ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA TEBE DEFENDIDA FOR FERNANDO DE ALMETOA GONSALU ES EAPROVADA PELA COMISSÃO JULGADORA EM 2910212012 ENTADOR

## UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Fernando de Almeida Gonçalves

# Caracterização de Revestimento de Titânia Aplicado por Aspersão Térmica a Plasma em Liga Ti-6Al-4V para Aplicação em Implantes

Campinas, 2012

22/2012

Fernando de Almeida Gonçalves

# Caracterização de Revestimento de Titânia Aplicado por Aspersão Térmica a Plasma em Liga Ti-6Al-4V para Aplicação em Implantes

Tese apresentada ao Curso de Doutorado da Faculdade Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação.

Orientador: Profa. Dra. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia Co-orientador: Dr. Carmo Roberto Pelliciari de Lima

Campinas 2012

#### FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

G588c	Gonçalves, Fernando de Almeida Caracterização de revestimento de titânia aplicado por aspersão térmica a plasma em liga Ti-6Al-4V para aplicação em implantes / Fernando de Almeida GonçalvesCampinas, SP: [s.n.], 2012.
	Orientador: Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia e Coorientador: Carmo Roberto Pelliciari de Lima. Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.
	1. Adesão. 2. Aspersão térmica. 3. Material cerâmico. 4. Metais cerâmicos. 5. Ligas de titânio. I. Zavaglia, Cecília Amélia de Carvalho. II. Lima, Carmo Roberto Pelliciari de. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.

Título em Inglês: Characterization of titania coating by thermal plasma sprayed in Ti-6Al-4V alloy for application in implants Palavras-chave em Inglês: Adhesion, Thermal spray, Ceramic material, Metal ceramic, Titanium alloy Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica Banca examinadora: Célia Marina de Alvarenga Freire, Amauri Garcia, Sidney Nicodemos Silva, Manoel Ribeiro da Silva Data da defesa: 29-02-2012 Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

# UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

**TESE DE DOUTORADO** 

# Caracterização de Revestimento de Titânia Aplicado por Aspersão Térmica a Plasma em Liga Ti-6Al-4V para Aplicação em Implantes

Autor : Fernando de Almeida Gonçalves Orientador: Profa. Dra. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia Co-orientador: Dr. Carmo Roberto Pelliciari de Lima

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:

Prof. Dra. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia, Presidente Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

han'

Profa. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

Prof. Dr. Amauri Garcia Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

Prof. Dr. Sidney Nicodemos Silva Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. Mandel Ribeiro da Silva Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI

Campinas, 29 de fevereiro de 2012

## Dedicatória:

Dedico este trabalho a toda minha família e em especial:

- A meus pais Carmito Gonçalves (in memoriam) e Adelina Barbosa R. de Almeida.
- A minha esposa Edi Cavalcante Gonçalves e aos meus filhos Tamara Cavalcante Gonçalves, Fernando Cavalcante Gonçalves e Daniel Cavalcante Gonçalves.

#### Agradecimento

A Deus Pai pela vida e oportunidade de participação deste projeto.

A Nossa Senhora de Nazaré pela interseção constante.

Aos meus familiares, em especial a minha esposa Edi e aos meus filhos Tamara, Fernando e Daniel que sempre me apoiaram de forma incondicional durante todos os momentos, com muita compreensão, força e oração.

A minha tia Elza Almeida pelo carinho e apoio em cuidar de minha mãe durante minha ausência.

A minha orientadora Dra. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia e Co-orientador Dr. Carmo Roberto Pelliciari de Lima, pela amizade, confiança, paciência e crescimento profissional proporcionado.

Aos Drs. Sidney Nicodemos da Silva e Heleno Rocha Alves pela amizade e por viabilizarem ensaios e análises no CEFET/MG e CETEC/MG.

Aos Drs. Amauri Garcia e Otávio Lima da Rocha por idealizarem e viabilizarem o projeto DINTER (IFPA/UNICAMP).

A fundação CAPES pelo apoio financeiro que foi muito importante para a realização deste projeto.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará (IFPA) por toda colaboração para a realização deste trabalho.

Ao Físico Carlos. Salles Lambert do Instituto de Física da UNICAMP pelos tratamentos térmicos realizados.

Aos professores e alunos do projeto DINTER pelos ensinamentos, incentivo, dedicação, paciência e compreensão nos difíceis momentos que enfrentei durante essa jornada.

Aos amigos do DEMA/FEM/UNICAMP pelo esforço de trabalho em equipe e que, de alguma forma, puderam ajudar-me na conclusão deste objetivo.

Aos meus amigos da coordenação de Metalurgia e Materiais do IFPA pela colaboração e incentivo.

Por fim, a todas as pessoas que contribuíram de alguma maneira para a realização deste trabalho, meu muito obrigado.

Os projetos por nós idealizados devem ser executados, concluídos e aperfeiçoados continuamente, desde os mais simples aos mais complexos, para o nosso bem e a graça de Deus.

#### Resumo

A necessidade de melhorar as características superficiais da liga Ti-4Al-6V usada em implantes ortopédicos, levou à pesquisas no sentido de estudar a modificação da superfície dos implantes através da deposição de revestimentos cerâmicos resistentes à corrosão, ao desgaste e biocompatíveis, por vários métodos: eletroquímica, física a vapor, eletroforética, por sol-gel, biomimética e por aspersão térmica a plasma, entre outras. A aspersão térmica a plasma é o processo mais utilizado comercialmente, pois é rápido e reprodutível. As biocerâmicas mais utilizadas para revestimento, com sucesso, são as de fosfato de cálcio (hidroxiapatita-HA, betafosfato tricálcico [•-TCP] e uma mistura dessas duas fases). A adesão dessas biocerâmicas ao tecido ósseo possuí bom desempenho é bastante discutida na literatura. A comunidade médica tem algumas restrições ao uso desses implantes metálicos revestidos por cerâmicas, com relação à interface metal-cerâmica, cuja adesão é considerada baixa. Neste trabalho foi estudado a adesão metal/cerâmica em implantes revestidos por aspersão térmica à plasma (ATP) com cerâmica, mais especificamente liga de titânio (Ti-6Al-4V) revestida com titânia (TiO<sub>2</sub>) sem e com tratamento térmico a vácuo, com o intuito de verificar uma possível melhoria nessa adesão. A cerâmica utilizada neste trabalho foi a titânia, uma vez que é uma cerâmica biocompatível e osseointegrável, que é bastante utilizada para revestir implantes. Para a execução do trabalho foram confeccionados diversos corpos de prova, os quais foram revestidos por titânia por aspersão térmica à plasma, tratados termicamente e caracterizados segundo procedimentos contidos em normas e trabalhos científicos correlacionados que norteiam o assunto proposto. Foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização: análise granulométrica dos pós cerâmicos, difração de raios X, verificação da porosidade, microscopia óptica e eletrônica de varredura, verificação da rugosidade das amostras. Especial ênfase foi dada aos ensaios de adesão metal-cerâmica: ensaios de adesão por tração, flexão e riscamento. Tentou-se utilizar, sem sucesso, os ensaios de microdureza para avaliar a adesão. Como resultados, verificou-se uma boa qualidade nas amostras da liga Ti-4Al-6V revestidas por titânia por aspersão térmica a plasma. Através das três técnicas de avaliação da adesão, verificou-se uma ligeira melhoria dessas características pelo tratamento térmico a vácuo, no ensaio de riscamento a carga crítica aumentou de 53N para 62N, no ensaio de tração a tensão de fratura aumentou de 10,5MPa para 17,4MPa e no ensaio de flexão a tensão de fratura aumentou de 153,3MPa para 193,1MPa. Comparando com valores encontrados na literatura, a adesão Ti-4Al-6V/TiO<sub>2</sub> ficou superior a Ti-4Al-6V/HA nas mesmas condições de deposição.

Palavras Chave: adesão - aspersão térmica a plasma - revestimento cerâmico - liga de titânio

#### Abstract

The need to improve the surface characteristics of the alloy Ti-4Al-6V used in orthopedic implants, increase researches with the focus into the surface modification, using deposition of ceramic coatings resistant to corrosion, wear and more biocompatible by various methods: electrochemistry, physical vapor, electrophoretic, by sol-gel, biomimetics and by thermal plasma, among others. The plasma spray technique is the process more used commercially because it is fast and reproducible. The bioceramics most used for coating, are calcium phosphate (hydroxyapatite-HA, beta-tricalcium phosphate, •-TCP and a mixture of these two phases). The adhesion of these bioceramics to the bone tissue is quite discussed in literature, presenting a good performance. However, the medical community has some restrictions on the use of metal implants with ceramic coating, since the metal-ceramic interface is considered low. In this work the aim is to study the adhesion metal/ceramic-coated implants in the thermal spray plasma (ATP), using titanium alloy (Ti-6Al-4V) coated with titania (TiO2) with and without vacuum heat treatment in order to check a possible improvement this adherence. The ceramic used in this work was the titania, since it is biocompatible and bioactive, and it is quite used to coat dental implants. For the execution of the work were made several specimens, which were coated with titania by plasma thermal spray, heat treated and characterized according to procedures and standards contained in scientific papers related to guide the proposed subject. The following characterization techniques it were used: particle size analysis of ceramic powders, X-ray diffraction, analysis of the porosity, optical microscopy and scanning electron microscopy, scanning the roughness of the samples. Special emphasis was given to tests of metal-ceramic adhesion: adhesion assays for tensile, bending and scratching. Micro hardness tests carried out, however the results were not significant. The summary of this project were that this alloy present a good quality coated by titania. The methods of increase the adhesion, showed a slight improvement of these characteristics by vacuum heat treatment, the result of the scratching test showed that the critical load increase to 62N instead 53N, when analyzed the results of tensile test it also had an increase 17,4MPa instead 10,5 MPa, the bending test presented higher results

193,1MPa in contrast to 153,3MPa for the samples without treatment. Compared with values found in the literature, the adherence of Ti-4Al-6V/TiO2 was greater than Ti-4Al-6V/HA.

Key Words: adhesion, the plasma thermal spray, ceramic roof, titanium alloy.

## Lista de Ilustrações

Figura 2.1 Microestrutura da liga Ti-6Al-4V, obtida por fusão à arco [Metals Handbook, 2004]. 7
Figura 2.2 Sistema de aspersão térmica por plasma [Sulzer Metco, 2006, adaptado]14
Figura 2. 3 Esquema em corte de uma pistola para aspersão térmica a plasma spray [Sulzer
Metco, 2006, adaptado] 16
Figura 2.4 Pistola para aspersão térmica a plasma spray [Sulzer Metco, 2006, adaptado]17
Figura 2. 5 Esquema da interface metal-cerâmica e elementos do revestimento [Herman, 1988].19
Figura 2. 6 Esquema mostrando as grandezas físicas envolvidas na indentação de um filme fino
sobre um substrato [Lepiensky, 1998]
Figura 2.7 Esquema da representação dos dados de carga-deslocamento em um ensaio de
indentação [Oliver,1992]34
Figura 2.8 Esquema do Ensaio de Riscamento [ASTM C 1624 – 05]
Figura 2.9 Esquema da pista de dano (risco progressivo) no ensaio de riscamento com
carregamento progressivo [Adaptado de ASTM C 1624 – 05] 39
Figura 2.10 Esquema do equipamento de ensaio riscamento [ASTM C 1624 - 05] 40
Figura 2.11 Esquema da montagem do ensaio de tração [Alves, 2010]45
Figura 2.12 Esquema de falhas (substrato/revestimento/cola) para ensaio de tração [Alves, 2010].
Figura 2.13 Modos de falhas no revestimento no ensaio de adesão [Lima, 2001] 46
Figura 2.14 Esquema simplificado do ensaio de flexão em quatro pontos [ASTM C 1161 - 02].48
Figura 3.1 Fluxograma de procedimentos adotado neste trabalho
Figura 3.2 Pistola de aspersão térmica a plasma
Eigure 2, 2 Cornes de preve

Figura 3. 3 Corpos de prova.	55
Figura 3. 4 Sistema de tratamento térmico à vácuo	56
Figura 3. 5 Equipamento de ensaio de riscamento [Alves, 2010]	61
Figura 3. 6 Ensaio de adesão	62
Figura 3. 7 Ensaio de flexão em 4 pontos.	63

Figura 4.1 Microestrutura da liga Ti-6Al-4V (500X)
Figura 4. 2 Difratograma da liga Ti-6Al-4V
Figura 4.3 Espectro da liga por EDS
Figura 4.4 Distribuição granulométrica do pó de titânia
Figura 4.5 Microscopia do pó de titânia
Figura 4.6 Difratograma do pó de titânia
Figura 4.7 Microscopia óptica da interface TiO2/Ti-6Al-4V (200X)
Figura 4.8 Microscopia óptica da interface TiO2/Ti-6Al-4V (500X)
Figura 4. 9 Micrografia eletrônica de varredura da interface TiO2/Ti-6Al-4V (180X)72
Figura 4.10 Micrografia eletrônica de varredura da superfície do revestimento de titânia (500X).
Figura 4.11 Micrografia eletrônica de varredura do revestimento de titânia identificando os
pontos de análise EDS: a) sem tratamento térmico e b) com tratamento térmico75
Figura 4.12 Difratograma do revestimento sem tratamento térmico
Figura 4.13 Difratograma do revestimento com tratamento térmico
Figura 4.14 Amostra revestida com titânia sem tratamento térmico posterior: (a) Início do
riscamento; (b) parte intermediário do riscamento; (c) final do riscamento79
Figura 4. 15 Ilustração gráfica do ensaio de riscamento em amostra revestida com titânia sem
tratamento térmico posterior
Figura 4.16 Amostra revestida com titânia com tratamento térmico posterior: (d) Início do
riscamento; (e) parte intermediário do riscamento; (f) final do riscamento
Figura 4. 17 Ilustração gráfica do ensaio de riscamento em amostra revestida com titânia com
tratamento térmico posterior
Figura 4. 18 Resultados do ensaio de adesão
Figura 4.19 Falha mista no ensaio de adesão, (a) sem tratamento térmico e (b) tratada
termicamente
Figura 4.20 Resultados do ensaio de flexão em 4 pontos
Figura 4.21 Ensaio de flexão, corpos ensaiados: (a) sem tratamento térmico e (b) tratados
termicamente

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1 Propriedades físicas do elemento titânio [ASM Handbook, 1982]	6
Tabela 2.2 Composição química da liga Ti-6Al-4V [ASTM F136, 2008]	
Tabela 2.3 Comparação entre os diversos materiais metálicos normalmente utilizados em p	próteses
ortopédicas [Adaptado de Zavaglia, 1993]	8
Tabela 2.4 Ligas de titânio desenvolvidas para aplicação biomédica [Niinomi, 1998]	10
Tabela 2. 5 Divisão dos processos de aspersão térmica [Lima, 2001]	13
Tabela 2.6 Parâmetros de riscamento [Alves, 2010].	44
Tabela 2. 7 Dimensões do corpo de prova em mm [ASTM C 1161 – 02]	49
Tabela 2.8 Velocidade de carregamento [ASTM C 1161 – 02]	49
Tabela 3.1 Parâmetros de deposição de titânia em liga Ti-6Al-4V	55
Tabela 3.2 Parâmetros do ensaio de riscamento.	61
Tabela 4. 1 Composição química da liga por EDS, percentual em massa	66
Tabela 4.2 Composição química por fluorescência de raios X, percentual em massa	66
Tabela 4.3 Composição química do pó de titânia, percentual em massa	69
Tabela 4.4 Resultados da análise da porosidade (%)	74
Tabela 4.5 Composição química dos revestimentos, % em massa (análise por EDS)	75
Tabela 4. 6 Parâmetro de rugosidade superficial	78
Tabela 4.7 Comparação de resultados do ensaio de riscamento	82
Tabela 4 8 Resultados do ensaio de adesão	83
Tabela 4.9 Resultados do ensaio de flexão	85

## Lista de Abreviaturas e Siglas

### Letras Latinas

P Carregamento

### Letras Gregas

α	Alfa
β	Beta

### Superescritos

F	Força
S	Área

#### Subscritos

n	Normal
r	raio
t	Tangencial

### Abreviações

ACP	Amorphous Calcium Phosphate (Fosfato de Cálcio Amorfo)
ATP	Aspersão Térmica a Plasma
СР	Comercialmente puro ou corpo de prova
β-ΤСΡ	Beta fosfato tricálcico
BCP	Biphasic
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy (Espectroscopia de Energia Dispersiva)
ELI	Extra Low Intersticial
FRX	Fluorescência de Raios-X
HVOF	High Velocity Oxy-fuel (Aspersão por Chama de Alta Velocidade)
kN	Kilo Newton

LLS	Laser Light Scattering (espalhamento de luz laser)
Max.	Máximo
MEV	Microscopia Eletronica de Varredura ou Microscópio eletrônico de varredura
Min.	Mínimo
MO	Microscopia óptica ou Microscópio Ótico
MPa	Mega Pascal
PTA	Plasma Transferred Arc (Plasma de Arco Transferido)
PVD	Physical Vapour Deposition (Deposição Física de Vapor)
WDS	<i>Wavelength Dispersive Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Comprimento de Onda Dispersiva)

## Siglas

APS	Atmospheric Plasma Spray
ASM	American Society for Metals
ASTM	American Society for Testing and Materials
AWS	American Welding Society
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CEFET/MG	Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais
CETEC	Centro Tecnológico de Minas Gerais
DEMA	Departamento de Engenharia de Materiais
FEM	Faculdade de Engenharia Mecânica
FEQ	Faculdade de Engenharia Química
IFGW	Instituto de Física "Gleb Wataghin"
IFPA	Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará
LABIOMEC	Laboratório de Biomateriais e Biomecânica
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas

## SUMÁRIO

1	NTRODUÇÃO	.1
1.1	Considerações gerais	1
1.2	Objetivos	3
2 F	REVISÃO DA LITERATURA	.5
2.1	Titânio e ligas de titânio	5
2.1.1	Aplicações em biomateriais	9
2.2	Revestimentos em implantes	11
2.3	Aspersão térmica a plasma	14
2.4	Materiais utilizados em aspersão térmica a plasma	20
2.5	Caracterização das matérias primas e revestimentos	21
2.5.1	Matéria-prima em forma de pó	21
2.5.2	2 Caracterização do revestimento	22
2.5.3	3 Morfologia da revestimento e espessura das camadas	24
2.5.4	Porosidade da revestimento	24
2.5.5	5 Partículas de pó não fundidas	25
2.5.6	5 Trincas	26
2.5.1		27
2.5.8	3 Composição química	27
2.3.5	<ul> <li>Internace revestimento /substrato</li> <li>Madidas da duraza am asparsão tármica</li> </ul>	28
2.5.1	11 Difração de raios-X	30
2.6	Ensaio de adesão metal-cerâmico	31
2.6.1	Ensaio de indentação	31
2.6.2	2 Ensaio de riscamento	34
2.6.3	3 Ensaio de tração	44
2.6.4	Ensaio de flexão	46
3 N	ATERIAIS E MÉTODOS	50
3.1	Materiais utilizados	50

3.1.1 3.1.2	Substrato metálico Pó utilizado nos revestimentos	. 50 . 53
3.2 D	eposição dos revestimentos por aspersão térmica a plasma	. 53
3.3 T	ratamento térmico	. 56
3.4 C	aracterização microestrutural da liga, do pó e do revestimento	. 57
3.4.1	Analise metalográfica	. 57
3.4.2	Analise microestrutural	. 57
3.4.3	Analise de porosidade	. 58
3.4.4	Analise por difração de raios X	. 58
3.4.5 3.4.6	Analise da granulometria do nó	. 39 59
25.0		
3.5 C	aracterização mecanica	. 60
3.5.1	Ensaio de indentação	. 60
3.5.2	Ensaio de riscamento	. 60
5.5.5 2.5 A	Ensaio de adesao	. 01 62
355	Medida de rugosidade	. 02 63
4 RE	ESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1 C	aracterização microestrutural da liga	. 64
4.1.1	Micrografia	. 64
4.1.2	Difração de raios X	. 65
4.1.3	Composição química e espectro por EDS	. 65
4.1.4	Composição química por fluorescência de raios X	. 66
420		
<b>T.</b> 2 C	aracterização do pó de titânia	. 67
<b>4</b> .2.1	<b>aracterização do pó de titânia</b> Granulometria	<b>. 67</b> . 67
4.2.1 4.2.2	aracterização do pó de titânia Granulometria Difração de raios X	<b>. 67</b> . 67 . 68
4.2.1 4.2.2 4.2.3	aracterização do pó de titânia Granulometria Difração de raios X Composição química por fluorescência de raios X	<b>. 67</b> . 67 . 68 . 69
4.2.1 4.2.2 4.2.3 4.3 C	aracterização do pó de titânia Granulometria Difração de raios X Composição química por fluorescência de raios X aracterização microestrutural do revestimento	. 67 . 67 . 68 . 69 . 70
4.2.1 4.2.2 4.2.3 4.3 C 4.3.1	aracterização do pó de titânia Granulometria Difração de raios X Composição química por fluorescência de raios X aracterização microestrutural do revestimento Microscopia da interface liga-revestimento	. 67 . 67 . 68 . 69 . 70 . 70
<ul> <li>4.2.1</li> <li>4.2.2</li> <li>4.2.3</li> <li>4.3 C</li> <li>4.3.1</li> <li>4.3.2</li> </ul>	aracterização do pó de titânia         Granulometria         Difração de raios X         Composição química por fluorescência de raios X         aracterização microestrutural do revestimento         Microscopia da interface liga-revestimento         Porosidade das revestimento s	. 67 . 67 . 68 . 69 . 70 . 70 . 73
4.2.1 4.2.2 4.2.3 4.3 C 4.3.1 4.3.2 4.3.3	aracterização do pó de titânia         Granulometria         Difração de raios X         Composição química por fluorescência de raios X         aracterização microestrutural do revestimento         Microscopia da interface liga-revestimento         Porosidade das revestimento s         Micro análise por EDS	. 67 . 68 . 69 . 70 . 70 . 73 . 74
4.2.1 4.2.2 4.2.3 4.3 C 4.3.1 4.3.2 4.3.3 4.3.4	aracterização do pó de titânia         Granulometria         Difração de raios X         Composição química por fluorescência de raios X         aracterização microestrutural do revestimento         Microscopia da interface liga-revestimento         Porosidade das revestimento s         Micro análise por EDS         Difração de raios X	. 67 . 68 . 69 . 70 . 70 . 73 . 74 . 75
<ul> <li>4.2.1</li> <li>4.2.2</li> <li>4.2.3</li> <li>4.3 C</li> <li>4.3.1</li> <li>4.3.2</li> <li>4.3.3</li> <li>4.3.4</li> <li>4.4 C</li> </ul>	aracterização do pó de titânia         Granulometria         Difração de raios X         Composição química por fluorescência de raios X         aracterização microestrutural do revestimento         Microscopia da interface liga-revestimento         Porosidade das revestimento s         Micro análise por EDS         Difração de raios X	. 67 . 67 . 68 . 69 . 70 . 70 . 73 . 74 . 75
<ul> <li>4.2.1</li> <li>4.2.2</li> <li>4.2.3</li> <li>4.3 C</li> <li>4.3.1</li> <li>4.3.2</li> <li>4.3.3</li> <li>4.3.4</li> <li>4.4 C</li> <li>4.4.1</li> </ul>	aracterização do pó de titânia         Granulometria         Difração de raios X         Composição química por fluorescência de raios X         aracterização microestrutural do revestimento         Microscopia da interface liga-revestimento         Porosidade das revestimento s         Micro análise por EDS.         Difração de raios X	. 67 . 67 . 68 . 69 . 70 . 73 . 74 . 75 . 77
<ul> <li>4.2.1</li> <li>4.2.2</li> <li>4.2.3</li> <li>4.3 C</li> <li>4.3.1</li> <li>4.3.2</li> <li>4.3.3</li> <li>4.3.4</li> <li>4.4 C</li> <li>4.4.1</li> <li>4.4.2</li> </ul>	aracterização do pó de titânia         Granulometria         Difração de raios X         Composição química por fluorescência de raios X         aracterização microestrutural do revestimento         Microscopia da interface liga-revestimento         Porosidade das revestimento s         Micro análise por EDS         Difração de raios X         diracterização mecânica e física do revestimento         Microdureza Vickers         Rugosidade superficial	. 67 . 67 . 68 . 69 . 70 . 73 . 74 . 75 . 77 . 77 . 77

4.4.3	Ensaio de riscamento	78
4.4.4	Ensaio de adesão por tração	83
4.4.5	Ensaio de flexão	85
5 C	ONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	87
5.1 C	Conclusões	87
5.2 S	ugestões para trabalhos futuros	88
5.3 T	rabalhos Apresentados Relacionados com o Tema da Pesquisa	88
REF	ERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90

## 1 INTRODUÇÃO

#### 1.1 Considerações gerais

Uma das áreas da Ciência e Engenharia de Materiais que tem crescido muito nos últimos tempos e despertado atenção por parte dos profissionais do ramo é a da Engenharia de Superfícies. Este crescimento e interesse se devem principalmente a dois fatores. O primeiro tem sido o desenvolvimento de novas técnicas de revestimento ou mesmo a melhoria de técnicas antigas as quais propiciam características aos revestimentos que não eram conseguidas anteriormente, em relação a, morfologia, composição, estrutura, adesão, propriedades químicas, ópticas e eletrônicas. A segunda razão para o crescimento desta área é o reconhecimento por parte dos engenheiros e cientistas de materiais que a superfície é a parte importante de vários componentes de engenharia e que na superfície ocorre falhas seja por desgaste, fadiga ou corrosão.

Revestimentos podem ser preparados por vários métodos físicos ou químicos, dentre estes métodos a aspersão térmica a plasma atmosférico é uma técnica de recobrimento a seco bem sucedida e versátil devido à gama de materiais que permitem serem depositados, como metais, cerâmicos e polímeros. O processo de aspersão térmica é amplamente empregado na aplicação de revestimento por óxidos. Uma vez que este processo acontece em altas temperaturas, onde partículas fundidas ou semi-fundidas aderem ao substrato pode ocorrer fusão localizada. Ela é reconhecida também pelo seu baixo impacto ambiental se comparada aos processos por via úmida.

A caracterização adequada de revestimentos por aspersão térmica é de grande importância para sua escolha e desenvolvimento. Esta caracterização pode ser realizada por diversos ensaios que procurem determinar a aderência da camada depositada ao substrato, sua resistência ao desgaste, sua capacidade de propagar ou reter trincas, sua microestrutura, sua dureza entre outras.

Um melhor conhecimento das coberturas passa necessariamente pela sua correta caracterização. Dentre as formas de análise se destacam a micrografia, ensaios de dureza e ensaio de adesão, todos eles relativamente comuns em trabalhos científicos de aspersão térmica.

A aspersão térmica a plasma é o processo mais utilizado comercialmente, pois é rápido e reprodutível. As biocerâmicas mais utilizadas para revestimento, com sucesso, são as de fosfato de cálcio (Hidroxiapatita - HA, beta- fosfato tricálcico [•-TCP] e uma mistura dessas duas fases - BFC) [Dorozhkin, 2010; Carrado *et al.*,2010; Best *et al*, 2008]. A adesão dessas biocerâmicas ao tecido ósseo é bastante discutida na literatura [Narayanan, *et al*, 2008; Dudek, A., 2011 ; Puleo and Nanci, A., 1999; Quaranta *et al.*, 2010] tendo um bom desempenho. Já a comunidade médica tem algumas restrições ao uso desses implantes metálicos revestidos por cerâmicas, com relação à interface metal-cerâmica, cuja adesão é considerada baixa.

Neste trabalho foi estudado a adesão metal/cerâmica em implantes revestidos por aspersão térmica à plasma (ATP) com cerâmica, mais especificamente liga de titânio (Ti-6Al-4V) revestida com titânia (TiO<sub>2</sub>) sem e com tratamento térmico a vácuo, com o intuito de verificar uma possível melhoria nessa adesão. A cerâmica utilizada neste trabalho foi a titânia, uma vez que é uma cerâmica biocompatível e osseointegrável e bastante utilizada para revestir implantes. Para a execução do trabalho foram confeccionados diversos corpos de prova, os quais foram revestidos por titânia por aspersão térmica à plasma, tratados termicamente e caracterizados segundo procedimentos contidos em normas e trabalhos científicos correlacionados que norteiam o assunto proposto.

A liga Ti6Al4V, desenvolvida para uso espacial, tem sido usada com sucesso como biomaterial com aplicação nos campos da odontologia e ortopedia. As característica da liga Ti-6Al-4V que a tornaram um material interessante são sua boa resistência à corrosão em meio biológico, combinado com um excelente grau de biocompatibilidade. Os efeitos biológicos a longo prazo dos ions metálicos resultantes de lixiviação dos implantes de titânico não estão completamente entendidos. É conhecido que os íons de titânio são considerados agentes químicos cancerígenos, os íons alumínio causam desordem neurológicas e os íons vanádio estão associados com distúrbios enzimáticos, entre outros problemas [Okazaki *et al.*, 1998; Geetha *et al.*, 2001; Zaffe et al., 2004].

Algumas ligas consideradas ligas biomédicas tem sido desenvolvidas com o intuito de obter melhor desempenho biológico, utilizando outros elementos de liga, como Ta, Nb e Zr, considerados inertes [Niinomi, 1998; Schneider, 2001].

O revestimento das ligas de titânio por óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) pode atuar como uma barreira química para os íons lixiviados da superfície metálica da liga, além de ser um bom osseocondutor.

Espera-se com isto, contribuir para a aquisição de "know how" do processo de aspersão térmica a plasma para o desenvolvimento de revestimentos de titânia para aumentar a bioatividade, cujo objetivo é acelerar o processo de osseointegração e facilitar a adesão revestimento/substrato. A viabilidade para se produzir biomateriais para implantes de excelente qualidade e com características equivalentes aos que hoje são importados devem ser ainda a nossa meta.

#### **1.2 Objetivos**

Este trabalho tem como principal objeto melhorar a adesão metal/cerâmica em implantes revestidos com cerâmica, mais especificamente liga de titânio (Ti-6Al-4V) comercial [ASTM F136, 2008] com titânia (TiO<sub>2</sub>) por aspersão térmica a plasma de arco não transferido.

Verificar através de métodos de caracterização o desempenho do revestimento quanto a sua adesão e resistência mecânica, com vistas ao desenvolvimento de uma tecnologia voltada para a melhoria da qualidade de implantes.

Para atingir o presente objetivo os seguintes procedimentos experimentais serão realizados:

1. Caracterização da liga e do pó de titânia.

2. Revestimentos da liga com titânia por aspersão térmica a plasma de arco não transferido.

3. Tratamento térmico da liga revestida à vácuo com a finalidade de melhorar as características do revestimento.

4. Realização de ensaios de adesão com e sem tratamento térmico.

5. Caracterização dos revestimentos depositados sobre substrato com e sem tratamento térmico, por vários métodos.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

#### 2.1 Titânio e ligas de titânio

O titânio foi reconhecido como elemento há 200 anos, porém somente ganhou importância estratégica nos últimos 50 anos. Neste período, por exemplo, a produção comercial nos Estados Unidos saltou de zero para milhares de toneladas por ano [Bauer, 2002].

Este crescimento deve-se a descoberta de uma maneira relativamente segura e econômica de produzir o metal titânio no final de 1930 por Wilhem J. Kroll. O metal titânio é obtido do mineral Rutilo, que consiste em aproximadamente 97 a 98 % de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) na forma alotrópica do rutilo. O óxido de titânio é primeiro convertido quimicamente em tetracloreto de titânio puro (TiCl<sub>4</sub>). O processo envolve a redução de tetracloreto de titânio (TiCl<sub>4</sub>), primeiro com sódio e cálcio, e finalmente com magnésio, sob uma atmosfera de gás inerte [Jachinoski, 2005].

O titânio apresenta razoável propriedades mecânicas e alta resistência à corrosão, tem densidade 4,51 g/cm<sup>3</sup> o que corresponde aproximadamente a 55% da densidade do aço. A resistência à corrosão é baseada na formação de um óxido estável que funciona como camada protetora. Este comportamento faz com que o metal possua ampla gama de usos em equipamentos de processamento químico, implantes cirúrgicos e aparelhos protéticos [Jachinoski, 2005]. A Tabela 2.1 apresenta algumas propriedades físicas do titânio.

As propriedades físicas do titânio comercialmente puro (CP) podem variar de acordo com o teor de impurezas presentes, tais como: oxigênio, ferro, nitrogênio, carbono e hidrogênio sendo classificado em quatro diferentes tipos, de acordo com os traços dos elementos considerados como impurezas [Da Silva, 2006]. Com adição de elementos endurecedores de liga, eleva-se substancialmente a sua resistência mecânica [Liu, 2004].

Propriedade	Valor
Numero atômico	22
Massa atômica	47,9g/mol
Densidade	$4,51g/cm^{3}$
Ponto de fusão	1.688°C
Calor específico	522J/kg.K (a 25°C)
Calor latente de fusão	440kJ/kg
Condutividade térmica	11,4W/m.K (a -240°C)
Resistividade elétrica	420 $n^{\bullet}$ .m (a 20°C)
Módulo de Elasticidade	110.000N/mm <sup>2</sup>

Tabela 2.1 Propriedades físicas do elemento titânio [ASM Handbook, 1982]

As ligas de titânio, dependendo da microestrutura a temperatura ambiente, podem ser classificadas em ligas •, ligas (• + $\beta$ ), metaestável  $\beta$  e estável  $\beta$  [Liu, 2004]. A manipulação destas variações metalográficas durante a adição de outros metais para a formação de ligas e do processamento termomecânico é a base para o desenvolvimento de uma grande série de propriedades.

Dentre as ligas citadas as mais importantes e amplamente utilizadas são as ligas (• + $\beta$ ), e dentre elas ocupando 60% do mercado está a Ti-6Al-4V. Essa classe de ligas de titânio contém um ou mais elementos  $\beta$  estabilizantes em quantidade suficiente para permitir a retenção de porções consideráveis de fase  $\beta$  em temperatura ambiente, resultando em uma estrutura (• + $\beta$ ). Ela pode ser soldada, forjada e usinada, e é disponível em uma ampla variedade de produtos fabricados. A presença de duas fases (+ $\beta$ ) provoca um aumento considerável do limite de

ruptura (693MPa) desta liga, que se apresenta duplicado em relação ao titânio puro (240MPa) [Jachinoski, 2005]. A microestrutura típica da liga Ti-6Al-4V recozida por 8 horas a 730 ° C (1350 ° F) é mostrada na Figura 2.1, a qual apresenta estrutura constituída de grãos ligeiramente alongados de • (claro) e • intergranular (cinza) [Metals Handbook, 2004]. A norma ASTM F136 estabelece a faixa de concentração do Al, V, Fe e outros elementos para a liga Ti-6Al-4V como apresentado na Tabela 2.2.



Figura 2.1 Microestrutura da liga Ti-6Al-4V, obtida por fusão à arco [Metals Handbook, 2004].

O aumento do uso do titânio e suas ligas como biomateriais deve-se ao seu baixo módulo de elasticidade o que reduz a concentração de tensões, alta biocompatibilidade e boa resistência à corrosão quando comparado ao aço inoxidável e ligas a base de cobalto que também possuem aplicações médicas, cirúrgicas e odontológicas [Liu, 2004]. A Tabela 2.3 apresenta a comparação entre os diversos materiais metálicos normalmente utilizados em próteses ortopédicas.

Elementos	Composição máxima (%) p/p
Nitrogênio	0,05
Hidrogênio	0,01
Oxigênio	0,13
Carbono	0,08
Ferro	0,25
Alumínio	6,75
Vanádio	4,50
Titânio	Balanço

Tabela 2.2 Composição química da liga Ti-6Al-4V [ASTM F136, 2008].

Tabela 2.3 Comparação entre os diversos materiais metálicos normalmente utilizados em próteses ortopédicas [Adaptado de Zavaglia, 1993].

Materiais	Limite de escoamen to (MPa)	Limite de resistência à tração (MPa)	Alonga -mento (%)	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência à fadiga (MPa)	Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )
Inox F138 (recozido)	190	490	40	200	250-320	8,0
Inox F138 (encruado)	690	860	12	200	350-415	8,0
Co-Cr (fundido)	450	655	08	248	500-860	8,3
Co-Cr (forjado)	379	896	15	242	500-800	9,1
Ti (grau 4)	485	550	15	100	300-480	4,5
Ti-6Al-4V	830	895	10	124	500-660	4,4

#### 2.1.1 Aplicações em biomateriais

Biomaterial é definido como: "Qualquer substância ou combinação que não sejam drogas ou fármacos, de origem natural ou sintética, que podem ser usadas por qualquer que seja o período de tempo, como parte ou como o todo de sistemas que tratam, aumentam ou substituem quaisquer tecidos, órgãos ou funções do corpo humano" [ASM Handbook, 1992].

Os biomateriais vêm proporcionando a melhoria na qualidade de vida de muitas pessoas que necessitam reparar ou substituir órgãos ou tecidos. Um biomaterial deve ser biocompatível e biofuncional. A viabilidade de implantação de um determinado material é avaliada através das propriedades mecânicas, resistência à fadiga, corrosão e desgaste, além de estudos in vitro e in vivo.

As aplicações das ligas metálicas como biomateriais podem ser agrupadas em dois segmentos:

- Implantes ortopédicos temporários para fixação de fraturas em ossos do esqueleto humano, tais como: placas e parafusos; fixador externo para tíbia; haste intramedular com parafusos para tíbia e placa-tubo para cabeça de fêmur.
- Implantes ortopédicos permanentes para substituição de articulações no corpo humano, como por exemplo: prótese total de quadril- haste e acetábulo; próteses modulares de quadril; próteses de joelho; próteses de ombro, ombro-rádio-cotovelo e cotovelo; implantes dentários.

As ligas de titânio, embora mais caras se comparado com as ligas citadas anteriormente na Tabela 2.3, apresentam vantagens como baixa densidade, propriedades mecânicas mais próximas do osso e melhores resistência à corrosão. As principais características das ligas de titânio são biocompatibilidade e resistência à corrosão, que favorecem a utilização em diversas áreas, como em odontologia para o processo de reabilitação oral [Schneider, 2001].

A liga Ti-6Al-4V foi concebida para ser aplicada na indústria aeronáutica; exibe ótima trabalhabilidade a quente, ótimas propriedades mecânicas em baixa temperatura e grande disponibilidade, por isso é largamente utilizada na confecção de próteses ortopédicas. Entretanto dispositivos para implantes confeccionados com essa liga formam em suas superfícies óxido de vanádio, como este óxido é termodinamicamente instável, há discussões sobre sua toxicidade quando presente no organismo, que pode, segundo algumas pesquisas, irritar o sistema respiratório e até mesmo, comprometer o funcionamento dos pulmões [Niinomi, 1998].

O alumínio, presente na liga, também é citado por provocar mal de Alzheimer e perturbações neurológicas, além de causar inflamações locais. Na Tabela 2.4 estão representadas as ligas de titânio utilizadas para a aplicação como material de implante cirúrgico e suas propriedades mecânicas [Niinomi, 1998].

		Limite de	Limite de	Alongamento	Módulo de
Denominação	Tipo	Resistência	Escoamento	(%)	Elasticidade
		(MPa)	(MPa)		(GPa)
Tipo puro grau 1	•	240	170	24	102,7
Tipo puro grau 2	•	345	275	20	102,7
Tipo puro grau 3	•	450	380	18	103,4
Tipo puro grau 4	•	550	485	15	104,1
Ti-6Al-4V ELI	• + •	860-965	795-875	15	101-110
Ti-6Al-4V	• + •	895-930	825-869	6	110-114
Ti-6Al-7Nb	• + •	900-1050	880-950	8,1-15	114
Ti-5Al-3Mo-4Zr	• + •	925-1080	820-930	15-17	110
Ti-29Nb-4,6Zr	•	911	864	13,2	80

Tabela 2.4 Ligas de titânio desenvolvidas para aplicação biomédica [Niinomi, 1998].

#### 2.2 Revestimentos em implantes

Próteses metálicos podem ser recobertos por materiais biocompatíveis, com objetivo principal de melhorar a adesão ao osso. A idéia básica é ter uma prótese com alta resistência mecânica, recoberta por uma superfície porosa biocompativel que conduza o crescimento ósseo, aumentando a adesão entre o osso e a prótese. Alguns dos materiais usados para esse fim são: titânio, oxido de titânio, zircônia, hidroxiapatita e vidros [Cheang, 1996].

Nas ultimas décadas tem-se observado um grande avanço em novas técnicas para revestimentos de superfícies em biomateriais. Essas técnicas fazem uso de fontes de energia como plasma, laser, feixes de íons e feixe de elétrons para alteração estrutural e/ou composição da superfície e para deposição de filmes.

Biomateriais convencionais podem ter suas superfícies modificadas, visando aplicações clínicas, através de técnicas tais como: nitretação por plasma, aspersão térmica a plasma, deposição física de vapor, deposição química de vapor, tratamento termoquímico, eletrodeposição, anodização, revestimento biomimético, fusão a laser, feixe de elétrons, etc [Rigo, 2001]. No campo biomédico, estes revestimentos vêm sendo usados para modificar a superfície dos implantes (odontológicos, ortopédicos, etc.), criando assim uma nova superfície que imprimirá propriedades de um implante, que o diferencia do material não revestido [Chu et aI., 2002]. Nesta tese será investigado o revestimento da liga de titânio por aspersão térmica a plasma.

Aspersão térmica e um termo geral que engloba diversos processos de revestimento de superfícies. Tais processos apresentam grande versatilidade, permitindo a deposição de uma ampla gama de materiais sobre um número também grande de substratos. Assim, pode-se depositar sobre metais ferrosos e não ferrosos, materiais como: carbonetos, óxidos, plásticos e diversos outros materiais compósitos. Os substratos em sua maioria são metálicos, mas e possível

fazer deposições sobre cerâmicos, madeira, plásticos e até mesmo sobre papel [Lima, 2001]. Nesses revestimentos é imprescindível, para aumentar a resistência mecânica de um filme depositado por aspersão térmica, a formação de uma ligação entre o depósito (filme) e o substrato (adesão) e a ligação interpartículas (coesão). Essa adesão química ou ancoragem mecânica do revestimento ao substrato é complexa e está relacionada as ligações superficiais das partículas ao longo do filme e a superfície do substrato.

Nas técnicas por aspersão térmica o calor necessário para a operação é gerado na tocha de aspersão e pode vir da queima de um gás combustível ou da geração de um arco elétrico. As partículas semi-fundidas ou fundidas são aceleradas por um fluxo de gás aquecido, confinadas num feixe, e dirigidas contra ao substrato. Ao se chocarem, as partículas fundidas se achatam e formam finas lentes (conhecidas como lamelas), que se conformam e aderem às irregularidades superficiais do substrato e também entre si. Com a continuidade do processo, as partículas se resfriam, formando um revestimento com estrutura lamelar. Os processos de aspersão térmica são especializados e tem larga utilização tanto na fabricação quanto na manutenção, envolvendo um grande número de variáveis, cada variável deve ser bem solucionada, para permitir uma operação adequada, em cada processo particular.

Os materiais para revestimento podem ser fornecidos na forma de vareta, arame, cordão (tubo de plástico contínuo) e pó. Metais, óxidos, compostos intermetálicos, cermets, plásticos orgânicos e alguns vidros podem ser depositados por uma ou mais variações de processos. Basicamente, o processo de aspersão térmica pode ser classificado pelo tipo segundo a fonte de calor utilizada na pistola de aspersão, podendo a fonte de calor ser gerada através de energia elétrica, ou através da combustão. Nos processos de aspersão a energia necessária pode ser gerada através de plasma, arco elétrico, combustão por chama ou por chama de alta velocidade. Os processos e os equipamentos usados comercialmente podem ser classificados em função da forma de geração de energia, ou seja: energia elétrica ou combustão, conforme apresentado na Tabela 2. 5.

Combustão	Eletricidade
Powder flame spray (aspersão de pó por	Wire arc spray (aspersão por arco de arame)
chama)	
Detonation gun (pistola de detonação)	Plasma spray (aspersão a plasma)
LVOF - Wire flame spray (aspersao de	PTA - Plasma transfered arc (plasma de arco
arame por chama)	transferido)
HVOF - high velocity oxy-fuel (aspersão	
por chama de alta velocidade)	

Tabela 2. 5 Divisão dos processos de aspersão térmica [Lima, 2001].

A adesão entre o revestimento de biocerâmicas (HA;  $TiO_2$ ) e o osso é considerada muito boa, através de trabalhos encontrados na literatura, porém a adesão entre o substrato metálico e o revestimento não é relativamente muito boa por se tratar de uma interface entre dois materiais diferentes, ou seja, um metal e uma cerâmica [Kurzweg *et al.*, 1998; Rodrigues *et al.*, 2011].

O sucesso no uso de revestimentos aspergidos termicamente depende basicamente de sua aplicação cuidadosa, segundo procedimentos bem estabelecidos. Qualquer desvio destes procedimentos leva, em geral, a resultados não confiáveis. Os revestimentos termicamente aspergidos apresentam três aspectos básicos: o substrato, a adesão do revestimento e a estrutura deste, entretanto, a ligação ou adesão entre revestimento e substrato pode ser mecânica, química e/ou metalúrgica e é influenciada por diversos fatores, tais como: material do revestimento, condição do substrato, rugosidade, limpeza e temperatura da superfície a ser revestida, antes e durante o processo e velocidade de impacto das partículas [Popescu, *et al.*, 2011]

#### 2.3 Aspersão térmica a plasma

O desenvolvimento da indústria aeroespacial abriu um campo significativo para a utilização dos revestimentos aplicados pelos processos de aspersão térmica, de forma especial do processo *Plasma Spray* [PS]. A grande maioria dos materiais utilizados nos processos de *Plasma Spray* são os óxidos e carbonetos que exigem temperaturas para sua fusão e aquecimento muito acima daquelas obtidas nos processos a chama ou arco elétrico. Por isto desenvolveu-se o plasma que veio atender estas novas exigências. Ao mesmo tempo surgiram novos de materiais e técnicas de deposição para uma ampla gama de aplicações industriais. Neste processo, em geral se utilizam materiais de peposição, exclusivamente sob a forma de pó. Na Figura 2.2 observa-se o esquema do sistema *Plasma Spray*.



Figura 2.2 Sistema de aspersão térmica por plasma [Sulzer Metco, 2006, adaptado].

Plasma é o nome dado aos gases elevados a um nível energético superior ao estado gasoso normal. Gases comuns consistem de moléculas que, quando aquecidas, seguem as leis da termodinâmica clássica (teoria cinética dos gases), enquanto o plasma se comporta de acordo com leis próprias, o que lhe valeu o título de quarto estado da matéria.

A elevação do nível energético de gases di-atômicos ou multi-atômicos para plasma, processa-se em dois estágios. Com alimentação de energia, tem-se inicialmente a dissociação da molécula para átomos independentes. Continuando a alimentação de energia, temos uma elevação do nível energético proporcional ao aumento da temperatura até chegarmos ao nível onde a energia alimentada causa a ionização do átomo. Isto significa que um ou mais elétrons são separados do átomo, passando, conseqüentemente, o gás a ser condutor de eletricidade, tendo o elétron carga negativa e o resto do átomo, carga positiva. Submetendo-se um gás nobre ou mono atômico ao mesmo processo, a seqüência é idêntica, com exceção da dissociação da molécula. A energia necessária para a dissociação e ionização do gás é liberada novamente quando ele se esfria e esta energia é utilizada para o aquecimento e fusão dos materiais a serem depositados.

Comercialmente emprega-se o nitrogênio (N<sub>2</sub>) ou argônio (Ar) como gás primário para formação do plasma. Um gás secundário, que costuma ser hidrogênio (H<sub>2</sub>) ou hélio (He), é adicionado para aumentar o nível energético e a velocidade do plasma. Em um equipamento para aspersão térmica a plasma spray ocorre o seguinte (vide Figura 2. 3): faz-se passar uma corrente de gás ou mistura de gases através de um arco elétrico anular que se forma entre um eletrodo central de tungstênio (cátodo) e o orifício de um bico de cobre (ânodo).



Figura 2. 3 Esquema em corte de uma pistola para aspersão térmica a plasma spray [Sulzer Metco, 2006, adaptado].

O gás é aquecido nesse arco elétrico, até temperaturas muito altas, bem acima do que se conseguiria na combustão. A ionização se processa com este superaquecimento, dando origem ao plasma. Na saída do bico da pistola, átomos das moléculas dos gases diatômicos que foram dissociadas na passagem pelo arco elétrico, reúnem-se novamente para formar a molécula de gás, que é sua estrutura natural. Durante a recombinação dos átomos, é liberada a energia tomada anteriormente no arco elétrico para a dissociação, criando-se uma zona de altíssima temperatura, onde injeta-se o pó que é fundido, superaquecido e acelerado com altas velocidades ao encontro do substrato. O conteúdo de energia, temperatura e velocidade do jato de plasma é controlado pelo tipo de bico empregado, pela corrente elétrica, pelo balanceamento da mistura de gases e pelo fluxo destes gases.

A corrente elétrica que alimenta o arco é fornecida por um retificador de corrente contínua e sua operação é controlada por um painel central que controla os fluxos de gases do plasma e da água de refrigeração, bem como a seqüência desses elementos para possibilitar a condução do processo de forma confiável e precisa.



Figura 2.4 Pistola para aspersão térmica a plasma spray [Sulzer Metco, 2006, adaptado].

A velocidade de saída das partículas pode atingir até 760 m/s, mais que o dobro da velocidade do som no ar, as temperaturas atingidas pelas pistolas podem chegar a 20.000° C e a corrente é de aproximadamente 500 A. As espessuras de camadas possíveis de se depositar situam-se entre 0,05 e 0,5 mm [American Welding Handbook, 1991].

A altíssima velocidade imprimida às partículas produz elevada energia cinética que se libera no instante do choque com o substrato, resultando em excelente grau de adesão da camada ao material base. A resistência mecânica de um revestimento efetuado por ATP depende da aderência entre a camada e o substrato, bem como da coesão entre as partículas depositadas. Trata-se de um requisito essencial para o bom desempenho do revestimento, pois de nada adianta ter uma camada com espessura ideal se a mesma não tem aderência suficiente [Vaz, 2007].

Para garantir uma aderência adequada dos revestimentos ao substrato, permitir que as partículas projetadas no momento do impacto fiquem totalmente aderidas e livre de impurezas residuais deve-se preparar a superfície através de uma limpeza superficial. A limpeza da superfície do metal é de fundamental importância para melhorar a adesão entre o metal e o revestimento. Um procedimento usado com freqüência é a limpeza mecânica por jateamento abrasivo, que tem como objetivo remover as impurezas oriundas do processo de usinagem e a camada heterogênea de óxido. Além disso, este tratamento aumenta a área de contato entre o implante e o osso através do aumento da rugosidade e/ou porosidade, favorecendo a retenção óssea.
Para a aspersão térmica os mecanismos de aderência requerem o substrato, limpo e isento de qualquer contaminante. Os padrões de limpeza na ATP são alcançados através dos processos de jateamento abrasivos, utilizando-se partículas de materiais abrasivos em um equipamento de ar comprimido que as projetam até a superfície. Estes materiais podem ser, por exemplo, granalha de aço, de ferro ou óxido de alumínio [Vaz, 2007].

A seleção do abrasivo também é um fator importante, principalmente quando se está trabalhando com metais mais moles, tais como alumínio, ligas de magnésio ou zinco entre outros. Dependendo do tamanho da peça e do material, o jateamento abrasivo pode provocar distorções ou mudanças dimensionais, para evitar este tipo de problemas e possíveis contaminações, os abrasivos devem ser selecionados de acordo com o tipo, o tamanho e o material do substrato [Lima, 2002].

As superfícies precisam sofrer um processo de texturização superficial antes da aplicação do revestimento, em geral, esta texturização já é conseguida durante o processo de limpeza com jateamento abrasivo. Esta etapa de texturização é de extrema importância, pois ela é um dos principais requisitos para uma boa aderência do revestimento [Lima, 2001].

O processo plasma spray permite projetar materiais, a altas temperaturas e velocidades, sobre superfícies de substratos onde eles se solidificam para formar uma camada ou depósito. O material a ser depositado é levado, sob a forma de pó, até uma tocha que disponibiliza entalpia para fundi- lo. A transferência de calor do revestimento para o substrato ocorre a taxas da ordem de 106 K/s [Vaz, 2007]. Durante a interação partícula-substrato resfriamento, solidificação e escoamento de líquido sobre o substrato ocorrem simultaneamente. As altas temperaturas das tochas de plasma spray e as altas taxas de resfriamento durante o processo de revestimento podem promover a formação de fases amorfas.

Características dos revestimentos, como porosidade, estrutura cristalina, rugosidade, coesão e aderência estão relacionadas fundamentalmente ao efeito da interação do pó com a tocha, o que definirá a estrutura do revestimento. A estrutura do revestimento por plasma spray apresenta unidades de construção do depósito chamadas de lamelas [Vaz, 2007]. Vários tipos de lamelas podem ser formados, dependendo da velocidade e superaquecimento das partículas líquidas que lhes deram origem [Herman & Wang 1988]. Normalmente existe a presença de óxidos, poros e partículas não fundidas, entre outros componentes nesta estrutura. A Figura 2. 5 ilustra o aspecto de uma revestimento.



Figura 2. 5 Esquema da interface metal-cerâmica e elementos do revestimento [Herman, 1988].

Os parâmetros do processo plasma spray influenciam na cristalinidade do revestimento na medida em que determinadas condições de operação (corrente, tensão, vazão dos gases, etc.) alteram a entalpia da tocha, produzindo substancial grau de fusão das partículas do pó. Eles podem também causar modificações nas condições de solidificação e resfriamento do revestimento, que também afetam a sua cristalinidade [Herman & Wang 1988].

Essas são as principais características que justificam a utilização do processo plasma spray para depositar óxido de titânio, sendo que é limitado o número de publicações que tratam do efeito dos parâmetros do spray a plasma sobre características estruturais de revestimentos de titânio. As características de deposição do processo plasma spray permitem que os revestimentos das ligas de titânio formem um filme de óxido de titânio na superfície do revestimento do tipo TiO<sub>2</sub>, que atua como uma barreira química para os íons lixiviados da superfície metálica da liga, além deste óxido ser um bom osseoindutor [Herman & Wang 1988].

# 2.4 Materiais utilizados em aspersão térmica a plasma

Os usos da aspersão térmica podem ser divididos em categorias, e as principais são:

- recuperação de peças;
- barreiras térmicas;
- proteção contra desgaste;
- aplicações eletro-eletrônicas ;
- proteção contra corrosão;
- aplicações em biomateriais.

Aplicações em biomateriais, que é objeto deste trabalho, compreendem as próteses e implantes metálicos que podem ser recobertos por materiais biocompatíveis, procurando-se melhorar a adesão ao osso. A idéia básica é ter uma prótese com alta resistência mecânica e a fratura, recoberta por uma superfície porosa biocompativel que induza e/ou conduza o crescimento ósseo, aumentando a adesão entre o osso e a prótese [Cheang, 1996]. Alguns dos materiais usados para esse fim são: titânio, óxido de titânio, zircônia, hidroxiapatita e vidros bioativos. Nas referencias bibliográficas deste trabalho recomenda-se a consulta a [Lima, 2001] que contempla uma vasta pesquisa sobre o assunto.

# 2.5 Caracterização das matérias primas e revestimentos

Qualquer tipo de revestimento, seja ela depositada através de aspersão térmica ou obtida de outra forma, requer cuidados especiais na determinação de suas características; dependendo do material e da aplicação se determinam as análises a serem feitas [Lima, 2001].

Através da seleção das técnicas apropriadas de caracterização se consegue avaliar satisfatoriamente um revestimento e a interface revestimento/substrato, que devem ser analisados em termos de composição, fases, microestrutura e defeitos, obtendo-se dados para corrigir possíveis defeitos de deposição ou para aprimorar seu desempenho.

2.5.1 Matéria-prima em forma de pó

As partículas para aspersão térmica devem ter composição química homogênea, apresentar distribuição granulométrica estreita e ser esféricas. Na pratica muitas vezes não se consegue essas características, mas os modernos processos de produção permitem a obtenção de materiais cada vez mais próximos do ideal. A maioria dos pós utilizados em aspersão térmica apresenta tamanho de 5 a 150 µm, com alguns poucos materiais acima dessa faixa.

A composição química deve estar dentro das especificações, para que o material tenha o desempenho esperado. Uma distribuição granulométrica larga e partículas de formato angular e/ou alongado tendem a prejudicar o fluxo de alimentação de material, podendo causar descontinuidade no fornecimento ou mesmo interrupção. Alem disso, distribuição estreita e partículas esféricas permitem aquecimento mais uniforme e melhor aproveitamento do material [Lima, 2001].

O ensaio mais utilizado para avaliar a morfologia das partículas e da textura de sua superfície é a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O microscópio eletrônico e um equipamento caro e de operação complexa, mas algumas de suas características o tornam insubstituível na avaliação de certos aspectos dos revestimentos, sua alta resolução e elevada profundidade de campo, a possibilidade de se realizar análise química com alta resolução espacial e a formação de imagens influenciadas pela composição química, entre outros, fazem do MEV uma ferramenta muito útil para a engenharia e a ciência de materiais [Goldstein, 1992]. Sua elevada profundidade de campo permite uma boa observação de toda a partícula, algo praticamente impossível ao Microscópio Ótico (MO).

Através de MEV pode-se facilmente ver se um pó apresenta partículas esféricas, alongadas, lisas, porosas, etc. Além disso, há a possibilidade de se realizar microanálise através das técnicas de EDS ou WDS, determinando-se assim a composição química das partículas. Outras técnicas de analise química podem ser utilizadas, tais como fluorescência de raios-x ou métodos de via úmida, mas nesses casos e necessária a utilização de uma quantidade relativamente grande de material, enquanto o MEV permite a análise em partículas isoladas [Lima, 2001].

A granulometria do pó e um fator fundamental para um bom desempenho de qualquer processo de aspersão térmica. Embora o tamanho do pó tenha essa importância, ao que tudo indica a avaliação da granulometria é feita pelos métodos de analise por peneiramento (*sieve analyisis*) e espalhamento de luz laser (*laser light scattering* - LLS). Os certificados que acompanham os pós normalmente contem dados de granulometria obtidos através da técnica de LLS. Embora essa técnica seja bastante precisa e os equipamentos que a utilizam apresentem operação relativamente simples, esses equipamentos possuem aplicação especifica e, portanto normalmente são encontrados apenas em alguns laboratórios que trabalham com materiais particulados (em forma de pó, grânulos e coloides).

2.5.2 Caracterização do revestimento

A análise da microestrutura de um revestimento por aspersão térmica à plasma traz importantes informações relacionadas à sua qualidade. Serão apresentadas aqui as principais características observadas por MO e MEV. O Capitulo 3 descreve a preparação de amostras, com especial atenção a alguns cuidados que devem ser tornados devido a características peculiares dos revestimentos.

MO e MEV são ferramentas utilizadas na avaliação de diversas características. O microscópio ótico é um equipamento relativamente barato e de fácil operação, a operação correta e com amostras de boa qualidade, pode fornecer informações valiosas. O MEV é um equipamento mais caro e complexo, mas suas características permitem análises impossíveis de serem realizadas em MO. As principais características microestruturais observáveis através de microscopia são:

- Morfologia do revestimento e espessura das camadas;
- Porosidade
- Partículas não fundidas;
- Trincas;
- Interface revestimento /substrato;
- Óxidos;
- Composição química (específica ao MEV).

2.5.3 Morfologia do revestimento e espessura das camadas

A análise por MO ou MEV pode revelar se a estrutura e formada por uma camada ou múltiplas camadas de materiais distintos. A microscopia permite também que se avalie a espessura dos revestimentos, desde que se use microescalas graduadas ou programas de analise de imagens. O MEV pode ser muito útil quando não há contraste nítido por MO entre as camadas, pois possui modos de trabalho onde diferenças de contraste e brilho se dão pela composição química - Elétrons Retroespalhados e Raios-X.

#### 2.5.4 Porosidade do revestimento

A porosidade é um dos fatores que mais afetam as propriedades mecânicas dos revestimentos. Quanto menor a porosidade maior a dureza, a resistência ao desgaste, a adesão e a coesão, entre outros. Em alguns casos, no entanto uma certa porosidade pode ser desejável, pois pode favorecer a adesão de uma prótese ao osso, ou proporcionar maior auto-lubrificação [Lima, 2001].

Segundo alguns autores, a distribuição do tamanho das porosidades é representada por uma curva bimodal, que dá origem à duas escolas de porosidade: microporosidade e macroporosidade [Callus, 1999; Suryanarayanan, 1993].

A macroporosidade aparece devido à elevada viscosidade de algumas partículas, quando a energia cinética não é suficiente para provocar o espalhamento e preencher as irregularidades; outro fator que também provoca macroporosidades é o aprisionamento de partículas não fundidas. O seu pico na distribuição bimodal das porosidades varia segundo diferentes autores, sendo indicada as faixas de 1-10 µm e 10-30 µm [Callus, 1999]. Embora essa variação possa se dever a

varias diferenças, tais como material do revestimento, técnica de deposição, técnica de analise, entre outros. A macroporosidade e visível ao microscópio ótico, podendo ser quantificada através de analisadores de imagens. A maior parte da porosidade de um revestimento e representada pela macroporosidade.

A microporosidade surge quando a partícula que atinge o revestimento não molha completamente as partículas que já estão no revestimento, causando porosidade entre as superfícies. Seu tamanho é submicrométrico, com um pico fino de distribuição por volta de 0,1  $\mu$ m, abaixo portanto da resolução do microscópio ótico, que e de 0,25  $\mu$ m. É facilmente resolvida através de MEV [Lima, 2001].

Como se trata de um fator fundamental para um revestimento de boa qualidade, a porosidade é uma característica usada para se avaliar materiais, equipamento, operadores e parâmetros de trabalho.

2.5.5 Partículas de pó não fundidas

A presença de partículas não fundidas no revestimento pode se dar por dois motivos:

- Não houve fusão durante o aquecimento;
- Houve fusão, mas a partícula se solidificou antes de atingir o substrato.

Essas partículas não se espalham e, portanto não preenchem as irregularidades, causando porosidade e prejudicando as propriedades mecânicas e a integridade da camada. A maioria dos processos de aspersão térmica produz revestimentos com a ocorrência de partículas não fundidas, mas isso só é aceito até certo limite. O excesso desse tipo de estrutura normalmente esta relacionado ao uso de parâmetros incorretos de deposição, passagem do pó por urna região menos quente da chama, pó acima do tamanho ideal ou alguma inadequação entre a matéria-

prima utilizada e o equipamento (utilização de pós refratários em equipamentos de baixa temperatura de chama, por exemplo) [Lima, 2001].

#### 2.5.6 Trincas

Há basicamente três tipos de trincas num revestimento [Callus, 1999]:

- Trincas internas às partículas;
- Trincas através do revestimento, perpendiculares ao substrato;
- Trincas através do revestimento, paralelas ao substrato.

*Trincas internas as partículas* - Essa é uma ocorrência normalmente encontrada em revestimentos cerâmicos. Após a partícula ser aquecida e atingir o substrato, ela se espalha esfriando e ao mesmo tempo sofre uma contração, provocando tensões internas e levando ao aparecimento de trincas, normalmente perpendiculares ao substrato. Essas tensões internas estão presentes na maioria dos processos de aspersão térmica, mas quando atingem valores elevados podem levar ao aparecimento de trincas que se propagam através do revestimento.

*Trincas através do revestimento, perpendiculares ao substrato* - Se a contração do revestimento for maior que a do substrato e as tensões internas excederem a resistência do material ocorre a falha, normalmente há o aparecimento de trincas ao longo do revestimento e perpendiculares ao substrato. Embora essas trincas sejam normalmente prejudiciais ao desempenho dos revestimentos, não são uma ocorrência tão grave quantos as trincas paralelas ao substrato.

*Trincas através do revestimento, paralelas ao substrato* - Esse é o pior defeito em revestimentos de aspersão térmica, podendo levar à delaminação. Pode haver diminuição excessiva da espessura do revestimento e exposição de uma grande área do substrato. Além disso, se o revestimento for

duro as partículas liberadas podem provocar desgaste abrasivo em excesso, dependendo da aplicação em que o revestimento estiver sendo utilizado. Essas trincas tem origem nas tensões de entre as partículas.

# 2.5.7 Óxidos

As partículas metálicas presentes como impurezas, durante a aspersão podem reagir com o oxigênio atmosférico em seu caminho até o substrato, levando a formação de óxidos. Esses óxidos diminuem a adesão, pois prejudicam o contato entre as partículas. As propriedades mecânicas também ficam prejudicadas, pois os óxidos na maioria das vezes são excessivamente duros e frágeis. Através de MO se pode fazer análises qualitativas e quantitativas da presença de óxidos, mas muitas vezes é difícil definir quais as regiões que estãopresentes [Fowler, 1990].

#### 2.5.8 Composição química

Através de MEV pode-se fazer a microanálise química dos revestimentos, usando-se as técnicas de EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) ou WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy), sendo a primeira bem mais comum devido ao custo menor do equipamento e a maior facilidade de operação. A microanálise pode indicar os elementos presentes – análise qualitativa; e a proporção entre esses elementos - analise quantitativa. Deve-se sempre levar em conta as limitações das técnicas e dos equipamentos, que muitas vezes exigem cuidados nos trabalhos com elementos importantes em aspersão térmica, tais como carbono, oxigênio e boro. Esses elementos possuem numero atômico baixo, portanto apresentam baixa energia de transição atômica, o que dificulta sua detecção e principalmente sua quantificação [Lima, 2001].

O MEV apresenta a possibilidade de se fazer microanálise com alta resolução espacial, ou seja, pode-se analisar pequenas áreas ou pontos específicos dentro de uma estrutura. Deve-se, no entanto levar em conta que embora o feixe de elétrons que atinge a amostra tenha um diâmetro da ordem de 1 nm a 1  $\mu$ m, seu volume de interação dentro da amostra é bem maior, da ordem de 3-5  $\mu$ m [Goldstein, 1992], isso faz com que o sinal analisado venha de uma região maior do que a atingida pelo feixe e normalmente se analisam partículas maiores que 3 ou 4  $\mu$ m.

Há outros métodos de analise química baseados em outros princípios, como os métodos de via úmida e os de fluorescência, porém esses métodos são menos comuns em trabalhos de aspersão térmica e, portanto não serão tratados aqui.

#### 2.5.9 Interface revestimento/substrato

Um bom contato entre o revestimento e o substrato é um fator fundamental para a boa adesão, integridade e bom desempenho dos revestimentos. A interface revestimento/substrato deve ser homogênea, como o máximo possível de preenchimento das irregularidades. Poros, partículas estranhas (sujeira) e óxidos são prejudiciais à adesão e devem ocorrer o mínimo possível. Através de MO e MEV pode-se estudar de forma detalhada a interface, desde que a amostra tenha sido preparada cuidadosamente para que não se provoque o aparecimento de artefatos (estruturas que aparecem devido a incorreções na preparação da amostra, que podem ser interpretadas como estruturas reais; exemplos: riscos, sujeira, etc.).

Em alguns revestimentos há difusão de material na interface. A avaliação da camada de difusão é normalmente feita pelo MEV, no caso da utilização de MO, devem-se usar aumentos da ordem de 1.000 vezes para se procurar alterações na microestrutura que possam revelar a difusão.

2.5.10 Medidas de dureza em aspersão térmica

A dureza de um material pode simplificadamente ser definida como sua resistência a deformação. É um conceito que não pode ser rigorosamente definido nem medido de forma absoluta, mas os ensaios de dureza são largamente utilizados devido ao seu baixo custo e a utilidade das informações obtidas. Embora os ensaios de dureza não permitam uma relação direta com as condições de serviço, os dados de dureza fornecem informações importantes sobre a qualidade do material, o que é de muito valor no controle de qualidade, projeto, desenvolvimento de ligas e seleção de materiais. Há uma grande variedade de ensaios de dureza, porém os mais comuns em aspersão térmica são:

- macrodureza: Vickers, Rockwell e Brinell
- microdureza: Vickers e Knoop

A estrutura dos revestimentos de aspersão térmica na maioria dos casos não é homogênea, sendo constituída de partículas individuais do material depositado, óxidos e poros. O resultado dessa heterogeneidade e que os valores de dureza são normalmente menores que para o mesmo material em forma de *bulk* [AWS, 1985]. Nas medidas de macrodureza a impressão abrange varias partículas, normalmente atingindo também óxidos e poros.

A dureza de um revestimento é um dos indicativos de que se está trabalhando de forma correta com um determinado material; valores de dureza muito diferentes dos especificados podem ocorrer devido principalmente a parâmetros incorretos, problemas com equipamento, problemas com a matéria-prima, etc.[Lima, 2001].

O ensaio de microdureza é mais comum que os de macrodureza em trabalhos sobre aspersão térmica. O ensaio é realizado em cortes transversais da amostra, normalmente aproveitando-se de amostras metalográficas preparadas para observação microscópica. A microdureza Knoop e muito utilizada quando se quer determinar a dureza de partículas individuais; usam-se então cargas pequenas, de 50 ou 100g. A microdureza Vickers e usada normalmente com a carga de 300g.

Factor, em um trabalho experimental sobre microdureza em revestimentos WC-12Co, faz diversas considerações importantes sobre esse ensaio [Factor, 2000]. O ensaio de microdureza é sem duvida alguma um dos mais utilizados em aspersão térmica. E usado para muitos fins, entre eles: otimização dos parâmetros de deposição; controle de qualidade e comparação entre deposições por diferentes métodos. Muitas vezes, esse e o único ensaio quantitativo realizado [Lima, 2001].

Ainda segundo Factor, a prática mais comum e a utilização de 10 impressões no cálculo da microdureza média. Alguns procedimentos relatados podem alterar os resultados; normalmente, descartam-se algumas das medidas maiores e algumas das menores, o que pode alterar a media e certamente diminui o desvio padrão do conjunto de medidas.

#### 2.5.11 Difração de raios-X

O material depositado passa por aquecimento e resfriamento rápidos, ocorrendo na maioria das vezes transformações de fase. Em alguns casos a presença de fases diferentes das originais é considerada um fator que influência de forma secundária o desempenho dos revestimentos [Callus, 1999], no entanto, o que se observa é que as transformações de fase podem alterar completamente as propriedades dos revestimentos, inviabilizando o seu uso. Uma caracterização científica das matérias-primas e dos revestimentos de aspersão térmica muitas vezes envolve o estudo das fases presentes, tal estudo e realizado através da difração de raios-x, comparando-se os difratogramas do pó e do revestimento e avaliando-se as transformações ocorridas.

#### 2.6 Ensaio de adesão metal-cerâmico

Segundo Ferreira adesão é: "Atração entre dois corpos sólidos ou plásticos, com superfície de contato comuns, e produzidas pela existência de forças atrativas inter-moleculares de ação a curta distância" [Ferreira, 2004].

A boa adesão é uma das características mais desejáveis em um revestimento de aspersão térmica, sendo um dos principais fatores que determinam sua qualidade e possibilidade de aplicação. Os valores de adesão obtidos nos ensaios são utilizados, por exemplo, na avaliação e comparação de diferentes equipamentos, matéria primas e parâmetros de deposição.

Adesão, em termos práticos, é a medida da força requerida para separar dois materiais unidos; é comumente chamada de resistência de adesão (*adhesion strength*). A adesão normalmente é medida em força por unidade de área requerida para causar ruptura na interface entre os dois materiais. Vários métodos foram desenvolvidos para medir a adesão e em laboratórios de pesquisa os ensaios mais utilizados são os que envolvem indentação, risco, tração e flexão [Lima, 2001].

A resistência mecânica de um revestimento efetuado por aspersão térmica compreende a aderência entre este e o substrato (adesão), bem como a coesão entre as partículas depositadas [Lima e Trevisan, 1999].

#### 2.6.1 Ensaio de indentação

Quando se deseja medir as propriedades mecânicas de filmes, revestimentos e de materiais submetidos a tratamentos superficiais, muitas vezes os ensaios convencionais não podem ser aplicados, pois as cargas a serem utilizadas devem ser tão pequenas, que as dimensões das deformações não podem ser determinadas por meios óticos [Lepiensky, 1998].

O estudo das propriedades mecânicas destes materiais apresentou um grande salto no inicio da década de 90, com o advento dos ensaios de penetração com sensores de profundidade, obtidos em equipamentos do tipo Nanoindenter II [Fernandes, 1999].

Para medidas de nanoindentação, um indentador de diamante Berkovich (piramidal de base triangular) e aplicado em uma profundidade muito pequena e com carga controlada. A força aplicada durante a inserção e extração é registrada em função da profundidade. A força necessária para marcar a peça até uma determinada profundidade é o indicativo da dureza do material, enquanto que a recuperação do material durante o descarregamento é o indicativo de suas propriedades elásticas [Knapp, 1996].

O ensaio de indentação torna-se nanoindentação quando o tamanho da impressão é pequeno demais para ser analisada em microscópio ótico. Na prática, o termo nanoindentação geralmente implica no registro contínuo da distância percorrida pelo indentador (profundidade de penetração) e da carga, ao invés de área de contato como e comum em ensaios de microindentação [Pollock, 1992; Fernandes, 1999].

O processo consiste na aplicação de urna carga concentrada, da ordem de micronewtons, sobre uma pequena área, durante um determinado intervale de tempo, e na medição da profundidade de penetração correspondente, que é da ordem de nanômetros. A função carga/profundidade de penetração é típica para um experimento de nanoindentação.

O ensaio acontece em três etapas distintas. A primeira é a de carregamento, quando a carga é aplicada, segundo uma determinada taxa de aumento, até atingir o valor máximo e a penetração máxima. Na segunda etapa, a carga é mantida constante por um determinado intervalo de tempo, durante o qual pode-se verificar alguma relaxação do material. Na terceira etapa, acontece o descarregamento, quando a superfície do nanoindentador eleva-se, até atingir um valor de profundidade final Hf, que é função das propriedades plásticas e elásticas do material. A Figura 2. 6 mostra os parâmetros e as grandezas físicas envolvidas na nanoindentação.



Figura 2. 6 Esquema mostrando as grandezas físicas envolvidas na indentação de um filme fino sobre um substrato [Lepiensky, 1998].

O símbolo P e h são usados para denotar carregamentos e deslocamentos, respectivamente. A dureza e o módulo de elasticidade são registrados através de três parâmetros medidos: a carga de pico, Pmax, o pico de deslocamento, hmax e S = dP/dh. Os dois primeiros dados são tirados diretamente dos dados de carga-deslocamento e o terceiro é determinado ajustando uma tangente na porção superior da curva de descarregamento e medindo sua inclinação no pico de carga, como mostra a Figura 2.7.



Figura 2.7 Esquema da representação dos dados de carga-deslocamento em um ensaio de indentação [Oliver,1992].

#### 2.6.2 Ensaio de riscamento

O ensaio de riscamento é uma técnica aceita nos meios científico e industrial para avaliação da adesão de revestimentos. Consiste em arrastar um penetrador, hemisférico ou piramidal, através da superfície dos revestimentos, aplicando-se uma força normal a esta superfície com uma aplicação de carga progressiva, até que o destacamento do revestimento aconteça. A carga correspondente a esta falha nos dá uma referência em relação à força de adesão e é normalmente denominada carga crítica. Este método foi primeiramente utilizado em 1952 por Heavens e Collins para o estudo de filmes metálicos depositados sobre vidro. Sendo a relação de adesão entre filmes metálicos e vidros melhor estudados posteriormente entre 1959 e 1963 por Benjamin e Weaver. Em 1974, Matheus utilizou o ensaio de riscamento para investigar a adesão de um revestimento de prata depositados por PVD em substratos de aço temperado e cobre. Tendo utilizado penetradores hemisféricos e piramidais [Alves, 2010].

Fernandes [Fernandes, 1999] obteve revestimentos de HA sobre substratos da liga Ti-6Al-7Nb com 5 mm de largura, 5 mm de comprimento e 6 mm de espessura mediante o método de aspersão térmica a plasma. A adesão mecânica desses revestimentos foi analisada mediante o ensaio de risco (em triplicata) e foram adotadas as seguintes condições: carga inicial de 20  $\mu$ N, velocidade de aplicação da carga de 10 mN/min, velocidade do riscamento de 6 mm/min atingindo um valor de carga final de 2 mN.

Nie e colaboradores [Nie *et al.*, 2000] obtiveram revestimentos de TiO<sub>2</sub> (com aproximadamente 15  $\mu$ m) e HA-TiO<sub>2</sub> (com aproximadamente 30  $\mu$ m) mediante duas técnicas distintas sobre a liga Ti-6Al-4V que utilizaram o ensaio de risco e os resultados foram 8N e 10N respectivamente de carga máxima aplicada para a delaminação da camada.

Cléries e colaboradores [Cléries *et al.*, 2000] obtiveram dois tipos de revestimentos, fosfato de cálcio amorfo (ACP) e hidroxiapatita cristalina (HA), com a técnica de abrasão a laser sobre Ti-6Al-4V com espessura de 1- 4 $\mu$ m. O ensaio de risco foi executado com o aumento da carga sobre um indentador esférico de 50 $\mu$ m de raio com velocidade de riscamento de 20 $\mu$ m/s com carregamento de 0,47N/mm e carga final de 500mN e 900mN. Para a camada de ACP e HA os valores das cargas para a completa delaminação das camadas foram de 160mN e 230mN respectivamente.

Yen e colaboradores [Yen *et al.*, 2001] cujo trabalho era o estudo da adesão de uma camada de  $ZrO_2$  sobre a liga Co-Cr-Mo mediante deposição eletrolítica com um valor médio de espessura da camada de ~1µm. Para o ensaio de risco foram adotadas as seguintes condições: carga inicial de 2N, velocidade de aplicação da carga de 50 N/mm, velocidade do riscamento de 20 mm/min atingindo o valor de carga final de 30N.

Fenandes-Pradas e colaboradores [Fernandes-Pradas *et al.*, 2001] obtiveram revestimentos de HA sobre a liga Ti-6Al-4V com diferentes espessuras para diferentes tempos de deposição (170nm - 1,5µm) com a técnica de abrasão a laser. A adesão mecânica desses revestimentos foi

analisada mediante o ensaio de risco, no qual os riscos foram produzidos em duplicatas sobre cada amostra revestida com o aumento linear da carga sobre um indentador esférico de 50 $\mu$ m de raio, velocidade de20  $\mu$ m/s e com três razoes de carregamento: 0,49, 1,60 e 7,30N/mm atingindo 0,9, 3 e 18N de carga total.

Em outro trabalho Fernandes-Pradas e colaboradores [Fernandes-Pradas *et al.*, 2002] estudaram a influência da espessura dos revestimentos de fosfatos de cálcio obtidos por abrasão a laser nas mesmas condições que o trabalho anterior [Fernandes-Pradas *et al.*, 2001] utilizando o ensaio de risco para avaliar as propriedades mecânicas desses revestimentos. De acordo com a os autores os resultados são reprodutíveis e quanta mais espessa a camada maior a carga total aplicada durante o ensaio.

Rigo [Rigo, 2003] obteve revestimentos de HA sobre substratos da liga Ti-6Al-4V com 3cm de diâmetro por 0,5cm de espessura mediante os métodos de aspersão térmica a plasma, filmes de Langmuir-Blodgett e o método biomimético. A adesão mecânica desses revestimentos foi analisada mediante o ensaio de risco (em triplicata) e foram adotadas as seguintes condições: carga inicial de 0,5 N, velocidade de aplicação da carga de 60N/mm, velocidade do riscamento de 6 mm/min atingindo o valor de carga final de 21N, 27N e 30N respectivamente.

Alves e colaboradores [Alves *et al.*, 2004] obtiveram revestimentos de HA sobre substrato de aço inoxidável com diferentes espessuras mediante o método de aspersão térmica a plasma. A adesão dos revestimentos de HA pelo ensaio de riscamento, com carregamento constante e a carga aplicada variando de 2 em 2N até a falha do revestimento. Os parâmetros do ensaio foram os seguintes: velocidade de aplicação da carga 100N/min e velocidade de deslocamento da amostra 10mm/min. Os autores obtiveram uma carga de 13N sobre substratos de 20µm de espessura de revestimento de HA.

Silva [Silva, 2003] obteve revestimentos de BCP [fosfato de cálcio bifásico (80% HA +20% •-TCP) e HA] sobre substratos (22 x 22 x 1,5mm) de aço inoxidável 316L e da liga Ti-

6Al-4V com espessuras de 25, 50, 75 e  $100\mu$ m. Os parâmetros do ensaio foram os seguintes: velocidade de aplicação da carga 100N/min e velocidade de deslocamento da amostra 10mm/min. Observou-se que a adesão do revestimento e ligeiramente crescente com o aumento da espessura. Observou-se ainda que a adesão é maior para os revestimentos obtidos sobre a liga de titânio. A adesão medida pelo teste de riscamento revelaram que os revestimentos com BCP não apresentaram diferença significativa em relação aos revestimentos produzidos com HA, ou seja, houve uma uniformidade na adesão de ambos os revestimentos, sendo que se observou um ligeiro aumento da adesão para o revestimento de espessuras menores. A carga critica medida para o aço inox foi de (19±6)N e para a liga de titânio foi de (31±5)N.

Com os resultados do ensaio de risco fica evidente que cada revestimento apresenta caracteristicas distintas de resistência à adesão, bem como, demonstra que mesmo sendo um ensaio direto pode-se correlacionar esses resultados com as diferentes características de cada revestimento. Alem disso, mostrou-se ser um ensaio reprodutível o ensaio e ser uma excelente ferramenta para que possamos ter conhecimento do comportamento da adesão da camada de materiais cerâmicos bioativos ou não sobre substratos metálicos [Barnes *et al.*, 2012]

Atualmente a versão mais utilizada do ensaio de riscamento envolve o uso de penetradores tipo Rockwell C, com raio de 200µm. As definições de falha vão de; trincas em volta do penetrador, espaliação da camada recoberta, produção de um canal onde diversos tipos de trincas podem ser identificadas no seu interior e suas bordas até chegar ao ponto onde todo o revestimento no interior deste canal é removido. O tipo de falha dependerá entre outros fatores da ductibilidade ou fragilidade do revestimento e substrato.

Quando uma esfera de raio conhecido entra em contato com uma superfície plana devemos considerar a pressão de contato, desde que a mesma não exceda os limites elásticos do.material. Existirá, portanto, uma relação linear entre a pressão de contato e a magnitude das tensões de deslizamento, como postula a teoria hertziana. A força tangencial, força de fricção, entre dois materiais com módulos de elasticidade diferente é uma combinação complexa das constantes

elásticas destes materiais aliados aos seus coeficientes de fricção ambos influenciados pela distribuição da pressão de contato entre eles. Estudos indicam que existe um predomínio da pressão de contato na determinação das características dos materiais, uma vez que as partes referentes as constantes elásticas e coeficiente de fricção raramente ultrapassam valores superiores a 1N. Portanto podemos dizer que com o ensaio de riscamento podemos obter informações sobre as propriedades elásticas e dos campos de tensões e deslizamento de um revestimento. As Figura 2.8 apresenta um esquema do ensaio de riscamento e a Figura 2.9 e o dano após ensaio, enfatizando-se os valores das cargas críticas (*Critical Load*)  $LC_1$ ,  $LC_2$  e  $LC_3$ , onde:

- LC<sub>1</sub> é carga crítica relacionada ao aparecimento da primeira trinca no revestimento;
- LC<sub>2</sub> é carga crítica relacionada ao primeiro ponto de exposição do substrato;
- LC<sub>3</sub> é carga crítica relacionada a delaminação total do revestimento.



Figura 2.8 Esquema do Ensaio de Riscamento [ASTM C 1624 - 05].



Figura 2.9 Esquema da pista de dano (risco progressivo) no ensaio de riscamento com carregamento progressivo [Adaptado de ASTM C 1624 – 05].

O equipamento para ensaio de riscamento comumente consiste de seis subsistemas:

- Sistema de caneta e estilete de montagem;
- Sistema de controle mecânico e deslocamento;
- Sistema de aplicação de força;
- Sistema de sensores;
- Sistema de medição óptica;
- Sistema de aquisição dos dados e gravação.

O sistema de ensaio pode também incluir outros sistemas de medição, tais como emissão acústica e sensores de deslocamento conforme mostrado na Figura 2.10.



Figura 2.10 Esquema do equipamento de ensaio riscamento [ASTM C 1624 – 05].

Uma vantagem do ensaio de riscamento ao ensaio de penetração é o fato de no ensaio de riscamento o material em estudo fluir em torno do penetrador e tal fator fornece melhores informações sobre as tensões de deslizamento. Apesar da teoria hertziana basear-se em materiais homogêneos, ela também pode ser aplicada em revestimentos espessos. Foi determinado, a partir de simulações utilizando elementos finitos, que a razão entre espessura de revestimento e o raio de contato é superior a oito, o que torna os efeitos do substrato nas tensões de contato insignificantes. A relação entre pressão de contato e raio do penetrador é dado por:  $P \cdot r^2$ , o que indica que o campo elasto-plástico é muito mais abrangente que a escala da microestrutura dos revestimentos, podendo, portanto ser aplicado a revestimentos espessos [Alves, 2010].

A deformação por risco de superfícies recobertas com polímeros é uma das áreas das ciências dos materiais que tem ganhado importância atualmente. É do senso comum que existem nos dias de hoje dois mecanismos básicos associados ao ensaio de riscamento de polímeros, "marcas" e "riscos". As "marcas" são causadas por deslizamentos superficiais tão superficiais e sutis que são difíceis de serem observados pelo olho humano. São mais comuns de serem observados em revestimentos com tintas, sendo causados por pequenas pedras, pedaços de

madeiras e chaves. E mesmos em grandes quantidades, são difíceis de serem percebidos. Os "riscos" são marcas que causam entalhes visíveis nas superfícies recobertas. São típicos de superfícies em movimento que suportam cargas de rolamento elevadas. O ensaio de riscamento em polímeros é considerado fidedigno, uma vez que ele produz dados consistentes e reprodutíveis, possuindo também certa facilidade de alterar-se as condições do ensaio [Alves, 2010].

Os mecanismos de falha observados nos ensaios de riscamento são mais fáceis de serem caracterizados se os considerarmos em termos das durezas tanto do revestimento como do substrato, e são divididos principalmente em deformação plástica, falha interfacial e fratura através da espessura. Para revestimentos duros sobre substratos macios a tendência é de que a deformação plástica do substrato predomine sobre a deformação do revestimento mesmo que este seja deformado ou fraturado. Mas, ao incluirmos a espessura do revestimento neste sistema a deformação plástica e fratura do revestimento passa a prevalecer.

A utilização do ensaio de riscamento na determinação da aderência de um revestimento é mais viável em revestimentos duros, sobre substratos macios. Sendo os mecanismos de destacamento e fraturas seguidos de fraturas interfaciais a base para obtermos informações sobre a aderência do revestimento. O ensaio de riscamento é totalmente quantitativo, ele fornece parâmetros que irão representar o estado da adesão na interface, mas, não pode ser relacionados com outras propriedades do sistema revestimento/substrato como, por exemplo, a dureza. Entretanto na maioria dos casos o que se determina é a adesão prática do revestimento.

A adesão de um revestimento é caracterizada pela liberação de tensões por unidade de área delaminada, o que em alguns casos pode representar a energia de fratura interfacial e ser usar para gerar uma tenacidade a fratura interfacial. Portanto para propósitos práticos a determinação da adesão pratica deve ser suficiente na determinação das características de um revestimento [Alves, 2010].

Fatores relacionados ao ensaio de riscamento:

- 1 Fatores Intrínsecos:
  - a taxa de carregamento.
  - b velocidade de riscamento.
  - c raio do penetrador.
  - d desgaste do penetrador.
  - e design o aparelho de ensaio.
- 2 Fatores Extrínsecos:
  - a propriedades do substrato:
    - i dureza.
    - ii módulo de elasticidade.
  - b propriedades do revestimento:
    - i espessura.
    - ii dureza.
    - iii módulo de elasticidade.
    - iv tensão residual.
  - c coeficiente de fricção.
  - d rugosidade superficial.

Os modos de falhas classificados para ensaios de riscamento dividem-se em quatro categorias:

1 – Trincas através da espessura. Estes tipos estendem-se dentro do substrato caso ele seja suficientemente frágil. O mais comum é as trincas pararem na interface revestimento/substrato. Estes tipos incluem as trincas de tensão, trincas de conformação e trincas hertzianas [Gadri, *et al.*, 2000].

2 – Destacamento do substrato. Estes tipos ocorrem à frente do penetrador (*buckling-spallation*) ou por recuperação induzida atrás do penetrador.

3 – Lascamento dentro do revestimento. Este tipo é típico de revestimentos espessos, porém, suspeita-se que para revestimentos com espessura superiores a 50µm seja impossível tensões suficientes antes dos lascamento do revestimento duro.

4 – Lascamento dentro do substrato. Este tipo ocorre entre revestimentos frágeis sobre substratos também frágeis, onde a adesão é boa o suficiente o sistema tende a comportar-se como o "bruto", e amenos que o revestimento seja espesso o suficiente, lascamentos no substarto podem acontecer.

As falhas tipo "*buckling*" (afivelamento) são mais comuns de ocorrerem em revestimentos finos, com espessura inferior a  $10 \,\mu\text{m}$ . A falha como resposta a tensões de compressão geradas a frente do penetrador. Aparecem como trincas curvas que se estendem de uma borda a outra do sulco. São delimitadas por empilhamentos de fragmentos perpendiculares as trincas.

As falhas tipo "*spallation*" são mais comuns em revestimentos espessos. O processo de formação destas falhas envolvem trincas de cisalhamento que são formadas a alguma distância a frente do penetrador e através do revestimento. Esta propagação é realizada em ângulo em relação a interface e comportam-se como fronteiras. O movimento do penetrador levam os campos de tensões para além destas fronteiras gerando uma trinca interfacial. O aumento destas trincas interfaciais por sua vez ampliam os limites de levantamento do revestimento. Culminando com o destacamento do revestimento a frente do penetrador.

Os efeitos do tamanho de grão no controle da dureza possui uma analogia com a variação da dureza versus espessura do revestimento. Caso a espessura do revestimento e o tamanho de grão aumentem, isto acarretará em uma diminuição da dureza. Em casos em que o revestimento comporte-se como uma membrana elástica e absorva a carga aplicada sobre ele, podemos

introduzir grãos dispersos de um material bem mais duro. Faremos com isto que o revestimento falhe através do mesmo, muito antes que microfraturas ou deformações plásticas possam dominar o processo. A tensão residual é um parâmetro muito importante na tecnologia de revestimentos uma vez que ela dita a espessura máxima em que um revestimento pode ser depositado sem que ocorram destacamento. A Tabela 2.6 apresenta valores usuais de parâmetros de riscamento.

Parâmetros	Valores
Velocidade de aplicação de carga (Vz)	60 N/min.
Velocidade de deslocamento da amostra (Vy)	6 mm/min.
Comprimento do risco	6 mm.

Tabela 2.6 Parâmetros de riscamento [Alves, 2010].

#### 2.6.3 Ensaio de tração

Consiste basicamente em se colar uma superfície contra o revestimento e tracionar o conjunto, verificando-se a que carga ocorre a falha. O ensaio mais utilizado tipo é o apresentado pela norma ASTM C 633 - 08.

O ensaio de tração é um procedimento utilizado para determinar o grau de adesão de um revestimento a um substrato, ou a força coesiva de um revestimento sendo aplicado uma força normal à superfície, conforme Figura 2.11. O ensaio é feito à temperatura ambiente. O método é recomendado para controle de qualidade; teste de aceptância do revestimento; desenvolvimento ou qualificação de equipamentos de tocha spray; comparação da adesão ou da força coesiva de tipos similares de tochas de aspersão térmica [Alves, 2010].



Figura 2.11 Esquema da montagem do ensaio de tração [Alves, 2010].

No centro da Figura 2.11, após um tempo de cura, a cola é fixada no revestimento. Daí pode ser aplicada uma força axial. Através da análise da falha pode-se conseguir a força adesiva que é uma importante propriedade do revestimento. Porém, os procedimentos para realização do teste exigem muita cautela e atenção, pois deve-se analisar a penetração da cola no substrato que depende de sua viscosidade, e da porosidade do revestimento, e o alinhamento do aparelho com a peça recoberta deve ser perfeito [Alves, 2010]. Os modos de falha no ensaio de tração diferem de acordo com o local onde ocorreu, conforme mostra a Figura 2.12.

- 1. Falha interfacial entre o revestimento e a cola.
- 2. Falha coesiva no revestimento.



Figura 2.12 Esquema de falhas (substrato/revestimento/cola) para ensaio de tração [Alves, 2010].

A resistência é dada pela equação 2.1 e a Figura 2.13 ilustra mais detalhadamente os modos de falha que ocorrem durante o ensaio de tração.

$$T = \frac{F}{A}$$
 Equação 2.1.

Onde: T = resistência adesiva ou coesiva

F = força máxima atingida no ensaio

A = área da seção transversal do corpo de prova.



Figura 2.13 Modos de falhas no revestimento no ensaio de adesão [Lima, 2001].

# 2.6.4 Ensaio de flexão

As cerâmicas são intrinsecamente materiais frágeis, isto é, absorvem a energia aplicada sobre elas sem se deformar, até um ponto crítico no qual se rompem sem aviso prévio (falha catastrófica). Mais formalmente, pode-se dizer que elas são materiais de baixa tenacidade, que praticamente não possuem regime plástico de deformação. Tais características desencadeiam dois aspectos fundamentais da Mecânica da Fratura destes materiais:

- Baixa tenacidade à fratura: os defeitos existentes na cerâmica provocam concentrações de tensão na estrutura, que se rompe no ponto que primeiro atingir sua tensão crítica (análogo ao caso das correntes, que, ao serem tracionadas, falham no elo mais fraco);
- Natureza estatística dos valores mensurados: como a distribuição dos defeitos nestes materiais é aleatória, torna-se impossível conhecer plenamente as concentrações de tensão e a localização do defeito crítico, o que acaba por inferir uma natureza probabilística à resistência mecânica. Em outras palavras: ao se tentar avaliar empiricamente a resistência de um material frágil, ao invés de ser obtido um valor definido e único, chega-se a um conjunto de dados espalhados, distribuídos probabilisticamente ao longo de uma faixa relativamente ampla de tensões.

O ensaio geralmente usado para caracterizar as cerâmicas é o de flexão e, classicamente, em três ou quatro pontos, ver Figura 2.14. Nele, os corpos-de-prova são delgados e podem assumir seção transversal circular, quadrada ou retangular. É um procedimento de baixo custo e de execução rápida, porém possui o inconveniente de apresentar grandes variações no nível de resistência medida em função das dimensões dos corpos-de-prova e do modo de aplicação da carga.



Figura 2.14 Esquema simplificado do ensaio de flexão em quatro pontos [ASTM C 1161 – 02].

Opta-se, para a avaliação da tensão de ruptura à flexão, pelo ensaio em quatro pontos, pois nele uma maior extensão do elemento ensaiado está sujeito ao momento fletor máximo. A tensão de ruptura na flexão 4 pontos é calculada pela seguinte expressão:

$$\sigma_F = \frac{3PL}{4bd^2}$$
 Equação 2.2.

Onde:

 $\sigma_F$  = tensão de flexão, MPa;

P = valor máximo da carga quando da ruptura (kN);

L = distância entre os dois cutelos de ação (mm);

*b* = largura do corpo-de-prova (mm);

d = espessura do corpo-de-prova (mm).

A norma ASTM C 1161 – 02 recomenda que um mínimo de 10 corpos de prova sejam ensaiados com as dimensões conforme Tabela 2.7.

Dimensões	Configuração L = 20mm	Configuração L = 40mm	Configuração L = 80mm
Largura (b)	2,0	4,0	8,0
Espessura (d)	1,5	3,0	6,0
Comprimento	25	45	90

Tabela 2.7 Dimensões do corpo de prova em mm [ASTM C 1161 – 02].

\* Onde L é a distância entre os apoios

\_

A velocidade de carregamento segundo a mesma norma é dada como mostra a Tabela 2.8.

Dimensões	Velocidade em mm/min
Configuração L = 20mm	0,2
Configuração L = 40mm	0,5
Configuração L = 80mm	1,0

Tabela 2.8 Velocidade de carregamento [ASTM C 1161 – 02].

# **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

O trabalho experimental desenvolveu-se com a aquisição e caracterização da liga Ti-6Al-4V e do pó de titânia (TiO<sub>2</sub>), obtenção de corpos de prova de várias formas com respectivos tratamentos superficial de rugosidade, deposição do pó de TiO<sub>2</sub> sobre as amostras, por aspersão térmica a plasma, tratamento térmico e caracterização de parte das amostras revestidas. A caracterização da liga foi feita através de: microscopia óptica (MO) e composição química por fluorescência de raios-X (FRX) e DRX. O pó de titânia foi caracterizado através de MEV, DRX e FRX, finalmente a caracterização do revestimento obtido por aspersão térmica à plasma, foi realizada por MO, MEV com EDS, DRX, medida da dureza, medida de adesão, ensaio de resistência ao risco e ensaio de flexão. O fluxograma da Figura 3.1 apresenta as etapas do procedimento experimental adotado neste trabalho.

# 3.1 Materiais utilizados

#### 3.1.1 Substrato metálico

O material utilizado como substrato foi a liga Ti-6Al-4V (ASTM F136- grau 5), adquirida no mercado e caracterizada por FRX, DRX e microscopia óptica, para verificação da composição química e microestrutura. Os substratos tiveram basicamente três formatos conforme a exigência de norma:

- Amostras planas retangulares feitas de acordo com a norma ASTM C1161-02, ou seja, pequenas chapas de aproximadamente 3,3 x 5,0 x 50,0mm, com a deposição sendo realizada na maior superfície;
- Amostras planas quadradas pequenas chapas de aproximadamente 3,3 x 25,0 x 25,0mm, com a deposição sendo realizada na maior superfície;
- Amostras cilíndricas feitas de acordo com a norma ASTM C633-08, ou seja, de 25,4mm (1 polegada) de diâmetro e 25,4mm de comprimento, com a deposição sendo feita em uma das partes planas.

O substrato foi preparado da seguinte forma:

- Corte co disco abrasivo em ISOMET 2000, da Buehler, tendo água como fluido de corte;
- Limpeza com solvente orgânico (Acetona) para retirar óleos e graxas;
- Jateamento com alumina para promover rugosidade;
- Limpeza com jato de ar comprimido para retirar a alumina sobre a superfície jateada.



Figura 3.1 Fluxograma de procedimentos adotado neste trabalho.

3.1.2 Pó utilizado nos revestimentos

Substratos da liga de Ti-6Al-4V sofreram deposição de titânia (TiO<sub>2</sub>) comercial Metco 102, fornecida pela Sulzer Metco (USA). O tamanho de partículas deste pó, comercializado para aplicações em aspersão à plasma, está na faixa de 7,8 a 88µm (valor nominal). Antes da aspersão térmica o pó foi caracterizado através de FRX, análise granulométrica (LSS) e microscopia (MEV), para se certificar de sua composição, tamanho de partícula e morfologia.

#### 3.2 Deposição dos revestimentos por aspersão térmica a plasma

Na deposição do pó de titânia foi utilizado um equipamento de aspersão térmica a plasma (Plasma-Spray) para produzir os revestimentos que, posteriormente, foram caracterizados. Estes revestimentos foram realizados no Laboratório de Aspersão Térmica a Plasma do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) da Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM) da UNICAMP, sendo o equipamento a pistola de aspersão térmica a plasma METCO modelo 3MBII, conforme Figura 3.2. Os revestimentos foram aplicados manualmente em passes. A pistola possui alimentação radial de pó e trabalha com baixos para médios níveis de potência, podendo atingir máximo de 40KW (500A e 80V).

Para o equipamento utilizado a faixa de corrente de operação é de 200 a 500A. Estudos preliminares mostraram que a utilização de uma corrente próxima ao limite do equipamento (ou seja 500A) levou a deterioração dos eletrodos e a perda prematura do bico da tocha, principalmente no anodo (Cu). Este fato limita a corrente prática de uso em torno de 400A. Por outro lado para correntes abaixo de 250A não ocorre deposição, devido a baixa energia térmica gerada. Desta forma a faixa de corrente a ser avaliada foi 300 a 400A [Silva, 1998].


Figura 3.2 Pistola de aspersão térmica a plasma

Antes de proceder-se a deposição, os substratos foram jateados com partículas de alumina  $(Al_2O_3)$  entre 2 e 38µm a uma pressão de 75psi  $(10^3 \text{ psi} = 6,89\text{Nmm}^{-2})$ , angulo de 90° e 30 segundos, para proporcionar rugosidade ao substrato, eliminando-se, desta forma, os óxidos que poderiam interferir na adesão do revestimento e facilitando a ancoragem mecânica do TiO<sub>2</sub>. Após o jateamento, todas as amostras sofreram limpeza com ar comprimido para retirar a alumina sobre a superfície jateada, seguindo-se a deposição do TiO<sub>2</sub>.

Previamente à deposição foi feito o pré aquecimento do substrato com a própria tocha para então realizar a deposição do revestimento. Ao final de cada deposição o sistema revestimento/substrato era deixado resfriar à temperatura ambiente.

Optou-se, neste trabalho, pela seleção de parâmetros fornecidos pela METCO, que tem esses valores já estudados e os recomenda a seus clientes, a Tabela 3.1 apresenta os parâmetros do processo utilizados na aspersão térmica.

Parâmetros	Valores
Distância pistola / substrato	100mm
Tensão do catodo/anodo	70V
Corrente de ionização	400A
Potência nominal	28KW
Vazão do gás primário (argônio)	80L/min
Vazão do gás secundário (hidrogênio)	15L/min
Pressão do gás primário	100psi
Pressão do gás secundário	50psi
Taxa de alimentação do pó	90g/min

Tabela 3.1 Parâmetros de deposição de titânia em liga Ti-6Al-4V

A espessura do revestimento foi controlada através do tempo de deposição, já que as amostras eram muito pequenas. Com os parâmetros apresentados, 3 passes de deposição garantiu uma espessura de 120µm, medida através de microscopia eletrônica de varredura. Os passes consistiam do movimento manual da pistola sobre o substrato buscando cobrir toda superfície da amostra da forma mais homogênea possível. A Figura 3.3 apresenta os corpos de prova após deposição.



Figura 3.3 Corpos de prova.

## 3.3 Tratamento térmico

O forno é composto por um sistema de alto vácuo que chega a 10<sup>-6</sup>Torr. A peça a ser tratada fica imersa em um plasma de argônio até atingir a temperatura desejada, que pode ir desde a temperatura ambiente até por volta de 2.000°C. O plasma é estabelecido através de uma fonte de alta tensão DC negativa, que pode chegar até 10.000Volts. O sistema (forno) foi projetado e construído no Instituto de Física da Unicamp (IFGW).

O tratamento térmico ocorreu à 850°C durante 3h e foi realizado com objetivo de alívio de tensões residuais inerentes ao processo ATP e concomitantemente melhorar a adesão metal/cerâmica. A Figura 3.4 apresenta imagens do sistema de tratamento térmico. Sistema de alto vácuo – Figura 3.4(a); Detalhe do forno de plasma com as amostras sendo tratadas – Figura 3.4(b).







Figura 3.4 Sistema de tratamento térmico à vácuo.

### 3.4 Caracterização microestrutural da liga, do pó e do revestimento

#### 3.4.1 Analise metalográfica

A analise metalográfica envolveu as etapas de embutimento das amostras com prensagem em equipamento *Mecapress*-B a quente em resina termofixa, e tempo de cura de 6 minutos à uma temperatura de aproximadamente 150°C e 5 bar de pressão, lixamento mecânico com lixas d'agua na sequência de lixas SiC para não ferrosos de granulação de 220 ate 1200 mesh seguido de polimento mecânico em pano de nylon (DP-DUR), embebido de pasta de diamante de granulação 1  $\mu$ m e sendo em seguida lavadas com acetona em banho ultra-sônico por 20 minutos.

O ataque foi realizado com reativo de Keller na seguinte composição:  $H_2O$  - 140ml, HCl – 20ml, HNO3 – 30ml e HF – 10ml.

As amostras analisadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) receberam uma cobertura de ouro paládio em um equipamento de *Sputtering Sputter Coater* SCD 050, *Bel-Tee*. Esse processo de cobertura e necessário para tomar condutora a superfície da amostra fundamental no processo de observação em microscopias eletrônicas.

#### 3.4.2 Analise microestrutural

A análise microestrutural foi realizada por microscopia óptica (MO) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na analise por MO foi feita utilizando-se um microscópio marca Neophot e modelo *Carl Zeiss* 32, com analisador de imagens, Q 500 MC, para verificar a adesão da liga revestida, e na analise por MEV foi utilizado um microscópio da marca JEOL, modelo

JXA - 840A, com analisador de espectroscopia por dispersão de energia (EDS) acoplado, para verificar a adesão da camada revestida e identificar qualitativamente os elementos químicos presentes na liga e nos revestimentos de titânia sobre liga Ti-6Al-4V com e sem tratamento térmico. A analise microestrutural foi realizada no laboratório de caracterização de materiais do DEMA/FEM/UNICAMP.

#### 3.4.3 Analise de porosidade

A análise de porosidade do revestimento foi realizada no laboratório de caracterização de materiais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará – IFPA, utilizando o analisador de imagens, e o software Quantikov desenvolvido pela UFMG. A porosidade foi medida na seção transversal dos revestimentos, em amostras devidamente preparadas, essa medida segue basicamente quatro passos: aquisição da imagem; definição da área em que será feita a medida, compreendida por um retângulo; identificação dos poros dentro da área do retângulo; quarto e ultimo passo o programa de analise compara a área marcada com a área total, indicando a porosidade em porcentagem, Os valores representam a média de dez medidas, feitas em regiões escolhidas aleatoriamente dentro do revestimento.

#### 3.4.4 Analise por difração de raios X

Os difratogramas apresentados neste trabalho foram feitos no difratômetro DMAX 2200, do Laboratório de Difração de Raios-x da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, foram empregados para todos os ensaios uma tensão de 40 kV, corrente de 20 mA, passo de 0,05° e faixa de observação compreendida entre 20°• 2• • 90°.

Este difratômetro trabalha com radiação *CuKa* e comandado por computador através do programa APD. Houve basicamente dois tipos de amostras: em forma de pó e revestimentos depositados.

A idéia básica foi comparar as fases presentes na matéria-prima e no revestimento depositado, analisando-se as possíveis transformações de fase ocorridas. Para a análise das fases encontradas no revestimento; amostras do material com e sem tratamento térmico foram analisadas por a difração de raios X.

3.4.5 Analise por fluorescência de raios X

A análise quantitativa por fluorescência de raios X foi realizada pela técnica de dispersão de comprimento de onda (WD - XRF) da marca RIGAKU, modelo RIX 3000 com tubo de Rhódio (Rh). Esta análise proporcionou as porcentagens em massa (peso) dos elementos químicos presentes nas amostras da liga, do pó de titânia e dos revestimentos.

#### 3.4.6 Analise da granulometria do pó

A granulometria do pó é um fator fundamental para um bom desempenho de qualquer processo de aspersão térmica, neste trabalho o tamanho do pó foi avaliado por MEV e pelo método de análise de espalhamento de luz laser (*laser light scattering* - LLS) da Faculdade de Engenharia Química - FEQ da UNICAMP. Os certificados que acompanham os pós normalmente contém dados de granulometria obtidos através da técnica de LLS, como apresentado a seguir:

#### Suzer Metco 102

- Composição química: TiO<sub>2</sub> 99%
- Tamanho de partícula:  $-88 + 7.8 \mu m (-170 \text{ mesh} + 7.8 \mu m)$

- Morfologia: Angular.
- Resistência ao desgaste abrasivo moderado, menor dureza do que a alumina.
- Solúvel em ácido sulfúrico e álcalis, mas resistente ao ataque em muitos outros ambientes.
- Ligeiramente condutora; a eletricidade estática não se acumula na superfície do revestimento.

#### 3.5 Caracterização mecânica

## 3.5.1 Ensaio de indentação

As medidas de microdureza foram feitas na escala Vickers utIizando-se uma carga de 200g. Essa carga foi escolhida por ser a mais difundida nos trabalhos sobre aspersão térmica. Para as medidas utilizou-se um microdurômetro do LABIOMEC do DEMA/FEM/UNICAMP segundo ABNT NBR188. As medidas foram feitas a três distâncias diferentes da interface, foram realizadas dez impressões em cada distância, totalizando, portanto trinta medidas para cada amostra.

## 3.5.2 Ensaio de riscamento

O ensaio de riscamento no revestimento foi realizado utilizando-se um aparelho REVETEST da CSM, localizado no laboratório de tribologia do Setor de Desenvolvimento Tecnológico do CETEC-MG, Figura 3.5, com um penetrador tipo Rockwell C, ou seja, um penetrador de ponta de diamante cônico com raio de curvatura de 200 µm.



Figura 3.5 Equipamento de ensaio de riscamento [Alves, 2010]. As condições dos ensaios estão descritas na Tabela 3.2.

Parâmetros	Valores
Velocidade de aplicação da carga (Vz)	100 N/min
Velocidade de deslocamento da amostra (Vy)	10 (mm/min)
Taxa de aplicação da carga	10 (N/mm)
Carregamento	progressivo

Tabela 3.2 Parâmetros do ensaio de riscamento.

#### 3.5.3 Ensaio de adesão

O ensaio de adesão foi realizado no laboratório de ensaios mecânicos do DEMA/FEM/UNICAMP segundo a norma ASTM C633-08, foram confeccionadas amostras cilíndricas, com 25,4mm (1 polegada) de diâmetro e 25,4mm de comprimento. O revestimento foi depositado na face plana; sobre o revestimento foi colado um corpo-de-prova similar ao usado

como substrato. Na colagem utilizou-se uma resina epóxi Scotch-Weld 2214, 3M de alto poder de adesão, para que esse não seja um fator limitante do ensaio. O conjunto foi montado em um dispositivo auto-alinhante, para evitar tensões de cisalhamento durante o ensaio. O conjunto foi tracionado em uma máquina convencional de ensaios de tração verificando-se a que carga ocorre a falha, a Figura 3.6 mostra o ensaio.



Figura 3.6 Ensaio de adesão

## 3.5.4 Ensaio de flexão

O ensaio de flexão, assim como o de tração, foi realizado no laboratório de ensaios mecânicos do DEMA/FEM/UNICAMP segundo a norma ASTM C1161-02, foram confeccionadas amostras retangulares de 3,3 x 5,0 x 50,0mm, com a deposição sendo realizada na maior superfície. Um dispositivo auto-alinhante foi montado para evitar tensões de cisalhamento durante o ensaio, a Figura 3.7 ilustra o ensaio. Um lote de 10 corpos foram ensaiados até a ruptura e/ou destacamento do revestimento, conforme critérios : velocidade de carregamento

0,5mm/min, distância entre os apoios 40mm e distância entre os pontos de carga 20mm, com revestimento voltado para baixo.



Figura 3.7 Ensaio de flexão em 4 pontos.

# 3.5.5 Medida de rugosidade

A medida de rugosidade foi realizado utilizando-se um rugosímetro: Mitutoyo SJ 201 P do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG, os ensaios foram realizados antes e após a deposição do revestimento de titânia sobre a liga, foram feitas cinco medidas para cada amostra.

# **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

# 4.1 Caracterização microestrutural da liga

4.1.1 Micrografia

A Figura 4.1 apresenta a microestrutura da liga Ti-4Al-6V, a qual apresentou-se homogênea, constando de uma estrutura constituída de grãos ligeiramente alongados de • (claro) e • intergranular (cinza), o que é característico de microestrutura típica da liga recozida.



Figura 4.1 Microestrutura da liga Ti-6Al-4V.

4.1.2 Difração de raios X

Na analise por difração de raios X observou-se picos característicos do titânio, os quais são compostos das fases  $\alpha$  estabilizada pelo alumínio, em maior proporção como pode ser observado na figura Figura 4.1, e  $\beta$  estabilizada pelo vanádio. A Figura 4. 2 apresenta o difratograma.



Figura 4. 2 Difratograma da liga Ti-6Al-4V.

#### 4.1.3 Composição química e espectro por EDS

Na Tabela 4. 1 é apresentada a quantidade de cada elemento presente na liga utilizada neste trabalho. Nesta análise foram reveladas somente a presença de titânio, vanádio e alumínio, como esperado, e apresentaram valores próximos da composição nominal da liga. A Figura 4.3 mostra o espectro em dois pontos da liga onde pode ser observado os picos relativos aos elementos Al e V.

Elemento químico	Composição nominal	Composição analisada
Ti	90	91,64
Al	6	5,14
V	4	3,22

Tabela 4. 1 Composição química da liga por EDS, percentual em massa.



Figura 4.3 Espectro da liga por EDS.

# 4.1.4 Composição química por fluorescência de raios X

A Tabela 4.2 mostra a quantidade de cada elemento presente na liga utilizada neste trabalho. Nesta análise foram reveladas somente a presença de titânio, alumínio e vanádio, como esperado, e apresentaram valores próximos da composição nominal da liga.

Elemento químico	Composição nominal	Composição analisada
Ti	90	91,3
Al	6	4,5
V	4	4,0

Tabela 4.2 Composição química por fluorescência de raios X, percentual em massa.

# 4.2 Caracterização do pó de titânia

#### 4.2.1 Granulometria

A Figura 4.4 apresenta a curva de distribuição granulométrica do pó de titânia, na qual se observa uma distribuição estreita com diâmetro médio do tamanho de partícula em 29,95µm e que 90% das partículas estão abaixo 46,18µm. Na Figura 4.5 podemos visualizar o detalhe das partículas de titânia antes da deposição, observa-se partículas angulares, rugosas e irregulares.



Figura 4.4 Distribuição granulométrica do pó de titânia.



Figura 4.5 Microscopia do pó de titânia.

#### 4.2.2 Difração de raios X

A Figura 4.6 apresenta o difratograma do pó METCO 102, onde podemos observar pelos picos do espectro de difração de raios X, que a amostra do pó de titânia analisada é composta das fases rutilo (TiO<sub>2</sub>), anatase (TiO<sub>2</sub>), óxido Ti<sub>8</sub>O<sub>15</sub> e percentual pequeno de fase amorfa. Não se realizou análise quantitativa no difratograma apresentado nessa figura, mas uma observação da quantidade e área dos picos indica que o rutilo está presente em maior quantidade. A fase rutilo é mais estável seguido do anatase e por último Ti<sub>8</sub>O<sub>15</sub>.



4.2.3 Composição química por fluorescência de raios X

A análise por fluorescência de raios X apresenta as porcentagens em massa (peso) dos elementos presentes nas amostras de pó de titânia. Alem dos componentes esperados (Ti, O e C), verificou-se a presença de outros elementos, porém em quantidades muito reduzidas, não interferindo nas características do pó. Estes resultados podem ser vistos na Tabela 4.3.

Elemento químico	Composição analisada
Ti	55.52
Ο	41.88
С	1.46
V	0.29
Nb	0.29
K	0.17
Р	0.10
Fe	Traços
Si	Traços
Al	Traços
Na	Traços
Ca	Traços
W	Traços
Ni	Traços
Zr	Traços
S	Traços
Cu	Traços

Tabela 4.3 Composição química do pó de titânia, percentual em massa.

## 4.3 Caracterização microestrutural do revestimento

4.3.1 Microscopia da interface liga-revestimento

A observação microscópica dos revestimentos obtidos por aspersão térmica permite a verificação de diversas características estruturais importantes. Normalmente verificam-se a porosidade, interface revestimento/substrato, partículas não fundidas, presença de trincas, entre outros.

A Figura 4.7 apresenta a liga Ti-6Al-4V (substrato) com a deposição de TiO<sub>2</sub> (revestimento), observa-se a presença de partículas não fundidas e óxidos (pontos escuros) em suas estruturas, além de dano na interface provocado durante a preparação da amostra. A presença dessas partículas é uma característica dos revestimentos obtidos por aspersão térmica. Os óxidos podem se formar durante o processo de aspersão ou durante o período de serviço. Não foi observado a presença de trincas perpendiculares ao substrato que normalmente aparecem em revestimentos realizados por aspersão térmica em razão de ser um material cerâmico, porém não é considerado um defeito tão grave em aplicações de desgaste em razão de não contribuírem significativamente para delaminação. Os detalhes da seção transversal da interface estão apresentados na Figura 4.8.

Segundo Lima [Lima, 2001] as trincas paralelas ao substrato são defeitos muito graves e devem ser evitados; sua presença compromete a integridade do revestimento. Ainda de acordo com Lima e outros [Lima *et al*, 2002] microtrincas são muitas vezes encontradas em revestimentos aspergidos, porém são aceitáveis somente em revestimentos cerâmicos. É comum os revestimentos cerâmicos apresentarem uma fina rede de trincas perpendiculares ao plano das lamelas. Essas trincas são formadas pelas tensões produzidas pela restrição da contração térmica das lamelas, pelo material adjacente, no resfriamento durante a solidificação.



Figura 4.7 Microscopia óptica da interface TiO2/Ti-6Al-4V.



Figura 4.8 Microscopia óptica da interface TiO2/Ti-6Al-4V.

A exemplo das micrografias ópticas, a micrografia eletrônica, seção transversal da interface apresentada na Figura 4.9 mostra um revestimento da ordem de 120µm com. O contato entre revestimento e substrato é muito bom, sem porosidade ou trincas.



Figura 4.9 Micrografia eletrônica de varredura da interface TiO2/Ti-6Al-4V.

A Figura 4.10 mostra micrografia do revestimento, vista de topo, nela é possível observar o espalhamento das partículas durante o processo de aspersão térmica a plasma. Como a superfície do substrato inicialmente estava rugosa, devido ao jateamento com alumina, o espalhamento das partículas não é uniforme, isso vai se repetindo nas camadas posteriores, por isso os agregados parecem bastante irregulares, acompanhando mais ou menos a rugosidade inicial do substrato, também é possível observar a presença de microtrincas.



Figura 4.10 Micrografia eletrônica de varredura da superfície do revestimento de titânia.

#### 4.3.2 Porosidade dos revestimentos

Os revestimentos depositados de acordo com os parâmetros apropriados apresentaram porosidade relativamente baixa, inferior à 6%. Os valores de porosidade dos revestimentos não tratadas e que sofreram tratamento térmico posterior à deposição, foram obtidos conforme item 3.4.3 e estão apresentados na Tabela 4.4, observa-se que não houve modificação significativa da porosidade após o tratamento térmico, o que era esperado, estes resultados estão próximos aos obtidos Lima [Lima, 2001] em revestimentos de WC-Co 4,2%, CrC<sub>2</sub>-NiCr 4,9%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4,6% e Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 4,0%.

Medidas	Não tratada (NT)	Tratada termicamente (TT)
1	5,07	4,02
2	4,32	4,66
3	5,10	4,89
4	4,22	6,25
5	6,18	5,50
6	5,18	4,12
7	6,07	4,33
8	4,29	4,71
9	5,90	5,01
10	4,50	4,09
Média	5,08	4,76
Desvio padrão	0,76	0,70

Tabela 4.4 Resultados da análise da porosidade (%).

#### 4.3.3 Micro análise por EDS

A Tabela 4.5 apresenta a composição química por EDS dos revestimentos tratado e não tratado termicamente em dois pontos distintos situados na região central dos mesmos como indicado na Figura 4.11. Como pode ser observado não foi detectada a presença de Al e V, nos referidos pontos, portanto não ocorreu difusão desses elementos para a superfície, nas condições de tratamento (850° por 3h). Observa-se ainda, na Tabela 4.5, o aumento do percentual de titânio e decréscimo significativo do oxigênio, devido a transformação da fase Ti<sub>8</sub>O<sub>15</sub> (menos estável) para fase TiO<sub>2</sub> de maior estabilidade , com liberação de O<sub>2</sub>, fato desejável, pois a presença do oxigênio interticial afeta a coesão do revestimento e consequentemente a resposta biológica.



Figura 4.11 Micrografia eletrônica de varredura do revestimento de titânia identificando os pontos de análise EDS: a) sem tratamento térmico e b) com tratamento térmico.

Posições nos revestimentos	0	Ti	Al	V
Não Tratado termicamente_ ponto 1	31,50	68,50		
Não Tratado termicamente _ ponto2	30,92	69,08		
Tratado termicamente _ ponto1	18,53	81,47		
Tratado termicamente _ ponto2	20,51	79,49		

Tabela 4.5 Composição química dos revestimentos, % em massa (análise por EDS).

## 4.3.4 Difração de raios X

Os espectros de difração de raios X da liga revestida com titânia sem tratamento térmico e com tratamento térmico são apresentados nas Figura 4.12 e Figura 4.13, respectivamente. Comparando-se as duas figuras pode-se notar que houve melhoria de cristalinidade com o tratamento térmico, ou seja, o cristal tende a ser mais perfeito ou mais ordenado, tendendo recuperar sua cristalinidade. Observa-se ainda a redução significativa e quase imperceptível da fase metaestável anatase e da fase amorfa.



Figura 4.12 Difratograma do revestimento sem tratamento térmico.



Figura 4.13 Difratograma do revestimento com tratamento térmico.

#### 4.4 Caracterização mecânica e física do revestimento

#### 4.4.1 Microdureza Vickers

Os valores de microdureza dos revestimentos ficaram entre  $367\pm36$  HV<sub>200</sub> para os revestimentos sem tratamento térmico e  $681\pm41$  HV<sub>200</sub> para os revestimentos tratados termicamente, apresentando grande variação dos resultados o que comprova aquilo afirma a literatura, fato que se deve a não homogeneidade da distribuição dos poros e de elementos intersticiais, principalmente oxigênio, incorporados durante o processo de aspersão. Para as condições das amostras metálicas revestidas por cerâmicas por aspersão térmica a plasma, conforme ensaios realizados neste trabalho, ensaios de microdureza Vickers mostraram-se inadequados.

#### 4.4.2 Rugosidade superficial

Como pode ser observado na Tabela 4.6, que apresenta os valores da rugosidade superficial do substrato jateado e do revestimento com e sem tratamento térmico, os valores de rugosidade dos revestimentos tratados ou não termicamente estão muito próximos, não importando o pós-tratamento, no entanto foi verificado aumento significativo em relação a rugosidade do substrato, fato desejável para adesão celular.

Fernandes [Fernandes, 1999], encontrou rugosidades superficiais de HA aplicada através de aspersão térmica a plasma na faixa de 4,19 a 4,57µm, Silva [Silva, 2003] encontrou o valor médio de (4,23±0,46)µm nas amostras de aço inoxidável revestidas com HA e Lima [Lima,

2004] obteve valores de (4,50±0,01)µm em liga Ti-13Nb-13Zr revestida com HA, todos os autores utilizaram parâmetros de deposição semelhantes aos utilizados neste trabalho. Os resultados da rugosidade são semelhantes apesar dos materiais serem diferentes.

e	1
Material	Ra (µm)
Substrato apenas jateado	2,8±0,6
Revestimento sem tratamento térmico	4,6±0,4
Revestimento com tratamento térmico	4,5±0,5

Tabela 4.6 Parâmetro de rugosidade superficial.

#### 4.4.3 Ensaio de riscamento

A figura Figura 4.14 apresenta uma amostra da liga de titânio com revestimento de titânia com cerca 120µm de espessura, não tratada termicamente, (a) representa o inicio do ensaio de riscamento onde a faixa central branca é o risco realizado pelo penetrador. Comparando com as regiões vizinhas percebe-se que a região riscada foi esmagada e aplainada. Na parte (b) da figura temos a fase seguinte do ensaio de riscamento, observa-se um alargamento da faixa central branca com pequenas trincas coesivas perpendiculares ao sentido do riscamento, ainda nesta região observa-se que uma falha adesiva começa a se desenvolver, a faixa central branca já ocupa todo o campo de observação ficando as bordas do risco fora de foco. Finalmente em (c) referente a região final do ensaio e onde a falha adesiva é identificada o penetrador vai sendo aprofundado no revestimento, esmagando-o contra o substrato deixando após sua passagem trincas coesivas perpendiculares ao sentido de riscamento. A carga crítica correspondente a falha adesiva foi 53N.



Figura 4.14 Amostra revestida com titânia sem tratamento térmico posterior: (a) Início do riscamento; (b) parte intermediário do riscamento; (c) final do riscamento.

O gráfico da Figura 4.15 representa a grande maioria dos ensaios de riscamento realizados, nele é possível observar nitidamente uma mudança na curvatura dos valores da força tangencial (FT), sendo, portanto, esta a região indicativa de falha adesiva a ser observada. A falha adesiva acontece principalmente pelo processo de "delaminação", ou seja, o penetrador comprime o revestimento a sua frente provocando uma compactação do mesmo, sendo que após a sua passagem o revestimento se destaca do substrato.

Os valores de carga crítica (Critical Load) LC<sub>1</sub>, LC<sub>2</sub> e LC<sub>3</sub> identificados na Figura 4.15 são:

- $LC_1$  é carga crítica relacionada ao aparecimento da primeira trinca  $\cong 25N$ ;
- $LC_2$  é carga crítica relacionada ao primeiro ponto de exposição do substrato  $\cong 53N$ ;
- LC<sub>3</sub> é carga crítica relacionada a delaminação total do revestimento  $\cong$ 88N.



Figura 4.15 Ilustração gráfica do ensaio de riscamento em amostra revestida com titânia sem tratamento térmico posterior.

A Figura 4.16 apresenta a amostra com tratamento térmico posterior ao revestimento com titânia por plasma spray. O comportamento foi semelhante à anterior, ou seja em (a) temos a parte inicial caracterizando-se por esmagamento e aplainamento da região riscada, a seguir em (b) observa-se um alargamento da faixa central branca com pequenas trincas coesivas perpendiculares ao sentido do riscamento, assim como uma falha adesiva começa a se desenvolver e em (c) ocorre a delaminação do revestimento.

A carga critica de 62N foi superior a da amostra sem tratamento térmico, devido provavelmente ao alívio parcial de tensões térmicas residuais da deposição sobre o revestimento,

percebe-se então que o tratamento térmico tem influência sobre a carga crítica, provavelmente este efeito é resultante da cristalização de fases amorfas.

O gráfico da Figura 4.17 possui o mesmo comportamento daquele relativo a amostra sem tratamento térmico posterior, apenas com a região de ocorrência de falhas um pouco mais deslocado para direita.



Figura 4.16 Amostra revestida com titânia com tratamento térmico posterior: (a) Início do riscamento; (b) parte intermediário do riscamento; (c) final do riscamento.

Os valores de carga crítica (*Critical Load*)  $LC_1$ ,  $LC_2$  e  $LC_3$  identificados na Figura 4.17Figura 4.15 são:

- LC<sub>1</sub> é carga crítica relacionada ao aparecimento da primeira trinca  $\cong$ 26N;
- LC<sub>2</sub> é carga crítica relacionada ao primeiro ponto de exposição do substrato ≅62N;
- LC<sub>3</sub> é carga crítica relacionada a delaminação total do revestimento  $\cong$  93N.



Figura 4.17 Ilustração gráfica do ensaio de riscamento em amostra revestida com titânia com tratamento térmico posterior.

A Tabela 4.7 faz um comparativo dos resultados de riscamento deste trabalho e outros da literatura.

Substrato	Revestimento	Carga crítica (N)	Fonte
Ti-6Al-4V	$Ti-6Al-4V$ $TiO_2$ 53		Este trabalho, material sem
		00	tratamento térmico
Ti 6A1 AV	TiO	62	Este trabalho, material com
11-0AI-4 V 1102	$110_2$	02	tratamento térmico
Ti-6Al-4V	HA	30	[Rigo, 2003]
Ti-6Al-4V	BCP (80% HA +20% β-TCP) e HA	31	[S:lue 2002]
			[Siiva, 2003]
Ti-13Nb-13Zr	TiO <sub>2</sub>	42	[Santos, 2008]

Tabela 4.7 Comparação de resultados do ensaio de riscamento.

O ensaio de risco demonstra ser uma excelente ferramenta para que se possa ter conhecimento do comportamento da adesão da camada de materiais cerâmicos bioativos ou não sobre substratos metálicos. Os resultados apresentados por este trabalho demonstram que os revestimentos estudados obtiveram bons resultados comparativamente aos apresentados pela literatura. Sabe-se, no entanto, que cada técnica de deposição apresenta características bem distintas e que há muitas variáveis envolvidas.

#### 4.4.4 Ensaio de adesão por tração

Os ensaios de adesão por tração foram feitos em 10 amostras padronizadas, sendo que 5 foram submetidas a tratamento térmico, ensaiadas segundo norma ASTM C 333-08, conforme descrito no item 3.5.3. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.8, inclusive do ensaio somente com a resina (cola) para verificação de seu desempenho. O gráfico da Figura 4.18 mostra os resultados do ensaio de adesão, onde pode ser observado a melhoria da resistência ao destacamento das amostras tratadas termicamente.

Substrata	Povostimonto	Tensão de fratura (MPa)	
Substrato	Kevestimento _	Sem Tratamento	Com Tratamento
Ti-6Al-4V	TiO2	10,5±3,1	17,4±7,7
Ti-6Al-4V	Somente cola	40,3	7

Tabela 4.8 Resultados do ensaio de adesão.

Alves em 2010 trabalhando com revestimentos de HA sobre substratos metálicos obteve resultados 5,5 MPa.



Figura 4.18 Resultados do ensaio de adesão.

A Figura 4.19 mostra a seção transversal dos corpos ensaiados, (a) sem tratamento térmico e (b) tratada termicamente, os quais apresentaram uma mistura de falhas adesivas e coesivas, falhas mistas, não ocorrendo ruptura na cola. A falha mista é uma resposta de que o revestimento está bastante homogêneo quanto a microestrutura (distribuição de poros, partículas não fundidas, etc).



Figura 4.19 Falha mista no ensaio de adesão, (a) sem tratamento térmico e (b) tratada termicamente.

A literatura enfoca que a força de destacamento de um ensaio de adesão é uma conjugação de tensões adesivas e coesivas do revestimento, as quais têm influência da rugosidade superficial do substrato, porosidade, tensão residual e estrutura. O efeito da rugosidade deve ser desconsiderado uma vez que foi a mesma em todas as amostras, a porosidade, caso ela fosse elevada, seria um, fator a ser considerado [Yang, 2003; Barnes, 2012], mas em nossas amostras ela é muito baixa, menor que 6%, portanto o aumento da resistência das amostras tratadas deve-se à diminuição das tensões residuais e ao aumento do índice de cristalinidade.

#### 4.4.5 Ensaio de flexão

A Tabela 4.9 mostra os resultados do ensaio de flexão, realizado segundo a ASTM C1161-02 descrito no item 3.5.4, e gráfico da Figura 4.20 mostra as linhas de tendência dos resultados onde pode ser observado que as amostras tratadas termicamente apresentaram valores de tensão de fratura superiores aquelas não tratadas em função da diminuição das tensões residuais e ao aumento do índice de cristalinidade, ou seja, as mesmas razões apresentadas no ensaio de adesão.

Substrato	Revestimento	Tensão de ruptura (MPa)	
Substituto		Sem Tratamento	Com Tratamento
Ti-6Al-4V	TiO2	153±12	193±13

Tabela 4.9 Resultados do ensaio de flexão.



Figura 4.20 Resultados do ensaio de flexão em 4 pontos.

A Figura 4.21 mostra os corpos de prova após ensaio de flexão, (a) sem tratamento térmico e (b) tratada termicamente, onde é evidenciado o destacamento do revestimento após fratura, as marcas dos punções e curvatura das amostras.



Figura 4.21 Ensaio de flexão, corpos ensaiados: (a) sem tratamento térmico e (b) tratados termicamente.

# **5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

## 5.1 Conclusões

A análise dos resultados experimentais permitiu obter as seguintes conclusões:

- A medida do tamanho de partículas foi realizada por dois métodos diferentes: análise de imagem em microscopia eletrônica de varredura e espalhamento de luz laser (*laser light scattering*) LLS, os dois métodos se complementam neste tipo de análise, obtendo-se resultados semelhantes de tamanho médio de partícula. A microscopia eletrônica de varredura permitiu uma visualização da morfologia das partículas.
- Foram obtidos revestimentos com porosidade relativamente baixa (abaixo de 6%), baixo nível de partículas não fundidas, praticamente sem trincas e com boa adesão na interface da camada revestida sobre o substrato, observado por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura e pelos ensaios de riscamento, tração e flexão
- O tratamento térmico posterior ao revestimento foi benéfico nesse material estudado, pois aumentou a resistência à ruptura metal-cerâmica devido ao alivio das tensões residuais do revestimento, recristalização de fases amorfas e redução de oxigênio. Isso foi evidenciado através dos resultados dos ensaios mecânicos e análises de DRX e FRX.
- Amostras submetidas ao tratamento térmico a vácuo mostram maior adesão que as sem tratamento térmico, tanto no ensaio de riscamento, bem como nos ensaios de adesão e flexão.

- Não foi possível identificar difusão entre revestimento/substrato.
- O sistema Ti-6Al-4V/TiO<sub>2</sub> é promissor como material de implante, pois o nível de porosidade e perfil de rugosidade da superfície formada apresenta uma morfologia que deve favorecer o contato e a fixação de células ósseas que necessitam de pontos de ancoragem para sua estabilização e formação de tecido ósseo, ou seja, provavelmente favorecerá a osseointegração.

# 5.2 Sugestões para trabalhos futuros

- Aprofundamento da avaliação dos efeitos tratamento térmico sobre as transformações de fase, com auxílio de microscopia de transmissão.
- Realização de tratamentos térmicos com temperaturas maiores e tempos mais longos.
- Realização de estudos de difusão dos elementos do substrato no revestimento e vice-versa.
- Realização de ensaios de caracterização biológica (citotoxicidade e adesão celular).
- Realização de ensaios de osseointegração.

## 5.3 Trabalhos Apresentados Relacionados com o Tema da Pesquisa

GONÇALVES FERNANDO DE A., ZAVAGLIA CECÍLIA A. DE C., LIMA CARMO ROBERTO P. DE. "Ensaios de adesão entre cobertura cerâmica (TiO<sub>2</sub>) e liga (Ti-6Al-4V) obtidos por aspersão térmica a plasma", VI Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais, III COLAOB, 2010. GONÇALVES FERNANDO DE A., ZAVAGLIA CECÍLIA A. DE C., LIMA CARMO ROBERTO P. DE. "Evaluation of ceramics titania coverage deposited by thermal spray at plasma on grade five titanium alloy", 21<sup>st</sup> Brazilian Congress of Mechanical Engineering, 2011.
## **Referências Bibliográficas**

ALVES, HELENO ROCHA. Avaliação da Aderência em Recobrimentos de Biomateriais Produzidos por Aspersão Térmica a Plasma Atmosférico Utilizando-se Ensaio de Riscamento e Ensaio de Tração. Tese de Doutorado, UFOP – CETEC – UEMG, 2010.

ALVES H. R., SILVA S. N., BRANCO J. R. T. "Avaliação do ensaio de riscamento para determinação da aderência em recobrimentos de hidroxiapatita depositadas por aspersão térmica e submetidos a tratamentos pós-recobrimentos". III Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais, III COLAOB, CDR BR127, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, PHILADELPHIA. ASTM C 1161 – 02: Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature, 15p. 2002.

\_\_\_ ASTM C 633 – 08: Standard Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coatings, 2008. 7p.

\_\_\_\_ASTM C 1624 – 05: Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing, 2005. 28p.

\_\_\_ ASTM E 92 – 03: Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials, 2003. 7p.

ASTM E 1920 – 03: Standard Guide for Metallographic Preparation of Thermal Sprayed Coatings, 2008. 5p.

\_\_\_ASTM F 136: Standard Specification for Ti-6Al-4V alloy casting for surgical implants, 2008. p 1108-88

AMERICAN WELDING SOCIETY. AWS, Welding Handbook, v.2, 9th Edition, 1991.

\_\_\_AWS. *Thermal spraying: practice, theory and application.* 184p, Miami, 1985.

AMERICAN SOCIETY MATERIAL. ASM, ASM Handbook, Metallography and Microstructures, Unit States of America: ASM Handbook Committee, v. 9, 284 p. 2004.

AMERICAN SOCIETY MATERIAL. ASM, ASM Handbook, Surface Engineering, Unit States of America: ASM Handbook Committee, v. 5, 2535 p. 1994.

AMERICAN SOCIETY MATERIAL. ASM, ASM Handbook, Materials Characterization, Ninth Edition: 10: 297-320, e 323-426, 1992.

AMERICAN SOCIETY for METALS. Handbook Committe; ASM Handbook.Chio 1982–1997. 20 v; v 2; P. 586–660.

BARNES, D., JOHNSON, S., SNELL, R. and BEST, S.M. "Using Scratch Testing to Measure the Adhesion Strength of Calcium Phosphate Coatings Applied to Poly (Carbonate Urethane)", Journal of Mechanical Behavior of Biomedic Materials, Vol. 6, pp. 128-138, February 2012.

BAUER ,J. R. O. et al Titânio e Ligas de Titânio Propriedades e Técnicas de Fundição. Revista de Pós-Graduação, São Paulo, v 9, n 2, p 179-185, abr 2002.

BARNES, D., JOHNSON, S., SNELL, R. and BEST, S.M. "Using Scratch Testing to Measure the Adhesion Strength of Calcium Phosphate Coatings Applied to Poly (Carbonate Urethane)", Journal of Mechanical Behavior of Biomedic Materials, Vol. 6, pp. 128-138, February 2012.

BENTO, CARLOS ALBERTO DA SILVA. Estudo da Interface Ti-6Al-4V/TiO2 por microscopia, Dissertação de Mestrado, IQSC – USP, 2000.

BEST, S.M., PORTER, A.E., THIAN, E.S. and HUANG, J. "Bioceramics: Past, Present and for the Future", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 28, Issue 7, pp. 1319-1327, 2008.

CALLUS, P. J., BERNDT, C. C. Relationships between the mode II fracture toughness and microstrucutre of thermal spray coatings. Surface and Coating as Technology, v. 114, p. 114-128, 1999.

CARRADO, A. "Structural. Microstructural and Residual Stress Investigations of Plasma Sprayed Hydroxiapatite on Ti-6Al-4V", ACS Appl. Materials Interfaces, (2), pp. 561-565, 2010. CHEANG, P., KHOR, K. A., Adressing problems associated with plasma spraying of hydro xi apatite coatings. Biomaterials, v. 17, p 537-544, 1996.

CHOU, B. Y. and CHANG, E., "Interface investigation of plasma-sprayed hydroxyapatite coating on titanium alloy with ZrO2 intermediate layer as bond coat", Scripta Materialia, Vol. 45, 487-493, 2001.

CHU P. K., CHEN J. Y., WANG L. P., HUANG N. Plasma-surface modification of biomaterials. Materials Science an Engineering R., 36, p.143-206, 2002.

CLÉRIES L., MARTINEZ E., FERNANDES-PRADAS J. M., SARDIN G., ESTEVE J., MORENZA J. L. "Mechanical properties of calcium phosphate coatings deposited by laser ablation". Biomaterials, 21, p. 967-971, 2000.

DA SILVA, J.C. "Estudo Comparativo de Superfícies de Titânio Utilizadas em Implantes." Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2006.

DOROZHKIN, S.V. Review- "Calcium Orthophosphates as Bioceramics: State of Art", Journal of Functional Biomaterials, pp. 22-107, 2010.

DUDEK, A. "Investigations of Microstructure and Properties in Bioceramic Coatings Used in Medicine", Archieves of Metallurgy and Materials, Vol. 56, Issue 1, pp 135-140, 2011.

FERNANDES, BEATRIZ LUCI. Técnica de Nanorisco para Análise de Adesão de Revestimento de HA, Depositada Através de Aspersão por Plasma, sobre Liga de Titânio. Tese de Doutorado, FEM - UNICAMP, 1999.

FERNANDES-PRADAS J. M., CLÉRIES L., MARTINEZ E., SARDIN G., ESTEVE J., MORENZA J. L. "Influence of tickness on the properties of hydroxyapatite coatings deposited by KrF laser ablation". Biomaterials. 22, p. 2171-2175, 2001.

FERNANDES-PRADAS J. M., CLÉRIES L., SARDIN G., MORENZA J. L. "Characterization of calcium phosphate coatings deposited by Nd:YAG laser ablation at 355 nm: iufluence of thickness". Biomaterials. 23, p. 1989-1994, 2002.

FERREIRA, MARCELO JUNI. Utilização de Alumina Depositada por Aspersão Térmica a Plasma em Ultra-Alto Vácuo. Dissertação de Mestrado, FEM - UNICAMP, 2003.

FACTOR, M., ROMAN, I. Vickers microindentation of WC-12%Co thermal spray coating. Part 1: statistical analysis of microhardness data. *Surface and Coatings Technology*, v. 132, p. 181-193, 2000.

FOWLER D. B., RIGGS, W., RUSS, J. C. Inspecting thermally sprayed coatings. *Advanced Materials and Processes*, p. 41-52, 1990.

GADRI R. B. et al., "Sterilization and plasma processing of room temperature surfaces with a one atmosphere uniform glow discharge plasma", Surface and Coatings Techology, Vol. 131, 528-542, 2000.

GEETHA M., SINGH A. K., MNRALEEDHARAN K., GOGIA A. K., ASOKAMANI R. Effect of hermomechanical processing ou microstructure of a Ti-13Nb-13Zr alloy. Journal of alloys and Compounds, 329, p. 264-271, 2001.

GOLDSTEIN, J. I. "Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis. 2. ed. New York: Plenum Press, 1992, 820 p.

GROSS, K.A. and BABOVIC, M., "Influence of abrasion on the surface characteristics of thermally sprayed hydroxyapatite coatings", Biomaterials, Vol. 23, 4731-4737, 2002.

HERMAN, H. "Plasma - spray coatings". Scientific American, v. 259, n. 3, p. 78, 1988.

HERMAN, H., WANG, G. "Thermal expansion behavior of plasma sprayed cordierite". Sci. American, p. 112, September, 1988.

JACHINOSKI, A.C.& Silva, J. C. "Formação de Ligas de Titânio", Seminário de Formação de Ligas, UFPR, 2005.

KNAPP, J. A. Evaluating Mechanical Properties of Thin Layers using Nanoindentation and Finite-Element Modeling: Implanted Metals and Deposited Layers. MRS Fall Meeting, Dec. 1996.

KURZWEG H., HEIMANN R.B., TROCZYNSKI T "Adhesion of thermally sprayed hydroxyapatite–bond-coat systems measured by a novel peel test", Journal of Materials Science: Materials in Medicine, Volume 9, Number 1, pp. 9-16, 1998.

LEPIENSKI, C. M., ODO, G. Y., KUROMOTO, N. K. . Curso de Propriedades Nanomecânicas. UFPR,. Parte I: Introdução as Modernas Técnicas de Medida de Propriedades Mecânicas de Superfícies, p. 4 – 22, 1998.

LIMA, PETRÔNIO MEDEIROS. Caracterização de Revestimentos de Hidroxiapatita Depositadas por Aspersão Térmica a Plasma sobre a Liga Ti-13Nb-13Zr para Aplicação em Implantes Dentários. Tese de Doutorado, FEM - UNICAMP, 2004.

LIMA, C. C. ; TREVISAN R. Ensaio de adesão em revestimentos metal-cerâmicos obtidos por aspersão térmica a plasma. Revista de Ciência & Tecnologia, 13, p. 51- 61, São Paulo, 1999.

LIMA, C. C. ; TREVISAN R. Aspersão Térmica, Fundamentos e Aplicações. Artliber, São Paulo, SP, 2002.

LIMA, CARMO R. PELLICIARI DE. Caracterização de Coberturas Depositadas por Aspersão Térmica a Plasma. Tese de Doutorado, FEM - UNICAMP, 2001.

LIU et al. "Coated Implants and Methods of Coating", Patent no. US 7,648,726 B2.

LIU, X.; CHU, P. K.; CHUANXIAN, D. "Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomadical applications", Materials Science and Engineering. R. 47, p. 49-121 2004.

LYNN, A.K. and DUQUESNAY, D.L., "Hydroxyapatite-coated Ti–6Al–4V Part 1: the effect of coating thickness on mechanical fatigue behaviour", Biomaterials, Vol. 23, 1937-1946, 2002.

LYNN, A.K. and DUQUESNAY, D.L., "Hydroxyapatite-coated Ti–6Al–4V Part 2: the effects of post-deposition heat treatment at low temperatures", Biomaterials, Vol. 23, 1947-1953, 2002.

NARAYANAN, I.R., SESHADRI, S.K., KWON, T.Y. and KIM, K.H. "Calcium phosphatebased coatings on titanium and its alloys, Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, Vol. 85B, (1), pp 279-299, 2008.

NIE X., LEYLAND A., MATHEWS A. "Deposition of layered bioceramic hydroxyapatite/TiO<sub>2</sub> coatings on titanium alloys using a hybrid technique of micro-arc oxidation and electrophoresis". Surface Coating Technology. 125, p. 407-414, 2000.

NIINOMI, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. Materials Science and Engineering A. vol. 3, p. 231-236, 1998.

OKASAKI Y., RAO S., TATEISHI T., ITO Y. Cytocompatibility of varius metals and development of new titanium alloys for medical implants. Materials Science and Engineering A, v. 243, p. 250-256, 1998.

OLIVER, W.e., PHARR, G. M. An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments. J. Mate. Res., v. 7, n. 6, p. 1564 - 1583, 1992.

PANTEC. Manual de operação e manutenção - durômetro RBSM analógico.

POLLOCK, H. M. Nanoindentation. ASM Handbook: ASM International, v. 18: Friction, Lubrication, and Wear Technology, p. 419 - 429,1992.

POPESCU, M., BRAN, I., ROSU, R.A. and OPRIS, C. "Thermal Spraying- Interdisciplinary Domain", Annals of the Oradea University Fasarle of Management and Thecnological Engineering, Vol X (XX), NR2, pp. 4130-4139, 2011.

PULEO, D.A., NANCI, A. " Understanding and Controlling the Bone-Implant Interface", Biomaterials, 20, pp. 2311-2321, 1999.

QUARANTA, A., IEZZI, G., SCARANO, and PIATTELLI, A. "A Histomorphometric Study of Nanothickness and Plasma-Sprayed Calcium–Phosphorous-Coated Implant Surfaces in Rabbit Bone", Journal of Periodontology, Vol. 81, No. 4, pp. 556-561, 2010.

RIGO E. C. S., Recobrimento biomimético de implantes metálicos com hidroxiapatita. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Sao Carlos, 146p, Sao Carlos-SP,2001.

RIGO E. C. S., SANTOS L. A., CARRODEGUAS R. G., ZAVAGLIA C. A. C., BOSCHI A. O. Bonelike apatite coating on Ti-6Al-4V: novel nucleation process using sodium silicate solution. Mater Sci. Forum, 416 - 4, p. 658-662, 2003.

RODRIGUES, J.C., FERNANDES, A., LOPES, M.A, FERNANDES, M.H. "Hydroxyapatite surface roughness: Complex modulation of the osteoclastogenesis of human precursor cells", Acta Biomaterialia, Available online 6 December 2011.

SANTOS, JOSÉ CARLOS SOUSA DE. Caracterização de Revestimentos de TiO<sub>2</sub> Depositadas por Aspersão Térmica a Plasma sobre a Liga Ti-13Nb-13Zr. Dissertação de Mestrado, FEM - UNICAMP, 2008.

SCHNEIDER, SANDRA G. Obtenção e caracterização da liga Ti-13Nb-13Zr para aplicação como biomaterial. Tese de Doutorado, Instituição de Pesquisa Energéticas e Nucleares (IPEN), 141 p. São Paulo – SP, 2001.

SILVA S. N., Efeito de parâmetros do spray a plasma sobre características estruturais de hidroxiapatita. Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), 117p, Belo Horizonte, 1998.

SILVA S. N., Avaliação in vitro e in vivo de um fosfato de cálcio bifásico e seu uso para aplicação em recobrimentos sobre substratos de aço inox (AISI 316L) e da liga Ti-6Al-4V, Belo Horizonte, Mg. Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica. Universidade Federal de Minas Gerais, 208p, 2003.

SULZER METCO, An Introduction to Thermal Spray, Westbury NY, U.S.A., 2006.

VAZ, ANA PAULA. Morfologia dos Revestimentos de Titânio, Dissertação de Mestrado, UFPR, 2007.

YAN, L., LENG, Y. and WENG, L.T., "Characterization of chemical inhomogeneity in plasmasprayed hydroxyapatite coatings", Biomaterials, Vol. 24, 2585-2592, 2003.

YANG, Y.C. and CHANG, E., "The bonding of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings to titanium: effect of processing, porosity and residual stress", Thin Solid Films, Vol., 444 260-275, 2003.

YANG, Y.C. and CHANG, E., "Influence of residual stress on bonding strength and fracture of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings on Ti-6Al-4V substrate", Biomaterials, Vol. 22, 1827-1836, 2001.

YEN S. K., GUO M. J., ZAN H. Z. "Characterization of electrolytic ZrO<sub>2</sub> coating Co-Cr-Mo implant alloys of hip prosthesis. Biomaterials, 22, p. 125-133, 2001.

ZAFFE D., BERTOLDI C., CONSOLO U. Acumulation of aluminium lamellar bone after implantation of titanium plates, Ti-6AI-4V screws, hydroxyapatite granules. Biomaterials, 25, p. 3837-3844, 2004.

ZAVAGLIA, CECILIA AMELIA DE CARVALHO. Aplicações de Biocerâmicos em Próteses Ortopédicas. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Tese (Livre Docencia), Campinas, 1993.