

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS

LEOPOLDO VIANA BATISTA NETO

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DE FILMES TiN e TiZrN EM AÇO
INOXIDÁVEL UTILIZANDO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL

CAMPINA GRANDE - PB

LEOPOLDO VIANA BATISTA NETO

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DE FILMES TiN e TiZrN EM AÇO
INOXIDÁVEL UTILIZANDO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

ORIENTADOR: PROF. DR. WALMAN BENÍCIO DE CASTRO

CAMPINA GRANDE

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

- B333o Batista Neto, Leopoldo Viana.
Otimização do processo de deposição de filmes TiN e TiZrN em aço inoxidável utilizando planejamento experimental fatorial / Leopoldo Viana Batista Neto. – Campina Grande, 2014.
78 f. : il.
- Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.
- "Orientação: Prof. Dr. Walman Benício de Castro".
Referências.
1. Resistência à Corrosão. 2. Planejamento Fatorial. 3. Nitreto de Ti.
4. Nitreto de Zr. I. Castro, Wlaman Benício de. II. Título.

CDU 620.193(043)

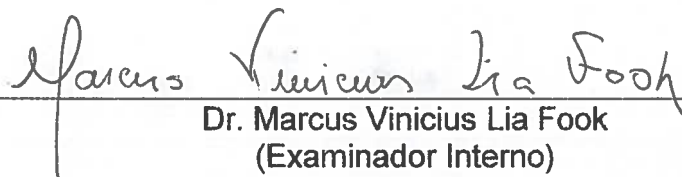
OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DE FILMES TIN E TiZrN EM
AÇO INOXIDÁVEL UTILIZANDO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL

LEOPOLDO VIANA BATISTA NETO

Dissertação Aprovada em 28/08/2014 pela banca examinadora constituída dos
seguintes membros:



Dr. Walman Benício de Castro
(Orientador)
UAEM/UFCG



Dr. Marcus Vinicius Lia Fook
(Examinador Interno)
UAEMa/UFCG



Dr^a. Patrícia Tatiana Araújo dos Santos
(Examinadora Externa)
PNPD/CERTBIO/UFCG

***Dedico este trabalho à Deus,
meus familiares e aos meus amigos...
companheiros de todas as horas...***

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Leopoldo e Ana Maria, pelo amor incondicional, pela minha formação, incentivo e apoio irrestritos.

À minha esposa, Mariana, pela dedicação, compreensão, motivação e companheirismo em todos os momentos de nossas vidas.

Ao meu filho, Guilherme, que me trouxe força para ir além e buscar dias melhores.

Ao meu irmão, Raphael pelo companheirismo e confiança.

Aos meus amigos, pelo compartilhamento de experiências que moldaram o meu caráter.

Ao meu orientador, Walman, pela paciência, compreensão, dedicação e exemplo de pessoa íntegra e dedicada aos seus próximos e à sua profissão.

Ao Laboratório de Caracterização do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe, na pessoa do Professor Dr. Eduardo Kirinus Tentardini pelo compartilhamento do equipamento “Orion 5-HV Sputtering Systems”, fundamental para a realização deste estudo.

Ao Professor, Dr. Renato Alexandre Costa de Santana do Campus da UFCG em Sumé pela valiosa colaboração nos ensaios de corrosão.

Agradeço à banca examinadora: Dr. Marcus Vinícius Lia Fook e Dra. Patrícia Tatiana Araújo dos Santos.

Agradeço a todos que de uma forma direta ou indireta ajudaram a realizar esta dissertação.

RESUMO

Filmes finos de Nitreto de titânio (TiN) e Nitreto de titânio-zircônio (TiZrN) foram depositados sobre substratos de aço inoxidável 316 usando o método de *Sputtering* RF para deposição dos filmes. O planejamento de experimentos (DOE) tem sido reconhecido como um método poderoso para otimizar um processo complexo na indústria. Os efeitos do presente estudo foram verificar a viabilidade e confiabilidade da aplicação do método DOE em processos de *Sputtering* RF, otimizar os parâmetros de processamento para o processo de deposição, identificando os parâmetros sensíveis que afetam a espessura da camada depositada (E.C.D) e a resistência à corrosão (E_{corr}). Para o método de *Sputtering* RF, dois parâmetros, a taxa e tempo de deposição foram escolhidos para serem os parâmetros do processo. Depois da deposição, a estrutura de camada depositada foi caracterizada por Difração de Raios X (DRX) e por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Após o ensaio de polarização, a corrosão foi realizada a fim de investigar a relação entre o início da corrosão e a espessura da camada depositada. A análise de variância (ANOVA) foi realizada para avaliar os parâmetros sensíveis e prever as condições ideais. Com base na análise estatística, os parâmetros mais sensíveis no processo de *Sputtering* RF foram tanto a taxa como o tempo de deposição do filme fino. As melhores condições de deposição foram a taxa de deposição máxima e tempo máximo.

Palavras-chave: Sputtering, aço inox 316 L, filmes finos, nitreto-titânio, nitreto-titânio-zircônio.

ABSTRACT

Titanium nitride (TiN) and titanium-zirconium nitride (TiZrN) thin films were deposited on ASTM F 138 stainless steel substrates using de *Sputtering* RF methods. Design of experiment (DOE) has long been recognized as a powerful method to optimize a complex process in industry. The purposes of present study were to verify the feasibility and reliability of the application of DOE method on de *Sputtering* RF processes and optimize the processing parameters for the deposition process, in which the sensitive parameters that affected the film properties were also identified. For de *Sputtering* RF method, two parameters, deposition rate and time were chosen to be the operating parameters. After deposition, the thin film structure was characterized by X-ray diffraction (XRD), and high-resolution scanning electron microscopy (SEM). After the polarization test, the corrosion analysis was carried out in order to investigate the relationship between the corrosion initiation and the thickness of the deposited layer. The analysis of variance (ANOVA) was conducted to assess the sensitive parameters and predict the optimum conditions. Based on the statistical analysis, the most sensitive parameters in de *Sputtering* RF process were both the deposition rate and time. The optimum deposition conditions in each system were maximum deposition rate and time.

Keywords: Sputtering, aço inox 316 L, filmes finos, nitreto-titânio, nitreto-titânio-zircônio

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Formas cristalográficas do titânio.....	27
Figura 2 - Fenômenos que podem ocorrer através da colisão de partículas Energéticas.....	31
Figura 3 - Modelo do equipamento de deposição por pulverização catódica.....	32
Figura 4 - Placa de aço inoxidável utilizada na osteossíntese de fraturas.....	40
Figura 5 - Amostra seccionada da placa.....	41
Figura 6 - Disposição dos principais componentes do equipamento de deposição.....	42
Figura 7 - Interior da câmara de deposição.....	42
Figura 8 - Célula eletroquímica para testes de corrosão.....	44
Figura 9 - Postentostato/galvanostato PG STATE 302N.....	44
Figura 10 - Gaiola de Faraday.....	45
Figura 11 - Difratoograma de raios X do filme de TiN.....	49
Figura 12 - Difratoograma de raios X do filme de TiZrN.....	50
Figura 13 - Medidas da Amostra de espessura da camada depositada de Ti.....	51
Figura 14 - Medidas da Amostra 6 de espessura da camada depositada de Zr+Ti.....	51
Figura 15 - Superfície de resposta para a espessura da camada depositada (E.C.D) de Ti em função da taxa de deposição e o tempo.....	53

Figura 16 - Superfície de resposta para a espessura da camada depositada (E.C.D) de Ti + Zr em função da taxa de deposição e o tempo.....	54
Figura 17 - Superfície de resposta para o potencial de resistência à corrosão da camada depositada com Ti em função da taxa de deposição e o tempo.....	58
Figura 18 - Superfície de resposta para o potencial de resistência à corrosão da camada depositada com Ti+Zr em função da taxa de deposição e o tempo.....	58
Figura 19 - Curvas de polarização potenciodinâmica para as camadas depositadas de Ti e Ti+Zr.....	61
Figura 20 - Resistência a polarização x biocompatibilidade de alguns metais.....	62
Figura 21 - Curvas de polarização potenciodinâmica para as camadas depositadas de Ti, Ti+Zr e do aço inoxidável sem camada depositada.....	63
Figura 22 - Curvas de Espectroscopia Impedância Eletroquímica para camadas depositadas de Ti e Ti+Zr.....	65
Figura 23 - Curvas de Espectroscopia Impedância Eletroquímica para as camadas depositadas de Ti, Ti+Zr e do aço inoxidável sem camada depositada.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Análise de variância pelo método dos mínimos quadrados de um modelo linear.....	36
Tabela 2 - Composição química do aço F 138 (% em peso).....	40
Tabela 3 - Dados com os níveis e as variáveis do plano fatorial usado na modelagem por superfície de resposta.....	47
Tabela 4 - Matriz de planejamento fatorial usado na modelagem por superfície resposta (RSM) para as variáveis de resposta: espessura da camada de Ti depositada (E.C.D) e da resistência à corrosão (R.C) da camada depositada.....	47
Tabela 5 - Matriz de planejamento fatorial usado na modelagem por superfície de resposta (RSM) para as variáveis de resposta: espessura da camada de Ti+Zr depositada (E.C.D) e da resistência à corrosão (R.C) da camada depositada.....	48
Tabela 6 - Resultados da espessura da camada de Ti e Ti+Zr depositadas (E.C.D).....	52
Tabela 7 - Estimativa das variáveis no resultado da E.C.D com Ti.....	52
Tabela 8 - Estimativa das variáveis no resultado da E.C.D com a mistura de Ti+Zr.....	53
Tabela 9 - Análise de variância(ANOVA) para a camada depositada(C.D) de Ti.....	55

Tabela 10 - Análise de variância (ANOVA) para a camada depositada(C.D) de Ti+Zr.....	56
Tabela 11 - Resultados do potencial de resistência à corrosão na espessura da camada de Ti e Ti+Zr depositadas ($E_{corr.}$).....	56
Tabela 12 - Estimativa das variáveis no resultado da ($E_{corr.}$) com Ti.....	57
Tabela 13 - Estimativa das variáveis no resultado da ($E_{corr.}$) com Ti+Zr.....	57
Tabela 14 - Análise de variância(ANOVA) para a para o potencial de resistência à corrosão da camada depositada com Ti.....	60
Tabela 15 - Análise de variância(ANOVA) para a para o potencial de resistência à corrosão da camada depositada com Zr+Ti.....	60
Tabela 16 - Valor de espessura de camada e de potencial aplicado para as camadas depositadas de Ti e Ti+Zr.....	65

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
1.1	Objetivos.....	17
1.1.1	Objetivo geral.....	17
1.1.2	Objetivos específicos.....	17
1.2	Justificativa.....	18
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
2.1	Biomateriais.....	20
2.1.1	Definições.....	20
2.1.2	Propriedades.....	20
2.1.2.1	Corrosão.....	23
2.1.2.2	Osteointegração.....	24
2.2	Aço inoxidável.....	25
2.3	Titânio.....	28
2.4	Tratamentos de superfícies.....	29
2.5	Filmes finos.....	31
2.6	Deposição de filmes por pulverização catódica (<i>Sputtering</i>).....	32
2.7	Planejamento experimental.....	36
2.8	Metodologia de superfície de resposta.....	38

3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
3.1	Materiais.....	41
3.2	Métodos.....	42
3.2.1	Preparação das amostras.....	42
3.2.2	Deposição de filmes finos.....	42
3.2.3	Caracterização de filmes finos.....	44
3.2.4	Medidas de resistência à corrosão.....	45
3.2.5	Modelagem matemática com planejamento de experimentos.....	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	50
4.1	Caracterização dos filmes finos por difração de raios x (DRX).....	50
4.2	Otimização da técnica de <i>sputtering</i> para a espessura das camadas.....	51
4.3	Otimização da técnica de <i>sputtering</i> para avaliar a resistência à corrosão das camadas depositadas.....	57
4.4	Curvas dos ensaios eletroquímicos.....	61
4.4.1	Curvas de polarização potenciodinâmica linear (PPL).....	61
4.4.2	Curvas de espectroscopia impedância eletroquímica (EIE)	64
5	CONCLUSÕES.....	67
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	68

REFERÊNCIAS.....	69
ANEXOS.....	73

1 INTRODUÇÃO

Biomateriais são substâncias simples ou combinadas, exceto drogas, naturais ou sintéticas, utilizados para tratar ou substituir em parte ou no todo um tecido, órgão ou função orgânica (HELMUS e TWEDEN, 1995).

Os biomateriais utilizados na prática clínica se dividem em metálicos, poliméricos, cerâmicos e compósitos. Desde o século XVI, materiais metálicos como o ouro, prata e platina são utilizados como implante, porém, propriedades mecânicas inadequadas e custo elevado, causaram sérias restrições (COHEN, 1983).

Os materiais metálicos são os biomateriais mais utilizados em implantes ortopédicos; subdividem-se em três grupos: os aços inoxidáveis (AISI 316L e ASTM F-138), as ligas à base de cromo-cobalto (vitalium) e as ligas à base de titânio (Ti) (VAZ, 2007; COHEN, 1983). Dentre estes, o aço inoxidável é o mais utilizado na osteossíntese de fraturas e artroplastias, devido às suas propriedades mecânicas, biocompatibilidade e custo. O titânio possui uma combinação de alta resistência mecânica, alta resistência à corrosão eletroquímica e resposta biológica favorável, porém seu elevado valor de mercado, devido a sua difícil extração e manipulação, continua a ser empecilho para a sua utilização nos países em desenvolvimento (ARAÚJO e COUTO, 2004; DISEGI e ESCHBACH, 2000).

Na década de 70, Per-Ingvar Branemark introduziu o conceito de osteointegração, como sendo a ligação direta, estrutural e funcional entre o osso ordenado e vivo e a superfície de um implante sujeito a cargas funcionais, e esta passou a ser muito enfatizada e discutida nas pesquisas e trabalhos mundiais. Nesse sentido, os implantes com superfícies porosas especialmente preparadas têm sido utilizados para promover o crescimento ósseo em direção aos poros do implante obtendo-se uma aposição óssea mais forte e mais duradoura (BRANEMARK, 1985).

O tratamento da superfície cresce de importância ao considerar que todas as reações primárias que ocorrem na interface implante-osso são dependentes da composição química da superfície e da sua morfologia (rugosidade, porosidade e salpicos) (LIMA, 2002).

O nitreto de titânio (TiN) têm sido frequentemente utilizado sobre superfícies de ferramentas de corte com o objetivo de aumentar a sua vida útil, propiciar maior produtividade e economia para as indústrias de usinagem mecânica, uma vez que

possui elevada dureza e excelentes propriedades tribológicas (CONCEIÇÃO, 2014; VEPREK, 2008).

Recentemente tem sido utilizado filmes finos de Titânio e Zircônia (TiZrN) como revestimentos protetores, obtendo-se como resultado uma resistência superior aos desgastes devido a formação de camadas estáveis de óxido do filme, bem como uma maior dureza pelo fortalecimento de uma formação sólida (CHINSAKOLTHANAKON, 2012).

Vários métodos podem ser utilizados para produzir filmes finos, dentre as diversas técnicas, a pulverização catódica, também chamada de *Sputtering*, vem obtendo destaque, por ser uma tecnologia limpa na produção de revestimentos e por apresentar um método de produção economicamente eficiente, além de apresentar boa reprodutibilidade na produção de filmes finos (CONCEIÇÃO, 2014).

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Otimizar o processo de Sputtering utilizando planejamento experimental fatorial e avaliar a influência das variáveis de processo na espessura da camada depositada e na resistência à corrosão de amostras de aço 316L revestidas com titânio e a mistura de titânio e zircônio.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Medir a camada depositada nas amostras de aço inox por Microscopia Eletrônica de Varredura;
- Caracterizar as fases presentes na camada depositada nas amostras de aço inox por Difração de Raios-X;
- Avaliar a resistência à corrosão das camadas depositadas nas amostras de aço inoxidável;
- Aplicar Planejamento Fatorial para avaliar as variáveis da técnica de *sputtering* na espessura das camadas depositadas nas amostras de aço inox;
- Aplicar Planejamento Fatorial para verificar a influência das variáveis da técnica de *sputtering* na resistência à corrosão das camadas depositadas nas amostras de aço inox.

1.2 Justificativa

O crescente aumento da expectativa e da exigência de qualidade de vida da população, tornaram a dor e perda parcial ou total da função dos membros e órgãos, algo inadmissível nos dias atuais, tanto pelo caráter incapacitante quanto pelos transtornos sociais e psíquicos.

O desenvolvimento de novos materiais tornou possível a reconstituição e preservação do bem estar físico, psicológico e social do indivíduo através do tratamento de doenças congênitas, degenerativas e sequelas de traumas e doenças inflamatórias e infecciosas, além de reduzir muito as complicações decorrentes do seu uso, como: soldura e desgaste precoce, infecção, incompatibilidade. A área de atuação destes materiais também foi ampliada, para atender as necessidades dos pacientes em termos de reabilitação, conforto, conveniência e estética.

Além do aumento da expectativa e qualidade de vida da população, o crescimento do número e da energia causada pelos acidentes automobilísticos e por armas de fogo, têm levado ao aumento da complexidade dos traumas e do consumo mundial de implantes ortopédicos. Desta forma, tem-se buscado o desenvolvimento de biomateriais mais resistentes e duráveis, compatíveis com a maior exigência da população mundial.

Apesar do aço inoxidável ser o biomaterial metálico mais utilizado em ortopedia, devido as suas características de biocompatibilidade, propriedades mecânicas, boa resistência à corrosão e baixo custo, o Titânio vem paulatinamente substituindo-o, devido ao seu baixo módulo de elasticidade, superior biocompatibilidade e uma melhor resistência à corrosão. Porém, devido ao elevado custo do Titânio, seu uso em países em desenvolvimento, ainda é limitado e de exceção, principalmente para aqueles pacientes menos abastados, e dependentes do sistema público de saúde.

Com o desenvolvimento dos tratamentos de superfícies e de seus revestimentos, está sendo possível agregar fatores positivos de dois ou mais materiais em um mesmo implante, de forma que o produto gerado tenha melhores características de corrosão, desgaste e abrasão, melhorando assim as propriedades físico-químicas, mecânicas (dureza) e tribológicas dos biomateriais.

Neste trabalho, avaliou-se a deposição de filmes finos titânio de (Ti) e da mistura de titânio e zircônio (Ti + Zr), através do processo de pulverização catódica -

Sputtering, sobre placas de aço inoxidável 316L, analisando a influência das variáveis do processo sputtering, na espessura da camada depositada e na resistência à corrosão destes filmes finos, unindo-se o baixo custo do aço inoxidável, à elevada resistência à corrosão do Ti e da mistura Ti + Zr.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Biomateriais

2.1.1 Definições

Qualquer substância (outra que não droga) ou combinações, sintéticas ou natural que de modo contínuo ou intermitente, entra em contato com fluidos corpóreos, mesmo que esteja localizado fora do corpo, com o objetivo de tratar, substituir no todo ou em parte a função de um tecido ou órgão é conhecido como biomaterial (ARAUJO e COUTO, 2004; HELMUS e TWEDEN, 1995).

O uso de materiais em aplicações biomédicas é antigo, existindo registros de que romanos, chineses e astecas utilizavam ouro em tratamentos dentários mais de duzentos mil anos atrás. Sendo inicialmente utilizados no tratamento de situações da vida, o uso dos biomateriais tem se estendido progressivamente para uma vasta gama de funções corporais, sendo atualmente utilizados para atender às necessidade que o paciente tem em termos de reabilitação, conforto, conveniência e estética (ARAÚJO e COUTO, 2004).

2.1.2 Propriedades

Os biomateriais foram desenvolvidos para numerosas aplicações na Medicina, Odontologia, Farmacologia e demais especialidades da área de saúde. Não devem produzir qualquer resposta biológica adversa local ou sistêmica, ou seja: o material deve ser não-tóxico, não-carcinogênico, não-antigênico, não-mutagênico e quando utilizado por via endovascular, não-trombogênicos (VAZ, 2007).

Os biomateriais utilizados na prática clínica se dividem em metálicos, poliméricos, cerâmicos e compósitos. Os materiais metálicos são os biomateriais mais utilizados em implantes que sofrem altos carregamentos de tensão. Pela combinação de biocompatibilidade, resistência mecânica, ductilidade, custo efetivo e facilidade de fabricação. O aço inoxidável é o biomaterial metálico mais utilizado na Ortopedia e Traumatologia, assim como em outras áreas afins (DISEGI, 2000; SILVA, 2006).

Um grande número de metais e ligas têm provado serem satisfatórios como material para implante, durante muitos anos de aplicação cirúrgica. Eles são especificados como materiais para implantes pelas normas da Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM) e as da Organização Internacional para Normatização (ISO) e por outras normas nacionais. Esses materiais possuem resistência à corrosão e biocompatíveis, ou seja, satisfazem dois requerimentos básicos para implantes. Essas duas propriedades são, geralmente, relacionadas porque quanto menos substâncias o material liberar, melhor será a aceitação do material pelo tecido (VAZ, 2007).

Biocompatibilidade é a característica inerente a um biomaterial em cumprir, com uma resposta apropriada, uma aplicação específica. Promove a formação de tecido normal na sua superfície, além de estabelecer com o meio biológico adjacente uma interface contígua capaz de suportar as cargas normais ao local do implante. O número de variáveis que afetam essa característica é enorme, o que torna bastante difícil a sua definição e medida (ARAUJO E COUTO, 2004).

Como a biocompatibilidade depende das interações entre o implante e os tecidos adjacentes e vários fatores que podem variar de um indivíduo para o outro e mesmo, de uma região para outra do corpo de um mesmo indivíduo, pode-se perceber que não se pode afirmar, de uma maneira genérica, que um determinado material é biocompatível (ARAUJO E COUTO, 2004)

Do ponto de vista de resistência mecânica, em decorrência das distintas solicitações de um implante ósseo, até o momento não conseguiu-se desenvolver um material que supere ou ao menos se iguale às ligas metálicas de grau cirúrgico (GIORDANI, 2007).

Os tecidos comportam-se de forma diferente quando em contato com materiais diferentes, promovendo respostas diversas, algumas desejáveis e outras não, motivo pelo qual a seleção do material deve ser criteriosa (SILVA, 2006). Os biomateriais podem ser classificados em materiais bioinertes, bioreativos e bioativos (CALLISTER, 2002).

Os materiais bioinertes não induzem resposta local do sistema imunológico, mas tendem a serem envolvidos por uma cápsula fibrosa isolando-se do meio biológico (CASTNER, 2002). Nestes materiais, a película de óxido em contato com o tecido é praticamente insolúvel. É dessa inércia biológica da superfície oxidada que resulta a propriedade de biocompatibilidade. As cerâmicas são quimicamente muito

estáveis sendo as mais empregadas como biomateriais aquelas à base de carbono, alumina e zircônia (VAZ, 2007).

Os materiais bioreativos são aqueles que induzem uma resposta específica na interface implante-tecido, permitindo uma ligação entre eles. A interação entre implante-tecido ocorre com a ausência da camada fibrosa, sendo considerado ótimo quando este tecido é considerado normal e estabelece uma interface capaz de suportar cargas funcionais (BENTO, 2000). São materiais que em contato com o ar, a água ou qualquer outro eletrólito forma uma camada fina e aderente de óxido espontaneamente na sua superfície a qual lhe confere características de biocompatibilidade. Os principais metais utilizados como biomateriais estão presentes nesta classe de materiais e situam-se no limite entre os materiais bioinertes e os bioativos. Esses metais adquirem bioatividade após um tratamento de ativação de superfície do seu óxido. No entanto, a maioria dos biomateriais metálicos não é bioreativa, ficando mais próxima à classe dos materiais bioinertes (VAZ, 2007).

Os bioativos têm a propriedade de formar tecido sobre a superfície de um biomaterial e estabelecer uma interface capaz de suportar cargas funcionais. Induzem uma resposta específica na interface implante-tecido, permitindo uma melhor ligação entre o material e o tecido vivo. Quando estão em contato com o tecido ósseo, os materiais bioativos formam uma camada de apatita biologicamente ativa sobre sua superfície, e ligam-se ao tecido através desta camada. Três classes de materiais cerâmicos parecem cumprir esse papel: vidros bioativos e vitrocerâmicas, cerâmicas de fosfato de cálcio e compósitos desses vidros e cerâmicas com fases inertes (VAZ, 2007).

A seleção do material a ser utilizado deve levar em consideração as propriedades físicas, químicas e mecânicas do material e principalmente na aplicação a que se destinam (CASTNER, 2002). As principais propriedades dos biomateriais são: Resistência, Módulo de Elasticidade, Torsão ou Flexão, Fadiga, Rugosidade, Molhabilidade, Taxa de Permeação, Bioestabilidade, Bioatividade e Esterilização (CALLISTER, 2002).

2.1.2.1 Corrosão

A corrosão é um dos principais problemas enfrentados pelos biomateriais metálicos, sendo uma reação não desejada do metal com o meio. Acontece quando átomos do metal se tornam ionizados e migram para a solução, ou combinam com oxigênio ou outro elemento em solução para formar um composto que se dissolve ou degrada (CALLISTER, 2002).

Os biomateriais, como estão inseridos em meio biológico, que é agressivo, sofrem o processo de corrosão ao entrarem em contato com os íons de Cl^- , Na^+ e HCO_3^- nos fluidos celulares e sanguíneos, tendo como resultado um enfraquecimento do material e conseqüente diminuição de sua vida útil, além da produção de produtos de corrosão, resultando em efeitos indesejáveis ao organismo (PANOSSIAN, 1993).

A corrosão sofrida pelos aços inoxidáveis quando utilizados como implantes ortopédicos são: a corrosão por pite, em fresta, galvânica, intergranular e mecânico-química (VILLAMIL et al., 2002).

A corrosão por pite é o tipo de corrosão localizada que se inicia em diferentes pontos da superfície. O pite ocorre devido ao rompimento do filme passivo, causado por agentes químicos ou por esforços mecânicos. Um exemplo prático é o emprego de pinças de redução na fixação do implante no período intra-operatório (VILLAMIL et al., 2002).

A corrosão em fresta, como o nome indica, ocorre no interior de frestas estreitas que se encontram na junção formada entre duas peças metálicas, como o que acontece quando se utilizam placas e parafusos como implantes ortopédicos (VILLAMIL et al., 2002).

A corrosão galvânica ocorre sempre no contato entre dois materiais metálicos, de relatividades diferentes, instalados no mesmo meio (VILLAMIL et al., 2002).

Aços inoxidáveis são materiais metálicos ditos policristalinos e polifásicos, pois sua estrutura é constituída por diferentes cristais (grãos) que se desenvolvem em diversas orientações. A região limite dos diferentes grãos cristalinos apresenta átomos em níveis maiores de energia do que aqueles que compõem o grão, o que favorece o aparecimento de corrosão intergranular (VILLAMIL et al., 2002).

A corrosão mecânico-química ocorre devido ao processo de oxidação do metal quando este é submetido simultaneamente ao meio químico corrosivo e a esforços mecânicos (VILLAMIL et al., 2002).

É sabido que todos os materiais metálicos sofrem corrosão em meio orgânico, cuja intensidade pode ser agravada por ambiente mecânico hostil ou por processamento inadequado do material. Alguns autores observam que a presença e extensão do processo corrosivo ocorre independente da composição da liga e não pode ser relacionada à duração da implantação (CALLISTER, 2002).

2.1.2.2 Osteointegração

O termo osteointegração foi definido como sendo a ligação direta, estrutural e funcional entre osso ordenado e vivo e a superfície de um implante sujeito a cargas funcionais, sem formação de camada fibrosa. Atualmente é definida como uma ligação química e físico-química entre o implante e o osso. A forma e topografia, além da rugosidade superficial são consideradas de extrema importância para a osteointegração (BRANEMARCK, 1985).

A forma e topografia do implante devem ser consideradas para a substituição do tecido duro, pois havendo concentração de tensão, o fenômeno de reabsorção do osso natural pode acontecer, promovendo o enfraquecimento da interface osso-implante, esta é a causa principal do insucesso da osteointegração (SILVA, 2000).

A rugosidade da superfície em particular tem influência direta no ancoramento das células ósseas e conseqüentemente na sua proliferação no material, a largura, a profundidade e a quantidade de sulcos são considerados fatores determinantes para uma reação positiva e orientação das células no substrato. Células ósseas aderem-se mais facilmente a superfícies rugosas e aparecem de maneira diferenciada quando comparadas com a morfologia de uma matriz extracelular (CONCEIÇÃO, 2014).

A rugosidade tem fundamental importância nos primeiros estágios da vascularização do tecido, que se forma em torno do implante imediatamente após a cirurgia. Ela é responsável pelos parâmetros de migração, alinhamento, orientação, adesão, crescimento das proteínas e das funções celulares (SILVA, 2000; CONCEIÇÃO, 2014).

O primeiro tecido a entrar em contato com o implante é o sangue, cujo volume envolvendo o implante vai variar em função da geometria do implante e do sítio cirúrgico. O coágulo sofrerá uma série de eventos biológicos que terminarão na formação de tecido ósseo ao redor do implante. Recentes estudos indicam que modificações nas superfícies dos implantes têm aumentado o contato entre o osso e o implante o que ajuda a osteointegração em diferentes estágios, incluindo a diferenciação das células presentes na interface osso-implante imediatamente após o procedimento cirúrgico, bem como na quantidade de matriz óssea calcificada na superfície do implante (VAZ, 2007; SILVA, 2000).

2.2 Aço inoxidável

O aço inoxidável (AI) foi descoberto em 1904 por Leon Guillet, porém seu uso como biomaterial só deu-se em 1926 quando Strauss patenteou o aço inoxidável 18Cr-8Ni contendo 2-4% de molibdênio e uma pequena percentagem de carbono, tendo resistência a corrosão suficiente para implantação no corpo humano (ARAUJO e COUTO, 2004).

O cromo quando adicionado ao aço em uma proporção acima de 11% em peso produz uma fina camada aderente de óxidos na superfície do aço inoxidável que efetivamente o protege ou o passiva em muitos meios corrosivos (ARAUJO e COUTO, 2004).

O aço inoxidável utilizados em implantes deve ter estrutura austenítica, mais resistente à corrosão, que é obtida pela adição de 13 e 16% de níquel para estabilizar a estrutura cúbica de face centrada do ferro e expandir o campo da fase austenítica, tornando-a estável até em temperaturas abaixo da ambiente, embora os íons deste metal causem comumente hipersensibilidade (ARAUJO e COUTO, 2004; KRAUSS, 1995).

O aço inoxidável austenítico é não magnético e não endurecível por tratamento térmico, mas por trabalho a frio. Quando passivado ao ar, tem sua passividade destruída por íons cloretos em pontos ou áreas localizados, provocando a corrosão por pites nesses pontos. Embora a perda da massa possa ser às vezes insignificante e insidiosa, muitas vezes um pite é suficiente para deixar um equipamento fora de serviço. Por esse motivo é preciso aumentar a resistência do

aço inoxidável a esse tipo de corrosão, em soluções salinas, para isso adiciona-se molibdênio como elemento de liga ao aço inoxidável, permitindo a formação de uma camada passiva mais resistente (VILLAMIL et al., 2002).

De acordo com a norma NBR ISO 5832-1, implantes de aço inoxidável devem conter uma única fase de microestrutura austenítica. As normas para implantes especificam que a microestrutura não deve conter ferrita delta quando examinada com 100 vezes de ampliação. Ferrita delta é uma fase secundária inaceitável em implantes de aço inoxidável por causa da menor resistência a corrosão quando comparada a matriz austenítica. Além disso, ferrita delta é ferro-magnética e aumenta a permeabilidade magnética do aço inoxidável (VILLAMIL et al., 2002; KRAUSS, 1995).

As propriedades mecânicas não devem mudar durante um período prolongado de uso, elas incluem, resistência mecânica, ductilidade, desgaste e corrosão-fadiga. O material recozido apresenta menor resistência mecânica o que é preferido para a manufatura de fio para cerclagem e chapas de reconstrução onde uma baixa resistência e alta ductilidade são necessárias para adaptação da forma. O trabalho a frio, pode aumentar a resistência e dureza, e é usado para fabricar placas e parafusos para osteossíntese (GIORDANI, 2007; DISEGI, 2000).

Fadiga é a ruptura de componentes, sob uma carga bem inferior à carga máxima suportada pelo material, devido a solicitações cíclicas, começa a partir de uma trinca (nucleação) ou pequena falha superficial, que se propaga ampliando seu tamanho. Quando a trinca aumenta de tamanho, o suficiente para que o restante do material não suporte mais o esforço que está sendo aplicado, a peça se rompe repentinamente (VILLAMIL, 2002).

As próteses ortopédicas têm uso prolongado e sofrem com o meio altamente agressivo que constitui o organismo humano, cujos fluidos, ricos em cloretos de sódio, estimulam a corrosão. As conseqüências clínicas da corrosão de implantes são bem conhecidas e o produto da corrosão pode causar mudanças na histologia (estrutura microscópica normal de tecidos) do tecido local tanto por efeitos tóxicos diretos quanto por uma hipersensibilidade local. Níquel, cobalto e cromo, tanto na forma elementar quanto combinados, são conhecidos como causadores de alergias. Essa resposta biológica contrária do tecido nas proximidades do implante, pode causar a soltura precoce sendo necessária uma cirurgia de revisão do implante ortopédico (DISEGI, 2000; VILLAMIL, 2002).

O aço inoxidável usado para implantes tem maior potencial de proteção contra corrosão por pite do que outros tipos de aços inoxidáveis por causa do seu baixo teor de carbono e alto teor de cromo. Além disso, a adição de molibdênio em teores acima de 2% eleva a resistência à corrosão localizada para meios mais agressivos (DISEGI, 2000).

Nos aços inoxidáveis do tipo 316 com alto teor de carbono, tem sido observado, depois de prolongado aquecimento na faixa de temperatura de sensitização (400 - 650°C) ou resfriamento lento nesta faixa de temperatura, a formação de carbonetos de cromo nos aços contendo molibdênio (tipos 316 e 316L). Esses carbonetos tendem a precipitar no contorno de grão onde irão destruir a passividade do aço e causar um efeito adverso na resistência à corrosão intergranular por causa da alta concentração de cromo no contorno. A baixa concentração de cromo na vizinhança destes carbonetos pode promover aumento do ataque por corrosão. Reduções nos teores de carbono podem reduzir a cinética da reação de precipitação (sensitização) (VILLAMIL, 2002).

Para minimizar esses efeitos adversos do aço inoxidável austenítico, foi desenvolvido um implante de aço inoxidável com alto teor de nitrogênio o qual combina os benefícios das propriedades mecânicas com uma menor incidência de reações alérgicas. Além disso, esse aço inoxidável é muito resistente à corrosão por causa do seu alto teor de cromo, molibdênio e nitrogênio (MACHADO, 2002).

Duas diferentes composições de aço inoxidável com alto teor de nitrogênio, foram desenvolvidas, para serem utilizadas em implantes. Ambas têm alta percentagem de manganês, o qual é necessário para aumentar a solubilidade do nitrogênio que substitui o níquel nestes aços inoxidáveis. Este elemento causa aumento das resistências à corrosão por pite e à corrosão sob tensão e inibe a corrosão intergranular (sensitização). Causa também aumento nas resistências à fluência e à fadiga, além de aumentar os limites de escoamento e de resistência. Tem forte efeito estabilizador da austenita, dificultando a formação de martensitas, tanto as induzidas por deformação como as formadas durante o resfriamento, previne a formação de fases magnéticas secundárias, além de apresentar menor custo que o níquel, que é o elemento estabilizador da austenita, tradicionalmente usado (MACHADO, 2002).

Os aços inoxidáveis com alto teor de nitrogênio, geralmente, apresentam boas propriedades mecânicas. No estado recozido, a resistência é muito maior que a do

implante de aço inoxidável convencional embora a ductilidade esteja na mesma faixa (DISEGI, 2000; MACHADO, 2002).

Atualmente, o aço inoxidável é o material mais freqüentemente utilizado para fixação interna. Sua biocompatibilidade foi provada por décadas de implantação humana com êxito. Além disso, demonstra uma boa combinação de resistência mecânica, ductilidade, custo efetivo e facilidade de fabricação. O seu uso em cirurgias ortopédicas abriu uma vasta faixa de novas possibilidades no tratamento de fraturas (ARAUJO e COUTO, 2004).

Testes comparativos entre o aço inoxidável e as ligas de titânio, mostraram que a resistência à corrosão é menor no aço, sendo mais facilmente atacado pelos fluidos corpóreos, ricos em íons cloreto. A consequência da corrosão será o enfraquecimento do implante, e a liberação dos produtos da corrosão nos tecidos vizinhos, resultando em efeitos indesejados. Essas duas propriedades são geralmente relacionadas porque quanto menos substâncias o material liberar, melhor será a aceitação do material pelo tecido (PANOSSIAN, 1993).

2.3 Titânio

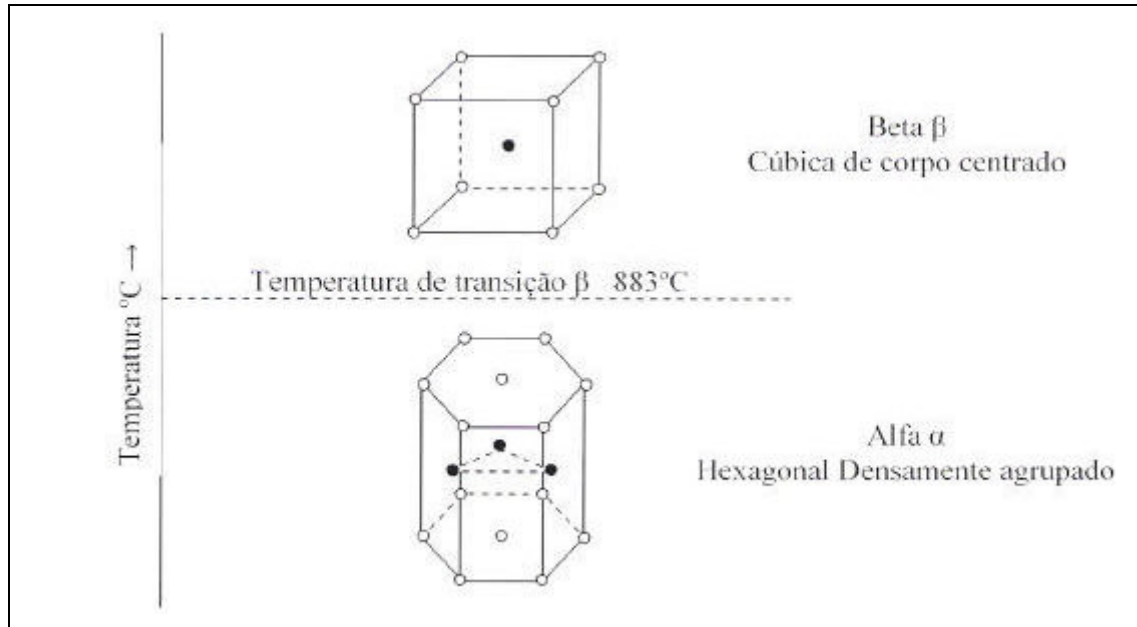
Considerado raro após o seu descobrimento, hoje o titânio é considerado o quarto mais abundante metal da crosta terrestre, atrás apenas do alumínio, ferro e magnésio. Seu custo é alto devido a sua dificuldade de extração, processamento e fabricação (LIU, 2004).

O titânio é um elemento químico de transição, com número atômico 22, peso atômico 47,9 g/mol e módulo elástico de 105 (GPa). É um material de baixa densidade e elevada resistência à corrosão. Com a adição de elementos à sua liga, eleva-se substancialmente a sua resistência mecânica (LAUSMAA, 2001).

As propriedades físicas do titânio podem variar de acordo com o grau de impureza de elementos como: oxigênio, ferro, nitrogênio, carbono e hidrogênio, a adição de outros metais para a formação de ligas e do processamento termomecânico. O titânio, como pode ser vistas na Figura 1, possui duas formas cristalográficas quando em temperatura ambiente tem forma hexagonal densamente agrupada (hcp), que corresponde à estrutura cristalina da fase alfa (a) e a fase beta

(β), que observa-se em temperaturas acima de 883°C através da forma cúbica de corpo centrado (ccc) (LIU, 2004).

Figura 1 – Formas cristalográficas do titânio



Fonte: LIU, 2004.

O titânio comercialmente puro Ti-CP com baixo teor de ferro minimiza as interações adversas entre o implante e o corpo humano. Apesar desses atributos positivos, a resistência mecânica do Ti-CP permanece abaixo do limiar normal considerado para substituição de tecido duro (SILVA, 2006).

A resistência superior à corrosão do Ti em relação a outros metais tem sido atribuída pela existência de uma fina e estável camada protetora de óxido passivante de TiO_2 (óxido de titânio). Este comportamento passivo faz com que o metal possua uma ampla gama de usos em equipamentos de processamento químico, implantes cirúrgicos e aparelhos protéticos (SILVA, 2006).

2.4 Tratamentos de superfícies

A partir da década de 70, Per-Ingvar Brånemark introduziu o conceito de osteointegração, desviando os olhares dos pesquisadores para a superfície dos

implantes (BRÄNEMARK, 1985). Os implantes passaram a ser modificados para obtenção de superfícies com características específicas. O tratamento da superfície cresce de importância se considerarmos que todas as reações primárias que ocorrem na interface implante-osso são dependentes da composição química da superfície e da sua morfologia (SILVA, 2006; VAZ, 2007).

Podem ser utilizados métodos físicos e químicos. Os parâmetros adequados para uma superfície apropriada de implantes ainda não estão bem definidos na literatura, dessa forma, novas técnicas de modificação de superfícies vêm sendo estudadas e aperfeiçoadas. (VAZ, 2007).

Os tratamentos de superfície podem ser classificados em: tratamentos de subtração e adição, e em tratamentos químicos e físicos. Os processos de subtração são aqueles que retiram uma camada da superfície, incluem o processo de jateamento de partículas, ataque químico e mais recentemente a modificação a laser. Os processos de adição são caracterizados pela deposição de camadas sobre a superfície, podendo produzir superfícies porosas e rugosas, características estas que influenciarão na camada de óxido a ser produzida (VAZ, 2007).

Os tratamentos químicos são utilizados para garantir aos implantes metálicos características de limpeza e assepsia para o seu uso em cirurgias, com eliminação de impurezas oriundas do processo de fabricação; rugosidade adequada da superfície visando o aumento de biocompatibilidade; obtenção de uma camada homogênea regular de óxido de espessura variável sobre a sua superfície. Dentre os processos químicos pode-se citar: tratamento químico, tratamento eletroquímico (oxidação anódica), deposição por vapor químico, processo biomimético, deposição sol-gel e deposição por eletroforese. (VAZ, 2007).

Os tratamentos físicos têm como característica a não ocorrência de reações químicas durante o processo de modificação da superfície. A formação de uma camada modificada, de filmes ou de revestimentos é atribuída à energia térmica, cinética e elétrica que são utilizadas nesses procedimentos, nos quais se incluem a aspersão térmica e a deposição física de vapor (PVD) ou *Sputtering*.(SILVA, 2006; VAZ, 2007)

A aspersão térmica através do processo de plasma pode-se produzir uma grande variedade de propriedades de superfície, variando apenas alguns parâmetros experimentais como, a densidade de elétrons, a energia e as variações de funções. A aspersão térmica se define por um grupo de processos por meio dos

quais se deposita, sobre uma superfície previamente preparada, camadas de materiais metálicos ou não metálicos (SILVA, 2006).

A deposição física de vapor (PVD), pulverização catódica ou *sputtering* vem obtendo destaque, por ser uma tecnologia limpa na produção de revestimentos e por apresentar um método de produção economicamente eficiente, além de apresentar boa reprodutibilidade na produção de filmes finos (CONCEIÇÃO, 2014). Possibilita alta densidade do revestimento, forte adesão ao substrato, formação de uma camada com vários componentes e pode ocorrer com baixa temperatura do substrato (VAZ, 2007; LIU ET AL, 2004).

2.5 Filmes finos

Filmes finos podem ser definidos como revestimentos dispostos sobre uma superfície ou substrato, na forma de uma fina camada com espessura que geralmente varia de poucos angströms (10^{-10} m) até alguns micrômetros (10^{-6} m) (TENTARDINI, 2004; WASA, 2004).

A especificidade do material nas interações do implante com os tecidos, deriva das propriedades da superfície do implante (composição química, microtextura, grau de contaminação, energia livre de superfície e resistência a corrosão (VAZ, 2007).

Os filmes finos podem ser formados por uma variedade de técnicas, todas elas envolvem dois processos básicos: nucleação e crescimento (CONCEIÇÃO, 2014). O que irá prevalecer dependerá dos materiais envolvidos, da temperatura do substrato e do grau de saturação do vapor. Em geral a evolução da estrutura do filme dependerá da dinâmica do processo, dos processos difusivos que incluem a mobilidade de superfície e de volume (TENTARDINI, 2004; WASA, 2004).

Thornton em 1977, usando resultados experimentais de filmes metálicos crescidos por Magnetron *Sputtering* com espessuras variando de 20 a 250 angströms, propôs um modelo com 04 zonas, nele inclui uma zona de transição T para levar em consideração a pressão do gás de *sputtering* e a difusão de superfície. A zona 1 apresenta estrutura de grãos cônica ou fibrosa com fronteiras pouco delimitadas devido a rugosidade do substrato em que a deposição é feita, seguida pela zona T ou de transição, marcada por grãos com fronteiras mais delimitadas e mais densos.

E finalmente a zona 2 formada por grãos com estrutura colunar ajudada pela difusão de superfície e zona 3 com grãos com estruturas mais simétricas (TENTARDINI, 2004; WASA, 2004).

Recentemente os tratamentos superficiais através da deposição de filmes finos têm recebido grande importância na indústria metal-mecânica, principalmente em peças sujeitas ao desgaste e corrosão, os quais geralmente são constituídos de nitretos, carbetos, silicatos e boretos (CONCEIÇÃO, 2014; SESHAN, 2002).

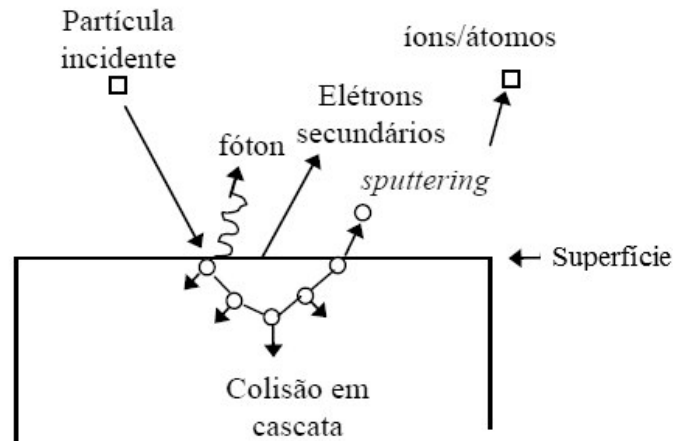
Os processos de formação dos filmes podem ser divididos em dois grupos fundamentais, o químico (CVD- Chemical Vapor Deposition) e o físico (PVD- Physical Vapor Deposition) (VAZ, 2007).

2.6 Deposição de filmes por pulverização catódica (*Sputtering*)

Diversos fenômenos podem ser observados quando a superfície de um sólido é bombardeada por partículas energéticas (átomos, íons, ou moléculas), a depender principalmente do sólido a ser bombardeado, da partícula incidente e sua relação massa e carga, e principalmente de sua energia cinética (TENTARDINI, 2004).

Para que um átomo seja ejetado da superfície de um material, a partícula incidente deve possuir maior ou igual energia de ligação do átomo na superfície, e essa energia que é transferida aos átomos da superfície do sólido, faz com que estes sejam empurrados para posições diferentes, podendo ocasionar uma colisão em cascata, e daí surge à possibilidade de que um átomo da superfície seja ejetado, o que caracteriza o chamado efeito *sputtering* (Figura 2) (CONCEIÇÃO, 2014).

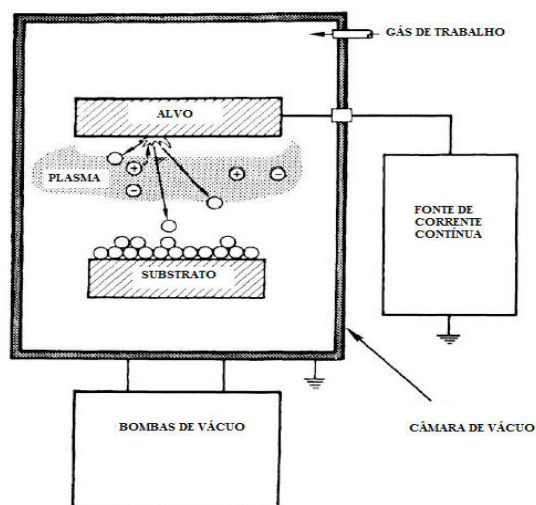
Figura 2- Fenômenos que podem ocorrer através da colisão de partículas energéticas



Fonte: CONCEIÇÃO, 2014.

Sputtering designa o mecanismo de ejeção de material de uma superfície (alvo) pelo bombardeamento de partículas com alta energia. O material ejetado se deposita sobre o substrato e seu suporte, colocados em oposição à superfície bombardeada. Esta técnica permite a deposição de uma grande variedade de materiais, incluindo Alumínio, ligas de Alumínio, Platina, Ouro, Titâneo, Tungstênio, ligas de Tungstênio, Molebidênio, Silício, Oxido de Silício e Silicetos (Figura 3) (CONCEIÇÃO, 2014).

Figura 3 - Modelo de equipamento de deposição por pulverização catódica



Fonte: CONCEIÇÃO, 2014.

A aplicação da alta tensão ao gás (Ar) em baixa pressão produz uma descarga luminescente (glow discharge), forma-se uma região eletricamente neutra contendo íons de argônio (Ar^+) e elétrons, é o plasma. Como o alvo está conectado ao catodo (-), os íons são acelerados contra este e arrancam átomos do material. Os átomos arrancados colidem várias vezes no plasma em sua trajetória na direção do substrato (anodo +) onde se condensam para formar o filme. A descarga luminescente é auto-sustentável a partir de determinado valor de corrente em um processo de avalanche. Um elétron livre acelerado colide com o Ar neutro arrancando-lhe um elétron e transformando-o em um íon (Ar^+). O elétron inicial agora lento e o que foi arrancado é novamente acelerado pelo potencial aplicado produzindo numa reação em cadeia mais e mais íons de argônio. Uma vez iniciado o processo de sputtering os íons Ar^+ produzem elétrons adicionais a partir do alvo, são estes elétrons secundários que ajudam a manter o plasma ao colidirem com os átomos neutros (CONCEIÇÃO, 2014; OHRING, 1992).

Geralmente são usados gases nobres pesados devido à facilidade de ionização de seus átomos e o seu caráter não reativo, como exemplo o argônio, que ainda apresenta uma elevada massa atômica e tem facilidade de obtenção em forma pura. É essencial a utilização de bombas de vácuo no processo, porque o vácuo tende a aumentar a distância entre duas colisões entre átomos ou moléculas. Esta distância é chamada de “livre caminho médio”, garantindo que a maior parte dos átomos que são ejetados chegue até o substrato (CONCEIÇÃO, 2014).

A descarga luminescente, ou plasma, a partir de determinado valor de corrente torna-se autossustentável, pois uma vez iniciado o processo de sputtering, os íons Ar^+ produzem elétrons adicionais a partir do alvo e são esses elétrons secundários que ajudam a manter o plasma ao colidirem com os átomos neutros, como é observado na equação abaixo (CONCEIÇÃO, 2014).

Um parâmetro muito importante no processo é o rendimento (S), o qual mede a eficiência com que os átomos do alvo são arrancados, sendo esse, fortemente dependente do material do alvo (massa do átomo e energia de ligação) e do gás utilizado (massa atômica), além da temperatura e pressão envolvidos no processo de deposição (GROZA, 2007).

Esta técnica tem como vantagens uma deposição uniforme sobre grandes áreas pela utilização de alvos de diâmetro grande, controle preciso da espessura pelo controle dos parâmetros de processo, controle das propriedades dos filmes

como cobertura de degrau e estrutura de grão, limpeza da superfície da amostra por sputtering antes da deposição sem exposição ao ambiente, deposição de multicamadas com a utilização de alvos múltiplos e não produz raios-x (WASA, 2004).

Suas desvantagens são o alto custo do equipamento, a taxa de deposição de alguns materiais pode ser bastante baixa, alguns materiais degradam pelo bombardeamento de alta energia e pode ocorrer uma incorporação de impurezas ao filme depositado devida à elevadas pressões (WASA, 2004).

Além dos vários problemas como contaminação, adesão, tensões, formação de fissuras, tamanho de grão, estequiometria em ligas, cobertura de degrau e espessura, os filmes podem também apresentar a formação de hillacks e falha por eletromigração (WASA, 2004).

A descrição feita, relaciona-se ao processo de *sputtering* DC, se aplica bem quando o alvo é um material condutor, entretanto para alvos não condutores ou de baixa condutividade este método não pode ser aplicado. Surgiu então diversas modificações técnicas dentro desse processo, a fim de torná-lo mais eficiente e melhorar a qualidade dos filmes finos (CONCEIÇÃO, 2014).

Surge então a modificação do processo com a aplicação de um sinal alternado de alta frequência. Desta forma, usando plasma de alta frequência a corrente pode passar através do material alvo sem o acúmulo de cargas mantendo assim o plasma, é o processo de *sputtering* RF. Esta nova configuração apresenta um ganho na taxa de deposição quando comparada com a DC (CONCEIÇÃO, 2014).

Para aumentar ainda mais as taxas de deposição, foi desenvolvido o magnetron *sputtering* aplicável a ambos os tipos DC e RF. No *sputtering* convencional, nem todos os elétrons contribuem para ionização do gás de *sputtering* (Ar). Os elétrons não aproveitados para ionização viajam até colidirem com a câmara produzindo radiação e aquecimento. No entanto estes elétrons podem ser confinados na região de ionização com o uso de um campo magnético como Este confinamento, aumenta a ionização e conseqüentemente a taxa de deposição. Este incremento nos permite diminuir a pressão do gás de *sputtering* diminuindo assim também o número de colisões tornando o processo mais direcional e diminui também a contaminação do filme depositado (CONCEIÇÃO, 2014).

Embora o sputtering seja um processo de deposição puramente físico, o sputtering reativo é um processo ao mesmo tempo físico e que durante a deposição

ocorre também uma reação química. Isto é feito em geral com alvos de materiais puros na presença de um gás adicional que reage com os átomos que são arrancados e com a superfície do alvo. Esta técnica tem se tornado bastante popular na pesquisa de novas propriedades em materiais pela grande variedade de filmes de compostos que podem ser depositados como: óxidos, nitretos e carbeto (CONCEIÇÃO, 2014).

As vantagens de deposição de filmes por sputtering reativo à partir de um alvo de um elemento simples, é em grande parte favorecido pela capacidade de se produzir filmes finos de estequiometria controlada com altas taxas de deposição, os alvos dos elementos simples com alta pureza são mais fáceis de se produzir, aumentando assim a pureza do filme crescido, sendo em geral metálicos, os alvos são mais facilmente refrigerados e conseqüentemente mais potência pode ser aplicada (50W/cm² ou mais) e filmes podem ser depositados em temperaturas menores que 300 °C (CONCEIÇÃO, 2014).

2.7 Planejamento experimental

O planejamento experimental é uma ferramenta essencial no desenvolvimento de novos processos e no aprimoramento de processos em utilização. Um planejamento adequado permite também a redução da variabilidade de resultados, a redução de tempos de análises e dos custos envolvidos (MASSART et al., 1990; MONTGOMERY, 1980; BUTTON, 2005).

Planejamento fatorial é um tipo de planejamento experimental que é de grande utilização em investigações preliminares quando se deseja saber se determinados fatores têm ou não influência sobre a resposta desejada, e não se está preocupado com uma descrição muito rigorosa dessa influência (NETO et al., 1995).

A metodologia de superfície de resposta (RSM, Response Surface Methodology) é uma técnica de otimização baseada no emprego de planejamentos fatoriais e tem sido usada com grande sucesso na modelagem de diversos processos (NETO et al., 1995).

Uma superfície de resposta é um gráfico que mostra o comportamento da resposta como função de dois ou mais fatores. A superfície de resposta oferece uma

maneira conveniente de visualizar como fatores afetam as medidas do sistema (BEZERRA, 2008).

Para obter dados que devem ser empregados no modelo, os planejamentos composto central (CCD, Central Composite Design) são muito convenientes para ajustar o modelo polinomial completo de segunda ordem (MASSART et al., 1990).

A análise estatística do planejamento central múltiplo é mais elaborada que análise de um planejamento fatorial, pois permite detectar alguma impropriedade do modelo que está sendo ajustado (falta de ajuste) (OLIVERO et al., 1995).

A otimização do pré-tratamento da amostra é um passo crucial e pode gerar grande número de experimentos no modo univariado e ainda leva ao alto consumo de reagentes e tempo. O número de experimento pode ser reduzido usando algumas ferramentas quimiométricas como planejamento fatorial e sua variância, também planejamento fatorial fracionado (BOX et al., 1978; LOUKAS, 1998).

A análise de variância pelo método dos mínimos quadrados de um modelo linear nos parâmetros é descrito resumidamente na Tabela 1.

Tabela 1: Análise de variância pelo método dos mínimos quadrados de um modelo linear

FONTE DE VARIÇÃO	Soma dos Quadrados (S.Q)	Graus de Liberdade (G.L)	Quadrado da Média (Q.M)	Teste F
Regressão	$S.Q_R$	$(p-1)$	$S.Q_R/(p-1)$	$Q.M_R/ Q.M_{Res}$
Resíduos	$S.Q_{Res.}$	$(n-p)$	$S.Q_{Res.}/(n-p)$	1
Falta de Ajuste	$S.Q_{FA}$	$(m-p)$	$S.Q_{FA}/(m-p)$	$Q.M_{FA}/ Q.M_{Res}$
Erro Puro	$S.Q_{EP}$	$(n-m)$	$S.Q_{EP}/(n-m)$	$Q.M_{EP}/ Q.M_{Res}$
Total	$S.Q_{Total}$	$(n-1)$	-	-
R^2 (Coeficiente de Correlação ou % Porcentagem de Variação explicada)	$R^2 = \left(\frac{S.Q_{TOTAL} - S.Q_{Res}}{S.Q_{TOTAL}} \right) \times 100$		-	-

Fonte: Autoria própria

Onde: p = Número de Coeficientes do Modelo;
n = Número de Experimentos;
m = Número de Experimentos únicos.

Para facilitar a leitura da Tabela 1, faz-se necessário definir alguns parâmetros:

Soma Quadrática da Regressão (SQ_R): representa a soma dos desvios das previsões feitas pelo modelo, em relação à média global.

Soma Quadrática Residual ($SQ_{Res.}$): representa a soma das diferenças entre os valores observados e os valores previstos.

Soma Quadrática Total (SQ_T): representa a soma dos desvios dos valores observados, em relação à média global.

A Soma Quadrática Total pode ser expressa pela Equação 1

$$SQ_T = SQ_R + SQ_{Res} \quad (\text{Eq.1})$$

Conclui-se pela Equação 1 que em um modelo bem ajustado, a SQ_T deve ser aproximadamente igual à SQ_R . O coeficiente de determinação do modelo (R^2) é dado na Tabela 1 e o seu valor percentual representa a variação explicada pelo modelo aplicado.

A máxima variação explicável pelo modelo é expressa pela Equação 2, e é descrita conforme ilustrado abaixo:

$$\text{Máxima variação explicável (\%)} = \left(\frac{S.Q_T - S.Q_{ep}}{S.Q_T} \right) \times 100 \quad (\text{Eq.2})$$

Onde $S.Q_{ep}$ é a soma quadrática do erro puro.

Os valores obtidos para a variação explicável e a máxima variação explicável, juntamente com os valores de F calculados e F tabelados (ANEXO B) para a regressão e o resíduo (variação explicável), e regressão e a falta de ajuste (máxima variação explicável), indicam a qualidade do modelo utilizado.

2.8 METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

A Metodologia de superfície de resposta (RSM) é essencialmente um conjunto de técnicas estatísticas usadas em pesquisas, com a finalidade de

determinar as melhores condições e dá maior conhecimento sobre a natureza de certos fenômenos (BARROS et al., 2007).

A RSM vem sendo estudada por estatísticos desde 1970, sendo utilizada na etapa de otimização propriamente dita. Sua aplicação permite selecionar a combinação de níveis ótimos na obtenção da melhor resposta para uma dada situação. Então, usando a metodologia, é possível aproximar um modelo empírico a uma relação (inicialmente desconhecida ou conhecida) entre os fatores e as respostas do processo (BARROS et al., 2007).

Neste método são realizados planejamentos fatoriais para cujos resultados são ajustados modelos matemáticos. Estas etapas, conhecidas como etapas de deslocamento e modelamento, podem ser repetidas quantas vezes forem necessárias até que se atinja uma região ótima (máximo ou mínimo) da superfície estudada. A modelagem normalmente é feita ajustando-se modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir de planejamentos experimentais. O modelamento ocorre em busca do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, sendo o caminho onde a resposta varia de forma mais pronunciada (BARROS et al., 2007).

O relacionamento entre as respostas e os níveis de fatores busca atingir um dos objetivos: estabelecer uma descrição de como uma resposta é afetada por um número de fatores em alguma região de interesse; estudar e explorar a relação entre várias respostas; localizar e explorar a vizinhança de resposta (RODRIGUES e LEMMA, 2005).

A RSM é útil quando o pesquisador não conhece a relação exata entre os fatores. Dentre as vantagens da metodologia, a principal é que seus resultados são resistentes aos impactos de condições não ideais, como erros aleatórios e pontos influentes, porque a metodologia é robusta. Outra vantagem é a simplicidade analítica da superfície de resposta obtida, pois a metodologia gera polinômios. Em geral, polinômios de duas ou mais variáveis, são funções contínuas. Assim, torna-se absolutamente fácil o uso de métodos tradicionais de otimização em processos ou sistemas modelados por superfícies de resposta. Principalmente quando o processo tem muitas variáveis afetando a resposta (RODRIGUES e LEMMA, 2005).

A técnica do planejamento fatorial, junto com a metodologia da superfície de resposta vem se mostrando eficiente para quantificar o impacto das incertezas dos

reservatórios na previsão da produção. O método do planejamento fatorial possibilita estimar o impacto das incertezas e é útil para a melhor compreensão do sistema, permitindo a análise individual do efeito de cada variável na resposta desejada (RODRIGUES e LEMMA, 2005).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os materiais utilizados neste estudo foram:

- Aço inoxidável austenítico 314L

Utilizado como substrato, em forma de placas DCP (Dynamic Compression Plate), para osteossíntese de fraturas em ossos longos humanos (Figura 4). A composição química deste biomaterial encontra-se na Tabela 2

Figura 4 – Placa de aço inoxidável utilizada na osteossíntese de fraturas.



Fonte: Autoria própria

Tabela 2- Composição química do aço 314L (% em peso)

Material	Si	Mn	Ni	N	Cr	P	Mo	C	S
316L	0,012	1,40	10,40	0,078	16,60	0,039	2,11	0,025	0,0025

Fonte: VILLAMIL et al, 2002.

- Titânio (Ti)
- Zircônio (Zr)
 - Pureza 99,9%
 - Alvos do processo de *Sputtering*
- Argônio (Ar)
- Nitrogênio (N₂)
 - Pureza 99,999%
 - Gases do processo de *Sputtering*
- Água destilada
- Álcool etílico (70%)
 - Utilizados na limpeza das amostras no processo de *Sputtering*

- Phosphate Buffered Saline (PBS)
Solução tampão com pH de 7,4 utilizada nos testes de corrosão

3.2 Métodos

3.2.1 Preparação das amostras

As placas de aço inoxidável foram seccionadas em 15 amostras, cada uma delas apresentando as seguintes dimensões: 15 mm de comprimento, 15 mm de largura e 4,5 mm de espessura (Figura 5).

A limpeza dos substratos foi realizada através da imersão em água destilada, seguida pelo processo de limpeza por ultrassom (Lavadora Ultrassônica Digital “Soniclean 2PS Sonders”) durante 20 minutos à temperatura ambiente para reduzir as impurezas da superfície, em seguidas foram lavadas com álcool etílico à 70%.

Figura 5 - Amostra seccionada da placa .



Fonte: Autoria própria

3.2.2 Deposição de filmes finos

O equipamento de deposição utilizado foi o da marca AJA, modelo “Orion 5-HV Sputtering Systems”, disponível no Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe (UFSe).

Este equipamento possui dois alvos, sendo que a deposição pode ser feita sob corrente contínua (DC) ou rádio frequência (RF), com sistema de vácuo que permite pressões de base tão baixas quanto 10^{-10} mbar (7×10^{-8} Torr). O sistema de vácuo é composto por bombas mecânicas e turbomoleculares. As bombas mecânicas são responsáveis por evacuar a câmara da pressão atmosférica até pressões de 10^{-3} Torr. A partir desta pressão, a bomba mecânica e a turbomolecular operam em série até atingir o nível de vácuo desejado (10^{-8} Torr).

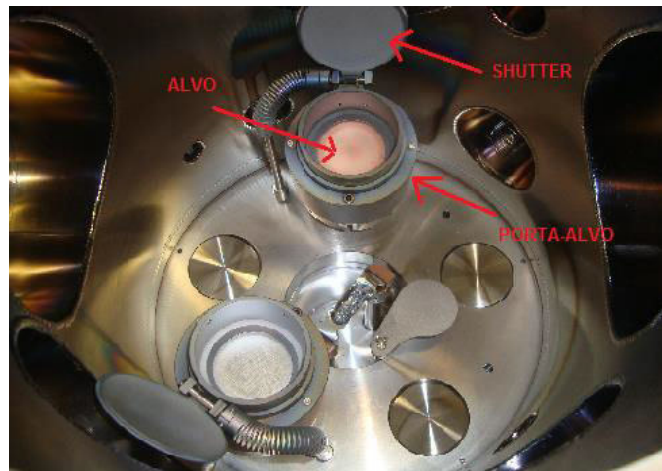
Como pode ser observado nas Figuras 6 e 7, este equipamento de deposição possui uma câmara auxiliar (pré-câmara), cuja função é permitir que a câmara de deposição somente seja aberta quando necessário (substituição de alvos ou limpeza). O porta amostras e o substrato são inseridos no interior da câmara auxiliar, e quando ambas as câmaras estão em nível de vácuo semelhante, é realizada a transferência para a câmara principal.

Figura 6 - Disposição dos principais componentes do equipamento de deposição.



Fonte: CONCEIÇÃO, 2014.

Figura 7 - Interior da câmara de deposição



Fonte: CONCEIÇÃO, 2014.

Antes de iniciar as deposições foi feita a limpeza das linhas dos gases (argônio e nitrogênio), e ajuste da pressão de trabalho e do fluxo dos gases, além da limpeza dos alvos onde os mesmos foram bombardeados ionicamente por um minuto. Este processo foi realizado com o obturador (“shutter”) fechado, o que impede que as partículas do alvo fossem ejetadas em direção ao substrato. O objetivo desta etapa foi remover camadas de óxido da superfície dos alvos, e, portanto, reduzir a possibilidade de contaminação do filme. Foi utilizado o sistema de porta amostra giratório com 10 rpm, em todas as deposições deste trabalho.

3.2.3 Caracterização de filmes finos

A caracterização estrutural dos filmes finos obtidos foi realizada após o recobrimento, através da técnica de Difração de Raios X (DRX). As medidas de DRX das amostras de Ti e Ti+Zr foram realizadas por um equipamento da marca Shimadzu modelo XRD-7000, disponível no laboratório de Biomateriais, no Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, DEMa, da UFCG. As amostras foram expostas à radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), de acordo com as seguintes especificações: tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, passo de $0,02^\circ$, tempo por passo de 3 segundos, varredura 2θ de 20 a 80° .

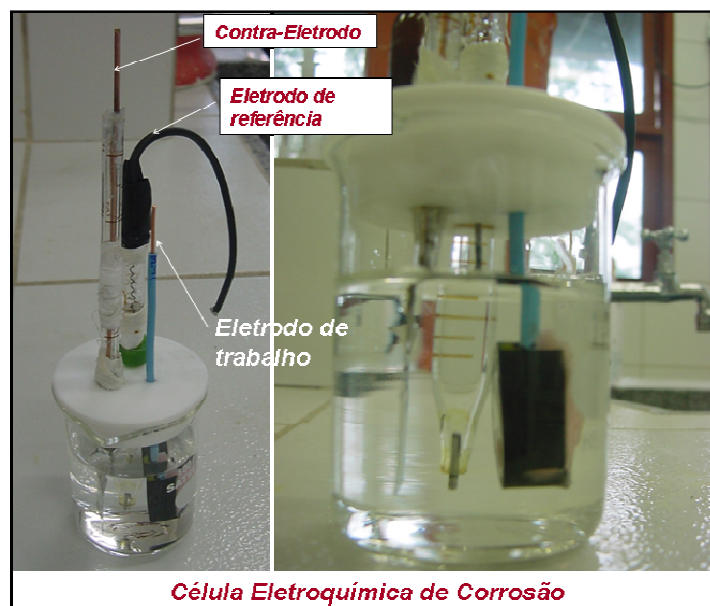
Para medir a espessura das camadas depositadas de Ti e Ti + Zr foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução da marca JEOL, modelo

GJCM no laboratório de Caracterização (LC) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFCG.

3.2.4 Medidas de resistência à corrosão

Realizaram-se as medidas de resistência à corrosão das amostras antes e depois da deposição de filmes finos. Para realização dos ensaios eletroquímicos foi utilizada uma célula eletroquímica (Figura 8) composta de três eletrodos. Um eletrodo de calomelano saturado (Hg/Hg₂Cl₂) como eletrodo de referência, um eletrodo em forma de espiral de platina como contra eletrodo e um de aço como eletrodo de trabalho. A solução corrosiva utilizada foi a Phosphate Buffered Saline (PBS) que simula a solução fisiológica do corpo com pH de 7,4, seguindo a norma ASTM F2129.

Figura 8 - Célula eletroquímica para testes de corrosão.

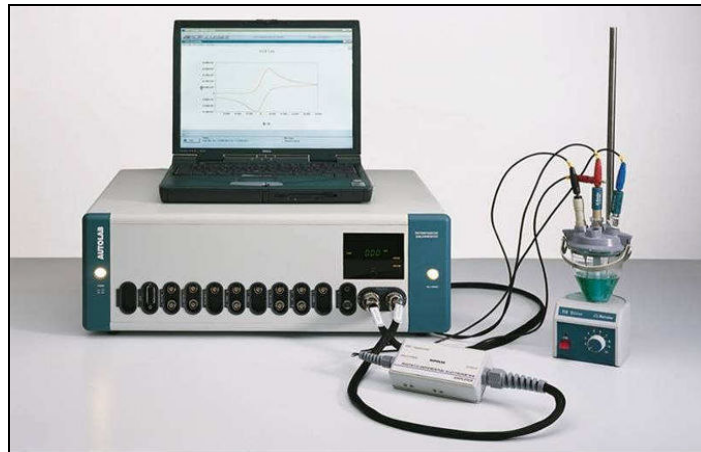


Fonte: Autoria própria

Inicialmente foi realizado medidas de potencial de circuito aberto (OCP) durante uma hora para estabilização do sistema eletroquímico. Em seguida foram realizadas as medidas de Polarização Potenciodinâmicos Linear (PLP) e estudos de Espectroscopia Impedância Eletroquímica (EIE), para isso foi utilizado

postentioestado/galvanostato Autolab PG STATE 302N (Figura 9). Para a coleta dos dados e tratamento dos resultados foi utilizado um computador com Software NOVA para as medida de PLP e EIE.

Figura 9 - Postentioestado/galvanostato PG STATE 302N

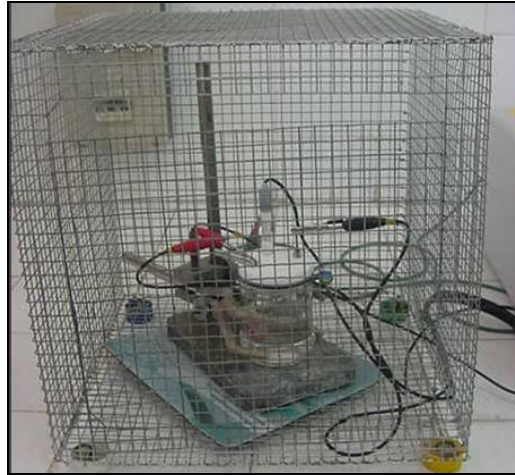


Fonte: Autoria própria

As curvas de PPL foram obtidas com uma taxa de varredura de 1 mV s^{-1} a $\pm 300 \text{ mV}$ do potencial de circuito aberto, monitorados em um tempo 30 minutos. As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas em temperatura ambiente (aproximadamente $27 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) utilizando 60 mL de uma solução de PBS em uma célula de corrosão de três eletrodos consistindo de um eletrodo de referência de calomelano saturado, uma espiral de platina como contra-eletrodo e o eletrodo de trabalho com uma área exposta de $0,02 \text{ cm}^2$ e conduzidas com um potenciostato/galvanostato PGSTAT 30 da Autolab (Metrohm Autolab) e controlado pelo software Nova 1.9. Elas foram realizadas em potencial de circuito aberto (OCP) em uma faixa de frequência de 10 mHz a 100 kHz com uma amplitude de 5 mV (10 pontos por década). Antes das medidas de EIS, os experimentos de OCP foram monitorados por 120 min até atingir um valor estável.

As medidas eletroquímicas foram realizadas com a célula eletroquímica dentro de uma gaiola de Faraday (Figura 10), com o intuito de reduzir tanto quanto possível o efeito de distúrbios causados por quaisquer sinais eletromagnéticos externos no sistema sob estudo.

Figura 10- Gaiola de Faraday.



Fonte: Autoria própria

3.2.5 Modelagem matemática com planejamento de experimentos

Na técnica de *sputtering* existem duas variáveis que podem influenciar na espessura da camada depositada de titânio (Ti) ou a mistura de titânio com zircônio (Ti+Zr) e conseqüentemente, na resistência a corrosão dessa camada depositada no aço inox utilizado. Para avaliar o potencial dessas variáveis na espessura da camada depositada e na resistência a corrosão, foi aplicada uma análise de planejamento fatorial de dois níveis.

O planejamento fatorial de dois níveis é importante porque apesar de usarem um número pequeno de experimentos por fator, esses planejamentos podem indicar tendências e direções da pesquisa, quando uma maior exploração local é necessária. É possível aumentar esses experimentos para formar planejamentos compostos e a interpretação dos resultados é dada diretamente por aritmética elementar.

O método estatístico, metodologia por superfície de resposta (RSM), com duas variáveis independentes, taxa de deposição (T.D) e tempo (T), com 3 níveis, -1, 0, 1, foi usado para estudar as variáveis dependentes: espessura da camada depositada de Ti e da mistura Ti + Zr (E.C.D) e a resistência a corrosão da camada depositada (R.C). Foram realizadas três replicatas no ponto central para estimar o erro da metodologia. As coordenadas foram dadas pelo planejamento fatorial $2^2 + 3$ no ponto central, totalizando 7 experimentos, e grau de confiança de 95 % para

estimar a curvatura do modelo através de relações não lineares (BARROS NETO, 1996). Na Tabela 3 observa-se os valores correspondentes aos níveis do planejamento de cada fator.

Tabela 3- Dados com os níveis e as variáveis do plano fatorial usado na modelagem por superfície de resposta.

NÍVEL	TAXA DE DEPOSIÇÃO (T.D) (W)	TEMPO (t) (Min.)
-	30	10
0	75	35
+	120	60

Fonte: Autoria própria

As Tabelas 4 e 5 são as matrizes de planejamento fatorial utilizadas para as duas camadas depositadas de Ti e a mistura de Ti + Zr, onde as respostas analíticas serão: Espessura da camada e potencial aplicado.

A análise dos efeitos das variáveis individualmente e de interação entre eles foi feita utilizando o programa “Statistica 7”. A validação do modelo proposto, a partir da análise dos efeitos e da interação entre eles, foi feita através da análise de variância ANOVA.

Tabela 4- Matriz de planejamento fatorial usado na modelagem por superfície de resposta (RSM) para as variáveis de resposta: espessura da camada de Ti depositada (E.C.D) e da resistência à corrosão (R.C) da camada depositada.

EXPERIMENTOS	VARIÁVEIS INDEPENDENTES		RESPOSTAS ANALÍTICAS	
	Taxa de Deposição (T.D) (W)	Tempo (t) (Minutos)	Espessura da camada de Ti (E.C.D) (µm)	Potencial aplicado da camada de Ti (E_{corr}) (mV)
1	(-) 30	(-) 10		
2	(+) 120	(-) 10		
3	(-) 30	(+) 60		
4	(+) 120	(+) 60		
5	(0) 75	(0) 35		
6	(0) 75	(0) 35		
7	(0) 75	(0) 35		

Tabela 5- Matriz de planejamento fatorial usado na modelagem por superfície de resposta (RSM) para as variáveis de resposta: espessura da camada de Ti+Zr depositada (E.C.D) e da resistência à corrosão (R.C) da camada depositada.

EXPERIMENTOS	VARIÁVEIS INDEPENDENTES		RESPOSTAS ANALÍTICAS	
	Taxa de Deposição (T.D) (W)	Tempo (t) (Minutos)	Espessura da camada de Ti+Zr (E.C.D) (μm)	Potencial aplicado da camada de Ti (E_{corr}) (mV)
1	(-) 30	(-) 10		
2	(+) 120	(-) 10		
3	(-) 30	(+) 60		
4	(+) 120	(+) 60		
5	(0) 75	(0) 35		
6	(0) 75	(0) 35		
7	(0) 75	(0) 35		

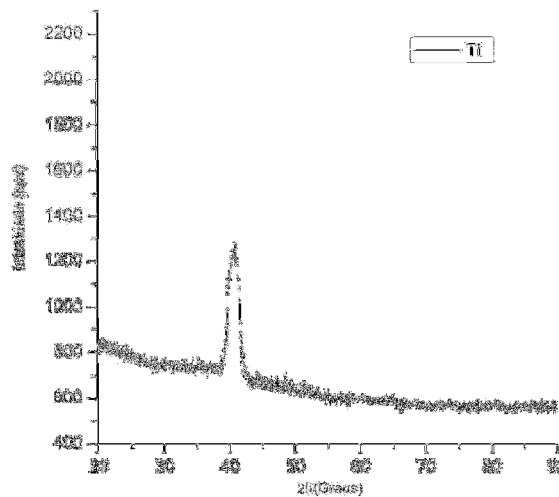
Fonte: Autoria própria

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização dos filmes finos por difração de raios X (DRX)

As medidas de difração por raios X das amostras com camadas depositadas de Ti e de Zr+Ti estão representadas nas Figuras 11 e 12. Para confirmar que o revestimento encontrado era de fato o TiN, a Figura 11 mostra o difratograma de raios X obtido, onde é possível observar que o pico que apareceu é característico da estrutura do TiN, no ângulo de $40,99^\circ$ (220). O pico foi confirmado através da ficha cristalográfica utilizada como referência (JC PDF 74-1214).

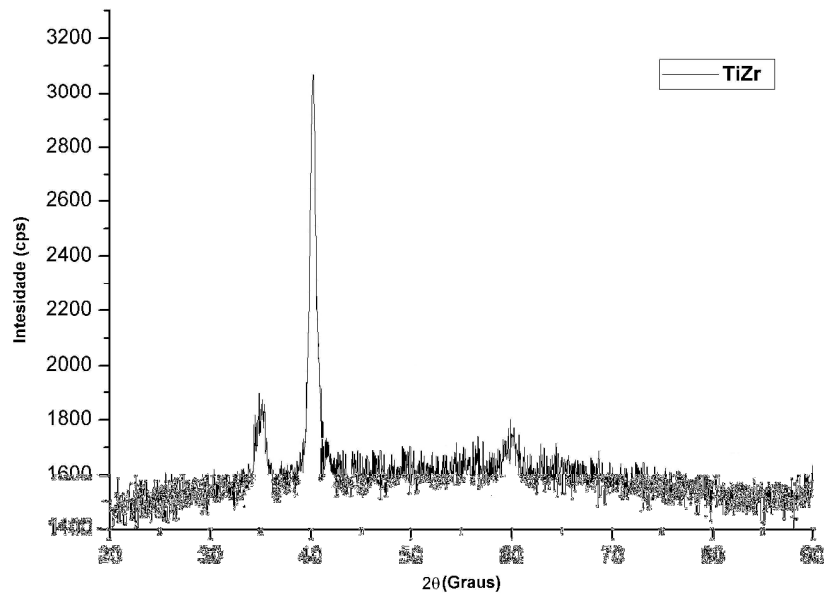
Figura 11 – Difratograma de raios X do filme de TiN



Fonte: Autoria própria

Já para o revestimento de ZrTiN observa-se no difratograma de Raios X da Figura 14 que todos os picos são característicos da estrutura do ZrTiN. Os ângulos $34,96^\circ$ (111), $40,59^\circ$ (220) e $58,76^\circ$ (220), foram confirmados através da ficha cristalográfica utilizada como referência (JCPDS 89-5214). Resultado obtido foi também observado no trabalho de Chinsakolthanakorn et al. (2012).

Figura 12 – Difratoograma de raios X do filme de TiZrN

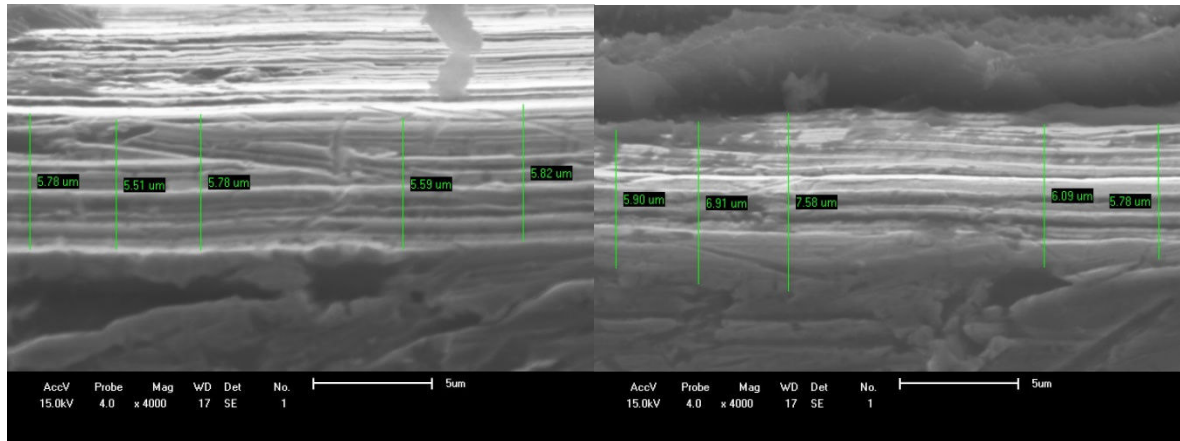


Fonte: Autoria própria

4.2 Otimização da técnica de *Sputtering* para a espessura das camadas

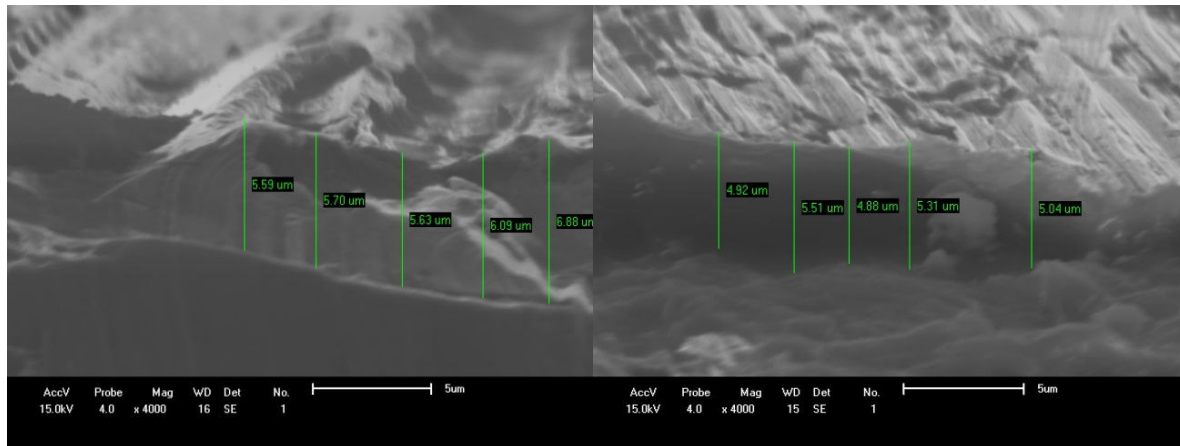
A técnica de *Sputtering* é influenciada pelas variáveis operacionais, selecionadas para estudo neste trabalho, seguindo-se a ordem aleatória dos experimentos obteve-se a resposta analítica (espessura da camada depositada) para os materiais depositados Ti e a mistura de Ti+Zr, como pode ser observado na Tabela 7.1. Cada valor de espessura da camada depositada é uma média de dez medidas realizadas ao longo de todas as camadas depositadas, como ilustrado nas Figuras 13 e 14 no Anexo A.

Figura 13 - Medidas da Amostra de espessura da camada depositada de Ti.



Fonte: Autoria própria

Figura14 - Medidas da Amostra 6 de espessura da camada depositada de Zr+Ti.



Fonte: Autoria própria

Observa-se na Tabela 6 que a camada depositada de Ti teve valores ligeiramente superiores que os valores da camada depositada de Ti+Zr, principalmente quando se utilizou valores máximos de taxa de deposição (120 W) e tempo (60 min.). Isso provavelmente ocorreu porque o Zr tem o raio atômico (0,159 nm) maior que o raio atômico do Ti (0,145 nm), e como a técnica de *sputtering* é realizada em temperatura ambiente, átomos de maior tamanho têm maiores dificuldades de difusão.

Tabela 6- Resultados da espessura da camada de Ti e Ti+Zr depositadas (E.C.D)

	VARIÁVEIS	INDEPENDENTES	RESPOSTAS ANALÍTICAS	
EXPERIMENTOS	Taxa de Deposição (T.D) (W)	Tempo (t) (Minutos)	Espessura da camada de Ti (E.C.D) (µm)	Espessura da camada de Ti+Zr (E.C.D) (µm)
1	(-) 30	(-) 10	1,9	3,3
2	(+) 120	(-) 10	3,8	4,1
3	(-) 30	(+) 60	3,9	4,2
4	(+) 120	(+) 60	10,8	8,3
5	(0) 75	(0) 35	5,8	5,5
6	(0) 75	(0) 35	6,4	5,6
7	(0) 75	(0) 35	5,8	5,8

Fonte: Autoria própria

O uso do planejamento fatorial e a análise estatística permitiram expressar o rendimento do processo, em valores da espessura da camada depositada (E.C.D), como um modelo linear, podendo a resposta ser escrita como uma função das variáveis significativas. Com os resultados da Tabela 6, utilizou-se o programa STATISTICA 7 para fazer a análise estatística dos resultados das camadas depositadas: Ti e da mistura Ti+Zr.

Nas Tabelas 7 e 8 e Figuras 15 e 16 observam-se os efeitos das variáveis e suas interações na análise estatística em um nível de confiança de 95% ($p = 0,05$) para a variável resposta, que foi espessura da camada depositada com Ti e a mistura de Ti+Zr.

Tabela 7 – Estimativa das variáveis no resultado da E.C.D com Ti

FATOR	EFEITO DAS VARIÁVEIS	FATOR p PARA 95% DE CONFIANÇA
MÉDIA	5,49	0,0003
TAXA DE DEPOSIÇÃO (T.D)	2,20	0,0094
TEMPO (t)	2,25	0,0090
INTERAÇÃO DE T.D * t	1,25	0,0427

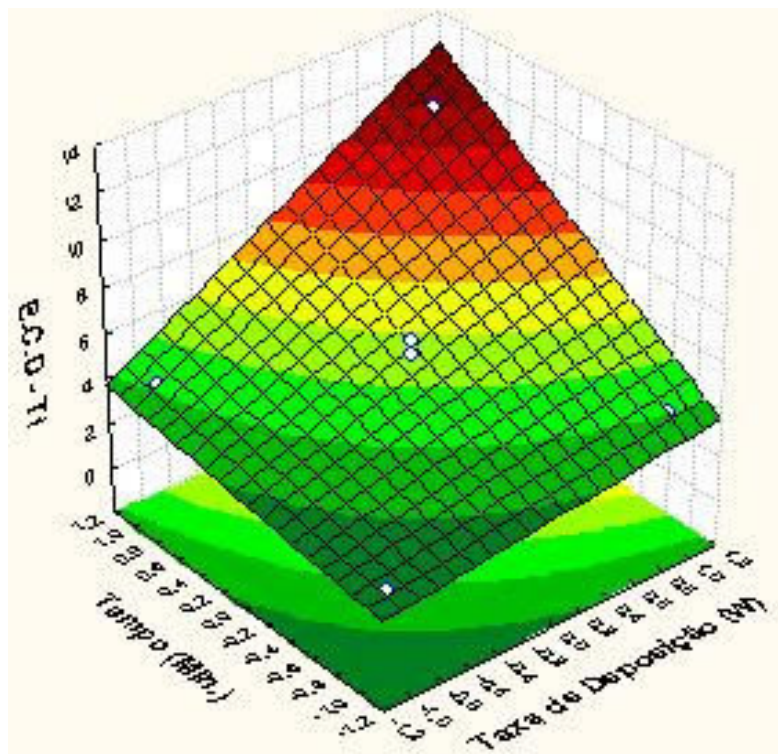
Fonte: Autoria própria

Tabela 8 – Estimativa das variáveis no resultado da E.C.D com a mistura de Ti+Zr

FATOR	EFEITO DAS VARIÁVEIS	FATOR p PARA 95% DE CONFIANÇA
MÉDIA	5,26	0,0001
TAXA DE DEPOSIÇÃO (T.D)	2,45	0,0175
TEMPO (t)	2,55	0,0156
INTERAÇÃO DE T.D * t	1,65	0,0487

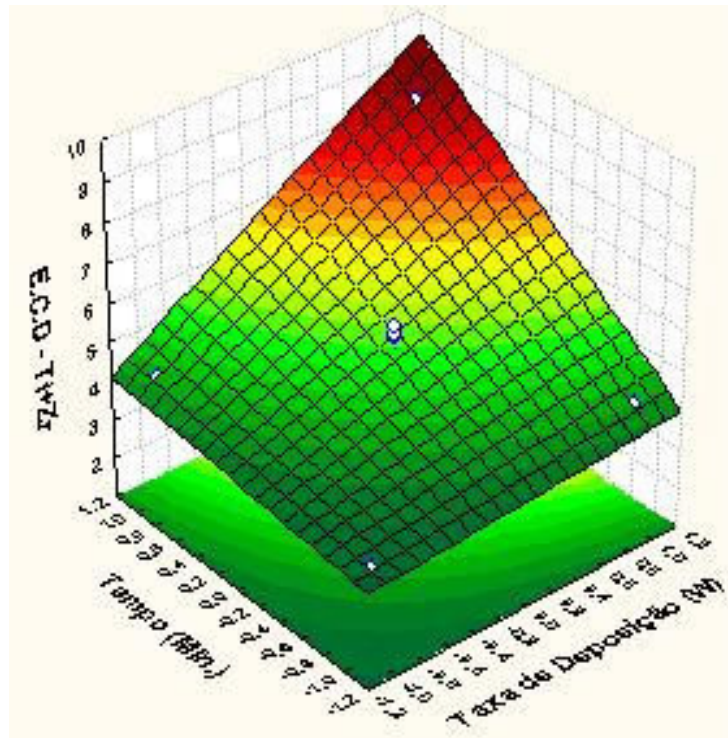
Fonte: Autoria própria

Figura 15- Superfície de resposta para a espessura da camada depositada (E.C.D) de Ti em função da taxa de deposição e o tempo.



Fonte: Autoria própria

Figura 16- Superfície de resposta para a espessura da camada depositada (E.C.D) de Ti+Zr em função da taxa de deposição e o tempo.



Fonte: Autoria própria

Observa-se nas Tabelas 7 e 8 que todas as variáveis taxa de deposição e tempo, inclusive a interação entre elas, foram significativas com p-valores menores que 5% ($p=0,05$).

Observa-se nas Figuras 15 e 16 que para aumentar espessura da camada depositada, tanto com Ti quanto com a mistura Ti+Zr, é necessário realizar experimentos com taxa de deposição e tempos maiores, e que para diminuir a espessura da camada depositada, tanto com Ti quanto com a mistura Ti+Zr, é necessário realizar experimentos com taxa de deposição e tempos menores.

Os modelos matemáticos linear de regressão para a camada depositada de Ti e Ti+Zr, considerando os valores dos coeficientes estatisticamente significativos das Tabelas 7 e 8, são apresentados nas Equações 5 e 6:

$$\text{E.C.D (Ti)} = 5,49 + 2,20\text{T.D} + 2,25t + 1,25\text{T.D} * t \quad (\text{Eq. 5})$$

$$\text{E.C.D(Ti+Zr)} = 5,26 + 2,45\text{T.D} + 2,55t + 1,65\text{T.D} * t \quad (\text{Eq. 6})$$

Os dados do planejamento fatorial também foram submetidos a uma análise de variância (ANOVA), análise de regressão e teste F. Verificou-se, conforme os dados contidos nas Tabelas 9 e 10, que os modelos foram satisfatórios pois apresentam um coeficiente de determinação ($R^2 = 0,96$) para a influência das variáveis na camada depositada de Ti, e um coeficiente de determinação ($R^2 = 0,95$) para a influência das variáveis na camada depositada de Ti+Zr. Uma regressão estatisticamente significativa foi observada nos dois casos, $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$, utilizando os valores do grau de liberdade da regressão e do resíduo na tabela 1 do anexo, foram $28,9 > 9,28$ para a camada depositada de Ti e $18,63 > 9,28$ para a camada depositada de Ti+Zr, ao nível de 95% de confiança. Os modelos também estão bem ajustados visto que o $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$, utilizando os valores do grau de liberdade da falta de ajuste e do resíduo na Tabela 1 do anexo, foram $2,6 < 10,13$ para a camada depositada de Ti e $2,5 < 10,13$ para a camada depositada de Ti+Zr, ao nível de 95% de confiança.

Tabela 9- Análise de variância (ANOVA) para a camada depositada (C.D) de Ti

FONTE DE VARIÇÃO	SOMA DE QUADRADOS	GRAUS DE LIBERDADE	QUADRADOS MÉDIOS	F_{cal.}	F_{tab}	R²
Regressão	46,86	3	15,62	28,9	9,28	0,96
Resíduos	1,63	3	0,54	-	-	
Falta de ajuste	1,40	1	1,40	2,60	10,13	
Erro puro	0,23	2	0,12	-	-	
Total	47,49	6	-	-	-	

Fonte: Autoria própria

Tabela 10- Análise de variância (ANOVA) para a camada depositada (C.D) de Ti+Zr

FONTE DE VARIÇÃO	SOMA DE QUADRADOS	GRAUS DE LIBERDADE	QUADRADOS MÉDIOS	F_{cal.}	F_{tab}	R²
Regressão	15,10	3	5,03	18,63	9,28	0,95
Resíduos	0,80	3	0,27	-	-	
Falta de ajuste	0,69	1	0,69	2,55	10,13	
Erro puro	0,11	2	0,06	-	-	
Total	16,00	6	-	-	-	

Fonte: Autoria própria

4.3 Otimização da técnica de *Sputtering* para avaliar a resistência à corrosão das camadas depositadas

Após a deposição das camadas de Ti e Ti+Zr foi realizado a avaliação da resistência à corrosão das camadas depositadas. Seguindo-se a ordem aleatória dos experimentos obteve-se a resposta analítica (espessura da camada depositada) para os materiais depositados Ti e a mistura de Ti+Zr, como pode ser observado na Tabela 11.

Tabela 11- Resultados do potencial de resistência à corrosão na espessura da camada de Ti e Ti+Zr depositadas ($E_{corr.}$).

EXPERIMENTOS	VARIÁVEIS INDEPENDENTES		RESPOSTAS ANALÍTICAS	
	Taxa de Deposição (T.D) (W)	Tempo (t) (Minutos)	Potencial Aplicado da camada de Ti ($E_{corr.}$) (mV)	Potencial Aplicado da camada de Zr+Ti ($E_{corr.}$) (mV)
1	(-) 30	(-) 10	-233,030	-234.150
2	(+) 120	(-) 10	-232,670	-233.110
3	(-) 30	(+) 60	-231,630	-232.200
4	(+) 120	(+) 60	-225,580	-220.300
5	(0) 75	(0) 35	-230,550	-229.340
6	(0) 75	(0) 35	-230,890	-229.500
7	(0) 75	(0) 35	-230,350	-229.230

Fonte: Autoria própria

O uso do planejamento fatorial e a análise estatística permitiram expressar o rendimento do processo, em valores do potencial aplicado para cada espessura da camada depositada ($E_{corr.}$), como um modelo linear, onde a resposta pode ser escrita como uma função das variáveis significativas. Com os resultados da Tabela 11, utilizou-se o programa STATISTICA 7 para fazer a análise estatística dos resultados do potencial aplicado para camada depositada: Ti e da mistura Ti+Zr.

As Tabelas 12 e 13, e as Figuras 17 e 18 mostram os efeitos das variáveis e suas interações na análise estatística em um nível de confiança de 95% ($p = 0,05$) para a variável resposta, que foi o potencial aplicado para a camada depositada com Ti e a mistura de Ti+Zr.

Tabela 12 – Estimativa das variáveis no resultado da ($E_{corr.}$) com Ti.

FATOR	EFEITO DAS VARIÁVEIS	FATOR p PARA 95% DE CONFIANÇA
MÉDIA	-230,67	0,000000
TAXA DE DEPOSIÇÃO (T.D)	3,20	0,000952
TEMPO (t)	4,24	0,000413
INTERAÇÃO DE T.D * t	2,84	0,001353

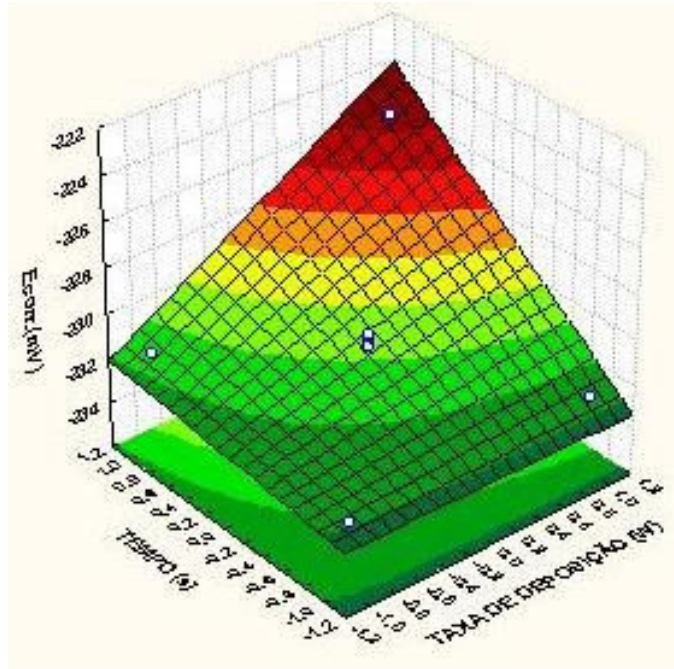
Fonte: Autoria própria

Tabela 13 – Estimativa das variáveis no resultado da ($E_{corr.}$) com Ti+Zr.

FATOR	EFEITO DAS VARIÁVEIS	FATOR p PARA 95% DE CONFIANÇA
MÉDIA	-229,69	0,000000
TAXA DE DEPOSIÇÃO (T.D)	6,47	0,000752
TEMPO (t)	7,38	0,000509
INTERAÇÃO DE T.D * t	5,43	0,001263

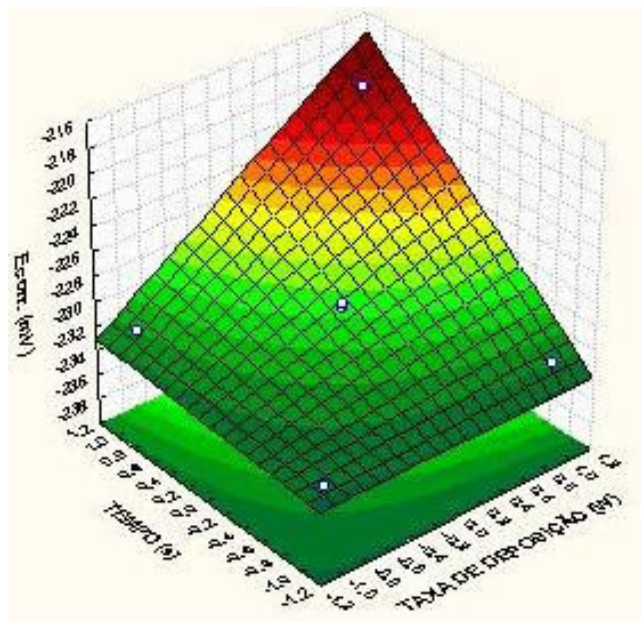
Fonte: Autoria própria

Figura 17- Superfície de resposta para o potencial de resistência à corrosão da camada depositada com Ti em função da taxa de deposição e o tempo.



Fonte: Autoria própria

Figura 18- Superfície de resposta para o potencial de resistência à corrosão da camada depositada com Ti+Zr em função da taxa de deposição e o tempo.



Fonte: Autoria própria

Observa-se nas Tabelas 12 e 13 que todas as variáveis taxa de deposição e tempo, inclusive a interação entre elas, foram significativas com p-valores menores que 5% ($p=0,05$).

Observa-se nas Figuras 17 e 18 que para aumentar o potencial aplicado ($E_{corr.}$) para cada camada depositada, tanto com Ti quanto com a mistura Ti+Zr, é necessário realizar experimentos com taxa de deposição e tempos maiores, pois quanto menor for o valor de $E_{corr.}$ maior a resistência do material à corrosão.

Observa-se na Tabela 11 que os maiores valores do Potencial Aplicado ($E_{corr.}$) caracteriza-se como sendo os melhores valores de resistência à corrosão. E o maior valor do Potencial Aplicado ($E_{corr.}$) foi na condição de máxima Taxa de deposição (120 W) e máximo tempo (60 min.). Nessa mesma condição foram verificados os maiores valores de camadas depositadas de Ti e Ti+Zr, como mostra a Tabela 6

Os modelos matemáticos linear de regressão para o potencial aplicado de cada camada depositada, Ti e Ti+Zr, considerando os valores dos coeficientes estatisticamente significativos das Tabelas 12 e 13 são apresentados nas Equações 5 e 6:

$$E_{corr.}(Ti) = -230,671 + 1,60T.D + 2,122t + 1,42T.D*t \quad (\text{Eq. 5})$$

$$E_{corr.}(Zr+Ti) = -229,69 + 3,23T.D + 3,69t + 2,72T.D*t \quad (\text{Eq. 6})$$

Os dados do planejamento fatorial também foram submetidos a uma análise de variância (ANOVA), análise de regressão e teste F. Verificou-se, conforme os dados contidos nas Tabelas 14 e 15, que os modelos foram satisfatórios pois apresentam um coeficiente de determinação ($R^2 = 0,99$) para a influência das variáveis na camada depositada de Ti, e um coeficiente de determinação ($R^2 = 0,99$) para a influência das variáveis na camada depositada de Ti+Zr.

Uma regressão estatisticamente significativa foi observada nos dois casos, $F_{calculado} > F_{tabelado}$, utilizando os valores do grau de liberdade da regressão e do resíduo na tabela 1 do Anexo B, foram $575,5 > 9,28$ para a camada depositada de Ti e $601,0 > 9,28$ para a camada depositada de Ti+Zr, ao nível de 95% de confiança. Os modelos também estão bem ajustados visto que o $F_{calculado} < F_{tabelado}$, utilizando os valores do grau de liberdade da falta de ajuste e do resíduo na tabela 1 do anexo,

foram $0,5 < 10,13$ para a camada depositada de Ti e $1,42 < 10,13$ para a camada depositada de Ti+Zr, ao nível de 95% de confiança.

Tabela 14- Análise de variância(ANOVA) para a para o potencial de resistência à corrosão da camada depositada com Ti

FONTE DE VARIAÇÃO	SOMA DE QUADRADOS	GRAUS DE LIBERDADE	QUADRADOS MÉDIOS	F _{cal.}	F _{tab}	R ²
Regressão	36,54	3	11,51	575,5	9,28	0,99
Resíduos	0,06	3	0,02	-	-	
Falta de ajuste	0,01	1	0,01	0,5	10,13	
Erro puro	0,05	2	0,025	-	-	
Total	36,60	6	-	-	-	

Fonte: Autoria própria

Tabela 15- Análise de variância(ANOVA) para a para o potencial de resistência à corrosão da camada depositada com Ti+Zr

FONTE DE VARIAÇÃO	SOMA DE QUADRADOS	GRAUS DE LIBERDADE	QUADRADOS MÉDIOS	F _{cal.}	F _{tab}	R ²
Regressão	126,21	3	42,07	601,0	9,28	0,99
Resíduos	0,21	3	0,07	-	-	
Falta de ajuste	0,16	1	0,10	1,42	10,13	
Erro puro	0,05	2	0,025	-	-	
Total	126,42	6	-	-	-	

Fonte: Autoria própria

4.4 CURVAS DOS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

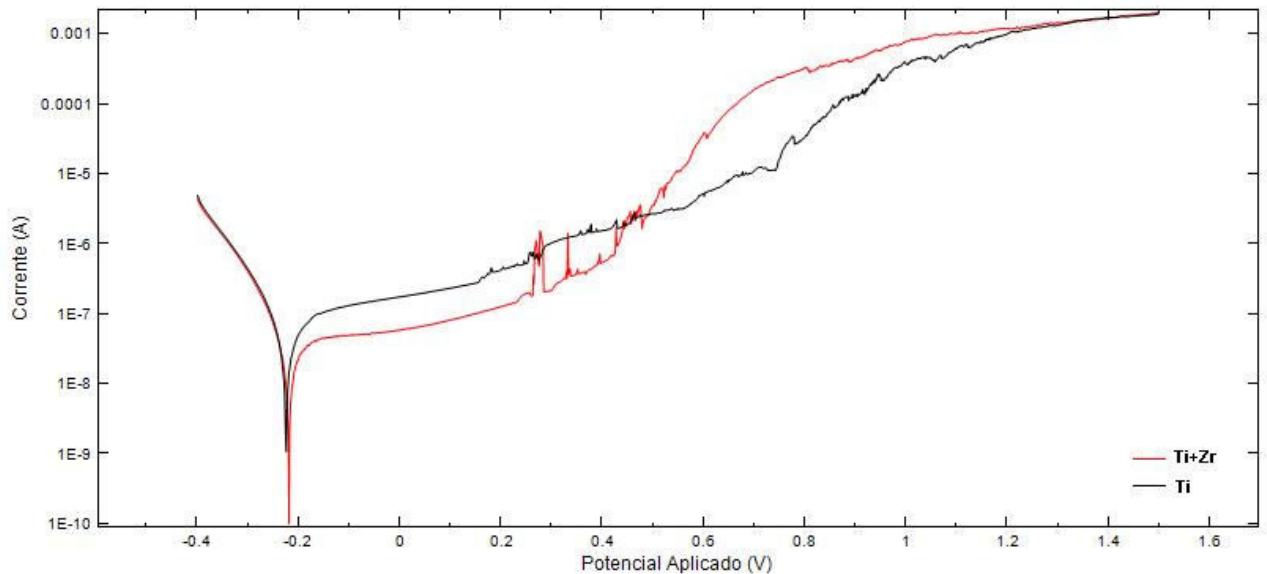
4.4.1 Curvas de Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL)

Para a plotagem as curvas de polarização potenciodinâmica linear foi escolhida a melhor condição experimental do planejamento fatorial que forneceu o maior potencial aplicado ($E_{corr.}$), ou seja, a taxa de deposição de 120 W e tempo de deposição de 60 min. Pois quanto maior potencial aplicado ($E_{corr.}$) indica que o material tem uma maior resistência a corrosão. Lembrando que o ensaio para obtenção das curvas de polarização potenciodinâmica linear durou em média 30 minutos.

A Figura 19 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica para as camadas depositadas. Observa-se na figura que a camada depositada de Ti+Zr apresentou uma resistência à corrosão um pouco maior do que a camada depositada de Ti, pois a camada de Ti iniciou a corrosão um pouco mais rápido pois possui um potencial aplicado ($E_{corr.} = - 225,58$ mV) um pouco menor que o da

camada de Ti+Zr ($E_{\text{corr.}} = -220.30 \text{ mV}$). Além disso, a camada de Ti+Zr demorou um tempo menor para passivar. Resultados semelhantes foram obtidos por LUI et. al. , 2013 e HE et. al., 2013.

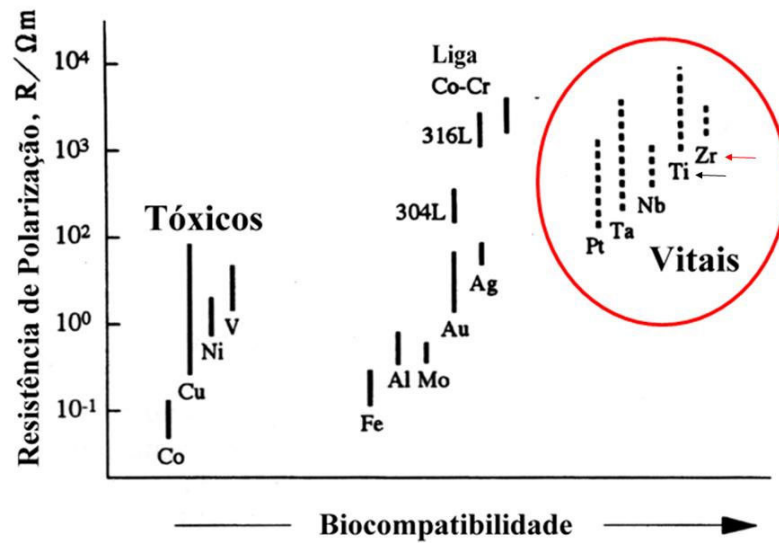
Figura 19- Curvas de polarização potenciodinâmica para as camadas depositadas de Ti e Ti+Zr.



Fonte: Autoria própria

Isto pode ser explicado através da Figura 20 abaixo, verifica-se que a Zr tem uma maior resistência a polarização do que o Ti e a sua presença na camada Ti+Zr favoreceu provavelmente uma maior resistência a corrosão da camada de Ti+Zr do que da camada de Ti puro depositado.

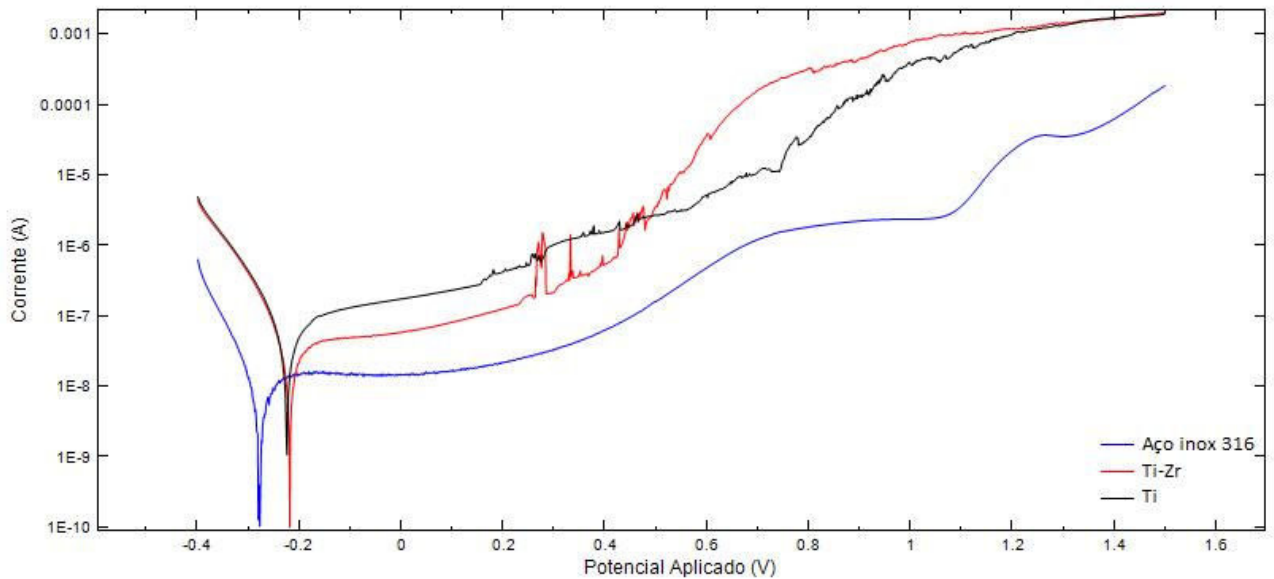
Figura 20- Resistência a polarização x Biocompatibilidade de alguns metais.



Fonte: Autoria própria

Quando comparamos os resultados das curvas de polarização potenciodinâmica para as camadas depositadas de Zr e Zr+Ti com a curva de polarização potenciodinâmica do aço inoxidável sem camada depositada (Figura 23), verificamos que a camada passiva do aço se inicia mais rapidamente e não é quebrada em virtude de sua maior espessura (4,5 mm). Contudo, o aço apresenta uma menor resistência a corrosão, pois seu potencial aplicado ($E_{corr.} = -278,51$) é menor quando comparado ao da camada depositada de Ti ($E_{corr.} = -225,58$ mV) e de Zr+Ti ($E_{corr.} = -220,30$ mV).

Figura 21- Curvas de polarização potenciodinâmica para as camadas depositadas de Ti, Ti+Zr e do aço inoxidável sem camada depositada.



Fonte: Autoria própria

4.4.2 Curvas de Espectroscopia Impedância Eletroquímica (EIE)

Para a plotagem das curvas de Espectroscopia Impedância Eletroquímica foi também escolhida a melhor condição experimental do planejamento fatorial que forneceu o maior potencial aplicado ($E_{corr.}$), ou seja, a maior taxa de deposição de 120 W e tempo de deposição de 60 min. Lembrando que o ensaio para obtenção das curvas de Espectroscopia Impedância Eletroquímica durou em média 3 h, ou seja, as amostras foram ensaiadas até roper e degradar o filme de passivação.

A Figura 22 apresenta as curvas de Espectroscopia Impedância Eletroquímica para as camadas depositadas. Observa-se que a camada de Ti apresenta uma curva de impedância onde o surgimento da camada passiva foi mais rápido, porém ela se deteriorou mais lentamente quando comparada com a camada de Ti+Zr, como mostra a Figura 22. Isso pode ser explicado levando em consideração a Tabela 16.

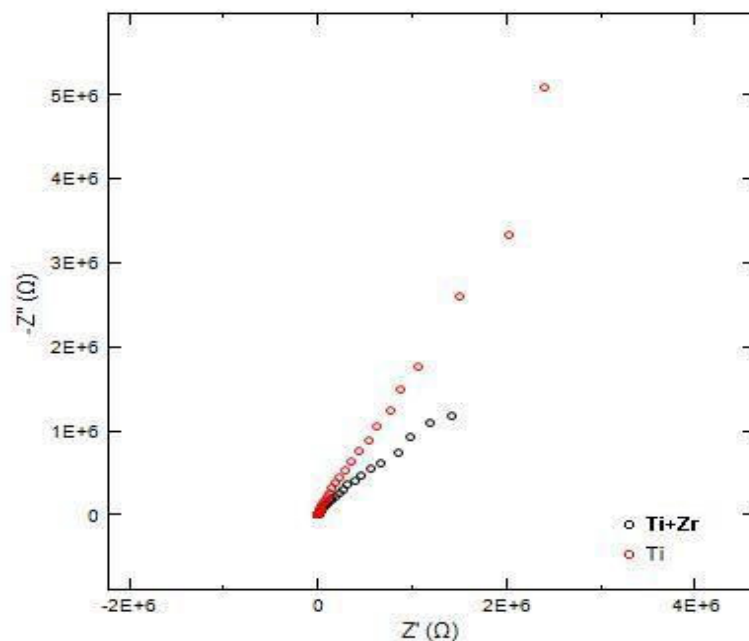
Observa-se na tabela que a melhor condição do planejamento experimental fatorial, tanto para espessura da camada como potencial aplicado, foi com taxa de deposição de 120 W e tempo de deposição de 60 min. Essa condição forneceu uma maior camada depositada (E.C.D) e um menor potencial aplicado ($E_{corr.}$).

Como o ensaio de polarização potenciodinâmica foi realizado num tempo médio de 30 minutos, prevaleceu nesse ensaio os metais que possuíam uma maior resistência a polarização, ou seja, a camada com a mistura Ti+Zr, já que a Zr tem

uma maior resistência a polarização como vimos na Figura 20. Observa-se na tabela 16 que a melhor condição do planejamento experimental fatorial, tanto para a espessura da camada depositada como para o potencial aplicado, foi com taxa de deposição de 120 W e tempo de deposição de 60 min. Essa condição forneceu uma maior camada depositada (E.C.D) e um maior potencial aplicado (E_{corr}). Como o ensaio de polarização potenciodinâmica foi realizado num tempo médio de 30 minutos, prevaleceu nesse ensaio os metais que possuíam uma maior resistência a polarização, ou seja, a camada com a mistura Ti+Zr, já que a Zr tem uma maior resistência a polarização que o Ti, como vimos na Figura 19.

Já no caso dos ensaios de Espectroscopia Impedância Eletroquímica as curvas foram obtidas num tempo médio de 3 h, ou seja, o ensaio foi realizado até que houvesse a formação da camada passiva e deteriorização da mesma. Então verifica-se na Figura 22 que, para a mistura de Ti+Zr, o surgimento da camada passiva e sua posterior deteriorização ocorreu num tempo menor do que a camada de Ti puro. Isto pode ser explicado observando os dados de espessura da Tabela 16, onde a espessura da camada de Ti é maior que a espessura da camada de Ti+Zr, e conseqüentemente, por ter uma espessura de camada maior, sua camada passiva permanece por mais tempo antes de se deteriorar, como mostra a Figura 22.

Figura 22- Curvas de Espectroscopia Impedância Eletroquímica para as camadas depositadas de Ti e Ti+Zr.



Fonte: Autoria própria

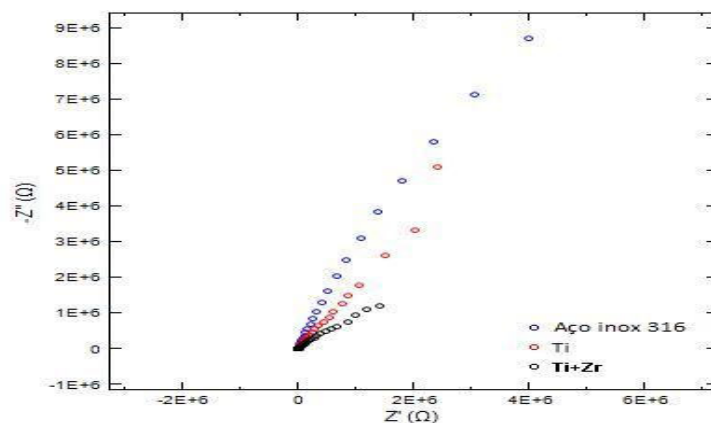
Tabela- 16- Valor de espessura de camada e de potencial aplicado para as camadas depositadas de Ti e Ti+Zr.

	VARIÁVEIS	INDEPENDENTES	RESPOSTAS	ANALÍTICAS
Camadas depositadas	Taxa de Deposição (T.D) (W)	Tempo (t) (Minutos)	E.C.D (μm)	$E_{\text{corr.}}$ (mV)
Ti	(+) 120	(+) 60	10,8	-225,580
Ti+Zr	(+) 120	(+) 60	8,3	-220.300

Fonte: Autoria própria

Quando comparamos os resultados das curvas de Espectroscopia Impedância Eletroquímica para as camadas depositadas de Ti e Ti+Zr com a curva Espectroscopia Impedância Eletroquímica do aço inoxidável sem camada depositada (Figura 23), verificamos que a camada passivada do aço inoxidável sem camada depositada foi mais resistente do que a camada passiva de Ti e Ti+Zr. Isto é explicado pelo fato da amostra de aço inoxidável, onde foram depositados os metais (Ti e Zr), ter uma espessura de 4,5 mm, uma espessura muito superior as camadas depositadas de Ti (10,8 μm) e da mistura Ti+Zr (8,3 μm). Diante disso, o aço inoxidável provavelmente tem uma maior resistência a polarização e sua camada passiva permanece por mais tempo e não apresenta nenhum início de deteriorização, como mostram as Figuras 21 e 23.

Figura 23- Curvas de Espectroscopia Impedância Eletroquímica para as camadas depositadas de Ti, Ti+Zr e do aço inoxidável sem camada depositada.



Fonte: Autoria própria

5 CONCLUSÕES

- O planejamento experimental fatorial foi eficiente em avaliar as variáveis do processo de *Sputtering*, taxa de deposição e tempo, nas respostas de espessura de camada e resistência à corrosão;
- O planejamento experimental fatorial mostrou que, o modelo para avaliar a espessura da camada depositada, tanto para a deposição da camada de Ti como a mistura de Ti+Zr, foi estatisticamente significativo e preditivo, pois os coeficientes de correlação (R^2) foram 96% e 95% para a deposição de Ti e de Ti+Zr respectivamente;
- O planejamento experimental fatorial mostrou que, o modelo para avaliar a resistência à corrosão da camada depositada, tanto para a deposição da camada de Ti como a mistura de Ti+Zr, foi estatisticamente significativo e preditivo, pois os coeficientes de correlação (R^2) foram 99% e 99% para a deposição de Ti e de Ti+Zr respectivamente;
- A camada de Ti+Zr mostrou ser um pouco mais resistente à corrosão do que a camada de Ti, pois o Zr tem uma maior resistência à corrosão do que o Ti;
- As camadas depositadas de Ti e Ti+Zr melhoram a resistência à corrosão quando comparadas com a amostra de aço inoxidável sem recobrimento, contudo a camada passiva do aço inoxidável se forma mais rapidamente;
- A camada passiva da amostra recoberta com Ti permanece por mais tempo que a camada passiva da amostra recoberta com Ti+Zr, antes de se deteriorar, devido sua maior espessura;
- A camada passiva do aço inoxidável permanece por mais tempo que as amostras recobertas com Ti e a amostra recoberta com Ti+Zr, devido sua maior espessura.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a resistência à adesão das camadas depositadas realizando um ensaio tribológico na superfície das amostras com as camadas depositadas;
- Avaliar a dureza das camadas depositadas realizando um ensaio de microdureza na superfície das amostras com as camadas depositadas;
- Realizar ensaios metalográficos para avaliar a microestrutura da camada depositada e a aderência da interface entre camada depositada e o aço inoxidável;
- Realizar um planejamento 2^3 com mais 3 experimentos no ponto central, inserindo a temperatura como uma variável do processo de Sputtering, para avaliar a espessura da camada depositada e a sua resistência a corrosão;
- Utilizar outros elementos de deposição, como por exemplo, Zr CP, e avaliar espessura da camada e a resistência a corrosão;
- Utilizar outras técnicas de deposição de filmes finos como, por exemplo, a Técnica de Evaporação, e comparar os resultados com os obtidos nesse trabalho.

REFERÊNCIAS

- ARAUJO, T.L.; COUTO, A.A. **Estudo do aço inoxidável aplicado como implante ortopédico**. Revista Mackenzie. Maio, 2004.
- BARROS, N.B.; SCARMÍNIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos** – 3 ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2007. 480p.
- BENTO, C.A.S. **Estudo da Interface Ti 6Al 4V / TiO₂ por Microscopia Eletrônica de Varredura**. Dissertação de Mestrado USP - São Carlos – SP, 2000.
- BEZERRA, M.A. et al. **Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry**. Talanta, 76: 965, 2008.
- BOX, G.E.P.; HUNTLER, W.G.; HUNTER J.S. **Statistic for experiments**. New York: Wiley, 1978.
- BRANEMARK, P.I. **Tissue-Integrated Prostheses**. Quintessence Publishing, p. 99 – 116, 1986.
- BROWNER, J. *et al.* **Skeletal Trauma: basic science, management and reconstruction**. 3. ed. v.1. New York: Saunders, p. 195 – 249, 2003.
- BUTTON, S.T. **Metodologia para planejamento experimental e análise de resultado**. São Paulo, Programa de Pós-Graduação de Engenharia mecânica, Unicamp, 2005.
- CALLISTER Jr., W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**, Rio de Janeiro, Ed. LTC, 247, 2002.
- CASTNER, D.G.; RATNER, B.D. **Biomedical surface science: foundations to frontiers**, Surface Science, v.500, p. 28-60, 2002.
- CHINSAKOLTHANAKORN, S. et al. **Characterization of Nanostructured TiZrN Thin Films deposited by Reactive DC Magnetron Co- sputtering**. Procedia Engineering v-32 p-571-576, 2012.
- CHOU, W.J.; SUN, C.H.; YU, G.P.; HUANG, J.H. **Optimization of the deposition process of ZrN and TiN thin films on Si (100) using design of experiment method**. Materials Chemistry and Physics 82, 2003. p. 228–236.
- COHEN, J. **Metal Implants: Historical background and biological response to implantation**. St. Louis, 1983.
- CONCEIÇÃO, A.G.S. **Deposição e caracterização de filmes finos de Nitreto de zircônio**. Trabalho de Conclusão de Curso de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe, 40p, 2014.

DISEGI, J.A.; ESCHBACH, L. **Stainless steel in bone surgery**. Revista Injury-international journal of the care of the injured, v. 31, p. 2-6, 2000.

ELIAS, C.N. **Limpeza e Preparação de Superfície de Implantes Osseointegráveis Máster Screw**. Rev. Bras. de Implantodontia, v. 5, n.2, p.10-12 1999.

GIORDANI, E.J.; FERREIRA, I.; BALANCINI, O. **Propriedades mecânicas e de corrosão de dois aços inoxidáveis austeníticos utilizados na fabricação de implantes ortopédicos**. REM: R. Esc Minas. Ouro Preto,60(1):55-62, jan. 2007.

GROZA, J.R. **Materials processing handbook**, CRC PRESS, 2007.

HE, C. et al. **Effect of structural defects on corrosion initiation of TiN nanocrystalline films**. Applied Surface Science 273, 667-671, 2013.

HELMUS, M. N.; TWEDEN, K. **Materials Selection**. In: Encyclopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering, Part A, v. 2, p.1429-1463, 1995.

JACHINOSKI, A.C.& SILVA, J. C. **Formação de Ligas de Titânio**. Seminário Disciplina de Formação de Ligas. UFPR, 2005.

KRAUSS, G. **Steels: Heat treatment and processing principles**. Metals Park: ASM, 497p, 1995.

LAUSMAA, J. et al. **Titanium in Medicine**, Springer, Berlin, p. 231–266, 2001.

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

LOUKAS, Y.L. **A computer-based expert system designs and analyses a $2^{(k-p)}$ fractional factorial design for the formulation optimization of novel multicomponent liposomes**. J. Pharm. Biomed. Anal., 17: 133, 1998.

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

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

LIU, Z et AL. **The effect of modified epoxy sealing on the eletrochemical corrosion behavior of reactive plasma-sprayed TiN coatings**, Corrosion Science 75, 220-227, 2013.

MACHADO, I.F.; PADILHA, A.F. **Os aços inoxidáveis contendo alto nitrogênio**, Revista metal mecânica, São Paulo, n. 39, p. 78, 2002.

MASSART, D.L. et al. **Chemometrics: a textbook**, Elsevier, NY, 3^a ed., V.2, 1990.

MONTGOMERY, D.C. **Diseño y análisis de experimentos**. Iberoamérica - México, 1991.

NETO, B.B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Campinas: UNICAMP, 1995.

OHRING, M. **The materials science of thin films**, Academic Press Inc., San Diego, 1992.

OKAZAKI, Y. **Effect of friction on anodic polarization properties of metallic biomaterials**. Revista Biomaterials, V. 23, p. 2071-2077, 2002.

OLIVERO, R. A.; NOCERINO, J.M.; DEMING, S.N. **Chemometrics in environmental chemistry**. Bayreuth (Germany): Springer, V2 part G, edited por J.Elnax, 1995.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra a corrosão em equipamentos e estruturas Metálicas**. São Paulo, Ed. IPT, 1:104, 1993.

PILLOUD, D.; DEHLINGER, A.S.; PIERSON, J.F.; ROMAN, D.; PICHON, A. **Reactively sputtered zirconium nitride coatings: structural, mechanical, optical and electrical characteristics**. Surface and Coatings Technology, 2003.

RODRIGUES, M.I.; LEMMA, A.F. **Planejamento de Experimentos & Otimização de Processos**, 2ª Ed., Casa do Pão Editora. Campinas, SP. 2009.

ROMANA D.; BERNARDIA, J.; AMORIMA, C.L.G.; DE SOUZA, F.S.S.; SPINELLI, A.; GIACOMELLID, C.; FIGUEROA, C. A.; BAUMVOLA, I.J.R.; BASSOA, R.L.O. **Effect of deposition temperature on microstructure and corrosion resistance of ZrN thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering**. Materials Chemistry and Physics 130 (2011) 147– 153.

SESHAN, K. **Handbook of thin films deposition process and technology**. 2 ed. William Andrew Publishing, 2002.

SILVA, J.C. **Estudos comparativos de Superfícies de Implantes**. Anais do 2º. Congresso Internacional da ABO. Foz do Iguaçu Outubro 2003.

SILVA, J.C.; Furukita, S.K.; Oliveira, T.V. **Análise Comparativa de Superfície de Cinco Implantes de Ósseo-Integração**. 13º. Congresso Internacional de Odontologia de Ponta Grossa. Setembro, p-27, 2000.

SILVA, J.C. **Estudo Comparativo de Superfícies de Titânio Utilizadas em Implantes**. Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Paraná, p-60, 2006.

TENTARDINI, E.K. **Obtenção e caracterização de filmes finos de (Ti,Al)N do tipomulticamadas para aplicação em matrizes**. Tese de doutorado, Programa de PósGraduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.

VAN VLACK, L.W.: **Princípios de Ciências dos Materiais**. São Paulo, Ed. Edgard Blücher, 241, 2002.

VAZ, AP. **Morfologia dos Revestimentos de Titânio**. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, p-80, 2007.

VEPREK, S. et al. **Different approaches to superhard coatings and nanocomposites**, Thin Solid Films, v. 476. pp. 1-29, 2005.

VILLAMIL, R.F.V. et al. **Aços inoxidáveis em implantes ortopédicos: fundamentos e resistência a corrosão**. Revista Brasileira de Ortopedia, São Paulo, Brasil, v 37, n.11/12, p.471-76, 2002.

WASA, K.K.; ADACHI, H. **Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials**, Norwich: Willian Andrew. 531p, 2004.