et al., 2023).

Filme fino é uma fina camada de material, com uma espessura na ordem de alguns nanômetros a micrometros, depositada na superfície de um material. Essa técnica de modificação superficial desempenha diversas funções, como a proteção do substrato, modificação da superfície e funcionalização (Seshan, 2002; Smith, 1995). A Figura 2 apresenta imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, da superfície e da secção transversal, de um filme de nitreto de titânio obtido a 700 °C por uma hora a 100 mbar. É possível observar a estrutura dos grãos e a interface entre o substrato e a camada de filme fino.

Figura 2 - Filme fino de nitreto de titânio. (a) superfície do filme; (b) secção transversal do material



Fonte: Pillis et. al. (2009).

A deposição de filmes finos tem aplicação em diversas áreas. É uma tecnologia essencial nos processos de formação de materiais em dispositivos semicondutores e outros equipamentos eletrônicos. Além disso, ao depositar um filme fino em um material, é possível preservar as propriedades mecânicas do substrato e aprimorar a biointerface, garantindo a eficácia de aplicações biomédicas, como a aceleração e melhoria da fixação para crescimento ósseo, por exemplo (Lee et al., 2023; Seshan, 2002).

### 2.3.1 Técnicas de deposição de filmes finos

Em geral, a deposição de filmes finos se dá pela condensação de átomos ou moléculas de um vapor sobre o substrato (Carter; Norton, 2013; Tatsch, 2006). Existem diversas técnicas utilizadas de acordo com a necessidade de cada material e aplicação. A seguir serão discutidas as principais técnicas de deposição de filmes finos.

Uma das mais usuais formas de classificar as técnicas de deposição é a distinção entre os métodos físicos de deposição de vapor (PVD) e os métodos químicos de deposição de vapor (CVD). A principal diferença entre as técnicas é que a deposição química de vapor utiliza reações de fase gasosa ou decomposição gasosa como fonte de material. Enquanto a fonte precursora da deposição física é

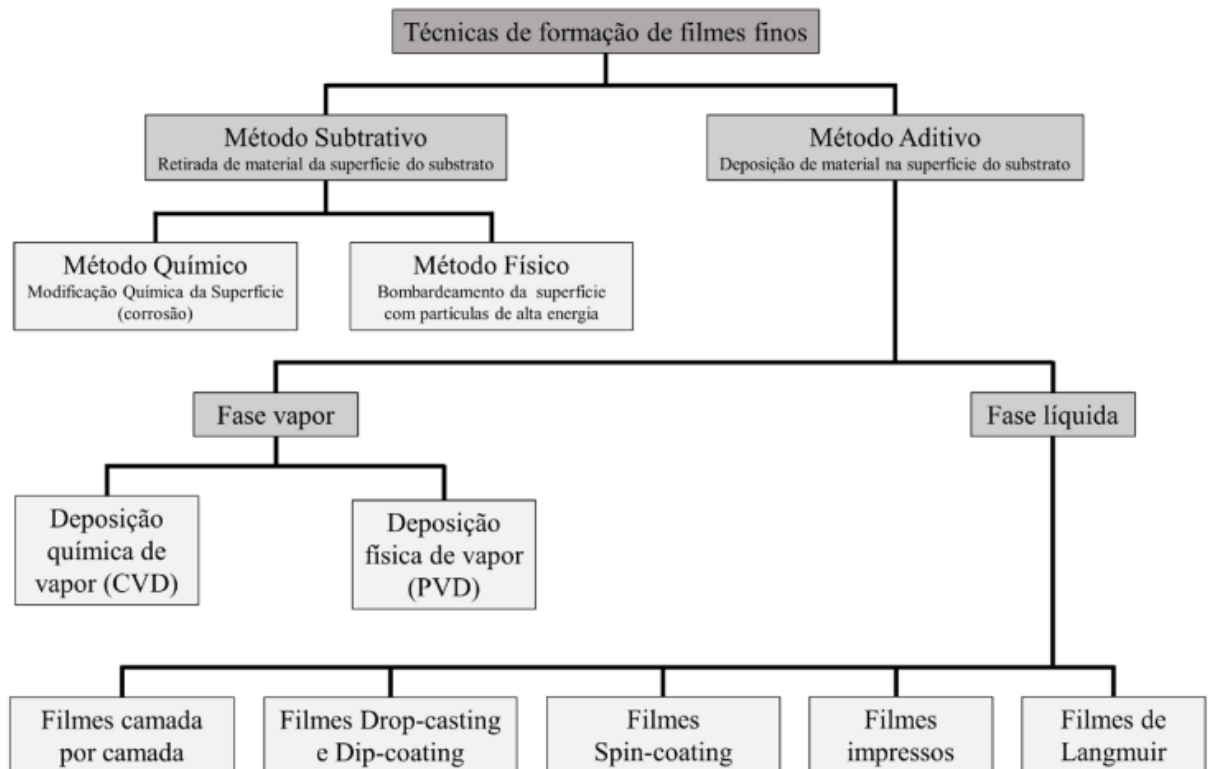


geralmente um sólido que tem seu material extraído pela excitação das moléculas e forma o filme (Carter; Norton, 2013; Smith, 1995).

Outras diferenças a serem destacadas são a produção de uma camada de revestimento muito uniforme, mas através de uma temperatura muito alta, pelo CVD. Já o PVD exige temperaturas mais baixas e não libera gases nocivos na atmosfera, se tornando uma técnica ecologicamente correta (Lee et al., 2023).

Para além dessas duas classes existem ainda as técnicas relacionadas ao uso de plasma, como a deposição química de vapor aprimorada por plasma (PECVD) e a deposição por imersão em plasma com implantação iônica (PIID) (Lee et al., 2023). As demais técnicas de modificação de superfície estão apresentadas na Figura 3.

Figura 3 - Técnicas de modificação de superfície



Fonte: Sanfelice, Pavinatto e Corrêa (2022).

Dentro da classe PVD, a técnica mais utilizada é a pulverização catódica (*magnetron sputtering*), que envolve o bombardeamento de um material alvo com um gás inerte. Os átomos ou moléculas ejetados do alvo são depositados no substrato formando o filme. De mecanismo semelhante há ainda as técnicas de deposição por

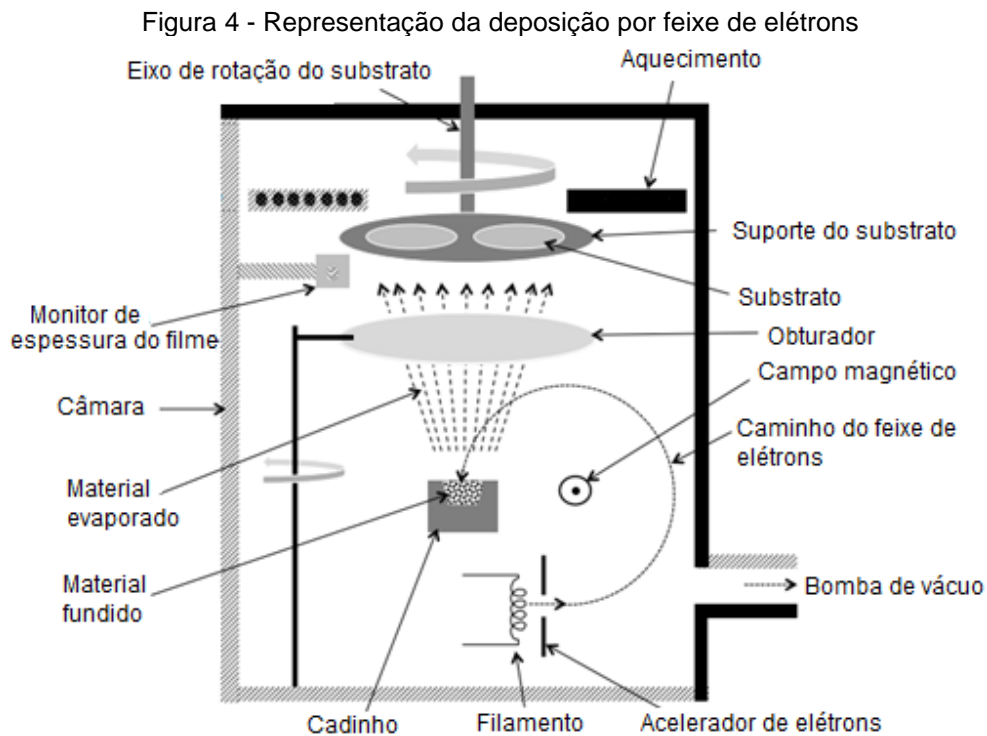
feixe de elétrons (EBD), deposição por feixe de íons (IBD) e evaporação térmica (Carter; Norton, 2013; Smith, 1995).

#### 2.3.1.1 Deposição por feixe de elétrons

A deposição por feixe de elétrons, também conhecida pelo acrônimo em inglês *e-beam*, é um tipo de deposição física por evaporação. Essa técnica consiste em quatro etapas principais: (1) emissão de partículas de uma fonte, (2) transporte das partículas ao substrato, (3) condensação no substrato e (4) processos de superfície ativados termicamente (Sigaud, 2005).

O material fonte, um sólido de alta pureza, é acondicionado em um cadinho e refrigerado com água. O objetivo da técnica é aquecer o material fonte ao ponto que sua pressão de vapor seja alta e suas partículas se difundam. Para tanto, um feixe de elétrons de alta energia é direcionado para um material fonte e, com a colisão dos elétrons lançados à fonte, ocorre uma transferência de energia (Carter; Norton, 2013; Smith, 1995). Para que a molécula deixe a superfície, é necessário que a energia cinética correspondente à componente perpendicular à superfície seja maior do que a energia necessária para manter as forças intermoleculares (Sigaud, 2005).

Com o aumento da temperatura e, conseqüentemente, da energia cinética, o aquecimento no material provoca a mudança de fase sólido-vapor ou sólido-líquido-vapor. Dessa forma, as partículas de vapor são direcionadas por meio de um campo magnético ao substrato e, ao atingir sua superfície, condensam devido à diferença de temperatura. Com essa deposição do vapor do material fonte, forma-se o filme (Smith, 1995; Sigaud, 2005). A Figura 4 fornece a representação da técnica de deposição por feixe de elétrons.



Fonte: Adaptado de Huff (2022).

Para ampliar e permitir o caminho livre de todos os átomos provenientes da fonte, o procedimento de deposição é realizado em câmaras de vácuo com pressões baixas de gases. Essa configuração ainda ajuda a promover a limpeza do sistema visto que reduz a pressão parcial de oxigênio e  $\text{CO}_2$  dentro da câmara (Aguzzoli, 2008).

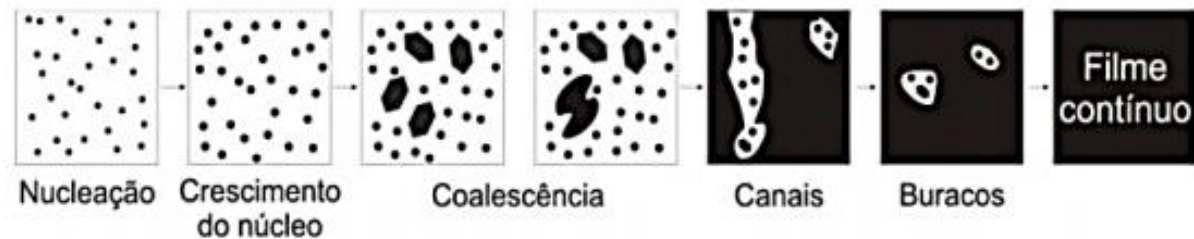
Essa técnica é muito utilizada para deposição de materiais com altos pontos de fusão, visto que é necessária grande energia para vaporizá-los e o feixe de elétrons é capaz de fazê-lo. Outra vantagem dessa técnica é a possibilidade de controle da taxa de deposição e da espessura do filme. Esses parâmetros podem ser monitorados através do controle da intensidade e diâmetro do feixe de elétrons, tempo de deposição, pressão e atmosfera da câmara e distância entre o feixe de elétrons e o substrato (Carter; Norton, 2013; Smith, 1995).

### 2.3.2 Formação e estrutura dos filmes finos

O processo de formação de filmes finos por deposição física a vapor ocorre de forma semelhante em todas as técnicas desse grupo. A etapa de crescimento dos filmes finos pode ser dividida nas fases representadas na Figura 5. São elas a

nucleação, crescimento do núcleo, coalescência, canais, buracos e, por fim, o filme contínuo.

Figura 5 - Esquematização das fases de formação de um filme



Fonte: Aguzzoli (2008).

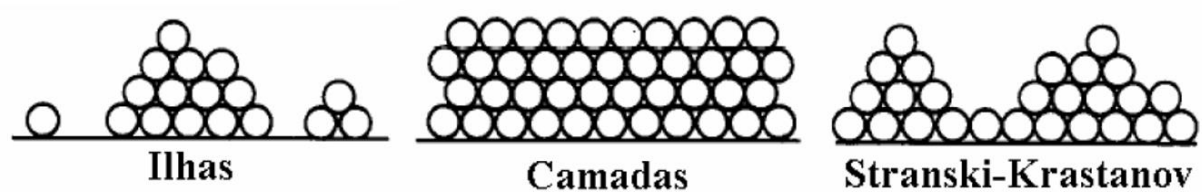
Previamente ao crescimento dos filmes, uma etapa importante é a preparação do substrato, que procura manter uma superfície adequada e livre de impurezas. No início do processo de deposição ocorre a geração do material fonte por meio de sua evaporação. Os átomos evaporados chegam à superfície interagindo e criando inicialmente uma fraca aderência (Smith, 1995).

A partir da difusão dos átomos que se movimentam entre os sítios superficiais, inicia-se a fase de nucleação. A nucleação consiste na formação de ligações que resultam em um grande número de átomos ou moléculas fixadas permanentemente sobre o substrato. Essas formações estão em forma de aglomerados chamados *clusters* (Sigaud, 2005; Aguzzoli, 2008).

A formação inicial dos núcleos é essencial para definição das características gerais da estrutura do filme fino. Após a distribuição uniforme de pequenas ilhas de alta mobilidade, estas tendem a crescer diferenciando-se das regiões de menor densidade. Dessa forma, um cristalino grande pode englobar um menor mudando ligeiramente a orientação (Sigaud, 2005).

O crescimento do núcleo parte do desenvolvimento das interações entre o material depositado e o substrato. Existem três diferentes regimes de crescimento classificados como ilhas ou Volmer Weber, camadas ou Van Der Merwe e ilhas sobre camadas ou Stranski-Krastanov. A representação visual de cada um dos regimes é apresentada na Figura 6 (Sigaud, 2005).

Figura 6 - Diferentes regimes de crescimento de filmes finos

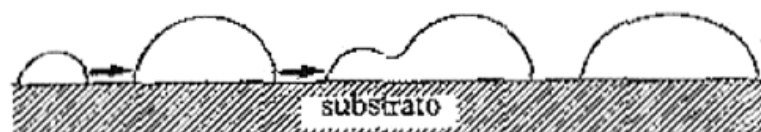


Fonte: Sigaud (2005).

O crescimento em ilhas ocorre quando o aglomerado menor e mais estável se nucleia no substrato e começa a crescer tridimensionalmente. No caso do crescimento em camadas, o crescimento ocorre de forma bidimensional formando camadas planas. O último regime de crescimento mescla ambos anteriores, iniciando sua formação em camadas até esse regime ser desfavorecido e passar a crescer em ilhas (Sigaud, 2005).

A etapa subsequente ao crescimento é a coalescência, onde ocorre o contato entre duas ilhas, que provoca a fusão formando grupos maiores. Essa representação pode ser observada na Figura 7. A rede vai sendo construída, inicialmente formando canais e então sendo preenchida permanecendo, ao final dessa etapa, poucos buracos isolados. À medida que todos os buracos vão sendo ocupados pelo material fonte, forma-se finalmente o que é chamado de filme fino na superfície do substrato (Sigaud, 2005; Smith, 1995).

Figura 7 - Etapa de coalescência entre ilhas



Fonte: Sigaud (2005).

### 2.3.3 Propriedades e características dos filmes finos

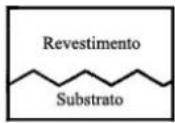
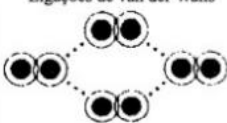

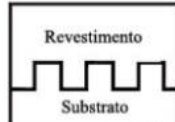


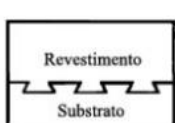

Como já foi estabelecido, a superfície de um material desempenha um papel importante na determinação das propriedades finais que afetam sua aplicação. Dessa forma, é necessário compreender e avaliar as propriedades dos filmes finos das perspectivas física, química e tribológica. Nesse contexto, serão discutidas a seguir as propriedades e características com função crucial nos filmes finos como espessura, aderência, tensão, corrosão e desgaste.

### 2.3.3.1 Aderência

A aderência do filme ao substrato se dá através da interação interfacial entre ambos, causada por forças mecânicas e químicas. A Figura 8 apresenta um esquema dos tipos de ligação presentes na interface do filme fino com o substrato, as quais determinam a adesão do sistema. O deslocamento de um filme fino de seu substrato é uma grave falha do dispositivo, geralmente relacionada à aderência do material.

O *etching*, processo de limpeza e preparação de superfície do substrato antes da deposição do filme, melhora significativamente a adesão do filme depositado, pois proporciona uma interface mais favorável para a ligação entre o filme e o substrato. Além disso, o *etching* pode criar uma superfície texturizada que aumenta a área de contato e a ancoragem mecânica do filme, resultando em um revestimento mais durável e resistente a delaminação.

Figura 8 - Diferentes tipos de ligação na interface do substrato

Ancoragem mecânica	Ligação física	Ligação química
	Ligações de van der Waals 	Ligação iônica 
	Pontes de hidrogênio 	Ligação covalente 
		Ligação metálica 

Fonte: Recco (2008).

A aderência depende majoritariamente das condições da superfície do substrato, como a rugosidade e ausência de impurezas (Tatsch, 2002; Silva, 2019). A rugosidade deve ser suficiente para garantir maior área de contato e melhorar a aderência, mas não excessiva a ponto de dificultar a cobertura (Tatsch, 2002).

Essa propriedade relaciona ainda a tensão local e o modo de falha interfacial. O modo de falha depende da morfologia, das propriedades mecânicas e da natureza do campo de tensões. Em geral, a adesão melhora com a diminuição da tensão

residual compressiva. Já o aumento da espessura promove maior o risco de haver um descolamento/destacamento do filme (Silva, 2019).

### 2.3.3.2 Tensão

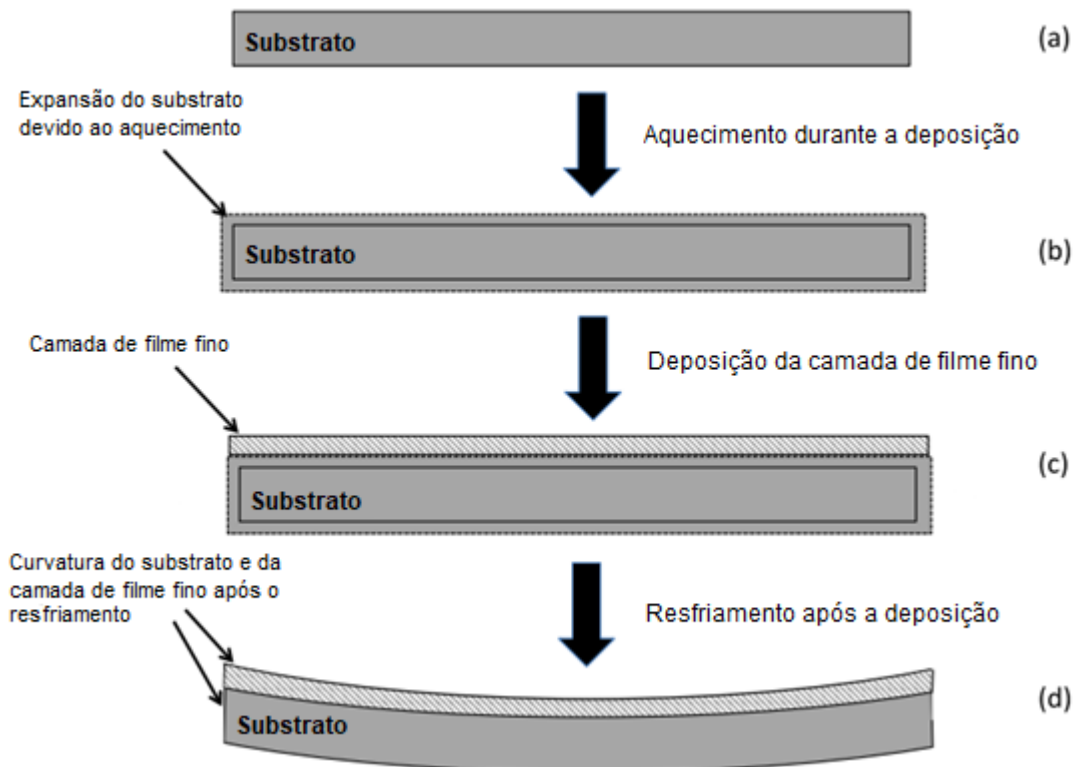
Uma característica dos filmes finos é a presença de tensões residuais, que são tensões existentes no material sem estímulo externo e variam na ordem de MPa a alguns GPa. As principais variáveis que influenciam a formação da tensão residual são o tipo de processo de deposição, parâmetros do processo, tipo de material fonte, tipo de substrato e espessura (Huff, 2022).

Determinar a origem das tensões residuais pode ser complexo visto que geralmente são resultado de várias causas que estão interligadas. As tensões residuais podem ser separadas em duas categorias principais: extrínseca e intrínseca. As tensões de origem extrínseca envolvem a exposição a um fator após a deposição, como mudanças de temperatura, reações químicas, absorção de umidade, dentre outros. Já as tensões residuais de causa intrínseca, estão relacionadas com a estrutura interna do filme fino que são função das condições de deposição (Tatsch, 2002; Huff, 2022; Silva, 2019).

A principal causa de tensões residuais extrínsecas são diferenças no coeficiente de expansão térmica entre o material-fonte e o substrato. Uma grande diferença nesses valores resultará em maior contração ou do filme ou do substrato assim que o material seja resfriado após a deposição. Essa contração resulta em uma curvatura côncava, caso o coeficiente de expansão térmica do substrato seja menor que a do filme, ou convexa, caso contrário. No primeiro caso a tensão residual positiva e, no segundo caso, negativa (Tatsch, 2002; Huff, 2022).

A Figura 9 mostra uma ilustração das etapas que levam a formação de uma curvatura côncava no sistema, pois neste caso, o filme possui coeficiente de expansão térmica maior do que o substrato, resultando em um valor positivo de tensão.

Figura 9 - Formação de tensão residual em filmes finos



Fonte: Adaptado de Huff (2022).

As causas intrínsecas de tensão residual são separadas de acordo com a escala. A nível microestrutural, podem ser citadas imperfeições nos limites dos grãos e vazios entre os grãos. Defeitos de ponto atômico, desajustes, deslocamento e incorporação de impurezas são alguns exemplos de causas intrínsecas de nível atômico. Ambos os níveis resultam em condições de crescimento fora do equilíbrio ou incorporação de impurezas, que por sua vez geram deformações elásticas promovendo a tensão residual intrínseca (Huff, 2022).

Os processos de deposição geralmente são termodinamicamente favoráveis à formação de estruturas microcristalinas. Dessa forma, o acúmulo de defeitos cristalinos proporciona tensões residuais na interface do filme com o substrato (Silva, 2019). Outras fontes intrínsecas passíveis de gerar tensões residuais são o aprisionamento de gases, vacâncias ou interstícios na camada do filme durante a deposição e a espessura da camada (Huff, 2022).

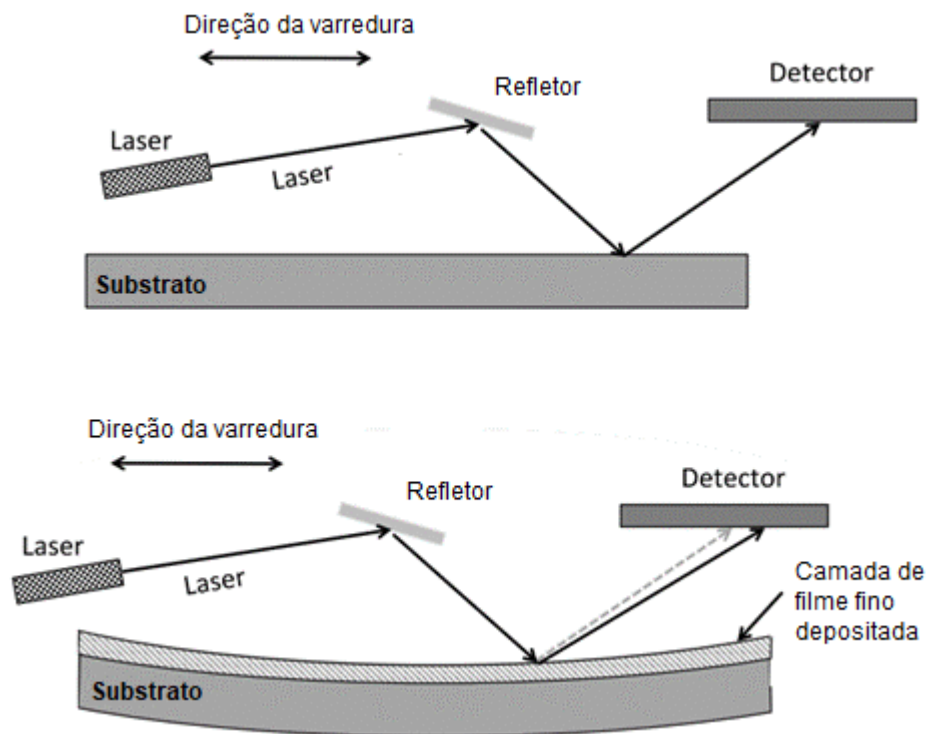
A presença de altas tensões residuais promove fissuras, deformação e delaminação do filme fino, podendo causar seu destacamento. Apesar disso, nem sempre sua presença é um fator negativo, visto que sua presença, até certo ponto,



dificulta a nucleação de trincas, o que melhora as propriedades tribológicas como a resistência ao desgaste (Huff, 2022; Silva, 2019).

Estimar valores de tensão residual no filme fino é complicado devido limitação de dados disponíveis para parâmetros e condições muito específicas de cada processo que influenciam significativamente os valores. A técnica mais simples e amplamente utilizada para determinar a tensão residual é a medição da curvatura do substrato antes e depois da deposição, através de varredura a laser da superfície, como mostra a Figura 10 (Huff, 2022).

Figura 10 - Técnica de medição da tensão residual do filme fino depositado



Fonte: Adaptado de Huff (2022).

Um método de controle de tensão residual é a aplicação de uma tensão de polarização (*bias voltage*) no substrato. Ela se dá pelo aumento do bombardeamento iônico durante a deposição que provoca mudanças físicas e químicas no filme. Com o aumento da tensão negativa, mais íons são depositados no substrato até a saturação da corrente de polarização. O valor dessa corrente varia com a distância do alvo ao substrato, parâmetros da deposição, geometria e configuração do campo magnético. Além da influência na tensão residual de compressão, o método *bias*

permite mudanças na orientação preferencial de crescimento, no parâmetro de rede e redução no tamanho de grão (Silva, 2019).

Os filmes finos cerâmicos tendem a apresentar um valor de até 9 GPa para tensão residual compressiva negativa, quando depositados com aplicação de tensão de polarização negativa (Silva, 2019).

#### 2.3.3.3 Corrosão

A estabilidade dos filmes finos aplicados a área biomédica é um fator essencial para garantir a segurança e evitar riscos à saúde do paciente. Logo, a corrosão é um aspecto avaliado nesses dispositivos, através de testes acelerados em soluções simuladas, testes de imersão em fluidos biológicos ou testes eletroquímicos.

Quando em contato com o ambiente biológico, as condições do meio podem incluir fluidos biológicos, como sangue, fluidos corporais ou soluções salinas, que podem conter íons e espécies químicas que desencadeiam reações corrosivas. Além da liberação de íons ou produtos de corrosão indesejáveis poder desencadear reações inflamatórias, citotóxicas ou reações adversas no paciente, esse tipo de reação promove a deterioração do filme diminuindo sua eficácia e vida útil (Tatsch, 2002; Smith, 1995).

#### 2.3.3.4 Desgaste

O desgaste de filmes finos está relacionado à durabilidade do material, especialmente quando em aplicações biomédicas, onde o filme tem contato com tecidos biológicos ou performam atrito mecânico. Portanto, a avaliação do desgaste é extremamente necessária para validar um produto de aplicação biomédica. Alguns dos testes realizados para determinar a taxa de desgaste são testes de deslizamento, testes de abrasão e testes de fricção (Smith, 1995).

O desgaste é um fenômeno complexo que pode ser classificado em quatro tipos de mecanismos, de acordo com a norma DIN 50320 (1979). O primeiro mecanismo é o desgaste adesivo, que ocorre em condições de alta velocidade, temperatura e pressão. Nesse caso, ocorre uma ligação química entre as superfícies em contato, resultando em transferência de material de uma superfície para outra. O segundo mecanismo é o desgaste abrasivo, que envolve a remoção de material de

uma superfície devido ao contato deslizante e deformação plástica causada por diferenças de dureza ou fatores geométricos (Trezona; Allsopp, Hutchings, 1999; Hokkirigawa; Kato, 1988).

Outro mecanismo de desgaste é a fadiga, que ocorre devido à repetição de movimentos, variações de carga e gera trincas e fragmentos na superfície. O último mecanismo é o desgaste triboquímico, que ocorre em meios corrosivos e altas temperaturas. Nesse caso, o atrito entre as asperezas da superfície aumenta a reatividade química (Trezona; Allsopp, Hutchings, 1999; Hokkirigawa; Kato, 1988).

No caso específico do desgaste abrasivo, existem duas formas de movimento do abrasivo. No movimento a dois corpos, ocorre o desgaste mais significativo, pois as protuberâncias duras presentes em uma das superfícies arrancam material da outra superfície. Isso resulta em riscos paralelos na direção do movimento. Já no movimento a três corpos, partículas duras estão livres para rolar entre as duas superfícies, causando um desgaste menor, pois eventualmente essas partículas são liberadas como resíduo. Nesse caso, o desgaste apresenta um aspecto de pontos, visto que a direção de movimento é aleatória (Trezona; Allsopp, Hutchings, 1999; Hokkirigawa; Kato, 1988).

A taxa de desgaste e o tamanho do abrasivo são características importantes a serem consideradas. O coeficiente de desgaste do abrasivo varia entre  $2,5 \times 10^{-4}$  a  $1,2 \times 10^{-1} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ . Para analisar o desgaste abrasivo, são realizados ensaios como a "roda de borracha" e "pino-sobre-disco". Já o desgaste microabrasivo envolve partículas menores, cujo coeficiente de desgaste varia entre  $1 \times 10^{-6}$  a  $2,5 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ . Esse tipo de desgaste é analisado por meio do ensaio chamado "esfera rotativa" (Trezona; Allsopp, Hutchings, 1999; Hokkirigawa; Kato, 1988).

No mecanismo de desgaste microabrasivo, podem ocorrer diferentes formas de desgaste, como o microsulcamento, em que há um deslocamento do material para as bordas laterais, o processo de formação de proa, que é intermediário entre o microsulcamento e o microcorte, e o microcorte em si, que é um desgaste severo, onde o material é removido em forma de lascas. Além disso, o tamanho das partículas abrasivas também desempenha um papel importante. Partículas menores tendem a gerar microsulcamento, formando microlascas descontínuas e deformáveis, enquanto partículas maiores causam o microcorte (Trezona; Allsopp, Hutchings, 1999; Hokkirigawa; Kato, 1988).

A taxa de desgaste pode ser regulada através de alguns fatores, especialmente a seleção de materiais. Materiais cerâmicos como nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e óxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ), são conhecidos por suas propriedades de alta resistência ao desgaste. Dessa forma, a aplicação de um filme fino cerâmico sobre o substrato é uma boa opção para aplicações biomédicas (Smith, 1995).

Para aplicações que requerem proteção térmica e resistência ao desgaste geralmente são empregadas uma camada mais grossa de filme cerâmico, em torno de 1 mm de espessura, em substratos metálicos. Nessas situações, uma forte aderência entre o revestimento e o substrato advém da introdução de gradientes contínuos ou graduais na composição através da interface (Freund, Suresh; 2003).

#### 2.3.3.5 Resposta biológica

A determinação da resposta biológica do material é obtida avaliando a citotoxicidade e a compatibilidade com o meio biológico e é de extrema importância no desenvolvimento de materiais de aplicação biomédica. Portanto, para garantir a segurança e a eficácia desses materiais, são realizados testes de acordo com normas internacionais. Uma destas normas é a ISO 10993-5 (2009), intitulada "Avaliação biológica de dispositivos médicos - Parte 5: Ensaio *in vitro* para citotoxicidade", a qual fornece diretrizes para a realização de ensaios que visam determinar o potencial toxicológico dos materiais, bem como sua capacidade de causar danos celulares.

De acordo com a ISO 10993-5 (2009), os testes de citotoxicidade podem ser realizados utilizando-se diferentes métodos, como o ensaio de viabilidade celular, o ensaio de liberação de lactato desidrogenase (LDH) e o ensaio de proliferação celular. O ensaio de viabilidade celular é frequentemente utilizado para avaliar a capacidade de sobrevivência das células expostas aos materiais em estudo. O ensaio de liberação de LDH mede a quantidade de LDH liberada pelas células expostas, indicando danos celulares. Já o ensaio de proliferação celular avalia a capacidade das células expostas de se proliferarem, fornecendo informações sobre o potencial de crescimento celular.

Além disso, conforme a norma ISO 10993-12 (2004), intitulada "Avaliação biológica de dispositivos médicos - Parte 12: Ensaio de irritação cutânea", pode ser avaliada a citotoxicidade pelo método indireto do ensaio de MTT. Essa técnica é baseada na redução do MTT (brometo de 3-(4,5 dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolio) pela enzima desidrogenase mitocondrial na formação de cristais de formazan.

Em geral, os ensaios realizados de acordo com as normas ISO 10993 fornecem informações valiosas sobre a segurança e a adequação dos materiais de aplicação biomédica recobertos com filmes finos cerâmicos. Essas avaliações são fundamentais para garantir que esses materiais não causem efeitos adversos nos tecidos e células, promovendo assim a segurança e o desempenho eficaz dos dispositivos médicos.

## 2.4 FILMES FINOS CERÂMICOS

A definição de cerâmica dada por Kingery (1976) é a mais amplamente aceita e refere-se ao material cerâmico como um sólido inorgânico não-metálico. As ligações associadas aos materiais cerâmicos são uma combinação de ligações covalentes, iônicas e até metálicas. A maioria das cerâmicas são compostos de metal ou semimetais e não-metals. Geralmente são óxidos, nitretos, boretos e carbonetos (Carter; Norton, 2013).

Grande parte das cerâmicas são frágeis a temperatura ambiente, possuem baixa condutividade térmica e elétrica, alta resistência a compressão, são quimicamente estáveis em meios químicos e termicamente adversos e são muitas vezes transparentes (Carter; Norton, 2013). Essas propriedades gerais não refletem toda a classe, visto que as características finais vão depender da composição de cada cerâmica, podendo corresponder ou variar significativamente das propriedades gerais apresentadas.

A transparência, por exemplo, exige limitar a dispersão da luz por poros e partículas de segunda fase. Portanto, essa propriedade pode ser facilmente manipulada através da redução da porosidade alcançada por prensagem a quente para garantir um produto de alta densidade (Carter; Norton, 2013).

Os materiais bioinertes, como alumina ( $Al_2O_3$ ) e zircônia ( $ZrO_2$ ), são amplamente utilizados em componentes femorais e articulações artificiais. Esses materiais formam finas camadas de colágeno em sua superfície, permitindo uma fixação puramente mecânica sem um contato direto com o osso (Kawashita, 2019).

Já os materiais bioativos formam fortes ligações com os ossos sem ser considerado um corpo estranho. Portanto, são utilizados em ossos ilíacos artificiais e vértebras artificiais, mas suas propriedades mecânicas diferem consideravelmente do osso natural. Dentre as cerâmicas bioativas, a hidroxiapatita e os biovidros são os

mais difundidos. A osteocondutividade da cerâmica bioativa é eficaz não apenas para reparar a função dos tecidos duros, mas também para a matriz extracelular ou estruturas na regeneração da pele, nervos, ossos e vasos sanguíneos (Carter; Norton, 2013; Kawashita, 2019).

A cerâmica deve ser compatível com as condições fisiológicas ambiente. Suas propriedades mecânicas devem corresponder às do tecido que está sendo substituído. A biocompatibilidade dos materiais cerâmicos os torna muito propícios para utilizações biomédicas, conseqüentemente vêm sendo estudados no desenvolvimento de novos materiais. A Tabela 1 apresenta as principais cerâmicas utilizadas em cada classe de biomateriais (Kawashita, 2019).

Tabela 1 - Exemplos de cerâmicas utilizadas em aplicações biomédicas

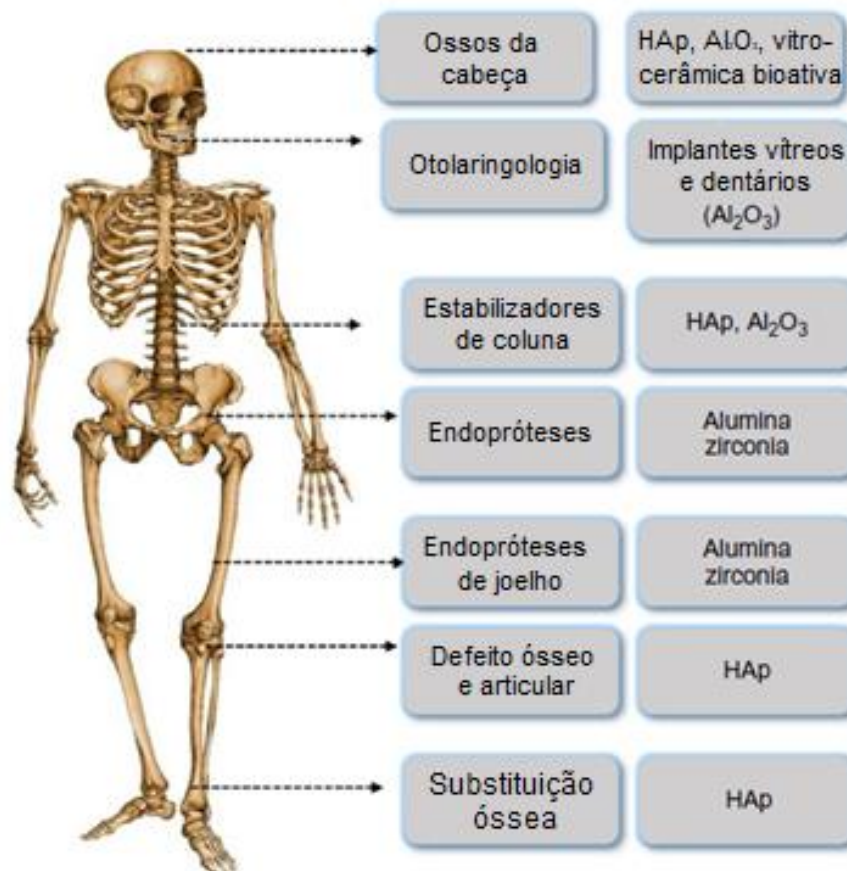
Bioinerte	Alumina ( $Al_2O_3$ )
	Zircônia ( $ZrO_2$ )
Bioativo	Biovidro ( $Na_2O-CaO-SiO_2-P_2O_5$ )
	Vitrocerâmicas ( $Na_2O-K_2O-MgO-CaO-SiO_2-P_2O_5$ ) Oxiapatita
	Vitrocerâmicas ( $MgO-CaO-SiO_2-P_2O_5-CaF_2$ ) Oxifluoroapatita
	Hidroxiapatita
Bioabsorvível	Fosfato tricálcico ( $3 CaO.P_2O_5$ )
	$CaCO_3$

Fonte: Adaptado de Kawashita (2019).

As biocerâmicas possuem propriedades excelentes para o desenvolvimento eficiente de implantes para substituição e regeneração de tecidos duros e moles. Esses materiais são capazes de superar qualquer possível resposta e interação entre tecido e implante em um ambiente fisiológico. Como já foi discutido anteriormente, existem quatro tipos de interações biológicas nas quais as cerâmicas podem ser classificadas: tóxico (o tecido morre devido à liberação química das cerâmicas), biologicamente inerte (o tecido forma uma cápsula fibrosa não aderente ao redor da superfície do implante), bioativo (o tecido se liga quimicamente à superfície do implante) e dissolução do implante (a superfície do implante se dissolve, permitindo que os tecidos preencham o espaço anteriormente ocupado pelo implante) (Kawashita, 2019; Sahadevan, Shanmugam; 2018).

Dessa forma, as cerâmicas são classificadas em: quase inertes, porosas, bioativas e reabsorvíveis. Essas classificações permitem a seleção adequada de biocerâmicas com base nas necessidades específicas da aplicação clínica, levando em consideração as interações biológicas desejadas. A Figura 11 exibe as principais aplicações das biocerâmicas no corpo humano juntamente com os principais materiais utilizados para cada aplicação.

Figura 11 - Principais biocerâmicas aplicadas em cada parte do corpo humano



Fonte: Adaptado de Sahadevan e Shanmugam (2018).

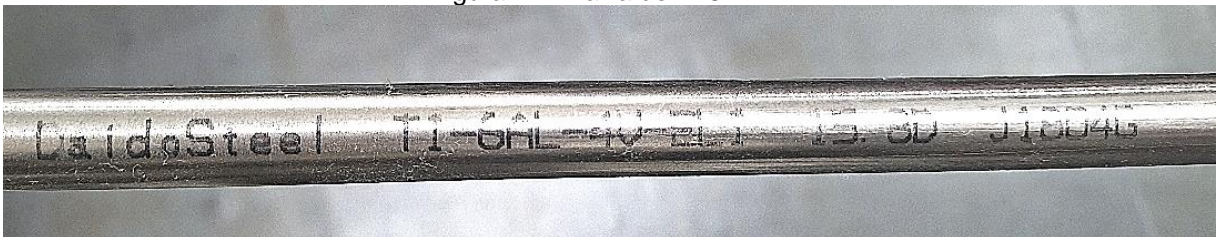
### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir são detalhados os procedimentos experimentais realizados neste trabalho. São especificados os materiais do substrato e do filme, o método de deposição e as técnicas de análise e caracterização utilizadas.

#### 3.1 SUBSTRATO

O material que utilizado como substrato metálico foi a liga de titânio Ti-6Al-4V em forma de uma barra cilíndrica (Figura 12), da qual foram retiradas as amostras em formato de disco. A composição química da liga de titânio Ti-6Al-4V é estabelecida pela ABNT NBR 58332-3 (2022), conforme Tabela 2.

Figura 12 - Barra de Ti-6Al-4V



Fonte: A Autora (2023).

Tabela 2 – Fração em massa dos constituintes da liga de titânio 6-alumínio 4-vanádio

Elemento	Al	V	Fe	O <sub>2</sub>	C	N	H	Ti
Composição	5,5 a	3,5 a	0,3	0,2	0,08	0,05	0,015	Balanço
(limites)	6,75	4,5	máx.	máx.	máx.	máx.	máx.	

Fonte: ABNT NBR 58332-3 (2022).

#### 3.2 ZIRCÔNIA Y-TZP

Como material-fonte para o recobrimento da liga de titânio foi utilizada a zircônia (ZrO<sub>2</sub>). Este material é uma cerâmica policristalina, estabilizada com 3 % em mol de ítria (Y-TZP, Tosoh, Japão), o que significa que a zircônia está estabilizada em suas fases tetragonal e cúbica<sup>1</sup>. Possui tamanho médio de partícula 0,39 µm (monomodal) e área superficial do pó de 6,6 m<sup>2</sup>/g (dados do fabricante).

<sup>1</sup> Neste caso dizemos que a zircônia está parcialmente estabilizada.



### 3.3 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

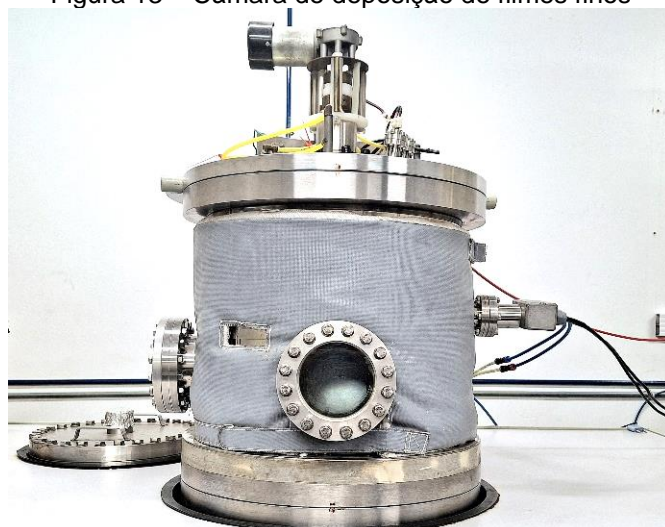
A preparação do material cerâmico para aplicação do filme fino consiste em misturar o óxido de zircônio a fim de obter um pó homogêneo. Este então é prensado, de modo a formar uma pastilha que é depositada em um cadinho de 2,3 cm<sup>3</sup>. Esse processo se faz necessário para que não ocorra a evaporação do pó durante o processo de deposição, evitando a perda de material devido a partículas soltas.

Os processos necessários para preparação do substrato compreendem o corte de amostras em formato de discos, a partir da barra da liga de titânio, os quais foram lixados com as lixas 100, 220, 400 e 600 e limpos superficialmente com solvente orgânico. Em seguida, foi realizado um *etching*, processo onde ocorre uma limpeza física e remoção de óxidos em atmosfera de argônio, de modo a obter uma superfície livre de impurezas e pronta para receber o filme.

### 3.4 DEPOSIÇÃO DO FILME FINO

A deposição do filme fino cerâmico no substrato foi realizada em um reator para deposição do tipo *electron-beam (e-beam)*, localizado no Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos (LESTT), da Universidade de Caxias do Sul (UCS). A câmara de deposição pode ser vista na Figura 13.

Figura 13 – Câmara de deposição de filmes finos



Fonte: A Autora (2023).

A deposição ocorre em alto vácuo, sob a pressão de  $7 \times 10^{-7}$  bar, através da geração de elétrons que passam por um filamento de alta tensão e corrente, advindos de um canhão de elétrons. O feixe de elétrons é direcionado ao cadinho através de uma bobina eletromagnética que o deflete  $270^\circ$ . A partir disso, o material presente no cadinho evapora e é direcionado ao substrato, onde sofre condensação e permanece depositado. A corrente utilizada no filamento foi de 18,2 A e a corrente de emissão 230 mA. A distância da amostra ao canhão foi de 20 cm.

### 3.5 ANÁLISES

Após a deposição do filme fino de zircônia na superfície da liga de titânio, as amostras foram analisadas a fim de determinar algumas de suas propriedades. Para avaliar a espessura do filme depositado, realizou-se a análise de fluorescência de raios X, enquanto os ensaios de resistência ao desgaste microabrasivo e microdureza instrumentada foram conduzidos para avaliar sua durabilidade e resistência. Além disso, o filme depositado foi submetido ao ensaio de ângulo de contato para avaliar sua molhabilidade, que traz um indicativo da aplicabilidade biomédica. Essas análises visam não apenas avaliar a eficácia do processo de deposição por *e-beam*, mas também verificar a viabilidade do material para aplicações na área biomédica.

#### 3.5.1 Fluorescência de raios X (FRX)

A fluorescência de raios X permite estimar a espessura da camada de filme fino depositada sobre o substrato, por meio da análise da intensidade dos raios X fluorescentes emitidos pelo material.

A análise de fluorescência de raios X é baseada no princípio da excitação e emissão de raios X, por parte dos átomos presentes em uma amostra, quando ela é exposta a uma fonte de raios X de alta energia. Quando os raios X atingem a amostra, eles interagem com os átomos, removendo elétrons das camadas internas. Essa remoção de elétrons resulta em lacunas que são preenchidas por elétrons de camadas superiores, liberando energia na forma de raios X característicos. Esses raios X são detectados e analisados para determinar a composição e a concentração dos elementos presentes na amostra. O equipamento utilizado é da marca Shimadzu,

modelo EDX 7000, e situa-se no Laboratório de Caracterização de Materiais I (LCMat I) da Universidade de Caxias do Sul.

### 3.5.2 Microdureza instrumentada

A microdureza e o módulo de Young de ambos, substrato e filme, foram avaliados através do ensaio de microdureza instrumentada, com a ponteira Berkovich, no equipamento ultramicrodurômetro dinâmico da marca Shimadzu, modelo DUH-211S (Figura 14), disponível no Laboratório de Materiais (LaMat) da Universidade de Caxias do Sul.

Figura 14 – Ultramicrodurômetro dinâmico usado nas medidas de módulo de elasticidade e dureza



Fonte: A Autora (2024).

A técnica de microdureza instrumentada monitora a força e o deslocamento de um penetrador de diamante em uma superfície, permitindo a obtenção da dureza e do módulo de elasticidade ( $E$ ) do material, desde que a razão de Poisson ( $\nu$ ) seja conhecida. Utilizando um indentador de diamante com formato piramidal Berkovich, o ensaio registra a carga aplicada e a profundidade de penetração. A dureza ( $H$ ) é determinada pela razão entre a carga máxima aplicada ( $P$ ) e a área projetada da impressão ( $A$ ), enquanto o módulo de elasticidade ( $E$ ) é obtido a partir da curva de

descarregamento, que considera a relação entre a profundidade de penetração elástica e a carga aplicada.

Devido à geometria similar entre os indentadores Berkovich e Vickers, é possível relacionar essas durezas através da Equação (2). A dureza Vickers é determinada pela razão entre a carga aplicada e a área projetada da impressão de um indentador de pirâmide quadrada, enquanto a dureza Berkovich usa um indentador de pirâmide triangular. A Equação (2) permite uma conversão aproximada entre essas durezas, mas é importante considerar possíveis variações dependendo do material analisado e das condições do ensaio.

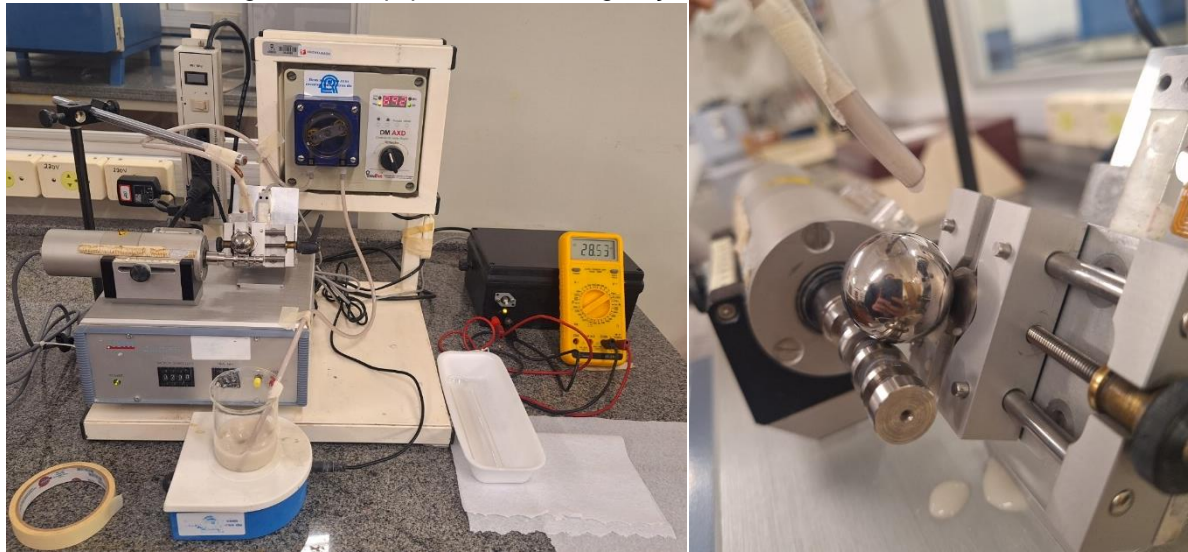
$$HB = 0,927 \cdot HV \quad (2)$$

O ensaio foi realizado na amostra antes e após o recobrimento, de modo a avaliar o efeito do filme na dureza da superfície. Foram avaliadas duas condições de ensaio, a primeira com uma carga de 200 mN e a segunda utilizando a carga máxima de aproximadamente 2.000 mN com o objetivo de avaliar a ocorrência de delaminações ou defeitos no filme.

### 3.5.3 Coeficiente de desgaste

Para o filme fino depositado, foi avaliado o desgaste microabrasivo, realizado por meio do ensaio chamado “esfera rotativa” (Cozza, 2011; Trezona; Allsopp; Hutchings, 1999). Esta técnica consiste em uma esfera de aço endurecido em contato com a superfície da amostra e conectado por uma cavidade, em um eixo ligado a um motor elétrico. O eixo faz com que a esfera gire enquanto uma suspensão abrasiva de base aquosa com partículas de diamante é gotejada sobre ela. Esse contato provoca o desgaste, formando uma cratera (Lorenzi; Perottoni; Zorzi, 2010). A configuração do ensaio pode ser vista na Figura 15. A utilização de uma suspensão de diamante considera uma situação extrema de abrasão, o que não ocorre nessa magnitude na abrasão corpórea, sugerindo que um resultado in vivo poderá apresentar uma melhor resistência ao desgaste.

Figura 15 - Equipamento e configuração do ensaio de desgaste



Fonte: A Autora (2024).

Através de um microscópio óptico e um *software* de análise de imagens foi possível determinar o diâmetro das crateras formadas no material. O valor do coeficiente de desgaste ( $K$ ), Equação (3), é definido a partir da declividade da reta ajustada aos dados experimentais de um gráfico ( $\pi b^4/64 F_N R$ ) *versus* ( $L$ ), onde  $F_N$  é a força normal sobre a esfera,  $b$  é o diâmetro da cratera formada,  $R$  é o raio da esfera e  $L$  é a distância percorrida pela esfera sobre a amostra, que por sua vez é calculada a partir da Equação (4).

$$K = \frac{\pi b^4}{64 R L F_N} \quad (3)$$

$$L = \frac{\pi R' N d}{\sqrt{\frac{d^2}{4} - R''^2}} \quad (4)$$

onde  $N$  representa o número de voltas dadas durante o ensaio pelo eixo que sustenta a esfera,  $R'$  é o raio de giro do eixo,  $d$  é o diâmetro da esfera e  $R''$  é a metade da largura da depressão do eixo sobre a qual a esfera fica apoiada (Lorenzi; Perottoni; Zorzi, 2010). Foram realizados testes comparativos entre amostras com e sem o filme cerâmico. O equipamento que utilizado é um Calotest adaptado com célula de carga, da marca CSM, e localiza-se no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LMCer) da Universidade de Caxias do Sul.

### 3.5.4 Ângulo de contato

Para avaliar a molhabilidade do filme, foram realizadas análises em um equipamento de ensaio de ângulo de contato conforme a norma ASTM D7334-08 (2022). O ângulo de contato ( $\theta$ ) expressa qualitativamente o grau de molhabilidade de uma superfície sólida em relação à fase líquida. Um ângulo maior que  $0^\circ$  indica que o sólido é parcialmente molhado ou "molhante", enquanto um ângulo menor ou igual a  $30^\circ$  e, entre  $30^\circ$  e  $89^\circ$  é considerado como "parcialmente molhante". Para valores iguais ou maiores que  $90^\circ$  é classificado como "não molhante" ou hidrofóbico, caso o líquido seja água (Myers, 1990).

O grau de molhabilidade é um indicativo da biocompatibilidade do material, visto que a interação de células, proteínas e tecidos é influenciada pela molhabilidade da superfície. Uma superfície hidrofílica tende a promover a adesão celular, já superfícies hidrofóbicas estão mais propensas a adesão de microrganismos devido à inibição de ligações de hidrogênio formadas pelas moléculas de água (Fontoura et. al, 2021).

O ensaio foi conduzido no goniômetro (Figura 16) do Laboratório de Caracterização de Materiais I (LCMat I) da UCS, utilizando água destilada como líquido de ensaio. A imagem da gota sob a superfície da amostra é capturada por um *software* que faz 10 medições de ângulo para cada gota. Foram ensaiadas 3 gotas por amostra, sendo 3 amostras com o filme e 1 amostra sem o filme, totalizando 90 medições de ângulo de contato no filme e 30 medições sem o filme.

Figura 16 – Goniômetro utilizado no ensaio de ângulo de contato



Fonte: A Autora (2024).



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA

Após as amostras serem lixadas, foi realizada a análise da superfície das amostras por FRX, para verificar se ocorreu a eliminação da contaminação oriunda do corte. Foram avaliadas 5 amostras, e os resultados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados quantitativos da análise da superfície por FRX após o lixamento

Elemento	Resultado (%m)
Ti	89,62 ± 0,42
Al	4,81 ± 0,06
V	2,41 ± 0,17
Si	1,71 ± 0,47
Na	1,16 ± 0,08
Fe	0,23 ± 0,01
Cu	0,02 ± 0,00

Os resultados estão em consonância com a composição da liga utilizada, que inclui Ti, Al, V e Fe. Entretanto, a presença de Si e Na possivelmente provém das lixas utilizadas no processo. Já a baixa presença de Cu comprova que a contaminação foi praticamente eliminada, ou se tornou insignificante.

Após a deposição do filme conforme os parâmetros determinados nos métodos, por análise de FRX, foi possível determinar a espessura do filme depositado, que foi de 470 nm.

### 4.2 MICRODUREZA INSTRUMENTADA

A Tabela 4 exibe os resultados obtidos através do ensaio de microdureza instrumentada. Com a aplicação de 200 mN de força, foi observado um aumento de 23 % na dureza Berkovich da amostra com o filme de zircônia em relação à amostra sem o filme. O mesmo comportamento foi observado para a dureza Vickers, porém menos significativo. A dureza não é uma grandeza física e sim o resultado de um processo. Portanto, seu valor depende das condições experimentais, o que explica as

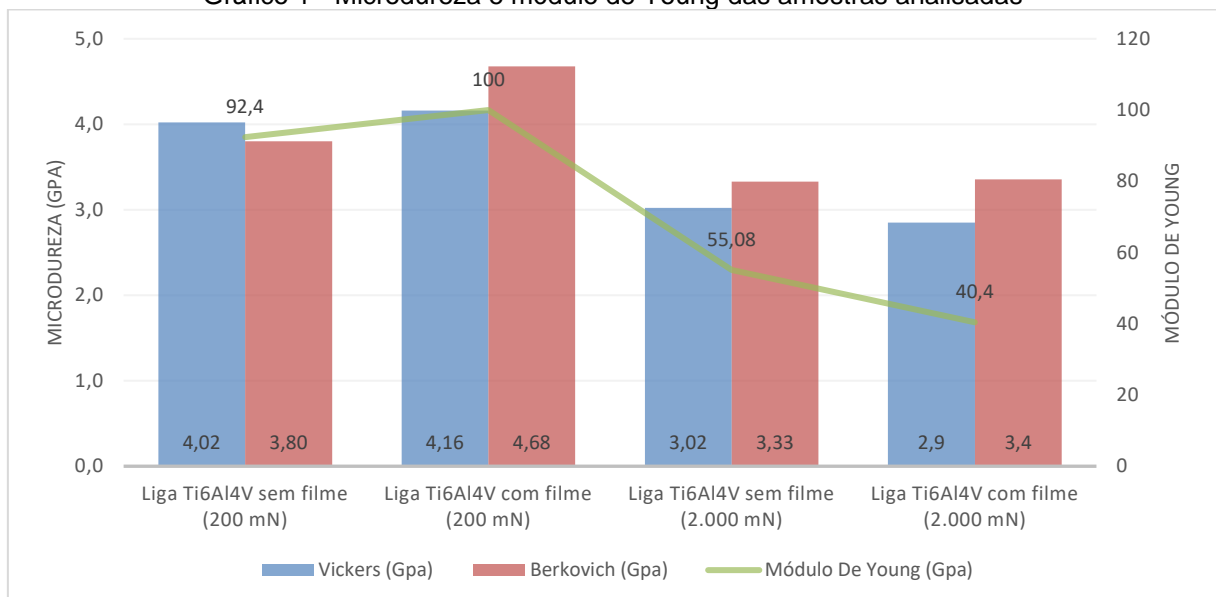
diferenças entre as durezas Berkovich e Vickers (neste caso, estimada pela Equação (2)). O valor do módulo de Young não se alterou, ficando dentro da incerteza das medidas.

Tabela 4 - Resultados das medidas de microdureza instrumentada

Amostra	Força (mN)	Dureza Vickers (GPa)	Dureza Berkovich (GPa)	Módulo De Young (GPa)
Amostra 1 – Liga Ti	207,9	4,0 ± 0,1	3,8 ± 0,3	92,4 ± 8,6
Amostra 2 – Liga Ti com filme de zircônia	207,9	4,2 ± 0,1	4,7 ± 0,3	100,0 ± 0,2
Amostra 1 – Liga Ti	1970,3	3,0 ± 0,2	3,3 ± 0,1	55,1 ± 4,7
Amostra 2 – Liga Ti com filme de zircônia	1969,6	2,9 ± 0,2	3,4 ± 0,1	40,4 ± 2,8

Com o objetivo de observar o comportamento em uma situação mais extrema, foi aplicada uma força de 2.000 mN. O Gráfico 1 apresenta os resultados de microdureza e módulo de elasticidade. Ambos os valores sofreram uma diminuição, o que era esperado dado o aumento da força. Além disso, os resultados continuaram demonstrando maior dureza Berkovich na amostra com o filme, entretanto uma menor dureza Vickers. Isso pode ser explicado pelo erro associado ao método, visto que as impressões são medidas manualmente e podem apresentar variações nas medições.

Gráfico 1 - Microdureza e módulo de Young das amostras analisadas



Fonte: A Autora (2024).

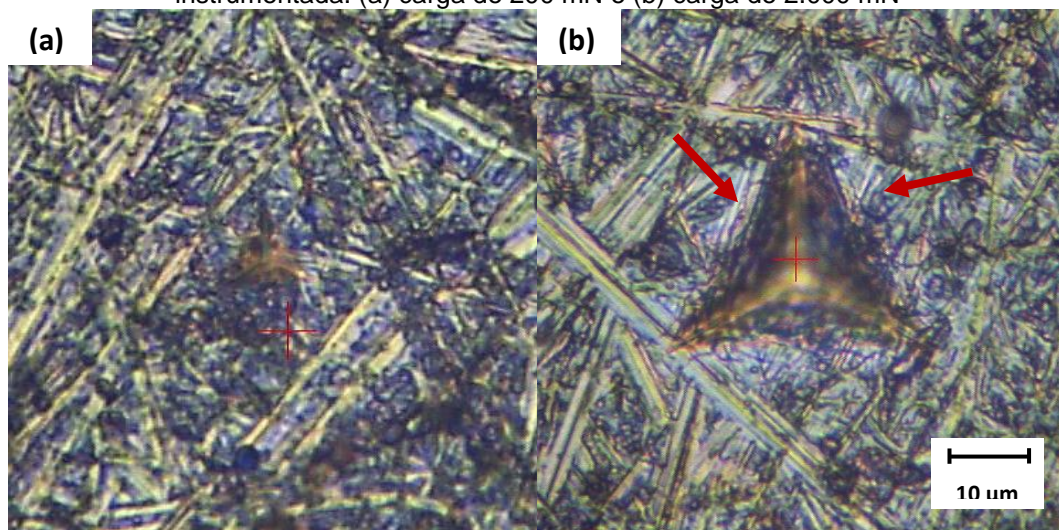


Os resultados da literatura revelam variações nas propriedades de dureza e módulo de Young em diferentes condições de teste e espessuras de filme. Jang et al. (2022) apresentaram dureza de 6,6 GPa e módulo de Young de 152 GPa para uma espessura de filme de 300  $\mu\text{m}$  e força de 100 mN. Já Kwon et al. (2006a) reportaram dureza de 4,2 GPa e módulo de 94 GPa, enquanto Kwon et al. (2006b) encontraram dureza de 5,8 GPa e módulo de 93 GPa, ambos sem especificar a espessura do filme. Gao et al. (2015) mediram dureza de 6,1 GPa e módulo de 86,2 GPa para uma espessura de filme de 113,6  $\mu\text{m}$  com força de 200 mN.

As diferenças observadas podem ser atribuídas a fatores como a espessura do filme, a força aplicada, e as técnicas de deposição e tratamento térmico utilizadas. Filmes mais espessos, diferentes técnicas de deposição e tratamentos térmicos podem resultar em estruturas mais homogêneas e densas, melhorando as propriedades mecânicas. A força aplicada também desempenha um papel crucial, influenciando a profundidade de penetração e a distribuição de tensões, resultando em variações na dureza e no módulo de Young. Além disso, é importante ressaltar que o ensaio não mede apenas o filme, e tem influência do substrato nos resultados.

Analisando as impressões após o ensaio com uma força de 2.000 mN, é possível notar a reflexão da luz nas bordas da pirâmide. A mudança no ângulo da superfície indica uma possível delaminação do filme depositado, o que não ocorreu com a carga de 200 mN, como exibe a Figura 17, onde podem ser observadas pequenas fissuras, indicadas pelas setas vermelhas na figura da direita.

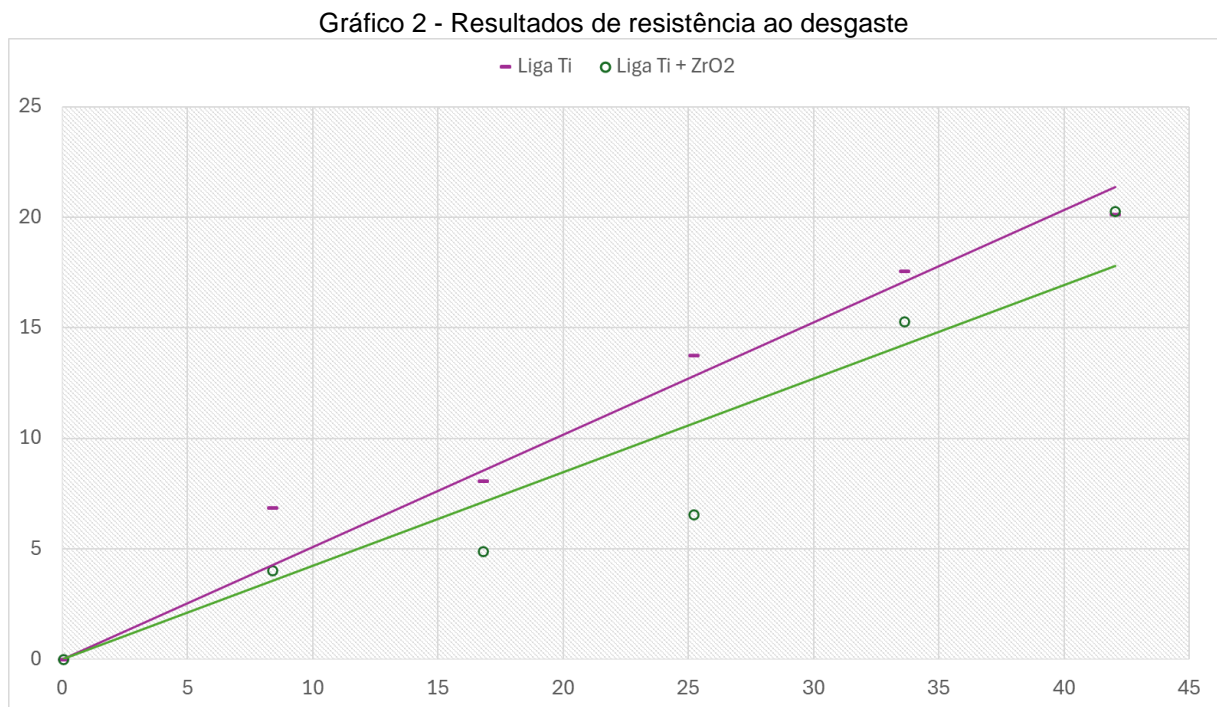
Figura 17 - Impressões Berkovich das amostras com o filme de zircônia após ensaio de microdureza instrumentada. (a) carga de 200 mN e (b) carga de 2.000 mN



Fonte: A Autora (2024).

### 4.3 RESISTÊNCIA AO DESGASTE

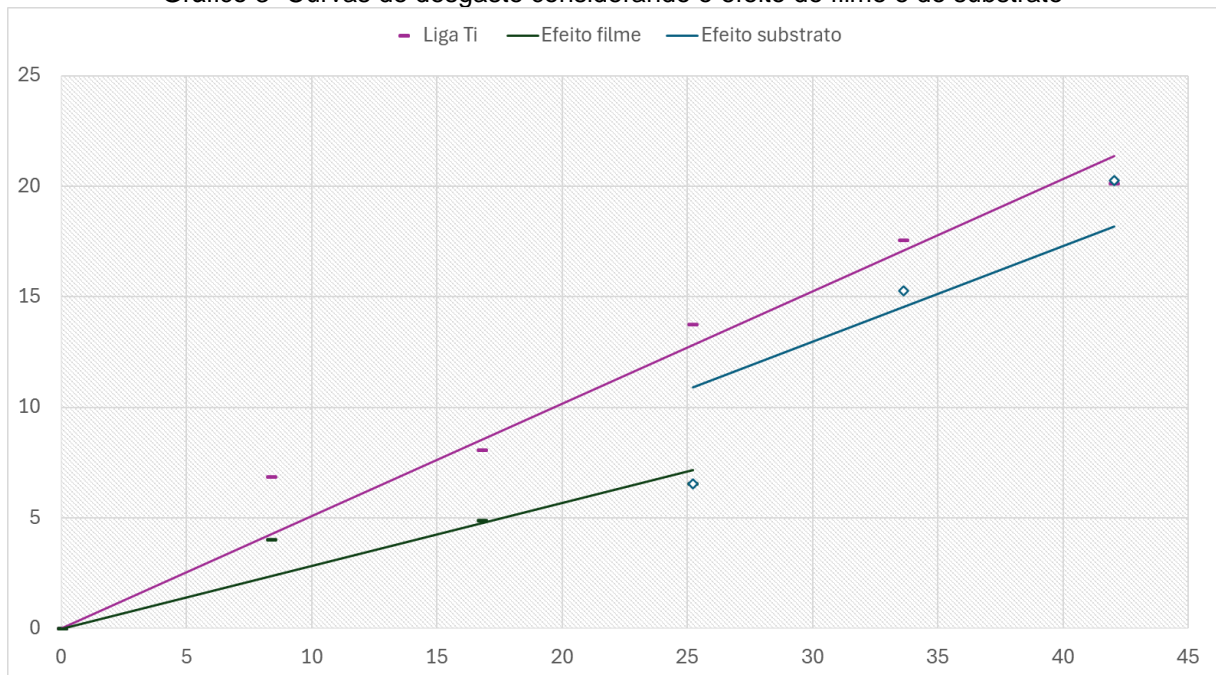
Os resultados de resistência ao desgaste estão apresentados no Gráfico 2, onde se encontram as respectivas equações de reta. Destas, a partir do valor de sua inclinação, foi possível determinar o coeficiente de desgaste  $K$ . Os valores de coeficiente de desgaste são  $0,42 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$  e  $0,51 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ , respectivamente para a liga de titânio com filme de zircônia e sem o filme. Dessa forma, a deposição do filme de zircônia aumentou em torno de 17 % a resistência ao desgaste do material.



Fonte: A Autora (2024).

Entretanto, o efeito do filme mostra um padrão até a distância percorrida pela esfera de 25 m, a partir do qual o comportamento passa a sofrer o efeito do mais acentuado do substrato, como observado na amostra sem o filme. Dessa forma, optou-se por dividir os efeitos em duas etapas e, assim, calcular o valor do coeficiente de desgaste para ambas. O Gráfico 3 exhibe estes resultados.

Gráfico 3- Curvas de desgaste considerando o efeito do filme e do substrato



Fonte: A Autora (2024).

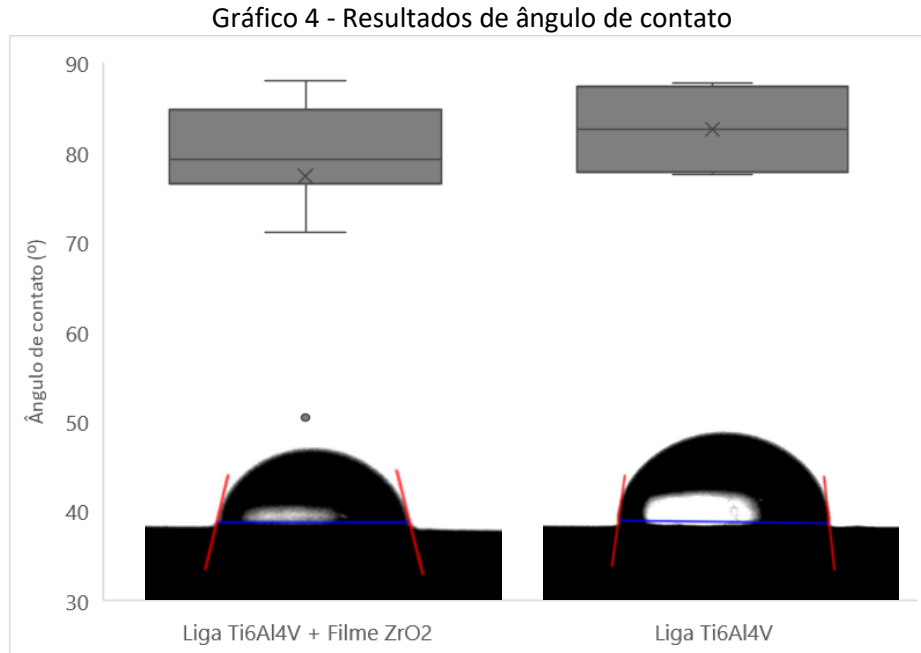
Considerando apenas os quatro primeiros pontos, a amostra com o filme de zircônia apresentou um coeficiente de  $0,28 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$  e  $R^2$  igual a 0,96. Já para os três últimos pontos, o coeficiente passou a  $0,43 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$  com  $R^2$  0,97. A grande diferença na resistência ao desgaste a partir deste ponto indica que a ação do filme se torna desprezível, mantendo o comportamento da amostra sem nenhum recobrimento, e chegando a um valor muito próximo no último ponto ensaiado. Dessa forma, considerando os primeiros pontos, a deposição do filme provocou um aumento de 44 % na resistência ao desgaste.

#### 4.4 ÂNGULO DE CONTATO

O ensaio de ângulo de contato foi realizado para verificar se há indícios de aplicabilidade biológica do material após a deposição do filme. Em aplicações biomédicas, onde ocorre a osseointegração, é desejado um ângulo de contato menor que  $90^\circ$ , pois uma superfície hidrofílica aumenta a adesão celular.

O Gráfico 4 apresenta os resultados juntamente com a imagem captada pelo ensaio. Para amostra sem tratamento, o ângulo de contato foi de  $83 \pm 4^\circ$ , enquanto a amostra com deposição de filme de zircônia apresentou um ângulo médio de  $77 \pm 11^\circ$ .

Isso representa uma diminuição de 7,2 % no ângulo de contato, indicando uma melhora na molhabilidade da superfície com o filme.



Fonte: A Autora (2024).

As variações observadas nas medidas do ângulo de contato podem ser atribuídas à heterogeneidade da superfície, possivelmente decorrente de um lixamento não uniforme. Além disso, nas amostras com deposição de filme, outro fator que pode contribuir para a variabilidade dos resultados é a variação na espessura da camada do filme.

Os resultados sugerem que a deposição do filme de zircônia aumentou a hidrofiliabilidade da superfície. O que indica que o material tem potencial de promover osteointegração, com o filme potencializando a bioatividade na interface com o tecido natural. E portanto, seria adequado para aplicações biomédicas como implantes, por exemplo, caso atenda também aos requisitos de biocompatibilidade.

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizada uma modificação de superfície em uma liga de titânio por meio da deposição por feixe de elétrons de um filme fino de zircônia. Ademais, foram avaliadas a resistência ao desgaste, a microdureza e a molhabilidade do material, visando à melhoria das propriedades para aplicação na área biomédica. A deposição mostrou-se compatível com o substrato e a espessura do filme obtido foi considerada adequada.

Apesar das limitações relacionadas ao método, os resultados indicaram um aumento na microdureza do material em relação ao substrato. Sob carga elevada (2.000 mN), observou-se a formação de pequenas fissuras no filme. Com a deposição, houve um aumento de 44 % na resistência ao desgaste microabrasivo do material, sugerindo maior durabilidade, especialmente em aplicações biomédicas onde o filme tem contato com tecidos biológicos ou performa atrito mecânico. Os resultados de ângulo de contato demonstram que o material tem o potencial de promover maior osteointegração, potencializando sua bioatividade na interface com o tecido natural.

Portanto, conclui-se que a técnica de revestimento por meio de deposição por feixe de elétrons é adequada para a aplicação de filmes finos de zircônia estabilizada com ítria. O material apresentou melhoras nas propriedades como aumento da resistência ao desgaste, maior microdureza e uma interface biocompatível devido ao ângulo de contato, tornando-o um potencial biomaterial. Os resultados apresentados contribuem para o avanço do conhecimento na área e podem estimular pesquisas mais aprofundadas em trabalhos futuros.

## 6 TRABALHOS FUTUROS

Diante dos resultados e conclusões obtidos neste trabalho, diversas possibilidades de estudos podem ser exploradas para aprofundar e ampliar o conhecimento sobre o tema. Como sugestão para trabalhos futuros, indica-se realizar ensaios de viabilidade celular a fim de avaliar a biocompatibilidade do material, através da avaliação da citotoxicidade pelo método indireto do ensaio de MTT, por exemplo.

Sugere-se ainda identificar as fases cristalinas presentes e compreender como o processo de deposição afeta a estrutura do filme através de difração de raios-x (DRX). Para uma compreensão detalhada da composição química dos filmes, propõe-se a análise da estequiometria por simulação com SIMNRA (Simulação de Reações Nucleares) ou pela técnica de Retroespalhamento Rutherford (RBS). Por fim, é sugerida a análise das fissuras observadas após o ensaio de microdureza instrumentada com a carga de 2.000 mN, através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)



## REFERÊNCIAS

- AGUZZOLI, Cesar. **Transporte atômico e reação química em nanoestruturas TiN e TiN/Ti em aço nitretado a plasma**. 2008. Universidade de Caxias do Sul, 2008.
- AGRAWAL, C. Mauli; ONG, Joo L.; APPLEFORD, Mark R.; MANI, Gopinath. **Introduction to biomaterials: Basic theory with engineering applications**. New York, Cambridge University Press, 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 58332-3: Implantes para cirurgia – Materiais metálicos**. Parte 3: Liga conformada de titânio 6-alumínio 4-vanádio. 3. ed. Rio de Janeiro, 2022.
- ASTM D7334:08 - Standard practice for surface wettability of coatings, substrates and pigments by advancing contact angle measurement. West Conshohocken, PA. 2022.
- CARTER, C. Barry; NORTON, M. Grant. **Ceramic materials**. New York: Springer. 2013.
- COZZA, Ronaldo Câmara. **Estudo do desgaste e atrito em ensaios micro-abrasivos por esfera rotativa fixa em condições de força normal constante e pressão constante**. 2011. 327 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo. São Paulo, 2011.
- DIN 50320 - Wear terms systematic analysis of wear processes classification of wear phenomena. Deutsches Institut fur Normung E.V. (DIN), 1979.
- DIN EN-ISO-10993-12, Biological evaluation of medical devices - Part 12: Sample preparation and reference materials, ISO 10993-122021. (2021)
- DIN EN-ISO-10993-5, Biological evaluation of medical devices - Part 5: Tests for in vitro cytotoxicity, ISO 10993-52009. (2009)
- FREUND, L. B. SURESH, S. **Thin Film Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution**. Cambridge University Press, 2003
- FONTOURA, CRISTIAN PADILHA et al. Comparative Study of Physicochemical Properties and Biocompatibility (L929 and MG63 Cells) of TiN Coatings Obtained by Plasma Nitriding and Thin Film Deposition. **ACS Biomaterials Science & Engineering**, v. 7, n. 8, p. 3683–3695, 22 jul. 2021.
- GAO, L. et al. Microstructure and mechanical properties of yttria stabilized zirconia coatings prepared by plasma spray physical vapor deposition. **Ceramics International**, v. 41, n. 7, p. 8305–8311, ago. 2015.
- HOKKIRIGAWA, Kazuo; KATO, Koji. An experimental and theoretical investigation of ploughing, cutting and wedge formation during abrasive wear. **Tribology International**, [s. l.], v. 21, n. 51–57, 1988.

HUFF, Michael. Review paper: residual stresses in deposited thin-film material layers for micro- and nano-systems manufacturing. **Micromachines**, [s.l.], v. 13, n. 12, p. 2084, Nov. 2022. DOI: <https://www.mdpi.com/2072-666X/13/12/2084>.

JANG, B.-K. et al. Effect of isothermal heat treatment on nanoindentation hardness and Young's modulus of 4 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> EB-PVD TBCs. **Materials Today Communications**, v. 31, p. 103330, jun. 2022.

KAWASHITA, Masakazu. Chapter 6: Biological functions of ceramics. *In*: HOJO, Junichi. **Materials chemistry of ceramics**. Singapore:Springer, 2019.

KINGERY, W. D., BOWEN, H. K., UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. 2nd. ed. New York: John Wiley, 1976 p. 1032.

KWON, J.-Y. et al. Effect of bond coat nature and thickness on mechanical characteristic and contact damage of zirconia-based thermal barrier coatings. **Surface and coatings technology**, v. 201, n. 6, p. 3483–3490, 1 dez. 2006a. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.07.240>

KWON, J.-Y. et al. Effect of thermal fatigue on mechanical characteristics and contact damage of zirconia-based thermal barrier coatings with HVOF-sprayed bond coat. **Materials Science and Engineering: A**, v. 429, n. 1-2, p. 173–180, ago. 2006b. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.05.082>

LANDUCI, Michel Cinto. **Caracterização das propriedades mecânicas de biomateriais metálicos**. 2016. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista. Bauru, 2016.

LEE, Chin-Yun; HU, Shu-Man; CHRISTY, Jane; CHOU, Fang-Yu; RAMLI, Theresia Cecylia; CHEN, Hsien-Yeh. Biointerface coatings with structural and biochemical properties modifications of biomaterials. **Advanced Materials Interfaces**, [s.l.], v. 10, n. 10, p. 2202286, Apr. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1002/admi.202202286>

LEE, Jae Hoon; OGAWA, Takahiro. The biological aging of titanium implants. **Implant Dentistry**, [s.l.], v. 21, n. 5, p. 415-421, oct. 2012. DOI: 10.1097/ID.0b013e31826a51f4.

LORENZI, R. F. de L.; PEROTTONI, C. A.; ZORZI, J. E. Adaptação de um equipamento para ensaios de desgaste de materiais cerâmicos. **Cerâmica**, São Paulo, v. 56 p. 315–319, dez. 2010. DOI 10.1590/s0366-69132010000400001.

MATTIONI, Alícia Christmann; RODRIGUES JUNIOR, Luiz Fernando. Modificações da superfície de titânio: revisão de métodos e seu efeito osteointegrador e antibiofilme. **Disciplinarum Scientia**, Santa Maria, v. 23, n. 1, p. 59-74, 2022.

MYERS, D. **Surface, interfaces and colloids**. New York: VCH Publishers, 1990. cap. 17, p.349-357.

PILLIS, Marina. F.; FRANCO, A.C.; ARAUJO, Edval Gonçalves de; SACILOTTI, Marco A. Caracterização de filmes de nitreto de titânio obtidos por MOCVD. *In*:



CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 53., 2009, Guarujá. **Anais [...]**. Guarujá:ABCeram, 2009. p.1-6. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/16683>. Acesso em: 20 mai. 2023

PIRES, Ana Luiza R.; BIERHALZ, Andréa C. K.; MORAES, Ângela M. Biomateriais: tipos, aplicações e mercado. **Química Nova**, São Paulo, v. 38, n. 7, p. 957–971, ago. 2015. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/th7gjVpvdpthnctYbhtFznN> Acesso em: 04 mai. 2023.

RECCO, Abel André Cândido. **Estudo da obtenção e das propriedades dos filmes de TiN e TiC depositados sobre aços ferramentas AISI H13 e D2 104 nitretados e não nitretados**. 2008. 175 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008

SAHADEVAN, R.; SHANMUGAM, K. **Bioceramics** - An introductory overview. *In*: THOMAS, Sabu; BALAKRISHNAN Preetha; REEKALA, M.S. (eds.). **Fundamental biomaterials: ceramics**. Woodhead Publishing Series in Biomaterials, 2018. p. 1-46.

SANFELICE, Rafaela Cristina; PAVINATTO, Adriana; CORRÊA, Daniel Souza. Introdução à nanotecnologia. **Nanotecnologia Aplicada a Polímeros**. [s.l.], p. 27-48, 2022. Editora Blucher. DOI: <http://dx.doi.org/10.5151/9786555502527-01>.

SESHAN, Krishna. **Handbook of thin-film deposition processes and techniques**. 2. ed. Norwich: Noyes Publications, 2002.

SIDAMBE, Alfred. Biocompatibility of advanced manufactured titanium implants - A review. **Materials**, v. 7, p. 8168-8188, Dec. 2014. DOI:10.3390/ma7128168

SIGAUD, Lucas Mauricio. **Caracterização da emissão de radiação na faixa de UV induzida por elétrons em materiais em forma de filmes finos**. 2005, 112p. Dissertação (Mestrado em Física) - Pontifícia Universidade Católica. Rio de Janeiro, 2005. Disponível em: [https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/7339/7339\\_4.PDF](https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/7339/7339_4.PDF). Acesso em: mai. 2023.

SILVA, Felipe Carneiro da. **Propriedades mecânicas e adesivas de filmes finos gradados funcionalmente de TiN, obtidos por Triodo Magnetron Sputtering**. 2019. 105 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2019. DOI: <https://doi.org/10.11606/T.3.2019.tde-12092019-133541>.

SMITH, Donald L. **Thin film deposition: principles and practice**. Aaaa: Mcgraw-hill, Inc., 1995.

TATSCH, Peter J. **Deposição de filmes finos**. Oficina de Microfabricação: Projeto e Construção de CI's MOS, Cap. 11, Centro de Componentes Semicondutores da Universidade Estadual de Campinas, 2006. Disponível em: <https://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap11.pdf>. Acesso em: 21 mai. 2023.

TREZONA, Rob I.; ALLSOPP, David N.; HUTCHINGS, Ian M. Transitions between twobody and three-body abrasive wear: influence of test conditions in the microscale abrasive wear test. **Wear**, [s. l.], v. 205–214, Apr.1999. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(98\)00358-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(98)00358-5)

WEN, Cuie. **Surface coating and modification of metallic biomaterials**. Elsevier/WP, Woodhead Publishing, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/C2014-0-02668-8>

WILLIAMS, D. F. **The Williams dictionary of biomaterials**. Liverpool, UK, Liverpool University Press, 1999.

WILSON, J. Metallic biomaterials: State of the art and new challenges. *In*: BALAKRISHNAN, Preetha; M S, Sreekala; THOMAS, Sabu (eds.). **Fundamental biomaterials: metals**. Woodhead Publishing Series in Biomaterials, 2018. p. 1-33.