



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE  
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E  
TERRITÓRIO (ILATIT)**

**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE FILMES FINOS DE DLC DEPOSITADOS EM  
TI-6AL-4V PELA TÉCNICA PIII&D DENTRO DE TUBOS DE TITÂNIO DE  
DIFERENTES DIMENSÕES**

**BEIKER MARTÍNEZ RUEDA**

Foz do Iguaçu  
2023



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE  
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E TERRITÓRIO  
(ILATIT)**

**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE FILMES FINOS DE DLC DEPOSITADOS EM TI-6AL-4V PELA TÉCNICA PIII&D DENTRO DE TUBOS DE TITÂNIO DE DIFERENTES DIMENSÕES**

**BEIKER MARTÍNEZ RUEDA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Gislaine Bezerra Pinto Ferreira

Coorientadora: Profa. Dra. Nazir Monteiro dos Santos

Foz do Iguaçu  
2023

BEIKER MARTÍNEZ RUEDA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE FILMES FINOS DE DLC DEPOSITADOS EM TI-6AL-4V PELA TÉCNICA PIII&D DENTRO DE TUBOS DE TITÂNIO DE DIFERENTES DIMENSÕES**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientadora: Profa. Dra. Gislaíne Bezerra Pinto Ferreira  
UNILA

---

Prof. Dr. Eduardo Gonçalves Reimbrecht  
UNILA

---

Profa. Dra. Nazir Monteiro dos Santos  
FATEC

Foz do Iguaçu, 14 de Junho de 2023.

## TERMO DE SUBMISSÃO DE TRABALHOS ACADÊMICOS

Nome completo do autor(a): Beiker Martínez Rueda

Curso: Engenharia De Materiais

		Tipo de Documento
<input checked="" type="checkbox"/> graduação	<input type="checkbox"/> artigo	
<input type="checkbox"/> especialização	<input checked="" type="checkbox"/> trabalho de conclusão de curso	
<input type="checkbox"/> mestrado	<input type="checkbox"/> monografia	
<input type="checkbox"/> doutorado	<input type="checkbox"/> dissertação	
	<input type="checkbox"/> tese	
	<input type="checkbox"/> CD/DVD – obras audiovisuais	

Título do trabalho acadêmico: **ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE FILMES FINOS DE DLC DEPOSITADOS EM TI-6AL-4V PELA TÉCNICA PIII&D DENTRO DE TUBOS DE TITÂNIO DE DIFERENTES DIMENSÕES**

Nome da orientadora: Gislaine Bezerra Pinto Ferreira

Nome da Coorientadora: Nazir Monteiro dos Santos

Data da Defesa: 14/06/2023

### Licença não-exclusiva de Distribuição

O referido autor(a):

a) Declara que o documento entregue é seu trabalho original, e que o detém o direito de conceder os direitos contidos nesta licença. Declara também que a entrega do documento não infringe, tanto quanto lhe é possível saber, os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade.

b) Se o documento entregue contém material do qual não detém os direitos de autor, declara que obteve autorização do detentor dos direitos de autor para conceder à UNILA – Universidade Federal da Integração Latino-Americana os direitos requeridos por esta licença, e que esse material cujos direitos são de terceiros está claramente identificado e reconhecido no texto ou conteúdo do documento entregue.

Se o documento entregue é baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não a Universidade Federal da Integração Latino-Americana, declara que cumpriu quaisquer obrigações exigidas pelo respectivo contrato ou acordo.

Na qualidade de titular dos direitos do conteúdo supracitado, o autor autoriza a Biblioteca Latino-Americana – BIUNILA a disponibilizar a obra, gratuitamente e de acordo com a licença pública *Creative Commons Licença 3.0 Unported*.

Foz do Iguaçu, 14 de Junho de 2023.

---

Assinatura do Responsável



## RESUMO

Os biomateriais metálicos apresentam facilidade de perder elétrons; superfície reativa e perda de massa em interação com os tecidos em contato, havendo liberação de íons por dissolução, desgaste ou corrosão. Essa interação pode comprometer a utilização do material, devido à deterioração de suas propriedades mecânicas, físicas ou de sua aparência. A corrosão é um dos processos de degradação e pode ser classificada de acordo com a maneira que se manifesta: uniforme, galvânica, em frestas, por pites, intergranular, por lixívia seletiva, erosão-corrosão e corrosão sob tensão. Os íons liberados pelo processo de corrosão têm o potencial de interagir com os tecidos, por meio de diferentes mecanismos. A quantidade de íons metálicos liberados por biomateriais metálicos exposto ao ambiente severo, como por exemplos fluidos corporais, pode ser elevada e tem consequências importantes para tratamentos ortopédicos e clínicos, pois a maioria dos implantes e aparelhos auxiliares são de titânio e ligas de titânio. Os tratamentos de superfície de biomateriais metálicos são uma opção mais simples, econômica e tecnologicamente mais eficiente para aumentar a resistência ao desgaste, o que aumenta a vida útil do dispositivo, minimizando a liberação de detritos de desgaste e corrosão. Para melhorar as propriedades desses materiais e estudar suas características estruturais, filmes finos de carbono foram depositados em amostras de liga de titânio (Ti-6Al-4V) pelo sistema de implantação iônica por imersão a plasma e deposição (PIII&D - Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition) usando plasma de metano (CH<sub>4</sub>) e hidrogênio (H<sub>2</sub>). As propriedades dos filmes depositados geralmente dependem das condições de deposição, que determinam sua microestrutura, principalmente as respectivas proporções de carbono sp<sup>3</sup> e sp<sup>2</sup>, portanto a estrutura dos filmes de Carbono tipo diamante (DLC-Diamond Like Carbon) foi analisada por Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de raios-X (DRX).

**Palavras-chave:** Implantação Iônica por Imersão a Plasma e Deposição; filmes finos de DLC; biomateriais; tratamento de superfície.

## ABSTRACT

Metallic biomaterials easily lose electrons, reactive surface, and loss of mass in interaction with the tissues in contact, with release of ions by dissolution, wear, or corrosion. This interaction can compromise the use of the material, due to the deterioration of its mechanical and physical properties or its appearance. Corrosion is one of the degradation processes and can be classified according to how it manifests itself: uniform, galvanic, crevice, pitting, intergranular, selective leaching, erosion-corrosion, and stress corrosion. The ions released by the corrosion process have the potential to interact with tissues through different mechanisms. The amount of metal ions released by metallic biomaterials exposed to a severe environment, such as body fluids, can be high and has important consequences for orthopedic and clinical treatments, since most implants and auxiliary devices are made of titanium and titanium alloys. Surface treatments of metallic biomaterials are a simpler, more cost-effective, and more technologically efficient option for increasing wear resistance, which increases device life by minimizing the release of wear debris and corrosion. To improve the properties of these materials and study their structural characteristics, thin carbon films were deposited on Ti6Al4V titanium alloy samples by the Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition (PIII&D) system using methane plasma ( $\text{CH}_4$ ) and hydrogen ( $\text{H}_2$ ). The properties of the deposited films generally depend on the deposition conditions, which determine their microstructure, mainly the respective proportions of  $\text{sp}^3$  and  $\text{sp}^2$  carbon, therefore the structure of the Diamond-Like Carbon (DLC-Diamond Like Carbon) films was analyzed by Raman Spectroscopy, Microscopy Scanning Electronics (SEM) and X-ray Diffraction (XRD).

**Key words:** Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition (PIII&D); DLC films; biomaterials; surface treatments.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Esquema das técnicas de deposição de filmes finos mais importantes. .	17
<b>Figura 2</b> – Esquema da estrutura cristalina do (a) grafite e (b) a estrutura cúbica do diamante.....	18
<b>Figura 3</b> – (a) Hibridização $sp$ do átomo de carbono e (b) formação da ligação molecular do etino. ....	19
<b>Figura 4</b> – Formação da ligação molecular do carbono com hibridação $sp^3$ . ....	20
<b>Figura 5</b> – Diagrama das ligações moleculares de dois átomos de carbono com hibridização $sp^2$ . ....	21
<b>Figura 6</b> – (a) Descrição básica do processo PIII&D, (b) Sequência de polarização de alta tensão e pulso. ....	22
<b>Figura 7</b> – (a) Montagem experimental do sistema PIII&D, (b) plasma produzido no interior do tubo de titânio contendo as amostras. ....	23
<b>Figura 8</b> – Requisitos de biomateriais para implantes biomédicos. ....	25
<b>Figura 9</b> – Princípio da Espectroscopia Raman.....	29
<b>Figura 10</b> – Esquema representativo dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura.....	32
<b>Figura 11</b> – Diagrama esquemático de difração de raios X (condição de Bragg).....	33
<b>Figura 12</b> – Amostras do biomaterial Ti-6Al-4V.....	35
<b>Figura 13</b> – Desenho esquemático do sistema PIII&D do LAP/INPE .....	36
<b>Figura 14</b> – (a) Reator de plasma do LAP/INPE, (b) Tubo cilíndrico ( $d=11\text{mm}$ ) de titânio (porta amostras) fixado no interior do reator, (c) esquema da configuração de polarização do tubo com a fonte de alta tensão (RUP-6).....	37
<b>Figura 15</b> – Desenho esquemático das posições das amostras fixadas ao longo dos tubos/porta-amostras. ....	37
<b>Figura 16</b> – Amostras de Ti-6Al-4V revestidas com filmes DLC. ....	38
<b>Figura 17</b> – Equipamentos utilizados para caracterização das amostras.....	39
<b>Figura 18</b> – Micrografia óptica da liga de titânio Ti-6Al-4V.....	40
<b>Figura 19</b> – Micrografia MEV-EC (50000X) da seção transversal da lâmina de silício para análise da espessura do filme de DLC (posição #6), (a) no tubo de 11mm (T11), e (b) no tubo 40mm de diâmetro (T40)). ....	41

<b>Figura 20</b> – MEV (a) da amostra #1 - DLC e (b) Interface DLC/Ti-6Al-4V de posição #1 e (c) Interface DLC/Ti-6Al-4V de posição #7 para o tubo de diâmetro 11mm (T11). .....	42
<b>Figura 21</b> – MEV obtido nas amostras do tubo de diâmetro 40mm (T40), (a) posição #1 (DLC/Ti-6Al-4V) com ampliação de 5000X e (b) 50000X, (c) posição #7 com ampliação de 5000X.....	43
<b>Figura 22</b> – Difratoograma do substrato Ti-6Al-4V.....	44
<b>Figura 23</b> – Difratoograma de raios-X das amostras do tubo de 11mm de diâmetro (T11), posições #1 e #7 (DLC/Ti-6Al-4V).....	45
<b>Figura 24</b> – Difratoograma de raios-X das amostras do tubo de 40mm de diâmetro (T40), posições #1 e #7 (DLC/Ti-6Al-4V). ....	45
<b>Figura 25</b> – Espectroscopia Raman das amostras do tubo de 11mm de diâmetro (T11), posições #1 e #7 (DLC/Ti-6Al-4V).....	47
<b>Figura 26</b> – (a) Aproximação gaussiana da banda D na amostra de posição #1 e (b) deconvolução das bandas D e G da amostra de posição # 7 no tubo de diâmetro 11mm.....	48
<b>Figura 27</b> – Espectros Raman das amostras do tubo de 40mm de diâmetro (T40), posições #1 e #7 (DLC/Ti-6Al-4V).....	49

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Propriedades mecânicas e aplicações do titânio (grau 4) e das ligas à base de titânio.....	26
<b>Tabela 2</b> – Informações sobre o espaçamento entre planos para sete sistemas cristalinos. ....	34
<b>Tabela 3</b> – Parâmetros utilizados para a limpeza do sistema PIII&D e produção dos filmes finos de DLC nas amostras distribuídas ao longo dos tubos de 11mm e de 40mm. ....	38
<b>Tabela 4</b> – Resultados da espectroscopia Raman.....	47

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

UNILA	Universidade Federal da Integração Latino-Americana
ILATIT	Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território
FATEC	Faculdade de Tecnologia
PIII&D	Implantação Iônica por Imersão a Plasma e Deposição
DLC	Carbono Tipo Diamante ( <i>Diamond Like-carbon</i> )
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
DRX	Difração de Raios X
CVD	Deposição Química a Partir da Fase Vapor
DC	Corrente Direta
RF	Radio Frequência
HER	Reação de Evolução do Hidrogênio
OER	Reação de Evolução do Oxigênio
PREN	Número Equivalente de Resistência a Pisos
FWHM	Largura a Meia Altura dos Picos
ASTM	American Society for Testing and Materials
LAP/INPE	Laboratório Associado de Plasma do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
TAV	Liga de Titânio Ti-6Al-4V
LABAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
JCPDS	Joint Commitee on Powder Diffraction Standards
MEV-EC	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2 OBJETIVO</b> .....	15
<b>3 ESTADO DA ARTE</b> .....	16
3.1 MÉTODOS DE CRESCIMENTO DE FILMES FINOS.....	16
3.1.1 Filmes de DLC (Diamond-Like Carbon).....	18
3.1.2 Aplicações de Filmes Finos em Biomateriais.....	21
3.1.3 Implantação lônica por Imersão em Plasma e Deposição (PIII&D) .....	22
3.2 BIOMATERIAIS METÁLICOS .....	24
3.2.2 Ligas de titânio usadas em implantes.....	25
3.3 CORROSÃO EM BIOMATERIAIS .....	26
3.3.1 Superfície dos biomateriais.....	28
3.3.2 Mecanismos de interação dos biomateriais com os tecidos .....	28
3.4 CARATERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DEPOSITADOS EM BIOMATERIAIS ...	29
3.4.1 Espectroscopia Raman.....	29
3.4.1.1 <i>Características do espectro Raman em estruturas contendo carbono</i> .....	31
3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	31
3.4.3 Difração de Raios X (DRX).....	32
<b>4 EXPERIMENTAL</b> .....	35
4.1 DESCRIÇÃO DA DEPOSIÇÃO DOS FILMES DLC.....	36
4.2 CARATERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS DE DLC .....	39
<b>5 RESULTADOS</b> .....	40
5.1 MICROSCOPIA ÓPTICA DA LIGA DE TITÂNIO TI-6AL-4V.....	40
5.2 ESPESSURA DOS FILMES FINOS DE DLC .....	40
5.3 MORFOLOGIA DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR MEV .....	42
5.4 ESTRUTURA CRISTALINA DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR DRX .....	43
5.5 ESTRUTURA MOLECULAR DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	46
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	50
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	51

## 1 INTRODUÇÃO

Neste trabalho foi utilizada a técnica de Implantação iônica por imersão a plasma e Deposição (PIII&D - *Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition*) para a deposição de filmes finos de carbono tipo diamante (DLC - *Diamond-Like Carbon*) em amostras do biomaterial Ti-6Al-4V para melhorar as propriedades da liga de titânio. A técnica PIII&D foi realizada em um reator de plasma, com atmosfera controlada para manter a estabilidade do plasma, assim como as condições dos gases precursores (metano e hidrogênio) durante o processo de ionização e implantação.

As amostras (Ti-6Al-4V) foram fixadas dentro de tubos de titânio ao longo do seu comprimento e os tubos, utilizados como porta-amostras, foram fixados no interior do reato. Os tubos foram polarizados com uma fonte de alta tensão, ocorrendo assim um confinamento de plasma dentro do tubo e gerando-se a implantação e deposição na superfície das amostras. Foram utilizando 2 tubos de titânio com diâmetros externos de 11mm (T11) e 40mm (T40) e comprimento de 150mm, cada um com 7 posições ao longo de seu comprimento para a fixação das amostras.

As características morfológicas dos filmes DLC foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a estrutura molecular foi analisada por Espectroscopia Raman e para analisar a estrutura cristalina foi utilizado a técnica de Difração de Raios X (DRX). As propriedades dos filmes DLC foram estudadas considerando a interferência de duas posições extremas (#1 e #7) no interior dos tubos de fixação e a interferência do diâmetro dos tubos (T11 e T40). Com esse estudo procura-se evidenciar o efeito do confinamento do plasma dentro dos tubos de diâmetros diferentes, assim como a interferência das posições das amostras no interior dos tubos nas características dos filmes depositados nas amostras de Ti-6Al-4V.

## 2 OBJETIVO

Estudar as características da técnica de Implantação Iônica por Imersão a Plasma e Deposição (PIII&D - Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition).

Analisar as propriedades estruturais dos filmes de DLC por meio das técnicas de Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de Raios-x (DRX).

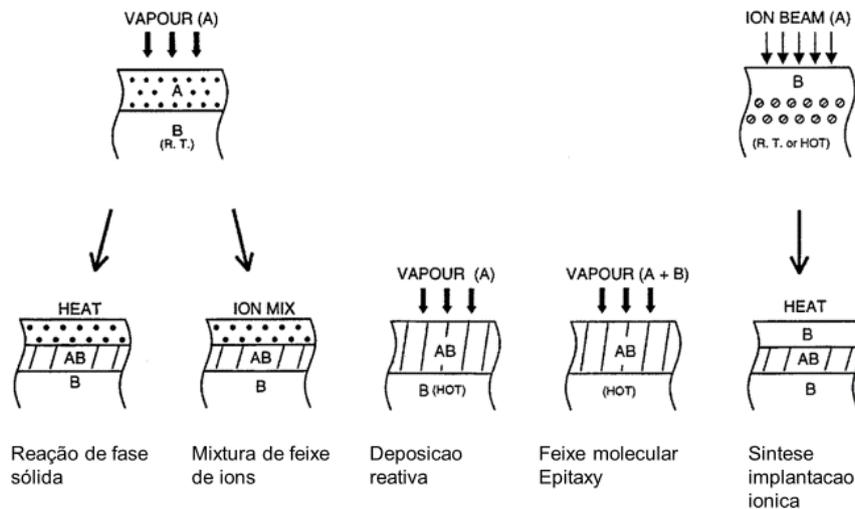
Evidenciar o efeito do confinamento do plasma dentro dos tubos de diferentes diâmetros, no crescimento dos filmes, assim como a homogeneidade da espessura dos filmes ao longo do comprimento dos tubos.

### 3 ESTADO DA ARTE

#### 3.1 MÉTODOS DE CRESCIMENTO DE FILMES FINOS

A síntese de filmes finos ou métodos de crescimento de filmes finos são muito utilizadas para o desenvolvimento de compostos nanoestruturados na superfície de um substrato que pode ser metal, cerâmica ou polímero. Os processos de síntese de filmes finos são baseados na introdução de íons de um material A na superfície de um material B (substrato base), para isso os íons devem ser excitados e ter energia cinética suficiente para penetrar a superfície do substrato base e poder ser implantado. Nos processos de implantação, quando um íon é direcionado contra o substrato base, ele pode ser retroespalhado ou penetrar na superfície do substrato. Durante o processo de implantação, os íons passam por diversos eventos, pois ao penetrar sofrem uma série de colisões com os átomos do substrato base, perdendo energia de forma elástica e inelástica até ficarem presos dentro do sólido (substrato base). Nas colisões dos íons com os átomos do substrato base, pode ocorrer quebra das ligações interatômicas ou moleculares e se as colisões acontecerem com uma quantidade suficiente de energia, podem deslocar os átomos dentro do sólido ou para fora do sólido (erosão). Esses átomos ao se moverem sofrem um processo de frenagem devido às perdas inelásticas por sua interação com os elétrons, os próprios átomos do substrato também colidem com outros átomos que por sua vez colidem com outros átomos, podendo se mover e colidir sucessivamente. Uma vez desacelerados e estabilizados, todos os átomos envolvidos nas interações durante o processo de implantação serão induzidos ou bombardeados nas superfícies dos substratos. Após o processo de bombardeamento (*Sputtering*), ocorre modificação da superfície porque os átomos envolvidos nas colisões deixam lacunas, ou ocupam posições intersticial ou substitucional. Além disso, alguns átomos resultantes das colisões podem atingir a superfície e sair do sólido, produzindo a erosão dos átomos ou o crescimento de filmes finos. (BENITO, 2014) Existem alguns métodos de crescimento de filmes finos, que consistem na deposição química a vapor de um material A sobre um substrato B, deposição química a vapor de materiais A e B, ou implantação direta de A em B, conforme mostra a Figura 1. A formação das fases se dá pela penetração de íons energizados através da interface da mistura A e B pela técnica de síntese por feixe de íons. Para realizar esse processo, é necessária energia suficiente para que ocorra a difusão de átomos para seu crescimento. (PRETORIUS et al., 1999)

**Figura 1** – Esquema das técnicas de deposição de filmes finos mais importantes.



Fonte: PRETORIUS et al., 1999.

Existem várias técnicas para deposição de filmes finos a plasma sendo a Implantação Iônica por Imersão em Plasma & Deposição (PIII&D) uma técnica híbrida entre a Deposição Química a partir da fase Vapor (CVD) e a Deposição Física a partir da fase Vapor (PVD), tornando-se mais eficiente por seus baixos níveis de emissão de poluentes, baixo consumo de energia e baixa utilização de materiais tóxicos.

Sputtering é um termo geral usado para processos nos quais átomos/moléculas na amostra são desalojados do alvo pelo bombardeio de outras partículas que possuem altas energias sobre ele. Com base no tipo de energia utilizada no cátodo para estabelecer um plasma autossustentável e ionizar suas espécies gasosas, a técnica é subdividida em DC sputtering e RF sputtering. A deposição química a vapor envolve a exposição de gases introduzidos no interior do reator, que são ionizados por uma fonte de alta tensão, podendo ser implantados ou depositados na superfície do substrato. Normalmente, o gás metano é usado como precursor na deposição dos filmes de DLC, enquanto o gás hidrogênio, sendo inerte, auxilia na formação do plasma. (JANARTHANAN et al., 2021)

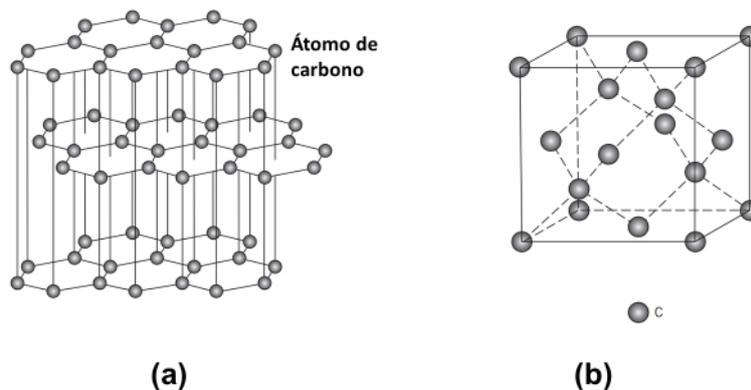
O revestimento de biomateriais, como ligas de titânio, com filmes finos de diamante nanocristalino e de carbono tipo diamante (DLC), melhora as propriedades de resistência ao desgaste e resistência à corrosão, além de serem biocompatíveis com o fluido corpóreo. (ACHARYA; SUWAS; CHATTERJEE, 2021)

A técnica PIII&D inclui tanto a fase de implantação física de íons de carbono e hidrogênio durante a geração dos pulsos de alta frequência, quanto a deposição química a vapor de um filme carbonoso que ocorre nos intervalos de tempo entre os pulsos.

### 3.1.1 Filmes de DLC (Diamond-Like Carbon)

O carbono é um elemento que existe em vários estados polimorfos, bem como em estado cristalino. No estado sólido, as principais formas alotrópicas são o grafite, o diamante, o nanotubo de carbono, o grafeno, o fulereno e o diamante hexagonal lonsdaleite. (MCKENZIE, 1996) (SOLOMONS; FRYHLE; SNYDER, 2016) O grafite que existe em várias formas dependendo dos detalhes do empilhamento das folhas unidas por ligações  $sp^2$ , tem uma estrutura cristalina distintamente diferente é mais estável do que o diamante à temperatura e pressão ambiente. A estrutura do grafite é composta por camadas de átomos de carbono dispostos hexagonalmente; dentro das camadas, cada átomo de carbono está ligado a três átomos vizinhos coplanares por ligações covalentes fortes. O quarto elétron de ligação participa de uma ligação fraca do tipo van der Waals entre as camadas como se mostra no esquema da Figura 2(a). A estrutura do diamante é semelhante à da mistura de zinco e sua estrutura é apropriadamente chamada de estrutura cristalina cúbica do diamante (ver Figura 2(b)), que também é encontrada para outros elementos do Grupo IV A da tabela periódica. (CALLISTER; RETHWISCH, 2010)

**Figura 2** – Esquema da estrutura cristalina do (a) grafite e (b) a estrutura cúbica do diamante.

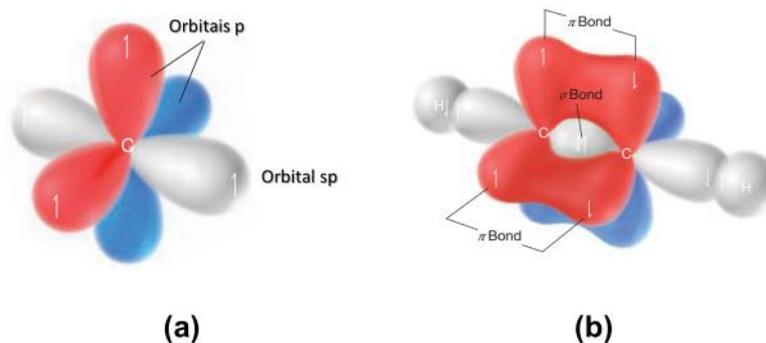


Fonte: CALLISTER; RETHWISCH, 2010.

O carbono possui orbitais eletrônicos híbridos, no qual os orbitais atômicos dos subníveis  $s$  e  $p$  se misturam formando três hibridações:  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$  permitindo a

realização de quatro ligações covalentes. A Figura 3 mostra o esquema dos orbitais híbridos  $sp$  do carbono. Na Figura 3(a), observa-se que o carbono tem seus grandes lóbulos positivos orientados em um ângulo de  $180^\circ$  entre si, e dois orbitais  $2p$  perpendiculares ao eixo do centro dos dois orbitais  $sp$  que não hibridaram. A Figura 3(b) mostra a ligação do etino ou acetileno, que são formados por dois átomos de carbono que se sobrepõem aos orbitais  $sp$  para formar uma ligação sigma ( $\sigma$ ) e 2 ligações pi ( $\pi$ ) entre eles (ligação tripla). Os dois orbitais  $sp$  restantes em cada átomo de carbono se sobrepõem aos orbitais nos átomos de hidrogênio para produzir duas ligações C-H sigma. (FAZIO, 2017) (MCKENZIE, 1996)

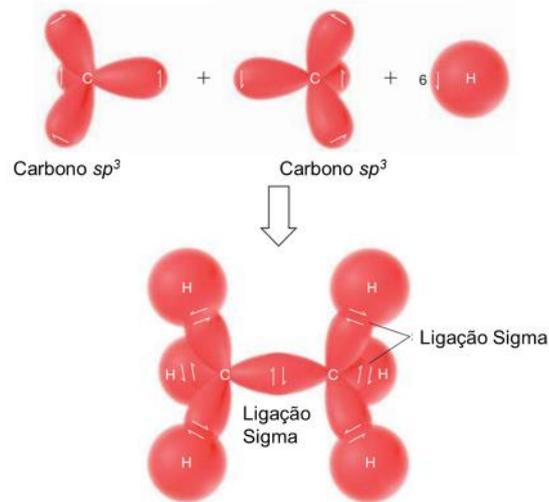
**Figura 3** – (a) Hibridização  $sp$  do átomo de carbono e (b) formação da ligação molecular do etino.



Fonte: SOLOMONS; FRYHLE; SNYDER, 2016.

O diamante apresenta configuração  $sp^3$  em suas ligações, onde cada um dos quatro elétrons de valência do carbono é atribuído a um orbital tetraédrico  $sp^3$ , formando uma forte ligação sigma ( $\sigma$ ) com o átomo adjacente como pode ser visto Figura 4. A característica da hibridização  $sp^3$  permite explicar as propriedades do diamante, que apresenta maior módulo de compressibilidade, maior densidade atômica e menor coeficiente de expansão térmica devido às ligações  $\sigma$  direcionais. (FAZIO, 2017) (MCKENZIE, 1996)

**Figura 4** – Formação da ligação molecular do carbono com hibridação  $sp^3$ .

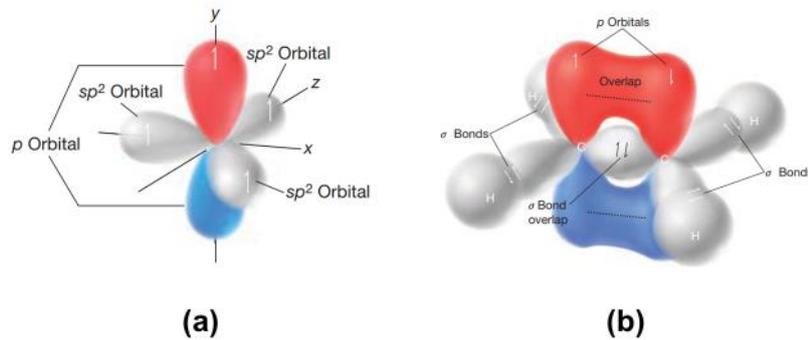


Fonte: SOLOMONS; FRYHLE; SNYDER, 2016.

O grafite possui configuração  $sp^2$ , como pode ser observado na Figura 5. Apresenta três elétrons de valência formando orbitais  $sp^2$  na forma de um triângulo equilátero com ligações interatômicas sigma ( $\sigma$ ), enquanto o quarto elétron está em uma ligação pi ( $\pi$ ) normal ao plano de ligação  $\sigma$ . Devido a hibridização  $sp^2$ , o grafite é formado por anéis hexagonais num plano com ligações fracas tipo Van der Waals.

O carbono tipo diamante (DLC) é uma forma metaestável que contém uma quantidade apreciável de ligações  $sp^3$  e  $sp^2$  que pode ser sintetizado nas formas de filmes finos. Os filmes finos de DLC podem conter diferentes proporções de ligações  $sp^2$ ,  $sp^3$  e hidrogênio. Para altas concentrações de ligações  $sp^2$  sem hidrogênio, são encontrados carbonos de desordem variada, como carbono vítreo e carbono grafítico. Continuando com os revestimentos sem teor de hidrogênio e aumentando o número de ligações  $sp^3$ , temos os revestimentos denominados carbono amorfo (a-C). Para teores mais altos de ligações  $sp^3$  (cerca de 80% ou mais), os revestimentos são chamados de carbono amorfo tetraédrico (ta-C), para distingui-los dos revestimentos com teor  $sp^2$  mais alto. (FAZIO, 2017) (MCKENZIE, 1996)

**Figura 5** – Diagrama das ligações moleculares de dois átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ .



Fonte: SOLOMONS; FRYHLE; SNYDER, 2016.

Os revestimentos à base de carbono possuem aplicações tecnológicas que atraem muita atenção em implantes ortopédicos e dispositivos cirúrgicos. Inicialmente, a deposição e crescimento de diamantes como filmes finos foi realizada através da técnica CVD, que, juntamente com outras técnicas de deposição, permitiu a aplicação de revestimentos de diamante em implantes biomédicos e dispositivos médicos. Na ortopedia, o diamante é benéfico porque possui propriedades mecânicas adequadas, como dureza e baixa atividade química, além de ser um revestimento biocompatível. Uma das desvantagens dos revestimentos CVD é a delaminação e, em alguns casos, os requisitos de otimização do processo que pode limitar a produção em escala industrial. Para evitar que ocorra delaminação do filme, é importante que a deposição seja uniforme e de boa qualidade. Além disso, novos métodos para combater essas limitações tem sido desenvolvido para ampliar as aplicações em biomateriais. (MANI et al, 2021)

### 3.1.2 Aplicações de Filmes Finos em Biomateriais

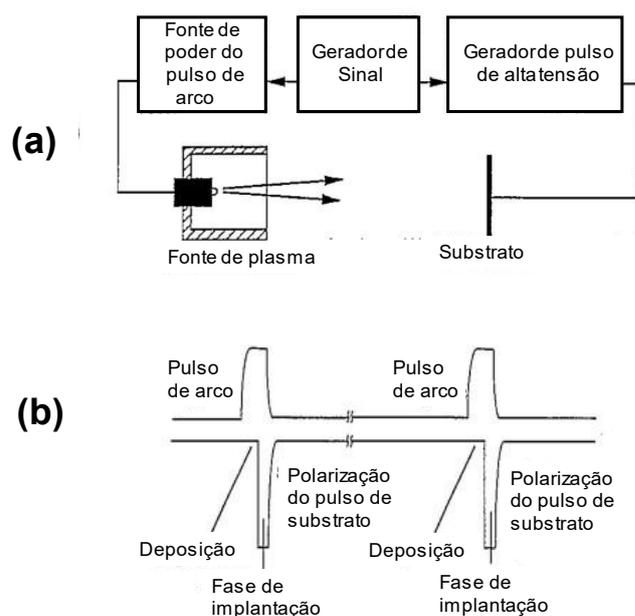
Os biomateriais metálicos são produzidos para auxiliar a retenção de tecidos biológicos em uma variedade de aplicações, como substituição de articulações, implantes dentários, fixações ortopédicas e Stent. No entanto, a restrição para ampliação de implantes de biomateriais está associada a problemas relacionados ao implante, como integração inadequada do implante, inflamação, instabilidade mecânica, e relacionados a reações fisiológicas como necrose e infecção, dor e perda funcional. Por enquanto, faz-se necessário alterar e adaptar a superfície de metais bioinertes, como titânio e ligas à base

de cobalto, para torná-los mais úteis. (THANIGAIVEL et al., 2022). O método de sintetização de filmes por plasma possui excelente potencial para modificações de superfície em biomateriais metálicos. (TING W T; CHEN K S; WANG, 2002)

### 3.1.3 Implantação iônica por Imersão em Plasma e Deposição (PIII&D)

A implantação iônica por imersão em plasma e deposição (Immersion Ion Implantation and Deposition - PIII&D) é uma técnica em que pulsos negativos de alta tensão são aplicados a um substrato condutor imerso em um plasma gasoso. Durante cada pulso, um arco elétrico é formado adjacente ao substrato. Os íons gasosos que entram no arco são acelerados e implantados na superfície do substrato, como pode ser visto no esquema da Figura 6 (a). O processo PIII&D com plasmas a partir de fonte gasosa contendo carbono resulta em um tipo qualitativamente diferente de modificação de superfície devido à natureza condensável do plasma. Geralmente, a técnica inclui tanto a fase de deposição de filmes de carbono, que ocorre nos intervalos de tempo entre a aplicação de alta tensão e os pulsos, quanto a de implantação de íons de carbono, que ocorre durante a aplicação dos pulsos, como demonstrado na Figura 6(b).

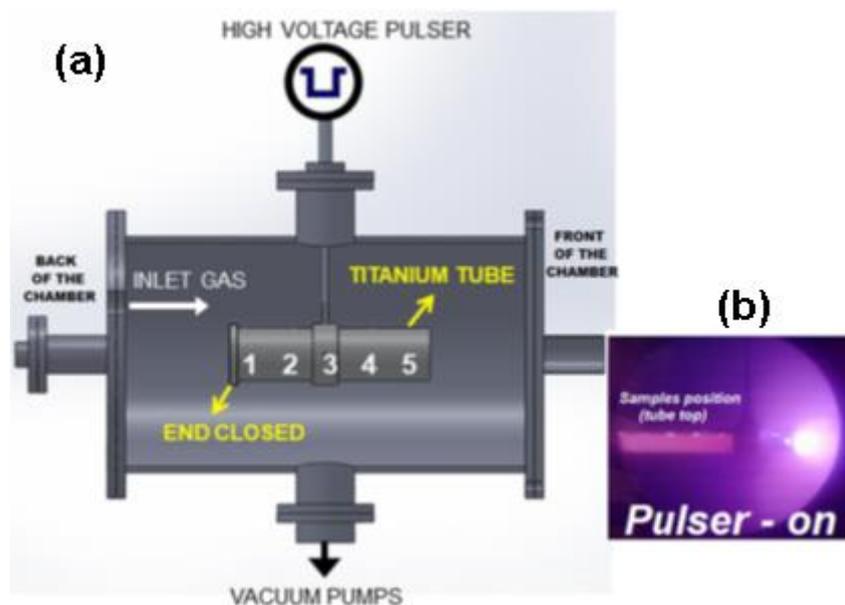
**Figura 6** – (a) Descrição básica do processo PIII&D, (b) Sequência de polarização de alta tensão e pulso.



Os íons contidos no plasma se movem rapidamente na superfície do cátodo. O ânodo, por outro lado, coleta elétrons passivamente, ou seja, não contribui para a produção de plasma desde que o nível de corrente seja relativamente baixo ( $i < 1 \text{ KA}$ ). O material catódico sofre uma complicada transição da fase gasosa para o plasma em expansão, equilíbrio não ideal; portanto, a formação de plasma de arco a vácuo não deve ser confundida com evaporação ou pulverização catódica. Os íons são acelerados pelas forças combinadas do gradiente de pressão, campos elétricos locais e fricção elétron-íon. Uma característica inerente do cátodo de arco de vácuo é que não apenas o plasma é formado a partir da fonte gasosa, partículas sólidas de carbono também podem ser formadas com tamanho entre 0,1 e 10  $\mu\text{m}$ , geralmente chamadas de "macropartículas".

A técnica torna-se extremamente versátil ao escolher adequadamente a proporção das fases gasosas (metano e hidrogênio), a energia iônica, as taxas de implantação e deposição, frequência dos pulsos e o tempo de deposição do filme no substrato. As fases de implantação e deposição são determinadas pela presença ou ausência da polarização do substrato de alta tensão. Os filmes de carbono tipo diamante (a-C) têm um alto teor de átomos de carbono  $\text{sp}^3$  quadruplamente coordenados, característica das ligações de diamante, com alta dureza, transparência e baixo coeficiente de atrito (ANDERS, 1997).

**Figura 7** – (a) Montagem experimental do sistema PIII&D, (b) plasma produzido no interior do tubo de titânio contendo as amostras.

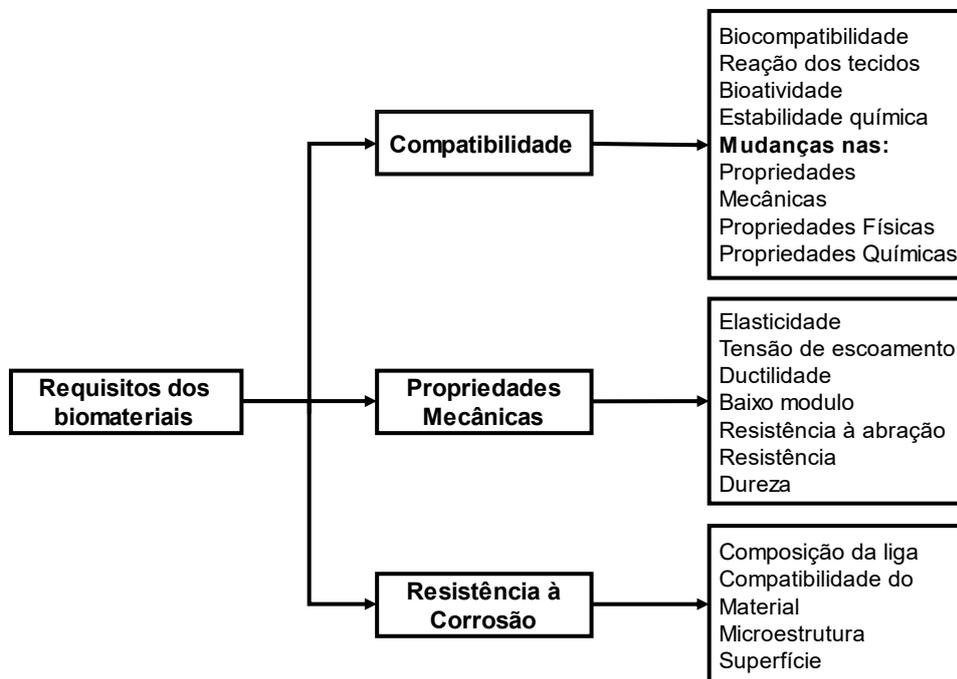


UEDA et al., mostrou que podem ser obtidos filmes tridimensionais espessos e bem aderentes, sem estresse, com relativo baixo custo, utilizando PIII&D mostrado na Figura 7. O sistema PIII&D consiste em uma câmara de vácuo, um sistema de geração de plasma, suprimento de gás de trabalho, um modulador de pulso de alta tensão e um porta-amostra. O tubo contendo as amostras (sample holder) é utilizado como ânodo de descarga luminescente. Grandes quantidades de elétrons produzidos pelo cátodo são eficientemente atraídas para o porta-amostras pelo potencial positivo aplicado ao tubo, causando o aquecimento das amostras quando os pulsos de alta tensão negativa estão ativados, ocorrendo implantação efetiva de íons de carbono e hidrogênio. SANTOS (2019) mostrou que a utilização de tubos de titânio com um dos lados fechados aumentou a densidade de espécies ativas no plasma, intensificando a implantação e deposição dos filmes finos de DLC, e produziu um aumento de aproximadamente 20 % na temperatura das amostras. A montagem experimental do sistema PIII&D utilizando tubo pulsado com uma das extremidades fechada e as posições das amostras inseridas na parte interna do tubo de titânio pode ser visto no esquema da Figura 7(a), e a Figura 7(b) mostra a descarga de plasma produzido no interior do tubo contendo as amostras (SANTOS, MARIANO e UEDA, 2019).

### 3.2 BIOMATERIAIS METÁLICOS

Os biomateriais podem ser naturais ou produzidos artificialmente para serem utilizados de forma permanente ou temporária pelo corpo humano. Implantes dentários, implantes ortopédicos, válvulas cardíacas protéticas e stents intravasculares são apenas alguns exemplos de biomateriais metálicos convencionais usados na medicina. Antigamente, metais puros eram usados como implantes, mas tinham baixa resistência mecânica e à corrosão. Na década de 60 começou a ser utilizado aço inoxidável para uma substituição total do quadril (articulação entre a parte proximal do fêmur e o acetábulo), e depois disso, novos ligas de metais e aplicações foram desenvolvidas. A presença de elementos de liga no aço tem um impacto direto na resistência à corrosão. O aço inoxidável é suscetível à corrosão por pite em condições salinas e de cloreto, que é exacerbada quando o oxigênio dissolvido se combina com os íons de cloreto. Os requisitos mais importantes para um bom biomaterial, são exibidos no diagrama da Figura 8. (NIINOMI; NARUSHIMA; NAKAI, 2015) (RAJAN; SUBRAMANIAN; AROCKIARAJAN, 2022) (THANIGAIVEL et al., 2022)

**Figura 8** – Requisitos de biomateriais para implantes biomédicos.



Fonte: Adaptado de RAJAN; SUBRAMANIAN; AROCKIARAJAN, 2022.

Devido à toxicidade de íons de níquel em aços inoxidáveis e ligas Ni-Ti, materiais livres de níquel foram intencionalmente investigados, tais como as ligas de titânio, ligas superplásticas com memória de forma, ligas Co-Cr e aços com alto teor de nitrogênio. As ligas típicas usadas para fabricar implantes para dispositivos ortopédicos e odontológicos são principalmente aço inoxidável, ligas Co-Cr-Mo e titânio e suas ligas. A modificação da superfície de ligas de titânio tem recebido muita atenção por ser uma opção mais simples, econômica e tecnologicamente de menor custo. (NIINOMI; NARUSHIMA; NAKAI, 2015) (THANIGAIVEL et al., 2022)

### 3.2.2 Ligas de titânio usadas em implantes

A liga de titânio (Ti6-Al-4V) é a mais utilizada como biomaterial, sendo composta por uma estrutura bifásica contendo 5,5–6,5 %p de alumínio e 3,5–4,5 %p de vanádio. Após o processamento da liga, é realizado um tratamento térmico de recozimento para precipitação das fases constituintes, seguido de têmpera e envelhecimento térmico. Tal como acontece com outros biomateriais metálicos, as propriedades mecânicas do titânio

e suas ligas variam de acordo com o tipo e a composição (%p) das impurezas, bem como o procedimento de processamento. Na Tabela 1 estão apresentadas as propriedades mecânicas e aplicações do titânio puro (grau 4) e das principais ligas de titânio usadas como biomateriais.

**Tabela 1** – Propriedades mecânicas e aplicações do titânio (grau 4) e das ligas à base de titânio.

Liga	Dureza (HV)	Resistencia (GPa)	Modulo (GPa)	Aplicação	Propriedades
Ti-Grau 4	-	1,315	110	Fuselagem, tanque criogênico	Excelente resistência a corrosão e ductilidade
Ti-6Al-4V	307	1,857	105	Implantes e próteses	Forjado, fundição a manufatura aditiva
Ti-15%Nb	307	1,56	62	Aplicações biomédicas	Alta deformabilidade e modulo elástico
Ti-20%Nb	292	1,46	60	Ortopedia e aparelhos dentários	Capacidade de carga
Ti-25%Nb	327	1,65	77	Implantes ósseos e biocompatibilidade	Excelente resistência a corrosão

Fonte: THANIGAIVEL et al., 2022.

### 3.3 CORROSÃO EM BIOMATERIAIS

Os problemas de materiais metálicos para implantes geralmente estão associados à corrosão, que é um processo de liberação de íons metálicos dos materiais do implante. A deterioração das junções de materiais muitas vezes resulta em fenômenos de corrosão por pites e fendas, associados a elementos como íons de hidrogênio ( $H^+$ ), oxigênio dissolvido ( $O_2$ ), radicais livres, compostos de sulfeto e íons de cloreto ( $Cl^-$ ). Os problemas de corrosão não podem ser completamente evitados, mas a modificação da superfície é uma possibilidade para retardar os processos de corrosão. (TING W T; CHEN K S; WANG, 2021) Os eletrólitos dissolvidos no corpo humano desempenham um papel importante em muitas funções: como metabolismo, tecidos celulares e osmolaridade dos fluidos corporais. Os eletrólitos se separam em cátions e ânions, os principais cátions incluem íons de hidrogênio, sódio, potássio, cálcio e magnésio, sendo que os principais ânions incluem hidróxido, bicarbonato, cloreto, fosfato e íons sulfato. Os sais dissolvidos são provavelmente os componentes mais influentes na corrosão de implantes metálicos. Os íons cloreto (e outros haletos) aumentam a corrosão de quase todos os metais e interferem em muitos métodos de proteção contra corrosão. A reação de evolução do hidrogênio (HER) e do oxigênio (OER) são duas importantes reações de redução na corrosão dos biomateriais em fluidos corporais. O HER em soluções ácidas é:



enquanto em soluções alcalinas é escrito como:



O OER em soluções neutras ou ácidas pode ser escrito como:



enquanto em soluções alcalinas é:



As características mais importantes dos fluidos corporais que influenciam a corrosão de implantes metálicos são os níveis de cloreto, oxigênio dissolvido e pH. Os fluidos corporais podem parecer um pouco menos agressivos do que a água do mar, com base em um Número Equivalente de Resistência ao Pite (PREN) que é inferior a 26, em comparação com o valor de 40 que é geralmente exigido para água do mar. No entanto, os níveis de oxigênio dissolvido no sangue são menores do que em soluções expostas à atmosfera devido à combinação com a hemoglobina, que é o principal componente dos glóbulos vermelhos. A pressão parcial de oxigênio no sangue varia entre 100 e 40mmHg para sangue arterial e venoso, respectivamente, o valor correspondente no ar é de 160mmHg. A maioria dos biomateriais depende de oxigênio para a repassivação, a superfície de um implante pode estar em contato com ambientes anatômicos de pressões parciais de oxigênio que variam amplamente (cerca de  $2,67 \times 10^2$ Pa a  $1,33 \times 10^4$ Pa), condição que dificulta o processo de repassivação quando a concentração de oxigênio dissolvido é muito baixa. Outro gás, o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), influencia a corrosão de metais expostos a fluidos corporais ao afetar o pH, os níveis de bicarbonato são cerca de vinte vezes maiores no sangue do que na água do mar, a neutralidade é definida quando  $[H^+] = [OH^-]$ . Assim, pH = 7 para neutralidade a 25 °C, no entanto, como a constante de equilíbrio (produto iônico) é uma função da temperatura, o pH na neutralidade também depende da temperatura. O metabolismo depende de enzimas sensíveis ao pH, a faixa normal de pH para o plasma sanguíneo é de 7,35 a 7,45. (ELIAZ, 2019)

### 3.3.1 Superfície dos biomateriais

O desempenho dos implantes é muito influenciado pelas características de sua superfície. As interações moleculares e celulares na superfície do biomaterial determinam a resposta biológica ao material. Além disso, as características da superfície desempenham um papel influente na determinação dos comportamentos mecânicos, tribológicos e eletroquímicos. Os implantes de suporte de carga experimentam carga cíclica durante o serviço, precisam de alta resistência à fadiga e também da condição da superfície. Tensões residuais de tração e defeitos preexistentes podem levar ao início de trincas de fadiga. Para melhorar a resistência à fadiga retardando o início da trinca, se faz necessário uma superfície endurecida e lisa juntamente com alta tensão residual compressiva e uma superfície endurecida. Uma superfície mais dura pode aumentar a resistência ao desgaste, aumentando a vida útil do dispositivo, minimizando a liberação de detritos de desgaste. A propensão à corrosão e a subsequente liberação de íons metálicos também são influenciadas pela natureza da superfície. (ACHARYA; SUWAS; CHATTERJEE, 2021)

### 3.3.2 Mecanismos de interação dos biomateriais com os tecidos

A corrosão de implantes metálicos pode afetar os tecidos circundantes de três maneiras: (i) a corrente elétrica pode afetar o comportamento celular, (ii) o processo de corrosão pode alterar o ambiente químico e (iii) os íons metálicos podem afetar o metabolismo celular. Um dos problemas decorrentes da liberação de produtos de corrosão no organismo são os efeitos sistêmicos e remotos. Compostos corrosivos podem resultar em efeitos adversos e reações indesejáveis quando aplicados a implantes. Por exemplo, reação alérgica ao metal geralmente é causada por coceira, inchaço e erupção cutânea (dermatite), podendo causar bolhas e até mesmo dor. Os metais que podem causar alergia local são Ni, Cr, Co e Au. (ELIAZ, 2019) (NIINOMI; NARUSHIMA; NAKAI, 2015) (RAJAN; SUBRAMANIAN; AROCKIARAJAN, 2022)

A taxa de desgaste e o atrito devem ser baixos para os materiais usados para aplicações biomédicas, e a dureza do revestimento não deve produzir nenhum desgaste excessivo do material da contraface. A condição essencial para que um revestimento (por exemplo o DLC) seja habilitado como implante é uma boa adesão. A adesão dos filmes finos de DLC com os metais pode ser melhorada otimizando os

parâmetros de deposição.

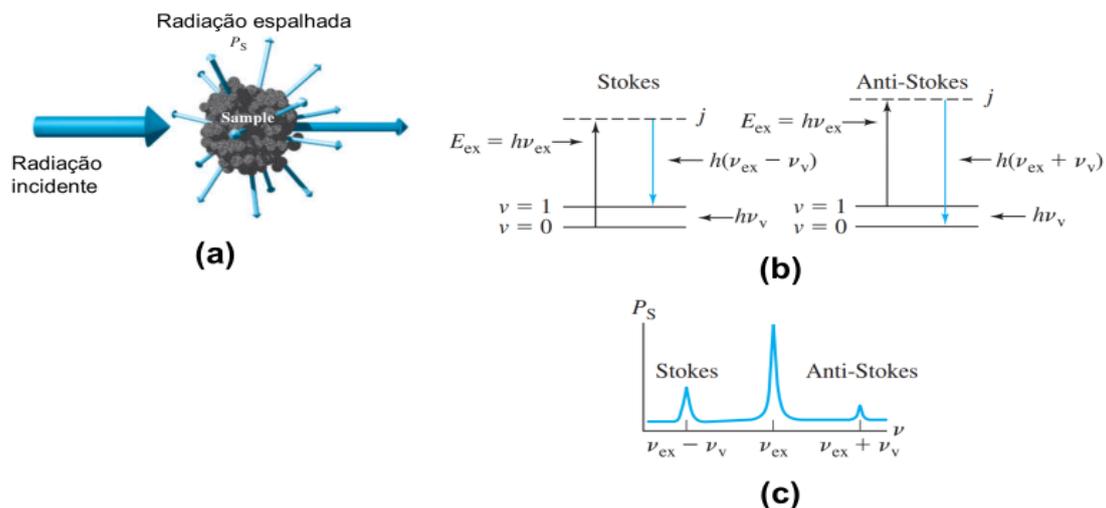
### 3.4 CARATERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DEPOSITADOS EM BIOMATERIAIS

#### 3.4.1 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman são obtidos após uma amostra ser irradiada com uma fonte de laser quase monocromática na região espectral do visível ou infravermelho próximo. Durante a irradiação, o espectro Raman (radiação espalhada) é medido em algum ângulo (geralmente  $90^\circ$ ) com um espectrômetro adequado. Com exceção do espalhamento Raman de ressonância, o comprimento de onda de excitação é geralmente bem removido de uma banda de absorção para minimizar a fluorescência. No máximo, as intensidades das linhas Raman são 0,001% da intensidade da fonte. Por causa disso, a radiação espalhada é detectada nas regiões visíveis ou próximas do infravermelho e os espectros Raman podem ser obtidos com facilidade. (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2016)

Na Figura 9, pode-se observar o princípio da Espectroscopia Raman com a radiação incidente na amostra (Figura 9(a)), o modo de espalhamento denominado de Stokes e Anti-Stokes (Figura 9(b)) e espectro Raman simplificado com os picos Stokes, Anti-Stokes e Rayleigh (Figura 9(c)).

**Figura 9** – Princípio da Espectroscopia Raman.



Fonte: SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2016.

Observa-se na Figura 9(a) que quando uma amostra é irradiada por uma onda eletromagnética, uma fração da luz monocromática é refletida e o restante é transmitida para dentro da amostra. Como existe uma diferença entre as frequências da luz incidente, absorvida e retransmitida, esse fenômeno é denominado de espalhamento Raman. Uma fração da radiação transmitida é absorvida (energia  $h\nu_{ex}$ ) pela amostra na forma de calor e outra fração é retransmitida  $h(\nu_{ex} - \nu_v)$  na forma de luz espalhada inelasticamente. Quando a luz espalhada tem uma frequência menor que a radiação incidente, ela é chamada de espalhamento de Stokes. Por outro lado, se o processo de espalhamento cedeu energia, ou seja, a radiação espalhada for de uma frequência maior que a da radiação incidente, esse espalhamento recebe o nome de anti-Stokes, como pode ser visto pela linha tracejada na Figura 9(b).

O espalhamento elástico também pode ocorrer com a emissão de um fóton com a mesma energia do fóton de excitação ( $h\nu_{ex}$ ), essa radiação espalhada é denominada de espalhamento de Rayleigh. As mudanças de frequência da radiação espalhada inelasticamente correspondem à frequência vibracional ( $\nu_v$ ). O espectro Raman simplificado correspondente às transições pode ser observada na Figura 9(c). Como as linhas anti-Stokes são consideravelmente menos intensas do que as linhas Stokes correspondentes, geralmente apenas a parte Stokes de um espectro é utilizada. A abscissa do gráfico é rotulada como "deslocamento Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )", que é a diferença entre o número de onda da radiação incidente e a espalhada. No eixo das ordenadas, aparece a intensidade espectral, que é representada em unidades arbitrárias (u.a.) e dependente dos parâmetros experimentais. Na espectroscopia Raman normal, a excitação espectral é geralmente realizada por radiação com um comprimento de onda bem distante de qualquer banda de absorção da amostra. (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2016)

Logo, o espectro Raman nos fornece uma medida direta das energias de oscilação de um meio, que por sua vez, dependem intrinsecamente das interações entre os átomos constituintes. Na presença de alterações na composição química ou na estrutura molecular do material, o espectro vibracional será significativamente modificado, fatos que possibilitam que a espectroscopia Raman seja utilizada para o estudo dessas propriedades. Portanto, para se realizar medidas de espectroscopia Raman são necessários, basicamente, três componentes: uma fonte de luz excitadora, um sistema dispersivo capaz de decompor a radiação espalhada pela amostra e um fotodetector.

### 3.4.1.1 Características do espectro Raman em estruturas contendo carbono

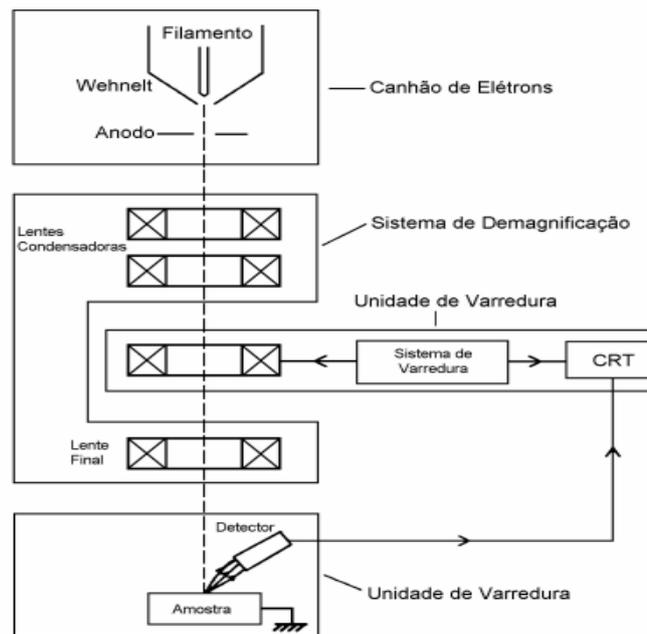
Geralmente, os filmes de carbono amorfo (a:C) são compostos por uma mistura de ligações  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ , podendo conter hidrogênio e nitrogênio que interligam as cadeias. Filmes de diamante exibem uma única banda de primeira ordem em  $1332\text{cm}^{-1}$  e grandes materiais de grafite de cristal único mostram uma banda de alta frequência em cerca de  $1550\text{cm}^{-1}$ . Para outros tipos de filmes de carbono amorfo e nanocristalino, o espectro Raman normalmente mostra uma banda G centrado em torno de  $1550\text{cm}^{-1}$  e uma banda D centrado em  $1360\text{cm}^{-1}$ . A banda G é atribuída a estruturas tipo grafite dos microdomínios  $sp^2$  e a banda D está associada ao modo vibratório tivado por desordem dos anéis hexagonais da estrutura grafitica, correspondendo à ligação  $sp^2$ . A banda G é devido ao alongamento de ligação de todos os pares de átomos  $sp^2$  em ambos os anéis e cadeias. Portanto, os espectros Raman típicos dos filmes finos de DLC exibem duas bandas (D e G) características de materiais carbonosos com regiões cristalinas e amorfas. A localização e a separação dessas duas bandas no espectro dependem do conteúdo e da proporção da hibridação nos materiais. (FERRARI; ROBERTSON, 2004)

### 3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste essencialmente em um canhão de elétrons (coluna óptico-eletrônica), sistema de demagnificação, câmara de amostra, unidade de varredura da estrutura superficial da amostra, sistema de visualização da imagem, detectores de elétrons emitidos pela amostra, como pode ser observado na Figura 10. O canhão de elétrons produz um feixe de elétrons primários que é demagnificado, por várias lentes eletromagnéticas, em um feixe de elétrons focado com um pequeno diâmetro ( $\sim 10\text{nm}$ ) numa determinada região da amostra. A formação das imagens é feita pelos elétrons secundários que varrem a superfície das estruturas e fornece uma imagem da superfície, com noções de profundidade e tridimensionalidade e seu limite de resolução é cerca de  $0.3\text{nm}$ . Através dessas imagens, pode-se observar as características topográficas dos espécimes. Os elétrons secundários possuem baixa energia ( $E < 50\text{ eV}$ ) e são formados pela excitação dos elétrons do feixe primário, à medida que ele vai penetrando na amostra, e também pelos elétrons retroespalhados quando estes são ejetados da amostra. Os elétrons retroespalhados são usados principalmente para revelar

variações de composição. Assim, a principal função do MEV é produzir imagens de objetos tridimensionais em maior profundidade de foco e maior resolução. Um espectrômetro de raios X é um acessório complementar e opcional que permite que o MEV seja usado para mapeamento e análise de elementos. (REED, 2005)

**Figura 10** – Esquema representativo dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura.



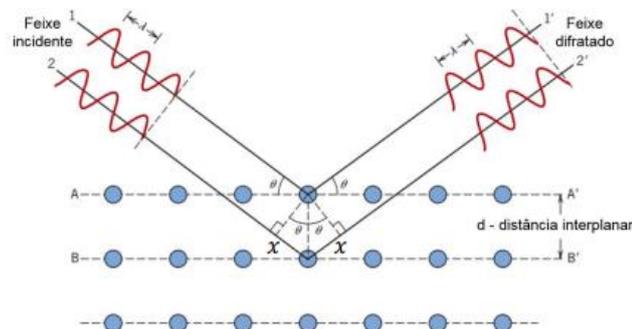
Fonte: (REED, 2005)

### 3.4.3 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de DRX é muito importante para a caracterização de materiais, pois fornece informações sobre diferentes fases presentes em uma amostra, tais como: estrutura cristalina, tamanho do cristalito, orientação cristalográfica e espessura da camada. Essa técnica consiste na emissão de feixes de raios-x numa amostra e estudo de suas propriedades através da difração dos raios pela rede cristalina do material. Portanto, para analisar os resultados do comportamento de difração desses feixes, o método mais utilizado é dado pela lei de Bragg ( $n\lambda = 2d \sin \theta$ ) que relaciona a distância entre os planos cristalográficos ( $d$ ), o ângulo de difração dos feixes de raio X ( $\theta$ ) e o comprimento de onda da radiação monocromática utilizada ( $\lambda$ ) e a ordem de difração ( $n$ ). Como cada estrutura cristalina tem o seu padrão característico, o resultado é dado através de um gráfico

chamado de difratograma, cujas variáveis são o ângulo de difração  $2\theta$  (eixo horizontal) e a intensidade dos picos difratados (eixo vertical). Esses picos são produzidos quando a Lei de Bragg é satisfeita para um determinado ângulo e uma distância interplanar ( $d$ ). Para interpretar esses resultados, utiliza-se um banco de dados obtidos com padrões de difração produzidos por estruturas conhecidas e previamente analisadas. É importante observar no difratograma a intensidade relativa dos picos, os parâmetros de rede dados através dos índices de Miller ( $h k l$ ), tamanho do cristalito e a distância interplanar ( $d$ ). O tamanho do cristalito (diâmetro médio das partículas), em amostras policristalina, pode ser determinada através da Equação de Scherrer,  $D_{hkl} = K\lambda/\beta\cos(\theta)$ , onde:  $D$  é o diâmetro médio das partículas,  $K$  é a constante que depende da forma das partículas (esfera = 0,94),  $\lambda$  sendo o comprimento de onda da radiação eletromagnética,  $\theta$  como o ângulo de difração e  $\beta$  é definido como a largura a meia altura dos picos (FWHM) de difração.

**Figura 11** – Diagrama esquemático de difração de raios X (condição de Bragg)



Fonte: Adaptado de CALLISTER; RETHWISCH, 2010.

O ângulo de difração  $2\theta$  de qualquer conjunto de planos ( $h k l$ ) pode ser calculado combinando a equação da Lei de Bragg com as equações de espaçamento interplanar. Na Tabela 2, pode-se observar a relação entre a distância ( $d$ ) de planos adjacentes aos índices de Miller ( $h k l$ ) para os sete sistemas cristalinos de Bravais: cúbico, tetragonal, ortorrômbico, monoclinico, triclinico, trigonal (ou romboédrico) e hexagonal. (WASEDA; MATSUBARA; SHINODA, 2011)

**Tabela 2** – Informações sobre o espaçamento entre planos para sete sistemas cristalinos.

Cúbica	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
Tetragonal	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Hexagonal	$\frac{1}{d^2} = \frac{3}{4} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$
Trigonal	$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)\text{sen}^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)(\text{cos}^2 \alpha - \text{cos} \alpha)}{a^2(1 - 3\text{cos}^2 \alpha + 2\text{cos}^3 \alpha)}$
Ortorrômico	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Monoclínico	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\text{sin}^2 \beta} \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \text{sin}^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \text{cos} \beta}{ac} \right)$
Triclínico	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl)$
No sistema triclínico, V é o volume de uma célula unitária e os coeficientes são:	
	$S_{11} = b^2c^2\text{sen}^2 \alpha \qquad S_{12} = abc^2(\text{cos} \alpha \text{cos} \beta - \text{cos} \gamma)$
	$S_{22} = a^2c^2\text{sen}^2 \beta \qquad S_{23} = a^2bc(\text{cos} \beta \text{cos} \gamma - \text{cos} \alpha)$
	$S_{33} = a^2b^2\text{sen}^2 \gamma \qquad S_{13} = ab^2c(\text{cos} \gamma \text{cos} \alpha - \text{cos} \beta)$

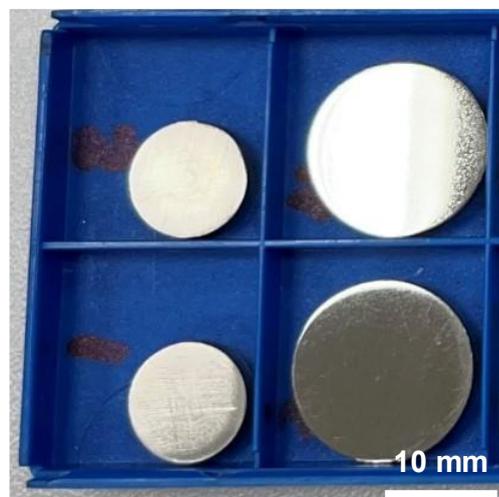
Fonte: WASEDA; MATSUBARA; SHINODA, 2011

## 4 EXPERIMENTAL

Neste trabalho foram analisados filmes finos de DLC depositados em amostras do biomaterial Ti-6Al-4V (ver Figura 12) pela técnica PIII&D. As superfícies das amostras de Ti-6Al-4V foram preparadas seguindo a norma ASTM E3-11, guia padrão para a preparação de amostras metalográficas. Prévio a deposição, a microestrutura cristalina da liga de titânio (Ti-6Al-4V) foi observado por microscopia óptica, após ataque químico com ácido nítrico (Nital 5%), utilizando um microscópio óptico Axio Zeiss com ampliação de até 1000 vezes, usando-se o software Axio Visio- Zeiss, com ampliação de 10x a 1000x, disponível na UNILA.

Para o processo de deposição as amostras foram fixadas em tubos de titânio (porta-amostras) e introduzidos no interior do reator a plasma de PIII&D. Os experimentos foram realizados utilizando dois tubos de titânio com comprimento de 150mm, espessura de 2 mm e diâmetros externos de 11mm e 40mm. As propriedades dos filmes finos de DLC foram estudadas considerando duas posições das amostras no interior dos tubos (#1 e #7) e também a interferência do diâmetro dos tubos nos resultados da deposição. As características morfológicas foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a estrutura molecular foi analisada por Espectroscopia Raman e a estrutura cristalina dos filmes foi analisada pela técnica de difração de raios X (DRX).

**Figura 12** – Amostras do biomaterial Ti-6Al-4V.

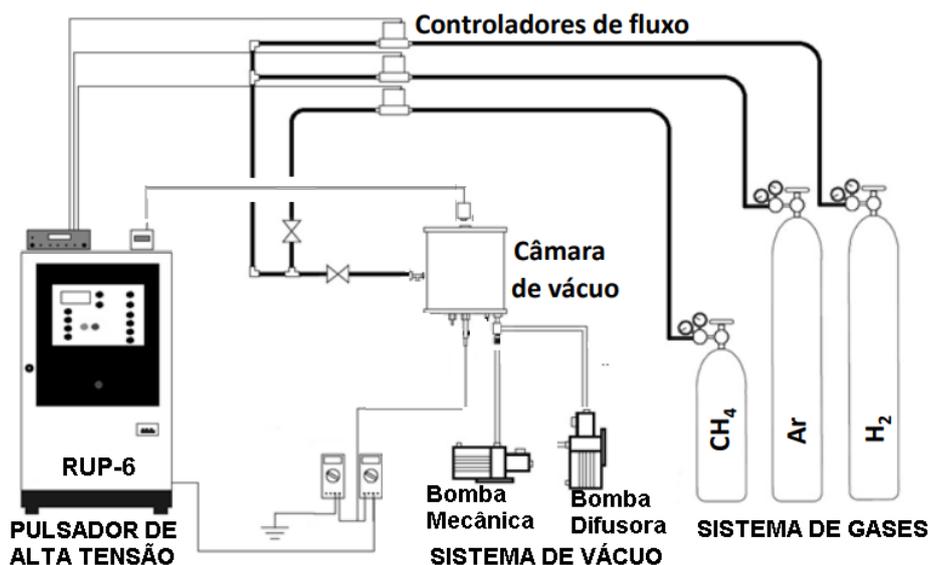


Fonte: Próprio autor

#### 4.1 DESCRIÇÃO DA DEPOSIÇÃO DOS FILMES DLC

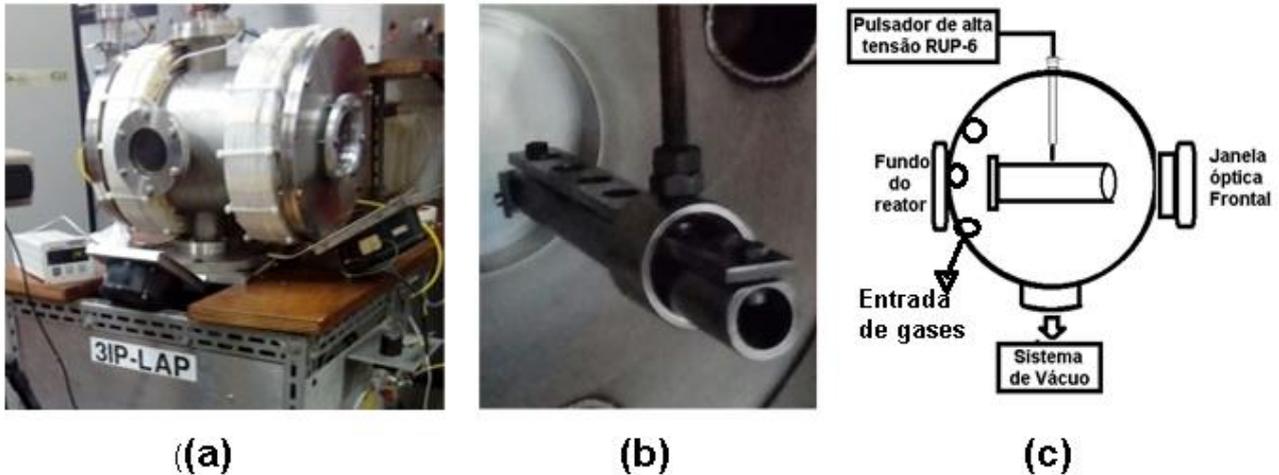
A deposição dos filmes finos de DLC foi realizada pela técnica Implantação Iônica por Imersão em Plasma e Deposição (PIII&D) no Laboratório Associado de Plasma do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAP/INPE). O sistema PIII&D utilizado para a produção dos filmes finos de DLC é constituído por um sistema de gases com controladores de fluxo, um sistema de vácuo com duas bombas, medidores de pressão e um pulsador de alta tensão (RUP-6) com capacidade máxima de 17KV, como pode ser observado no desenho esquemático da Figura 13. O reator consiste em uma câmara cilíndrica de aço inoxidável com um volume interno de 20 litros, diâmetro de 260mm e comprimento igual a 380mm, como pode ser visto na Figura 14(a). O reator possui visores ópticos lateral e frontal, permitindo a visualização do plasma formado durante o processo PIII&D. A injeção dos gases foi controlada pela diferença da pressão de base e pressão total, até atingir a pressão de trabalho. O sistema de vácuo é composto por uma bomba mecânica (Edwards E2M8) que atinge até  $10^{-1}$ mbar (a partir da pressão atmosférica) no interior do reator, uma bomba difusora que atinge vácuo na ordem de  $4 \times 10^{-5}$ mbar e medidores de pressão dos tipos Pirani e Catodo Frio.

**Figura 13** – Desenho esquemático do sistema PIII&D do LAP/INPE



Fonte: Profa. Dra. Nazir Monteiro dos Santos

**Figura 14** – (a) Reator de plasma do LAP/INPE, (b) Tubo cilíndrico ( $d=11\text{mm}$ ) de titânio (porta amostras) fixado no interior do reator, (c) esquema da configuração de polarização do tubo com a fonte de alta tensão (RUP-6).

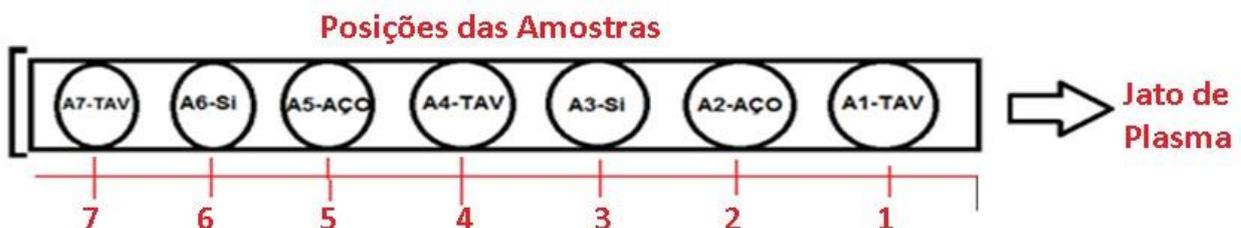


Fonte: Profa. Dra. Nazir Monteiro dos Santos

Os tubos de titânio de diferentes diâmetros foram usados como porta-amostras, com uma das extremidades fechada e suspensos por meio de um anel de titânio parafusado na parte externa do tubo, como mostra a Figura 14(b). As amostras de Ti-6Al-4V foram fixadas ao longo dos tubos e inseridas na parte interna do reator. O tubo foi polarizado com uma fonte de alta tensão (RUP-6), como mostra o esquema na Figura 14(c). Para manter o isolamento elétrico entre o tubo e a parede do reator, foi utilizado cerâmicas do tipo Macor e alumina sinterizada.

O desenho esquemático da Figura 15, mostra a distribuição das amostras ao longo dos tubos. Pode-se observar as amostras de Ti-6Al-4V (TAV) nas posições #1, #4 e #7, amostras de silício (Si) do tipo p (100) nas posições #3 e #6 e amostras de aço AISI 304 nas posições #2 e #5.

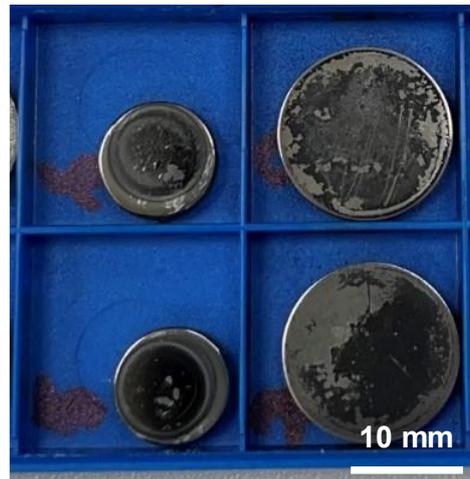
**Figura 15** – Desenho esquemático das posições das amostras fixadas ao longo dos tubos/porta-amostras.



Fonte: Profa. Dra. Nazir Monteiro dos Santos

Os filmes finos de DLC (Figura 16) foram produzidos em 120 minutos, com pulsos de 500Hz de frequência com duração de 20 $\mu$ s, usando o pulsador de alta tensão RUP-6 (6,12 HV).

**Figura 16** – Amostras de Ti-6Al-4V revestidas com filmes DLC.



Fonte: Profa. Dra. Nazir Monteiro dos Santos

Os tubos/porta amostras, fixados no interior do reator, foram pulsados com alta corrente e alta tensão. Antes do processo de deposição dos filmes foi realizada uma limpeza (sputtering) na câmara de vácuo (reator) com plasma de argônio. Para a produção dos filmes finos de DLC, foi utilizado uma mistura de gases metano (precursor orgânico) e hidrogênio. Os parâmetros estabelecidos para a limpeza do sistema e a produção dos filmes finos de DLC, estão relacionados na Tabela 3.

**Tabela 3** – Parâmetros utilizados para a limpeza do sistema PIII&D e produção dos filmes finos de DLC nas amostras distribuídas ao longo dos tubos de 11mm e de 40mm.

Parâmetros do sistema PII&D	Limpeza do sistema	Deposição de DLC no Tubo de 11mm de diâmetro	Deposição de DLC no Tubo de 40mm de diâmetro
<b>Gases</b>	Ar	CH <sub>4</sub> / H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> / H <sub>2</sub>
<b>Pressão trabalho (mBar)</b>	3,4 x 10 <sup>-1</sup>	8.5 x 10 <sup>-2</sup>	2.2 x 10 <sup>-1</sup>
<b>Tensão [KV]</b>	2.5	6.12	6.12
<b>Corrente [A]</b>	12	16	16
<b>Duração dos pulsos [<math>\mu</math>s]</b>	20	20	20
<b>Frequência dos pulsos [Hz]</b>	500	500	500
<b>Tempo [min]</b>	10	120	120
<b>Temperatura (°C)</b>	300	780	457

Fonte: Profa. Dra. Nazir Monteiro dos Santos

## 4.2 CARATERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS DE DLC

As imagens das micrografias do filme de DLC foi gerada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando um microscópio Tescan-Modelo VEGA3, Figura 17(a), localizado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LABAS) do Instituto Nacional de Pesquisas espaciais (INPE). A estrutura molecular dos filmes finos de DLC depositados nas amostras foi analisada por Espectroscopia Raman, usando um Espectrômetro Raman de alta resolução LabRAM HR Evolution, Horiba, UV-VIS-NIR (220nm - 2200nm), Figura 17(b) disponível no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LABAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). O equipamento foi calibrado com uma amostra de diamante, usando o pico de comprimento de onda igual a  $1332\text{cm}^{-1}$  como referência. Para analisar a estrutura cristalina dos filmes finos de DLC foi utilizado um Difratorômetro Panalytical X'pert Powder, Figura 17(c), na configuração Bragg Brentano, com radiação  $\text{Cu } \kappa\alpha$  ( $\lambda = 1,5406\text{\AA}$ ). Os parâmetros foram ajustados para o ângulo  $2\theta$  de  $30^\circ$  a  $100^\circ$ , 10s de integração e passo de  $0,02^\circ$ . Para a identificação das fases presentes nas amostras de Ti-6Al-4V, os picos do difratograma foram comparados com fichas padrões JCPDS (*Joint Commitee on Powder Diffraction Standards*) e com dados publicados na literatura.

**Figura 17** – Equipamentos utilizados para caracterização das amostras.



**(a) Microscópio Tescan-Modelo VEGA3**



**(b) Espectrômetro Raman de alta resolução LabRAM HR Evolution, Horiba**



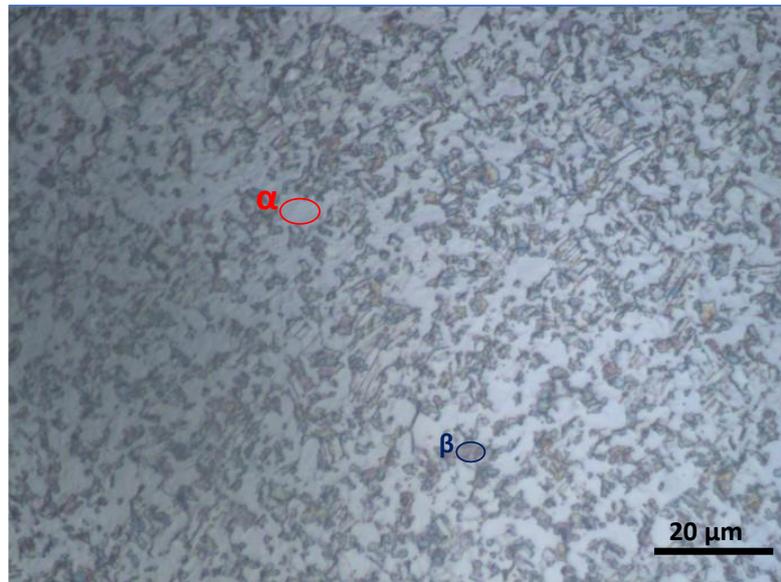
**(c) Difratorômetro Panalytical X'pert Powder**

## 5 RESULTADOS

### 5.1 MICROSCOPIA ÓPTICA DA LIGA DE TITÂNIO TI-6AL-4V

Na Figura 18, observa-se a microestrutura cristalina obtida por microscopia óptica da liga de titânio (Ti-6Al-4V), após ataque químico com ácido nítrico (nital 5%). A liga de titânio apresentou duas fases denominadas de alfa ( $\alpha$ ) e beta ( $\beta$ ). A fase  $\alpha$  apresenta estrutura hexagonal compacta (HCP) e é estável à temperatura ambiente (25°C), enquanto a fase  $\beta$  apresenta estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), distribuída homogeneamente nos contornos de grão da fase  $\alpha$ , e é estável em temperaturas superiores a 882°C.

**Figura 18** – Micrografia óptica da liga de titânio Ti-6Al-4V.



Fonte: Próprio autor

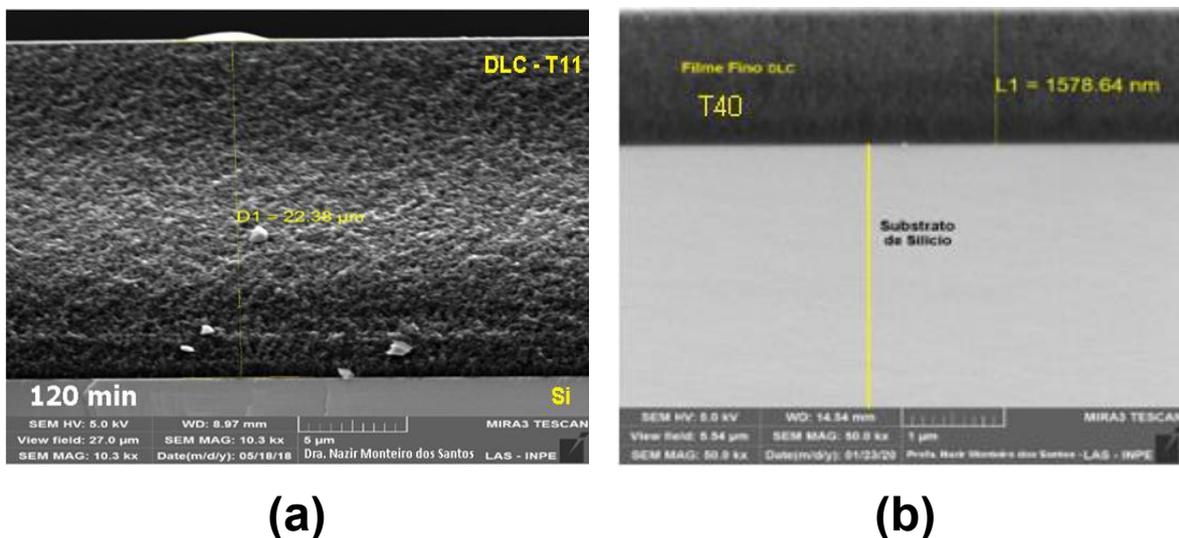
O alumínio, presente na liga de Ti-6Al-4V, diminui a densidade da liga e aumenta a resistência por solução sólida, sendo estabilizante da fase  $\alpha$ , já a presença de vanádio estabiliza a fase  $\beta$  em temperatura ambiente. Logo, a coexistência das duas fases ( $\alpha + \beta$ ) favorece o aumento da resistência mecânica no biomaterial.

### 5.2 ESPESSURA DOS FILMES FINOS DE DLC

A Figura 19 mostra a espessura do filme finos de DLC que foi monitorada

na amostra de posição #6 do tubo de 11mm (T11) e de 40mm (T40) de diâmetro. A análise da espessura foi realizada em lâmina de silício (Si) cuidadosamente clivada para evitar a delaminação do filme de DLC. A imagem da seção transversal da lâmina de Si revestida com o filme de DLC foi gerada no modo elétrons secundários, com ampliação de 50000X obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-EC) utilizando um microscópio Tescan-Modelo MIRA3.

**Figura 19** – Micrografia MEV-EC (50000X) da seção transversal da lâmina de silício para análise da espessura do filme de DLC (posição #6), (a) no tubo de 11mm (T11), e (b) no tubo 40mm de diâmetro (T40).



Fonte: Análise feita pela Prof. Nazir

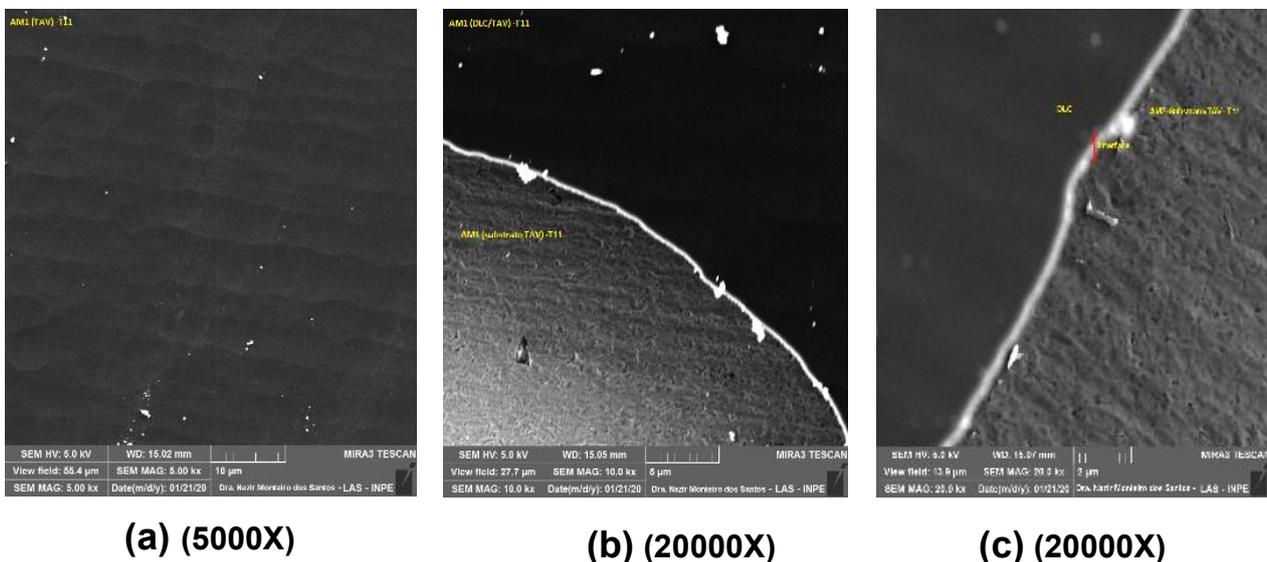
A qualidade do revestimento está associada à integridade entre a interface filme/substrato e seu desempenho está relacionado com as propriedades mecânicas do material. Portanto, o revestimento deve apresentar boa aderência e espessura adequada para recobrir qualquer irregularidade do substrato. Como pode ser observado na Figura 19(a) e 19(b), a espessura estimada por MEV-EC foi de aproximadamente 22,00µm para o tubo de 11mm (T11) e de 1,58µm para o tubo de 40mm (T40), mostrando a homogeneidade do filme de DLC ao longo da superfície do substrato, sem a presença de defeitos na estrutura. Um revestimento contínuo, homogêneo e livre de defeitos é essencial para minimizar o surgimento de corrosão. A diferença significativa nas espessuras dos filmes de DLC, pode ser justificada pelo maior confinamento do plasma dentro do tubo de menor diâmetro (T11), uma vez que a parede do tubo delimita essa região, acelerando a taxa de

deposição e aumentando a temperatura (até 780°C) durante a produção do filme de DLC. Com o tubo de maior diâmetro (T40), o confinamento do plasma é reduzido no interior do tubo, diminuindo-se a taxa de deposição e a intensidade luminosa do plasma. Isso causa uma tendência do plasma em se espalhar para fora do tubo, produzindo menor temperatura (457°C) durante a deposição.

### 5.3 MORFOLOGIA DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR MEV

A Figura 20 mostra as imagens obtidas por MEV dos filmes DLC das amostras de posições #1 e #7, no tubo de 11mm de diâmetro (T11). Na imagem da Figura 20(a), observa-se a morfologia do filme (posição #1), onde o revestimento de DLC apresenta uma aparência homogênea típica de um bom recobrimento de filme fino de DLC. As interfaces entre os filmes e o substrato de Ti-6Al-4V, podem ser vistas nas imagens 20(b) posição #1 e 20(c) posição #7, na qual os filmes aparentam possuir boa adesão sem presença de falhas, devido maior afinidade química das interfaces DLC/ Ti-6Al-4V.

**Figura 20** – MEV (a) da amostra #1 - DLC e (b) Interface DLC/Ti-6Al-4V de posição #1 e (c) Interface DLC/Ti-6Al-4V de posição #7 para o tubo de diâmetro 11mm (T11).

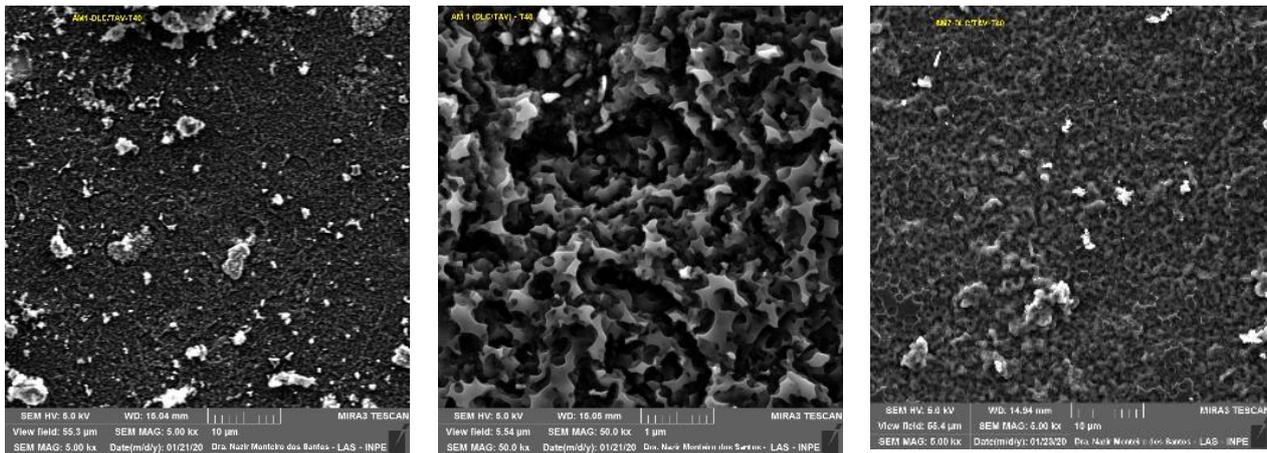


Fonte: Próprio autor

A Figura 21 mostra as imagens MEV do filme depositado nas posições #1, e #7, do tubo de 40mm de diâmetro (T40). Pode-se observar uma morfologia com descontinuidades e aglomerações, tipicamente grafitica com vestígios de estruturas

lamelares. (GUIMARÃES, 2020) (POLINI, 2006) (SANTOS, 2019) (TASCÓN, 2007) (Zhao, 2007)

**Figura 21** – MEV obtido nas amostras do tubo de diâmetro 40mm (T40), (a) posição #1 (DLC/Ti-6Al-4V) com ampliação de 5000X e (b) 50000X, (c) posição #7 com ampliação de 5000X.



**(a) (5000X)**

**(b) (50000X)**

**(c) (5000X)**

Fonte: Próprio autor

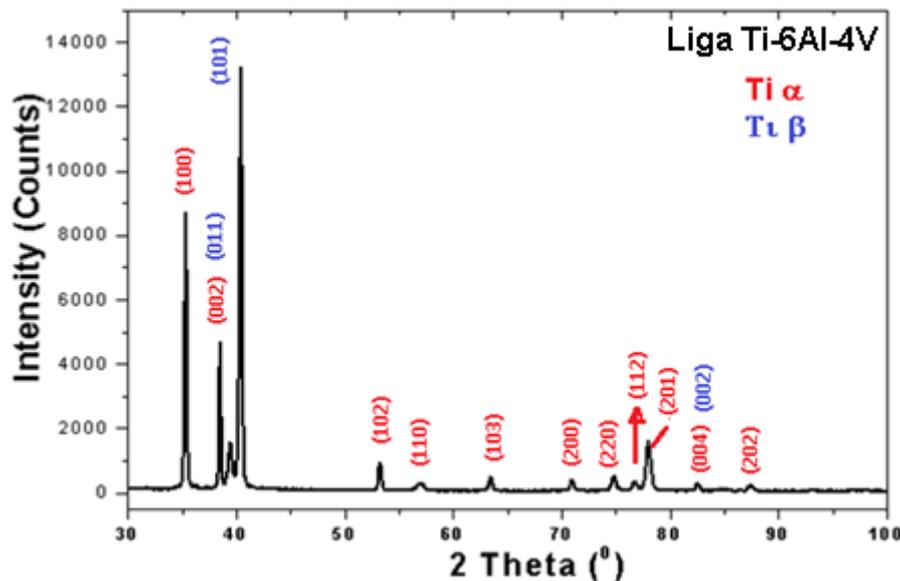
Os filmes depositados no tubo de 11mm de diâmetro apresentaram uma morfologia bastante compacta com distribuição uniforme, mostrando que a posição das amostras não interferiu na qualidade do filme. No entanto, pode-se observar que as morfologias mudaram drasticamente com o aumento do diâmetro do tubo (T40), onde foi evidenciado um filme bem mais fino com indicações de um maior desordenamento, descontinuidades e menor densidade. Os defeitos são produzidos por fatores como os esforços compressivo intrínseco, que podem provocar deformações e desprendimento do filme do substrato (delaminação). A presença de defeitos é um fenômeno conhecido que depende do substrato, da técnica de deposição e dos parâmetros utilizados no processo. (AZUMAKI; LAMBERT; ZAVAGLIA, 2005)

#### 5.4 ESTRUTURA CRISTALINA DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR DRX

A Figura 22 apresenta o difratograma de raios-X da amostra da liga de Ti-6Al-4V, onde é possível observar os picos característicos das fases alfa (Ti- $\alpha$ ) e beta (Ti- $\beta$ ). Observa-se que os picos mais intensos dos planos (1 0 1) e (0 1 1) são característicos do

Ti- $\beta$  com microestrutura cúbica de corpo centrado (CCC), e os picos (1 0 0) e (0 0 2) dos planos de Ti- $\alpha$  com microestrutura hexagonal compacta (HCP), comprovando a presença das duas fases identificada por microscopia óptica (Figura 18).

**Figura 22** – Difratograma do substrato Ti-6Al-4V.

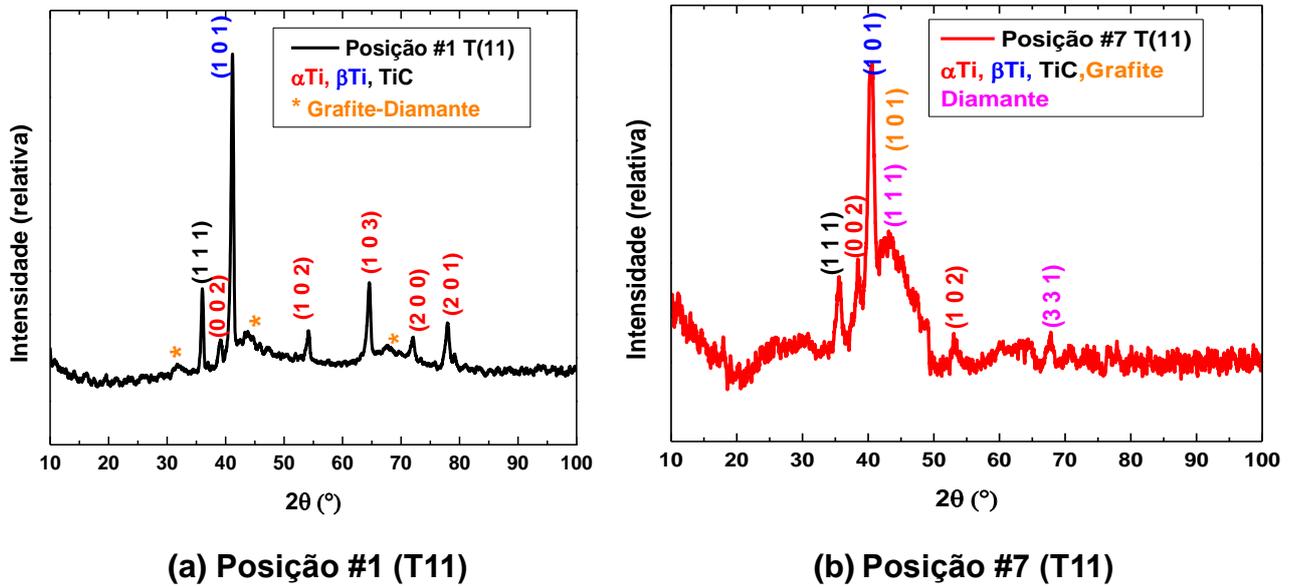


Fonte: Análise feita pela Profa. Nazir

Na Figura 23 é apresentado os difratogramas de raios-X das amostras do tubo de 11mm de diâmetro (T11) nas posições # 1 e #7, após a deposição dos filmes DLC. Pode-se observar que o plano de reflexão mais intenso continua sendo o plano característicos do Ti- $\beta$  (1 0 1). Verifica-se também, a formação das formas de reflexões (1 1 1), plano que pode ser atribuído ao carbeto de titânio (TiC) resultante da difusão do carbono na superfície da liga de Ti-6Al-4V. (FAN, 2018) (LIAO, 2022) (SHENG, 2011) (ZHAI, 2015) (ZHAO, 1999) (ZHAO, 2007)

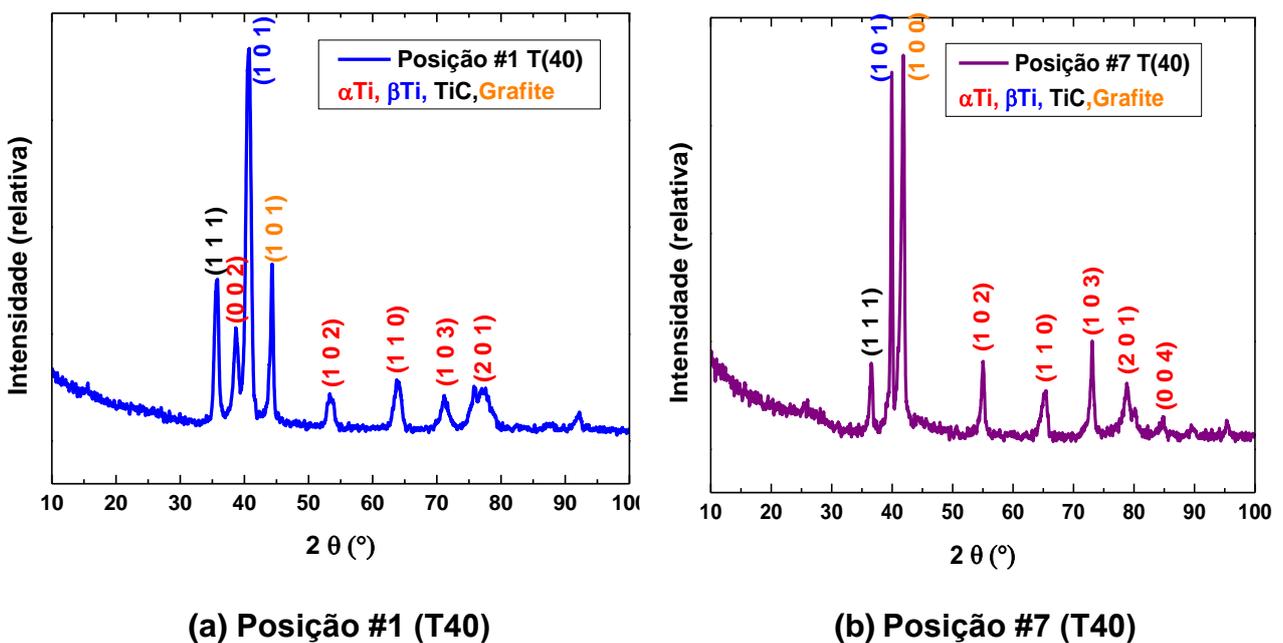
Verifica-se ainda as formas de reflexões (1 1 1) e (3 3 1) características do plano de diamante e planos (1 0 1) característico de grafite hexagonal, pico mais largo em aproximadamente 44,5° na Figura 23(b), percebe-se que esse pico não está bem definido, dando lugar a uma banda alargada causada pela perturbação das interações interplanares, originando uma estrutura mais desorganizada (amorfa), provavelmente devido a posição da amostra, como mostrada na Figura 15.

**Figura 23** – Difratoograma de raios-X das amostras do tubo de 11mm de diâmetro (T11), posições #1 e #7 (DLC/Ti-6Al-4V).



Fonte: Próprio autor

**Figura 24** – Difratoograma de raios-X das amostras do tubo de 40mm de diâmetro (T40), posições #1 e #7 (DLC/Ti-6Al-4V).



Fonte: Próprio autor

Na Figura 24 pode-se observar os difratogramas de raios-X das amostras do tubo de 40mm de diâmetro (T11) nas posições #1 e #7, após a deposição dos filmes DLC. Na Figura 24(a), pode-se observar que o espectro DRX é dominado pelo pico mais intenso que podem ser identificados com formas de reflexões (1 0 1) picos das reflexões de Ti- $\beta$ , (1 1 1) do plano de TiC, e (1 0 1) planos de grafite. Na Figura 24(b) podem ser identificadas as formas de reflexões (1 0 1) planos de titânio (Ti- $\beta$ ), e (1 0 0) plano de grafite. (FAN, 2018) (LIAO, 2022) (SHENG, 2011) (ZHAI, 2015) (ZHAO, 1999) (ZHAO, 2007)

## 5.5 ESTRUTURA MOLECULAR DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros Raman típicos dos filmes de DLC exibem DUAS BANDAS (D e G) característicos de materiais carbonosos com regiões cristalinas e amorfas. A posição da banda G (deslocamento Raman entre  $1500\text{cm}^{-1}$  e  $1600\text{cm}^{-1}$ ) fornece informações sobre o grau de grafitação do filme e sua dispersão indica o grau de desordem estrutural, portanto a banda G está relacionada a estrutura grafitica e a presença de domínios  $\text{sp}^2$ . A banda D com intensidade entre  $1200\text{cm}^{-1}$  e  $1400\text{cm}^{-1}$ , refere-se a desordem estrutural, como consequência de sua hibridização dos átomos  $\text{sp}^3$ . A relação  $I_D/I_G$  é a razão de intensidades entre as Bandas D e G, associada à razão das quantidades de ligações  $\text{sp}^2$  e  $\text{sp}^3$ , o que indica quão significativa é a sua fase amorfa. A largura a meia altura (FWHM) da banda G pode estimar a dispersão da banda G, esta dispersão está associada à desordem estrutural do carbono no filme, proveniente do ângulo entre as ligações do carbono e o comprimento de suas distorções. Logo, quanto maior a dispersão da banda G, mais desordenadas a estrutura dos filmes de DLC. (CUI, 2010) (THAPLIYAL, 2022)

Na Tabela 4 se resumem os resultados obtidos da espectroscopia Raman das amostras nas posições #1 e #7 do tubo de 11mm de diâmetro (T11), e as amostras nas posições #1 e #7 do tubo de 40mm de diâmetro (T40). Pode-se observar as posições das bandas, a largura à meia altura (FWHM) e a razão entre as intensidades das bandas D e G. De acordo com esses resultados, percebe-se que maior deslocamento da banda D na amostra da posição #7 (T11), assim como maior FWHM (D) em relação a posição #1 do mesmo tubo. Para as amostras do tubo de 40mm de diâmetro não foi possível detectar as bandas D e G, provavelmente devido a delaminação do filme de DLC.

A razão entre as intensidades das bandas ( $I_D/I_G = 1.18$ ) está relacionada

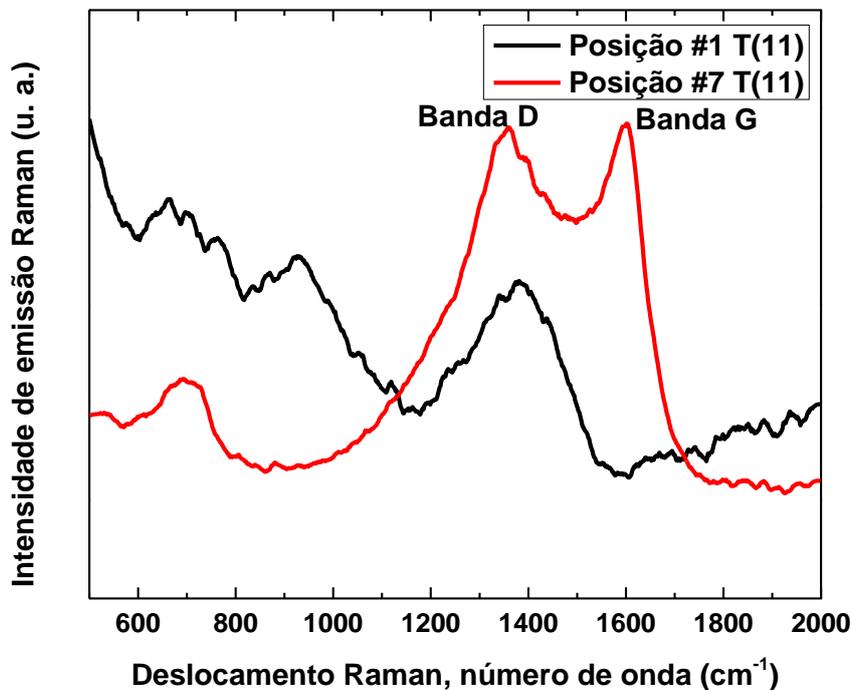
com os tamanhos dos aglomerados gráfiticos e com as propriedades mecânicas, ópticas e estruturais dos filmes DLC. Em grafite microcristalino, a razão  $I_D/I_G$  é inversamente proporcional ao tamanho do cristal, sendo que para valores  $I_D/I_G > 1$  os valores de FWHM da banda G diminuem relacionando essa região aos filmes com maior concentração de carbonos com hibridização  $sp^2$  (tipo-grafite).

**Tabela 4** – Resultados da espectroscopia Raman.

Amostra	Banda D [cm <sup>-1</sup> ]	Banda G [cm <sup>-1</sup> ]	FWHM (D) [cm <sup>-1</sup> ]	FWHM (G) [cm <sup>-1</sup> ]	$I_D/I_G$
#1 (T11)	1357.49	Ausente	226.72	Indeterminado	Indeterminado
#1 (T40)	Ausente	Ausente	Indeterminado	Indeterminado	Indeterminado
#7 (T11)	1377.15	1594.85	293.85	103.99	1.18
#7 (T40)	Ausente	Ausente	Indeterminado	Indeterminado	Indeterminado

Fonte: Próprio autor

**Figura 25** – Espectroscopia Raman das amostras do tubo de 11mm de diâmetro (T11), posições #1 e #7 (DLC/Ti-6Al-4V).



Fonte: Próprio autor

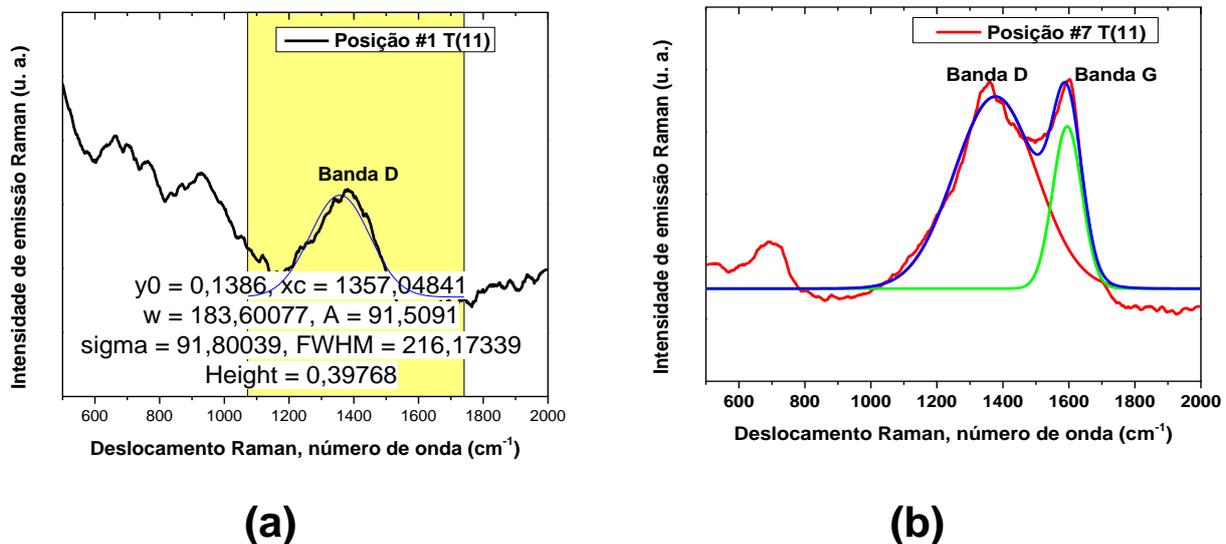
A Figura 25 mostra o espectro Raman das amostras nas posições #1 e #7 no tubo de 11 mm de diâmetro (T11). Observa-se na amostra de posição #7, uma banda em torno de  $650\text{cm}^{-1}$  atribuída ao modo vibracional do carbeto de titânio (TiC) e as bandas D em  $1377,15\text{cm}^{-1}$  e G em  $1594,85\text{cm}^{-1}$  com altas intensidades, bandas típicas de filme DLC. Na amostra de posição #1, pode-se observar duas bandas em  $650\text{cm}^{-1}$  e  $850\text{cm}^{-1}$ , características do TiC e a banda D em  $1357,49\text{cm}^{-1}$  atribuída a desordem estrutural do carbono com hibridização  $\text{sp}^3$ , corroborando com os difratogramas da Figura 23.

Na Figura 26 está apresentado a deconvolução das bandas espectrais das amostras nas posições #1 e #7 do tubo 11mm de diâmetro (T11). A deconvolução foi realizada com uma aproximação gaussiana da banda D na amostra de posição #1, Figura 26(a), e das bandas D e G da amostra de posição #7, como mostra a Figura 26 (b).

Através dos resultados obtidos, é possível dizer que a amostra de posição #7 apresentou a banda D (FWHM =  $293,85\text{cm}^{-1}$ ) mais larga que sua banda G (FWHM =  $103,99\text{cm}^{-1}$ ), expressando as diferentes formações nas ligações  $\text{sp}^2$  do carbono.

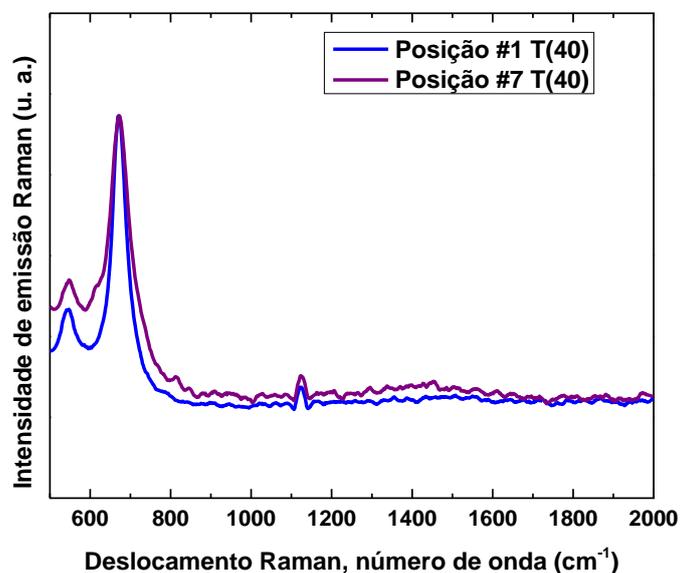
Fazendo uma comparação entre as posições #1 e #7, percebe-se que a banda D da amostra #7 (FWHM =  $293,85\text{cm}^{-1}$ ) é mais larga que a banda D da amostra #1 (FWHM =  $226,72\text{cm}^{-1}$ ), evidenciando a desordem estrutural do carbono com hibridização  $\text{sp}^3$ .

**Figura 26** – (a) Aproximação gaussiana da banda D na amostra de posição #1 e (b) deconvolução das bandas D e G da amostra de posição #7 no tubo de diâmetro 11mm.



A Figura 27 mostra o espectro Raman das amostras nas posições #1 e #7 no tubo de 40 mm de diâmetro (T40). Nessas amostras foram observadas, a presença de três regiões, duas em aproximadamente  $500\text{cm}^{-1}$  e  $750\text{cm}^{-1}$  devido ao modo vibracional do carbeto de titânio (TiC), corroborando com o difratograma obtido na Figura 24, e a terceira região em torno de  $1150\text{cm}^{-1}$  que pode ser atribuída a deformação da ligação C-H na fase de carbono amorfo.

**Figura 27** – Espectros Raman das amostras do tubo de 40mm de diâmetro (T40), posições #1 e #7 (DLC/Ti-6Al-4V).



Fonte: Próprio autor

O titânio, presente na liga Ti-6Al-4V, é um metal que possibilita a reação com elementos com menor raio atômico como o carbono e hidrogênio, formando solução sólida na qual estes elementos se alojam nos interstícios da rede cristalina. Essas ligas com as superfícies modificadas contendo TiC, são materiais biocompatíveis com propriedades excelentes para a aplicação como materiais implantáveis. Portanto, pode-se concluir que a técnica PIII&D é uma alternativa promissora para a obtenção de superfícies de alto desempenho.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As propriedades dos filmes finos de DLC sintetizados no tubo de 11mm de diâmetro foram estudadas considerando duas posições das amostras (#1 e #7). Os resultados do MEV mostraram uma boa aparência, morfologia e adesão dos filmes nas duas amostras (#1 e #7). Nos difratogramas pode-se observar que na amostra da posição #1 há uma maior contribuição de TiC no filme, o que corrobora com a espectroscopia Raman que mostra maior intensidade de TiC nos espectros e que alavanca o sinal de diamante presente na banda D (ligação com hibridização  $sp^3$ ). Nos difratogramas da amostra na posição #7, observa-se uma faixa de picos que pode incluir grafite, diamante e carbono amorfo, o que também corrobora com a espectroscopia Raman, através das bandas D e G do filme DLC. Uma das possíveis causas da diferença no grau de contribuição do TiC nos filmes entre as duas posições (#1 e #7), é a difusão do carbono na superfície da liga Ti-6Al-4V, com formação de carbeto de titânio (TiC).

A interferência do diâmetro dos tubos nos resultados das deposições é evidente, as propriedades dos filmes diferem em relação a geometria, evidenciando o efeito do confinamento do plasma dentro dos tubos com obtenção de microestruturas e espessuras específicas para cada tubo, como foi observado nos resultados de DRX e Raman.

## REFERÊNCIAS

- BENITO GÓMEZ, N. **Modificación de superficies e intercaras mediante haces de iones**. Madrid: Universidad Autonoma de Madrid, 2014.
- PRETORIUS, R. THERON, C. C. VANTOMME, A. MAYER, J. W. Compound Phase Formation in Thin Film Structures. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, Philadelphia, 24., 1., p. 1-62, 1999.
- JANARTHANAN, B. THIRUNAVUKKARASU, C, MARUTHAMUTHU, S, ASLAM MANTHRAMMEL, M. SHKIR, M. ALFAIFY, S. SELVAKUMAR, M. MINNAM REDDY, V R. PARK, C. Basic deposition methods of thin films. **Journal of Molecular Structure**, Portugal, v. 1241, n. 1, p. 1-19., 2021.
- ACHARYA, S. SUWAS, S. CHATTERJEE, K. Review of recent developments in surface nanocrystallization of metallic biomaterials. **Nanoscale**, Londres, v. 13, n. 1, p. 2286–2301, 2021.
- SOLOMONS, T W. FRYHLE, C B. SNYDER, S A. **Organic Chemistry**. Estados Unidos de America: John Wiley & Sons, Inc., 2016.
- MCKENZIE, D R. Tetrahedral bonding in amorphous carbon. **Reports on Progress in Physics**, Londres, v. 59, n. 12, p. 1611–1664, 1996.
- CALLISTER, W D. RETHWISCH, D G. **Materials Science and Engineering: An Introduction Organic Chemistry**. Estados Unidos de América: John Wiley & Sons, Inc., 2010.
- FAZIO, M A. **Optimización del proceso de crecimiento del carbono amorfo tipo diamante (a:C) empleando un arco catódico**. Buenos Aires: Universidad de Buenos Aires, 2017.
- MANI, N. RIFAI, A. HOUSHYAR, S. BOOTH M A. Fox, F. Diamond in medical devices and sensors: An overview of diamond surfaces. **Medical Devices & Sensors**, Estados Unidos de America, v. 4, n. 1, p. 1 – 13, 2021.
- TING W T, CHEN K S, WANG M J. Dense and anti-corrosion thin films prepared by plasma polymerization of hexamethyldisilazane for applications in metallic implants. **Surface & Coatings Technology**, Reino Unido, v. 410, n. 1, p. 1 – 8, 2021.
- THANIGAIVEL, S. PRIYA, A K. BALAKRISHNAN, D. DUTTA, K. RAJENDRAN, S, SOTO MOSCOSO, M. Insight on recent development in metallic biomaterials: Strategies involving synthesis, types and surface modification for advanced therapeutic and biomedical applications. **Biochemical Engineering**, Japan, v. 187, n. 1, p. 1 – 11, 2022.
- ANDERS, A. Metal plasma immersion ion implantation and deposition: a review. **Surface & Coatings Technology**, Reino Unido, v. 93, n. 1, p. 158 – 167, 1997.
- UEDA, M. OLIVEIRA, R M. ROSSI, J O. MELLO, C B. RANGEL, R C C. VIEIRA M S. Improvements of plasma immersion ion implantation (PIII) and deposition (PIII&D) processing for materials surface modification. **Surface & Coatings Technology**, Reino

Unido, v. 229, n. 1, p. 97 – 104, 2013.

SANTOS, N. M.; MARIANO, S. F. M.; UEDA, M. Carbon films deposition as protective coating of titanium alloy tube using PIII&D system. **Surface & Coatings Technology**, Reino Unido, v.375, p. 164-170, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.03.083>

MAGALHÃES S de F. UEDA M. MORAES, R. MITMA E J de D, MONTEIRO dos S, N. Magnetic-field enhanced plasma immersion ion implantation and deposition (PIII&D) of diamond-like carbon films inside tubes. **Surface & Coatings Technology**, Reino Unido, v. 312, n. 1, p. 47 – 44, 2017.

NIINOMI, M. NARUSHIMA, T. NAKAI, M. **Advances in Metallic Biomaterials: Tissues, Materials and Biological Reactions**. Londres: Springer Series in Biomaterials Science and Engineering, 2015.

RAJAN, S T. SUBRAMANIAN, B. AROCKIARAJAN, A. A comprehensive review on biocompatible thin films for biomedical. **Ceramics International**, Estados Unidos de América, v. 48, n. 1, p. 4377 – 4400, 2022.

ELIAZ, N. Corrosion of Metallic Biomaterials: A Review. **Materials**, Basileia, Suíça, v. 12, n. 3, p. 407, 2019.

REED, S. J. B. **ELECTRON MICROPROBE ANALYSIS AND SCANNING ELECTRON MICROSCOPY IN GEOLOGY**. 2ª edição. Londres: Cambridge University Press, 2005.

WASEDA, Y. MATSUBARA, E. SHINODA, K. **X-Ray Diffraction Crystallography**. 1ª edição. Berlin: Springer, 2011.

SKOOG, D A. HOLLER, F J. CROUCH, S R. **Principles of Instrumental Analysis** Seventh Edition. Estados Unidos de América: Cengage Learning, 2016.

FERRARI, A C. ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. **Phil. Trans. R. Soc. Lond. A**, Londres, v. 362, n. 1, p. 2477 – 2512, 2004.

GUIMARÃES, M C. DUTRA F, J C, RODRIGUES L, OLIVEIRA E. Chemical Surface Modification and Characterization of Carbon Nanostructures Without Shape Damage. **Materials Research**, v. 23, n. 2, p. 1 – 8, 2020.

TASCÓN, J M D. DUTRA F, J C, RODRIGUES L, OLIVEIRA E. Carbon materials: their structures and types. **ÓPTICA PURA Y APLICADA**, v. 40, n. 2, p. 149 – 159, 2007.

POLINI, R. MATTEI, G. VALLE, R. CASADEI, F. Raman spectroscopy characterization of diamond films on steel substrates with titanium carbide arc-plated interlayer. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 2, p. 1011 – 1016, 2006.

AZUMAKI, E T. LAMBERT, C S. ZAVAGLIA, A C. **MORFOLOGIA DA SUPERFÍCIE DE FILMES DE CARBONO TIPO DIAMANTE (DLC) OBTIDOS PELO PROCESSO DE IMERSÃO EM PLASMA PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**. 49º Congresso brasileiro de Cerâmica. São Pedro, SP. Junho de 2005

ZHAO, H P. HE, Y D. KONG, X H. GAO, W. Carbon nanotubes and diamond-like carbon

films produced by cathodic micro-arc discharge in aqueous solutions. **Materials Letters**, v. 61, n. 1, p. 4916 – 4919, 2007.

WEN, B. ZHAO, J J. LI, T J. Synthesis and crystal structure of n-diamond. **International Materials Reviews**, v. 52, n. 3, p. 131 – 151, 2007.

FAN, D. LU, S. GOLOV, A A. KABANOV, A A. HU, X. D-carbon: Ab initio study of a novel carbon allotrope. **The Journal of Chemical Physics**, Estados Unidos de América, v. 149, n. 114702, p. 1 – 7, 2018.

ZHAI, J. WAN, A. WU, W. A review on the structure of cold-compressed graphite phase. **Modern Physics Letters B**, Estados Unidos de América, v. 29, n. 1530011, p. 1 – 16, 2015.

SHENG, X-L. YAN, Q-B. YE, F. ZHENG, Q-R. SU, G. T-Carbon: A Novel Carbon Allotrope. **PHYSICAL REVIEW LETTERS**, Estados Unidos de América, v. 106, n. 155703, p. 1 – 4, 2011.

LIAO, M. WANG, F. ZHU, J. LAI, Z.LIU, Y. P2221-C8: A novel carbon allotrope denser than diamond. **Scripta Materialia**, Estados Unidos de América, v. 212, n. 114549, p. 1 – 5, 2022.

ZHAO, X. OHKOHCHI, M. SHIMOYAMA, H. ANDO, Y. Morphology of carbon allotropes prepared by hydrogen arc discharge. **Journal of Crystal Growth**, Estados Unidos de América, v. 198/199, p. 934–938, 1999.

CUI, W G. LAI, Q B. ZHANG, L. WANG, F M. Quantitative measurements of sp<sup>3</sup> content in DLC films with Raman spectroscopy. **Surface & Coatings Technology**, Reino Unido, v. 205, p. 1995–1999, 2010.

THAPLIYAL, V. ALABDULKARIM, M E. WHELAN, D R. MAINALI, B. MAXWELL, J L. A concise review of the Raman spectra of carbon allotropes. **Diamond & Related Materials**, Reino Unido, v. 127, 109180, 2022.