

RECOBRIMENTOS DE CARBONO AMORFO PARA UTILIZAÇÃO EM LIMAS
ENDODÔNTICAS

Michelle Zippinotte Vionet

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr., D. Sc.

Prof^a. Glória Dulce de Almeida Soares D. Sc.

Prof. Jose Roberto Tavares Branco, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

JUNHO DE 2005

VIONET, MICHELLE ZIPPINOTTE

Recobrimentos de carbono amorfo para utilização em limas endodônticas [Rio de Janeiro] 2005

XIV, 97 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2005).

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE.

1. Carbono amorfo
2. Filmes finos de DLC
3. Limas endodônticas

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

À minha amada família.

“Sei que é a Sua fidelidade
que leva minha vida mais além
do que eu possa imaginar...”

Agradecimentos

A Deus todo louvor e glória. Obrigado por Seu amor e fidelidade.

Aos meus pais, **Roseliene e José Miguel** pelo papel fundamental à minha formação pessoal e profissional; pelo apoio e incentivo sempre; pelo exemplo de dedicação; pelas orações; por terem me dado todas as condições necessárias para que eu alcançasse mais essa vitória e por terem compreendido minha ausência durante mais esse período. Eu amo muito vocês.

Aos meus irmãos, **Carlos Eduardo e Raquel**, minha **avó e avô**, meus **tios** e ao meu noivo, **Wellington**, pelo apoio nas horas de desânimo e nas alegres, pelo carinho, confiança e pelas orações. A **D. Sílvia, Tia Sirlei, Danielle, Flávia, Ronaldo e Anna** pelo carinho e apoio. Sei o quanto vocês torcem por mim!

Ao professor e orientador desse trabalho, Professor **Sérgio Álvaro de Souza Camargo Júnior**, pelas explicações que contribuíram para a concretização deste trabalho.

Aos amigos de Laboratório, **Neilon, Marcus Vinícius, Renata, Tatiana, Fernanda, Rodrigo, Dani, Luiz, Marta, Mariana, Moema, Bruno, Vânia, Monica**, e às Professoras **Renata e Marysilvia**, principalmente, pela amizade, carinho e incentivo. Vocês são demais.

À professora **Verônica Calado**, pelo apoio, paciência e fundamental planejamento e análise estatística deste trabalho, e ao **Cleber** pelo incentivo e por muitas vezes ter me socorrido.

Ao professor **Dílson Silva dos Santos** e professor **Luiz Henrique de Almeida** pelo incentivo e pelas incansáveis explicações sobre o Ni-Ti, memória de forma, pseudoelasticidade, transformações martensíticas e metalurgia mecânica. Ao professor e orientador da minha especialização em endodontia **Edson Jorge Lima Moreira** pelo grande incentivo em tudo e por ser o mais novo dentista a “encarar” a engenharia.

A professora **Glória Dulce de Almeida Soares** pelos meus primeiros momentos no PEMM/COPPE.

A empresa **Morelli Ortodontia**, na pessoa do Sr. **José Damian Alix Fernandez**, pelos fios ortodônticos cedidos à realização deste trabalho. Aos engenheiros e amigos do CENPES, **Carla Marinho** e **João Márcio Castilho** pelo carinho, pelo corte das placas de aço utilizadas neste trabalho, pelo incentivo e amizade. João valeu!

Ao Dr. Alfred Grill pelos artigos enviados que muito serviram para a elaboração da tese.

Aos colegas do IPD/CETEX, principalmente ao **Cap. Ângelo, Sr. Ivan, Valmir, D. Luisa, Francisco, Cap. Consentino** e **Cap. Carlos Magno** pela grande ajuda na realização das medidas de dureza Vickers, pela carona na “van” e pela amizade adquirida. Ao engenheiro **Fernando Samar**, pelos ensaios de riscamento realizados no Laboratório de Metrologia desta Universidade e pelas explicações acerca deste ensaio.

Ao muito mais que técnico, meu grande amigo **Jackson**, pela amizade, cumplicidade e apoio nos momentos difíceis e nas comemorações.

A todo o pessoal do **Suporte**, pela amizade, por me socorrerem sempre e por terem me ensinado muito. Ao **Sr. Júlio** e **Sr. Nelson, Márcia, Felipe** e **Adriana** pelo carinho com que recebem a todos em seus laboratórios, pela paciência, dedicação, amizade e pela ajuda nas análises de microscopia óptica e eletrônica. Ao **Oswaldo** pela ajuda no polimento das amostras.

Aos **amigos de mestrado** e a **todos os funcionários do PEMM** que direta ou indiretamente ajudaram neste trabalho, sem os quais seria impossível a realização deste, o meu muito obrigado! Vocês são demais!!

Ao pessoal do **apartamento 201** por tudo o que aprendi com vocês.

A **CAPES** pelo apoio financeiro.

Resumo da tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

RECOBRIMENTOS DE CARBONO AMORFO PARA UTILIZAÇÃO EM LIMAS ENDODÔNTICAS

Michelle Zippinotte Vionet

Junho/2005

Orientador: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr.

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Um dos maiores desafios da Endodontia é a instrumentação do sistema de canais radiculares, principalmente de canais curvos, sem que haja alteração no trajeto original do mesmo. Assim, muitos esforços têm sido aplicados no intuito de desenvolver materiais que possuam um conjunto adequado de propriedades para esta finalidade. Neste trabalho, foram produzidos recobrimentos com filmes baseados em carbono do tipo diamante (DLC) por rf-PACVD sobre placas planas de aço inoxidável e fios de aço inoxidável e Ni-Ti, simulando limas endodônticas, na tentativa de aprimorar as propriedades de dureza, resistência mecânica e resistência ao risco destas limas. Os resultados mostram que as amostras recobertas apresentam melhora significativa no seu desempenho no que concerne à sua microdureza Vickers e resistência ao risco. Além disto, ensaios de flexão mostram que os filmes apresentam adesão e elasticidade suficientemente alta para suportar raios de curvatura tão pequenos quanto 5 e 2,5 mm, necessários à instrumentação de canais radiculares curvos.

Abstract of Thesis present to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

AMORPHOUS CARBON COATINGS FOR USE ON ENDODONTIC FILES

Michelle Zippinotte Vionet

Junho/2005

Advisor: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr.

Department: Metallurgical and Material Engineering

One of the major problems of Endodontology is the instrumentation of the radicular canal systems, mainly of curved canals, without any alteration in their original form. Many efforts have been dedicated to develop materials with adequate properties for this purpose. In this work, coatings based on diamond-like carbon films were produced by rf-PACVD (Radio Frequency Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition) onto stainless steel plates and stainless steel and nickel-titanium wires, in order to improve their hardness, mechanic and scratch resistance. Results show that coating provides significant improvement on Vickers microhardness and scratch resistance. Moreover, bending tests show that the films present good adhesion and elasticity to support radius of curvature as small as 5 and 2.5 mm, necessary to the instrumentation of curved radicular canal systems.

Índice

1	Introdução e objetivos	1
2	Alguns metais e recobrimentos para utilização na odontologia	4
2.1	Aço inoxidável	4
2.2	Níquel-titânio	6
2.2.1	Limas endodônticas de Ni-Ti	10
2.3	Fratura das limas endodônticas	11
2.4	Alguns recobrimentos utilizados em instrumentos odontológicos	15
2.4.1	Nitreto de Titânio	15
2.4.2	Nitreto de Titânio e Alumínio	17
2.4.3	Carbonitreto de Titânio	17
2.4.4	Diamante	18
2.4.5	Ouro	19
3	Filmes de carbono tipo diamante	20
3.1	Propriedades mecânicas e tribológicas dos filmes de DLC	27
3.2	Aplicações dos filmes de DLC	30
3.3	Método de deposição dos filmes de DLC	31
4	Materiais e métodos experimentais	39
4.1	Produção dos filmes	39

4.2	Análise estatística	42
4.3	Caracterização dos filmes	44
4.3.1	Ensaio de penetração Vickers	44
4.3.2	Ensaio de resistência ao riscamento	47
4.3.3	Medidas de flexão	53
5	Resultados e discussão	55
5.1	Ensaio de penetração Vickers	55
5.2	Ensaio de resistência ao riscamento	59
5.3	Medidas de flexão	69
6	Conclusão	83
7	Sugestões para trabalhos futuros	85
8	Referências bibliográficas	86

Índice das figuras

2.1	Diagrama de fases do Ni-Ti [24].	9
2.2	Lima endodôntica de Ni-Ti acompanhando o raio de curvatura acentuado de um canal radicular.	14
3.1	Diagrama de fases do carbono amorfo hidrogenado (a:C-H) [2].	22
3.2	Esquema representativo da estrutura do DLC onde ● representam átomos de carbono sp^2 ; ⊙ representam átomos de carbono sp^3 , e ○ representam átomos de hidrogênio [53].	25
3.3	Diagrama esquemático da estrutura do DLC [71].	25
3.4	Variação da dureza (●) e do módulo de elasticidade (°) dos filmes de DLC a partir da variação da voltagem <i>bias</i> , depositados por rf-PACVD [58].	27
3.5	Dureza em função do <i>self-bias</i> para filmes de a-C:H: (●) MARQUES <i>et al.</i> ; (◐) JIANG <i>et al.</i>	28
3.6	Taxa de deposição em função do <i>self-bias</i> para filmes de a-C:H depositados por rf-PACVD [74].	35
3.7	Propriedades dos filmes de a-C:H versus parâmetros do plasma [34].	36
3.8	Fração de sítios sp^3 (hidrogenados ou não) e quantidade total de hidrogênio em filmes de a-C:H depositados por rf-PACVD, em função do <i>self-bias</i> [25].	37
4.1	Esquema do sistema de deposição por rf-PACVD utilizado.	39
4.2	Fotografia das indentações de microdureza com cargas de 15 g em amostra de aço inox com aumento de 500 x.	45
4.3	Representação esquemática do processo de fratura do conjugado filme/substrato por indentação: a) contato do penetrador com o filme; b) início da aplicação da carga e formação de uma região com deformação plástica; c) surgimento de uma falha coesiva sob o penetrador; d) descarregamento com delaminação do filme e fechamento da falha coesiva pela tensão compressiva do material.	46
4.4	Esquema do equipamento utilizado no teste de dureza ao risco.	47
4.5	Fotografia de um risco produzido numa amostra de aço inoxidável com 172g de carga aplicada.	49
4.6	Parte do equipamento utilizado para realização do ensaio de risco	49
4.7	Esquema das forças atuando sobre o incisora no teste de riscamento.	50
4.8	Tipos de falhas encontradas por Bull [78] nos filmes duros submetidos ao teste de risco (Scratch Test): a) flambagem, b) delaminação de compressão, c) delaminação de tração.	51

4.9	Esquema ilustrativo do primeiro dispositivo confeccionado.	53
4.10	Esquema do segundo dispositivo confeccionado.	54
5.1	Aumento na média dos valores de dureza das amostras de aço inox recobertas com DLC em função do aumento do tempo de deposição e da voltagem (negativa).	57
5.2	Diminuição na média dos valores de dureza das amostras de aço inox recobertas com DLC em função do aumento na carga aplicada.	58
5.3	Penetrações com trincas radiais e circulares em aumento de 1000x nas amostras depositadas por: 2 horas com -200V e carga aplicada de 50g (a); 3 horas com -200V e carga de 15g (b); 2,5 horas com -500V e carga aplicada de 100g (c), 3 horas com -200V e carga aplicada de 25g (d).	59
5.4	Significância das variáveis estatísticas nos resultados obtidos na resistência ao risco (<i>Hs</i>)	61
5.5	Média dos valores de dureza ao risco das amostras (<i>Hs</i>) em função da voltagem (<i>V</i>) e do tempo de deposição dos filmes de DLC depositados sobre amostras de aço inoxidável: (a) -200 V e (b) -800 V.	63
5.6	Variação na média dos valores de dureza ao risco (<i>Hs</i>) em função da carga (a), da voltagem (b) e do tempo de deposição (c) dos filmes de DLC depositados sobre amostras de aço inoxidável.	64
5.7	Aumento na média dos valores de limite de resistência ao riscamento das amostras de aço inox recobertas com DLC em função do aumento na voltagem <i>bias</i> , nos diferentes tempos de deposição	67
5.8	Imagem do risco produzido no conjugado DLC/aço inox onde se pode observar: a) início do aparecimento de falha do filme por flambagem; b) aumento contínuo da ocorrência de falhas; c) final da aplicação de cargas e do ensaio	68
5.9	Diferentes tipos de falha ocorridas nas amostras: a) -200V e 2 horas de deposição (flambagem); b) -800V e 3 horas de deposição (delaminação de compressão); c) e d) -800V e 2 horas de deposição (delaminação de tração). Imagens de Microscopia óptica com 50x de aumento.	69
5.10	Deslocamento ocorrido nas bordas das amostras de aço inox recobertas com DLC por 2 horas e -200 V: (a) aumento de 3.000x e (b) aumento de 10.000x.	70
5.11	Amostra de Ni-Ti recoberta com DLC onde se pode observar o não-deslocamento do filme tanto em aumento de 100 x (a) quanto em 500 x (b).	71
5.12	Deslocamento mais acentuado do filme depositado sobre aço inox com -200 V e 3 horas, com aumento de 2000x (a) e de 6000x (b).	71
5.13	Amostra de Ni-Ti depositadas por 3 horas e -200 V com pontos de falhas verificados em (a) aumento de 100 x e (b) aumento de 500 x.	72
5.14	Amostras de aço inox e de Ni-Ti recobertas com DLC depositadas com -800 V por 2 horas, onde se observa o deslocamento do filme nas bordas das amostras de aço inox com aumento de 500 x (a) e com aumento de 3.000x (b); e as falhas no recobrimento das amostras de Ni-Ti com aumento de 3.000x (c) e com 6.000x de aumento (d).	73

5.15	Desplacamento do recobrimento do substrato de aço inox nas amostras depositadas com -800 V por 3 horas; em (a) com aumento de 100 x e em (b) com aumento de 2.000x na borda da amostra.	74
5.16	Desplacamento ocorrido na amostra de Ni-Ti recoberta com DLC por 3 horas e -800 V (a); detalhe do deslocamento na borda da amostra com aumento de 2.000x (b).	74
5.17	Desplacamento do filme de DLC depositado por 2,5 horas e com -500 V sobre amostra de aço inox, com aumento de 100 x (a) e com detalhe na borda num aumento de 500 x (b).	75
5.18	Integridade do filme de DLC depositado sobre Ni-Ti com -500 V e por 2,5 horas com aumento de 100 x em (a) e de 500 x, na borda da amostra, em (b).	75
5.19	Desplacamento do filme de DLC depositado sobre amostras de aço inox com -200 V por 2 horas; (a) aumento de 500 x e (b) aumento de 3.000x.	77
5.20	Amostra de Ni-Ti recoberta com DLC por 2 horas com -200 V; (a) aumento de 500 x e (b) aumento de 2.000x.	77
5.21	Amostra de aço inox recoberta com DLC por 3 horas com -200 V; (a) aumento de 100 x e (b) aumento de 3.000x.	78
5.22	Amostra de Ni-Ti recoberta com DLC por 3 horas com -200V; (a) aumento de 100x e (b) aumento de 500x.	78
5.23	Amostra de aço inox recoberta por 2 horas com -800V num aumento de 100x (a) e de 3000x (b).	79
5.24	Amostra de Ni-Ti recoberta por 2 horas com -800V num aumento de 100x (a) e 2000x (b).	79
5.25	Desplacamento do filme de DLC depositado sobre amostras de aço inox por 3 horas e com -800V num aumento de 100x (a) e de 500 x (b).	80
5.26	Desplacamento do filme de DLC depositado sobre amostras de Ni-Ti por 3 horas com -800V num aumento de 100x (a) e do detalhe do deslocamento na borda da amostra num aumento de 2000x (b).	81
5.27	Desplacamento do filme de DLC depositado sobre amostra de aço inox por 2,5 horas e com -500V nas bordas da amostra, com aumento de 500x (a) e de 2000x (b).	81
5.28	Desplacamento do filme de DLC depositados sobre amostra de Ni-Ti por 2,5 horas e com -500V em toda a extensão da amostra, com aumento de 100x (a) e de 2000x (b).	82

Índice das tabelas

2.1	Designações mais comuns dos aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos e martensíticos, juntamente com suas composições, propriedades mecânicas e aplicações [6].	5
2.2	Características dos recobrimentos utilizados em instrumentos odontológicos [20].	16
3.1	Propriedades do carbono nas formas de diamante, grafite e carbono amorfo [44].	23
3.2	Principais técnicas de deposição/produção dos filmes de carbono amorfo e algumas características [58].	32
4.1	Parâmetros da deposição para cada grupo de amostras.	40
4.2	Parâmetros comuns a todas as deposições.	41
4.3	Grupos de amostras usadas nos testes de dureza ao risco e no ensaio de riscamento.	42
4.4	Grupos de amostras usadas nos testes de flexão e de microdureza Vickers.	43
5.1	Média e desvio padrão das medidas de dureza em função da carga empregada.	56
5.2	Média e desvio padrão dos resultados de dureza ao risco obtidos nas amostras.	60
5.3	Média e desvio padrão dos valores de resistência ao risco das amostras de DLC sobre aço inox.	66

1. Introdução e objetivos

Um dos maiores desafios da Endodontia continua sendo a instrumentação do sistema de canais radiculares, principalmente de canais curvos, sem que haja alteração do trajeto original deste sistema e se mantenha a forma cônica progressiva do mesmo. Por este motivo, o preparo biomecânico do canal radicular é uma das fases mais desgastantes do tratamento endodôntico. Assim, muitos esforços têm sido efetuados no sentido de tornar tal fase mais fácil, segura e rápida.

O aparecimento das ligas de aço inoxidável e mais posteriormente também as de níquel-titânio, e suas aplicações na endodontia, provocaram profundas mudanças nos conceitos de preparo biomecânico do canal radicular.

As características de superelasticidade e efeito memória de forma das ligas à base de níquel e titânio (Ni-Ti), diferentemente das características presentes no aço inoxidável, foram aproveitadas no desenho destes instrumentos de modo a obter o máximo de flexibilidade dos mesmos, favorecendo a um mínimo “transporte” do canal, isto é, uma mínima alteração no seu trajeto original.

As limas endodônticas de aço inoxidável são certamente as mais utilizadas atualmente no preparo biomecânico do sistema de canais radiculares. No entanto, desde que foram lançadas, pouco se fez no intuito de modificar suas características morfológicas. As modificações realizadas visaram principalmente o aumento na flexibilidade do instrumento; contudo, tais mudanças não foram capazes de contornar as dificuldades de aplicação destes instrumentos em canais curvos. Além disso, uma grande preocupação entre os profissionais que fazem uso não só destas limas, mas também das de Ni-Ti, encontra-se na fratura desses instrumentos, principalmente por fadiga, bem como no alto custo das limas de Ni-Ti se comparado ao custo das de aço inox [1].

Os conhecimentos de física, engenharia e metalurgia, somados, estão sendo constantemente aplicados na criação de novos instrumentos e aprimoramento dos já

existentes, dotando-os de maior capacidade de corte e menor produção de distúrbios ao formato e trajetória original do canal.

Tendo em vista a grande dificuldade em se encontrar um material com todas as características requeridas (como por exemplo: alto potencial de corte, flexibilidade, baixo desgaste e alta tenacidade), tanto por questões técnicas como, muitas vezes, por questões econômicas, muitos esforços têm sido aplicados no intuito de se desenvolver materiais que possuam um conjunto de propriedades desejáveis. Uma das formas com a qual se pode conseguir a associação de todas estas propriedades é por meio do uso de diferentes tipos de recobrimentos.

A fim de minimizar as questões relacionadas à fadiga das limas endodônticas, tanto as de aço inoxidável quanto às de Ni-Ti, bem como de se buscar uma otimização nas propriedades mecânicas destas limas, realizou-se o recobrimento de placas planas de aço inoxidável e de fios à base de aço inoxidável e de Ni-Ti com carbono amorfo hidrogenado (também conhecido como DLC – *diamond-like carbon*), tendo em vista que assim seria possível a realização dos ensaios necessários ao estudo e caracterização dos mesmos, simulando limas endodônticas.

Para isso, foram produzidos filmes de DLC a partir de CH₄, pela técnica rf-PACVD (*rf-Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition*). Parâmetros de deposição como a voltagem e o tempo de deposição dos filmes foram variados afim de que tal otimização pudesse ser alcançada e analisada.

Os recobrimentos à base de DLC foram aqui escolhidos por apresentarem uma combinação de propriedades desejadas, tais como: alta dureza e resistência ao desgaste, inércia química e baixo coeficiente de atrito. Tal conjunto de propriedades é consequência de uma peculiar rede amorfa de átomos de carbono com diferentes estados de hibridização [2-5].

Propriedades como adesão do filme ao substrato, flexibilidade do material, resistência à penetração e resistência ao risco do conjugado filme / substrato foram avaliadas.

Dessa forma, o capítulo 2 deste trabalho revisa conceitos da literatura com relação aos tipos de metais e ligas empregadas na fabricação das limas endodônticas, mostrando

também o principal problema destas limas (fratura), bem como apresenta alguns recobrimentos utilizados em instrumentos odontológicos. Além disso, esse capítulo trás uma abordagem geral de alguns recobrimentos que podem ser utilizados sobre instrumentos odontológicos, juntamente com as propriedades de cada um deles.

O capítulo 3 revisa conceitos e resultados presentes na literatura à cerca do carbono e dos filmes de DLC, bem como as técnicas de deposição destes filmes, dando uma ênfase maior na técnica rf-PACVD. O capítulo 4 mostra os materiais e métodos utilizados na produção e caracterização dos filmes deste trabalho, bem como aborda o planejamento estatístico utilizado para cada ensaio especificamente.

No capítulo 5 serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos com a realização dos diferentes ensaios. As principais conclusões obtidas com este estudo serão finalmente apresentadas no capítulo 6, e as sugestões para trabalhos futuros no capítulo 7.

2. Alguns metais e recobrimentos para utilização na odontologia

2.1 Aço inoxidável

Uma grande quantidade de instrumentos odontológicos é confeccionada à base de aço inoxidável. Esse aço possui características próprias que lhe conferem propriedades ótimas para seu emprego como material para utilização biomédica.

A liga é comumente chamada de aço inoxidável quando 12 a 30% de cromo são adicionados ao aço, porém, outros elementos também podem estar presentes. Esses aços são altamente resistentes à corrosão (oxidação superficial) e resistentes à descoloração devido ao efeito “passivador” de uma camada de óxido de cromo que se forma na superfície da liga, quando esta é submetida a uma atmosfera oxidante. Se a camada de óxido for rompida por meios mecânicos ou químicos, uma perda temporária de proteção irá ocorrer [6].

Os aços inoxidáveis estão divididos em três classes com base na fase constituinte predominante na sua microestrutura: austenítica, martensítica e ferrítica. Devido às suas propriedades mecânicas, associado a sua alta resistência à corrosão, os aços inoxidáveis são muito versáteis nas suas aplicabilidades [6, 7]. A tabela 2.1 mostra alguns tipos mais comuns de aço inoxidáveis, suas classes, composições, propriedades mecânicas e aplicações.

Os aços inoxidáveis ferríticos possuem como características principais, a boa resistência à corrosão e o baixo custo. Esta classe de aço possui limitada utilização na odontologia, uma vez que é mais bem empregada onde não se faz necessária uma alta resistência [6, 8].

Tabela 2.1: Designações mais comuns dos aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos e martensíticos, juntamente com suas composições, propriedades mecânicas e aplicações [6].

<i>Número AISI</i>	<i>Classe</i>	<i>Composição (%p)^a</i>	<i>Condição</i>	Propriedades Mecânicas			<i>Aplicações Típicas</i>
				<i>Limite de Resistência à Tração [Mpa (ksi)]</i>	<i>Limite de Escoamento [Mpa (ksi)]</i>	<i>Ductilidade [%AL em 50 mm (2 pol.)]</i>	
409	Ferrítico	0,80 C, 11,0 Cr, 1,0 Mn, 0,5 Ni, 0,75 Ti	Recozido	380 (55)	205 (30)	20	Componentes de exaustão automotivos, tanques para pulverização agrícolas.
446	Ferrítico	0,20 C, 25 Cr, 1,5 Mn	Recozido	515 (75)	275 (40)	20	Válvula (alta temperatura), moldes para vidro, câmaras de combustão.
304	Austenítico	0,08 C, 19 Cr, 9 Ni, 2,0 Mn	Recozido	515 (75)	205 (30)	40	Equipamentos para processamento químico e de alimentos, vasos criogênicos.
316 L	Austenítico	0,03 C, 17 Cr, 12 Ni, 2,5 Mo, 2,0 Mn	Recozido	485 (70)	170 (25)	40	Construções com solda
410	Martensítico	0,15 C, 12,5 Cr, 1,0 Mn	Recozido <i>T&R</i>	485 (70) 825 (120)	275 (40) 620 (90)	20 12	Canos de rifles, cutelaria, peças de motores de jatos.
440	Martensítico	0,70 C, 17 Cr, 0,75, Mo, 1,0 Mn	Recozido <i>T&R</i>	725 (105) 1790 (260)	415 (60) 1650 (240)	20 5	Cutelaria, mancais e rolamentos, instrumentos cirúrgicos.

^a O restante da composição é constituído por ferro.

T & R significa temperado e revenido.

A classe austenítica dos aços inoxidáveis, contudo, é uma classe de aço que se enquadra dentre aquelas que possuem maior resistência à corrosão devido aos elevados teores de cromo e também às adições de níquel [6]. O aço AISI 302 contém 18% de cromo, 8% de níquel e 0,15% de carbono. Já o aço inoxidável 304 possui composição similar, porém a principal diferença está no fato deste possuir um reduzido teor de carbono (0,08%). Contudo, ambos os aços inoxidáveis, 302 e 304, podem ser designados como aços inoxidáveis 18-8, e são os tipos mais utilizados pelos ortodontistas e pelos endodontistas na forma de fios ortodônticos e de limas endodônticas respectivamente.

Além de limas, outros instrumentos utilizados na endodontia, como tesouras, arcos e grampos para isolamento absoluto, calcadores, pinças, brocas e espaçadores, também podem ser confeccionados à base de aço inoxidável 18 - 8 [7, 9].

Geralmente o aço inoxidável austenítico é preferível ao ferrítico devido às suas características de maior resistência, ductilidade e capacidade de sofrer mais trabalho a frio sem fraturar, além do substancial aumento na resistência durante o trabalho a frio, maior facilidade de solda, maior módulo de elasticidade e de ser de mais fácil modelagem, dentre outras características [10].

As principais desvantagens do aço inoxidável utilizado em limas endodônticas são a sua susceptibilidade à corrosão por frestas e por pites, assim como a sua resistência à fadiga ser relativamente baixa [6].

2.2 Níquel-titânio

Apesar do efeito memória de forma em ligas metálicas ter sido observado pela primeira vez nos anos 30, sua utilização comercial teve seu início nos anos 60, quando o então engenheiro metalúrgico William F. Buehler desenvolveu uma nova liga metálica com memória de forma e composição aproximadamente equiatômica de níquel e titânio. Tal liga passou a ser chamada também de *NiTiNOL* [1, 11-13].

Imediatamente o nitinol demonstrou um grande potencial comercial, principalmente devido ao baixo custo, se comparado ao custo de outras ligas também com efeito de memória de forma, que em sua maioria são constituídas por metais nobres. Contudo, apenas no final da década de 70 é que o nitinol começou a ser popularizado nas áreas médicas e odontológicas como alternativa viável à substituição de outros metais biocompatíveis, principalmente o aço inoxidável [13].

É unânime entre estudiosos que dentre as diversas ligas que oferecem o efeito de memória de forma, a liga de Ni-Ti é uma das mais relevantes, tendo em vista que, em certas combinações de concentração dos seus elementos, também apresenta pseudoelasticidade [14]. Além disso, o seu baixo módulo de elasticidade faz com que as limas endodônticas à base desta liga possam facilmente acompanhar as curvaturas do sistema de canais radiculares e retornar à sua forma original ao término da instrumentação do canal [1]. Além dessas importantes propriedades, o nitinol também apresenta alta resistência à corrosão, fadiga e biocompatibilidade [15].

A liga Ni-Ti foi sugerida para aplicações médico-odontológicas por CIVJAN *et al.* [16] em 1975, devido às suas propriedades mecânicas. Este autor estudou o comportamento mecânico das ligas de Nitinol-55 e Nitinol-60, sugerindo o seu uso em diversas áreas da odontologia, como prótese, cirurgia, ortodontia, implantodontia e endodontia [10]. Contudo, esta liga só foi utilizada em 1988 por WALIA *et al.* [17].

Quanto a microdureza, uma haste de Ni-Ti apresenta microdureza Vickers na ordem de 303 a 362 H_V , enquanto que a mesma haste confeccionada com aço inoxidável apresenta microdureza na faixa de 342 a 522 H_V [14, 19]. Como propriedades dessa liga podemos citar: o módulo de elasticidade de aproximadamente 30 GPa, limite de escoamento de 427 MPa e a resistência máxima a tração de 1.489 MPa [19, 20].

Essas propriedades fazem com que os instrumentos acompanhem com certa facilidade a curvatura do canal radicular, impedindo a modificação da trajetória e/ou alteração na forma cônica progressiva do mesmo [1, 18].

O efeito memória de forma, apresentado pelo Ni-Ti, pode ser definido como uma característica que esse material adquire, após tratamento termomecânico, de oscilar entre as

formas previamente definidas, ou mesmo, a capacidade de recuperar uma deformação residual aparentemente acima de seu limite elástico, através do aquecimento [1].

Este fenômeno está baseado na estrutura, microestrutura, composição da liga e, cristalograficamente, na movimentação interna dos contornos de variantes da martensita. As amostras de Ni-Ti sofrem facilmente transformações martensíticas e os átomos da liga podem sofrer deslocamentos em suas posições, próximo ou abaixo da temperatura ambiente [6, 8, 21].

Assim, fios de Ni-Ti que se encontram inicialmente na fase martensítica a baixa temperatura (temperatura próximo à ambiente), podem ser facilmente torcidos em uma grande variedade de formas e, após aquecimento, voltam as suas formas originais [11]. Este processo de recuperação, segundo SHAW e KYRIAKIDES [22], ocorre pela transformação da estrutura martensítica para uma estrutura austenítica.

Assim este mecanismo reversível para a acomodação de tensão, distingue o Ni-Ti da maioria dos outros metais, para os quais uma tensão semelhante introduziria defeitos na estrutura cristalina ou causaria o deslizamento de planos cristalográficos uns sobre os outros, deformando-se plasticamente.

Quando uma lima endodôntica de Ni-Ti é dobrada ou torcida, na fase martensítica, o efeito sobre a microestrutura é uma reorientação das variantes correspondendo a uma mudança macroscópica na sua forma [1].

Em se tratando do nitinol, em qualquer fenômeno de mudança de fase, a fase de mais alta temperatura é denominada de austenita e a fase de mais baixa temperatura, martensita.

Pesquisas comprovaram que em apenas uma faixa de composição próxima de 50% de níquel e 50% de titânio em peso (como mostra o diagrama de fases da figura 2.1) é que se consegue as propriedades como memória de forma e superelasticidade, solicitadas às limas endodônticas. Porém, a falta de informações precisas no diagrama de fases do Ni-Ti em temperaturas abaixo de 630°, somada a falta de informações nos nomes comerciais das limas endodônticas disponíveis no mercado, fazem com que as características cristalográficas e microestruturais e suas implicações no comportamento mecânico da liga a essas temperaturas, não sejam completamente entendidas.

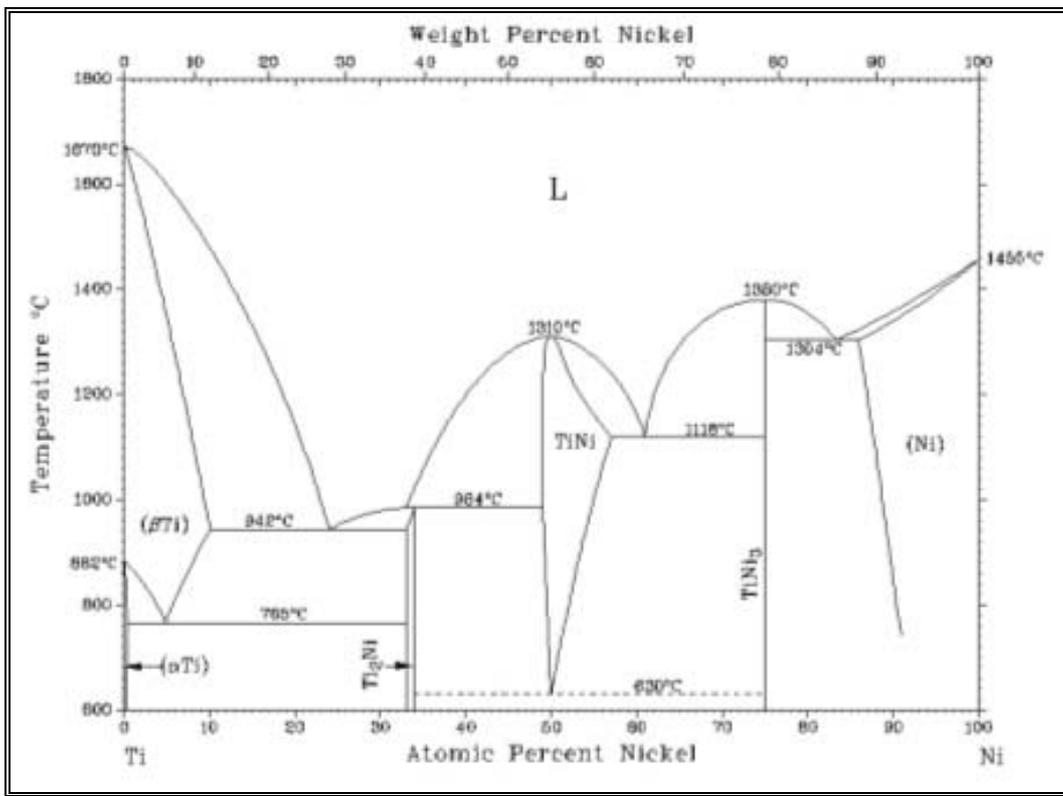


Figura 2.1: Diagrama de fases do Ni-Ti [23].

Embora o ciclo estrutural tenha sido discutido com base no uso da temperatura de interconversão das duas fases do Ni-Ti (austenita e martensita), como a instrumentação endodôntica não é realizada com transformações de temperatura, estudos mostraram que a transformação martensítica desta liga ocorre em uma faixa de temperatura de mais de 20° C abaixo da temperatura bucal [24], assim, a pseudoelasticidade é o efeito que se faz mais importante de ser analisado, quando no estudo das limas endodônticas.

O equilíbrio austenita-martensita também se dá em função da pressão. Sob certas circunstâncias, a fase austenítica pode ser mecanicamente transformada em martensítica, e “tornar-se elástica”; quando a tensão é removida, a fase martensítica irá transformar-se novamente em fase austenítica e a liga Ni-Ti retornar à sua forma não-deformada.

Desta forma, ao contrário dos materiais convencionais, que sob forças externas experimentam deformação elástica e plástica antes da fratura, a liga de Ni-Ti passa por uma

deformação elástica e em seguida por uma deformação “pseudo-plástica” (ou uma falsa deformação plástica), que é reversível quando a força é removida.

Tal comportamento mecânico é chamado de pseudoelasticidade e resulta de um movimento atômico coletivo, envolvendo alterações de todo o plano cristalográfico, de forma reversível [11, 25].

A pseudoelasticidade, diferentemente da memória de forma, ocorre quando a liga ainda apresenta estrutura austenítica. Assim, sob carregamento, essa estrutura se deforma transformando-se em martensita induzida por tensão e sob descarregamento ocorre a recuperação da liga e o retorno a estrutura austenítica.

2.2.1 Limas endodônticas de Ni-Ti

Profissionais e estudiosos, ao concluírem que limpar, ampliar e dar a forma cônica progressiva aos canais radiculares era uma condição essencial para a obturação satisfatória dos condutos e o conseqüente sucesso do tratamento endodôntico, criaram a primeira lima endodôntica em 1838. Tal fato deu origem a uma infinidade de diferentes instrumentos atualmente disponíveis no mercado [26].

Porém, até o início da década de 60, não havia um padrão a ser seguido pelos fabricantes desses instrumentos endodônticos. Em 1962, a Associação Americana de Endodontia, visando resolver esse problema, padronizou os instrumentos, criando uma escala de numeração para as limas, vigente até os dias atuais [10, 18, 27].

Muitas mudanças a partir de então foram introduzidas nestes instrumentos, sendo que em 1988 se confeccionou o primeiro instrumento endodôntico manual à base de níquel-titânio por WALIA *et al.* [17].

Ao se comparar as limas de aço inoxidável com as de nitinol, os autores concluíram que as limas confeccionadas em nitinol são duas ou três vezes mais flexíveis do que as de

aço inoxidável, exibindo também maior resistência à fadiga e pronunciada memória elástica [28].

A fabricação de instrumentos endodônticos com a liga de Ni-Ti deu-se através dos conhecimentos tecnológicos advindos da engenharia metalúrgica. Com o avanço da tecnologia, hastes cilíndricas de Ni-Ti começaram a ser usinadas em tornos computadorizados. Tal avanço permitiu também que se realizassem desenhos distintos na parte ativa dos instrumentos, conforme a necessidade, variando os instrumentos entre si e fabricando aqueles rotatórios em nitinol (acionados a motor) [17].

Uma das grandes vantagens dos sistemas rotatórios é a maior rapidez na instrumentação, principalmente em canais radiculares mais constrictos e com curvatura acentuada. Contudo, a maior preocupação com estes instrumentos encontra-se na sua fratura inesperada, que pode ocorrer sem que deformações permanentes prévias possam ser visualizadas [26, 29].

2.3 Fratura das limas endodônticas

A resistência à fratura dos metais ou ligas depende basicamente das forças de coesão entre seus átomos. Apesar de ser possível calcular-se a resistência mecânica teórica com base na força de ligação interatômica, este valor serve apenas como referência na prática uma vez que a resistência real é muito inferior à calculada teoricamente. A principal razão desta diferença está associada à presença de defeitos nos materiais [8, 21].

Sabendo-se desta limitação, os metais e ligas são submetidos a diferentes ensaios mecânicos e condições que propiciam a determinação das suas propriedades mecânicas, permitindo a previsão de seu desempenho. Ainda assim, às vezes os materiais podem apresentar fratura com carregamento abaixo daquele estabelecido como sendo o seu limite de resistência, obtido em ensaios estáticos [8, 30].

As limas endodônticas, por apresentarem dimensões pequenas e formato particularmente complexo, com bruscas variações de geometria e de dimensões, são difíceis de serem produzidas. Durante a fabricação, defeitos superficiais de acabamento podem ser introduzidos no material. Assim, na superfície das limas podem ser observados, ao microscópio eletrônico de varredura, marcas de usinagem, cavacos soltos, regiões com reduções abruptas no diâmetro, além de outros defeitos que levam à concentração de tensões [9].

Além deste fato, durante o preparo químico-mecânico do canal radicular, os instrumentos são submetidos a um intenso estado de tensão e de deformação que varia de acordo com a anatomia do canal e a habilidade do profissional [1, 9]. Nesta fase de instrumentação, os instrumentos endodônticos sofrem carregamentos extremamente adversos que modificam continuamente sua resistência à tração, compressão, torção e flexão, e seu encruamento. Por esta razão, em muitos casos, observa-se falha do instrumento, e isso ocorre principalmente naqueles de menor diâmetro [9].

Dentre os diversos tipos de fratura dos instrumentos endodônticos (limas endodônticas), a grande maioria dos casos está direta ou indiretamente relacionada a fraturas que ocorrem em canais radiculares curvos. Pensando nisso, muitas alterações foram feitas tanto no sentido de mudar as técnicas relacionadas ao preparo do sistema de canais radiculares quanto em modificar o processo de fabricação de tais limas.

Deste modo, pesquisas introduziram o conceito de “forças balanceadas” na instrumentação do sistema de canais, onde o método consiste na utilização de movimentos oscilatórios alternados do instrumento, porém com amplitude de giro diferentes, conseguindo-se assim, um maior controle do operador sobre o instrumento e o vencimento progressivo das curvaturas do canal radicular; reduzindo-se, assim, o risco de deformação na anatomia original do canal e ainda o risco de fratura dos instrumentos por flexão [31-34].

Além disso, surgiu no mercado limas endodônticas mais flexíveis, possibilitando assim que estas acompanhassem o correto trajeto do canal radicular. Contudo, ainda não se conseguiu contornar as dificuldades de aplicação destes instrumentos em alguns casos de

acentuada curvatura dos canais, fazendo com que, apesar de se obter acentuada redução nas fraturas dos instrumentos, casos não-raros ainda ocorram.

As fraturas nos instrumentos rotatórios, principalmente os de Ni-Ti, ocorrem principalmente em três circunstâncias: fratura torsional, fratura por flambagem e fratura por flexão.

As fraturas por torção ocorrem quando a ponta ou qualquer outra parte do instrumento fica presa totalmente ou parcialmente no canal, enquanto o restante continua sua rotação. Neste caso, com a continuidade da torção aplicada, o esforço de carregamento (torque) provoca a ultrapassagem do limite de escoamento da liga metálica, ocasionando uma deformação plástica na lâmina de corte do instrumento ou na porção que ficou aprisionada no canal. Tal deformação plástica aumenta o encruamento do material e a continuidade do carregamento cisalhante pode vir a ultrapassar o limite de resistência à fratura do instrumento, provocando sua separação em duas partes, junto ao ponto onde o instrumento foi imobilizado [8, 9, 31].

As fraturas por flambagem ocorrem quando o instrumento, ao avançar em direção apical no canal radicular, fica submetido a um carregamento compressivo na direção do seu eixo. Este esforço provoca uma deformação elástica, encurvando o material em uma região reduzida. O aumento deste carregamento pode ultrapassar o limite de escoamento do material e provocar uma deformação plástica. Isso ocorre quando a velocidade de avanço do instrumento em direção apical é maior do que sua “velocidade” de corte [31].

Já as fraturas por flexão podem ocorrer pela fadiga que o metal sofre em canais radiculares com certo raio de curvatura, onde o limite de flexibilidade dos instrumentos é excedido, resultando em sua fadiga [8, 17, 18].

Desta forma, a lima se curva ao avançar em direção apical no interior do canal curvo (figura 2.2), devido às forças de resistência das paredes dentinárias do canal radicular. Autores afirmam que, mantendo-se constante a velocidade do motor que aciona as limas, quanto menor o raio de curvatura do canal e maior o diâmetro do instrumento, maior será a tensão criada na superfície do instrumento, fazendo com que se aumente a possibilidade de uma fratura do mesmo [32].



Figura 2.2: Lima endodôntica de Ni-Ti acompanhando o raio de curvatura acentuado de um canal radicular.
[Radiografia cedida pelo Dr. Dilson Coimbra]

Assim, na região de flexão do instrumento, são geradas tensões que variam alternadamente entre tração e compressão. A repetição cíclica do carregamento, mesmo que com tensão abaixo do limite de escoamento obtida em ensaios de tração ou torção, induz a nucleação de trincas que crescem, coalescem e se propagam até a fratura do instrumento [8]. A frequência deste tipo de fratura está diretamente relacionada ao número de ciclos de carregamento e à intensidade das tensões trativas impostas na região de flexão do instrumento [35, 36].

Sabe-se que o número de ciclos é acumulativo e que depende da velocidade de rotação e do tempo do ensaio de flexão. Além disso, durante a instrumentação de um canal radicular, quanto maior a velocidade de rotação e o tempo de permanência da lima girando (flexionada), maior será a incidência de fratura da mesma [31, 37]. Autores demonstraram através da instrumentação mecânica com limas à base de níquel-titânio de dentes humanos extraídos, que velocidades entre 150 e 350 rpm podem ser consideradas seguras [38].

Pesquisas comprovam que uma lima de níquel-titânio de nº 25 e conicidade 0,04 mm/mm, girando a 350 rpm no interior de um canal simulado com curvatura aproximada

de 5 mm de raio, levou um tempo médio de 105 segundos aproximadamente até atingir a fratura. Usando o mesmo tipo de instrumento e mesma velocidade de rotação do mesmo, porém aumentando-se o raio de curvatura do canal para 10 mm, o tempo para fratura aumentou de 105 para 535 segundos aproximadamente, concluindo-se que quanto menor o raio de curvatura do canal radicular, maior será a tensão criada na superfície do instrumento, o que leva a um aumento da possibilidade de fratura prematura do instrumento [32].

Atualmente, buscam-se técnicas de aprimoramento dos materiais endodônticos afim de que se consiga reduzir a fratura dos instrumentos / limas. Várias técnicas para o preparo biomecânico dos canais radiculares com diferentes instrumentos também têm sido recomendadas por diversos autores, ou mesmo, pelos fabricantes [39], porém as fraturas ainda continuam a ocorrer.

2.4 Alguns recobrimentos utilizados em instrumentos odontológicos

Atualmente, alguns instrumentos odontológicos já recebem recobrimentos. Estes recobrimentos são utilizados com o intuito de melhorar certas propriedades mecânicas dos instrumentos, tais como: dureza, coeficiente de atrito, resistência química, ao calor, ao desgaste, ao escurecimento e à corrosão, além de serem utilizados também apenas para melhorar a estética de certas superfícies.

2.4.1 Nitreto de Titânio

O nitreto de titânio é o tipo de recobrimento dominante no mercado de vendas para ferramentas, principalmente as de corte e rotatórias. Ele proporciona certas propriedades ao material tais como: resistência; coloração dourada; resistência à corrosão e ao desgaste;

acompanha a forma/contornos da peça; diminuição do atrito; extrema dureza; resistência a quase todos os produtos químicos; resistência ao calor (contudo, é mais resistente a atmosferas inertes); não tóxico. Estas e outras propriedades são apresentadas na tabela 2.2.

Além disso, seu preço é mais baixo do que o de muitos outros recobrimentos, e a grande disponibilidade deste em estoque o tornam atrativo para muitas aplicações, principalmente como recobrimento de metais (como, por exemplo, o ferro) e cerâmicas. Possui um coeficiente de expansão térmica da ordem de $9,35 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, dureza aproximada de 2000 kg mm^{-2} e temperatura de fusão 2949 °C [40].

Pode ser empregado como recobrimento de brocas odontológicas e cirúrgicas, bem como em equipamentos como as curetas periodontais, tesouras e pinças, pontas de ultrassom e bisturi elétrico. Podem ainda ser depositado por PVD (Physical Vapor Deposition - deposição física por vapor) ou por CVD (Chemical Vapor Deposition - deposição química por vapor).

Tabela 2.2: Características dos recobrimentos utilizados em instrumentos odontológicos [41].

	Dureza (HV 0,025)	Espessura (μm)	Coefficiente de atrito (contra aço 52100)	Temperatura de revestimento ($^{\circ}\text{C}$)	Máxima temperatura de operação ($^{\circ}\text{C}$)
TiN	2500	1-6	0,4	200 / 500	550
TiCN	2700	1-4	0,3	500	450
TiCN / TiN	3000	1-5	0,4	500	400
CrN	2000	1-20	0,4	200 / 500	700
CrN + WC:H	2000-1200	1-20	0,2	200 / 500	700
AlTiN	2600	1-4	0,4	500	800
TiAlN	3300	1-6	0,4	500	800
TiAlN + WC:H	3300-1200	1-6	0,2	500	800
TiAlN / TiN	3000	1-6	0,4	500	800
WC:H	1200	1-4	0,2	200 / 500	350

2.4.2 Nitreto de Titânio e Alumínio

É uma cobertura multicamada, indicada quando há condições severas de usinagem e/ou com dificuldade de refrigeração (ou ainda sem refrigeração), para trabalho em materiais muito duros. Mantém a dureza a quente e é resistente à oxidação.

Quando associado ao carbeto de tungstênio com lamelas de carbono, também dá ao material características como o baixo coeficiente de atrito e propriedades altamente deslizantes. Este recobrimento tem produzido bons resultados quando aplicado sobre o aço inoxidável, ligas a base de níquel, ligas de altas temperaturas e ligas de titânio. Suas propriedades também se encontram na tabela 2.2.

É um recobrimento que tem a habilidade de funcionar até mesmo a temperaturas extremamente altas, desempenhando a função de furar. Sendo assim, pode representar um ganho de custo significativo, o que compensa o custo adicional deste recobrimento. Pode ser usado como recobrimentos para brocas cirúrgicas e pontas de bisturi elétrico, além de outras ferramentas como as curetas periodontais, tesouras e pinças.

2.4.3 Carbonitreto de Titânio

O carbonitreto de titânio é uma multicamada, sendo por esse motivo, mais duro do que o nitreto de titânio. A dureza adicional da cobertura torna tal recobrimento muito atrativo para ser empregado em ferramentas de corte. Além disso, por apresentar tenacidade e dureza, é indicado para as aplicações de usinagem em condições de maior esforço, principalmente em materiais abrasivos onde se exige uma maior resistência do instrumental.

Pode ser empregado recobrimo brocas médico-odontológicas, ferramentas cirúrgicas e pontas de ultra-som, por exemplo.

Outras características deste tipo de revestimento também podem ser encontradas na tabela 2.2.

2.4.4 Diamante

Diamante (CVD) é um material extremamente duro e resistente ao atrito. Além disso, ele possui o coeficiente de atrito muito baixo (equivalente ao do teflon), alta condutividade térmica (cerca de cinco vezes superior à do cobre), é quimicamente inerte para temperaturas inferiores a 800°C na presença de oxigênio e a 1550°C sem oxigênio, ostenta grandes níveis de transparência no espectro de radiação eletromagnética (num intervalo que vai da faixa do raio X até a do infravermelho), é compatível com tecidos biológicos e de custo relativamente baixo.

Também por possuir tais propriedades, ele é utilizado na odontologia como revestimento de brocas usadas em preparos dentários, além de ter resistência ao desgaste e por sua dureza. Contudo, de modo geral, ele pode também ser depositado não só em superfícies metálicas, como em superfícies poliméricas, cerâmicas e de compósitos.

Além de brocas odontológicas, este tipo de revestimento também está sendo muito empregado em outras ferramentas/instrumentais, implantes biológicos, partes de equipamentos (como as pontas de ultra-som), além de componentes ópticos e eletrônicos, equipamentos para usinagem de metais, na configuração de dissipadores de calor de alto desempenho utilizados na base de chips de computadores e em naves espaciais [42, 43].

A superfície das brocas recobertas com diamante (CVD) é mais regular, não contém resíduo metálico e sofre menos desgaste [43].

2.4.5 Ouro

O ouro é empregado na odontologia principalmente por possuir como característica mais marcante o raro manchamento ou corrosão; sendo usado mais comumente recobrando fios ortodônticos (em aço inoxidável e em níquel-titânio) e instrumentais como tesouras, pinças, fórceps, etc. Além disso, ele é inativo quimicamente, e não é afetado pelo ar, calor, umidade e pela maioria dos solventes.

O ouro é o mais dúctil dos metais (um cilindro de 29g pode ser esticado o suficiente para formar um fio de 100 km de comprimento) e também o mais maleável e macio. Após o resfriamento, sua dureza pode atingir valores de 52 a 75 Hv [7]. Contudo, sua densidade é uma das mais altas entre todos os elementos ($19,3 \text{ g/cm}^3$), o que representa uma desvantagem do ponto de vista econômico, se comparado a metais de densidades menores. Outra desvantagem é a sua alta condutividade térmica [7, 19].

O teor aumentado de paládio e platina assegura que o fio de ouro não se funda ou recristalize durante os procedimentos a altas temperaturas (como ocorre em casos de solda). Além disso, esses elementos asseguram uma estrutura granular mais fina. Já o cobre, contribui para a capacidade da liga de se enrijecer em função do tempo. Quando o cobre encontra-se presente, a prata pode ser adicionada para dar um equilíbrio na cor final do substrato recoberto.

O níquel, às vezes, é incluído em pequenas quantidades ao ouro como um agente de reforço da liga; embora ele possua tendência a reduzir a ductilidade. A presença de uma grande quantidade de níquel tende a diminuir a resistência ao escurecimento e alterar a resposta da liga ao endurecimento em função do tempo. O zinco é utilizado como um captador (agente de limpeza) para se obter lingotes dos quais os fios são feitos [19].

3. Filmes de carbono tipo diamante

O carbono é um dos únicos elementos que pode formar um vasto número de compostos químicos, mais do que todos os outros elementos combinados, à exceção do hidrogênio.

De uma forma geral, ele é amplamente utilizado na indústria, principalmente na indústria do ferro e do aço, onde é empregado na redução do minério de ferro nos altos fornos. Também é usado em outras indústrias como a da borracha, tintas, papel e plástico, além de ser empregado como solvente orgânico (na sua fase gasosa), ou ainda na purificação ou separação de gases naturais e industriais, e de atuar como componentes de fuselagem para foguetes, mísseis e outros veículos aeroespaciais.

O carbono também possui uma diversidade de configurações, podendo se apresentar nos estados de hibridização sp^3 , sp^2 e sp^1 . Ele apresenta-se com formas alotrópicas bem distintas: o diamante (apenas constituído por híbridos do tipo sp^3) e o grafite (híbridos sp^2). Tanto o diamante quanto o grafite são encontrados naturalmente nas suas formas cristalinas e possuem características e propriedades próprias bastante diversas, sendo que a fase mais estável, nas condições normais de temperatura e pressão, é o grafite [2, 4, 44, 45].

O diamante é um material que, além de possuir um estado particular de hibridização (sp^3), como foi mencionado, apresenta alta dureza (que o caracteriza como o sólido mais duro conhecido na natureza, tendo em vista suas curtas ligações covalentes sp^3) e um alto gap (5,5 eV), podendo, assim, também ser classificado como semicondutor [44].

Além disso, o valor comercial do diamante não é apenas aquele empregado em suas características como cristais e pedras preciosas, mas também o valor industrial para a produção e aprimoramento de ferramentas de corte, para toronar e furar alumina, quartzo, vidro e artigos cerâmicos, dentre outros exemplos, além do que, seu pó é muito utilizado para polir aços e ligas. Por isso, desde a sua descoberta, houve um grande interesse em sintetizá-lo [3, 44].

Os cristais de grafite, por outro lado, são constituídos de camadas sobrepostas de átomos de carbono unidos por ligações químicas covalentes. Além disso, seus cristais possuem um gap praticamente nulo [46] e, em condições normais de temperatura e pressão, suas camadas deslizam facilmente umas sobre as outras, uma vez que elas são unidas por ligações do tipo *van der Waals*, responsáveis por suas conhecidas propriedades lubrificantes e por fazerem deste material um material com características bastante anisotrópicas [44].

As propriedades e características do grafite, assim como a sua dureza e condutividade, o faz muito utilizado na fabricação de revestimentos refratários e para ferramentas usadas na indústria de fundição, além de ser muito empregado também no fabrico de eletrodos, lubrificantes e produtos anti-corrosivos [44].

Como o diamante é uma forma alotrópica do carbono meta-estável em condições ambientes, não podendo ser encontrado em abundância na natureza, desde a sua descoberta houve grande interesse por parte da comunidade científica em sintetizá-lo. As primeiras experiências de síntese em fase de vapor de cristais de diamante foram realizadas no início do século XX [44], entretanto existiam dificuldades para se realizar o crescimento de cristais grandes numa taxa razoável.

A partir de pesquisas nesta área surgiu então uma outra classe de materiais denominada de carbono tipo diamante ou DLC (*diamond-like carbon*), que está relacionada a uma série de substâncias carboníferas que não se encontram nem na classificação de diamante e nem como grafite.

O DLC é constituído de uma mistura de híbridos sp^2 e sp^3 do carbono e conta com propriedades muito semelhantes às do diamante (apesar de possuir características mecânicas inferiores a este), além de ter suas propriedades podendo ser consideradas como intermediárias entre o diamante, o grafite e alguns polímeros [3, 44, 47].

Estudos sobre o DLC e filmes a base deste elemento têm sido desenvolvidos desde 1971, quando Aisenberg e Chabot prepararam e depositaram tais filmes por uma técnica de deposição por feixe de íons, e reportaram o crescimento de uma fase do carbono com dureza incomum [48]. Embora esses filmes apresentassem propriedades óticas e mecânicas semelhantes às do diamante, eles se mostravam estruturalmente diferentes. Análises

posteriores mostraram que estes filmes possuíam uma natureza amorfa, isto é, sem uma ordem de longo alcance [3, 44].

A figura 3.1 que segue descreve a estrutura e composição dos filmes DLC por meio de um diagrama ternário, onde se encontram as concentrações de carbono sp^3 , carbono sp^2 e hidrogênio. A específica localização de um material DLC neste diagrama é determinada pela técnica de deposição e seus parâmetros utilizados [2].

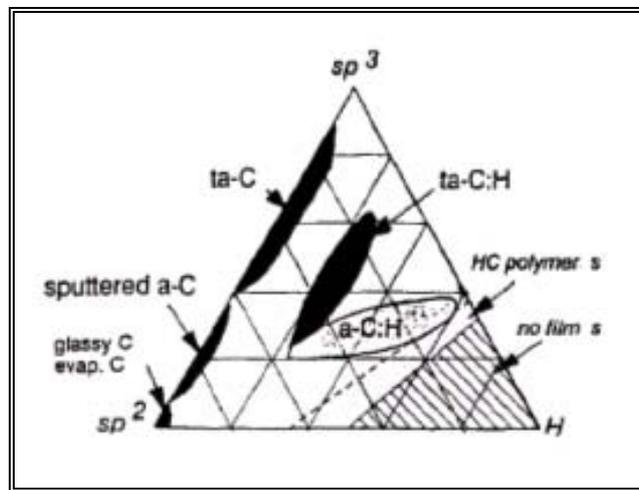


Figura 3.1: Diagrama de fases do carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) [2].

As excelentes propriedades destes filmes e a grande possibilidade de ajustá-las conforme a escolha dos parâmetros de deposição adequados, os tornam grandes candidatos a uma série de aplicações tecnológicas.

A tabela 3.1 nos mostra algumas características do carbono, nas suas formas de diamante, grafite e de carbono amorfo [44].

Tabela 3.1: Propriedades do carbono nas formas de diamante, grafite e carbono amorfo [44].

	Diamante	Grafite	Carbono amorfo
Estrutura cristalina	Cúbica a = 3,567 Å	Hexagonal a = 2,47Å c = 6,79 Å	Amorfa, mistura de sítios sp ² e sp ³
Densidade	3,51	2,26	1,8 - 2,0
Estabilidade química	Inerte, ácidos inorgânicos	Inerte, ácidos inorgânicos	Inerte, ácidos e solventes inorgânicos
Dureza (Vickers kg/mm2)	7000 - 10000+	...	900 - 3000
Índice de refração	2,42	2,15 (c); 1,8 (⊥c)	1,8 - 2,2
Transparência	UV - VIS – IR	Opaco	VIS - IR
Gap óptico (eV)	5,5	...	2,0 - 3,0
Resistividade (Ωcm)	> 10 ⁶	0,4(c); 0,20 (⊥c)	10 ¹⁰ - 10 ¹³
Constante dielétrica	5,7	2,6(c); 3,28 (⊥c)	4 - 9
% sp³	100	0	a-C, 1 - 90 a-C:H duro, 30 - 60 a-C:H macio, 50 - 80
% H	a-C, zero a-C:H duro, 10 - 40 a-C:H macio, 40 - 65

DLC é um nome atribuído a uma variedade de materiais a base de carbono amorfo, onde muitos contêm acima de 50% de átomos de hidrogênio (a-C:H - carbono amorfo hidrogenado) e outros, que são as formas conhecidas como não-hidrogenadas, contêm menos de 1% de hidrogênio (a-C). Os filmes de DLC contêm significativas frações de ligações de carbono sp³ dando-lhes atrativas propriedades ópticas, elétricas, químicas, tribológicas e mecânicas [2, 5, 49, 50].

O termo DLC é comumente utilizado para designar as formas hidrogenadas do carbono amorfo (a-C:H), enquanto que “ta-C” (carbono tetraédrico) para as formas não-hidrogenadas do carbono amorfo (a-C), que contém altas frações do híbrido sp³ do carbono fornecendo a estes filmes propriedades físicas e mecânicas atrativas. Os filmes do tipo a-

C:H, tipicamente contém frações abaixo de 50% de ligações do tipo sp^3 , enquanto que os filmes do tipo a-C podem possuir até 85% ou mais destas ligações [2, 51].

Tanto o “DLC” quanto o “ta-C” são materiais metaestáveis e o crescimento do filme a base destes deve ser controlado por bombardeamento iônico.

Uma aplicação conhecida popularmente do recobrimento com DLC pode ser exemplificada pelas lâminas de barbear lançadas pela empresa “Gillete”, que obteve lâminas mais finas do que as outrora existentes, e um deslize destas lâminas através dos pêlos de forma mais eficiente e facilitada [2, 5].

A estrutura eletrônica do DLC é controlada por estados π de seus sítios sp^2 . Os sítios sp^2 são organizados como pequenos aglomerados, que consistem em cadeias (olefínicas) ou anéis (aromáticos). Embora o modelo de aglomerados sofra constantes reavaliações, ele é o mais aceito atualmente pelos pesquisadores [52].

A estrutura do DLC hidrogenado foi descrita primeiramente como uma simples rede de ligações covalentes do carbono numa hibridização tetragonal, sp^3 , e trigonal, sp^2 , com coordenação local, e algumas ligações terminadas com hidrogênio. O carbono sp^1 apenas ocorre em filmes de DLC, porém em menor quantidade [50].

ROBERTSON e O'REILLY [49], reportaram um modelo estrutural para o a-C e para o a-C:H, demonstrando que o arranjo mais estável dos sítios sp^2 é como “grupamentos” compactos num anel hexagonal, embebidos por uma matriz amorfa sp^3 , cuja coordenação C-C sozinha controla a dureza do filme. De fato, ROBERTSON [46] concluiu que as ligações gráficas e poliméricas não contribuíam para a rigidez do material, mas pelo contrário, ajudam a reduzi-la, tendo em vista que os sítios sp^2 , ao invés de dispersos encontram-se aglomerados [46].

Assim, a estrutura do DLC pode ser descrita de acordo com um arranjo tridimensional destes anéis e da matriz, e, assim como mostra a figura 3.2, não possui uma ordem de longo alcance, o que faz com que o material apresente-se de forma amorfa [50].

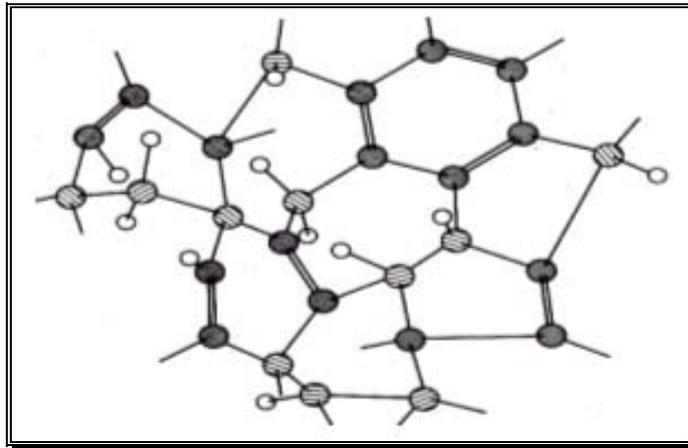


Figura 3.2: Esquema representativo da estrutura do DLC onde ● representam átomos de carbono sp^2 ; ⊙ representam átomos de carbono sp^3 , e ○ representam átomos de hidrogênio [50].

Pouco tempo depois, ROBERTSON [53] propôs modificações em seu modelo (figura 3.3), tendo em vista que, segundo seus estudos, o intenso bombardeio iônico durante a deposição do filme levaria a uma desordem estrutural do mesmo, limitando assim a formação de grandes aglomerados de sítios sp^2 . Ele propôs então que os filmes de a-C:H sejam formados por pequenos aglomerados aromáticos e cadeias de sítios sp^2 (figura 3.3), ao invés de grandes “ilhas” dispersas de sítios sp^2 , como mostrou a figura 3.2. Assim, o gap do filme seria controlado pela distorção dos anéis e cadeias e não pelo tamanho dos aglomerados, como proposto previamente [53-55].

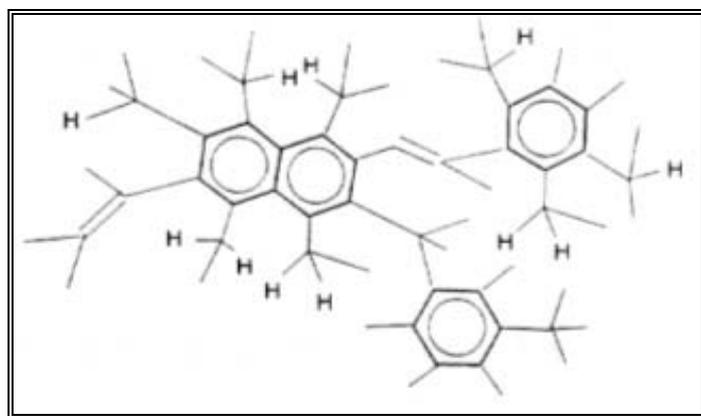


Figura 3.3: Diagrama esquemático da estrutura do DLC [53].

ROBERTSON [55] propôs então uma relação empírica na qual o *gap* óptico de todos os tipos de filmes de carbono a-C e a-C:H depende primariamente de suas frações sp^2 . Essa relação torna-se particularmente significativa para baixas frações sp^2 , quando filmes altamente tetraédricos (ta-C) possuem uma rede covalente bastante rígida, enquanto que filmes hidrogenados (a-C:H) possuem uma rede polimérica pouco rígida, embora ambos apresentem valores de *gap* semelhantes. Com isso o autor busca enfatizar que o *gap* dos filmes depende principalmente da fração sp^2 , e não da rigidez da matriz sp^3 .

A partir da discussão em questão, fica claro que a determinação da estrutura de filmes duros de a-C:H é, ainda hoje, um assunto em aberto.

As atrativas propriedades dos recobrimentos a base de carbono amorfo hidrogenado, têm gerado um grande interesse em pesquisas voltadas principalmente às técnicas de deposição e caracterização destes filmes, acarretando um desenvolvimento maior de suas aplicações industriais [5].

Dentre as suas principais propriedades, podemos citar como as mais desejadas a alta dureza e a resistência ao desgaste, o baixo coeficiente de atrito e a inércia química, assim como a boa transparência ao espectro visível e ao infravermelho (IV). Estas características fazem do carbono amorfo um excelente candidato a ser empregado como recobrimento anti-corrosivo, anti-abrasivo e anti-atrito também em ferramentas médico-odontológicas [2-5, 47, 50].

Infelizmente, as aplicações dos recobrimentos à base de DLC são limitadas, tendo em vista o seu baixo nível de adesão em alguns tipos de substratos, altos níveis de tensões residuais internas (que acarretam limitações na sua espessura), sua baixa capacidade de suportar carregamentos tangenciais e normais (particularmente quando depositados sobre as ligas de aço), além da degradação de suas propriedades em temperaturas acima de 300 °C [5]. Além disso, muitas são as dificuldades em se mensurar certas propriedades dos filmes a base de carbono amorfo, tendo em vista que estas dependem do substrato; especialmente quando filme e substrato possuem propriedades mecânicas bastante diferentes [56].

3.1 Propriedades mecânicas e tribológicas dos filmes de DLC

Filmes de DLC são caracterizados por sua alta dureza e módulo de elasticidade, porém, também por possuir tensões residuais internas [57]. Estas propriedades estão diretamente correlacionadas às frações de carbono do tipo sp^3 destes filmes. A dureza dos filmes de DLC encontra-se numa escala entre 10 e 30 GPa, dependendo da razão sp^3/sp^2 , da quantidade de hidrogênio e das condições e técnicas de deposição dos filmes [2, 3, 47, 51, 57].

BULL [58] estudou a relação entre a variação da dureza e do módulo de elasticidade dos filmes de DLC, a partir da variação do *self-bias* (voltagem), como mostra a figura 3.4.

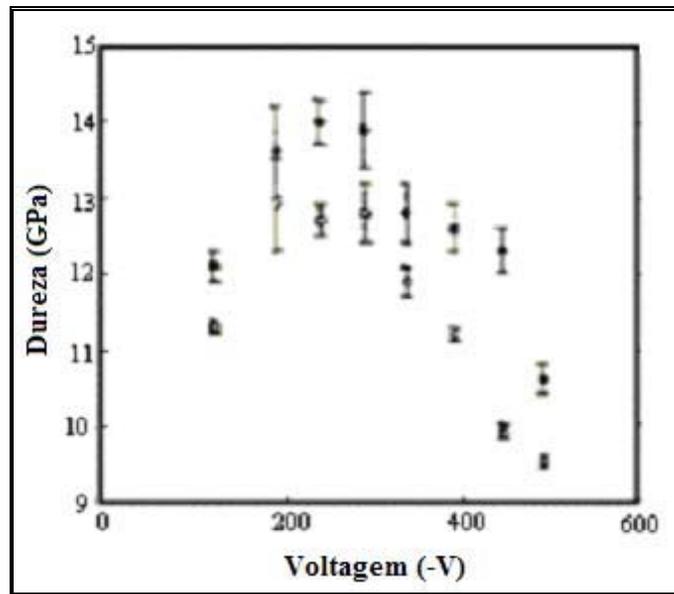


Figura 3.4: Variação da dureza (*) e do módulo de elasticidade (°) dos filmes de DLC a partir da variação da voltagem *bias*, depositados por rf-PACVD [58].

Por outro lado, MARQUES *et al.* [59] obtiveram resultados relativamente diferentes para filmes de DLC depositados por rf-PACVD a partir de metano. Apesar da dureza medida em seus filmes também decrescer em função do aumento do *self-bias*, este decréscimo aparentou ser bem mais moderado, como mostra a figura 3.5. Nesta também estão representados os resultados encontrados por JIANG *et al.* [60], cujo comportamento dos valores de dureza estão de acordo com a estrutura de aglomerados sp^2 dispersos em uma matriz sp^3 , inicialmente proposta por ROBERTSON [46].

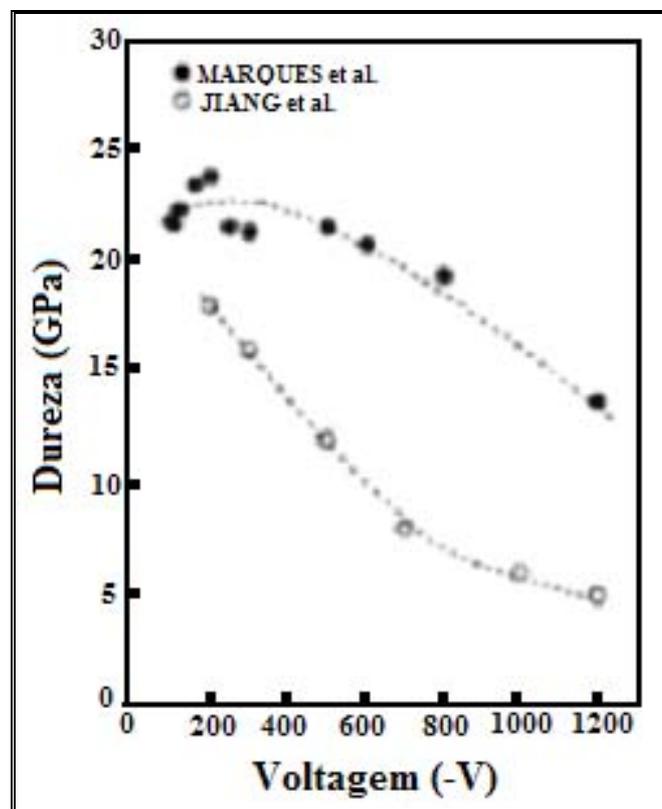


Figura 3.5: Dureza em função do *self-bias* para filmes de a-C:H: (●) MARQUES *et al.*; (○) JIANG *et al.*

Como dito anteriormente, os filmes também são caracterizados por tensões compressivas internas numa escala de 0,5 a 7 GPa [2]. Estas tensões, além de serem uma propriedade intrínseca ao material e relacionadas à estrutura amorfa desordenada do

mesmo, bem como serem causadas pelo bombardeamento iônico a que estes são submetidos, também podem ser aumentadas por diversos motivos, incluindo a diferença de coeficiente de expansão térmica entre o filme e o substrato (tensões térmicas), a inclusão de impurezas na interface entre o filme e o substrato, a composição do filme e o intenso bombardeamento durante a deposição do filme [47].

O controle de tais tensões faz-se muito importante, tendo em vista que filmes muito tensionados caracterizam-se por baixa adesão, podendo favorecer a uma limitada espessura dos mesmos. Como estes filmes são quimicamente inertes, eles já não apresentam uma boa adesão em vários tipos de substratos. Por esse motivo, elementos que formam carbetos e, conseqüentemente, exibem melhores valores de adesão, estão sendo muito utilizados sobre certos substratos na forma de intercamadas [3, 51, 47].

A tensão residual também pode ser reduzida pela incorporação de átomos de N, Si, O ou metais ao filme, embora a redução da tensão está quase sempre associada com a redução também da dureza e do módulo de elasticidade do filme [2, 61-63]. Tais elementos também podem ser incorporados ao filme afim de que outros problemas (como os relacionados com a oxidação dos filmes de carbono amorfo a temperaturas entre 250 e 400⁰C, a diminuição dos coeficientes de fricção em ambientes úmidos e àqueles relacionados à adesão dos filmes a alguns materiais) possam ser solucionados ou melhorados [4, 51, 64].

Uma outra propriedade interessante de ser observada nos filmes de DLC é a sua alta resistência ao desgaste, tendo em vista que esta propriedade normalmente varia com a dureza [2, 3]. Contudo, um fator que pode limitar essa resistência, devido à liberação de calor durante situações de abrasão, é a sua baixa estabilidade térmica, principalmente no caso de carbono amorfo hidrogenado, tendo em vista que este começa a grafitizar (converter-se de sp^2 para sp^3) com a perda de hidrogênio e espécies de CH_x , resultando num colapso estrutural, geralmente nas ligações sp^2 da rede, em temperaturas acima de aproximadamente 300⁰C, dependendo das condições de deposição e do conteúdo do filme [2, 45, 50, 57].

Os dois parâmetros mais importantes quando se fala em propriedades tribológicas de um material são: a fricção e a abrasão. Estes parâmetros, contudo, sofrem fortes influências de propriedades mecânicas como a dureza, densidade, e tensão residual [65].

Os filmes de DLC também possuem baixos valores de coeficiente de atrito. Esse comportamento pode estar relacionado, como já foi mencionado, ao alto módulo de elasticidade deste material, além do que, assim como o diamante, a superfície dos filmes de DLC pode ser passiva de estáveis ligações C-H [65].

Uma compilação nos valores de coeficientes de atrito dos filmes de DLC nos mostra que estes variam de $\mu=0,007 - 0,4$, num ambiente com vácuo abaixo de 10^{-4} Pa, enquanto que no ar ambiente, com umidade relativa de $20\% < RH < 60\%$, em valores próximos de $\mu=0,05-1,00$. Esta maior diferença nos valores de coeficientes de atrito é causada por variações na estrutura e composição dos filmes [2, 3].

3.2 Aplicações dos filmes de DLC

As propriedades únicas encontradas nos recobrimentos com filmes a base de DLC, em conjunto com a possibilidade de se poder ajustar tais propriedades de acordo com a correta escolha dos parâmetros de produção/deposição do filme tornam tais filmes adequados a uma variedade de aplicações. Associado a isso, sua alta dureza e a resistência química, faz destes filmes fortes candidatos ao uso como recobrimentos resistentes ao atrito em metais e componentes ópticos e eletrônicos, bem como em biomateriais [4, 50, 57].

Recobrimentos desta espécie já vêm sendo utilizados há bastante tempo, porém seu interesse tecnológico estende-se desde dispositivos elétricos, até recobrimentos superficiais com propriedades como as de resistência ao desgaste e à corrosão [66, 67].

As aplicações tecnológicas dos filmes de DLC variam desde o seu uso como camadas anti-reflexivas e resistentes à fratura e à abrasão (muito empregados em

dispositivos ópticos), filmes utilizados em embalagens de alimentos, recobrimentos de dispositivos utilizados na área médica (stents, “marcapasso” cardíacos, implantes ortopédicos), dispositivos eletrônicos diversos, e outras aplicações [3, 67]. Devido ao seu grau de absorvência na luz visível, recobrimentos em DLC podem ser aplicados também como camadas resistentes ao risco em lentes de óculos, por exemplo [4, 47, 68].

A maior utilização dos filmes de DLC é como protetor contra a corrosão e a abrasão, em discos magnéticos, por exemplo. Além disso, esse tipo de material também é muito utilizado como recobrimento em equipamentos biocompatíveis, tendo em vista sua propriedade de proteger tais dispositivos contra os danos advindos da corrosão, uma vez que estes são colocados em contato direto com meio salino [3, 57, 67, 68].

3.3 Método de deposição dos filmes de DLC

Os filmes de carbono amorfo hidrogenado podem ser produzidos/depositados por uma variedade de técnicas. Tais técnicas podem ser separadas em dois grupos distintos e importantes que são: a deposição física por vapor (PVD – *physical vapor deposition*) e a deposição química por vapor (CVD – *chemical vapor deposition*).

É importante que se compreenda que as técnicas PVD englobam técnicas puramente físicas de deposição dos filmes sobre o substrato, tais como as técnicas de evaporação (resistiva e por feixe de elétrons) e sputtering (colisão), sem que haja reação química na superfície do substrato ou, até mesmo, na fase gasosa.

Em contrapartida, as técnicas CVD são empregadas a partir de materiais voláteis (gases) que reagem quimicamente, produzindo um sólido não volátil, que se depositará sobre o substrato [45, 47, 52].

A grande maioria das técnicas de deposição, contudo, também utiliza algum tipo de bombardeamento iônico do filme durante a deposição. Isso fornece ao filme características de estrutura e densidade, bem como influencia certas propriedades destes [2].

A tabela 3.2 nos mostra algumas das técnicas de deposição/produção dos filmes de carbono amorfo, bem como cita características destas técnicas de acordo com o tipo de precursor (gasoso ou sólido) envolvido no processo [58].

Tabela 3.2: Principais técnicas de deposição/produção dos filmes de carbono amorfo e algumas características [58].

	<i>Pressão (Torr)</i>	<i>Gases</i>	<i>Alvo sólido</i>	<i>Fonte de impurezas</i>	<i>Conteúdo de H (at. %)</i>
Processos partindo de gases hidrocarbonetos					
PACVD	0,01-0,5	CH ₄ , C ₂ H ₂ , C ₆ H ₆ , C ₄ H ₁₀	-	Gases, paredes do reator.	10-40 (duro) 40-65 (macio)
Feixe (direto) de íons	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁵	CH ₄ , CO, CO ₂ , C ₂ H ₂ , C ₄ H ₁₀ -Ar	-	Filamento, gases, paredes do reator.	0-30
Íon plating	~0,1	C ₆ H ₆	-	Grade, gases, paredes do reator.	<1
Arco	~0,75		-	Gases, paredes do reator.	~1
Processos partindo de carbono sólido					
Sputtering	< 5x10 ⁻³	Ar, Ar ⁺ H ₂ , Ar ⁺ CH ₄	Grafite	Gases, paredes do reator, alvo.	<9
Sputtering por feixe de íons	< 10 ⁻³	Ar, Ar ⁺ H ₂	Grafite	Gases, paredes do reator, alvo.	<1
Laser ablation	< 10 ⁻⁶		Grafite	Pó, paredes do reator.	<1
Arco sob vácuo	10 ⁻⁴		Grafite	Alvo.	<1

Dentre as diversas técnicas de CVD, uma das que se destaca para a deposição de filmes de carbono amorfo hidrogenado em geral (a-C:H) é a PACVD (*Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition*), também conhecida como descarga luminescente autopolarizada (glow discharge). Os filmes estudados neste trabalho foram obtidos por esta técnica.

Esta técnica permite a deposição de filmes DLC hidrogenados a partir da decomposição de gases hidrocarbonetos em um reator que possui um eletrodo alimentado por um gerador de rádio frequência (rf-PACVD).

A técnica rf-PACVD ocorre da seguinte forma: ao se introduzir o gás no reator a uma pressão adequada, forma-se um plasma, pela aplicação da rádio frequência, gerando íons e espécies neutras que irão bombardear o substrato e formar o filme [47].

Em geral, as rádio-freqüências utilizadas em processos de PACVD variam de 100 *kHz* a 40 *MHz*, sob pressões de 50 *mtorr* a 5 *torr*. Nessas condições, os elétrons possuem energias livre na faixa de 1 a 10 *eV*, e as densidades de elétrons e íons positivos variam entre 10^9 e 10^{12} cm^{-3} [69].

A formação do plasma no interior do reator ocorre quando a rádio frequência aplicada faz com que qualquer partícula do interior do reator, que seja portadora de carga, seja acelerada em direção ao eletrodo com a polaridade oposta. No caminho, os elétrons acelerados poderão colidir com as outras partículas neutras e, se houver energia cinética suficiente, ionizá-las. O que irá determinar a energia cinética dos elétrons será o livre caminho médio dentro do reator, que por sua vez depende diretamente da pressão [47, 52].

O processo de bombardeamento do substrato e a conseqüente deposição do filme, ocorrem essencialmente pela formação de um potencial negativo (potencial de autopolarização ou *self-bias*) no catodo onde está localizado o substrato. Esse potencial irá atrair íons positivos do gás em direção ao substrato, formando o filme [47].

Assim sendo, os principais fatores associados ao “bombardeio” da superfície do substrato são: o *self-bias* e também a pressão dentro do reator, que determinará a energia cinética dos elétrons e, conseqüentemente, o livre caminho médio destes dentro do reator.

O bombardeamento da superfície dos filmes em crescimento, por partículas energéticas, exerce papel fundamental nas interações plasma-superfície [70]. É importante considerar que íons e partículas neutras interagem da mesma forma com a superfície e isso acontece pelo fato dos íons serem imediatamente neutralizados ao se aproximarem da superfície do filme em crescimento. Por outro lado, a energia das espécies que colidem sobre a superfície tem papel fundamental. Assim, energias pouco acima da energia térmica da superfície (tipicamente alguns décimos de eV) podem ajudar a superar barreiras de ativação para absorção e, portanto, facilitá-la. Essas partículas, para energias na faixa de poucos eV , podem, em princípio, quebrar ligações na superfície e abrir novos canais de reação, aumentando a difusão superficial [70].

Já para energias ainda maiores, acima de algumas dezenas de eV , as partículas podem penetrar a superfície, atingir o meio do material e ficar retidas (implantadas) ou ser ricocheteadas. Além disso, átomos ligados podem ser deslocados do material ou expelidos para fora do sólido através de colisões internas com estas partículas ou com outros átomos deslocados [70].

O hidrogênio é requerido nessa técnica para produção de filmes de a-C:H, principalmente por determinar a estrutura final do filme, controlar as propriedades ópticas e elétricas, e afetar, de certa forma, no grau de tensões residuais internas do filme [2].

A técnica rf-PACVD utiliza placas paralelas de reatores em rádio frequência (rf) e é muito utilizada tendo em vista que permite uma deposição/produção mais uniforme do filme em todas as partes do substrato. Trata-se de uma técnica que possui como principais vantagens: a economia na obtenção dos recobrimentos, a possibilidade em se utilizar variados tipos e formas de substratos, e a sua alta taxa de deposição ($\mu\text{m/h}$), além do que, também permite que sejam feitas reações químicas em temperaturas muito abaixo daquelas utilizadas em processos convencionais de CVD, evitando assim a grafitização do filme [50, 67].

Altas taxas de crescimento do filme e uma elevada dureza são encontradas em filmes depositados por rf-PACVD. Resultados obtidos por MARQUES [59] para filmes de carbono amorfo hidrogenado mostram que a taxa de deposição aumenta com o *self-bias*, como mostra a figura 3.6.

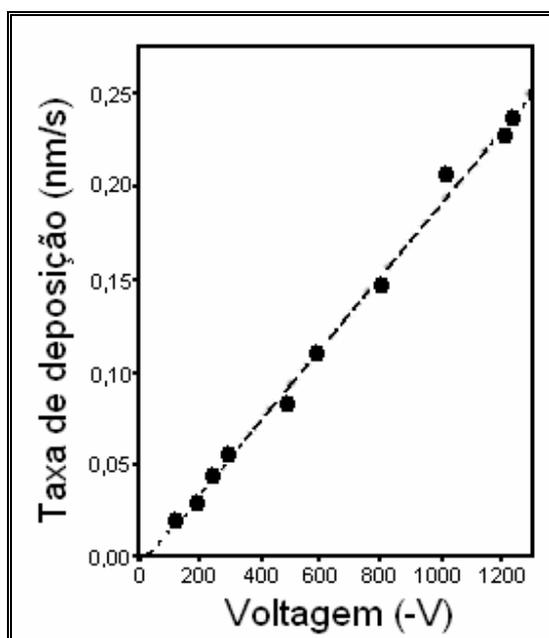


Figura 3.6: Taxa de deposição em função do *self-bias* para filmes de a-C:H depositados por rf-PACVD [59].

A figura 3.7 mostra uma comparação clara das propriedades dos filmes de a-C:H versus o *bias* do substrato e a concentração final de hidrogênio do mesmo [71]. Tais filmes foram depositados com diferentes espécies de hidrocarbonetos e mostra uma dependência clara entre as propriedades do substrato e a voltagem *bias*. Na figura em questão podemos verificar que o aumento da voltagem *bias* leva a uma diminuição na concentração de hidrogênio e das propriedades relacionadas ao gap óptico, contudo também leva a um aumento no índice de refração, na densidade e nos valores de microdureza.

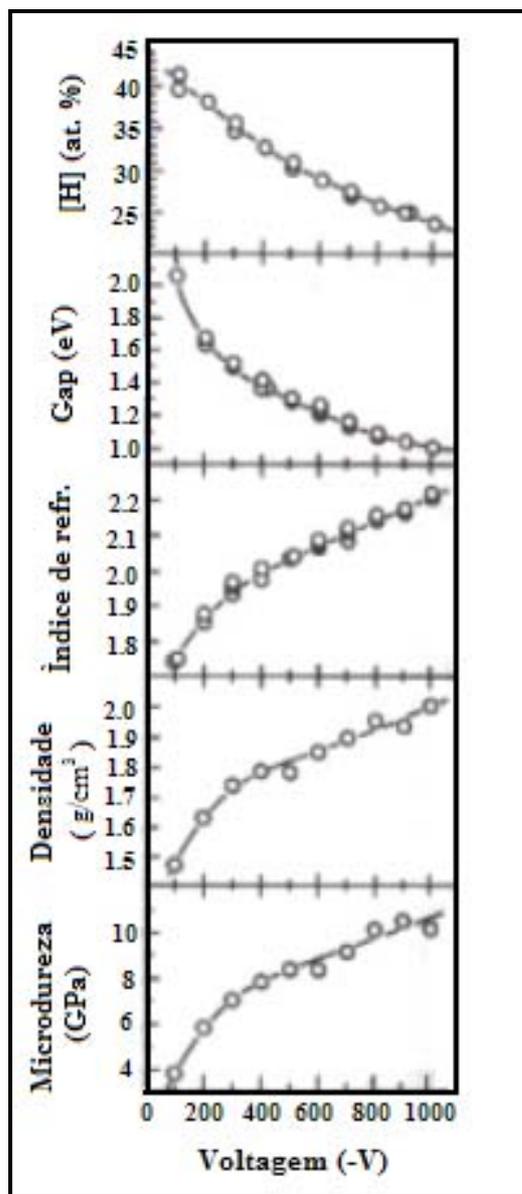


Figura 3.7: Propriedades dos filmes de a-C:H versus parâmetros do plasma [71].

Para filmes depositados a partir de CH_4 , a quantidade de hidrogênio e de sítios sp^3 diminui com o aumento do *self-bias*, como mostra a figura 3.8, gerando diferentes tipos de comportamento [46, 72].

Assim, filmes depositados com altos valores (negativos) de *self-bias* são normalmente pouco hidrogenados e possuem até 80% de híbridos do tipo sp^2 , possuem

pequeno *gap* e apresentam um espectro Raman que os caracterizam como grafíticos. Filmes depositados com *self-bias* muito baixos apresentam normalmente altas concentrações de hidrogênio e sítios sp^3 , pouca quantidade de carbono não-hidrogenado, gerando uma estrutura polimérica, mecanicamente macia, mais transparente e com baixa densidade. Para valores de *self-bias* moderados, existe um máximo para a fração de carbono sp^3 não hidrogenado, gerando filmes duros do tipo diamante (DLC). Esses tipos de estrutura também podem ser visualizados no diagrama de fases da figura 3.1 [2].

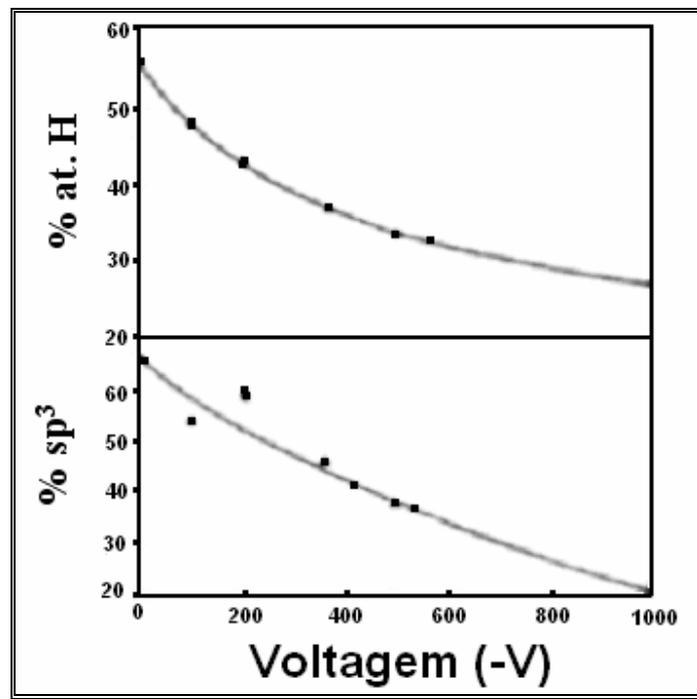


Figura 3.8: Fração de sítios sp^3 (hidrogenados ou não) e quantidade total de hidrogênio em filmes de a-C:H depositados por rf-PACVD, em função do *self-bias* [2].

É importante enfatizar que as propriedades dos filmes de a-C:H depositados por rf-PACVD dependem do gás precursor. Segundo ROBERTSON [46] as propriedades de filmes macios de a-C:H dependem fortemente do gás precursor, enquanto que as dos filmes duros tendem a ser menos dependentes devido à maior dissociação dos gases no plasma.

Assim, o regime DLC do a-C:H se estende acima de -100 V para filmes depositados a partir do metano. Para valores elevados de *self-bias*, acima de -1200 V, a grande quantidade de carbono sp^2 proporciona aos filmes um caráter grafitico [46].

A variação do *bias* do substrato por sistemas de deposição rf-PACVD é alcançado pela escolha da potência rf (W) e/ou da pressão no reator [50, 71].

4. Materiais e métodos experimentais

4.1 Produção dos filmes

Os filmes estudados neste trabalho foram depositados pela técnica rf-PACVD, a partir de CH_4 sobre placas planas de aço inoxidável 304 de 2 x 2 cm e fios de aço inoxidável 304 e de Ni-Ti de aproximadamente 5 cm de comprimento e seção retangular medindo 0,53 x 0,63 mm cada, uma vez que as limas endodônticas possuem uma morfologia bastante complexa (impossibilitando a realização de alguns ensaios).

Para tal utilizou-se um reator com eletrodos e placas planas, circulares e paralelas (uma para o anodo e uma para o catodo), com 50 cm^2 de área e separadas de 3 cm, estando o catodo acoplado ao sistema “rf” e o anodo aterrado. O sistema de bombeio é composto por uma bomba mecânica acoplada a uma bomba turbomolecular, conforme mostra a figura 4.1.

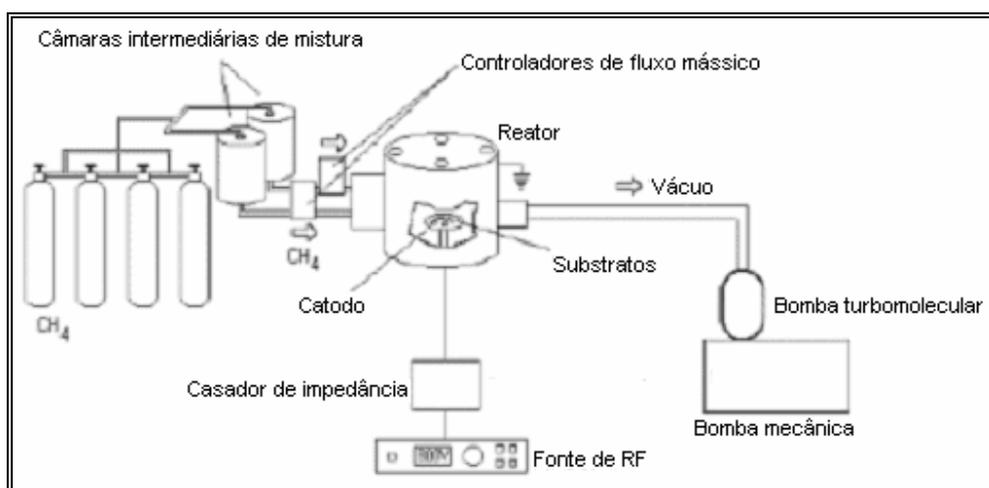


Figura 4.1: Esquema do sistema de deposição por rf-PACVD utilizado.

A fim de otimizar a aderência dos filmes de DLC, os substratos foram mecanicamente lixados (com uma seqüência de lixas de granulometria igual a 100, 220, 320, 400, 500 e 600) e polidos (com alumina 1 μm e 0,3 μm , com adição de ácido oxálico à esta) com o objetivo de se obter uma rugosidade superficial final inferior a 1 μm , uma vez que se sabe que rugosidades excessivas podem gerar defeitos nos substratos, prejudicando assim a aderência do filme.

Os substratos foram lavados com sabão neutro, limpos (com fervura em água destilada por 20 minutos, imersão em álcool isopropílico e aplicação de ultra-som por 40 minutos) e secos (com o auxílio de ar comprimido) imediatamente antes da sua inserção na câmara de vácuo do equipamento.

Após a limpeza e secagem, os substratos foram colocados sobre o catodo e o reator evacuado até pressões menores que 1×10^{-5} torr (antes do início de cada deposição).

Deste modo, cinco séries de deposições de filmes foram feitas, variando-se a voltagem (*self-bias*) e o tempo de deposição de cada filme, como mostra a tabela 4.1. Uma estimativa da espessura de cada filme das diferentes amostras, baseada em dados obtidos na figura 3.6, também se encontra nesta tabela. Além disso, uma amostra sem recobrimento (SR) foi adicionada a alguns testes para a análise comparativa dos resultados.

Tabela 4.1: Parâmetros da deposição para cada grupo de amostras.

Voltagem (<i>self-bias</i>)	Tempo de deposição	Espessura estimada do filme
- 200 V	120 minutos	270 nm
- 200 V	180 minutos	405 nm
- 800 V	120 minutos	1080 nm
- 800 V	180 minutos	1620 nm
- 500 V	150 minutos	787,5 nm

A seleção do valor utilizado para o *self-bias* nas deposições é feita diretamente na fonte de rf, que é capaz de regular automaticamente a potência fornecida em cada caso para atingir o *self-bias* desejado.

Antes da deposição, todas as amostras foram submetidas a um plasma de argônio durante 20 minutos a -800 V, com o intuito de preparar a superfície e remover possíveis contaminantes que pudessem interferir na adesão do filme ao substrato. Tal processo de limpeza tem a vantagem de ser realizado dentro da câmara de vácuo e de ser efetuado logo antes da deposição, impedindo assim que novas camadas de contaminantes sejam formadas pela exposição do substrato ao ambiente.

Logo em seguida ao plasma de argônio, uma camada intermediária de silício foi depositada a partir de silano puro a -500 V durante 03 minutos com a finalidade de aumentar a aderência do recobrimento ao substrato e aliviar as tensões na interface [49, 58].

Os outros parâmetros da deposição que também foram mantidos constantes em todas as amostras encontram-se na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Parâmetros comuns a todas as deposições.

Distância entre os eletrodos	3,0 cm
Pressão no reator	$1,5 \times 10^{-2}$ torr
Temperatura do substrato	$< 100^\circ$ C

Após a deposição da intercamada de silício, o metano foi introduzido na câmara e a deposição propriamente dita foi iniciada. A partir da variação do fluxo de entrada do gás pôde-se escolher a pressão no interior do reator, que foi medida com um manômetro capacitivo.

4.2 Análise estatística

O planejamento estatístico prévio foi realizado, onde se optou pelo planejamento fatorial com pontos centrais para os ensaios de resistência ao riscamento, tendo em vista que assim seria possível a verificação quanto a possibilidade de otimização dos resultados dos ensaios após o recobrimento das amostras.

Desta forma, as amostras foram aleatoriamente separadas em 11 grupos, além do grupo formado pelos substratos sem recobrimento, a fim de que questões tendenciosas não pudessem influenciar nos resultados dos testes realizados.

Cada grupo de amostras contém 01 placa de aço inoxidável, 03 fios de aço inoxidável e 03 fios de Ni-Ti. A matriz de planejamento em função das variáveis originais principais encontra-se na tabela 4.3.

Tabela 4.3: Grupos de amostras de aço inoxidável usados nos testes de dureza ao risco e no ensaio de riscamento.

Grupo	Voltagem (V)	Tempo
1	-200	120 minutos
2	-200	180 minutos
3	-800	120 minutos
4	-800	180 minutos
5	-500	150 minutos
6	-500	150 minutos
7	-500	150 minutos
8	-200	120 minutos
9	-200	180 minutos
10	-800	120 minutos
11	-800	180 minutos
12	SR	SR

SR = Amostra sem recobrimento

Para o ensaio de penetração Vickers e o de flexão, as amostras foram divididas em 5 grupos conforme variação dos parâmetros de deposição. A tabela 4.4 mostra a forma com que os grupos de amostras foram divididos. Cada grupo contém 01 placa de aço inoxidável, 03 fios de aço inoxidável e 03 fios de Ni-Ti. As placas planas de aço inox foram usadas para os ensaios de penetração Vickers e os fios foram utilizados para os ensaios de flexão.

Tabela 4.4: Grupos de amostras usadas nos testes de flexão e de microdureza Vickers.

Grupo	Voltagem (V)	Tempo
1	-200	120 minutos
2	-200	180 minutos
3	-800	120 minutos
4	-800	180 minutos
5	-500	150 minutos

A análise estatística dos resultados obtidos foi feita no programa *Statística 7* com a utilização do gráfico de Pareto e de outros gráficos que correlacionam as variáveis presentes em cada ensaio com a média dos valores de dureza encontrados.

O limite de confiança utilizado foi de 95% e, desta forma, valores de p inferiores a 0,05 indicam que há diferença significativa entre os resultados encontrados nos testes.

Os ensaios de flexão, por serem destrutivos à amostra, foram realizados para analisá-las qualitativamente; já os de penetração foram realizados para análise comparatória entre as amostras de cada grupo e as amostras sem recobrimento.

4.3 Caracterização dos filmes

4.3.1 Ensaio de penetração Vickers

As medidas de resistência à penetração do conjunto filme/substrato foram realizadas em um microdurímetro *Vickers*, da marca *Shimadzu* (*Shimadzu Corporation*), disponível no IPD-CETEX. Essas medidas são obtidas a partir da penetração de um penetrador padronizado com ponta de diamante na amostra, perpendicularmente a esta, tendo esta ponta o formato piramidal de base quadrada e ângulo de vértice igual a 136°, gerando na amostra uma deformação permanente ou penetração [6, 8].

A penetração é realizada sob ação de uma carga normal Q por um tempo determinado, onde a média das duas diagonais da deformação impressas na amostra determina a resistência à penetração H da mesma [8], a partir da seguinte equação:

$$H = \frac{2P \operatorname{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right)}{L^2} \quad (1)$$

onde P é a carga aplicada (N); L o comprimento médio das diagonais (m) e θ é o ângulo entre as faces opostas do diamante (= 136°). Assim, substituindo-se valores, a equação passa a assumir a seguinte forma:

$$H = 18,54 \frac{P}{L^2} \quad (2)$$

Usando-se P em Kgf e L em mm tem-se o número de dureza Vickers expresso pela seguinte equação:

$$HV = 1,854 \frac{P}{L^2} \quad (3)$$

Para cada amostra foram realizados aproximadamente 20 impressões de deformação com cada valor de carga variando entre 15g, 25g e 50g, e tempo de aplicação da carga de 15 segundos.

As medidas das diagonais de impressão foram realizadas a partir das imagens obtidas com um microscópio óptico (com um aumento de 500x), como mostra a figura 4.2. Em seguida calcula-se a média das diagonais medidas (por comparação com uma escala graduada cuja menor divisão vale 0,01 mm), e por fim o valor da resistência à penetração.

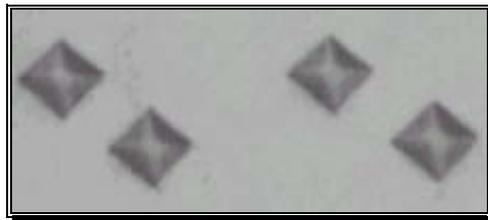


Figura 4.2: Fotografia das penetrações Vickers com cargas de 15g em amostra de aço inox com aumento de 500 x.

Por se tratar de uma técnica de carregamento estático, o ensaio muitas vezes promove a formação de uma trinca lateral que emerge, preferencialmente, na periferia da penetração. Medidas dessa trinca lateral podem ser relacionadas com a adesão do recobrimento ao substrato.

A deformação plástica do substrato, induzida pelo penetrador, força o filme na superfície em torno da impressão e poderá deformá-lo. Assim, a energia armazenada no filme pode propiciar uma força que leve ao destacamento do mesmo, e a taxa de liberação dessa energia é igual à taxa de liberação da energia crítica da interface. O raio da delaminação do filme é, assim, uma referência para a medida de adesão do mesmo [73].

Dessa forma, o diâmetro lateral da trinca contra a carga de penetração que a promove, pode ser utilizado para avaliar quantitativamente o estado de adesão dos materiais, possibilitando o cálculo da tenacidade à fratura do filme e da tenacidade interfacial do conjugado [73, 74]. Esse método foi originalmente proposto utilizando um penetrador do tipo Rockwell C [73].

Uma representação esquemática do processo de fratura do conjugado filme/substrato, quando na realização do teste de resistência à penetração, é mostrada na figura 4.3. Na figura em questão observa-se que o processo de fratura do filme ocorre da seguinte maneira: após o contato do penetrador com o filme e aplicação de uma carga, uma região de deformação plástica é formada nas proximidades do penetrador e há o surgimento de uma falha sob o penetrador; com a remoção da carga, surge uma delaminação do filme e o fechamento desta falha (que é do tipo coesiva) pela própria tensão compressiva do material.

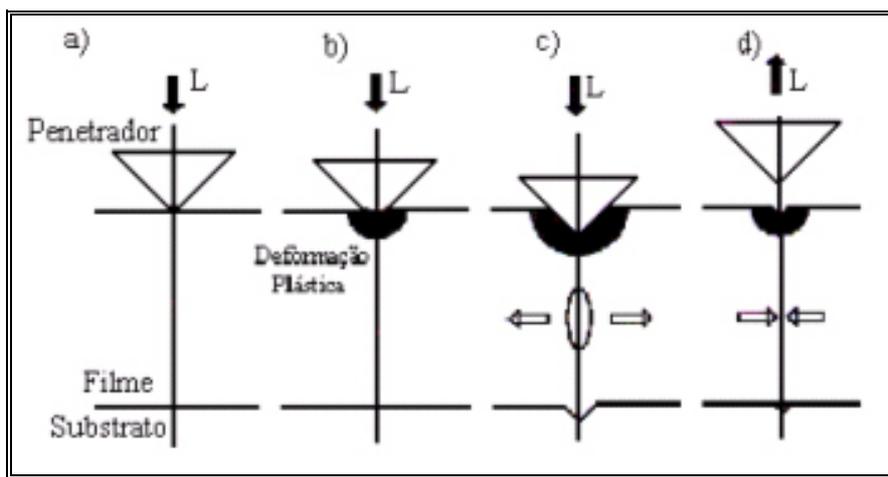


Figura 4.3: Representação esquemática do processo de fratura do conjugado filme/substrato por penetração: a) contato do penetrador com o filme; b) início da aplicação da carga e formação de uma região com deformação plástica; c) surgimento de uma falha sob o penetrador; d) descarregamento e delaminação do filme, e fechamento da falha.

4.3.2 Ensaios de resistência ao riscamento

A fim de se caracterizar a aderência ao risco dos filmes de DLC sobre as amostras de aço inoxidável, as amostras foram submetidas a dois testes onde, no primeiro uma ponteira de diamante (Rockwell C) é passada sobre a amostra, com carregamento e velocidade constante, de modo a riscá-las e, no segundo, uma ponta de diamante (também Rockwell C) passa sobre a amostra de modo a riscá-la, porém nesta o carregamento ocorre de forma progressivamente maior.

Um esquema representativo do aparato utilizado nos primeiros ensaios (com carga constante) é apresentado na figura 4.4.

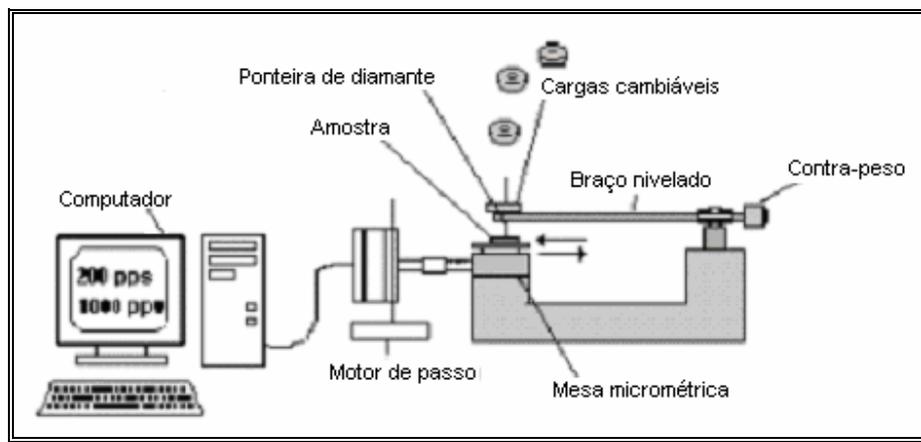


Figura 4.4: Esquema do equipamento utilizado no teste de dureza ao risco.

Este equipamento foi montado no próprio Laboratório de Superfícies e Filmes Finos da COPPE/UFRJ, utilizando-se um braço nivelado dotado de um contra-peso, uma ponta esférica de diamante Rockwell C (de 200 μm de diâmetro) e um suporte para apoiar cargas variáveis.

A amostra é movimentada com velocidade constante (0,1 mm/s) por uma mesa acoplada a um motor de passo controlado por computador. O *software* utilizado permite ainda controlar-se a distância percorrida.

A resistência ao risco (ou dureza ao risco) pode ser definida pela razão entre a carga aplicada (L) e a área de contato (A) durante o processo de riscamento. Tal área pode ser obtida a partir da medida da largura do risco (d) ou de sua profundidade (h). Assim, a dureza ao risco (H_s) pode ser expressa pela seguinte equação:

$$H_s = \frac{4L}{\pi d^2} = \frac{L}{\pi(2Rh - h^2)} \quad (3)$$

Esta equação somente é válida quando a ponteira de diamante utilizada possui uma geometria esférica ideal de raio R [75].

Os valores obtidos para H_s são substancialmente diferentes dependendo de qual das duas expressões anteriormente mostradas é escolhida para o cálculo. Assim, optou-se pela utilização da primeira parte da expressão, tendo em vista que apresenta valores de H_s mais precisos e reprodutíveis [47].

Esses ensaios de dureza ao risco são realizados da seguinte forma: após a fixação da amostra na mesa micrométrica e a correta programação do equipamento, deu-se início a cada teste. Todas as amostras foram riscadas três vezes para cada carga selecionada (86g, 172g e 258g), sendo cada risco de aproximadamente 0,5 cm de extensão.

Após os ensaios, as amostras foram devidamente fotografadas com o auxílio de um microscópio óptico e a largura dos riscos obtida a partir da média de três medidas distintas para cada risco (figura 4.5). Estas medidas foram realizadas por comparação com uma escala graduada cuja menor divisão vale 0,01 mm. A dureza ao risco média foi calculada para cada amostra utilizando-se a equação 3.

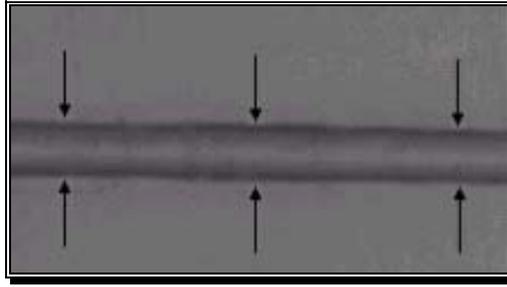


Figura 4.5: Fotografia de um risco produzido numa amostra de aço inoxidável com 172g de carga aplicada.

A fim de se avaliar a adesão do sistema recobrimento-substrato optou-se por um outro ensaio de riscamento, também denominado de *scratch test* (figura 4.6). Este ensaio tem por finalidade a avaliação da resistência mecânica do recobrimento quando o mesmo é submetido a um risco com carga progressivamente maior. Além disso, o ensaio de risco também possibilita verificar tanto a adesão do filme quanto o coeficiente de atrito do mesmo. É um ensaio de simples execução e que apresenta resultados em curto período de tempo.

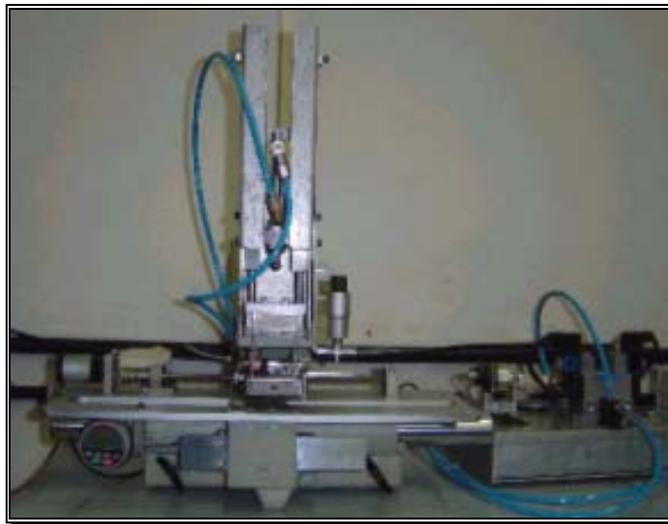


Figura 4.6: Parte do equipamento utilizado para realização do ensaio de risco

O ensaio proporciona a observação tanto do tipo de falhas ocorridas nos filmes quanto do valor da resistência ao risco do mesmo (a partir da determinação da carga crítica que este suporta até o seu deslocamento do substrato).

Para isto, foram feitos 03 (três) riscos em cada amostra (amostra 1 a 11) distantes aproximadamente 2 mm da borda da amostra e 1 mm entre um risco e outro. O equipamento utilizado foi desenvolvido no Laboratório de Metrologia da COPPE/UFRJ.

A técnica consiste basicamente em se riscar o filme com um incisor (ponta de diamante Rockwell C), com cargas variadas, e analisar a resposta do filme. Quando sob a ação de uma carga há a falha do filme, expondo o substrato, a carga é denominada de carga crítica (L_c). Assim, uma comparação entre as cargas críticas obtidas em diferentes filmes riscados nos fornece uma análise qualitativa e quantitativa da adesão filme/substrato dos diferentes filmes. A figura 4.7 apresenta um esquema do teste de riscamento.

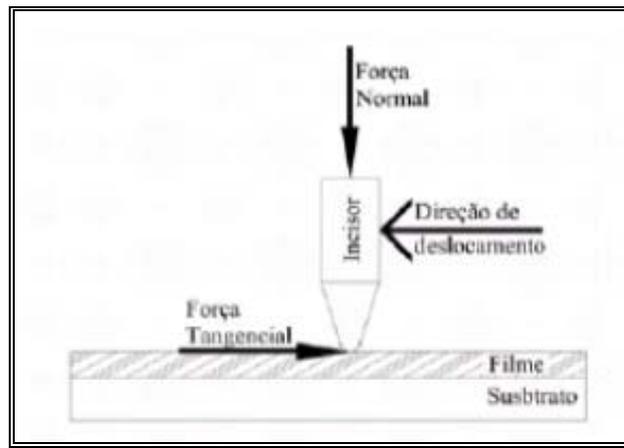


Figura 4.7: Esquema das forças atuando sobre o incisor no teste de riscamento.

O tipo de falha apresentada pelo filme varia de acordo com as propriedades do filme e do substrato. Caso o substrato seja mais duro que o filme ocorrerá deformação plástica prévia do filme e a sua remoção gradual até a exposição do substrato. Para filmes duros o tipo de falha está mais ligado ao desprendimento interfacial que pode ser por delaminação ou flambagem; as falhas mais comuns nestes casos são provenientes de falhas de coesão e adesão.

BULL [76] estudou os principais tipos de falhas que ocorrem em filmes duros e detectou três tipos distintos: flambagem, delaminação de compressão e delaminação de tração (figura 4.8).

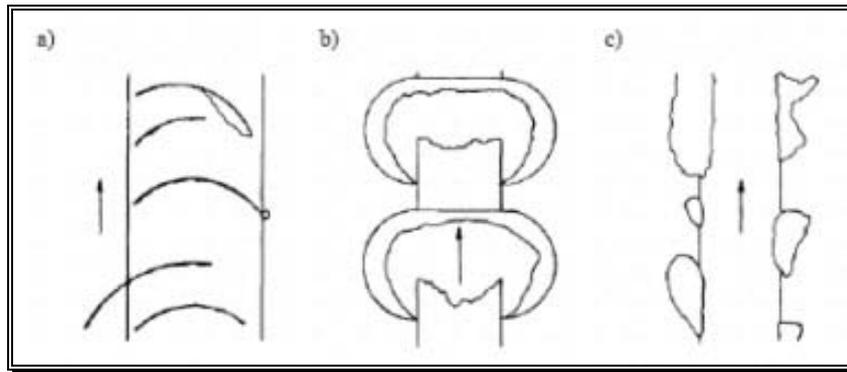


Figura 4.8: Tipos de falhas encontradas por Bull [76] nos filmes duros submetidos ao teste de risco (Scratch Test): a) flambagem, b) delaminação de compressão, c) delaminação de tração.

Na falha por flambagem o desprendimento do filme é causado pela tensão de compressão gerada na frente da ponta de diamante. Essa tensão, quando ultrapassa o limite suportado pelo filme ou encontra pontos de defeitos interfaciais, faz com que surjam trincas no filme e, dependendo das propriedades do filme, pode ocorrer o desprendimento do mesmo com a passagem da ponta de diamante.

Já na falha denominada delaminação de compressão, o filme é muito rígido para permitir a flambagem, possibilitando o alívio das tensões geradas na frente do incisor. A tensão compressiva cresce, favorecendo o desprendimento do filme. Após este desprendimento, a passagem do incisor causa uma delaminação do filme ou o comprime contra o substrato.

A delaminação de tração ocorre quando a recuperação elástica do filme não é capaz de acompanhar o relaxamento do substrato. Essa diferença faz com que aumente a tensão interna do filme e ocasione a falha do mesmo [76].

Além desses tipos de falhas, também podem ocorrer no filme trincas e lascas.

A determinação do momento em que ocorre a falha não é trivial, tendo em vista que varia de acordo com as propriedades específicas de cada filme. Atualmente, um dos meios mais confiáveis descrito pela literatura para avaliar o momento de rompimento do filme e o tipo de falha ocorrida é a análise do risco ao microscópio.

Os ensaios realizados neste trabalho contaram previamente com a configuração de certos parâmetros do teste, como por exemplo, da velocidade de deslocamento da amostra. Para tal, foi utilizado um padrão descrito por JACOBS [77], que consiste na utilização de uma relação entre a variação da carga normal e o deslocamento da amostra (taxa de aplicação de carga) igual a 10 N.mm^{-1} . Neste trabalho foi utilizado uma velocidade constante de deslocamento da amostra, da ordem de $4,1 \text{ mm.min}^{-1}$.

Após o correto ajuste do equipamento, a amostra foi fixada à mesa através de presilhas próprias que impedem que as forças aplicadas durante o teste desloquem a amostra. A ponta de diamante então foi cuidadosamente posicionada no local desejado e a aquisição de dados referentes à força normal e tangencial iniciada com o auxílio do software *LabView* e uma placa de aquisição de dados, que fornece um arquivo de dados digital.

Desta forma, após a análise microscópica do risco, mede-se o comprimento total e a distância percorrida até a verificação do início da falha. Para a determinação da carga aplicada no momento do rompimento, deve-se utilizar a distância entre o início da falha e o final do risco. Com essa medida é possível determinar-se o valor da carga crítica (com o auxílio do software e de outros dados que o equipamento nos fornece em conjunto, como por exemplo a velocidade de avanço da mesa e o valor correspondente à abertura da válvula pneumática).

Assim, quanto maior o valor da carga crítica (L_c), maior o limite de resistência ao riscamento da amostra e melhor a performance do recobrimento, pois o mesmo suporta melhor os altos valores de carga aplicada, sem romper.

4.3.3 Medidas de flexão

Foram confeccionados dois dispositivos para avaliar a resistência a flexão do conjunto substrato/recobrimento. O primeiro dispositivo utilizado (esquema ilustrativo da figura 4.9) é capaz de avaliar qualitativamente se o conjunto substrato/recobrimento é capaz de resistir a angulações progressivas que partem de 0° (zero graus) de curvatura até 20° (vinte graus) de curvatura.

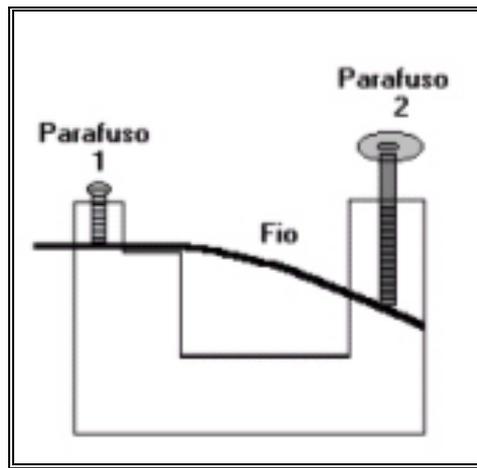


Figura 4.9: Esquema ilustrativo do primeiro dispositivo confeccionado.

O processo consiste em se manter fixa uma das extremidades do fio com o auxílio de um parafuso, mantendo o fio o mais retilíneo possível (aproximadamente 0° de curvatura), ao girar o segundo parafuso se observa o corpo de prova ao microscópio óptico.

O segundo dispositivo confeccionado consiste em prender uma das extremidades do fio em um lado do suporte e a outra extremidade, após contornar uma barra metálica (com diâmetro de 5 mm ou de 2,5 mm) é presa no outro lado, como mostra o esquema da figura

4.10. Todo o conjunto substrato/recobrimento é levado para avaliação em MEV, de forma a observar o comportamento do recobrimento quando flexionado.

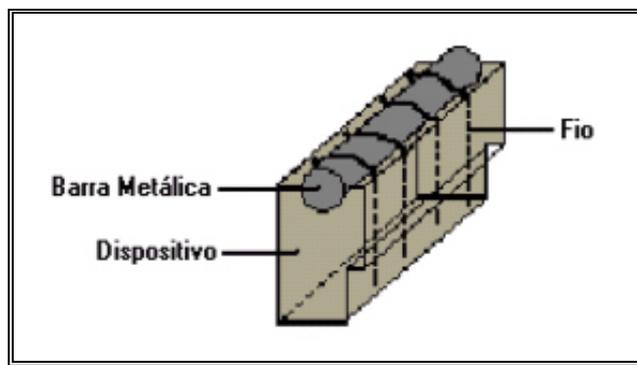


Figura 4.10: Esquema do segundo dispositivo confeccionado.

5. Resultados e discussão

A motivação inicial para o estudo dos filmes de DLC como recobrimentos protetores sobre amostras de aço inoxidável e de Ni-Ti foram os ensaios de dureza ao risco e de flexão, realizados sobre amostras com e sem recobrimentos.

Trabalhos anteriores realizados constataram considerável aumento na resistência ao risco dos recobrimentos à base de DLC, porém estes foram realizados em amostras de policarbonato [47]. Não se tem conhecimento, contudo, de ensaios de flexão realizados em amostras de aço inoxidável e de Ni-Ti recobertas com DLC.

A partir dos resultados obtidos na literatura e da confirmação da possibilidade de se recobrir limas endodônticas, mesmo com sua complexa morfologia, estudou-se a produção de diversos tipos de recobrimentos de carbono amorfo hidrogenado, variando parâmetros de voltagem *bias* e tempo de deposição dos filmes.

5.1 Ensaio de penetração Vickers

A tabela 5.1 mostra os valores correspondentes à média e o desvio padrão dos resultados encontrados para as medidas de resistência à penetração Vickers das diferentes amostras de filmes de DLC depositados sobre substratos de aço inox e da amostra sem recobrimento (SR), juntamente com a carga aplicada para os diferentes casos.

Tabela 5.1: Média e desvio padrão das medidas de resistência à penetração em função da carga empregada.

Tempo (h)	Voltagem bias (V)	Carga aplicada (g)	Média de resistência à penetração (GPa)¹	Dureza Vickers (HV)	Desvio Padrão
SR	SR	15	13,39	1339	0,60
SR	SR	25	13,32	1332	0,76
2	-200	15	13,15	1315	2,13
2	-200	25	11,54	1154	1,29
2	-200	50	12,97	1297	1,87
3	-200	15	30,72	3072	5,63
3	-200	25	20,21	2021	4,95
3	-200	50	14,69	1469	1,63
2	-800	15	19,70	1970	2,82
2	-800	25	18,96	1896	2,12
2	-800	50	38,54	3854	5,72
3	-800	50	38,54	3854	3,93
2,5	-500	15	32,53	3253	8,05
2,5	-500	25	21,73	2173	2,89
2,5	-500	50	17,07	1707	1,37

SR = Amostra sem recobrimento

¹ Os resultados foram feitos em GPa tendo em vista ser essa a unidade usualmente empregada neste Programa

Nesta tabela é possível observar que, com o aumento do tempo de deposição houve um aumento na média dos valores de resistência à penetração das amostras (figura 5.1). Este aumento porém, não foi observado nas amostras depositadas por 2 horas com – 200 V se comparadas aquelas sem recobrimento. Além disso, com o aumento na voltagem *bias* (negativa), as amostras também mostraram um aumento na média dos valores de resistência à penetração Vickers.

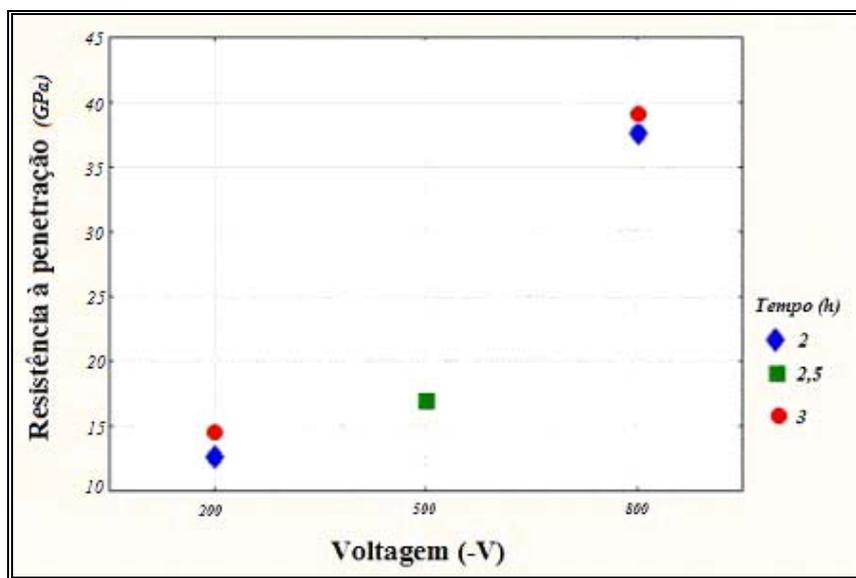


Figura 5.1: Aumento na média dos valores de resistência à penetração das amostras de aço inox recobertas com DLC em função do aumento do tempo de deposição e da voltagem (negativa).

O aumento da carga aplicada nas amostras, contudo, fez com que algumas amostras apresentassem maior média dos valores de resistência à penetração à menor carga aplicada, como mostra a figura 5.2. Isso é possível de ser verificado principalmente nas amostras depositadas com -200 V e com -500 V.

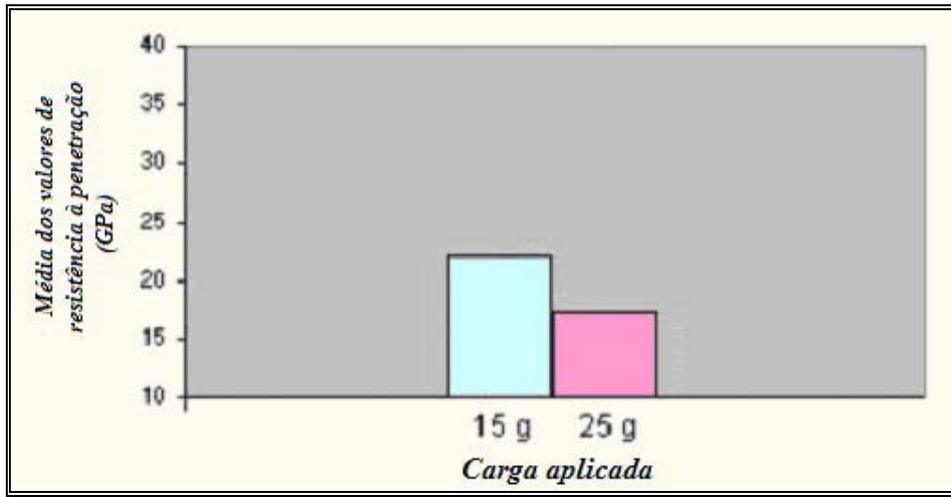


Figura 5.2: Diminuição na média dos valores de resistência à penetração das amostras de aço inox recobertas com DLC em função do aumento na carga aplicada.

As amostras depositadas com -800 V, por 2 ou 3 horas, porém, não puderam ter sua medida de resistência à penetração Vickers obtida com carga aplicada de 15 e de 25 g, pois não apresentaram penetração que pudesse ser visualizada ao microscópio óptico. Além disso, tratam-se de amostras com os maiores valores de resistência à penetração Vickers, mesmo quando comparadas às outras amostras com a aplicação da carga equivalente a 50 g. Estas também são as amostras mais espessas, se estimarmos a espessura das amostras com base nos resultados apresentados na figura 3.6.

Análises de microscopia óptica das penetrações, realizadas no conjugado aço inox/DLC, mostraram que os filmes responderam de forma diferente uns dos outros à aplicação de cargas. Muitas penetrações com trincas laterais radiais e circulares foram observadas, como pode ser observado na figura 5.3. Nesta figura também é possível observar que não houve, em muitos casos, uma boa definição da impressão deixada pelo penetrador na superfície do filme, independente da carga utilizada.

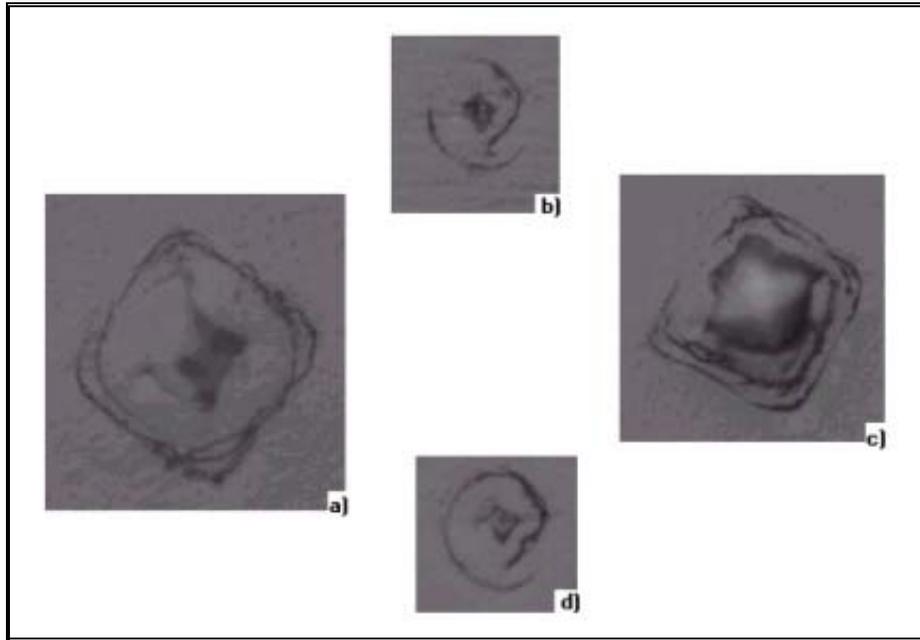


Figura 5.3: Penetrações com trincas radiais e circulares em aumento de 1000x nas amostras depositadas por: 2 horas com -200V e carga aplicada de 50g (a); 3 horas com -200V e carga de 15g (b); 2,5 horas com -500V e carga aplicada de 100g (c), 3 horas com -200V e carga aplicada de 25g (d).

5.2 Medidas de resistência ao riscamento

A tabela 5.2 mostra os resultados obtidos para a média de dureza ao risco encontrada nas amostras de aço inoxidável recobertas e nas amostras sem recobrimento (SR) quando submetidas ao primeiro ensaio de dureza ao risco.

Tabela 5.2: Média e desvio padrão dos resultados de dureza ao risco obtidos nas amostras.

Amostra	Carga (g)	Tempo (h)	Voltagem (V)	Média de Hs (MPa)	Desvio Padrão
1	86	2	-200	549,0	24,4
2	86	3	-200	689,7	26,4
3	86	2	-800	724,3	35,5
4	86	3	-800	748,0	9,5
5	172	2,5	-500	743,0	21,0
6	172	2,5	-500	796,7	24,2
7	172	2,5	-500	750,3	23,5
8	258	2	-200	714,3	38,7
9	258	3	-200	769,3	25,4
10	258	2	-800	818,0	17,6
11	258	3	-800	871,3	37,1
12	86	SR	SR	576,3	16,5
12	172	SR	SR	666,0	9,8
12	258	SR	SR	730,7	40,6

SR = Amostra sem recobrimento

Os resultados encontrados na tabela 5.2 mostram que, o aumento na voltagem negativa (de -200 V para -800 V), independente da carga aplicada e do tempo de deposição, fez com que houvesse um aumento na resistência ao risco das amostras. Como pode ser observado, este aumento, porém, se fez de forma mais significativa nos testes com 86g de carga aplicada do que naquelas com 258g.

Além disso, o aumento da carga aplicada (de 86g para 258g), independentemente do tempo de deposição e da voltagem, fez com que houvesse um aumento na resistência ao risco das amostras; isso também pode ser observado com o aumento do tempo de deposição, independente da carga aplicada e da voltagem.

É possível observar também que a média de resistência ao risco das amostras depositadas por 2 horas e -200 V é menor que a média de resistência ao risco encontrada nas amostras sem recobrimento, tanto para menor carga (86g) quanto para maior (258g).

Uma análise estatística foi efetuada a fim de verificar a significância dos resultados apresentados acima.

O gráfico *Pareto* (figura 5.4) mostra que a variável carga aplicada foi a variável mais significativa do teste. Isso pode ser concluído tendo em vista que, se considerarmos 95% de confiança nos resultados do teste (valor de $p < 0,05$), todas as variáveis que estiverem à direita da linha pontilhada do gráfico estão interferindo significativamente nos resultados. Assim, a variável carga (1), como pode ser comprovado, foi a que mais interferiu nos resultados, seguida pela variável voltagem (2) e tempo (3).

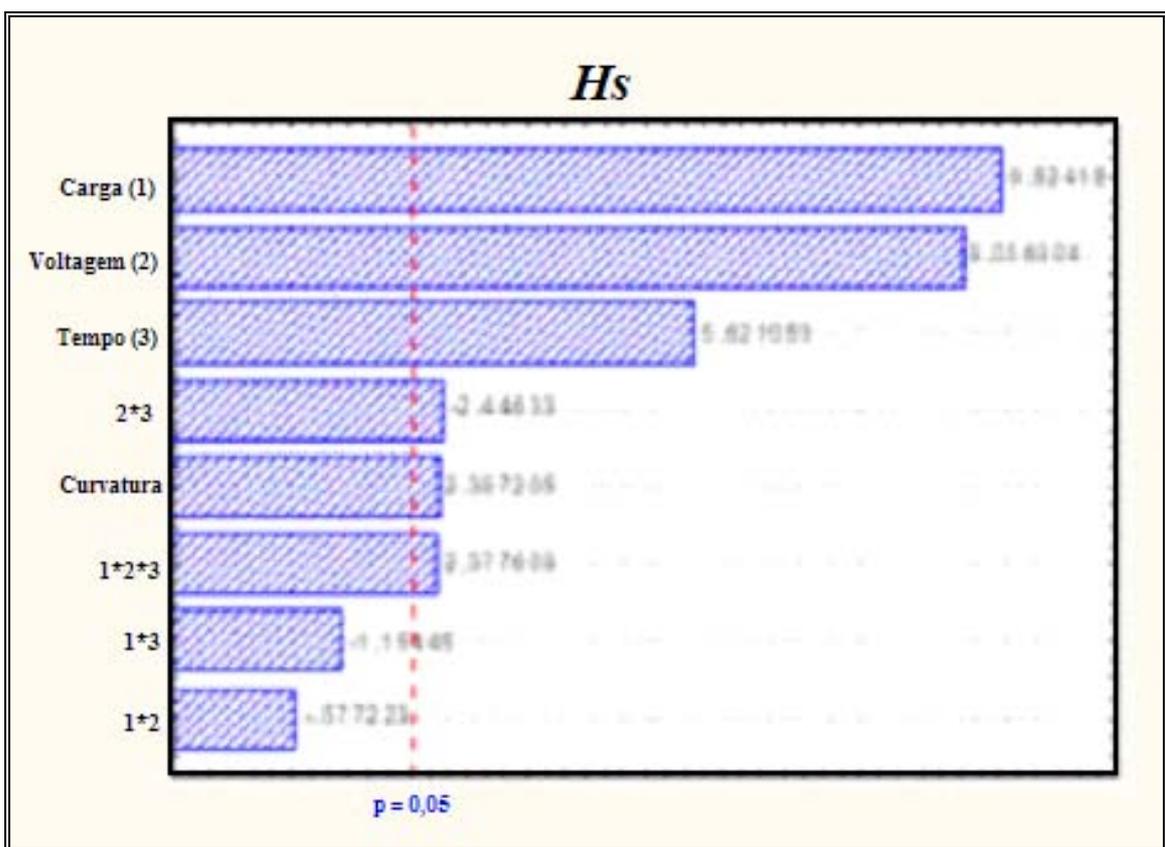


Figura 5.4: Significância das variáveis estatísticas nos resultados obtidos na resistência ao risco (Hs)

O gráfico também mostra que a interação entre as variáveis: voltagem / tempo (2^*3), e carga / voltagem / tempo (1^*2^*3), também foram estatisticamente significativas nos resultados obtidos. Isto significa que, ao variarmos a voltagem do seu valor mínimo ao seu valor máximo (isto é, de -200 a -800 V) o aumento nos valores de H_s se deu a partir da variação no tempo de deposição do filme, do seu valor mínimo ao seu valor máximo (isto é, de 2 a 3 horas de deposição). Assim, a influência da voltagem num tempo de deposição de 2 horas é diferente da influência num tempo de deposição de 3 horas. Há, portanto, uma dependência nos resultados obtidos caso alguma mudança na voltagem e no tempo (2^*3) ou na carga, voltagem e no tempo de deposição (1^*2^*3) ocorra.

A figura 5.5 mostra uma análise dos valores correspondentes às médias de dureza ao risco das amostras depositadas com -200V e -800V por 2 e 3 horas. Na figura 5.5 (a) podemos observar que com o aumento da carga aplicada temos um aumento na resistência ao risco das amostras; além disso, esse aumento é maior em amostras com maior tempo de deposição. Assim, as maiores médias de resistência ao risco com uma voltagem de -200V são encontradas em amostras depositadas por 3 horas e com carga aplicada de 258g.

Isso também ocorreu com as amostras depositadas com -800V (figura 5.5 (b)), onde quanto maior a carga aplicada e maior o tempo de deposição dos filmes, maior a média de resistência ao risco das amostras.

Dessa forma, podemos observar que o aumento da voltagem proporcionou um aumento na média de resistência ao risco das amostras. Assim, os maiores valores de resistência ao risco foram obtidos nas amostras depositadas com -800V (maior voltagem) por 3 horas (maior tempo de deposição) e com maior carga aplicada, assim como ocorreu no ensaio de penetração Vickers.

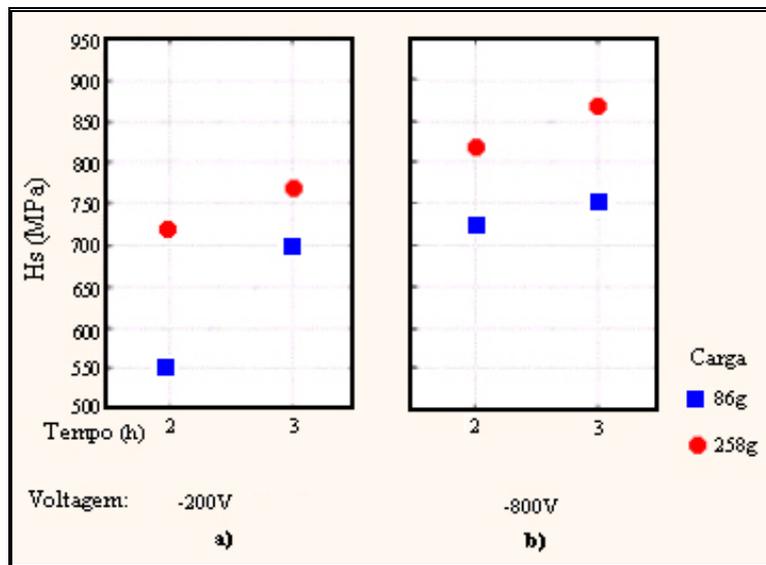
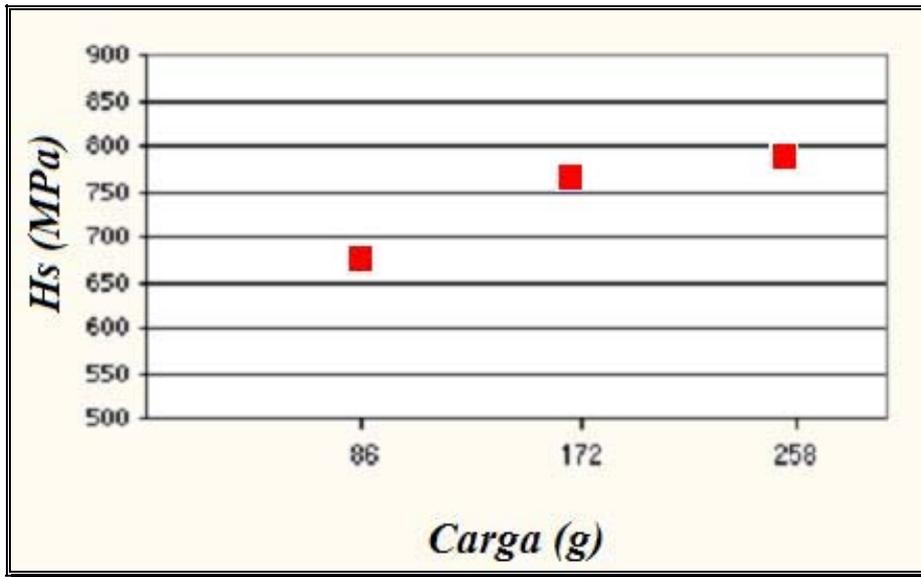


Figura 5.5: Média dos valores de dureza ao risco das amostras (H_s) em função da voltagem (V) e do tempo de deposição dos filmes de DLC depositados sobre amostras de aço inoxidável: (a) -200 V e (b) -800 V.

A figura 5.6 (a) mostra que realmente os valores correspondentes às médias de resistência ao risco das amostras são maiores quanto maior carga aplicada. Já a figura 5.6 (b) mostra que este aumento também ocorre quanto maior a voltagem, principalmente se comparado às amostras sem recobrimento (SR). A figura 5.6 (c) mostra que o aumento também se dá quanto maior o tempo de deposição, também se comparado à amostra sem recobrimento (SR).

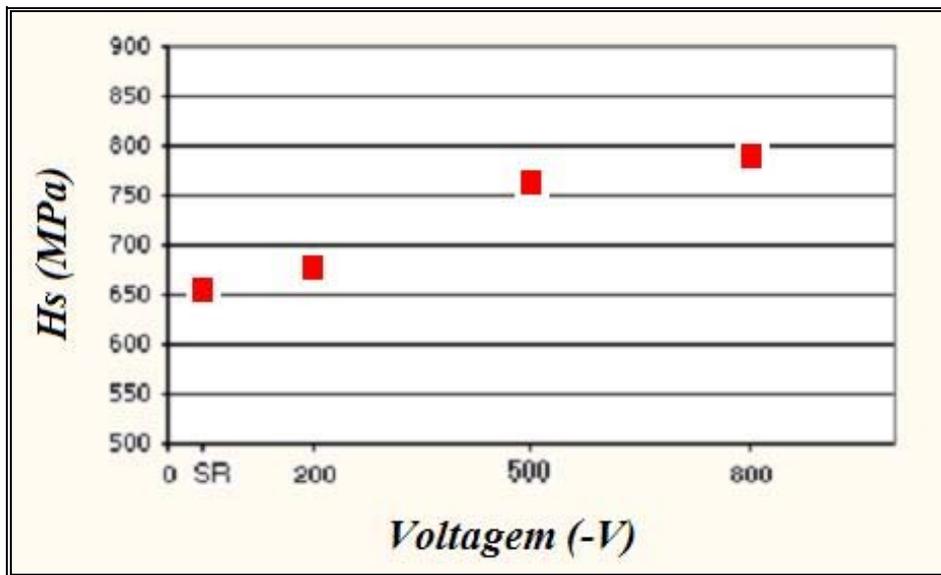
Ao avaliar a figura 5.6 (b) e (c) nota-se também que, mesmo para as menores voltagens e tempo de deposição, já há um aumento na média dos valores de H_s se comparado a uma amostra sem recobrimento.

Desta forma, é possível confirmar que o conjugado filme/substrato realmente é mais resistente ao risco do que o substrato sem recobrimento.



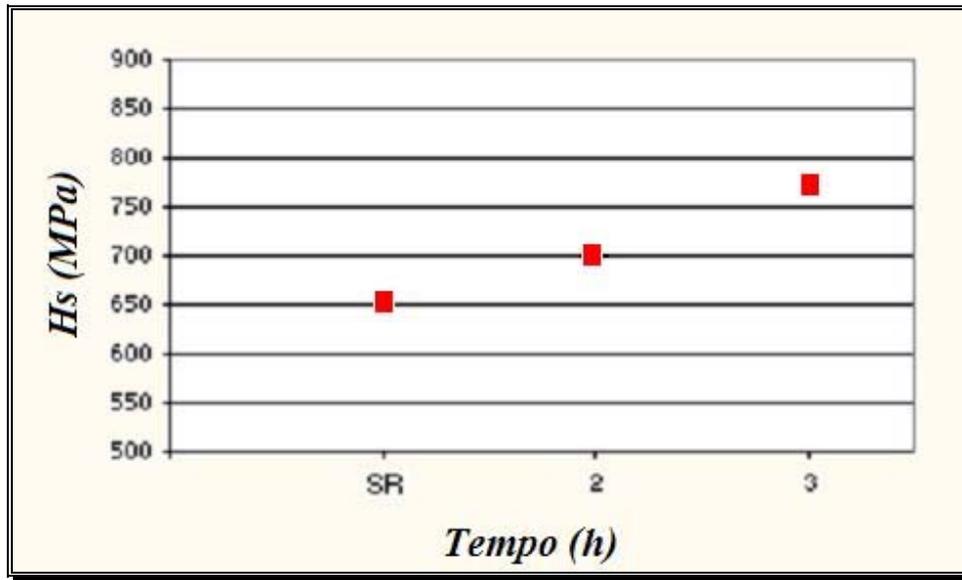
SR = Amostra Sem Recobrimento

(a)



SR = Amostra Sem Recobrimento

(b)



SR = Amostra Sem Recobrimento

(e)

Figura 5.6: Variação na média dos valores de dureza ao risco (H_s) em função da carga (a), da voltagem (b) e do tempo de deposição (c) dos filmes de DLC depositados sobre amostras de aço inoxidável.

Já no segundo ensaio de riscamento (scratch test), após análise microscópica dos riscos foi possível encontrar o valor correspondente ao limite de resistência ao risco das amostras, ou a carga crítica que estas suportam, como mostra a tabela 5.3.

Tabela 5.3: Média e desvio padrão dos valores de resistência ao risco das amostras de DLC sobre aço inox.

Amostra	Voltagem <i>bias</i> (V)	Tempo de deposição (h)	Média dos valores de limite de resistência ao risco (N)	Desvio padrão
1	-200 V	2 h	4,35	1,216
2	-200 V	3 h	4,64	0,502
3	-800 V	2 h	3,13	0,606
4	-800 V	3 h	2,96	0,461
5	-500 V	2,5 h	3,19	0,265
6	-500 V	2,5 h	3,25	0,265
7	-500 V	2,5 h	3,65	0,455
8	-200 V	2 h	3,37	0,982
9	-200 V	3 h	3,02	0,982
10	-800 V	2 h	9,86	0,196
11	-800 V	3 h	11,19	1,305

Os valores encontrados para a média do limite de resistência ao riscamento das amostras, presentes na tabela 5.3, mostram que o aumento da voltagem, independente do aumento no tempo de deposição, fez com que houvesse um aumento significativo no limite de resistência, como pode ser comprovado também na figura 5.7.

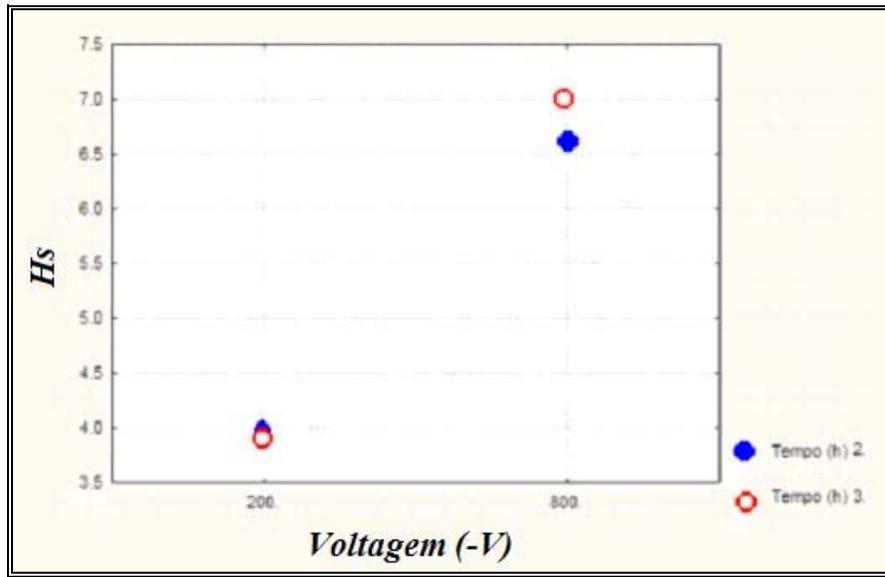


Figura 5.7: Aumento na média dos valores de limite de resistência ao riscamento das amostras de aço inox recobertas com DLC em função do aumento na voltagem *bias*, nos diferentes tempos de deposição.

Assim, as amostras com maiores valores médios de limite de resistência ao risco foram aquelas depositadas com maior voltagem (-800 V) e por mais tempo (3 horas), assim como ocorreu nos testes de microdureza e resistência ao risco.

A figura 5.8 mostra um risco em uma amostra depositada com -200 Vb por 2 horas e dá uma maior importância na região onde começa a deformação plástica do recobrimento. A região em questão representa o início da região de falha do recobrimento, quando este começa a deformar plasticamente. É nesta região que temos o valor do limite de resistência ao risco das amostras, isto é, o limite de carga que o recobrimento suporta sem se deformar plasticamente.

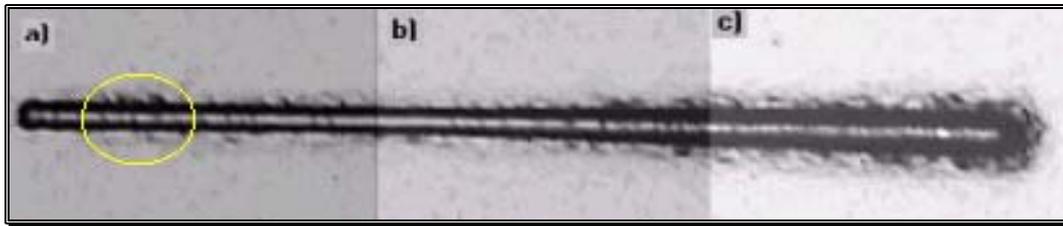


Figura 5.8: Imagem do risco produzido no conjugado DLC/aço inox onde se pode observar: **a)** início do aparecimento de falha do filme por flambagem; **b)** aumento contínuo da ocorrência de falhas; **c)** final da aplicação de cargas e do ensaio.

Houve uma diferença significativa nos valores de limite de resistência ao riscamento de uma amostra para outra, mesmo sendo estas depositadas sob as mesmas condições, (como pode ser comprovado principalmente ao compararmos as amostras 3 e 10, na tabela 5.3, que foram depositadas com -800V por 2 horas).

Também foi possível verificar que as amostras respondem de forma diferente uma das outras quanto ao tipo inicial de falha, conforme mostra a figura 5.9. Na figura em questão podemos observar que as amostras depositadas com -200V, tanto por 2 quanto por 3 horas, e as amostras depositadas por 2,5 horas com -500V apresentaram imagem característica de deslocamento por flambagem (figura 5.9 (a)), isto é, o desprendimento do filme foi causado pela tensão de compressão gerada na frente da ponta de diamante.

Além disso, os filmes depositados com -800V por 2 horas apresentaram imagem característica de deslocamento por delaminação de tração (figura 5.9 (b)), isto é a recuperação elástica do filme não foi capaz de acompanhar o relaxamento do substrato, fazendo com que esta diferença levasse a um aumento da tensão interna no filme ocasionando a falha do mesmo.

As amostras depositadas com -800V por 3 horas, contudo, apresentaram imagem característica de deslocamento por delaminação de compressão (figura 5.9 (c) e (d)), isto é, o filme, por ser mais espesso, é rígido demais para permitir a flambagem, fazendo com

que haja um alívio das tensões geradas na frente da ponta de diamante (incisor); assim, a tensão compressiva cresce, favorecendo o desprendimento do filme.

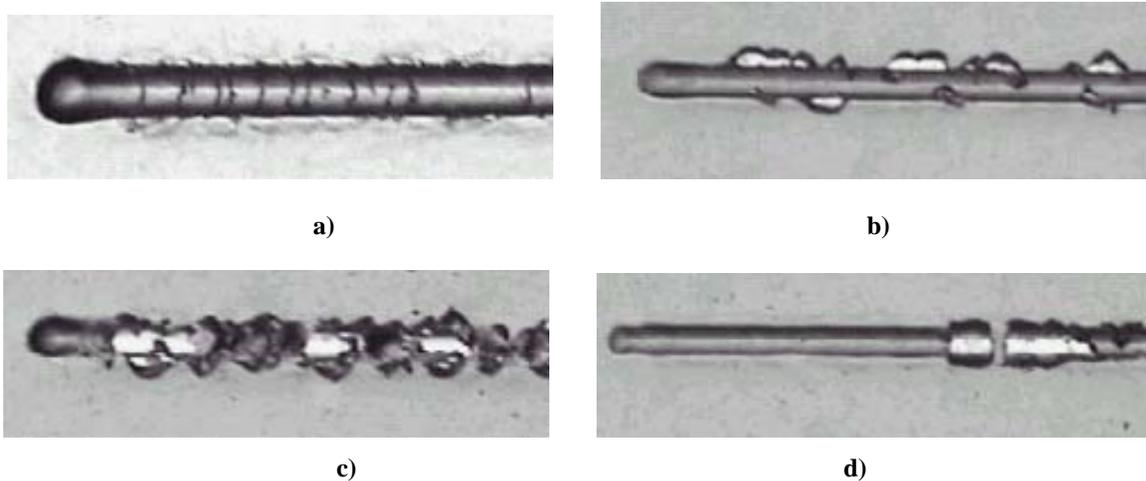


Figura 5.9: Diferentes tipos de falha ocorridas nas amostras: a) -200V e 2 horas de deposição (flambagem); b) -800 V e 3 horas de deposição (delaminação de compressão); c) e d) -800 V e 2 horas de deposição (delaminação de tração). Imagens de Microscopia óptica com 50 x de aumento.

5.3 Medidas de flexão

As amostras foram avaliadas quanto à flexão da seguinte forma: primeiramente buscou-se avaliar a flexão dos fios num dispositivo onde o fio é flexionado em angulações progressivas até 20° (vinte graus). Nestas condições não foi observado ao microscópio óptico o deslocamento do recobrimento em nenhuma das amostras, tanto nos fios de aço inoxidável quanto naqueles de Ni-Ti recobertos com DLC.

No segundo dispositivo utilizado, onde os fios posicionados contornam uma barra metálica com 5 mm de raio e são avaliados em microscopia eletrônica de varredura (MEV),

observa-se deslocamento do filme em algumas amostras, porém em outras não, conforme mostram as figuras a seguir.

Também é possível observar que os fios de Ni-Ti recobertos com DLC apresentam diferenças significativas na sua superfície se comparados aos fios de aço inox recobertos nas mesmas condições. Nestes a superfície apresenta-se mais lisa e regular, já nos fios de Ni-Ti a superfície apresenta-se com áreas irregulares de aspecto circular.

Nas amostras de aço inox depositadas por 2 horas com -200V, observa-se o deslocamento do filme em apenas alguns pontos isolados principalmente nas bordas da amostra, isto é na região de aresta do fio, como mostra a figura 5.10.



Figura 5.10: Deslocamento ocorrido nas bordas das amostras de aço inox recobertas com DLC por 2 horas e -200 V: (a) aumento de 3.000x e (b) aumento de 10.000x.

Por outro lado, as amostras de Ni-Ti depositadas sob os mesmos parâmetros (-200V e 2 horas) apresentaram-se sem deslocamento do filme e com as irregularidades superficiais já comentadas, como mostra a figura 5.11.

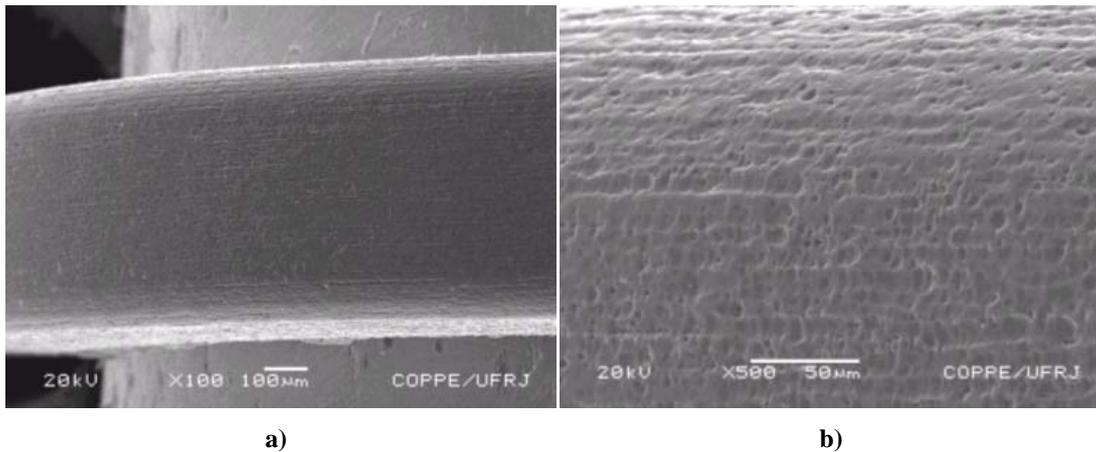


Figura 5.11: Amostra de Ni-Ti recoberta com DLC onde não se observou o deslocamento do filme tanto em aumento de 100 x (a) quanto em 500 x (b).

Com o aumento no tempo de deposição de 2 para 3 horas, as amostras de aço inox depositadas com -200V por 3 horas apresentaram o deslocamento do filme apenas nas bordas, porém de forma mais acentuada e evidente do que naquelas amostras depositadas com -200V por 2 horas, como pode ser comprovado na figura 5.12.

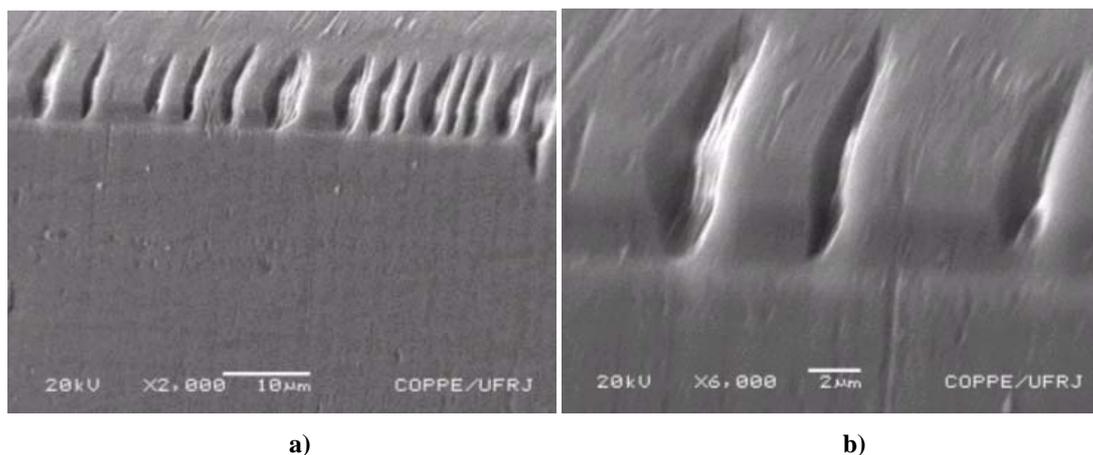


Figura 5.12: Deslocamento mais acentuado do filme depositado sobre aço inox com -200 V e 3 horas, com aumento de 2000x (a) e de 6000x (b).

As amostras de Ni-Ti que também foram depositadas com -200V e 3 horas, não apresentaram deslocamento total do filme. Contudo, nestas amostras, foi observado o aparecimento de locais com falhas no recobrimento ao longo de toda a amostra, como mostra a figura 5.13.

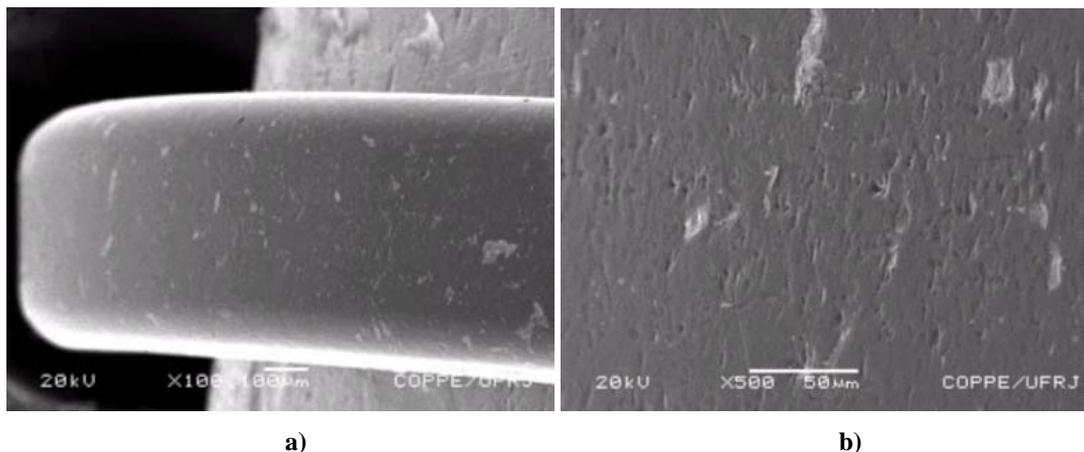


Figura 5.13: Amostra de Ni-Ti depositadas por 3 horas e -200 V com pontos de falhas verificados em (a) aumento de 100 x e (b) aumento de 500 x.

Com o aumento da voltagem *bias* para -800 V, as amostras de aço inox depositadas por 2 horas apresentaram maior deslocamento do filme nas bordas (Figura 5.14 (a) e (b)), já as amostras de Ni-Ti, não apresentaram deslocamento do filme, porém nestas amostras foi possível verificar o aparecimento de locais com falhas no filme ao longo de toda a amostra, como mostra a figura 5.14 (c) e (d).

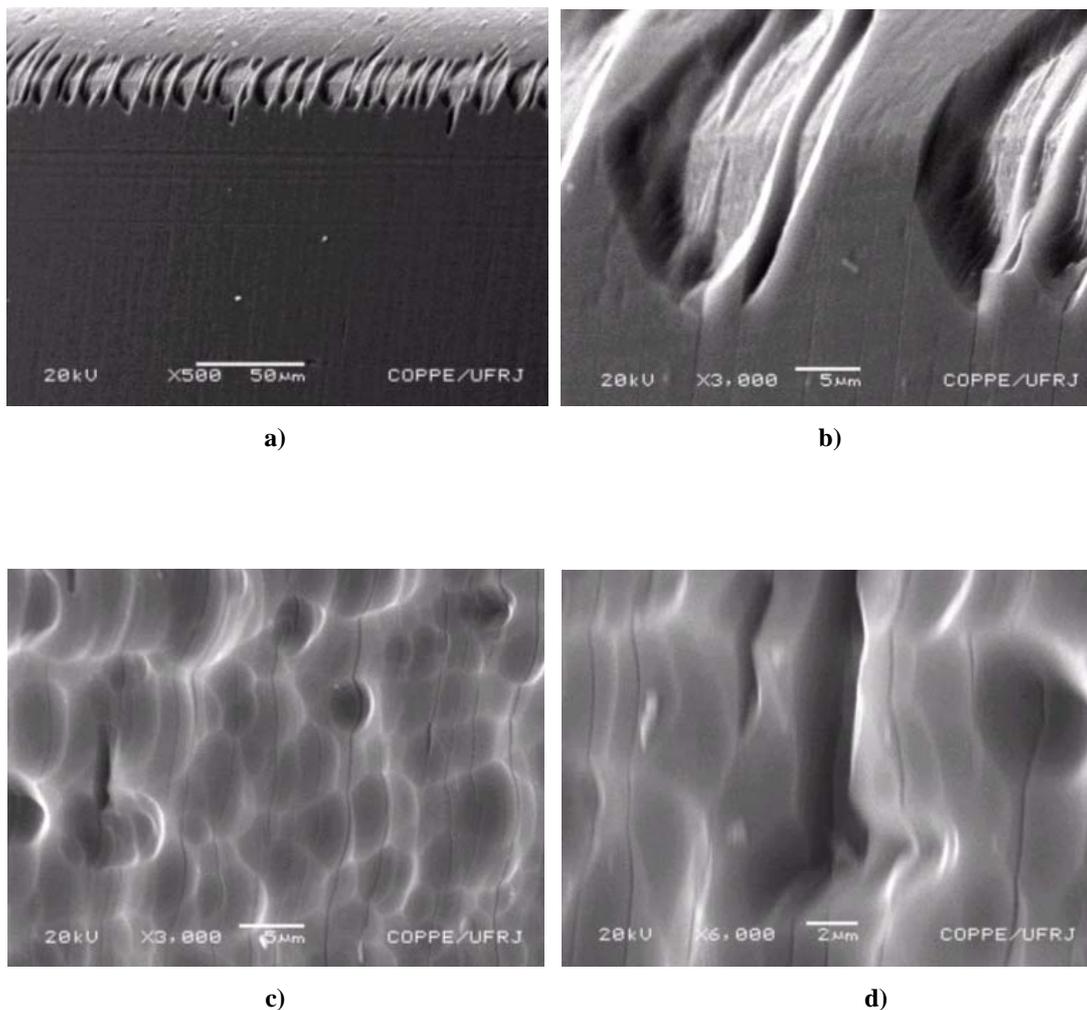


Figura 5.14: Amostras de aço inox e de Ni-Ti recobertas com DLC depositadas com -800 V por 2 horas, onde se observa o deslocamento do filme nas bordas das amostras de aço inox com aumento de 500 x (a) e com aumento de 3.000x (b); e as falhas no recobrimento das amostras de Ni-Ti com aumento de 3.000x (c) e com 6.000x de aumento (d).

As amostras de aço inox depositadas com -800V por 3 horas porém, mostraram o deslocamento do filme em toda a extensão da amostra, porém este deslocamento se fez de forma mais acentuada e contínua principalmente nas bordas da amostra, como mostra a figura 5.15.

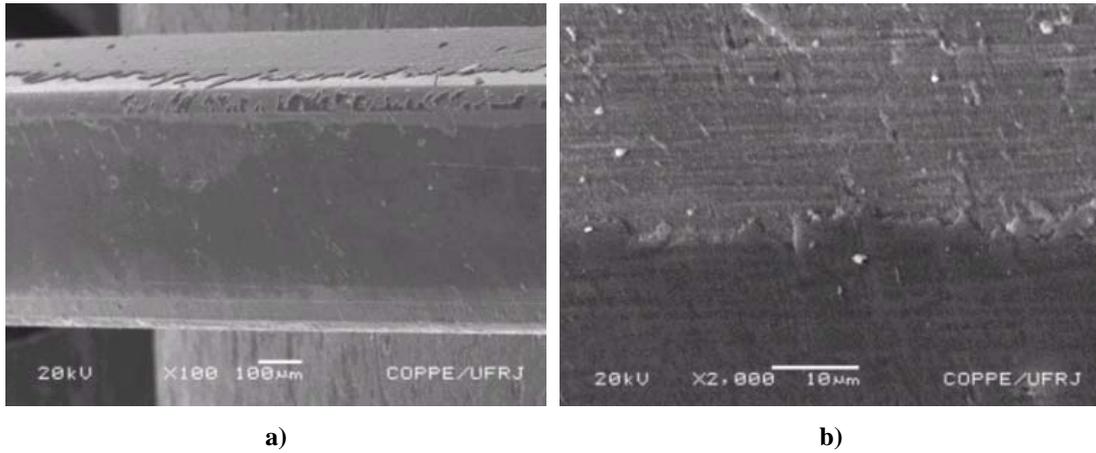


Figura 5.15: Deslocamento do recobrimento do substrato de aço inox nas amostras depositadas com -800 V por 3 horas; em (a) com aumento de 100 x e em (b) com aumento de 2.000x na borda da amostra.

Amostras de Ni-Ti recobertas com DLC por 3 horas e -800 V, por outro lado, apresentaram um deslocamento de forma diferente das amostras de aço inox. Nestas o deslocamento se deu em forma de camadas nas bordas de toda a amostra, como mostra a figura 5.16.

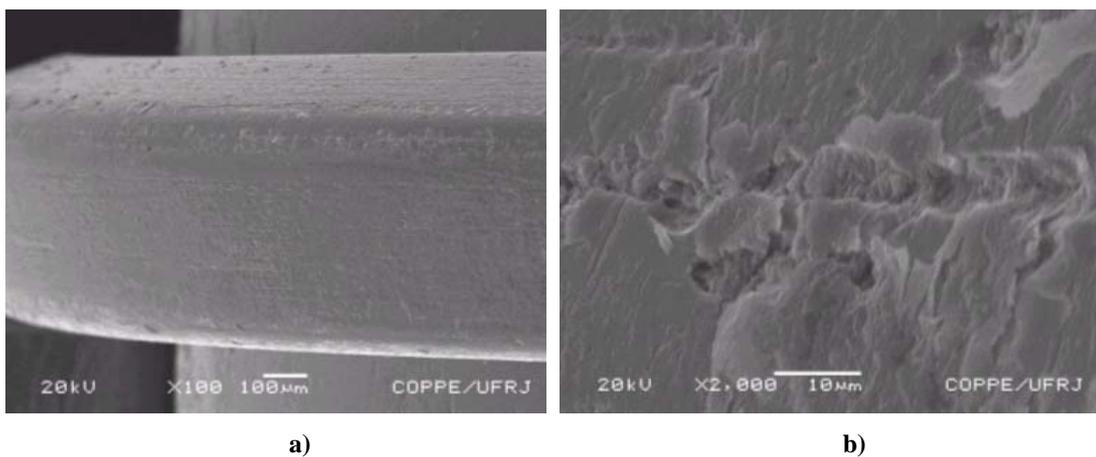


Figura 5.16: Deslocamento ocorrido na amostra de Ni-Ti recoberta com DLC por 3 horas e -800 V (a); detalhe do deslocamento na borda da amostra com aumento de 2.000x (b).

Numa deposição de DLC com -500 V e 2,5 horas, as amostras de aço inox apresentaram grande deslocamento do filme em toda a superfície, como mostra a figura 5.17. Já as amostras de Ni-Ti, recobertas sob as mesmas condições, não apresentaram deslocamento do filme em toda a extensão analisada, como mostra a figura 5.18.

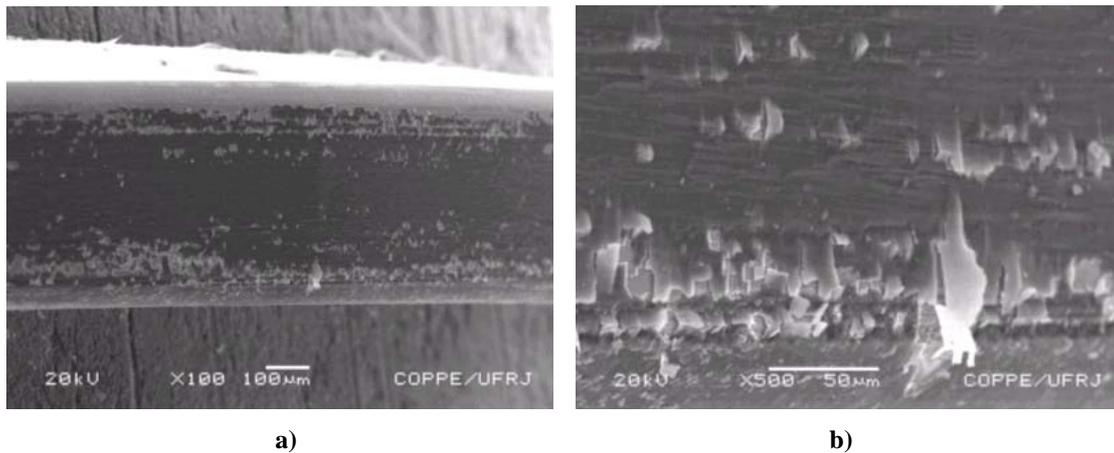


Figura 5.17: Deslocamento do filme de DLC depositado por 2,5 horas e com -500 V sobre amostra de aço inox, com aumento de 100 x (a) e com detalhe na borda num aumento de 500 x (b).

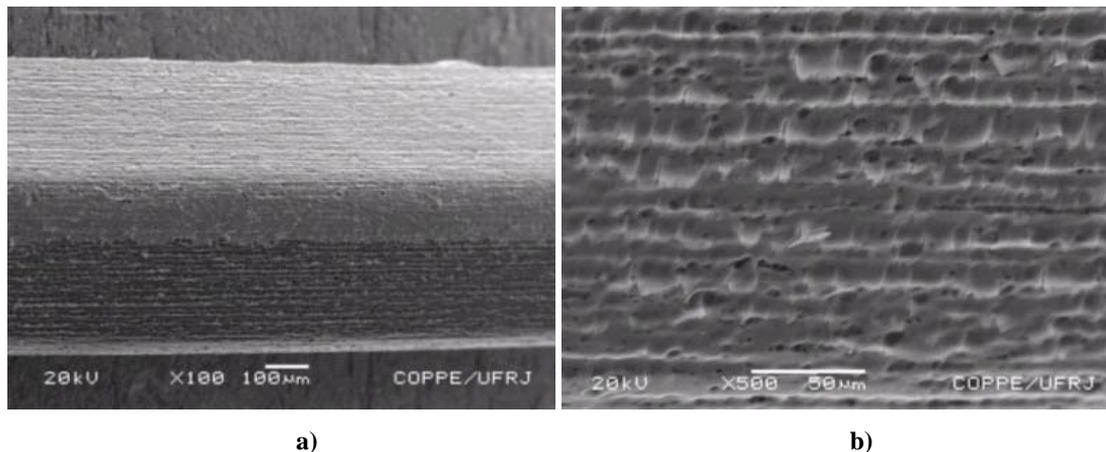


Figura 5.18: Integridade do filme de DLC depositado sobre Ni-Ti com -500 V e por 2,5 horas com aumento de 100 x em (a) e de 500 x, na borda da amostra, em (b).

Desta forma, foi possível verificar que as amostras de Ni-Ti recobertas apresentaram melhor desempenho quanto à adesão do filme ao substrato do que as amostras de aço inox quando flexionadas num raio de curvatura de 5mm. Além disso, diferentemente dos ensaios de penetração Vickers e de dureza ao risco, nos ensaios de flexão os filmes de DLC depositados com menores voltagens negativas (-200 V) apresentaram maior resistência, mantendo-se mais aderidos aos substratos, do que aqueles depositados com maiores voltagens (-800 V). Além disso, conforme estimado a partir dos resultados apresentados na figura 3.6, os filmes depositados com menores valores negativos de voltagem são menos espessos do que aqueles depositados com maiores valores negativos de voltagem.

Assim, nas amostras de aço inox depositadas com -200 V, com o aumento do tempo de deposição, observou-se um maior deslocamento do filme nas bordas das amostras. Esse aumento também ocorreu nos filmes depositados com -800 V, quando se aumentou o tempo de deposição de 2 para 3 horas.

Além disso, as amostras de Ni-Ti apresentaram maior quantidade de regiões com falhas no filme com o aumento no tempo de deposição de 2 para 3 horas, mesmo quando depositadas com menor voltagem (-200V).

Quando, ao manter o tempo de deposição em 2 horas aumentou-se a voltagem de -200 V para -800 V, observou-se um aumento significativo no aparecimento das falhas nas bordas dos filmes de DLC depositados sobre aço inox. Nos filmes depositados sobre Ni-Ti, contudo, este aumento na voltagem fez com que, em uma maior voltagem, fosse verificado o aparecimento de regiões com falhas do filme.

Para filmes produzidos sobre aço inox e sobre Ni-Ti com 3 horas de deposição, o aumento na voltagem fez com que houvesse um maior deslocamento do filme, principalmente nas bordas das amostras.

Confeccionou-se um outro dispositivo, semelhante ao segundo. Contudo, neste as amostras eram curvadas a um raio de 2,5 mm. Os resultados observados mostram que as amostras de aço inox depositadas por 2 horas com -200 V, apresentam deslocamento do filme em toda a sua extensão, e não apenas nas bordas, como ocorreu com um raio de curvatura de 5 mm (figura 5.19).

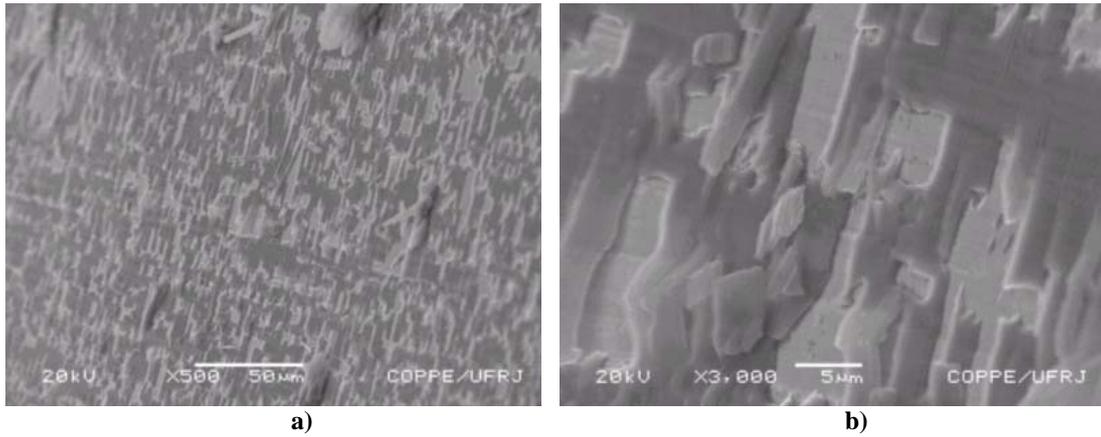


Figura 5.19: Desplacamento do filme de DLC depositado sobre amostras de aço inox com -200 V por 2 horas; (a) aumento de 500 x e (b) aumento de 3.000x.

Os filmes de DLC, depositados sobre amostras de Ni-Ti com -200 V por 2 horas contudo, mantiveram-se sem deslocar do substrato mesmo com a diminuição do raio de curvatura (figura 5.20).

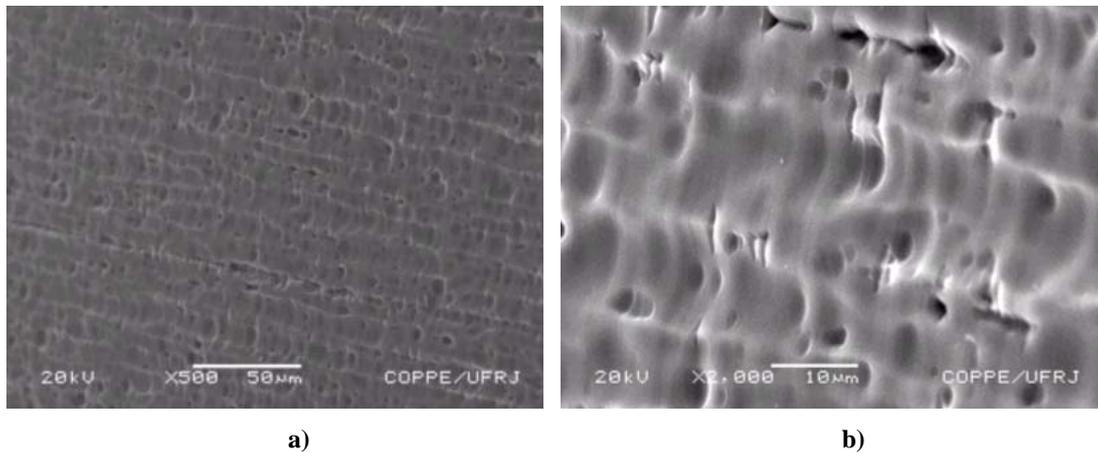


Figura 5.20: Amostra de Ni-Ti recoberta com DLC por 2 horas com -200 V; (a) aumento de 500 x e (b) aumento de 2.000x.

Amostras de aço inox depositadas com -200 V por 3 horas apresentaram deslocamento em algumas regiões da amostra, sendo este deslocamento mais acentuado nas bordas da amostra (figura 5.21). Já os filmes depositados sobre Ni-Ti sob as mesmas condições não apresentaram deslocamento, mas sim regiões com falhas no recobrimento em toda a extensão da amostra (figura 5.22).

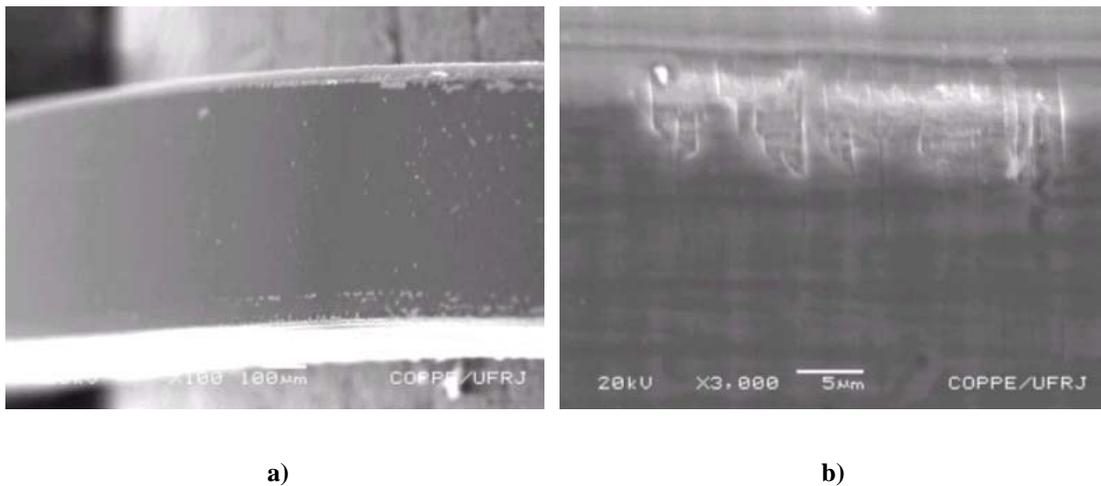


Figura 5.21: Amostra de aço inox recoberta com DLC por 3 horas com -200 V; (a) aumento de 100 x e (b) aumento de 3.000x.

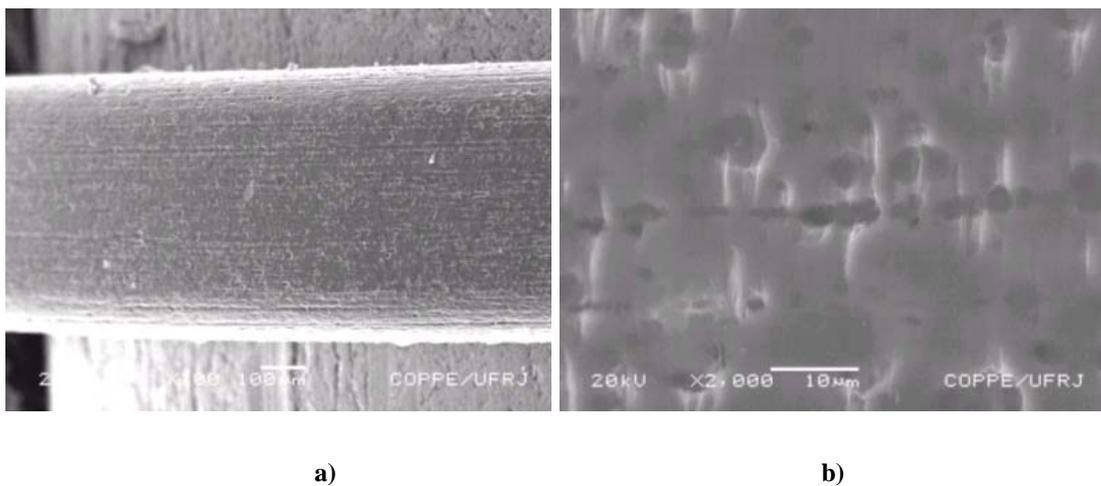


Figura 5.22: Amostra de Ni-Ti recoberta com DLC por 3 horas com -200V; (a) aumento de 100x e (b) aumento de 500x

Ao aumentar a voltagem para -800V, os filmes depositados sobre aço inox por 2 horas apresentaram maior quantidade de regiões com deslocamento, principalmente nas bordas da amostra, como mostra a figura 5.23. Já os filmes depositados sobre Ni-Ti sob as mesmas condições, apresentaram regiões com falhas superficiais em toda a amostra, como mostra a figura 5.24.

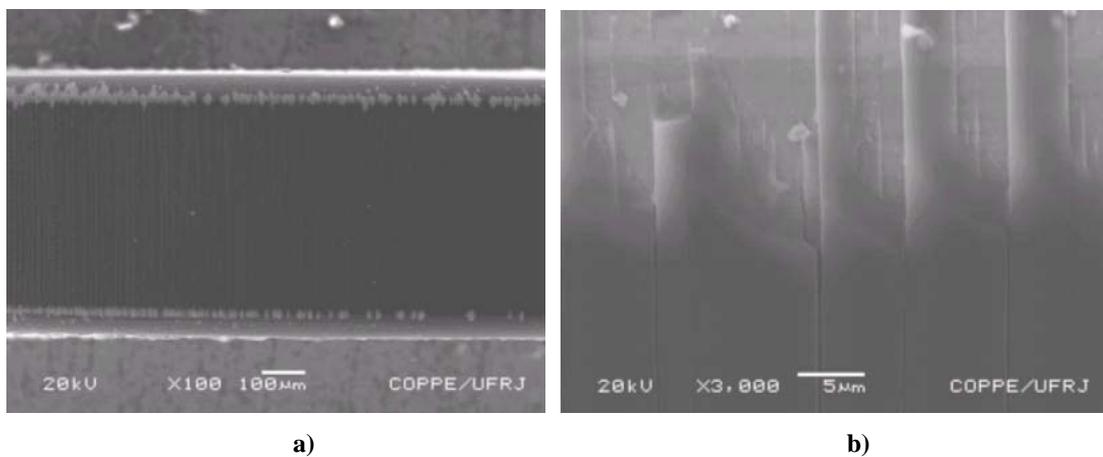


Figura 5.23: Amostra de aço inox recoberta por 2 horas com -800V num aumento de 100x (a) e de 3000x (b).

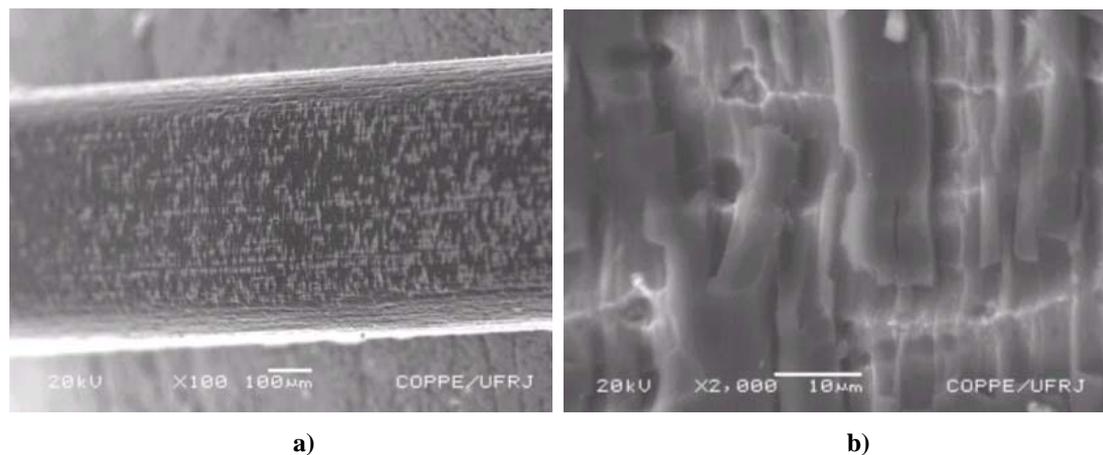


Figura 5.24: Amostra de Ni-Ti recoberta por 2 horas com -800V num aumento de 100x (a) e 2000x (b).

O aumento no tempo de deposição para 3 horas com -800V fez com que o deslocamento do filme depositado sobre substratos de aço inox aumentasse, fazendo com que poucas regiões recobertas pudessem ser visualizadas na amostra, como mostra a figura 5.25. A amostras de Ni-Ti que também foram recobertas com DLC sob estas condições tiveram o filme também deslocado e com muitas regiões de falhas em toda a extensão da amostra, porém de forma diferente do deslocamento ocorrido nas amostras de aço inox recobertas, como mostra a figura 5.26.

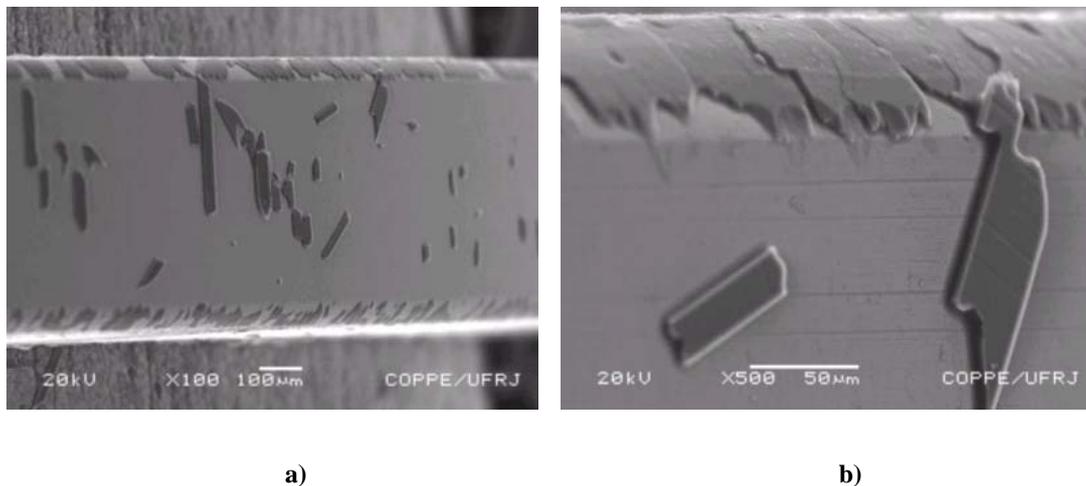


Figura 5.25: Desplacamento do filme de DLC depositado sobre amostras de aço inox por 3 horas e com -800V num aumento de 100x (a) e de 500 x (b).

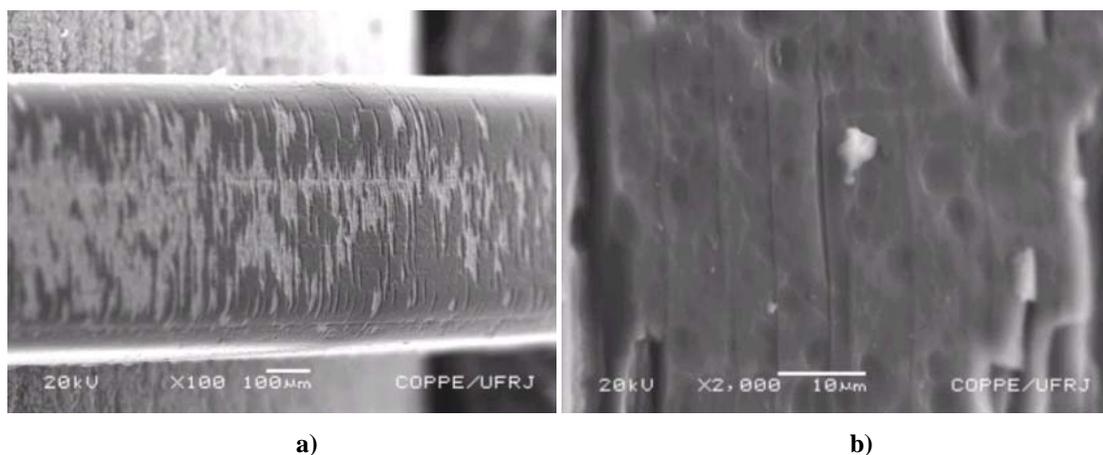


Figura 5.26: Deslocamento do filme de DLC depositado sobre amostras de Ni-Ti por 3 horas com -800V num aumento de 100x (a) e do detalhe do deslocamento na borda da amostra num aumento de 2000x (b).

Amostras de aço inox com filmes de DLC depositadas por 2,5 horas e com -500V apresentaram deslocamento do filme apenas nas regiões de borda da amostra, como mostra a figura 5.27. Já as amostras com filmes de DLC depositados sobre Ni-Ti sob as mesmas condições apresentaram deslocamento em toda a extensão da amostra (figura 5.28).

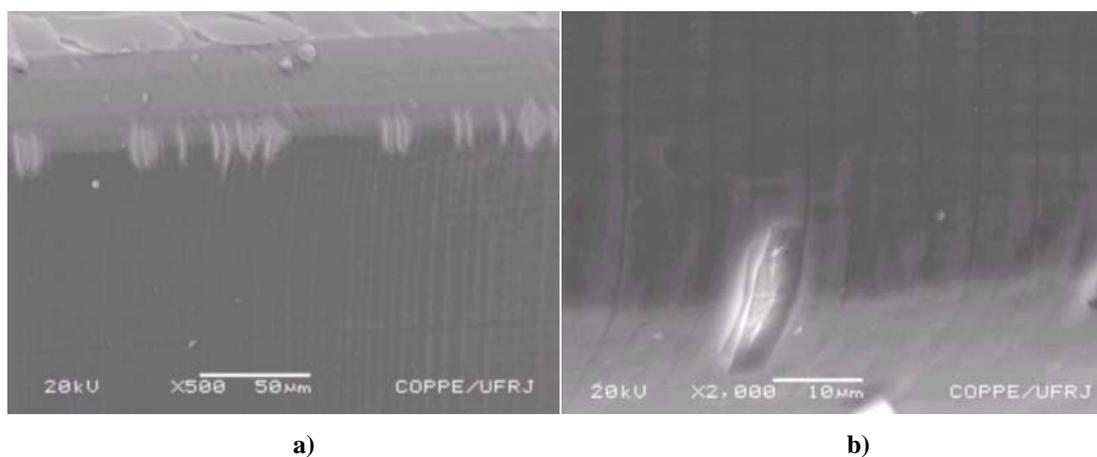


Figura 5.27: Deslocamento do filme de DLC depositado sobre amostra de aço inox por 2,5 horas e com -500V nas bordas da amostra, com aumento de 500x (a) e de 2000x (b).

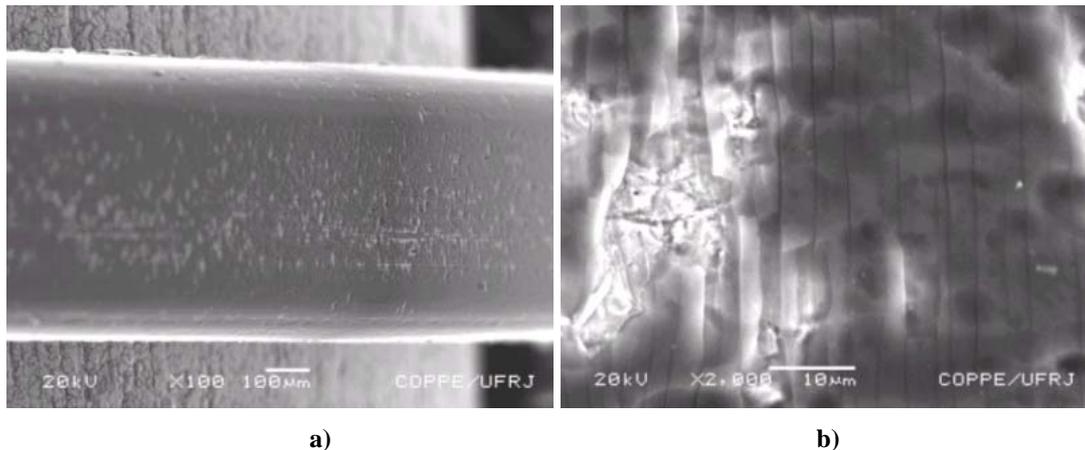


Figura 5.28: Desplacamento do filme de DLC depositados sobre amostra de Ni-Ti por 2,5 horas e com -500V em toda a extensão da amostra, com aumento de 100x (a) e de 2000x (b).

Desta forma foi possível verificar que as amostras de Ni-Ti recobertas com DLC, depositadas com -200V e por 2 horas não tiveram seu filme deslocado nem em um raio de curvatura de 5mm nem em 2,5mm. Além disso, quanto mais espesso o filme (com base nos resultados estimados a partir da figura 3.6), isto é, quanto maior o tempo e a voltagem *bias* (negativa) utilizada na deposição dos filmes, maior o deslocamento deste filme quando submetido a flexão.

Amostras de aço inox depositadas com -200V tanto por 2 quanto por 3 horas, tiveram o menor deslocamento do filme se comparado àquelas depositadas com maiores voltagens (negativas), curvadas a um raio de 5mm. Para um raio de curvatura de 2,5mm, os filmes depositados sobre amostras de aço inox e de Ni-Ti com -200V por 3 horas, tiveram o menor deslocamento do substrato se comparado àqueles depositados com -800V.

6. Conclusão

Foi demonstrada a viabilidade de produção de filmes finos bem aderentes, com boa dureza, resistência ao risco e a flexão sobre substratos de aço inox e de Ni-Ti. Segundo análises de microdureza Vickers e de resistência ao risco, filmes depositados com -800 V e por 3 horas são os mais adequados tendo em vista que apresentaram maiores valores de dureza mesmo quando na aplicação de maiores carregamentos.

Dos filmes de DLC depositados sobre aço inox e Ni-Ti, as amostras de Ni-Ti recobertas apresentaram melhor desempenho quanto à adesão do filme ao substrato do que as amostras de aço inoxidável recoberto sob as mesmas condições. Além disso, as amostras depositadas com menores voltagens (negativas) e menores tempos apresentaram melhor desempenho quanto à flexão, sendo portanto, as mais aderidas ao substrato, tanto quando o conjugado foi flexionado a um raio de 5 mm quanto a 2,5 mm.

Nos ensaios de risco (“scratch test”), os filmes depositados sobre amostras de aço inox apresentaram diferentes tipos de falha e baixo valor de carga crítica (baixo limite de resistência ao risco), contudo, os maiores valores médios de limite de resistência ao risco foi os obtidos para as amostras depositadas com -800V e por 3 horas, assim como ocorreu com os resultados encontrados no teste de risco e de dureza.

Para todos os testes, com exceção do teste de flexão, foi verificado que com o aumento da voltagem e do tempo de deposição, as amostras recobertas apresentaram melhor desempenho quanto à dureza e à resistência ao risco. Além disso, foi possível verificar que cada amostra, dependendo dos parâmetros de deposição do filme, apresentaram num tipo de falha diferente quando no ensaio de riscamento.

Assim, como já foi dito anteriormente, os filmes de DLC produzidos neste trabalho apresentaram melhora significativa nos valores equivalentes às médias de dureza e resistência ao risco, se comparados aos substratos sem recobrimento, além do que, em algumas condições, também são resistentes à flexão, sendo portanto ótimos candidatos para

proteção da superfície de limas endodônticas. Contudo, a adesão destes filmes ao substrato ainda requer melhoras.

7. Sugestões para trabalhos futuros

Os seguintes assuntos são sugeridos para estudos posteriores a este trabalho:

- Incorporação de elementos como Si, F, N, ou alguns outros metais aos filmes de DLC afim de que a tensão interna dos filmes possa ser reduzida, aumentando a dureza e a tenacidade dos recobrimentos.
- Realização de ensaios de risco em um equipamento que possa operar de forma mais precisa mesmo a baixos carregamentos, na tentativa de encontrar valores mais precisos de H_s .
- Realização de deposições com tempo e voltagens intermediários aos que foram utilizados neste trabalho, na tentativa de se obter uma otimização dos resultados.

8. Referências bibliográficas

- [1] MOREIRA, E. J. L., LOPES, H. P., ELIAS, C. N. et al., "Fratura por flexão em rotação de instrumentos endodônticos de Ni-Ti", *Revista Brasileira de Odontologia*, v. 59, n. 6, pp. 412-414, 2002.
- [2] GRILL, A. "Diamond-like carbon: state of the art", *Diamond and Related Materials*, v.8, pp. 428 – 434, 1999.
- [3] GRILL, A. "Plasma-deposited diamond-like carbon and related materials", *Journal Research and Development*, v. 43, n.1/2, 1999.
- [4] LIFSHITZ, Y. "Diamond-like carbon - present status", *Diamond and Related Materials*, v. 8, pp. 1659 – 1676, 1999.
- [5] JARRATT, M., STALLARD, J., RENEVIER, N. M. et al., "An improved diamond-like carbon coating with exceptional wear properties", *Diamond and Related Materials*, v. 12, pp. 1003 – 1007, 2003.
- [6] CALLISTER JUNIOR, W. "Ciência e engenharia de materiais: uma introdução", LTC (ed), 5. ed., Rio de Janeiro, 2002.
- [7] O'BRIEN, W. J. "Dental Materials and Their Selection", Quintessence

Publishing Co, Inc, 2. ed., USA, 1997.

- [8] DIETER, G. E. “Mechanical Metallurgy”, 3. ed., McGraw-Hill Book Co., 1986.
- [9] LOPES, H. P., ELIAS, C. N. “Fratura das limas endodônticas tipo K. Fundamentos teóricos e práticos”, *Revista Brasileira de Odontologia*, v. 58, n. 6, pp. 406-410, 2001.
- [10] LOPES, H. P., ELIAS, C. N., ESTRELA, C. et al., “Influência de limas endodônticas de NiTi e de aço inoxidável, manuais e acionadas a motor no deslocamento apical”, *Revista Brasileira de Odontologia*, v. 54, n. 2, pp. 67-70, 1997.
- [11] LENDLEIN, A., LANGER, A. R. “Nitinol: ligas níquel-titânio com memória de forma”, *Chemical & Engineering*, v. 5, 2001.
- [12] BUEHLER, W. J., CROSS, W. B. “55-Nitinol unique wire alloy with a memory”, *Wire Journal*, v. 2, pp. 41-49, 1969.
- [13] REIS, W. P., ELIAS, C. N. “Ligas de NiTi com superelasticidade e memória de forma”, *Revista Brasileira de Odontologia*, v. 58, n. 4, 2001.
- [14] HELM, D., HAUPT, P. “Shape Memory behavior: modeling within continuum thermomechanics”, *International Journal of Solids and Structures*, v. 40, pp. 827-849, 2003.

- [15] YONEYAMA, T., KOTAKE, M., KOBAYASHI, E. et al., "Influence of mold materials and heat treatment on tensile properties of Ni-Ti alloys", *Bulletin of Tokyo Medicine Dental University*, v. 40, pp. 167-172, 1993.
- [16] CIVJAN, S., HUGET, E. F., DeSIMON, L. B. "Potential applications of certain nickel-titanium (Nitinol) alloys", *Journal of Dentistry Research*, v. 54, n. 1, pp. 89-96, 1975.
- [17] WALIA, H., BRANTLEY, W. H., GERSTEIN, H. "An initial investigation of the bending and torsional properties of nitinol root canal files", *Journal of Endodontics*, v. 14, n. 7, pp. 346-51, 1988.
- [18] SERENE, T. P., ADAMS, J. D., SAXENA, A. "Nickel Titanium instruments, Application in Endodontics", *Ishiyaku Euroamerica*, St. Louis, 113, 1995.
- [19] ANUSAVICE, K. J. "Science of Dental Materials", 10. ed., Ed. Guanabara Koogan S.A., Rio de Janeiro, RJ, 1998.
- [20] *ASM Specialty Handbook*, "Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys", Ed. American Society for Metals, v. 1, 1990.
- [21] VAN VLACK, L. H. "Princípio de ciência e tecnologia dos materiais", Campus (ed) Rio de Janeiro, 1998.
- [22] SHAW, J. A., KYRIAKIDES, S., "Thermomechanical aspects of NiTi", *J. Mech. Phys. Solids*, v. 43, n. 8, pp. 1243-1281, 1995.

- [23] Binary Phase Diagram, ASM International, 1995.
- [24] CAMPISTA, C. S., *Comportamento mecânico de ligas com efeito de memória-Relação do processamento termomecânico com a eficiência em tratamento ortodôntico*, Tese de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.
- [25] LI, D. Y. “A new type of wear resistant material: pseudo-elastic TiNi alloy”, *Wear Journal*, v. 221, pp. 116-123, 1998.
- [26] GUERISOLI, D. M. Z., SOUSA NETO, M., PÉCORÁ, D. J. D. “Mecanismo de Ação dos Instrumentos Rotatórios em Níquel-Titânio”, São Paulo, USP, 2001.
- [27] INGLE, J.I., LEVINE, M. “The need for uniformity of endodontic instruments, equipment and filling materials. Transactions of the Second International” In: *Conference on Endodontics*, Philadelphia, University of Pennsylvania, 1958.
- [28] ANDREASEN, G. F., HILLEMANN, T. B. “An evaluation of 55-cobalt substituted nitinol wire for use in orthodontics”, *Journal of American Dental Association*, v. 82, pp. 1373-1375, 1971.
- [29] TANOMARU, J. M. G. “Avanços na endodontia técnica: sistemas rotatórios”, UNESP-Araraquara, 2002.
- [30] BROEK, D. “Elementary engineering fracture mechanics”, 3. ed., Martinus Nijhoff Publishers, Boston, 1986.

- [31] LOPES, H. P., ELIAS, C. N., SIQUEIRA Jr, J. F. “Mecanismo de fratura dos instrumentos endodônticos”, *Revista Paulista de Odontologia*, v. 22, n. 4, pp. 4-9, 2000.
- [32] HAÏKEL, Y., SERFATY, R., BATERMAN, G. et al., “Dynamic and cyclic fatigue of engine-driven rotary nickel-titanium endodontic instruments”, *Journal Endodontic*, v. 25, n. 6, pp. 434-440, 1999.
- [33] GABEL, W. P., HOEN, M., STEIMAN, R. et al., “Effect of rotational speed on nickel-titanium file distortion”, *Journal Endodontic*, v. 25, n. 11, pp. 752-754, 1999.
- [34] ROANE, J. B., SABALA, C. L., DUNCANSON, M. G. “The “balanced force” concept for instrumentation of curved canals”, *Journal of Endodontics*, v. 11 n. 5, pp. 203-211, 1985.
- [35] LOPES, H. P., ELIAS, C. N. “Fratura dos instrumentos endodônticos de Ni-Ti acionados a motor. Fundamentos teóricos e práticos” *Revista Brasileira de Odontologia*, v. 58, n. 3, pp. 207-209, 2001.
- [36] SOUZA, S. A. “Ensaio mecânicos de materiais metálicos – Fundamentos teóricos e práticos”, 5 ed., Edgard Blücher (ed), São Paulo, 1982.
- [37] LOPES, H. P., ELIAS, C. N., ESTRELA, C. et al., “Emprego de limas acionadas a motor no preparo de canais radiculares”, *Revista Brasileira de Odontologia*, v. 53, n. 5, pp. 20-24, 1996.

- [38] DAUGHERTY, D. W., GOUND, T. G., COMER, T. L. “Comparison of fracture rate, deformation rate, and efficiency between rotary endodontic instruments driven at 150 rpm and 350 rpm”, *Journal of Endodontics*, v. 27, n. 2, pp. 93-95, 2001.
- [39] LEONARDO, M. R., LEONARDO, R. T. “Sistemas rotatórios em Endodontia: instrumentos de níquel-titânio”, Artes Médicas (ed), 2002.
- [40] SUNDGREN, J. E., HENTZELL, H. T. G. “A review of the present state of art in hard coatings grown from the vapor phase”, *Journal of Vacuum Science and Technology*, v. A 4, n. 5, pp. 2259-2279, 1986.
- [41] Centro de Revestimentos Brasimet: www.brasimet.com.br (Adaptado)
- [42] SEIN, H., AHMED, W., REGO, C., “Application of diamond coatings onto small dental tools”, *Diamond and Related Materials*, v. 11, issues 3-6, 2002, 731 – 735.
- [43] RESENDE, W. L., CORAT, E. J., TRAVA-AIROLDI, V. J., et al., “Multi-layer structure for chemical vapor deposition diamond on electroplated diamond tools”, *Diamond and Related Materials*, v. 10, p. 332-336, 2001.
- [44] DESHPANDEY, C. V. “Diamond and diamond-like films – deposition processes and properties”, *The Journal of Vacuum Science and Technology*, A7 n.3, pp. 2294 – 2302, 1989.

- [45] DONNET, C., GRILL, A. “Friction control of diamond-like carbon coatings”, *Surface and Coatings Technology*, v. 94-95, pp. 456-462, 1997
- [46] ROBERTSON, J. “Mechanical properties and structure of diamond-like carbon”, *Diamond and Related Materials*, v. 1, pp. 397-406, 1992.
- [47] DAMASCENO, J. C. *Recobrimentos protetores para policarbonato baseado em carbono amorfo com silício e oxigênio incorporados*, Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.
- [48] AISENBERG, S., CHABOT, R. “Ion-beam deposition of thin films of diamond-like carbon”, *Journal of Applied Physics*, v. 42, pp. 2953, 1971.
- [49] ROBERTSON, J. “Diamond-like amorphous carbon”, *Materials Science Engineering*, v. R 37, pp. 129 – 281, 2002.
- [50] GRILL, A., MEYERSON, B. “Development and status of diamond-like carbon”, *Synthetic diamond: emerging CVD science and technology*, pp. 92 – 141, 1994.
- [51] FONTAINE, J., DONNET, C., GRILL, A. et al., “Tribochemistry between hydrogen and diamond-like carbon films”, *Surface and Coatings Technology* v. 146 – 147, pp. 286-291, 2001.
- [52] ROBERTSON, J. “Improving the properties of diamond-like carbon”, *Diamond and Related Materials*, v. 12, pp. 79 – 84, 2003.

- [53] ROBERTSON, J. "Electronic processes in hydrogenated amorphous carbon", *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 198-200, pp. 615-618, 1996.
- [54] ROBERTSON, J. "Structural models of a-C and a-C:H", *Diamond and Related Materials*, v. 4, pp. 297-301, 1995.
- [55] ROBERTSON, J. "Electronic structure of diamond-like carbon", *Diamond and Related Materials*, v. 6, pp. 212-218, 1997.
- [56] CHO, S., CHUNG, J., LEE, K. "Characterization of the mechanical properties of diamond-like carbon films", *Diamond and Related Materials*, 2004.
- [57] LACKNER, J. M., STOTTER, C., WALDHAUSER, W. et al., "Pulsed laser deposition of diamond-like carbon coatings for industrial tribological applications", *Surface and Coatings Technology*, v. 174-175, pp. 402 - 407, 2003.
- [58] BULL, S. J. "Tribology of carbon coatings – DLC, diamond and beyond", *Diamond and Related Materials*, v. 4, pp. 827 – 836, 1995.
- [59] MARQUES, F. C., LACERDA, R. G., ODO, G. Y. et al., "On the hardness of a-C:H films prepared by methane plasma decomposition", *Thin Solid Films*, v. 332, pp. 113 – 117, 1998
- [60] JIANG, X., REICHEL, K., STRITZKER, B. "The hardness and young modulus of amorphous hydrogenated carbon and silicon films measured with an ultralow load indenter", *Journal of Applied Physics*, v. 66, n. 12, pp. 5805-5808, 1989.

- [61] REISEL, G. “DLC for tools protection in warm massive forming”, *Diamond and Related Materials*, v. 12, pp. 1024 – 1029, 2003.
- [62] OKPALUGO, T. I. T., OGWU, A. A., MAGUIRE, P. D. et al., “Platelet adhesion on silicon modified hydrogenated amorphous carbon films”, *Biomaterials* v. 25, pp. 239 – 245, 2004.
- [63] WU, W., HON, M. “The structure and residual stress in Si containing diamond-like carbon coating”, *Thin Solid Films*, v. 307, pp. 1 – 5, 1997.
- [64] HAUERT, R., MULLER, U., FRAN CZ, G. et al., “Surface analysis and bioreactions of F and Si containing a-C:H”, *Thin Solid Films*, v. 308 – 309, pp. 191 – 194, 1997.
- [65] GANGOPADHYAY, A. K., WILLERMET, P. A., VASSELL, W. C. et al., “Amorphous hydrogenated carbon films for tribological applications II. Films deposited on aluminum alloys and steel”, *Tribology International*, v. 30, n. 1, pp. 19 – 31, 1997.
- [66] COSTA, A. M. K., CAMARGO JR., S. S., ACHETE, C. A. et al., “Recobrimentos protetores de carbetto de silício amorfo” In: *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, 14, SP, 2000.
- [67] CHU, P. K., CHEN, J. Y., WANG, L. P. et al., “Plasma-surface modification of biomaterials”, *Materials Science and Engineering*, v. R 36, pp. 143 – 206, 2002.

- [68] ANGUS, J. C. “Empirical categorization and naming of diamond-like carbon films”, *Thin Solid Films*, v. 142, pp. 145 – 151, 1986.
- [69] OHRING, M. *The materials science of thin films*, Academic Press, Inc., 1992.
- [70] JACOB, W. “Surface reactions during growth and erosion of hydrocarbon films”, *Thin Solid Films*, v. 326, pp. 1-42, 1998.
- [71] KOIDL, P., WILD, O., LOCHER, R. et al., “Diamond and Diamond-like Films and Coatings”, *NATO-ASI Series B*: edited by R. E. Clausing, L. L. Horton, J. C Angus, P. Koidl. Plenum, v. 266, pp. 243 New York.
- [72] TAMOR, M. A., VASSELL, W. C., CARDUNER, K. R. “Atomic constraint in hydrogenated diamond-like carbon”, *Applied Physics Letters*, v. 58, n. 6, pp. 592–594, 1991.
- [73] JINDAL, P. C., QUINTO, D. T., WOLFE, G. J. “Adhesion measurements of chemically vapor deposited and physically vapor deposited hard coatings on WC-Co substrates”, *Thin Solid Films*, v. 154, pp. 361-375, 1987.
- [74] VOLINSKY, A. A., MOODY, N. R., GERBERICH, W. W., “Interfacial toughness measurements for thin films on substrates”, *Acta Materialia*, v. 50, p. 441-466, 2002.
- [75] LAIDANI, N., SPERANZA, G., NEFEDOV, A. et al., “Characterization of carbon and zirconia films deposited on polycarbonate for scratch-proof coating applications”, *Diamond and related materials*, v. 7, pp. 1394-1402, 1998.

[76] BULL, S. J. “Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test”, *Tribology International*, v. 30, n. 7, pp. 491-498, 1987.

[77] JACOBS, R., MENEVE, J., DYSON, G. et al., “A certified reference material for the scratch test”, *Surface and Coatings Technology*, v. 174-175, pp. 1008-1013, 2003.