



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS FLORIANÓPOLIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Lucas Gimenis de Moura

**INFLUÊNCIA DAS MODIFICAÇÕES MICROESTRUTURAIS CAUSADAS PELA
COMPRESSÃO EM ESTADO PLANO DE DEFORMAÇÃO NO
COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DO POLIETILENO DE ULTRA-ALTO PESO
MOLECULAR**

Florianópolis
2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Moura, Lucas Gimenis de

INFLUÊNCIA DAS MODIFICAÇÕES MICROESTRUTURAIS CAUSADAS PELA
COMPRESSÃO EM ESTADO PLANO DE DEFORMAÇÃO NO COMPORTAMENTO
TRIBOLÓGICO DO POLIETILENO DE ULTRA-ALTO PESO MOLECULAR / Lucas
Gimenis de Moura ; orientador, Carlos Rodrigo de Mello Roesler,
coorientador, Eduardo Alberto Fancello, coorientadora, Marcia
Marie Maru de Moraes, 2023.

129 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina,
Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Mecânica, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Engenharia Mecânica. 2. UHMWPE. 3. Resistência
tribológica. 4. Compressão em deformação plana. 5.
Microestrutura semicristalina. I. Roesler, Carlos Rodrigo de
Mello. II. Fancello, Eduardo Alberto. III. Moraes, Marcia Marie
Maru de IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. V. Título.

Lucas Gimenis de Moura

**INFLUÊNCIA DAS MODIFICAÇÕES MICROESTRUTURAIS CAUSADAS PELA
COMPRESSÃO EM ESTADO PLANO DE DEFORMAÇÃO NO
COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DO POLIETILENO DE ULTRA-ALTO PESO
MOLECULAR**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Carlos Rodrigo de Mello Roesler, Dr.

Coorientadores: Prof. Eduardo Alberto Fancello, Dr.

Marcia Marie Maru de Moraes, Dra.

Florianópolis

2023

Lucas Gimenis de Moura

Influência das modificações microestruturais causadas pela compressão em estado plano de deformação no comportamento tribológico do polietileno de ultra-alto peso molecular

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Carlos Henrique da Silva, Dr. Eng.
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

Rafael Mello Trommer, Dr. Eng.
INMETRO

Prof. Gean Vitor Salmoria, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em Engenharia Mecânica.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Carlos Rodrigo de Mello Roesler, Dr. Eng.
Orientador(a)

Florianópolis, 2023.

Este trabalho é dedicado aos meus pais Milton Severino de Moura e Lourdes
Gimenis de Moura.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus orientadores, Carlos Rodrigo Roesler, Eduardo Alberto Fancello e Márcia Marie Maru de Moraes por confiarem na minha capacidade e sempre me estenderem à mão em todos os momentos em que precisei de ajuda. Agradeço aos professores vinculados ao laboratório de engenharia biomecânica (LEBm) que me aconselharam e participaram de reuniões para alinhar o direcionamento do trabalho, especialmente aos professores Edison da Rosa, Gean Vítor Salmoria e Patrícia Ortega Cubillos por todo o apoio prestado no desenvolvimento da metodologia experimental da tese.

Agradeço aos meus colegas de LEBm pelo companheirismo e pelas conversas que muito me ajudaram no desenvolvimento do trabalho. Especificamente agradeço ao Arthur, Vinicius, Douglas, Lucas e Amaury, por me auxiliarem nos experimentos iniciais realizados no LEBm.

Agradeço aos meus colegas do Laboratório de Biomateriais e Tribologia (Labit), Vanessa, Igor, Rafael e Ricardo, que se tornaram verdadeiros amigos, por toda a ajuda oferecida durante as atividades desenvolvidas no INMETRO. Agradeço à Clara por ter me treinado para operar o Raman e o AFM, me escutado e aconselhado em vários momentos de dúvidas e dificuldades, sempre se mostrando extremamente paciente e interessada no desenvolvimento do trabalho. Sou grato também aos pesquisadores do INMETRO, Erlon e Jailton, por me ajudarem na parte de programação e análise estatística, e à Raquel por me ajudar a fazer o ataque químico dos corpos de prova analisados por meio do AFM.

Sou grato à Universidade Federal de Santa Catarina e o Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica pela oportunidade de realizar o doutorado. Também agradeço à divisão de metrologia de materiais do INMETRO pelo apoio e estrutura oferecidos para o desenvolvimento do projeto e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos. Também agradeço ao prof. Carlos Henrique e à Universidade Tecnológica Federal do Paraná por me auxiliar na obtenção das imagens de MEV.

Sou grato à minha família por sempre acreditar em mim e me apoiar nos meus objetivos.

RESUMO

O polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE) é utilizado em componentes de implantes ortopédicos devido às suas excelentes propriedades físicas e mecânicas. Pesquisas indicam que modificações microestruturais no UHMWPE têm efeito direto no comportamento em desgaste deste polímero. O objetivo deste presente trabalho foi determinar a correlação da resistência tribológica com a modificação microestrutural do UHMWPE resultante da aplicação de deformação por compressão mecânica. Para isso, amostras de UHMWPE GUR 1050 foram submetidas a compressão mecânica, com razão de compressão de 2,5. Uma malha quadrada com 81 quadrados desenhada sobre a superfície de uma das amostras revelou um campo de deformação heterogêneo gerado pela compressão. Dessa forma, foram identificadas 3 regiões de análise com diferentes níveis de deformação. O desempenho tribológico foi avaliado por meio de ensaios de deslizamento cíclico e de riscamento sobre a superfície perpendicular à direção de compressão mecânica, auxiliado pelas técnicas de indentação e de medição da pressão e da área de contato. A compressão em deformação plana foi capaz de modificar a microestrutura do polímero, impactando na resistência ao desgaste do material. O desgaste dos corpos de prova em escala macroscópica foi avaliado em ensaios de deslizamento cíclico realizados em um simulador de desgaste de próteses de quadril, utilizando perfilometria tridimensional para medir o volume de material perdido após 1 milhão de ciclos. O desgaste dos corpos de prova submetidos à deformação plástica no ensaio de deslizamento cíclico foi em torno de 2 vezes maior do que o dos corpos de prova no estado original. Além disso, o desgaste dos corpos de prova deformados apresentou uma presença maior do mecanismo de abrasão, que foi associado ao maior desgaste observado. Os resultados de riscamento revelaram uma anisotropia do comportamento tribológico, em que a força de resistência ao risco reduziu significativamente na direção do fluxo plástico, visto tanto pela força de resistência quanto pela profundidade permanente do risco, enquanto na direção da compressão a força aumentou, mas a profundidade residual permaneceu inalterada em comparação com o material original. As diferenças observadas na resposta tribológica dos corpos de prova foram associadas às modificações nas características microestruturais do UHMWPE. Utilizando espectroscopia Raman, foi observado uma anisotropia no material relacionada à orientação das cadeias poliméricas do UHMWPE na direção de fluxo plástico do material, seguindo um campo de deformação não homogêneo gerado pela compressão mecânica. Marcas de *Chevron* geradas pela deformação do material, relacionadas a níveis de deformação elevados, foram observadas por microscopia de força atômica. Também foi observada uma diminuição na espessura das lamelas no material deformado, calculada a partir de difratogramas obtidos por difração de raios X.

Palavras-chave: UHMWPE. Resistência tribológica. Recuperação da deformação. Compressão em deformação plana. Microestrutura semicristalina.

ABSTRACT

Ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) is used in orthopedic implant components due to its excellent physical and mechanical properties. Despite the recognized resistance to wear presented by this biomaterial, researches to improve this characteristic without negatively affecting other properties of its mechanical behavior are still necessary. Modifications in the polymer structure have a direct effect on the wear behavior of this polymer. In the present work, samples of UHMWPE GUR 1050 were subjected to compression in plane strain, with a compression ratio of 2.5. A square mesh with 81 squares drawn on the surface of one of the samples revealed that the deformation field created by the compression was inhomogeneous. Thus, 3 regions of analysis with different levels of deformation were identified. Tribological performance was evaluated by means of linear scratching and wear tests on the surface perpendicular to the surface subjected to compression, aided by indentation techniques and measurement of pressure and contact area. In the scratching technique, the scratch resistance strength was evaluated, which decreased along the plastic flow direction of the material (DF) and increased along the compressive load application direction (DC) in the deformed polymer in comparison with the scratches performed on the undeformed polymer. Additionally, the residual deformations of the scratches along DC were greater than along DF in the deformed polymer, reaching 80% of difference in the most deformed region of the sample, revealing an anisotropy created by compression. The wear of the specimens was evaluated considering the volume of material lost after 1 million cycles in a test carried out in a hip prosthesis wear simulator, and was measured using three-dimensional profilometry. Compression in plane strain was able to modify the polymer microstructure, impacting the wear resistance of the material. The results obtained in the wear test showed that the wear of the samples subjected to plastic deformation was around 2 times greater than that of the samples that were not deformed. In addition, the wear of the deformed samples showed a greater presence of the abrasion mechanism, which was associated with the greater wear observed. The differences observed in the tribological response of the specimens were associated with changes in the microstructural characteristics of the UHMWPE. Using Raman spectroscopy, an anisotropy was observed in the material related to the orientation of the UHMWPE polymeric chains in the plastic flow direction of the material, following an inhomogeneous strain field generated by mechanical compression. Atomic force microscopy was also used, through which Chevron marks generated by the deformation of the material, originating from high levels of deformation, were observed. Fragmentation of the lamellae in the deformed material was also observed, calculated from diffractograms obtained by X-ray diffraction.

Keywords: UHMWPE. Tribological resistance. Strain recovery. Plane-strain compression. Semicrystalline microstructure.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fases encontradas em um polímero semicristalino.	1
Figura 2 – a) Curvas de tensão-deformação verdadeiras para diferentes tipos de polietileno deformados em temperatura ambiente. b) Ilustração da determinação da razão de compressão.	5
Figura 3 - Dispositivo de compressão em canaleta.	6
Figura 4 - Curvas de recuperação da deformação em UHMWPE deformado. Os valores apresentados nos eixos dos gráficos são adimensionais e representam a deformação verdadeira do material.	8
Figura 5 – Esquema mostrando a camada de dano induzida por atrito na superfície do polímero.	9
Figura 6 - Imagem esquemática do padrão de orientação molecular de componentes fabricados em UHMWPE durante compressão.	10
Figura 7 - Imagem esquemática do desenvolvimento do mecanismo de microflambagem. Os dois tons de cinza nas camadas observadas nas figuras b-d representam as regiões cristalinas e amorfas.	11
Figura 8 - Micrografia em MEV de um polietileno de alta densidade (HDPE) quimicamente atacado. a) amostra não deformada, b) amostra deformada. A direção da compressão está indicada pelas setas.	13
Figura 9 – Modos de análise de amostras de material utilizando a técnica de difração de raios X. a) modos de transmissão. b) modo de reflexão.	14
Figura 10 – Difratogramas de DRX do UHMWPE para dois estados de deformação ($\epsilon = 0$ e $\epsilon = 1,13$) em dois ângulos azimutais: a) $\phi = 90^\circ$ e b) $\phi = 0^\circ$ (paralelo ao eixo de tração).	14
Figura 11 - Figuras de polo representando a orientação de planos normais selecionados (polos). a) Figura polar de uma amostra de HDPE. b) Figura polar de uma amostra de UHMWPE. ..	15
Figura 12 - Imagem de um polietileno de alta densidade deformado por compressão com deformação verdadeira de 0,80 obtida usando um microscópio eletrônico de transmissão. A seta branca indica a direção de compressão e o círculo em amarelo indica a região onde as lamelas estão dobradas.	16
Figura 13 - Zona de contato entre duas esferas ou dois cilindros: (a) sem carregamento. (b) com carregamento.	18
Figura 14 - Esquema da estrutura do filme Fuji. A área de contato de cor vermelha resultante tem um tamanho, forma e densidade que depende da força aplicada, taxa de carregamento, duração do carregamento e da geometria interfacial.	20
Figura 15 – Resultados da área de contato. a) Marca sobre o filme após aplicação de pressão. b) Deformação permanente na superfície do polímero.	20
Figura 16 - a) Curva de carga-descarga em função da profundidade de penetração. b) deformação do material durante a indentação.	22
Figura 17 – Topologia ondulada produzida em um sistema tribológico.	24
Figura 18 - Direção de compressão e esquema com posicionamento das amostras durante ensaio tribológico.	26
Figura 19 – a) movimento unidirecional do ensaio de pino em placa. b) movimento multidirecional do ensaio de pino em placa.	27
Figura 20 – a) Posicionamento da amostra no dispositivo. b) Anel externo alinhado com o rasgo da canaleta.	31
Figura 21 – a) Punção posicionado no dispositivo. b) Prato da célula de carga na posição inicial do ensaio de compressão.	31

Figura 22 – Configuração do ensaio de compressão com a direção de compressão (DC) e direção de fluxo (DF) indicadas. A) vista em perspectiva. B) vista em corte.	32
Figura 23 – Esquema do formato final do corpo de prova polimérico após o experimento de compressão mecânica. A recuperação da deformação foi mensurada por meio de medições periódicas da altura h.	33
Figura 24 – Região de corte dos filmes extraídos dos corpos de prova ND (a) e D (b).	34
Figura 25 – Exemplo de curva de aquecimento de uma amostra de UHMWPE obtida por DSC. O pico de integração está localizado entre 50 e 160°C. A temperatura de fusão está indicada pela seta.	35
Figura 26 – Esquema com o posicionamento do corpo de prova D no porta-amostras nos ângulos: a) $\Phi = 0^\circ$. b) $\Phi = 90^\circ$. O feixe de raios X incidente e refletido é indicado pelas cores vermelha e rosa, respectivamente.	36
Figura 27 - Difratograma de DRX indicando a componente amorfa. Essa parcela é o complemento dos picos cristalinos para totalizar o espectro completo.	37
Figura 28 – a) Análise por Raman em função da profundidade usando uma configuração confocal. b) Desenho esquemático do dispositivo projetado para rotacionar o corpo de prova em ângulos azimutais.	39
Figura 29 – Deconvolução de um espectro Raman típico de UHMWPE mostrando os principais modos vibracionais: estiramento (ν), torção (τ) e flexão (σ).	40
Figura 30 - Esquema do ensaio de compressão para determinação da área e pressão de contato. Na figura estão indicadas uma amostra em UHMWPE, a calota que pressiona o filme e a marca deixada sobre o filme após a compressão.	43
Figura 31 – Porta-esferas projetado para realizar movimentos lineares a partir de um simulador de quadril com 6 estações de trabalho.	46
Figura 32 -Corpos de prova com a malha quadrada desenhada. (A) ND; (B) D.	46
Figura 33 – Esquema do ensaio de desgaste exemplificando uma trilha formada em DF de um corpo de prova deformado.	47
Figura 34 – Exemplo de medição tridimensional da superfície do UHMWPE após ensaio de desgaste, visualizada utilizando o <i>software</i> TalyMap. a) Perfil tridimensional de uma trilha de desgaste. b) Trilha planificada.	48
Figura 35 - a) Corpo de prova não deformado; os riscos foram realizados na região ND. b) Corpo de prova após compressão; os riscos foram realizados nas regiões D1, D2, D3. c) Ensaio de riscamento mostrando a carga crescente aplicada linearmente e as profundidades residual final (P_r) e máxima (P_d) atingida no final do risco.	49
Figura 36 – Força de compressão de um corpo de prova de UHMWPE submetido ao ensaio de compressão em função do deslocamento (a) e da deformação verdadeira (b). Retas em laranja indicam pontos de inflexão da curva.	50
Figura 37 – Comportamento da recuperação da deformação de um corpo de prova de UHMWPE após a remoção da carga de compressão em escala logarítmica.	51
Figura 38 - Visão macroscópica dos corpos de prova de UHMWPE com identificação das regiões analisadas, em torno do quadrado central no corpo de prova não deformado (a) e em três regiões distintas no corpo de prova deformado (b).	53
Figura 39 - Padrão da difração de raios X dos corpos de prova de UHMWPE nas condições original (ND) e deformada por compressão (D), nas posições Φ de: a) 90° e b) 0° . Os subíndices “o” e “m” indicam que as posições dos picos representam planos nas estruturas ortorrômbica e monoclinica, respectivamente.	55
Figura 40 - Padrão da difração de raios X dos corpos de prova de UHMWPE nas condições ND e D para 2θ entre 16° e 28° nas posições Φ de: a) 90° e b) 0°	55
Figura 41 - Padrão da difração de raios X dos corpos de prova de UHMWPE nas condições ND e D para 2θ entre 35° e 45° nas posições Φ de: a) 90° e b) 0°	56

Figura 42 – Percentual de cristalinidade e espessura lamelar dos corpos de prova de UHMWPE nas condições ND e D.....	57
Figura 43 – Fração volumétrica das fases cristalina, amorfa e intermediária calculadas a partir dos espectros Raman ao longo da profundidade a partir da superfície dos corpos de prova, nas regiões (A) ND da condição original e (B, C, D) D1, D2 e D3 da condição após a compressão. As barras de dispersão são os desvios-padrão de cinco medições em cada profundidade.	58
Figura 44 – Integral da intensidade de espalhamento Raman na banda em 1130 cm ⁻¹ normalizadas por seus respectivos valores máximos, registradas durante a rotação azimutal dos corpos de prova nas condições não deformada (ND) e deformada (D1, D2 e D3). Barras de dispersão são desvios-padrão de mapas com 36 espectros em cada posição angular dos corpos de provas ND e D.....	60
Figura 45 – Percentuais das fases cristalina, amorfa e intermediária obtidos a partir dos espectros Raman coletados a 25 µm de profundidade do UHMWPE em função do ângulo de rotação do corpo de prova em relação à direção de polarização do laser. (a) Região D2 e (b) Região ND. Barras de dispersão são desvios-padrão de mapas com 36 espectros em cada posição angular dos corpos de provas ND e D.	61
Figura 46 – Valor médio dos percentuais das fases microestruturais obtidos a partir dos espectros Raman coletados do UHMWPE a 25 µm de profundidade nas regiões ND e D2. Barras de dispersão: desvio-padrão da média dos valores nos 19 ângulos de rotação.	62
Figura 47 - Imagens de topografia do UHMWPE obtidas por AFM. (a) Região ND. (b) Região D1. (c) Região D2. (d) Região D3. DF: direção de fluxo. Círculos: áreas com dobramento de lamelas.	63
Figura 48 - Análises de autocorrelação de imagens de AFM do UHMWPE. (a) Razão de aspecto da orientação lamelar das áreas brilhantes das imagens de autocorrelação (indicadas em ND e D2); e (b) ângulo de direção da orientação lamelar. As barras de dispersão nas figuras são desvios-padrão dos valores de STR e STD obtidos a partir de 5 imagens.....	64
Figura 49 – curvas de força P em função da profundidade atingida pelo indentador o UHMWPE nas condições: a) ND; b) D.	65
Figura 50 - Curva de força tangencial em função do deslocamento para um ciclo completo, após 200 mil ciclos.	69
Figura 51 - Energia dissipada em função do número de ciclos até 1 milhão de ciclos.....	70
Figura 52 – Médias dos resultados dos ensaios de desgaste mensurados usando o software Talymap. a) Profundidade média; b) Volume de material perdido nas trilhas de desgaste; c) Área das trilhas de desgaste; d) Volume dos picos. As barras de dispersão são os desvios-padrão dos valores medidos para as 3 amostras de cada grupo avaliado.....	72
Figura 53 - Trilhas de desgaste visualizadas em dois momentos: 200 mil ciclos (A, C, E). 1 milhão de ciclos (B, D, F).	74
Figura 54 – Imagem de uma calota esférica. É possível observar partículas de desgaste com morfologia laminar.....	75
Figura 55 – Imagens de MEV das trilhas de desgaste. Amostra ND: a) ampliação de 200x; b) ampliação de 500x; Amostra DC: c) ampliação de 200x; d) ampliação de 500x; Amostra DF: e) ampliação de 200x; f) ampliação de 500x.	76
Figura 56 - Imagens de MEV das trilhas de desgaste com ampliação de 1000x. a) ND; b) DC; c) DF.	77
Figura 57 - Fator de anisotropia das trilhas e do volume do material nas regiões ND e D2. ..	79
Figura 58 - Imagens dos riscos realizados nas seguintes direções da região D2: a) DC; b) DF. As setas em laranja indicam o sentido dos riscos.	80
Figura 59 – Força tangencial Fx em função da distância de riscamento para as seguintes regiões: a) ND; b) D1; c) D2 e d) D3.	81

Figura 60 – Valores médios da força tangencial F_x em função da distância de riscamento para as condições ND, DC e DF.....	82
Figura 61 - Resistência ao riscamento F_x para as regiões riscadas em ambas as direções, DF e DC. a) F_x max em DC. b) F_x max em DF. c) Média F_x max.	83
Figura 62 - Esquema da força de resistência ao risco e arranjo molecular na amostra deformada. Direção de F_x : azul = DF; vermelho = DC. O tamanho do vetor F_x exibe a diferença nos valores de F_x nas direções DC e DF.....	83
Figura 63 - Resultados de profundidade máxima dos ensaios de riscamento nas regiões das amostras de UHMWPE. (a-c) Profundidade dinâmica (P_d); (d-f) Profundidade residual (P_r). 84	
Figura 64 - Imagens do final dos riscos obtidas por MO com uma lente objetiva de 50x. É possível observar os riscos nas seguintes regiões e direções: a) ND vertical; b) ND horizontal; c) D2 DC e d) D2 DF.	86
Figura 65 – Mapas tridimensionais das trilhas de desgaste.....	106
Figura 66 - Perfis brutos das trilhas de desgaste.	107
Figura 67 - Perfis planificados das trilhas de desgaste.....	108
Figura 68 - Plain view das trilhas de desgaste.....	109
Figura 69 - Perfis longitudinal e transversal no centro das trilhas ND. a) Trilha A; b) Trilha D; c) Trilha G.	110
Figura 70 - Perfis longitudinal e transversal no centro das trilhas DC. a) Trilha B; b) Trilha H; c) Trilha I.	110
Figura 71 - Perfis longitudinal e transversal no centro das trilhas DF. a) Trilha C; b) Trilha E; c) Trilha F.	111

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

UHMWPE	Polietileno de ultra-alto peso molecular (<i>Ultra-High Molecular Weight Polyethylene</i>)
AFM	Microscopia de força atômica (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
CR	Razão de compressão (<i>Compression Ratio</i>)
DRX	Difração de raios X
HDPE	Polietileno de alto peso molecular (<i>High Molecular Weight Polyethylene</i>)
DSC	Calorimetria exploratória diferencial (<i>Differential Scanning Calorimeter</i>)
DC	Direção de compressão
DF	Direção de fluxo plástico
IOX	Índice de oxidação
TVI	Índice de transvinileno
T	Temperatura
FA	Fator de anisotropia
CV	Coefficiente de variação
LLW	Filme com faixa de medição de 0,5 a 2,5 MPa
LW	Filme com faixa de medição de 2,5 a 10 MPa
MS	Filme com faixa de medição de 10 a 50 MPa

LISTA DE SÍMBOLOS

ε	Deformação verdadeira
h_0	Altura da amostra antes da deformação
Δh	Deslocamento do punção ao longo de DC
h	Altura final de uma amostra deformada
Φ	Ângulo azimutal
X_c	Grau de cristalinidade
θ	Ângulo de espalhamento dos raios X
C	Área dos picos referentes aos planos cristalinos dos difratogramas
A	Área da banda referente à fase amorfa dos difratogramas
D	Tamanho de cristalito
λ	Comprimento de onda da radiação utilizada no DRX
k	Constante para cálculo de tamanho de cristalito
β_D	Largura a meia altura das bandas dos difratogramas de DRX
z	Profundidade medida a partir da superfície de amostras
α_c	Fração volumétrica da fase cristalina
α_a	Fração volumétrica da fase amorfa
α_t	Fração volumétrica da fase intermediária
I_{1296}	Intensidade integral da banda de deslocamento Raman em 1296 cm^{-1}
I_{1418}	Intensidade integral da banda de deslocamento Raman em 1418 cm^{-1}
I_{1080}	Intensidade integral da banda de deslocamento Raman em 1080 cm^{-1}
I_{1310}	Intensidade integral da banda de deslocamento Raman em 1310 cm^{-1}
χ	Ângulo azimutal de posicionamento da amostra para o RAMAN
P_d	Profundidade máxima na amostra do ensaio de riscamento
P_r	Profundidade residual na amostra do ensaio de riscamento
H	Dureza do material
S	Módulo de rigidez do material
E_r	Módulo de elasticidade reduzido
h_s	Profundidade de deslocamento da superfície
h_c	Profundidade de contato
h_{\max}	Profundidade máxima
E	Módulo de Young

ν	Coefficiente de Poisson
p_{\max}	Pressão de contato máxima
$p_{\text{méd}}$	Pressão de contato média
r_{esf}	Raio da esfera
F_x	Resistência ao riscamento

SUMÁRIO

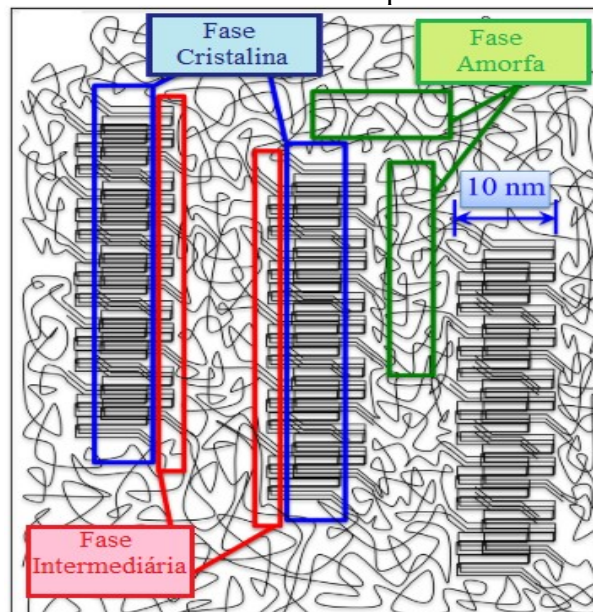
1	INTRODUÇÃO	1
1.1	OBJETIVOS	3
1.1.1	Objetivo Geral	3
1.1.2	Objetivos Específicos	3
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
2.1	DEFORMAÇÃO E RECUPERAÇÃO DO UHMWPE	5
2.2	MUDANÇAS NAS CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS DO UHMWPE ASSOCIADAS À DEFORMAÇÃO PLÁSTICA.....	8
2.3	CONTATO MECÂNICO ENTRE SUPERFÍCIES.....	17
2.3.1	Teoria de Hertz	17
2.3.2	Técnica experimental com Filme Fuji	19
2.3.3	Avaliação da dureza e módulo de elasticidade	21
2.4	DESGASTE DO UHMWPE DEFORMADO	23
3	METODOLOGIA	29
3.1	MATERIAL E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	29
3.2	MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	30
3.2.1	Compressão Mecânica para Modificação Microestrutural	30
3.2.2	Caracterização Microestrutural	33
3.2.2.1	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	33
3.2.2.2	<i>Difração de Raios X (DRX)</i>	35
3.2.2.3	<i>Espectroscopia Raman</i>	38
3.2.2.4	<i>Microscopia de Força Atômica (AFM)</i>	41
3.2.3	Ensaio de Indentação	41
3.2.4	Medição da Pressão e Área de contato	42
3.2.5	Ensaio Tribológicos	43
3.2.5.1	<i>Ensaio de deslizamento cíclico</i>	44
3.2.5.2	<i>Ensaio de riscamento</i>	48
4	RESULTADOS	50
4.1	COMPRESSÃO MECÂNICA.....	50
4.2	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	53
4.2.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	53
4.2.2	Difração de Raios X (DRX)	54
4.2.3	Espectroscopia Raman	57
4.2.4	Microscopia de Força Atômica (AFM)	62
4.3	ENSAIOS DE INDENTAÇÃO	65
4.4	MEDIÇÃO DA PRESSÃO E ÁREA DE CONTATO	67
4.5	ENSAIOS TRIBOLÓGICOS	69
4.5.1	Ensaio de deslizamento cíclico	69
4.5.1.1	<i>Energia dissipada devido ao atrito</i>	69
4.5.1.2	<i>Avaliação da severidade do desgaste</i>	71
4.5.1.3	<i>Mecanismos de desgaste nas trilhas</i>	75
4.5.1.4	<i>Anisotropia na trilha de desgaste</i>	78
4.5.2	Ensaio de riscamento	80
5	CONCLUSÃO	86
	REFERÊNCIAS	89
	APÊNDICE A – ANÁLISES ESTATÍSTICAS DO ENSAIO DE DESLIZAMENTO CÍCLICO	100
	APÊNDICE B – ANÁLISES ESTATÍSTICAS DO ENSAIO DE RISCAMENTO	102
	APÊNDICE C – RESULTADOS MORFOLÓGICOS DO ENSAIO DE DESLIZAMENTO CÍCLICO	105

1 INTRODUÇÃO

O polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE) é o material mais utilizado na fabricação de componentes para substituições de articulações ortopédicas, em especial, dos insertos tibiais de joelho e insertos acetabulares de quadril. O uso desse polímero na artroplastia é atribuído às suas propriedades físicas e mecânicas, tais como inércia química, lubricidade, resistência à abrasão, resistência ao impacto, resistência ao desgaste e tenacidade (FUNG; BOWSER; VAN CITTERS, 2018; HUSSAIN *et al.*, 2020; PANIN *et al.*, 2020)

O UHMWPE é um polímero semicristalino, que pode ser descrito como um material trifásico, composto das fases cristalina, amorfa e intermediária. A fase cristalina é constituída de cadeias poliméricas que se dobram e se organizam em lamelas com tamanho em torno de 10 nm e formam células unitárias com estrutura predominantemente ortorrômbica; A segunda fase é amorfa, ou seja, não apresenta característica de estrutura regular e organizada. A terceira fase, denominada de intermediária, está presente entre as regiões amorfa e cristalina e consiste de uma camada com estrutura parcialmente ordenada (BARTCZAK; VOZNIAK, 2019a; BISTOLFI *et al.*, 2021; PANIN *et al.*, 2020). A Figura 1 mostra as fases observadas em polímeros semicristalinos em geral.

Figura 1 - Fases encontradas em um polímero semicristalino.



Fonte: Adaptado de (PEZZOTTI, 2017).

A durabilidade dos componentes fabricados em UHMWPE é um fator importante para a vida útil do produto implantado a longo prazo, e depende dos fenômenos relacionados ao

atrito e ao desgaste que surgem durante o uso, ao se articular contra uma contraface mais dura, que pode ser de material metálico ou cerâmico. Embora a artroplastia total envolvendo o UHMWPE como superfície tribológica tenha sido um dos procedimentos mais bem-sucedidos do século passado, a questão do desgaste causado pelo atrito contínuo durante o uso do implante continua sendo um obstáculo para a longevidade das substituições de articulações. As partículas de desgaste podem desencadear uma série de reações biológicas que levam à osteólise, uma condição fisiológica que resulta na reabsorção a longo prazo do osso ao redor do implante (FUNG; BOWSER; VAN CITTERS, 2018; LIU *et al.*, 2021). Portanto, a melhoria da resistência ao desgaste do polímero é essencial para prolongar a vida útil de implantes ortopédicos.

A microestrutura do UHMWPE possui um papel fundamental nas propriedades de desgaste e fadiga dos componentes articulares, fornecendo a resistência necessária para manter a integridade do material *in vivo*. Isso é especialmente importante em aplicações que envolvem tensões cíclicas elevadas, como as encontradas na articulação do joelho, onde a cinemática envolve movimentos assimétricos e restritos dentro de uma pequena área de superfície de contato, com tensões de compressão e de cisalhamento maiores em comparação com as observadas na articulação do quadril (TAKAHASHI *et al.*, 2014a). As tensões cíclicas elevadas observadas podem contribuir para a propagação de trincas internas próximas à superfície e, eventualmente, levar ao surgimento de delaminação e dano por pites (SIMIS *et al.*, 2006).

Mudanças microestruturais induzidas por deformação plástica afetam significativamente as propriedades mecânicas do UHMWPE devido a mudanças no arranjo espacial das cadeias poliméricas e ao balanço entre as frações das fases cristalina, amorfa e intermediária (BARTCZAK, 2017; TAKAHASHI *et al.*, 2015). Diferentes meios de aplicação de carga ativam diferentes respostas dos materiais, tal como a formação de vazios. Quando submetido a um esforço mecânico, a resposta de deformação do UHMWPE se inicia nas regiões amorfas, devido a sua menor resistência à deformação em relação às regiões cristalinas, e é imediatamente seguida pela ativação da deformação plástica nas lamelas cristalinas (PEZZOTTI, 2017). A ocorrência de uma textura cristalina durante a deformação mecânica é um processo contínuo resultante de sistemas de escorregamento cristalográfico ativos, cisalhamento interlamelar e rotações de lamelas cristalinas (GALESKI *et al.*, 2020). Estudos mostraram que a lamela cristalina dentro do polímero se orienta ao longo da direção da deformação plástica a partir da superfície até uma profundidade em torno de 4 μm a 10 μm (EDIDIN *et al.*, 1999; PLUMLEE; SCHWARTZ, 2019).

A orientação microestrutural induzida por deformação mecânica tem sido amplamente observada na obtenção de fibras ou filmes por meio de processos de fabricação como a trefilação. O processamento mecânico na forma de fibras permite otimizar a estrutura e a morfologia do filamento final para obter melhores propriedades mecânicas (IVAN'KOVA *et al.*, 2022); no entanto, deve-se observar a taxa de deformação para que não ocorram instabilidades microestruturais durante o processo de deformação plástica. Sob deformação compressiva, podem ocorrer instabilidades na microestrutura do polímero, as quais estão associadas principalmente à formação de dobras lamelares e fragmentação das lamelas em blocos menores, resultando em mudanças profundas na morfologia do material, como por exemplo, a transformação da estrutura lamelar inicial em microfibrilar devido à fragmentação das lamelas. (BARTCZAK; VOZNIAK, 2019b).

A aplicação de deformação plástica no UHMWPE gera uma reorientação das cadeias poliméricas, o que afeta a resposta do material à solicitação mecânica em direções específicas. Embora existam vários estudos na literatura sobre modificações induzidas por deformação do UHMWPE, não há um consenso sobre a forma correta de avaliar essas mudanças microestruturais e como elas afetam o desgaste (BARYLSKI *et al.*, 2016; CYBO *et al.*, 2012; EDDOUMY *et al.*, 2013; MARRS *et al.*, 2001). Isso gera uma grande dispersão nos resultados observados entre diferentes grupos de pesquisa.

Na presente pesquisa foram formuladas as seguintes hipóteses:

H1: A aplicação de carga compressiva no UHMWPE pode deformar o material e orientar a microestrutura perpendicularmente à direção da aplicação da carga;

H2: É possível melhorar o comportamento mecânico e tribológico do UHMWPE com a modificação da microestrutura resultante da aplicação de deformação plásticas compressiva.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Determinar a correlação da resistência tribológica com a modificação microestrutural do UHMWPE resultante da aplicação de deformação por compressão mecânica.

1.1.2 Objetivos Específicos

Determinar as seguintes características do UHMWPE comparando o material no estado original com o material submetido à deformação por compressão mecânica:

1. Caracterização do alinhamento das cadeias macromoleculares.
2. Modificação no percentual das fases microestruturais.
3. Modificação da resistência tribológica relacionada à anisotropia microestrutural.
4. Identificação da variação da resistência tribológica em diferentes regiões sujeitas à compressão mecânica.
5. Identificação dos mecanismos de desgaste responsáveis pelo desgaste dos corpos de prova submetidos aos ensaios de deslizamento cíclico.

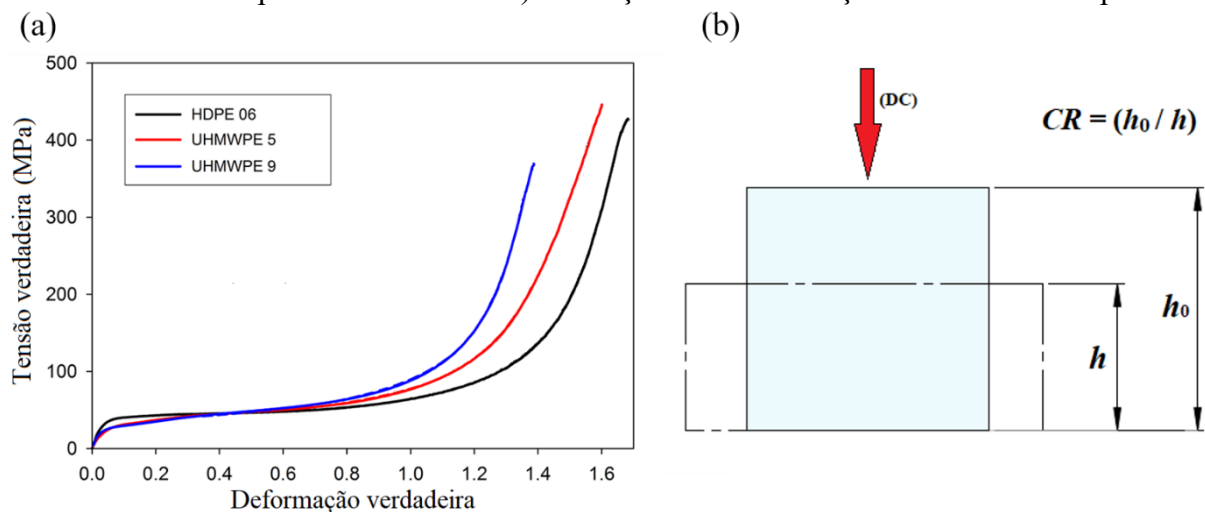
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 DEFORMAÇÃO E RECUPERAÇÃO DO UHMWPE

A Figura 2a mostra curvas típicas para diversos tipos de polietileno deformados em compressão plana, com taxa de deformação de 6 %/min, em experimentos realizados por Galeski e colaboradores (2020). Foram avaliadas amostras cilíndricas de HDPE com 0,6 MDa de massa molecular e de UHMWPE com 5 e 9 MDa de massa molecular (GALESKI *et al.*, 2020). Observa-se na Figura 2a que as amostras com menor peso molecular tiveram maior ductilidade, sendo que a amostra de HDPE fraturou para uma deformação verdadeira ε igual a 1,6 e as amostras de UHMWPE com 5 e 9 MDa fraturaram com valores de ε igual a 1,5 e 1,4, respectivamente.

Uma das principais vantagens em deformar os polímeros por compressão se deve ao fato de as amostras em tração costumarem fraturar em deformações menores do que no modo de compressão. Adicionalmente, a deformação do UHMWPE por compressão evita a formação de vazios e trincas no interior do material, comuns na deformação por tração (BARTCZAK; KOZANECKI, 2005; HISS *et al.*, 1999). O nível de deformação atingido na compressão é determinado pela razão de compressão, ou seja, altura inicial da amostra antes da compressão dividida pela altura final (CR = altura inicial / altura final), Figura 2b.

Figura 2 – a) Curvas de tensão-deformação verdadeiras para diferentes tipos de polietileno deformados em temperatura ambiente. b) Ilustração da determinação da razão de compressão.



Fonte: Adaptado de (GALESKI *et al.*, 2020).

A deformação verdadeira ε (deformação de Hencky) é calculada a partir dos dados de deslocamento do punção conforme a Eq. 1 (GALESKI *et al.*, 2020):

$$\varepsilon = \ln\left(\frac{h_0}{h}\right) = \ln(CR) \quad (1)$$

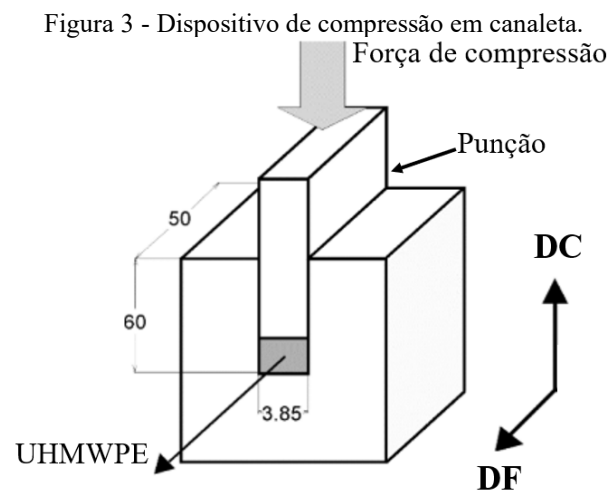
Na qual:

h_0 : Altura da amostra antes da deformação;

Δh : deslocamento medido do punção ao longo da direção de carregamento.

Os valores calculados para ε e CR são valores médios, pois localmente pode haver variação no campo de deformação das amostras. O escoamento homogêneo é geralmente preferencial para iniciar o fluxo plástico, especialmente em baixas taxas de deformação ou alta temperatura e para cristais com menor espessura. No entanto, à medida que a deformação aumenta, seu alto endurecimento por deformação torna o escoamento homogêneo menos favorável do que o escoamento heterogêneo de menor encruamento, que se torna gradualmente ativo no lugar do deslizamento homogêneo (BARTCZAK, 2005).

Dispositivos de compressão em forma de matriz com canaleta são usualmente utilizados para obter um estado de compressão em deformação plana (BARTCZAK; VOZNIAK, 2019a, 2020; GALESKI *et al.*, 2020). A deformação nesse tipo de dispositivo pode ser realizada em temperatura ambiente ou em altas temperaturas, abaixo da temperatura de fusão, para diminuir a resistência à deformação plástica e atingir maiores razões de compressão (BARTCZAK; LEZAK, 2005; BARTCZAK; VOZNIAK, 2019b). A Figura 2b apresenta um exemplo desse tipo de dispositivo indicando as direções de compressão (DC) e de fluxo plástico (DF).



Fonte: Adaptado de (GALESKI *et al.*, 2020).

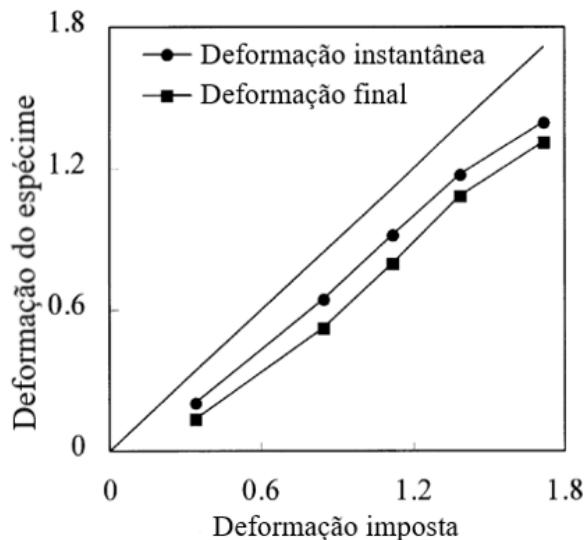
A recuperação da deformação do material ocorre por meio de duas componentes da deformação que são restituídas após a liberação do carregamento:

- i) Deformação elástica, restituída imediatamente após a liberação da carga;
- ii) Deformação viscoelástica, dependente do tempo (TAKAHASHI *et al.*, 2016).

Em um estudo com polietileno de alto peso molecular (HDPE), Bartczak e colaboradores (1992) avaliaram a recuperação de amostras deformadas por compressão uniaxial. Os autores observaram que após a liberação da carga, as amostras recuperaram a maior parte da deformação até quase o tamanho inicial, para taxas de compressão de até 1,80. Para maiores taxas de compressão, a recuperação foi progressivamente menor. A recuperação elástica instantânea foi seguida por outro processo de recuperação mais longo e dependente do tempo, que foi bastante intenso nos primeiros minutos após a descarga, depois desacelerou no período de 2 horas. A recuperação cessou completamente nas horas seguintes e não foram observadas variações dimensionais após 24 horas (BARTCZAK; COHEN; ARGON, 1992). Em outro estudo, Bartczak e colaboradores (2005) realizaram experimentos com vários tipos de polímero, incluindo o UHMWPE. Segundo os autores, a deformação da fase cristalina é uma deformação plástica irreversível, com apenas uma pequena parcela elástica, enquanto a deformação da fase amorfa é parcialmente reversível. Observou-se que a recuperação pós-deformação dependente do tempo está relacionada com a quantidade de componente amorfo e das propriedades da rede de cadeias emaranhadas: o nível de recuperação é diretamente proporcional à fração da fase amorfa (BARTCZAK, 2005).

Boontongkong e colaboradores (1998) avaliaram a recuperação após deformação por compressão de amostras em UHMWPE GUR4150 HP (BOONTONGKONG *et al.*, 1998). A recuperação instantânea da deformação desse material foi medida imediatamente após a liberação da carga e cada amostra deformada também foi monitorada para verificar a recuperação da deformação ao longo do tempo. A Figura 4 mostra as deformações verdadeiras instantâneas, após recuperação elástica, e finais, após recuperação viscoelástica do UHMWPE deformado por compressão em diferentes níveis de deformação verdadeira. Após a liberação da carga, o UHMWPE exibiu uma redução instantânea da deformação em relação à deformação imposta devido à componente elástica da deformação. Cada amostra de UHMWPE comprimida também exibiu recuperação de deformação durante longos períodos de tempo; a taxa de recuperação tornou-se insignificante após aproximadamente 2 meses. Dessa forma, a linha com inclinação unitária representa a deformação verdadeira imposta pela compressão. A linha central representa a deformação verdadeira após recuperação linear e a linha inferior do gráfico representa a deformação verdadeira após 2 meses.

Figura 4 - Curvas de recuperação da deformação em UHMWPE deformado. Os valores apresentados nos eixos dos gráficos são adimensionais e representam a deformação verdadeira do material.



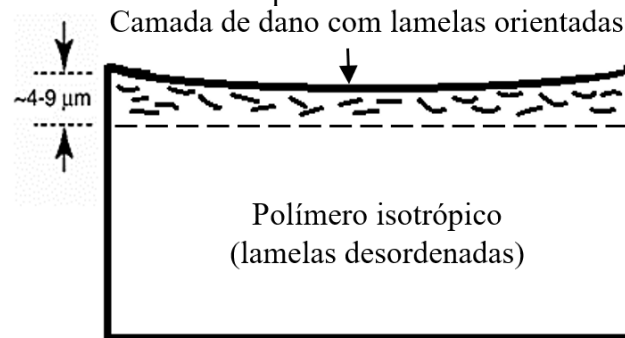
Fonte: Adaptado de (BOONTONGKONG *et al.*, 1998).

De acordo com os autores, a recuperação de deformação no UHMWPE pode ser acompanhada de uma perda na textura cristalográfica (BOONTONGKONG *et al.*, 1998).

2.2 MUDANÇAS NAS CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS DO UHMWPE ASSOCIADAS À DEFORMAÇÃO PLÁSTICA

A deformação plástica é inevitável em componentes poliméricos articulares de implantes biomédicos durante a vida útil *in vivo*. Ela envolve processos de transferência de massa, movimentação de cadeias poliméricas e reorganização molecular (TAKAHASHI *et al.*, 2015). A fase cristalina presente no UHMWPE pode ser orientada aleatoriamente dentro da matriz amorfa ou orientada em direções específicas como consequência do processo de fabricação. Além disso, a orientação das lamelas cristalinas é sensível às cargas mecânicas e ao atrito. O alinhamento lamelar foi observado tanto em ensaios de tração como de compressão (BOONTONGKONG *et al.*, 1998; GALESKI *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2001). A ocorrência de alinhamento lamelar próximo à superfície de articulação de componentes em UHMWPE não irradiado (sem reticulação presente entre as cadeias poliméricas) explantados também foi documentado (KURTZ *et al.*, 2000). A Figura 5 mostra um esquema desse tipo de camada com lamelas orientadas devido ao atrito em uma superfície de polímero, atingindo uma profundidade em torno de 9 μm , abaixo da qual o material permanece inalterado (EDIDIN *et al.*, 1999).

Figura 5 – Esquema mostrando a camada de dano induzida por atrito na superfície do polímero.

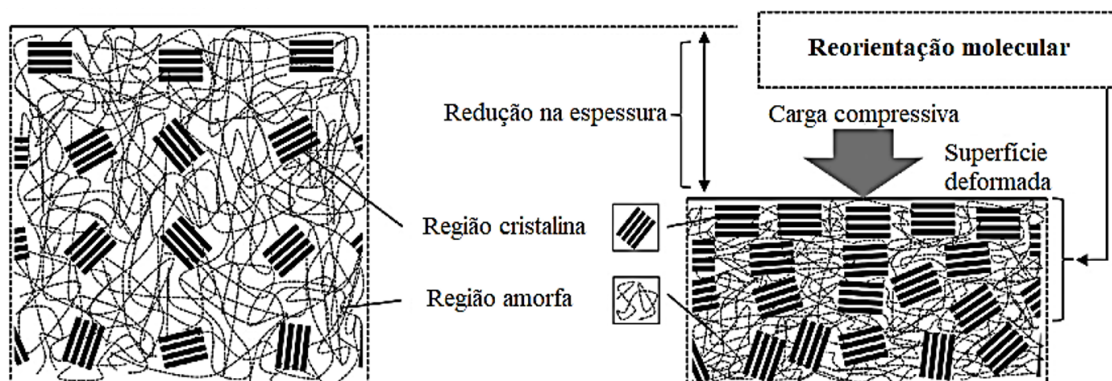


Fonte: Figura elaborada pelo autor.

No caso da deformação mecânica por compressão, a resposta do UHMWPE semicristalino à deformação mecânica se inicia nas regiões amorfas, seguido imediatamente pela ativação de deslizamento plástico das lamelas cristalinas. No estágio inicial de deformação, nenhuma rotação significativa das lamelas cristalinas deve ser encontrada, com todas as deformações absorvidas por deslocamentos microscópicos dentro das regiões amorfas. Após a saturação de tais deslocamentos, as lamelas cristalinas iniciam rotações em direção a uma configuração perpendicular à carga compressiva aplicada (LIN; ARGON, 1994).

Takahashi e colaboradores (2015) realizaram experimentos de compressão na superfície articular de insertos acetabulares de próteses de quadril fabricados em resina de UHMWPE GUR 1050, e observaram efeitos da deformação compressiva permanente no rearranjo espacial de características morfológicas das macromoléculas do polímero, utilizando espectroscopia Raman (TAKAHASHI *et al.*, 2015). Os resultados confirmaram um aumento pronunciado da reorientação molecular na superfície e/ou na subsuperfície imediata dos insertos estudados, levando a uma anisotropia notavelmente crescente nos primeiros 20 μm abaixo da superfície. Conforme mostrado no modelo esquemático da Figura 6, as macromoléculas próximas à superfície tendem a rotacionar e se alinhar para longe do eixo de carga compressiva uniaxial aplicada, isto é, em uma direção paralela à superfície articulada. No caso da compressão uniaxial, é reconhecido que a rotação dos cristais de cadeias poliméricas dobradas é sempre direcionada para longe do eixo de compressão (GALESKI *et al.*, 2010). Tal mecanismo torna-se aprimorado com o aumento das magnitudes da deformação residual (TAKAHASHI *et al.*, 2015).

Figura 6 - Imagem esquemática do padrão de orientação molecular de componentes fabricados em UHMWPE durante compressão.



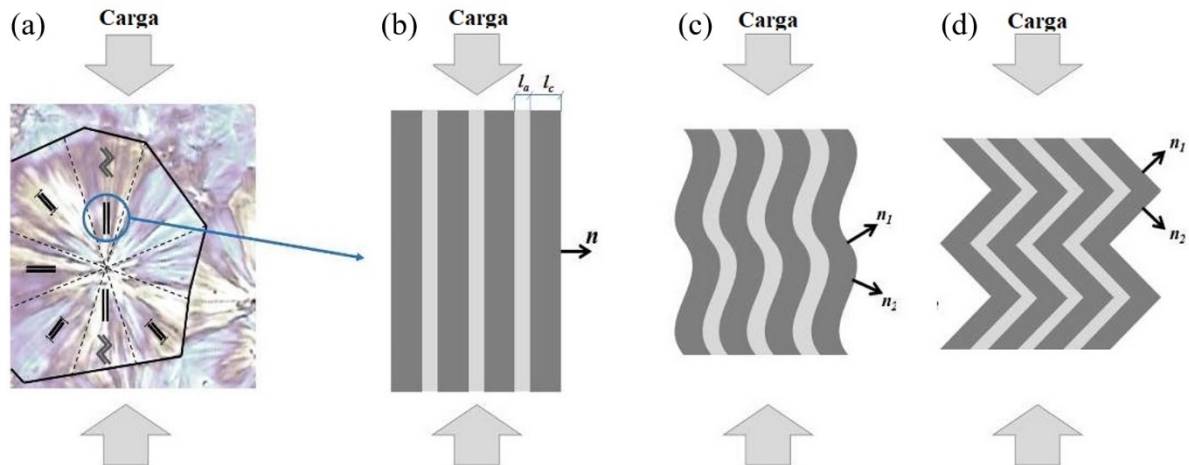
Fonte: Adaptado de (TAKAHASHI *et al.*, 2015).

Experimentos realizados por Bartczak e colaboradores mostraram o comportamento de diversos tipos de polietileno, com diferentes estruturas e morfologias, durante a compressão em deformação plana. Segundo os autores, as modificações microestruturais são comandadas pelos níveis de deformação verdadeira ϵ . Os níveis de ϵ em que ocorrem essas mudanças são aproximadamente os mesmos em diferentes tipos de polímeros, com níveis de cristalinidade distintos, mesmo quando deformados em temperatura de ensaio diferentes (BARTCZAK, 2005; BARTCZAK; VOZNIK, 2019a, 2019b). Os autores observaram instabilidades que acompanham essas modificações microestruturais que levam à deformação plástica, e duas principais instabilidades foram investigadas: a instabilidade devido ao fenômeno de microflambagem, observada sob uma deformação verdadeira de ϵ em torno de 0,3 a 0,4, e a instabilidade devido à fragmentação de lamelas cristalinas causada por deslizamento cristalográfico avançado, observada com ϵ de 0,6 a 1,0. Segundo os autores, a fragmentação se inicia em lamelas tensionadas na interface amorfa-cristalina, causando cisalhamento nas camadas amorfas que acompanham a deformação das lamelas cristalinas, até seu rompimento com o aumento da tensão. A fragmentação maciça das lamelas reduziu significativamente as restrições estruturais do material e facilitou a formação de uma nova ordenação de cristais fragmentados ao longo da direção do fluxo de material (BARTCZAK; VOZNIK, 2019a, 2019b).

Vários autores observaram a flambagem de lamelas da microestrutura de polímeros semicristalinos, tanto em compressão como em tração (BARTCZAK; KOZANECKI, 2005; GALESKI *et al.*, 2020). Sob tração, a deformação leva ao deslizamento localizado que resulta na fragmentação das lamelas e, em seguida, a uma reestruturação dos blocos resultantes do deslizamento, descrita como uma deformação por fibrilação. No entanto, no modo de compressão, a fragmentação das lamelas é limitada, e a modificação estrutural ocorre mais pela

ocorrência de torções lamelares (BARTCZAK, 2005; BARTCZAK; VOZNIAK, 2020). A Figura 7 apresenta um esquema que ilustra o mecanismo de microflambagem e a formação de dobras ou torções lamelares em amostras de polietileno submetidas à compressão.

Figura 7 - Imagem esquemática do desenvolvimento do mecanismo de microflambagem. Os dois tons de cinza nas camadas observadas nas figuras b-d representam as regiões cristalinas e amorfas.



Fonte: Adaptado de (BARTCZAK; VOZNIAK, 2019b).

A flambagem de lamelas é impulsionada pelos diferentes níveis de rigidez entre as camadas com maior e menor dureza e sua conectividade, levando à torção e dobramento cooperativo de lamelas inicialmente paralelas à direção da compressão (BARTCZAK; VOZNIAK, 2019b). Simultaneamente, o dobramento de lamelas alivia algumas das restrições do componente amorfo da microestrutura, reduzindo o estiramento das moléculas de amarração e outros segmentos imobilizados e altamente deformados da rede, de modo que o cisalhamento interlamelar prossegue, acompanhando a deformação do componente cristalino pelo mecanismo de deslizamento. A torção lamelar orientada em uma estrutura em forma de *chevron* também é uma indicação do início da fragmentação das lamelas (BARTCZAK; VOZNIAK, 2019b, 2020; GALESKI *et al.*, 2020). Segundo Eddoumy e colaboradores (2011), sob a combinação de mecanismos de rotação e deslizamento, ocorre uma fragmentação das lamelas que induz uma diminuição da espessura das lamelas. No entanto, a limitada mobilidade das cadeias amorfas do UHMWPE, causada pelo elevado emaranhamento, faz com que a fragmentação das lamelas cristalinas não seja totalmente alcançada no caso deste material polimérico (EDDOUMY *et al.*, 2011).

Modificações na microestrutura dos polímeros afetam o balanço das fases cristalina, amorfa e intermediária. Mudanças na cristalinidade da microestrutura do UHMWPE submetido

a deformações mecânicas podem ser analisadas por diversas técnicas, como a calorimetria exploratória diferencial (DSC), difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman. Essas mudanças dependem de vários parâmetros, como a intensidade do carregamento mecânico aplicado e o tipo de resina utilizada na fabricação do material, entre outros (DAYYOUNG *et al.*, 2020; NIKIFOROV *et al.*, 2017; VADIVEL *et al.*, 2021).

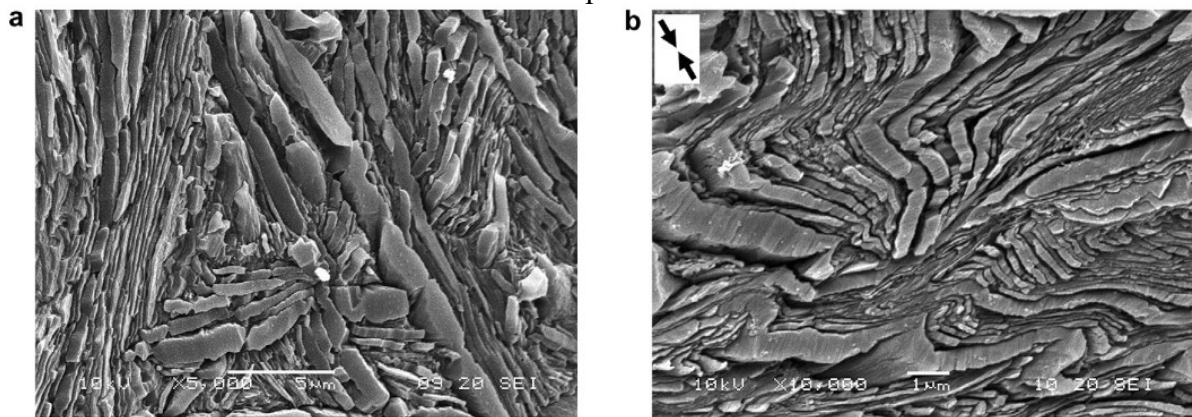
Boontongkong e colaboradores (1998) utilizaram a técnica de DSC para avaliar a cristalinidade em amostras de UHMWPE com diferentes razões de compressão, e mostraram que, dependendo do nível de deformação do UHMWPE, a fração cristalina do material pode tanto aumentar como diminuir. Os autores observaram um aumento de 0,1% e 0,4% no grau de cristalinidade para razões de compressão de 1,4 e 1,95, respectivamente, porém observaram uma diminuição de 3,9% no grau de cristalinidade para uma razão de compressão de 3,2 (BOONTONGKONG *et al.*, 1998). Barylski e colaboradores (2016) observaram uma redução em torno de 2% na cristalinidade de amostras reticuladas de UHMWPE, resina GUR 1050, após deformação por compressão com razão de compressão de 2, por meio da mesma técnica de análise (BARYLSKI *et al.*, 2016). Eddoumy e colaboradores (2013), empregando a técnica de DRX, observaram uma redução de 57% para 43% na cristalinidade do UHMWPE, resina GUR 1050, após deformação por tração (EDDOUMY *et al.*, 2013). Os autores argumentaram que a diminuição da cristalinidade ocorreu devido a uma quebra das lamelas cristalinas, reduzindo a espessura lamelar média em 51%. Em contraste, Takahashi e colaboradores (2015) observaram um aumento em torno de 2% na cristalinidade em UHMWPE, resina GUR 1050, após deformação compressiva, utilizando espectroscopia Raman (TAKAHASHI *et al.*, 2015). Esse aumento da cristalinidade foi atribuído ao fluxo do escoamento plástico da fase amorfa, envolvendo aumento na densidade local e diminuição de defeitos como resultado da diminuição da distância interlamelar.

A morfologia da estrutura lamelar pode ser observada com imagens obtidas por técnicas como a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a microscopia de força atômica (AFM). Para facilitar a visualização das fases cristalina e amorfa do polietileno, Olley e colaboradores (1979) desenvolveram uma técnica de ataque químico utilizando permanganato de potássio e uma combinação de ácidos. Essa técnica foi utilizada e adaptada por diversos autores para avaliar as características microestruturais de materiais poliméricos observados via MEV ou AFM (GALESKI *et al.*, 2020; KOLANTHAI *et al.*, 2014; MASZYBROCKA; BARYLSKI; CYBO, 2015; OLLEY *et al.*, 1979; PAWLAK *et al.*, 2021).

Galeski e colaboradores (2010) utilizaram as técnicas de MEV e AFM para investigar a morfologia das lamelas cristalinas de um polietileno de alta densidade, antes e após a

aplicação de uma deformação compressiva uniaxial com deformação verdadeira ε de 1,16 (CR de 3,18) (GALESKI *et al.*, 2010). O ataque químico com permanganato de potássio foi utilizado de acordo com o procedimento desenvolvido por Olley e colaboradores (1979), resultando nas imagens da Figura 8. Comparando ambas as imagens, observa-se que as lamelas da amostra deformada (Figura 8b) sofreram um dobramento que era inexistente na amostra original (Figura 8a). As lamelas tendem a assumir orientação no plano perpendicular à direção de compressão, ou seja, a direção preferencial das cadeias poliméricas tende a rotacionar para longe da direção de compressão.

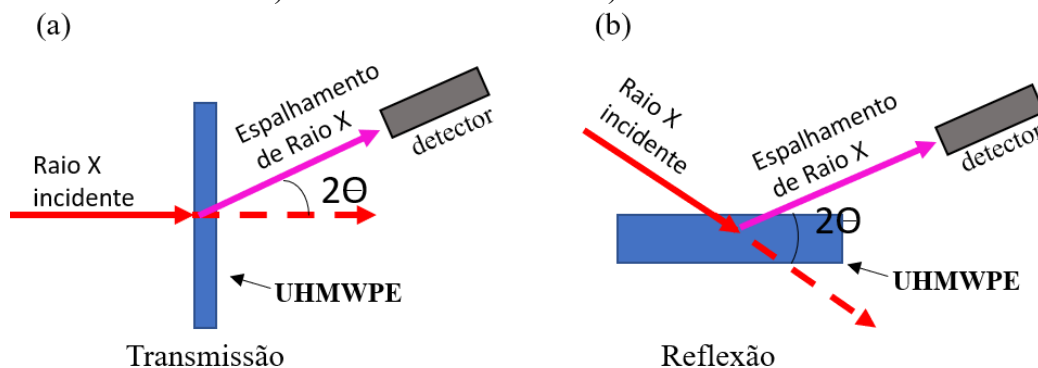
Figura 8 - Micrografia em MEV de um polietileno de alta densidade (HDPE) quimicamente atacado. a) amostra não deformada, b) amostra deformada. A direção da compressão está indicada pelas setas.



Fonte: (GALESKI *et al.*, 2010).

Técnicas de análise de raios X são baseadas em observações da intensidade de espalhamento do feixe de raios X que atinge a amostra dependendo dos ângulos de incidência e espalhamento, da polarização e do comprimento de onda do feixe (KOLANTHAI *et al.*, 2014). A difração de raios-X é uma relação de fases entre duas ou mais ondas, um fenômeno essencialmente de espalhamento. Com a técnica de difração de raios X (DRX), é possível realizar análises no modo de transmissão, com a amostra perpendicular ao feixe incidente (Figura 9a). Esta configuração é adequada para o estudo de pequenos fragmentos, ou de seções com pequena espessura (ACHEAMPONG; ANTWI, 2016). O modo de reflexão é indicado para examinar amostras maiores (Figura 9b).

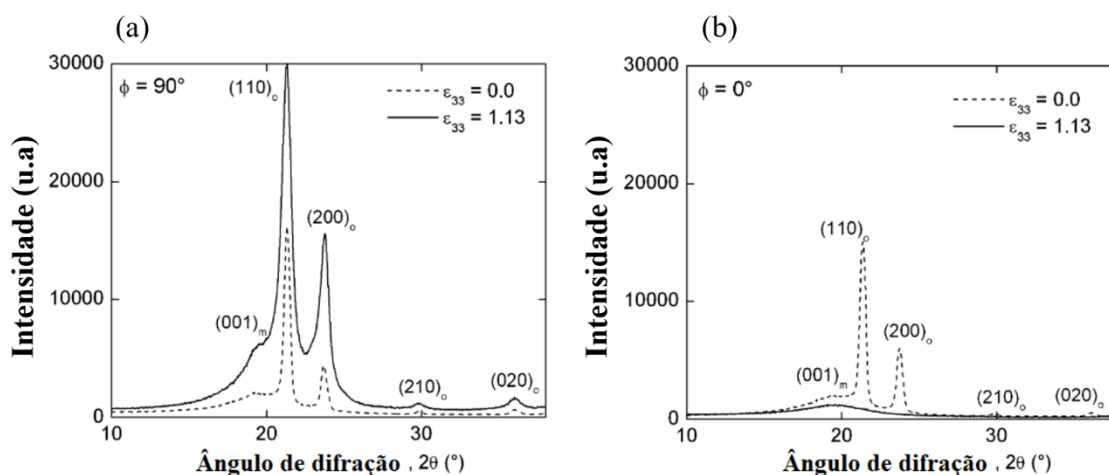
Figura 9 – Modos de análise de amostras de material utilizando a técnica de difração de raios X. a) modos de transmissão. b) modo de reflexão.



Fonte: Figura elaborada pelo autor.

Addiego e colaboradores (2011) investigaram a evolução da microestrutura do UHMWPE sujeito à deformação por cargas mecânicas de tração. Para isso, foram comparadas amostras em UHMWPE, resina GUR 1020, deformadas e não deformadas utilizando difração de raios X (ADDIEGO *et al.*, 2011). A análise foi feita com as amostras em duas posições ϕ em relação ao porta amostras. Foi verificado um aumento na intensidade de difração dos planos cristalinos (hk0) e da fase amorfa ao longo de $\phi = 90^\circ$, Figura 10a. Ao mesmo tempo, a deformação causou uma diminuição na intensidade de difração das cadeias ao longo de $\phi = 0^\circ$, Figura 10b.

Figura 10 – Difratomogramas de DRX do UHMWPE para dois estados de deformação ($\varepsilon = 0$ e $\varepsilon = 1,13$) em dois ângulos azimutais: a) $\phi = 90^\circ$ e b) $\phi = 0^\circ$ (paralelo ao eixo de tração).



Fonte: Adaptado de (ADDIEGO *et al.*, 2011).

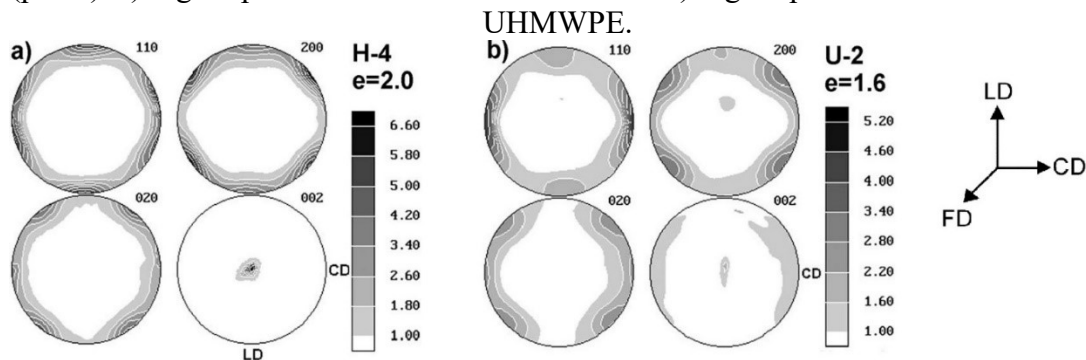
O aumento da intensidade de difração dos planos (hk0) e da fase amorfa ao longo de $\phi = 90^\circ$ indicam uma orientação das cadeias poliméricas na direção da tração. Segundo os autores, o processo de deformação por tração causou a transformação das características

morfológicas lamelares iniciais em características morfológicas microfibrilares contendo fragmentos de lamelas.

Boontongkong e colaboradores (1998) observaram a evolução da morfologia do UHMWPE submetido a várias razões de compressão variando entre 1,4 e 5,6 de padrões de difração de raios X em baixo ângulo (SAXS). Os autores verificaram que com um CR de 1,4 foi possível observar um grau de orientação cristalográfica significativo. Essa orientação ficou ainda mais evidente para valores de CR maiores (BOONTONGKONG *et al.*, 1998).

Bartczak e colaboradores (2005) utilizaram a difração de raios X em ângulo alto (WAXS) e baixo ângulo (SAXS) para estudar as mudanças na orientação das cadeias poliméricas de uma série de polietilenos, após serem submetidos à compressão em estado plano de deformação. Informações sobre a estrutura lamelar, como a periodicidade entre lamelas, foram obtidas a partir dos difratogramas registrados com difração de raios X em baixo ângulo (SAXS). Já as informações sobre a orientação das lamelas foram obtidas por meio de figuras de polos obtidas com difração de raios X em alto ângulo (WAXS). A Figura 11 mostra as figuras de polo de um polietileno de alta densidade deformado com ϵ de 2,0 e um UHMWPE com ϵ de 1,6. As direções de compressão mecânica, de fluxo plástico e da restrição imposta pela canaleta foram representadas por LD, FD e CD, respectivamente.

Figura 11 - Figuras de polo representando a orientação de planos normais selecionados (polos). a) Figura polar de uma amostra de HDPE. b) Figura polar de uma amostra de



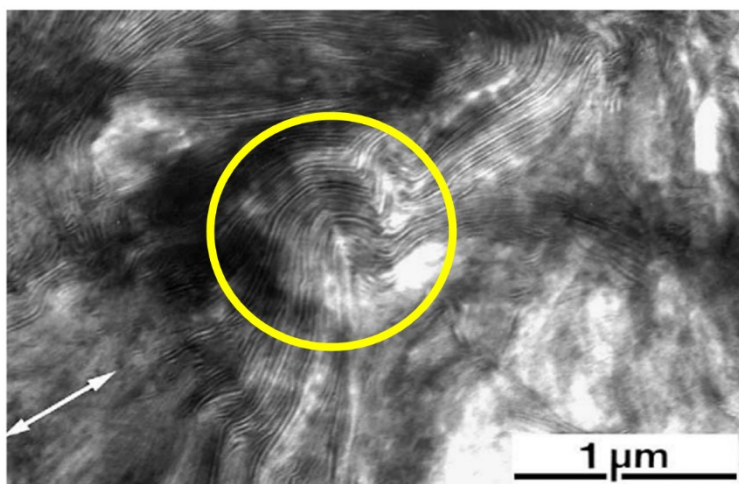
Fonte: Adaptado de (BARTCZAK; LEZAK, 2005).

Essas figuras polares ilustram a orientação preferencial do componente cristalino produzido pela deformação plástica. As figuras dos planos (200), (020) e (002) mostram diretamente a distribuição de orientação dos vetores a, b e c da célula unitária, respectivamente, onde a direção de c coincide com a direção da cadeia polimérica dentro do cristal. As figuras de polo apresentadas foram normalizadas, de modo que a intensidade de 1,0 é equivalente à intensidade esperada para uma amostra orientada aleatoriamente. Como pode ser visto na

Figura 11, as texturas de ambas as amostras ortorrômbicas mostram as mesmas características principais. Figuras polares dos planos (200), (020) e (110) demonstram polos (ou seja, normais ao plano cristalográfico de interesse) distribuídos perto do equador, ou seja, no plano LD-CD, o que evidencia que praticamente todos os planos (hk0) estão bem orientados com suas normais perpendiculares à direção do fluxo, FD. Isso coincide com a orientação do eixo c (direção da cadeia) esperada ao longo de FD. Isso é confirmado pelas figuras de polo do plano (002), demonstrando orientação nítida dos polos (002) na direção de FD (BARTCZAK; LEZAK, 2005).

Em outro estudo, Bartczak (2005) verificou usando difração de raios X em ângulo baixo (SAXS) que amostras de HDPE deformadas por compressão apresentaram lamelas orientadas em ângulos agudos próximos à direção de fluxo plástico para deformações compressivas verdadeiras de 0,75 e 1,25, equivalentes a um CR médio igual a 2,12 e 3,49, respectivamente. Além disso, o autor também verificou, utilizando microscopia eletrônica de transmissão que, para uma deformação compressiva verdadeira de 0,80, as lamelas cristalinas se dobraram com as extremidades apontando para direções afastadas da direção de compressão (Figura 12) (BARTCZAK, 2005).

Figura 12 - Imagem de um polietileno de alta densidade deformado por compressão com deformação verdadeira de 0,80 obtida usando um microscópio eletrônico de transmissão. A seta branca indica a direção de compressão e o círculo em amarelo indica a região onde as lamelas estão dobradas.



Fonte: Adaptado de (BARTCZAK, 2005).

A espectroscopia Raman também pode ser usada para avaliar a anisotropia do UHMWPE, desde a superfície até camadas mais internas do material (PUPPULIN *et al.*, 2014; TAKAHASHI *et al.*, 2014b, 2015). Takahashi e colaboradores (2015) utilizaram espectroscopia Raman confocal/polarizada para investigar o alinhamento de cadeias

poliméricas de componentes utilizados na artroplastia total de quadril, fabricados a partir do UHMWPE, resina GUR 1050 (TAKAHASHI *et al.*, 2015). Eles concluíram que ocorreu reorientação molecular e recristalização pronunciada nas regiões do material onde a deformação plástica era maior.

2.3 CONTATO MECÂNICO ENTRE SUPERFÍCIES

Área de contato e pressão de contato são parâmetros importantes para avaliar a durabilidade do UHMWPE em desgaste. O conhecimento da área de contato também é de grande importância para o projeto de próteses ortopédicas, já que pequenas áreas de contato com altas tensões de contato geram maior penetração linear do que desgaste volumétrico, enquanto grandes áreas de contato com baixas tensões de contato podem aumentar o desgaste volumétrico com menor penetração linear. Essa distinção pode ser importante, pois uma tendência a maior penetração linear tem maior probabilidade de resultar em dano localizado em insertos tibiais e acetabulares, enquanto uma tendência a maior desgaste volumétrico (com baixa penetração linear) tem maior probabilidade de gerar um volume maior de partículas de desgaste que podem resultar em uma reação osteolítica (KOH *et al.*, 2019). Dessa forma, o conhecimento da pressão de contato é de grande importância para a determinação das causas associadas às possíveis diferenças no comportamento mecânico de dois materiais submetidos a ensaios mecânicos com atrito.

A área e a pressão de contato podem ser obtidas por abordagens experimentais, numéricas ou analíticas. Existem vários métodos experimentais na biomecânica ortopédica para medir a área de contato interfacial de articulações humanas e artificiais. Essas técnicas podem ser caracterizadas com substâncias de contato direto (por exemplo, corantes), sensores de resistividade elétrica (por exemplo, transdutores piezoelétricos, sensores de tinta resistiva e radiotelemetria), filmes mecanicamente deformáveis (por exemplo, filmes de microindentação, filmes quimicamente sensíveis) e técnicas não intrusivas (por exemplo, radiografia, ultrassom) (SARWAR *et al.*, 2017). Uma abordagem muito popular é a utilização de filmes sensíveis à pressão, sob a qual ocorre uma reação entre um indicador de ácido e um ácido suspenso (ANDERSON *et al.*, 2008; BOUGHERARA *et al.*, 2010; SARWAR *et al.*, 2017; SHAPIRO *et al.*, 2007).

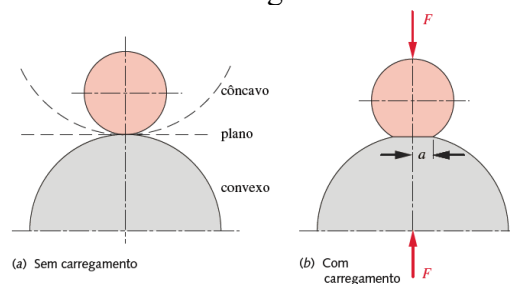
2.3.1 Teoria de Hertz

Conforme a teoria do contato elástico de Hertz, as tensões introduzidas nos materiais em contato são dependentes da geometria das superfícies em contato, bem como do carregamento mecânico e das propriedades dos materiais.

Quando uma esfera passa sobre uma outra superfície, a região de contato teórica é um ponto de dimensão nula. Como a área desse tipo de contato é nula, qualquer força aplicada criará uma tensão infinita. Sabe-se que isso não pode ser verdade, senão os materiais falhariam instantaneamente (NORTON, 2013). De fato, os materiais se deformam, criando uma área de contato suficiente para suportar o carregamento com uma tensão finita. No caso geral do contato entre corpos considerando geometrias, os cálculos para estimar as tensões de contato podem ser muito complexos (NORTON, 2013).

A seção transversal do contato de duas esferas (ou dois cilindros) é mostrada esquematicamente na Figura 13. As linhas tracejadas indicam a possibilidade de um dos corpos ter uma superfície plana ou esférica.

Figura 13 - Zona de contato entre duas esferas ou dois cilindros: (a) sem carregamento. (b) com carregamento.



Fonte: (NORTON, 2013).

As equações para a área de contato e distribuição das pressões de contato na linha de centro de dois corpos carregados estaticamente foram, originalmente, deduzidas por Hertz em 1881. Se uma carga aplicada perpendicularmente a uma esfera sobre uma superfície plana for tal que o material é solicitado abaixo do ponto de escoamento, a deformação na região de contato será elástica e a superfície retornará à sua geometria original após a remoção da carga (NORTON, 2013).

A pressão de contato entre esferas é máxima (p_{\max}) no ponto de aplicação e nula nas bordas. A carga total aplicada na região de contato pode ser obtida conforme a Eq. (2), sendo a o raio da região de contato.

$$F = \frac{2}{3} \pi a^2 p_{\max} \quad (2)$$

Para o caso do contato entre esfera e plano, o raio da região de contato (a) pode ser obtido pela Eq. (3).

$$a = \left(\frac{3 F r_{esf}}{2 E_r} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3)$$

Nesta equação, tem-se:

r_{esf} : raio da esfera;

E_r : módulo de elasticidade reduzido, obtido conforme a Eq. (4).

$$E_r = \left[\frac{1}{2} \left[\frac{(1-\nu_{esf}^2)}{E_{esf}} + \frac{(1-\nu_{plano}^2)}{E_{plano}} \right] \right]^{-1} \quad (4)$$

Nesta equação, tem-se:

E_{esf} : módulo de elasticidade da esfera;

E_{plano} : módulo de elasticidade do plano;

ν_{esf} : coeficiente de Poisson da esfera;

ν_{plano} : coeficiente de Poisson do plano.

Finalmente, conhecendo a carga total F e o raio da área gerada durante o contato, é possível calcular as pressões de contato máxima e média, a partir das Eqs. (5) e (6), respectivamente.

$$p_{\max} = \frac{3 F}{2 \pi a^2} \quad (5)$$

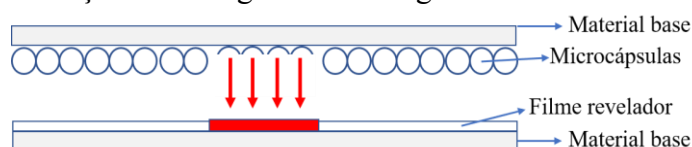
$$p_{\text{média}} = \frac{F}{\text{área}} = \frac{F}{\pi a^2} \quad (6)$$

2.3.2 Técnica experimental com Filme Fuji

Os filmes sensíveis à pressão da Fujifilm têm sido amplamente utilizados para estudar a mecânica do contato em aplicações ortopédicas, especialmente articulações de ombro humanas e artificiais, articulações de quadril e articulações de joelho (ANDERSON *et al.*, 2008;

BOUGHERARA *et al.*, 2010; SHAPIRO *et al.*, 2007). O Fujifilm Prescale System (FPS) utiliza filmes sensíveis à pressão, no qual ocorre uma reação entre dois ácidos suspensos em filmes flexíveis. O filme de folha dupla da Fuji consiste em uma base de poliéster com microcápsulas contendo um ácido e outro filme com um ácido revelador (Figura 14). As duas camadas são empilhadas para formar um compósito de 0,2 mm de espessura posicionado entre duas superfícies articuladas. Ao aplicar pressão, essas microcápsulas são rompidas e os reagentes se combinam para produzir uma mudança de cor proporcional à pressão. O perímetro da área de contato marcada sobre o filme abrange a área máxima de contato envolvida (SARWAR *et al.*, 2017).

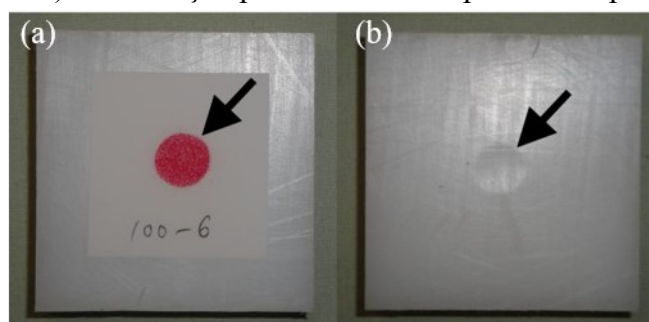
Figura 14 - Esquema da estrutura do filme Fuji. A área de contato de cor vermelha resultante tem um tamanho, forma e densidade que depende da força aplicada, taxa de carregamento, duração do carregamento e da geometria interfacial.



Fonte: Figura elaborada pelo autor.

Em uma medição de pressão instantânea, a pressão aplicada deve ser gradualmente aumentada para a maior magnitude em cinco segundos, devendo ser mantida por mais cinco segundos e então liberada gradualmente. Em seguida o filme é removido, digitalizado, e analisado por um *software* para obter a área de contato total, pressão de contato média e pressão de contato de pico. A Figura 15 mostra um exemplo da deformação permanente em uma amostra de UHMWPE e a marca circular deixada no filme Fuji após a aplicação de uma carga compressiva (ZDERO *et al.*, 2014).

Figura 15 – Resultados da área de contato. a) Marca sobre o filme após aplicação de pressão. b) Deformação permanente na superfície do polímero.



Fonte: (ZDERO *et al.*, 2014).

2.3.3 Avaliação da dureza e módulo de elasticidade

Duas das propriedades mecânicas medidas com maior frequência em estudos de caracterização de materiais são o módulo elástico, E , e a dureza, H .

A dureza do material é um dos parâmetros utilizados para estimar o desgaste por meio de modelos matemáticos como a equação de Archard (STANKOVIĆ *et al.*, 2019). O uso de instrumentos que medem continuamente a força e o deslocamento à medida que uma indentação é feita são ideais para a determinação da dureza e módulo de elasticidade em um dado contato mecânico. Os dados de descarregamento são então analisados de acordo com um modelo que relaciona a área de contato no pico de carga com o módulo elástico. O tamanho da área de contato pode ser determinado com base na geometria do indentador e no perfil da curva de descarregamento da indentação. Sabendo a área de contato é possível calcular os valores de E e H (OLIVER; PHARR, 1992).

A partir da curva de força (P) em função da profundidade de penetração (h) de cada medição é possível calcular o módulo de rigidez S , como sendo a derivada da curva no início do descarregamento, Eq. (7).

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (7)$$

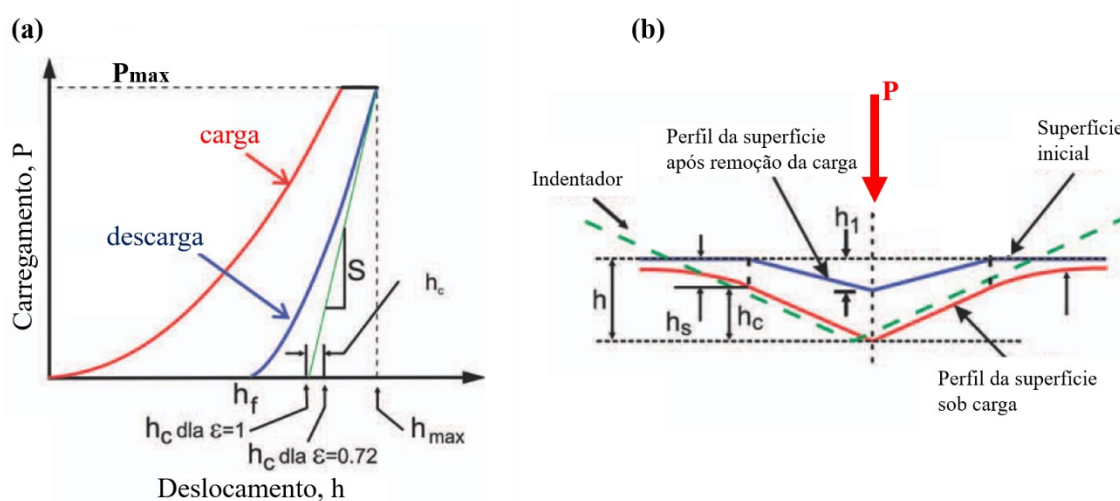
Conhecendo o módulo de rigidez e a área de contato do indentador no ponto de máxima carga é possível calcular o módulo elástico reduzido E_r por meio da seguinte equação:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A_c}} S \quad (8)$$

Para materiais duros, como os metais, é possível calcular a área de contato do indentador diretamente da marca de indentação no material. No entanto, em materiais viscoelásticos mais macios que exibem relaxamento após a indentação podem ocorrer imprecisões na medição da área calculada dessa forma. Como alternativa à medição da área de contato por meio da marca de indentação, as propriedades mecânicas podem ser determinadas usando os dados de descarregamento da curva $P \times h$ com base no método de Oliver e Pharr (KLAPPERICH; KOMVOPOULOS; PRUITT, 2001; OLIVER; PHARR, 1992). O método é baseado na noção de que, no pico de carga, o material se adapta à forma do indentador até certa profundidade; se essa profundidade puder ser estabelecida a partir das curvas de $P \times h$, a área

de contato projetada pode ser estimada diretamente da geometria do indentador descrita por uma função de área $F(h)$. Essa função de área pode ser determinada empiricamente por meio de um procedimento de calibração da ponta, onde são realizadas múltiplas indentações em um material padrão em uma faixa de cargas de contato. Já a distância vertical ao longo da qual o contato é feito (chamada de profundidade de contato h_c), é obtida com base na extrapolação da porção linear inicial da curva de descarga até zero de carga (Figura 16a). A indentação é mostrada esquematicamente na Figura 16b.

Figura 16 - a) Curva de carga-descarga em função da profundidade de penetração. b) deformação do material durante a indentação.



Fonte: Adaptado de (CYBO *et al.*, 2011).

Assim, a profundidade de contato é obtida pela seguinte equação:

$$h_c = h_{max} - h_s \quad (9)$$

Nesta equação, tem-se:

h_c : profundidade de contato e

h_s : profundidade atingida no perímetro do contato (Figura 16b), conforme Eq. (10).

$$h_s = \epsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (10)$$

Nesta equação, ϵ é um fator de correção devido à geometria da ponta (0,72 para indentador cônico).

A área de contato do indentador com o material também pode ser estimada considerando uma geometria cônica ideal. Neste caso, pode-se introduzir algum erro sistemático devido à incerteza sobre a forma real da ponta, mas de toda forma, a partir da função de área, real ou idealizada, e a profundidade de contato, é possível obter o módulo de elasticidade e a dureza do corpo de prova avaliado (KLAPPERICH; KOMVOPOULOS; PRUITT, 2001; OLIVER; PHARR, 1992). A dureza H é calculada como a razão entre a força máxima e a área de contato, conforme a Eq. 11. Já o módulo de elasticidade (E) pode ser calculado a partir do módulo elástico reduzido E_r , obtido por meio da Eq. 12.

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \quad (11)$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (12)$$

2.4 DESGASTE DO UHMWPE DEFORMADO

Estudos indicam que durante o deslizamento de uma superfície rígida contra UHMWPE, ocorre deformação plástica e reorientação molecular no material polimérico, na direção principal do movimento, enquanto o movimento em uma direção secundária (perpendicular à direção principal) leva à remoção de material, resultante de processos de separação intermolecular (TURELL; WANG; BELLARE, 2003; WANG, 2001). Portanto, a energia liberada durante o movimento na direção secundária é a principal responsável pelo desgaste (TURELL; WANG; BELLARE, 2003). Esse mecanismo é conhecido como cisalhamento cruzado. É geralmente admitido que a formação de partículas de desgaste durante o deslizamento deve-se ao cisalhamento cruzado que orienta as cadeias na superfície do polímero e resulta na formação de fibrilas. Tais fibrilas têm uma resistência aumentada quando originadas na direção longitudinal ao deslizamento, mas uma resistência diminuída quando são oriundas do movimento na direção transversal ao deslizamento. No caso de movimentos multidirecionais, as fibrilas são rompidas induzindo a formação de partículas de desgaste como em inúmeras aplicações, incluindo próteses ortopédicas (EDDOUMY *et al.*, 2013; MURATOGLU *et al.*, 1999).

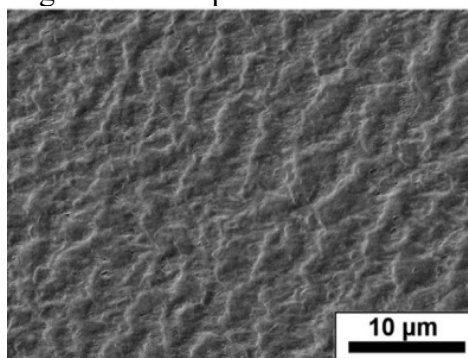
Uma das maneiras de diminuir o desgaste do UHMWPE é submeter o material a uma radiação ionizante, produzindo reticulação das cadeias poliméricas. Esse método desempenha um papel na resistência à reorientação molecular, aumentando a restrição nos segmentos das

cadeias e, portanto, levando à redução do efeito prejudicial das tensões de cisalhamento cruzado (TAKAHASHI *et al.*, 2015). No entanto, o aumento da rigidez obtido por meio da reticulação do UHMWPE é prejudicial para a resistência à propagação de trincas e outras propriedades mecânicas como a tenacidade, o que resulta em um aumento na intensidade dos mecanismos de falha por fadiga do componente, como no caso de componentes da artroplastia total do joelho (MASZYBROCKA; BARYLSKI; CYBO, 2015; MEDEL *et al.*, 2007).

Outras técnicas têm sido empregadas para melhorar as propriedades mecânicas e tribológicas do UHMWPE, como o controle do nível de cristalinidade, a introdução de texturas eficazes na superfície do polímero, além da utilização de reforços, como óxido de grafeno e nano tubos de carbono, (GOFMAN *et al.*, 2013; HUSSAIN *et al.*, 2020; VADIVEL *et al.*, 2021; ZHENG *et al.*, 2022).

Uma observação comum nas superfícies de desgaste do UHMWPE é a presença de ondulações paralelas regularmente espaçadas (Figura 17). Essa característica foi observada em estudos com explantes (WANG; STARK; DUMBLETON, 1996) e em ensaios utilizando simuladores de articulações ortopédicas (ASANO *et al.*, 2007; PLUMLEE; SCHWARTZ, 2013). Muitos mecanismos foram propostos para justificar a presença dessa topologia ondulada, entre eles a abrasão, fadiga, comportamento de *stick-slip* e amolecimento térmico (PLUMLEE; SCHWARTZ, 2019; WANG; STARK; DUMBLETON, 1996; WANG *et al.*, 2016).

Figura 17 – Topologia ondulada produzida em um sistema tribológico.



Fonte: (PLUMLEE; SCHWARTZ, 2019)

Os desgastes abrasivo e adesivo são dois dos mecanismos de desgaste mais comuns observados no UHMWPE submetido à ensaios tribológicos, levando ao dano superficial e degradação do UHMWPE. O desgaste abrasivo do UHMWPE ocorre predominantemente em função da rugosidade da contraface, enquanto a adesão depende principalmente de parâmetros como velocidade, carga, área de contato e forças atômicas entre as duas superfícies de contato (VADIVEL *et al.*, 2021). Além disso, em altas velocidades de deslizamento, a viscoelasticidade

pode influenciar o padrão de deformação e a forma da zona de contato, o que também pode influenciar as condições de lubrificação (SADOWSKI; STUPKIEWICZ, 2019).

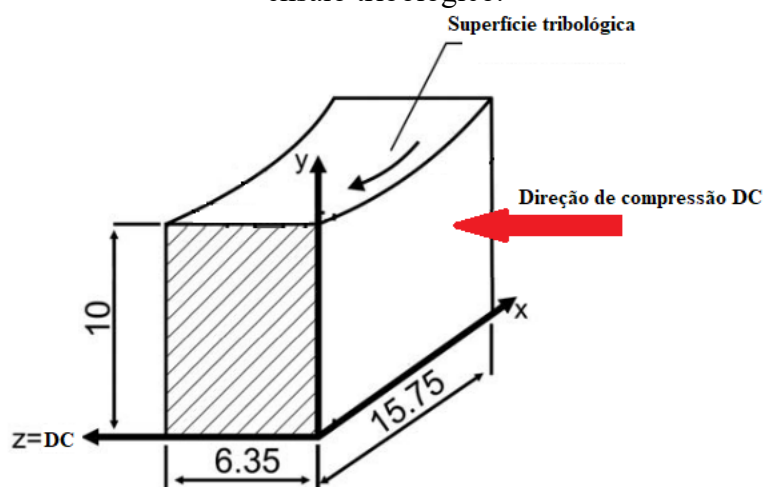
Ensaio tribológicos são fundamentais para avaliar o comportamento do material em desgaste. Existem diversas formas de se avaliar os mecanismos de dano e a taxa de desgaste em materiais poliméricos. Uma forma usual é o ensaio de pino sobre disco, onde um pino de material metálico desliza sobre um disco polimérico que gira com uma rotação constante (BARYLSKI *et al.*, 2020; DAYYOUB *et al.*, 2020; SAFARI *et al.*, 2017). Também é possível uma configuração de esfera sobre disco, ou esfera sobre placa, onde uma esfera metálica atrita contra um disco, ou placa, poliméricos (NEČAS *et al.*, 2018; SAIKKO, 2014). Outros autores realizaram ensaios de pino sobre placa, onde a placa permanece parada e um pino realiza movimentos que podem ser lineares ou multidirecionais. Na configuração dos ensaios de pino sobre placa é possível usar placas metálicas com pinos poliméricos, principalmente quando se deseja avaliar o efeito do desgaste multidirecional, onde ocorre um aumento pronunciado no desgaste devido ao cisalhamento cruzado (ABDELGAIED; FISHER; JENNINGS, 2018; WIMMER *et al.*, 2013). No caso de a placa ser polimérica e o pino ser metálico, o pino descreve um movimento repetitivo sobre a placa fixa, formando uma trilha de desgaste. Essa configuração é útil para avaliar os mecanismos associados à fadiga, como a delaminação (EDDOUMY *et al.*, 2013; SAKODA *et al.*, 2019). Os metais utilizados como contraface são diversos, desde aço inoxidável, ligas de CoCr, ligas de CrNiMo, até titânio (BARYLSKI *et al.*, 2015).

Outra possibilidade de avaliar o comportamento tribológico é por meio de ensaios de riscamento linear. Nesse tipo de ensaio, um indentador realiza riscos sobre a superfície do material em um único movimento. Apesar de não fornecerem informações sobre os mecanismos de desgaste por fadiga, os ensaios de riscamento são uma alternativa simples aos caros e demorados experimentos de desgaste com grande número de ciclos, e são capazes de fornecer informações importantes sobre o desempenho do UHMWPE sob condições de desgaste que representam o mecanismo de desgaste abrasivo, que é um dos mecanismos mais comuns a serem experimentados pelo UHMWPE (BARYLSKI *et al.*, 2020; CYBO *et al.*, 2012; VADIVEL *et al.*, 2021). Li e colaboradores (2009) investigaram o comportamento tribológico de amostras comprimidas de UHMWPE por meio de um ensaio de riscamento linear, e mostraram que, para níveis de deformação verdadeira a partir de 0,2, o volume de desgaste do UHMWPE deformado diminuiu em 3,3 vezes perpendicularmente à direção das cadeias poliméricas e aumentou em 3 vezes paralelamente à direção das cadeias (LI *et al.*, 2009).

Em um estudo utilizando a configuração de bloco sobre anel rotativo com múltiplas passagens sobre a mesma trilha de desgaste, Barylski e colaboradores (2015) investigaram o desgaste do UHMWPE, resinas GUR 1020 e GUR 1050, comparando os materiais deformados plasticamente por compressão uniaxial com ϵ de 0,2, antes e após irradiação por feixe de elétrons (MASZYBROCKA; BARYLSKI; CYBO, 2015). Nas amostras deformadas antes da irradiação, observou-se uma diminuição da perda de massa de 3 vezes para GUR 1020 e de 4 vezes para GUR 1050, em relação ao material de base. Nas amostras deformadas após serem irradiadas a diminuição da perda de massa foi ainda maior, de quase 4 vezes para o UHMWPE GUR 1020 e de mais de 6 vezes para o GUR 1050. Segundo os autores, essa grande diminuição do desgaste é o resultado de mudanças na morfologia e na estrutura do polímero como resultado das interações durante a fabricação do polímero bruto.

Cybo e colaboradores (2012) submeteram amostras de UHMWPE, resina GUR 1120, à deformação por compressão (deformação verdadeira permanente entre 0,14 e 0,32) e irradiação por feixe de elétrons após a deformação, com o objetivo de melhorar as propriedades tribológicas do polietileno em sistema de atrito contra um metal (CYBO *et al.*, 2012). A direção de compressão foi paralela ao plano da superfície de interação tribológica e perpendicular à direção de deslizamento, Figura 18. Após o experimento, foram medidas a perda de massa e a dimensão linear na direção normal ao plano de atrito (espessura da amostra). Observou-se que o desgaste no plano de atrito diminuiu em até cinco vezes, em comparação ao desgaste do material sem nenhum tratamento.

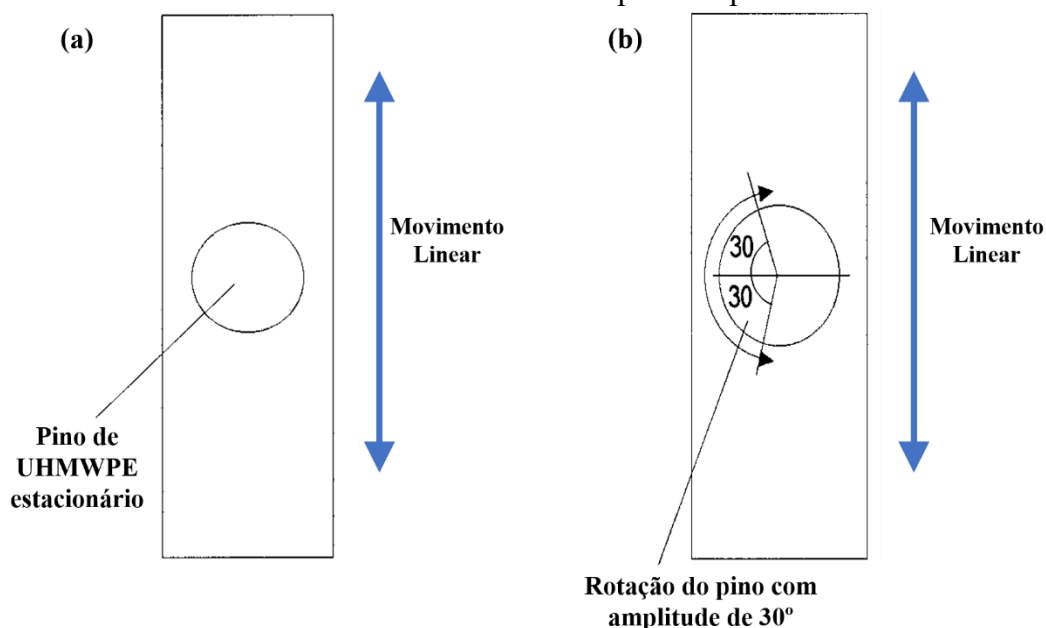
Figura 18 - Direção de compressão e esquema com posicionamento das amostras durante ensaio tribológico.



Fonte: Adaptado de (CYBO *et al.*, 2012).

Em outro estudo, Marrs e colaboradores (2001) investigaram os efeitos da anisotropia na alteração das propriedades mecânicas do UHMWPE, resina GUR 1120 (MARRS *et al.*, 2001). Para isso, pinos de polietileno foram obtidos a partir de uma barra trefilada, de modo que o corpo do pino ficasse perpendicular à direção da extração. Dessa maneira, a direção de orientação das cadeias poliméricas proveniente do processo de trefilação ficou paralela à direção de deslizamento no ensaio tribológico, no qual a região de contato foi na extremidade plana do pino. Foram realizados dois ensaios de desgaste em duas configurações distintas: um ensaio linear unidirecional (Figura 19a) e um ensaio multidirecional (Figura 19b). No ensaio linear, o pino de UHMWPE permanece parado enquanto uma placa de CoCr realiza um movimento linear recíproco. Já no ensaio multidirecional, o pino realiza um movimento circular cíclico enquanto a placa metálica realiza o movimento recíproco, resultando em um movimento de deslizamento multidirecional no contato entre o par de materiais.

Figura 19 – a) movimento unidirecional do ensaio de pino em placa. b) movimento multidirecional do ensaio de pino em placa.



Fonte: Adaptado de (MARRS *et al.*, 1999).

Observou-se que o material trefilado apresentou 1,04 vezes mais desgaste no ensaio multidirecional e 1,1 vez menos no ensaio linear quando comparado ao material virgem. Embora a diferença tenha sido pequena, esses resultados sugerem que a anisotropia do material trefilado pode trazer benefícios em relação ao desgaste em condição de movimento cíclico unidirecional, porém, pode ser prejudicial quando há presença de movimentos multidirecionais.

A histerese gerada pela força de atrito tem sido estudada em materiais poliméricos (EDDOUMY *et al.*, 2013; MYSHKIN; KOVALEV, 2018; SADOWSKI; STUPKIEWICZ, 2019; WANG *et al.*, 2016). Segundo Sadowski (2019), a força de atrito na região do contato tribológico inclui a contribuição relativa às perdas por histerese. Taylor e colaboradores (2014) mostraram que a energia dissipada por atrito varia em função da cristalinidade dos polímeros (TAYLOR *et al.*, 2014). Em alguns trabalhos foi observado que a perda de volume por desgaste aumentou de forma linear com a energia dissipada na interface tribológica (EDDOUMY *et al.*, 2011, 2013; MOHRBACHER *et al.*, 1995).

Eddoumy e colaboradores (2013) investigaram o impacto da orientação das cadeias do UHMWPE induzida por deformação por tração no comportamento em desgaste por *fretting*, com um curso de 200 μm (EDDOUMY *et al.*, 2013). Verificou-se que níveis de deformação residual maiores que 0,45 permitiram que a energia dissipada pelo atrito durante deslizamento a seco do UHMWPE diminuísse. Em particular, no ensaio com o UHMWPE com deformação verdadeira residual de 0,85, observaram, em 500 mil ciclos de deslizamento, uma diminuição no desgaste volumétrico por um fator de 3,3 e 19,4 quando testado na direção paralela e perpendicular à direção preferencial das cadeias poliméricas, respectivamente, em comparação com o material de referência (EDDOUMY *et al.*, 2013).

Os resultados sobre desgaste do UHMWPE são controversos; enquanto alguns autores relatam que a deformação mecânica traz ganhos para a resistência tribológica do polímero, outros reportam diminuição da resistência tribológica desse mesmo material. É possível que haja fatores relacionados à deformação plástica que anulem possíveis ganhos obtidos pela orientação do material. Também é possível que os diferentes parâmetros de ensaio utilizados façam com que os mecanismos de desgaste atuantes não sejam os mesmos, resultando em taxas de desgaste muito diferentes. A resistência ao desgaste não será, necessariamente, maior ao longo da direção das cadeias poliméricas, já que os mecanismos de desgaste atuantes dependem de diversos fatores como o tipo do polímero, tipo da lubrificação, pressão de contato, cristalinidade do material e nível de deformação (ADDIEGO *et al.*, 2011; EDDOUMY *et al.*, 2011). Dessa forma, é necessária uma profunda caracterização do material para determinar quais são as principais razões que levam à variação entre os resultados da literatura.

3 METODOLOGIA

Foi elaborada uma metodologia experimental para investigar as mudanças microestruturais no UHMWPE devido à aplicação de forças compressivas e a influência dessas mudanças microestruturais no comportamento tribológico. O material foi caracterizado por meio das técnicas de microscopia de força atômica (AFM), microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman, difração de raios X (DRX) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). O comportamento tribológico do UHMWPE foi avaliado empregando ensaios sob movimento de deslizamento cíclico e ensaios de riscamento linear. Também foram realizados ensaios de indentação para a identificação de propriedades mecânicas dos materiais. A pressão de contato foi obtida experimentalmente utilizando filmes sensíveis a pressão.

3.1 MATERIAL E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Corpos de prova obtidos a partir de um tarugo de UHMWPE, com resina GUR 1050, não irradiado, fabricado por extrusão RAM, foram usinados na forma de placas de 6 mm x 36 mm x 36 mm (espessura, comprimento e altura, respectivamente). A usinagem foi realizada com refrigeração por água. Os corpos de prova foram previamente lixados (lixa d'água #1200) para os experimentos de desgaste em movimento cíclico, para remover a textura superficial induzida pelo processo de usinagem. Os corpos de prova para caracterização microestrutural, bem como para os ensaios de riscamento, também foram previamente polidos (alumina de 1 μm), sob uma fonte constante de água para minimizar o aquecimento da superfície, e foram ao final limpos em banho de ultrassom para remover qualquer material aderido proveniente do polimento.

Para observações da nano-micro morfologia da superfície, os corpos de prova polidos foram submetidos a um ataque químico à temperatura ambiente para remover a fase amorfa e revelar as lamelas cristalinas. O ataque foi realizado utilizando 1% em peso de KMnO_4 dissolvido em uma solução de 1:1 vol./vol. de ácido sulfúrico e fosfórico concentrados (GALESKI *et al.*, 2020; IVAN'KOVA *et al.*, 2022; PAWLAK *et al.*, 2021). Os corpos de prova foram colocados na mistura preparada em banho ultrassônico funcionando periodicamente, por curtos períodos de tempo, até um tempo total de 30 minutos. Após o ataque químico, os corpos de prova foram enxaguados em banho ultrassônico por 2 minutos para remover resíduos da solução ácida, seguindo a sequência: (i) H_2SO_4 diluído em água destilada H_2O (2:7 vol./vol.);

(ii) peróxido de hidrogênio; (iii) água destilada; (iv) acetona. Em seguida, os corpos de prova secaram ao ar.

Os corpos de prova de UHMWPE foram codificados como ND para a condição original, sem deformação, e D para a condição deformada por compressão, tendo sido essa ainda subdividida em três regiões, D1, D2 e D3. Esta subdivisão foi adotada por ter sido observado um campo de deformação heterogêneo no UHMWPE após a compressão mecânica (ver Figura 38).

3.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

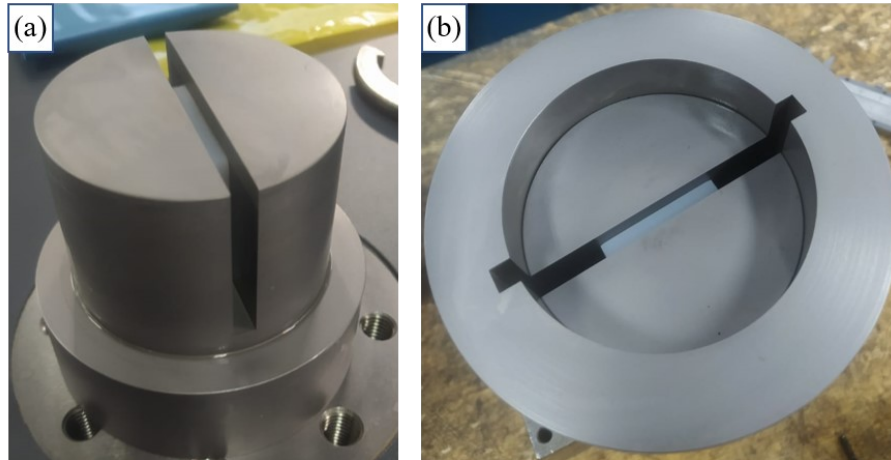
Foi realizada uma série de experimentos divididos em 3 etapas principais: ensaios de compressão mecânica; caracterização microestrutural e mecânica e ensaios tribológicos.

3.2.1 Compressão Mecânica para Modificação Microestrutural

Um dispositivo de compressão em canaleta foi projetado e fabricado para realizar uma compressão em deformação plana nos corpos de prova utilizando o seguinte procedimento:

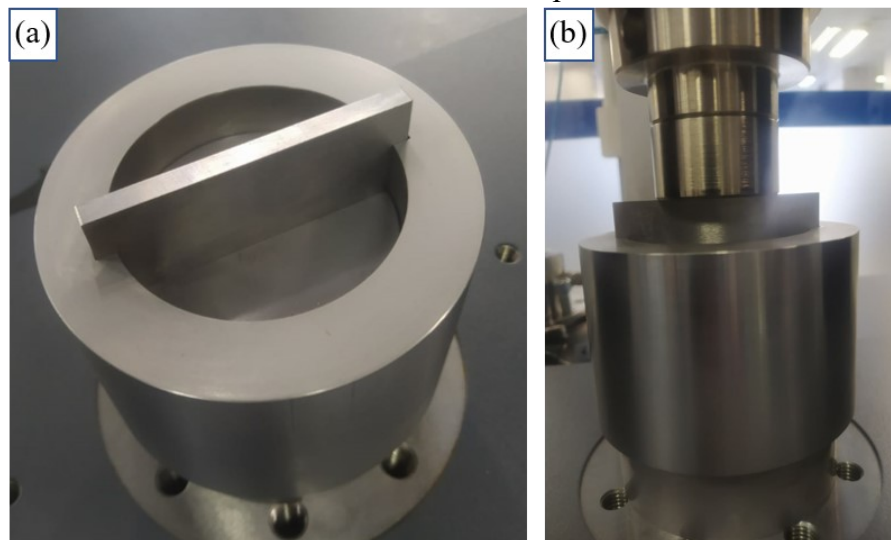
- i) O corpo de prova é posicionado no centro da canaleta do dispositivo de compressão, Figura 20a;
- ii) É inserido o anel externo que serve de guia para o punção e também para dar maior robustez ao dispositivo durante o ensaio, Figura 20b;
- iii) O punção é posicionado sobre o corpo de prova, Figura 21a;
- iv) O dispositivo com o corpo de prova é posicionado em uma máquina de compressão (Shimadzu);
- v) Uma célula de carga com capacidade para 100 kN irá transmitir uma carga para o punção, Figura 21b.
- vi) Após atingir a razão de compressão desejada, a carga é liberada e o corpo de prova é removido do dispositivo para a medição da altura.

Figura 20 – a) Posicionamento da amostra no dispositivo. b) Anel externo alinhado com o rasgo da canaleta.



Fonte: Figura elaborada pelo autor.

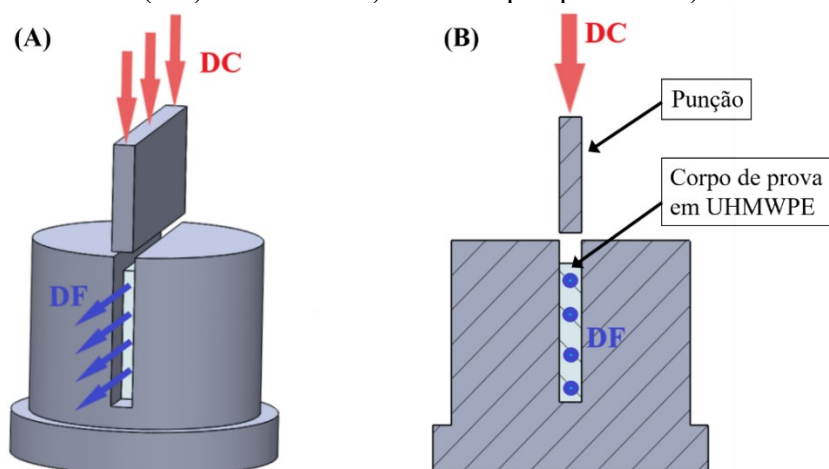
Figura 21 – a) Punção posicionado no dispositivo. b) Prato da célula de carga na posição inicial do ensaio de compressão.



Fonte: Figura elaborada pelo autor.

O dispositivo de compressão foi projetado de forma que à medida em que a carga é aplicada na direção de compressão (DC), ocorre uma deformação na direção de fluxo plástico (DF), Figura 22.

Figura 22 – Configuração do ensaio de compressão com a direção de compressão (DC) e direção de fluxo (DF) indicadas. A) vista em perspectiva. B) vista em corte.



Fonte: Figura elaborada pelo autor.

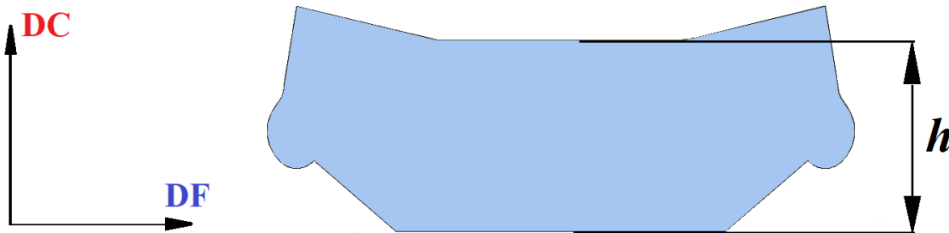
Os experimentos de compressão foram realizados à temperatura ambiente com deslocamento linear do punção a uma velocidade constante de 1,08 mm/min, equivalente a uma taxa de deformação verdadeira da amostra de $\dot{\epsilon} = 0,0001 \text{ s}^{-1}$, escolhida com base nas taxas de compressão utilizadas na literatura (BARTCZAK; VOZNIAK, 2019b; GALESKI *et al.*, 2020; KIM; LOCKER; RUTLEDGE, 2014). As superfícies do corpo de prova em contato com as paredes da matriz e com o punção foram lubrificadas com um lubrificante PTFE para diminuir o atrito (BARTCZAK; VOZNIAK, 2020).

A intensidade da compressão foi determinada em termos da razão de compressão CR, definida como a razão entre a altura inicial e a altura final do corpo de prova após a compressão (BARTCZAK; VOZNIAK, 2020; CHANG *et al.*, 2000). A célula de carga do equipamento deslocou o punção em 21,6 mm, reduzindo a altura do corpo de prova até 14,4 mm, equivalente a uma razão de compressão CR de 2,5, medida na direção de compressão. Essa elevada razão de compressão foi escolhida para assegurar uma mudança estrutural relevante no polímero, já que grande parte da deformação do material é recuperada após a compressão.

Ao atingir o CR de 2,5, a posição final do punção foi mantida por 2,5 horas para minimizar a recuperação da deformação. Após remover a carga compressiva, ocorre uma recuperação da deformação do material, dividida em duas componentes: uma recuperação elástica instantânea que ocorre assim que a carga é removida, e uma recuperação mais lenta que foi monitorada até se tornar desprezível. Para quantificar a taxa em que essa recuperação ocorreu, foram realizadas medições periódicas da altura h do corpo de prova deformado, avaliada ao longo de DC, utilizando imagens de estereoscópio. A posição da linha de medição da altura h foi escolhida de forma que a linha passasse pela região central do corpo de prova,

Figura 23. Ressalta-se que o CR de 2,5 representa um valor nominal da razão de compressão adotada, pois foi observado que o corpo de prova não se deformou de forma homogênea, atingindo a forma final mostrada esquematicamente na Figura 23.

Figura 23 – Esquema do formato final do corpo de prova polimérico após o experimento de compressão mecânica. A recuperação da deformação foi mensurada por meio de medições periódicas da altura h .



Fonte: Figura elaborada pelo autor.

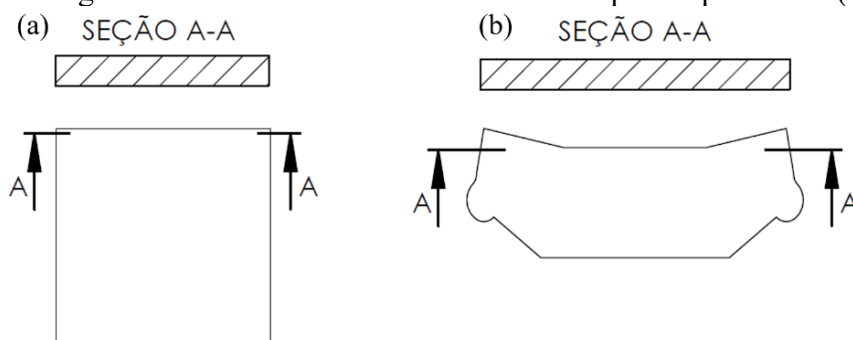
Os experimentos seguintes só foram realizados após a recuperação do material estar estabilizada.

3.2.2 Caracterização Microestrutural

3.2.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi empregada para determinar o grau de cristalinidade de filmes, com aproximadamente 200 μm de espessura, cortados a partir de amostras de UHMWPE utilizando um micrótomo (American Optical AO 820 rotatory). Foram preparados um total de 12 filmes, sendo 6 obtidos a partir de um corpo de prova deformado por compressão e 6 obtidos a partir de um corpo de prova na condição original. Os filmes foram cortados com uma lâmina afiada em segmentos com massa entre 5 e 10 mg, pesados e selados em recipientes de alumínio, conforme a ASTM F2625 – 10 (ASTM, 2016). Os filmes foram retirados próximos à superfície superior dos corpos de prova, perpendicular à direção de compressão, Figura 24. Tomou-se cuidado para que os filmes escolhidos representassem o interior da espessura dos corpos de prova, descartando os primeiros filmes cortados, visto que a etapa da usinagem poderia modificar a estrutura molecular e cristalinidade do polímero.

Figura 24 – Região de corte dos filmes extraídos dos corpos de prova ND (a) e D (b).



Fonte: Figura elaborada pelo autor.

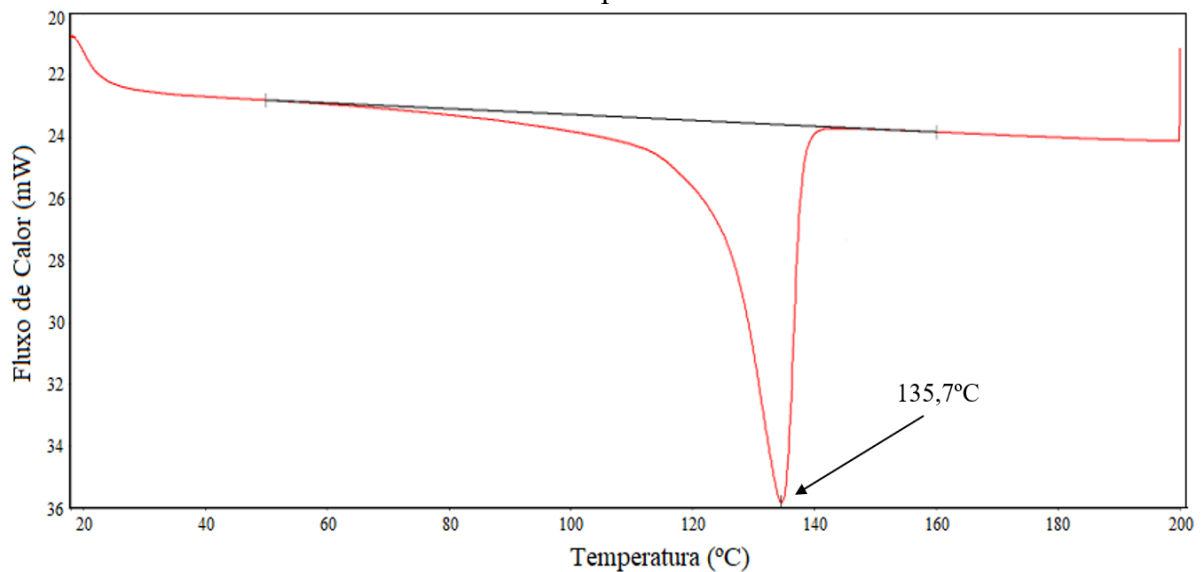
Nesta técnica, a amostra e uma referência são mantidas a temperaturas quase idênticas, enquanto são aquecidas e resfriadas. A diferença na quantidade de calor necessário para provocar mudanças de temperatura entre amostra e referência é registrada em função da temperatura.

As amostras em formato de filme foram analisadas por meio do equipamento Perkin Elmer DSC 6000, aquecendo a partir da temperatura ambiente até 200 °C a uma taxa de aquecimento (e resfriamento) de 10 °C/min (ASTM, 2016). A cristalinidade da amostra é obtida pela integração do pico endotérmico de fusão no ciclo de aquecimento, que resulta na entalpia de fusão em Joules (J). Normaliza-se este valor pela massa da amostra em gramas (g). O grau de cristalinidade percentual (X_c) é calculado dividindo a entalpia de fusão normalizada (ΔH_s) pela entalpia de fusão de um polietileno 100% cristalino ($\Delta H_f = 289,3\text{J/g}$), conforme a Eq. 13 (ASTM, 2016; CZAJA; SUDOŁ, 2011).

$$X_c = \frac{\Delta H_s}{\Delta H_f} \cdot 100 \quad (13)$$

A faixa de integração utilizada neste trabalho foi de 50 a 160 °C, conforme descrito na norma ASTM F2625 – 10 (ASTM, 2016). A Figura 25 mostra um exemplo de curva de aquecimento obtida para uma amostra de UHMWPE.

Figura 25 – Exemplo de curva de aquecimento de uma amostra de UHMWPE obtida por DSC. O pico de integração está localizado entre 50 e 160°C. A temperatura de fusão está indicada pela seta.



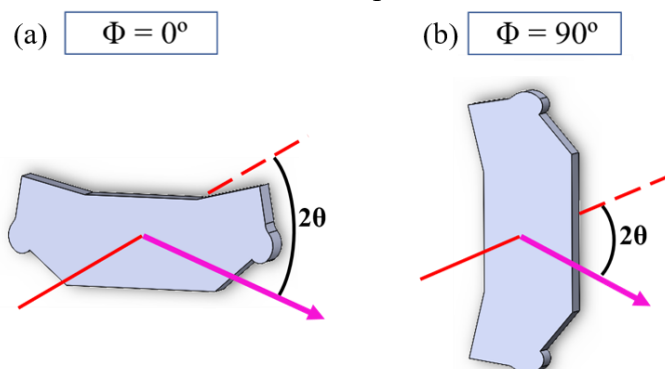
Fonte: Figura elaborada pelo autor.

3.2.2.2 Difração de Raios X (DRX)

A análise dos difratogramas de DRX fornece informações sobre a estrutura cristalina do UHMWPE e, em particular, sobre o grau de cristalinidade, X_c . Além disso, é possível determinar a espessura lamelar com a análise do pico de difração referente ao plano (110) (EDDOUMY *et al.*, 2011; PRABHU *et al.*, 2014). Para investigar essas características, foram medidos dois corpos de prova, um deformado e outro na condição original, utilizando um difratômetro de raios X Bruker D8 discovery em configuração de reflexão. Nessa configuração, o feixe de raios X incidente atinge e penetra a amostra até uma certa profundidade, que varia em função do ângulo 2θ , e então é refletido para o detector. Os espectros de DRX foram registrados com potência máxima de 33 kV e 50 mA, fonte de CuK α (1,5406 Å), passo de 2θ de 0,04°, velocidade de varredura de 0,03° s⁻¹ e considerando ângulos de Bragg na faixa de 2θ entre 10° e 55°.

Foram coletados sinais da difração de raios X provenientes do corpo de prova posicionado em duas direções espaciais em relação à direção de detecção Φ : i) DC perpendicular a $\Phi = 0^\circ$, Figura 26a e ii) DF perpendicular a $\Phi = 90^\circ$, Figura 26b. Os raios X incidentes penetram os corpos de prova e são difratados em direções que dependem da orientação espacial dos planos cristalinos e cadeias amorfas.

Figura 26 – Esquema com o posicionamento do corpo de prova D no porta-amostras nos ângulos: a) $\Phi = 0^\circ$. b) $\Phi = 90^\circ$. O feixe de raios X incidente e refletido é indicado pelas cores vermelha e rosa, respectivamente.



Fonte: Figura elaborada pelo autor.

Os difratogramas foram tratados da seguinte forma:

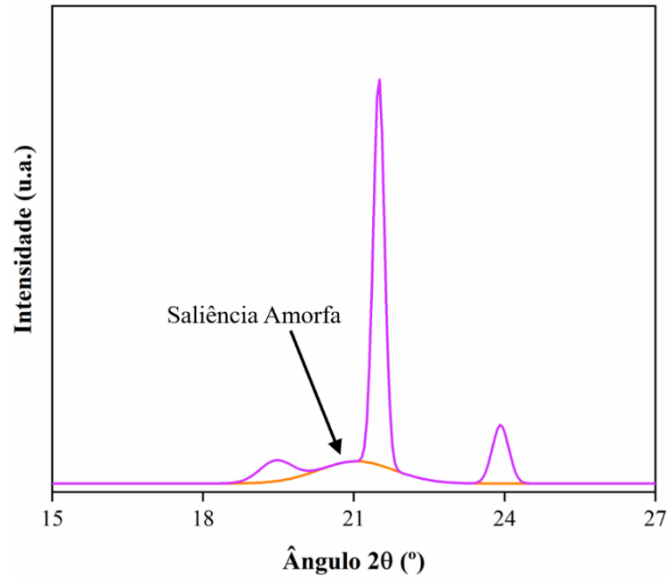
- i) Remoção da linha de base (*background*) utilizando o *software* EVA 10.0.1.0.
- ii) Extração da posição, áreas e largura à meia altura dos picos cristalinos e da saliência amorfa ("halo" amorfo) utilizando o EVA 10.0.1.0.
- iii) Cálculo do grau de cristalinidade X_c utilizando a seguinte relação (EDDOUMY, 2012; KOLANTHAI *et al.*, 2014):

$$X_c = \frac{c}{c+A} \quad (14)$$

Nesta equação, tem-se as seguintes componentes obtidas a partir da deconvolução dos difratogramas:

- C: área total dos picos resultantes da difração dos planos cristalinos, e
 A: área da saliência amorfa obtida conforme mostrado no difratogramas da Figura 27.

Figura 27 - Difratoograma de DRX indicando a componente amorfa. Essa parcela é o complemento dos picos cristalinos para totalizar o espectro completo.



Fonte: Figura elaborada pelo autor.

iv) Sabe-se que durante a deformação mecânica do polietileno pode ocorrer uma transformação de parte dos cristais ortorrômnicos para uma estrutura monoclinica (ADDIEGO *et al.*, 2006; CYBO *et al.*, 2012). Dessa forma, foram avaliadas as áreas dos picos próximos às posições referentes aos planos característicos das estruturas ortorrômbrica e monoclinica presentes nos espectros.

v) Cálculo da espessura lamelar do polietileno. A espessura lamelar pode ser calculada a partir da largura a meia altura (FWHM) do pico referente ao plano (110), localizado em 21,60°, pelo método de alargamento de picos de raios X usando a equação de Scherrer (Eq. 15) (EDDOUMY *et al.*, 2011; KHORSAND ZAK *et al.*, 2011; KOLANTHAI *et al.*, 2014; PRABHU *et al.*, 2014):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_D \cos\theta} \quad (15)$$

Nesta equação, tem se:

D: espessura da lamela em nanômetros;

λ : comprimento de onda da radiação (1,54056 Å para radiação CuK);

k: é uma constante (≈ 1);

β_D : largura à meia altura da intensidade máxima, e

θ : posição de pico.

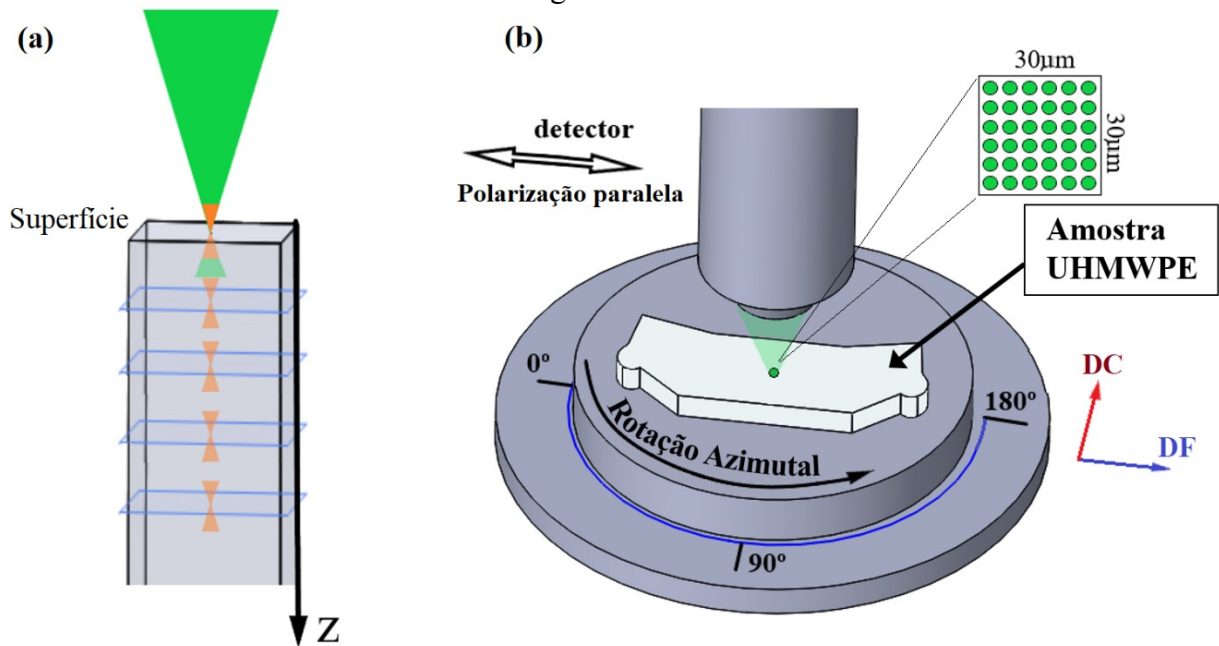
3.2.2.3 Espectroscopia Raman

Modificações na estrutura molecular do UHMWPE decorrentes da compressão mecânica foram avaliadas por espectroscopia Raman usando um equipamento Raman confocal WITec (Alpha300 system). Para isso, as superfícies de dois corpos de prova, um deformado e outro na condição original, foram analisadas em regiões distintas. Os espectros foram registrados usando configuração de retroespalhamento, grade de 1800 linhas/mm, fonte de excitação de laser de diodo de 2,33 eV, comprimento de onda de 532 nm e potência de laser de 22 mW.

As medições angulares foram realizadas com o corpo de prova posicionado em um dispositivo de rotação construído e adaptado para este fim, conforme mostrado na Figura 28b, no qual o laser polarizado foi mantido alinhado paralelamente à direção de 0° e 180°. Foram analisadas 4 regiões distintas: ND, D1, D2 e D3. Em cada região analisada foram obtidos espectros Raman com os corpos de prova em 19 posições angulares, girando o corpo de prova em 19 ângulos azimutais entre 0° a 180°, espaçados em 10°, enquanto o laser focava a 25 μm de profundidade a partir da superfície. Em cada posição angular foi realizado um mapeamento com passos laterais de 6 μm, resultando em um mapa espectral de 30 μm × 30 μm com um total de 36 espectros obtidos em cada posição, resultando em um total de 684 espectros por região analisada (Figura 28b). A profundidade de 25 μm foi escolhida para evitar a detecção de qualquer camada de deformação remanescente do processo prévio de usinagem e/ou acabamento superficial. No caso do corpo de prova deformado, este foi inicialmente posicionado na posição azimutal $\chi = 0^\circ$ com a direção de fluxo plástico paralela à direção da polarização do laser, conforme mostrado na Figura 28b.

O plano focal foi deslocado ao longo da profundidade do corpo de prova, com passo de 5 μm, próximo à superfície, até 15 μm nas camadas mais profundas, para rastrear mudanças quantitativas das fases microestruturais nas regiões abaixo da superfície. Em cada profundidade, o corpo de prova foi posicionado mantendo a direção DF paralela ao detector. Nesta avaliação Raman em função da profundidade foram obtidos espectros únicos em cada posição, com 5 acumulações de 15 s, ao invés de mapas com 36 espectros. A cada profundidade analisada foram obtidos 5 espectros (Figura 28a), girando o corpo de prova em 5 ângulos azimutais entre 0° a 180°, espaçados em 45°.

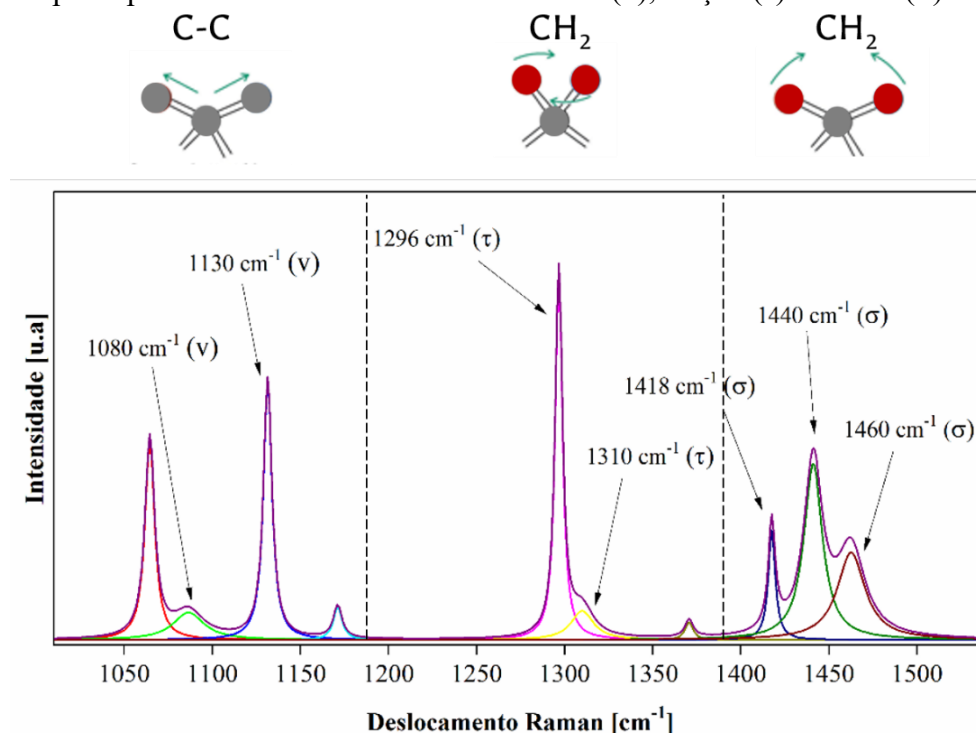
Figura 28 – a) Análise por Raman em função da profundidade usando uma configuração confocal. b) Desenho esquemático do dispositivo projetado para rotacionar o corpo de prova em ângulos azimutais.



Fonte: Figura elaborada pelo autor.

Os espectros foram normalizados pela integral da intensidade total das bandas entre 1250 cm^{-1} e 1350 cm^{-1} . As bandas nessa faixa resultam da vibração das ligações CH_2 no modo torção e podem ser usadas como um padrão de intensidade intrínseco por serem independentes da conformação das cadeias moleculares (AFFATATO *et al.*, 2013; KERESZTURY; FÖLDES, 1990; TOZZI *et al.*, 2014; TROMMER *et al.*, 2015). Em todos os espectros registrados foi subtraído o *background*, obtido por interpolação linear entre os pontos extremos da banda de 1250 cm^{-1} até 1350 cm^{-1} . Em seguida, foi realizada a deconvolução dos espectros em sub-bandas combinando curvas Gaussianas e Lorentzianas por meio de um algoritmo feito no *software* Matlab (PEZZOTTI, 2017; TAKAHASHI *et al.*, 2014b). A Figura 29 mostra um exemplo de espectro em que foi feita a deconvolução da curva em 10 sub-bandas apresentadas com cores distintas, e a curva representando o somatório das diferentes bandas é apresentada em rosa.

Figura 29 – Deconvolução de um espectro Raman típico de UHMWPE mostrando os principais modos vibracionais: estiramento (ν), torção (τ) e flexão (σ).



Fonte: Figura elaborada pelo autor.

Os valores médios das frações volumétricas das fases cristalina ortorrômbica (α_c), amorfa (α_a) e intermediária (α_t) foram calculados a partir dos mapas espectrais de acordo com as seguintes equações (TAKAHASHI *et al.*, 2014b), em que I é a intensidade integral da banda de deslocamento Raman cujo número de onda é identificado pelo subscrito:

$$\alpha_c = \frac{I_{1418}}{0,46(I_{1296} + I_{1310})} \quad (16)$$

$$\alpha_a = \frac{I_{1080}}{0,79(I_{1296} + I_{1310})} \quad (17)$$

$$\alpha_t = 1 - (\alpha_c + \alpha_a) \quad (18)$$

As bandas Raman em 1296 cm^{-1} e 1418 cm^{-1} , ambas atribuídas à estrutura cristalina ordenada, resultam dos modos vibracionais das ligações CH_2 em torção e flexão, respectivamente. Por outro lado, as bandas em 1080 cm^{-1} e 1310 cm^{-1} , ambas atribuídas à estrutura amorfa desordenada, surgem das ligações C-C em estiramento e ligações CH_2 em modo de torção, respectivamente (PEZZOTTI, 2017; TAKAHASHI *et al.*, 2014b).

A orientação das longas cadeias alquilas (C–C) da molécula de polietileno também foi determinada por espectroscopia Raman. A banda de deslocamento Raman em 1130 cm^{-1} , relacionada à vibração de estiramento das ligações C–C, surge principalmente da parte cristalina do polímero e é uma das mais afetadas pela orientação das cadeias no polietileno (AFFATATO *et al.*, 2013; TAKAHASHI *et al.*, 2015). Portanto, a dependência angular da banda de deslocamento Raman em 1130 cm^{-1} com a rotação azimutal foi selecionada neste estudo como um indicador da orientação molecular preferencial.

3.2.2.4 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A morfologia da estrutura do UHMWPE em escala micro-nano foi investigada por microscopia de força atômica (AFM) em modo de contato intermitente (*tapping*) por meio do equipamento JPK Nanowizard, utilizando uma ponta de silício com constante de mola de 3 N/m, frequência de ressonância de 70 kHz e raio nominal de 5 nm. A superfície dos corpos de prova na condição original e deformada foram analisadas em uma área de $30\text{ }\mu\text{m} \times 30\text{ }\mu\text{m}$.

As imagens de AFM foram processadas digitalmente, utilizando o *software* Gwyddion, para quantificar a estrutura cristalina lamelar ordenada usando uma função de autocorrelação. As análises de autocorrelação são úteis para identificar características dominantes das imagens, como direcionalidade e periodicidade de um padrão (GERINGER *et al.*, 2009; LEE *et al.*, 1995).

Análises utilizando funções de autocorrelação de padrões direcionais podem ser usadas para destacar padrões de imagem que apresentam direcionalidade. As estruturas com alta correlação formam áreas brilhantes centralizadas na imagem de autocorrelação bidimensional. A partir das medidas da razão de aspecto da área brilhante centralizada em imagens de autocorrelação, é possível indicar a direcionalidade das características presentes nas superfícies analisadas. Além disso, a direção da área brilhante oval revela a direcionalidade dos padrões que se repetem na imagem de AFM. Para padrões anisotrópicos, a área de alta correlação se estende mais longe da origem, localizada no centro das imagens, formando uma forma oval brilhante. Por outro lado, para estruturas com padrões aleatórios, a área de alta correlação fica restrita a uma pequena região arredondada ao redor do centro da imagem de autocorrelação.

3.2.3 Ensaios de Indentação

As propriedades mecânicas (dureza H e módulo de elasticidade E) do UHMWPE nas condições original e deformada por compressão foram avaliadas por meio de ensaios de indentação. Para isso, foi utilizado um equipamento (UMT3 CETR) com sensor de força de 20 N e um indentador do tipo Rockwell C, com geometria cônica de 120° e com ponta de diamante, com raio de 200 μm . Foram feitas 5 indentações em cada corpo de prova (ND e D), igualmente espaçadas em 1 mm, em regiões coincidentes com a posição do centro das trilhas dos ensaios de desgaste.

Cada indentação consistiu de três etapas: carregamento linear de 1 N até 18 N em 1 minuto, mantendo a carga de 18 N por um tempo de fluência de 15 segundos, seguido de descarregamento linear de 18 N a 1 N em 1 minuto. Uma curva de força em função da profundidade de penetração foi registrada, e a parcela de descarregamento das curvas foram aproximadas por um polinômio de segunda ordem para calcular o módulo de rigidez S . A área de contato no ponto de máxima carga é calculada a partir da profundidade de contato h_c , considerando a função de forma de uma geometria cônica ideal. A partir da área de contato e do módulo de rigidez, foram calculados a dureza e o módulo elástico reduzido, conforme descrito na seção 2.3.3. O módulo de elasticidade E do polímero nas duas condições, original e comprimido, foi calculado conhecendo o módulo elástico reduzido, o módulo de elasticidade do indentador de diamante e os valores do coeficiente de Poisson do par de materiais em contato, UHMWPE e diamante. Esses parâmetros foram obtidos a partir da literatura. Para o coeficiente de Poisson foram utilizados os valores de 0,46 e 0,07 para o UHMWPE e o diamante, respectivamente. O valor utilizado para o E do diamante foi 1141 GPa (OLIVER; PHARR, 1992; ZHANG *et al.*, 2017).

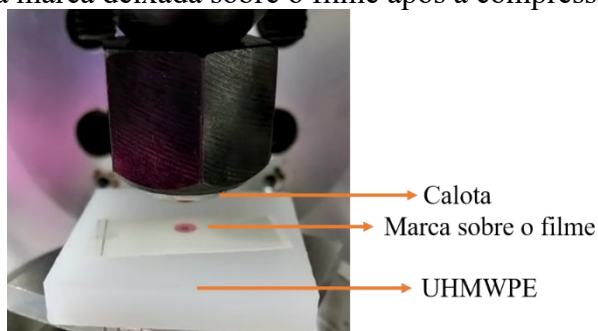
3.2.4 Medição da Pressão e Área de contato

A pressão e a área de contato entre o par de amostras utilizados nos ensaios de deslizamento com movimento recíproco foram obtidas experimentalmente por meio de sensores de pressão (filmes de folha dupla da FujiFilm com 0,2 mm de espessura). Três tipos diferentes de filmes foram utilizados:

- LLW - Faixa de medição de 0,5 a 2,5 MPa.
- LW - Faixa de medição de 2,5 a 10 MPa.
- MS - Faixa de medição de 10 a 50 MPa.

O par de amostras foi uma placa plana UHMWPE e uma calota esférica de liga de cobalto-cromo-molibdênio extraída de uma cabeça femoral de prótese de quadril comercial, com diâmetro de 28 mm. A força aplicada foi de 280 N, a mesma utilizada nos ensaios de deslizamento com movimento recíproco. O par de amostras foi montado no equipamento de ensaio de desgaste, com um filme revelador para cada medição da pressão de contato, conforme mostrado na Figura 30. O equipamento possui seis estações de desgaste das quais cinco foram utilizadas para os ensaios de deslizamento cíclico; portanto, foram utilizadas no total 5 calotas esféricas e 10 amostras de polímero, sendo 5 na condição original e 5 deformadas por compressão.

Figura 30 - Esquema do ensaio de compressão para determinação da área e pressão de contato. Na figura estão indicadas uma amostra em UHMWPE, a calota que pressiona o filme e a marca deixada sobre o filme após a compressão.



Fonte: Figura elaborada pelo autor.

Em cada medição, a força vertical de 280 N foi aplicada gradativamente durante 5 segundos e mantida durante cerca de dois minutos. Após o descarregamento, a extensão da área de contato foi medida a partir das marcas deixadas no filme. Essa área de contato foi definida como a área total da superfície envolvida na interface das amostras em contato medida pelo Fujifilm, que foi digitalizada e armazenada digitalmente. A análise de imagem foi então feita com um *software* fornecido pela Fujifilm, que foi usado para traçar o limite de cada área de contato para obter uma área de contato medida em unidades de pixels², que foram convertidas para mm². A pressão de contato foi então calculada em cada filme dividindo a força de contato pela área de contato, que representa a pressão média em toda a área interfacial envolvida. Já a pressão máxima é obtida identificando o pixel em que a pressão de contato calculada foi máxima.

3.2.5 Ensaios Tribológicos

3.2.5.1 Ensaios de deslizamento cíclico

Ensaios de deslizamento com movimento linear recíproco foram realizados para a avaliação de mudanças na resistência tribológica do UHMWPE resultante da aplicação da deformação compressiva. Para isso, foi utilizado um equipamento simulador de quadril multi-estações (AMTI-Boston hip simulator), que produz movimentos angulares em três eixos cartesianos, além de aplicação de carga com controle hidráulico. O equipamento possui a vantagem de ser multi-estações, permitindo a realização de vários ensaios simultâneos, reduzindo o tempo total dos experimentos. Um dispositivo foi especialmente projetado e fabricado para adaptar este equipamento de forma a possibilitar a realização do movimento linear recíproco com geometria de contato do tipo esfera contra placa.

Os parâmetros de movimento adotados para o ensaio foram curso de comprimento de 10 mm e frequência do movimento recíproco de 1 Hz realizado pela esfera, resultando em uma velocidade média entre corpos de 20 mm/s. Os ensaios foram conduzidos a seco em ambiente controlado, conforme os ensaios realizados por outros autores (BARYLSKI *et al.*, 2020; DAYYOUB *et al.*, 2020). A temperatura e a umidade relativa do ambiente registradas durante o período em que os experimentos foram realizados foram de $(21,7 \text{ °C} \pm 0,6) \text{ °C}$ e $(59 \pm 2,5) \%$, respectivamente.

Foram ensaiados 9 corpos de prova de UHMWPE, sendo 6 D e 3 ND. Três corpos de prova D foram avaliados na direção DC e os outros três, na direção DF. Foram utilizadas 5 estações de desgaste; os ensaios foram, portanto, realizados em 2 séries. Primeiro foram ensaiados 5 pares e, em seguida, os 4 pares restantes, posicionados em estações aleatórias. Desta forma, o UHMWPE foi avaliado em triplicata em cada condição, DF, DC e ND.

Em relação à força aplicada no ensaio, vários autores identificaram pouco desgaste em ensaios com movimento recíproco utilizando níveis de pressão de contato próximos à tensão de escoamento do material (POPOOLA *et al.*, 2010; SAIKKO, 2014). Dessa forma, foi proposto trabalhar com uma pressão de contato acima da tensão de escoamento do polímero. Para que fosse possível determinar as condições ideais de ensaio, foram realizados ensaios piloto com diferentes cargas para verificar a estabilidade do equipamento e a perda de material na trilha formada durante o ensaio. Após os ensaios piloto, foi definida uma carga de 280 N para todos os ensaios, equivalente à pressão máxima e média estimadas pela teoria do contato elástico de Hertz, de 48 MPa e 32 MPa, respectivamente, resultante da área de contato calculada de 9 mm^2 . Esses valores de pressão foram calculados utilizando parâmetros obtidos na literatura. Para o Poisson foram considerados os valores de 0,46 e 0,33, para o UHMWPE e o CoCrMo,

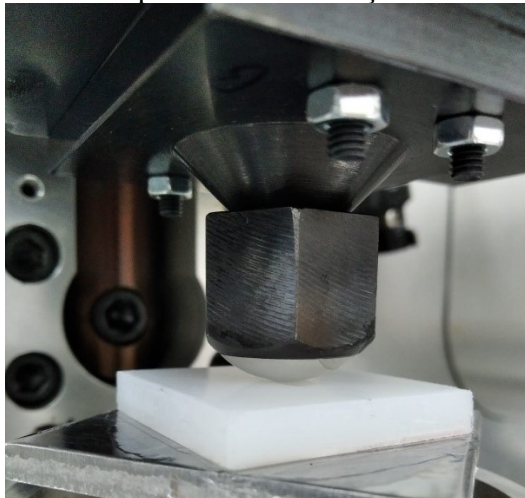
respectivamente. Para o E foram considerados os valores de 495 MPa e 220 GPa, para o UHMWPE e CoCrMo, respectivamente (CAMPIONI *et al.*, 2012; GOMOLL; WANICH; BELLARE, 2002; OLIVER; PHARR, 1992; ZHANG *et al.*, 2017). A teoria de Hertz foi utilizada para obter uma estimativa das características do contato estabelecido nos ensaios de deslizamento recíproco; entretanto, cabe ressaltar que a validade desta teoria é limitada nos casos de contatos envolvendo um material viscoelástico, pela ausência da parcela de deformação viscosa nos cálculos.

Considerando a pressão média de 32 MPa obtida de acordo com a teoria de Hertz, observa-se que esta está acima da tensão de escoamento do UHMWPE, de 22 MPa (PRUITT, 2005), e também acima da faixa de tensões de contato esperadas em articulações de joelho, de cerca de 3 MPa a 24 MPa sob uma carga de 1200 N, dependendo da conformidade geométrica (SATHASIVAM *et al.*, 2001). Portanto, os ensaios executados estiveram em regime de desgaste bastante severo considerando a aplicação do UHMWPE em sistemas de articulação de joelho. Espera-se que esta condição de carga possibilite a intensificação dos mecanismos de atrito do par de materiais, estabelecendo a avaliação comparativa entre os estados ND e D do UHMWPE sob uma condição tribológica de pior caso (*worst case*).

A geometria de contato do tipo esfera contra placa foi possibilitada por meio de uma calota esférica obtida a partir de uma cabeça femoral de liga de cobalto-cromo-molibdênio com diâmetro de 28 mm, utilizada em próteses de quadril comerciais, em contato com uma placa plana de UHMWPE, que é o corpo de prova avaliado. Este contato simula, de forma simplificada, o movimento principal de flexão de uma articulação de prótese de joelho, com contato não conforme formado entre o inserto tibial de UHMWPE e o componente femoral de liga de CoCrMo. As cabeças femorais utilizadas foram idênticas às utilizadas por Kapps (2015), com rugosidade R_a de $0,0120 \mu\text{m} \pm 0,0016 \mu\text{m}$, medida a partir de 3 cabeças femorais, com *cut-off* de 0,25 mm e comprimento de medição de 5 mm (KAPPS, 2015). Na Figura 31 é mostrado o par de ensaio montado na estação de desgaste do equipamento de ensaio.

Os ensaios foram realizados até 1 milhão de ciclos, sendo que, a cada 200 mil ciclos, foram realizadas paradas para inspecionar o estado das superfícies. Em cada parada, os corpos de prova foram retirados totalmente fixos nos respectivos porta-amostras, para garantir que estivessem na mesma posição relativa em relação às calotas ao retornarem para ensaio.

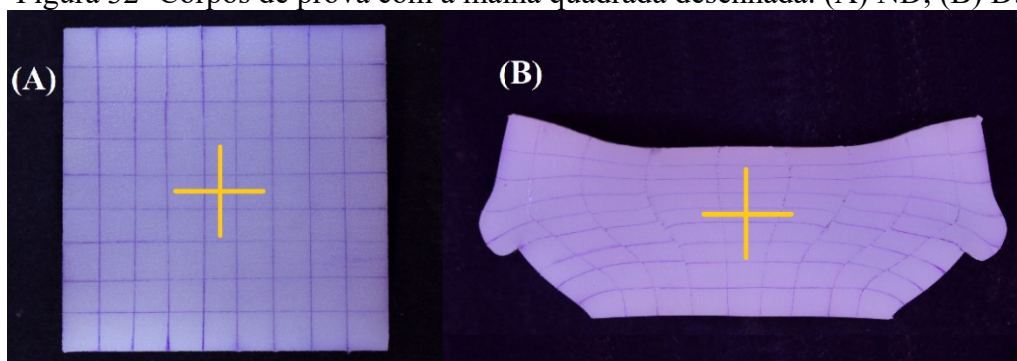
Figura 31 – Porta-esferas projetado para realizar movimentos lineares a partir de um simulador de quadril com 6 estações de trabalho.



Fonte: Figura elaborada pelo autor.

O posicionamento do centro das trilhas de desgaste foi determinado considerando a região central do corpo de prova ND e a respectiva posição dessa região no corpo de prova D, Figura 32. Para isso, foi desenhada na superfície uma malha quadrada medindo 4 mm x 4 mm, previamente à aplicação da compressão mecânica, Figura 32a. Após a compressão, o centro do corpo de prova foi deslocado para 9 mm da face superior, Figura 32b. Os ensaios de desgaste no UHMWPE deformado foram realizados 6 meses após a compressão, para garantir a estabilização da recuperação viscoelástica no momento em que os ensaios foram realizados.

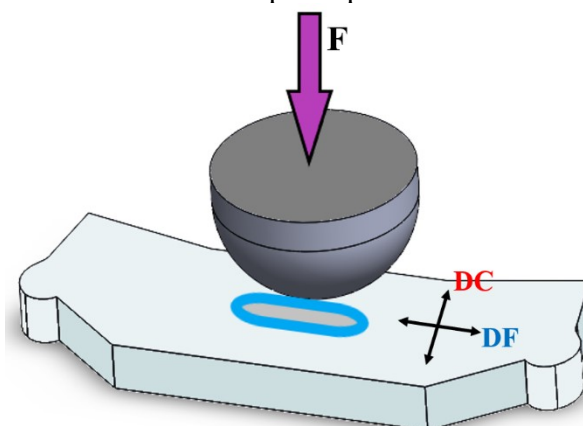
Figura 32 -Corpos de prova com a malha quadrada desenhada. (A) ND; (B) D.



Fonte: Figura elaborada pelo autor.

A Figura 33 mostra o esquema da configuração de ensaio de um corpo de prova D com uma trilha posicionada em DF.

Figura 33 – Esquema do ensaio de deslizamento cíclico exemplificando uma trilha formada em DF de um corpo de prova deformado.



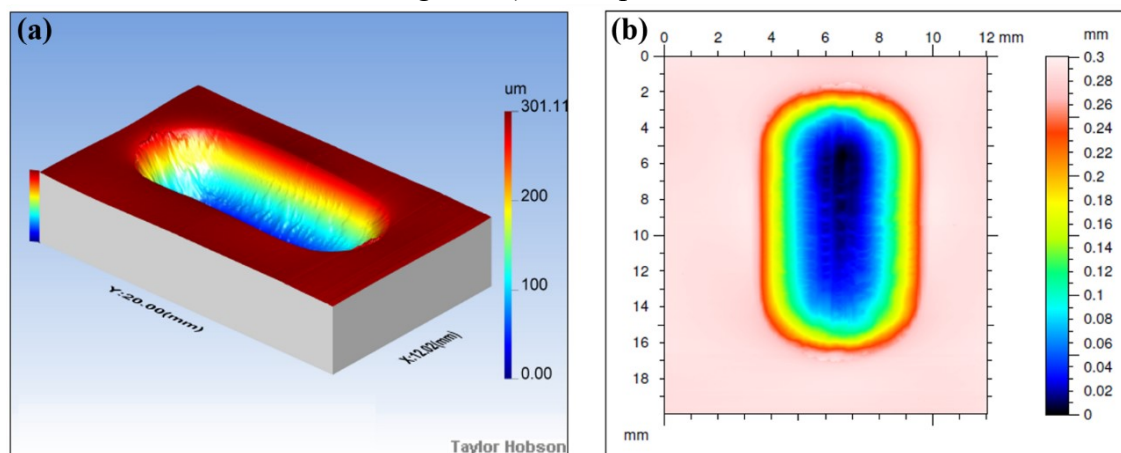
Fonte: Figura elaborada pelo autor.

Durante os ensaios, os dados da força tangencial de atrito exercida na região de desgaste foram registrados pelo *software* NetControl do equipamento, em função da posição do contato entre o par de ensaio ao longo de cada ciclo de movimento. A força de atrito em função da posição do contato em ciclo completo forma um laço de histerese, cuja área corresponde à energia de atrito dissipada durante cada ciclo de deslizamento. A histerese é devida a mudanças de entropia associadas à deformação viscoelástica e viscoplástica (EDDOUMY, 2012). A energia dissipada em função do número de ciclos até o final do ensaio foi registrada para cada par, em intervalos de ciclos espaçados. Esses valores registrados foram utilizados para obter a energia dissipada média de 3 grupos amostrais: ND, DC e DF. Os grupos ND, DC e DF foram definidos para representar as trilhas dos corpos de prova no estado original e deformados, destes, nas direções DC e DF.

Após os ensaios, os corpos de prova poliméricos e as contrafaces metálicas foram inspecionadas por microscopia óptica e as trilhas de desgaste no UHMWPE foram medidas por perfilometria tridimensional (medidor de forma e rugosidade PGI 830 Taylor Hobson acoplado ao *software* μ tra 5.14.9.70, com apalpador cônico de 90° e ponta de diamante de 2 μ m de raio). Os perfis tridimensionais das trilhas de desgaste foram obtidos e analisados uma semana após os ensaios usando o *software* TalyMap Gold 4.1.2.4434. A resolução média utilizada foi de 4001 x 440 pixels (12,1 mm x 22 mm) para ND, 4001 x 350 pixels (11,7 mm x 19,8 mm) para DC e 4001 x 427 pixels (12,1 mm x 21,3 mm) para DF. Os perfis primários das trilhas foram planejados para que fosse possível obter resultados comparáveis entre os corpos de prova. Para isso, foi realizada uma remoção de forma utilizando o método *least square plane*, com um polinômio de grau 4. Na Figura 34 é mostrado um exemplo de medição de uma trilha de desgaste em vista tridimensional e planejada. No apêndice C são apresentados resultados

completos da morfologia das trilhas de desgaste, onde é possível ver mais detalhes sobre as medições.

Figura 34 – Exemplo de medição tridimensional da superfície do UHMWPE após ensaio de desgaste, visualizada utilizando o *software* TalyMap. a) Perfil tridimensional de uma trilha de desgaste. b) Trilha planificada.



Fonte: Figura elaborada pelo autor.

Após a realização da perfilometria tridimensional, um corpo de prova de cada condição de ensaio (ND, DC e DF) foi avaliado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a identificação dos mecanismos de desgaste, resultantes dos ensaios de deslizamento cíclico. Para isso, os corpos de prova foram recobertos com uma fina camada de ouro, em torno de 10 nm, e as trilhas foram observadas por MEV (Zeiss, modelo EVO MA 15 da UTFPR) utilizando a configuração de elétrons secundários e tensão de aceleração de 20 kV.

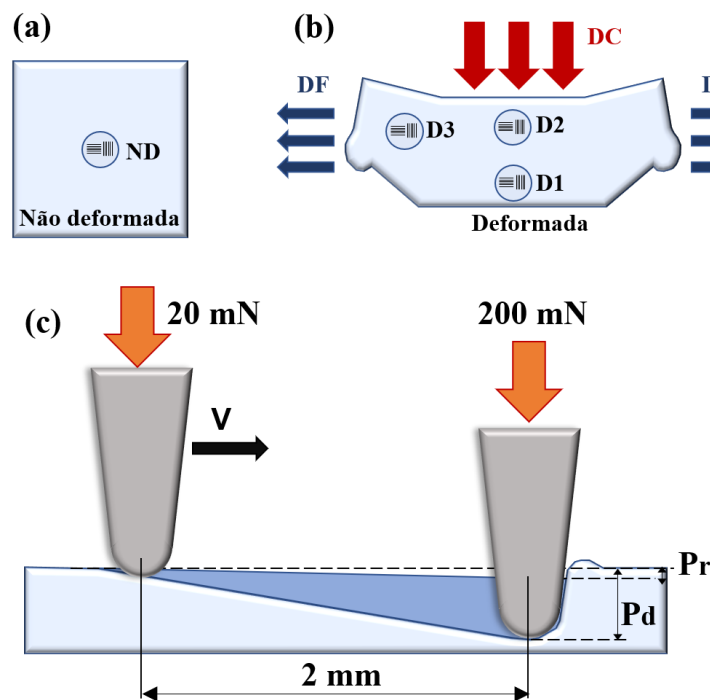
3.2.5.2 Ensaios de riscamento

A resistência tribológica foi também avaliada com ensaios de riscamento de forma a compreender a relação do campo de deformação complexo originado pelo processo de compressão mecânica no UHMWPE com o desempenho tribológico. Para isso foram determinadas três regiões de análise do corpo de prova submetido à compressão mecânica, D1, D2 e D3, conforme apresentado na Figura 35b. A região central de um corpo de prova na condição original (ND) também foi submetida a ensaio de riscamento para comparação, conforme indicado na Figura 35a. Todas as regiões de ensaio foram analisadas em duas direções ortogonais; no caso do corpo de prova submetido à compressão, foram produzidos riscos nas direções paralela (DC) e perpendicular (DF) à direção da compressão. Em cada região de

análise foram produzidos um total de seis riscos em cada direção, com uma distância de 0,3 mm entre os riscos, a fim de avaliar a repetibilidade.

Os ensaios foram realizados em um microtribômetro (UMNT CETR), utilizando um riscador de formato cônico com ponta de diamante de 25 μm de diâmetro. Os riscos foram realizados sob velocidade constante (v) de 0,04 mm/s ao longo de 2 mm de distância. A força de riscamento (N) foi aumentada linearmente ao longo do risco, de 20 mN até 200 mN, enquanto se mediu a força de resistência ao risco utilizando um sensor de força biaxial de 500 mN. Na Figura 35c é apresentado um esquema do ensaio. Durante o riscamento, a ponta atingiu uma profundidade final (máxima) P_d , medida no final do ensaio. A profundidade residual final P_r foi medida no dia seguinte, após a recuperação da parcela elástica da deformação resultante do riscamento, utilizando perfilometria tridimensional (Taylor Hobson PGI830), com apalpador cônico de 90° com ponta de diamante com 4 μm de diâmetro.

Figura 35 - a) Corpo de prova não deformado; os riscos foram realizados na região ND. b) Corpo de prova após compressão; os riscos foram realizados nas regiões D1, D2, D3. c) Ensaio de riscamento mostrando a carga crescente aplicada linearmente e as profundidades residual final (P_r) e máxima (P_d) atingida no final do risco.



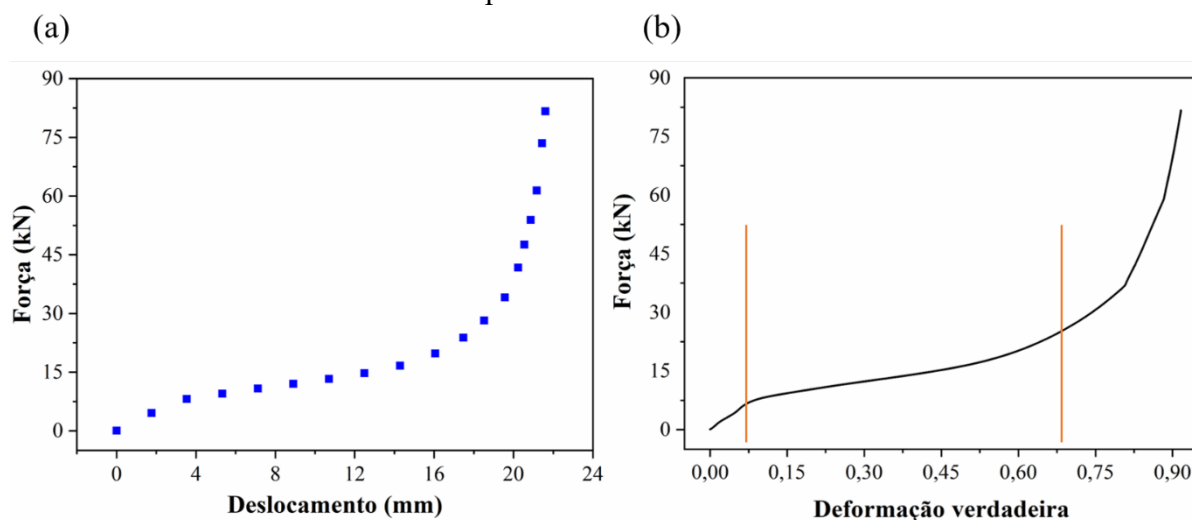
Fonte: Figura elaborada pelo autor.

4 RESULTADOS

4.1 COMPRESSÃO MECÂNICA

A curva da força de compressão aplicada em função da deformação de um corpo de prova de UHMWPE é apresentado na Figura 36. A deformação verdadeira foi calculada a partir dos dados de deslocamento do punção por meio da Eq. (1).

Figura 36 – Força de compressão de um corpo de prova de UHMWPE submetido ao ensaio de compressão em função do deslocamento (a) e da deformação verdadeira (b). Retas em laranja indicam pontos de inflexão da curva.



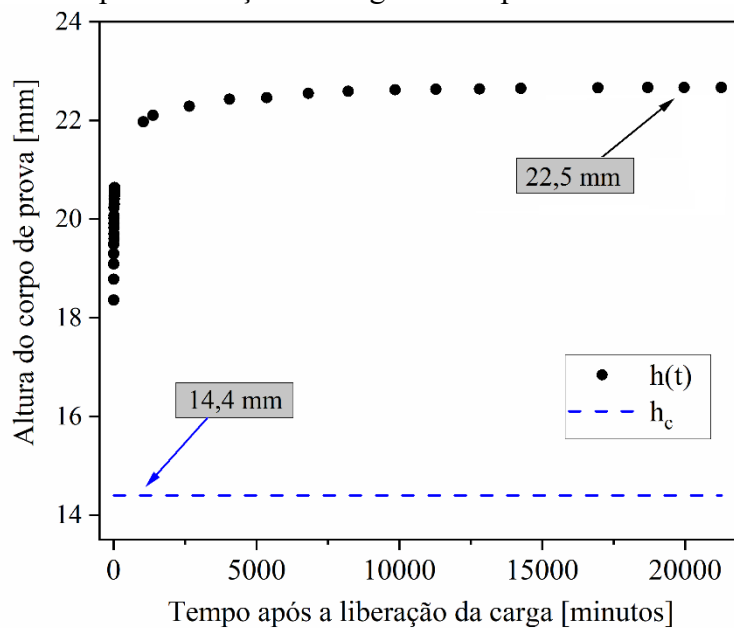
Fonte: Figura elaborada pelo autor.

O valor máximo da deformação verdadeira (ϵ) das amostras deformadas neste trabalho foi em torno de 0,92, correspondente ao valor de CR de 2,5. O gráfico na Figura 36 indica que a compressão atingiu o ponto máximo de deformação do corpo de prova antes da falha. Cabe ressaltar que a escolha do nível de deformação teve a finalidade de induzir mudanças permanentes significativas na estrutura do polímero deformado, tendo em vista que esse material possui altas taxas de recuperação. No nível de deformação utilizado, o material apresentou dois pontos de inflexão principais. O primeiro ponto de inflexão, observada para uma deformação verdadeira em torno de 0,07, ocorre no início do escoamento do material. Na segunda inflexão, em torno de 0,68, ocorre um abrupto aumento da tensão com o aumento da deformação verdadeira. De acordo com Cao e colaboradores (2018), durante a deformação do UHMWPE, ocorre uma rotação lamelar na direção de fluxo plástico antes do endurecimento por deformação e a partir da região de endurecimento por deformação ocorre fragmentação de lamelas cristalinas (CAO *et al.*, 2018). Segundo Bartczak e colaboradores (2019), a

fragmentação de lamelas cristalinas altamente deformadas na região de deformação verdadeira ϵ entre 0,6 e 1,0 devido a concentradores de tensão gerados na interface amorfa-cristalina (BARTCZAK; VOZNIAK, 2019a). Como o endurecimento por deformação na Figura 36 ocorreu dentro da faixa de valores na qual a fragmentação de lamelas cristalinas é reportada, é esperado que, de fato, tenha ocorrido fragmentação das lamelas cristalinas dos corpos de prova após deformação mecânica.

A Figura 37 apresenta um exemplo da curva de recuperação obtida a partir das medições da altura h de uma amostra deformada. A linha tracejada em azul representa a altura $h_c = 14,4$ mm que a amostra atingiu dentro do dispositivo de compressão quando a deformação atingiu uma razão de compressão de 2,5. O valor de h_c foi obtido considerando que a célula de carga da máquina deslocou o punção sobre os corpos de prova, reduzindo a altura da amostra em 21,6 mm.

Figura 37 – Comportamento da recuperação da deformação de um corpo de prova de UHMWPE após a remoção da carga de compressão em escala logarítmica.



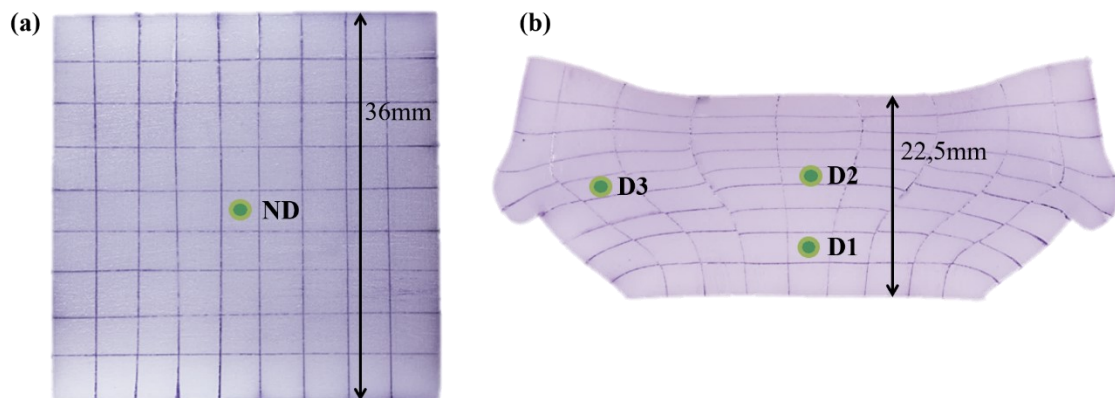
Fonte: Figura elaborada pelo autor.

A recuperação elástica instantânea foi seguida por outro processo de recuperação mais longo e dependente do tempo, que foi intenso nos primeiros 10 minutos após a descarga, depois desacelerou e estava completo após 10000 minutos, em torno de uma semana. Após a recuperação completa da deformação, os corpos de prova atingiram um valor CR final de 1,6, considerando os valores de altura inicial e as médias das alturas finais de 36 mm e 22,5 mm respectivamente, conforme indicado na Figura 38. A altura dos corpos de prova recuperou em

torno de 8 mm. Portanto, em torno de 56% da deformação compressiva é recuperada após a liberação da carga. Os resultados de recuperação da deformação obtidos são comparáveis com os resultados obtidos por Bartczak (2005) que avaliou a recuperação de um polietileno de alta densidade deformado até uma deformação verdadeira igual a 1,0 e verificou que a recuperação já estava quase completa após 1 hora e cessou completamente após um período de um mês (BARTCZAK, 2005). Os experimentos subsequentes à deformação compressiva só foram realizados após um período mínimo de uma semana após a liberação da carga compressiva para minimizar possíveis diferenças no campo de deformação entre os corpos de prova.

A visão macroscópica dos corpos de prova de UHMWPE é apresentada na Figura 38, antes e depois da aplicação da deformação compressiva. A Figura 38a mostra o corpo de prova na condição original, na qual foi desenhada uma malha linear quadrada de 4 mm × 4 mm. O corpo de prova deformado é apresentado na Figura 38b, no qual observa-se que a malha quadrada original foi distorcida, evidenciando um campo de deformação não homogêneo experimentado pelo corpo de prova. Para avaliar os efeitos deste complexo campo de deformação na modificação microestrutural e na resposta tribológica, foram definidas três regiões diferentes de análise, D1, D2 e D3 no corpo de prova deformado, de tal forma que a região D2 coincide com o quadrado central da região ND antes da deformação. Uma avaliação visual das malhas presentes na Figura 38 mostra que a região D1 ficou menos deformada do que as regiões D2 e D3. No corpo de prova original, as análises se concentram em uma região central, identificada como ND. O campo de deformação heterogêneo faz com que cada região apresente um nível de deformação verdadeira diferente, conseqüentemente, é evidente que o valor do CR utilizado é uma média que varia consideravelmente em regiões distintas do corpo de prova.

Figura 38 - Visão macroscópica dos corpos de prova de UHMWPE com identificação das regiões analisadas, em torno do quadrado central no corpo de prova não deformado (a) e em três regiões distintas no corpo de prova deformado (b).



Fonte: Figura elaborada pelo autor.

4.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

4.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os valores do percentual de cristalinidade obtidos por meio da Eq. (13) foram de $54,70\% \pm 2,94\%$ para a amostra de UHMWPE na condição original e $55,30\% \pm 2,43\%$ para a amostra deformada por compressão. As dispersões informadas se referem ao desvio-padrão de 6 amostras. Verificou-se que não houve diferenças significativas entre os graus de cristalinidade de ambas as amostras (ANOVA, $p = 0,622$, $\alpha = 0,05$).

Alguns autores observaram uma diminuição na cristalinidade do UHMWPE deformado por compressão com razões de compressão elevadas. Boontongkong e colaboradores (1998) observaram uma diminuição da cristalinidade para o UHMWPE, resina GUR 4150, para razões de compressão acima de 1,95, em torno de 4% para um CR de 3,2 e 6% para um CR de 4,0. Sobieraj e colaboradores (2005) observaram uma diminuição em torno de 7% na cristalinidade para o UHMWPE, resina GUR 1050, deformado por compressão com um CR de 1,8. No entanto, a técnica de DSC aplicada neste trabalho não foi capaz de detectar diferenças de cristalinidade entre as amostras analisadas.

É possível que os resultados inesperados ocorreram devido à preparação dos filmes finos utilizados nas medições de DSC. Os filmes foram seccionados utilizando um ultra micrótomo (American Optical AO 820 rotatory). No entanto, mesmo possuindo lâminas afiadas e os cortes serem precisos, ocorre um certo grau de deformação nas superfícies seccionadas. Acredita-se que essa deformação pode ser evitada utilizando cortes criogênicos. No entanto, Galeski e colaboradores (2010) cortaram amostras de polietileno utilizando um crio-ultra

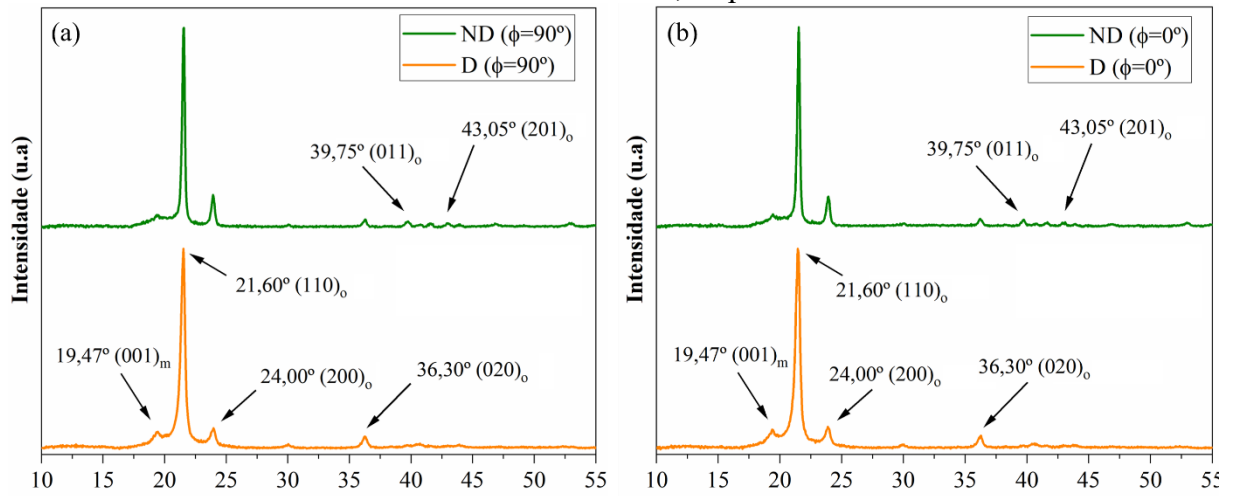
micrótomo equipado com uma faca de diamante a uma temperatura de $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$, com o objetivo de expor a estrutura interna de amostras poliméricas para microscopia AFM. Foi observado que todas as imagens de AFM, coletadas para várias amostras diferentes de polietileno apresentaram deformação plástica no plano de corte (GALESKI *et al.*, 2010).

4.2.2 Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 39 são apresentados os padrões de difração dos corpos de prova de UHMWPE nas duas condições, original (ND) e deformada por compressão (D), obtidos nas duas posições Φ em relação ao detector de raios X, de 0° (Figura 39a) 90° (Figura 39b). Não houve diferença no padrão de difração com a posição Φ , ou seja, os planos cristalinos são difratados da mesma maneira independentemente da posição do corpo de prova. Embora isso era esperado no corpo de prova ND, no corpo de prova D, a compressão mecânica produziu fluxo de material na direção ortogonal à aplicação de carga, o que poderia ter modificado a distribuição dos planos cristalográficos deste corpo de prova; entretanto, no procedimento de medição utilizado, tal fato não foi detectado. Observando os difratogramas obtidos dos corpos de prova ND e D, foram detectados, tanto em Φ de 0° ou 90° , picos de difração referentes aos planos característicos das estruturas ortorrômbica e monoclinica, localizados nas seguintes posições de 2θ : $21,60^{\circ}$; $24,00^{\circ}$; $36,30^{\circ}$; $39,75^{\circ}$; $43,05^{\circ}$ e $19,47^{\circ}$ (EDDOUMY, 2012; LI *et al.*, 2001).

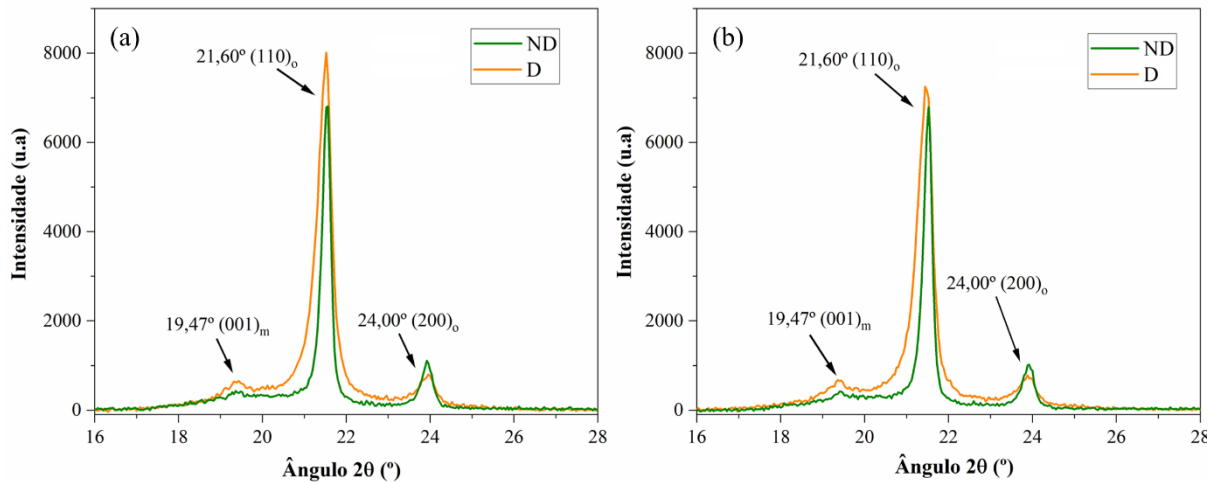
Por outro lado, realizando análises por meio do *software* EVA 10.0.1.0, diferenças significativas foram observadas quando os difratogramas resultantes dos dois corpos de prova foram comparados. As principais diferenças são observadas nos difratogramas ampliados apresentados na Figura 40 e na Figura 41. Segundo Eddoumy (2011), mudanças nas intensidades e larguras dos picos observados nos difratogramas de amostras de UHMWPE deformadas plasticamente indicam uma possível reorientação de planos cristalográficos que rotacionaram com a aplicação de carga compressiva (EDDOUMY, 2012; LI *et al.*, 2001).

Figura 39 - Padrão da difração de raios X dos corpos de prova de UHMWPE nas condições original (ND) e deformada por compressão (D), nas posições Φ de: a) 90° e b) 0° . Os subíndices “o” e “m” indicam que as posições dos picos representam planos nas estruturas ortorrômbica e monoclinica, respectivamente.



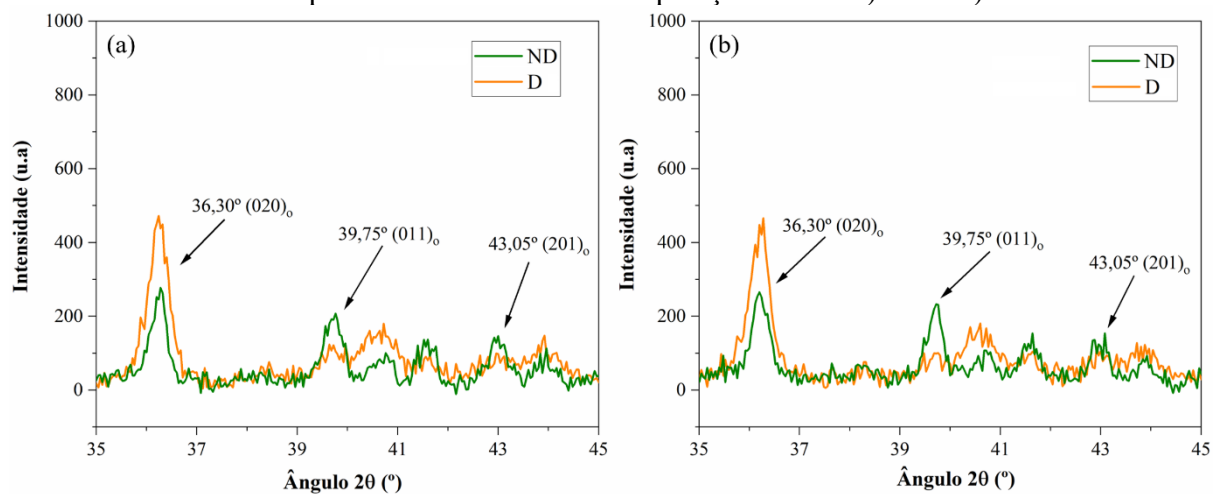
Fonte: Figura elaborada pelo autor.

Figura 40 - Padrão da difração de raios X dos corpos de prova de UHMWPE nas condições ND e D para 2θ entre 16° e 28° nas posições Φ de: a) 90° e b) 0° .



Fonte: Figura elaborada pelo autor.

Figura 41 - Padrão da difração de raios X dos corpos de prova de UHMWPE nas condições ND e D para 2θ entre 35° e 45° nas posições Φ de: a) 90° e b) 0° .



Fonte: Figura elaborada pelo autor.

De acordo com os difratogramas na Figura 40, uma primeira diferença detectada foi quanto ao pico referente ao plano (001) da estrutura monoclinica centrado na posição 2θ de $19,47^\circ$, que teve um aumento da área quando o corpo de prova foi deformado por compressão. Eddoumy e colaboradores (2011) realizaram experimentos de DRX em amostras deformadas por tração, com a direção de fluxo plástico em relação ao ângulo azimutal Φ coincidindo com a direção utilizada no presente trabalho. Esses autores também observaram um aumento na intensidade do pico referente ao plano (001) da estrutura monoclinica na amostra deformada e atribuiu esse aumento a uma transformação martensítica parcial da fase ortorrômbica para monoclinica sob tensão trativa (EDDOUMY *et al.*, 2011).

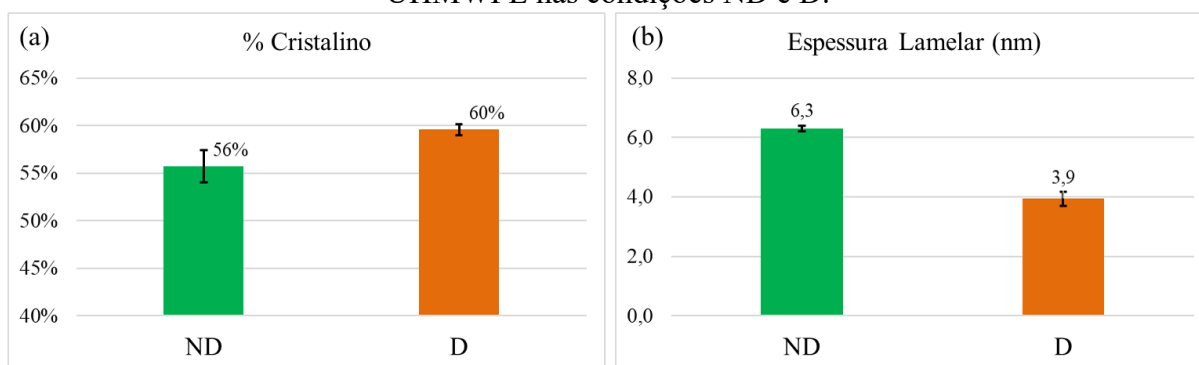
Ainda pela Figura 40, a segunda diferença detectada foi quanto ao pico centrado na posição 2θ de $21,50^\circ$, que representa o plano (110) da estrutura ortorrômbica. Esse pico apresentou um aumento de área quando o UHMWPE foi deformado por compressão, evidenciado tanto pela intensidade como pelo alargamento do pico. Por outro lado, para o pico referente ao plano (200) da estrutura ortorrômbica, centrado na posição 2θ de $24,00^\circ$, foi observado uma diminuição na área do pico.

Conforme os difratogramas na Figura 41, o pico centrado na posição 2θ de $36,30^\circ$ que apresenta o plano (020) da estrutura ortorrômbica, apresentou um aumento na área calculada nos difratogramas do corpo de prova submetido à compressão. Por outro lado, para os planos (011) e (201) da estrutura ortorrômbica, centrados nas posições 2θ de $39,75^\circ$ e $43,05^\circ$, respectivamente, as áreas dos picos diminuiram no corpo de prova deformado.

A Figura 42a apresenta os valores médios do percentual de cristalinidade para os estados deformado e não deformado, considerando todos os valores calculados conforme a Eq.

(14). Uma análise estatística ANOVA comparou os valores de cristalinidade em $\Phi=0^\circ$ e $\Phi=90^\circ$ entre as amostras D e ND e foi verificado que não há diferença estatística entre os resultados de cristalinidade das duas amostras (ANOVA, $p = 0,093$, $\alpha = 0,050$).

Figura 42 – Percentual de cristalinidade e espessura lamelar dos corpos de prova de UHMWPE nas condições ND e D.



Fonte: Figura elaborada pelo autor.

Também foi calculada a espessura lamelar com base na Eq. (15), que foi de 3,9 nm e 6,3 nm nos corpos de prova ND e D, respectivamente, conforme observado na Figura 42b, ou seja, houve um aumento significativo de 38% com a aplicação da deformação (ANOVA, $p = 0,006$, $\alpha = 0,050$). Eddoumy e colaboradores (2011) também observaram uma diminuição da espessura lamelar em amostras deformação por tração e atribuíram isso a uma fragmentação parcial das lamelas (EDDOUMY *et al.*, 2011).

No UHMWPE, ao atingir o ponto de escoamento plástico ocorre deformação das lamelas por mecanismos de deslizamento que geram uma orientação das cadeias na direção de fluxo plástico. As lamelas cujas cadeias não estão na direção espacial mais favorável para sofrer mecanismos de deslizamento giram até que essa direção seja alcançada. Sob a combinação de mecanismos de rotação e deslizamento, ocorre uma fragmentação das lamelas (EDDOUMY *et al.*, 2011). Apesar da espessura lamelar avaliada ter sido menor na amostra deformada, isso não implicou em uma cristalinidade menor no material. Isso é possível, pois grandes lamelas podem se fragmentar em lamelas menores, sem deixar de serem cristalinas e ocupando a mesma fração volumétrica (ADDIEGO *et al.*, 2006; TAKAHASHI *et al.*, 2015).

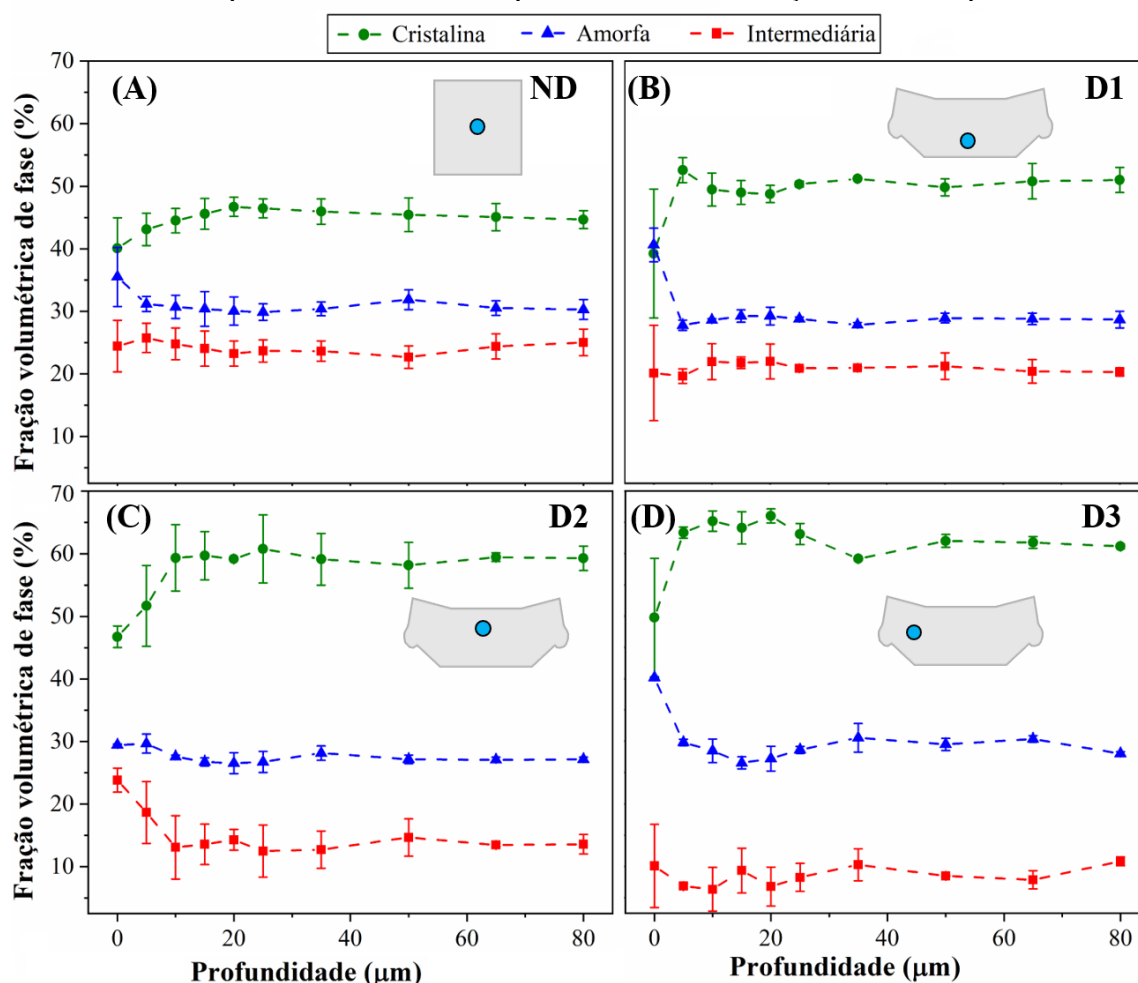
4.2.3 Espectroscopia Raman

A Figura 43 apresenta os percentuais volumétricos das fases cristalinas (α_c), amorfas (α_a) e intermediárias (α_i) dos corpos de prova, deformado e não deformado, calculadas por meio das Eqs. (16-18), em função da profundidade a partir da superfície. O corpo de prova na

condição original foi medido na região central (ND); na condição deformada, as medições foram realizadas nas regiões D1, D2 e D3 (ver Figura 38).

Figura 43 – Fração volumétrica das fases cristalina, amorfa e intermediária calculadas a partir dos espectros Raman ao longo da profundidade a partir da superfície dos corpos de prova, nas regiões (A) ND da condição original e (B, C, D) D1, D2 e D3 da condição após a compressão.

As barras de dispersão são os desvios-padrão de cinco medições em cada profundidade.



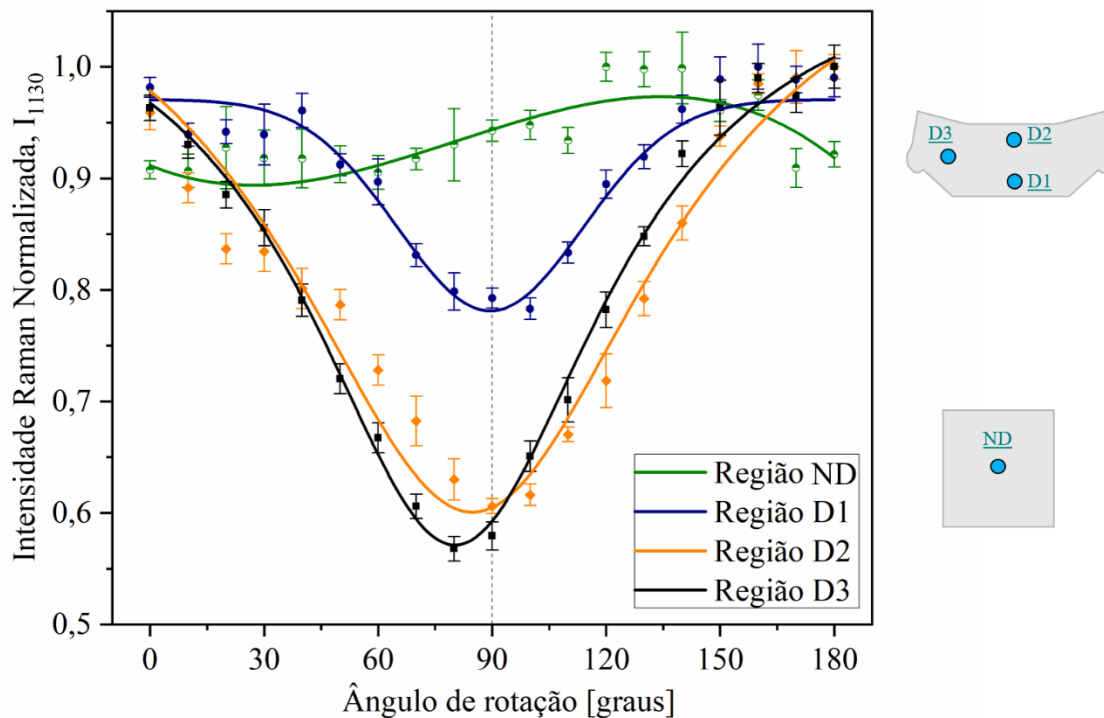
Fonte: Figura elaborada pelo autor.

Analisando as curvas da Figura 43, observam-se percentuais diferenciados nos primeiros 10 μm de profundidade, em comparação com os valores nas profundidades maiores, principalmente para a fração cristalina, que foi menor na camada próxima à superfície, independentemente da região analisada. É possível que a deformação plástica remanescente do lixamento e polimento da superfície tenha criado uma camada com características diferentes do restante do volume, em ambos os corpos de prova. Da mesma forma, Takahashi e colaboradores (2015) mostraram que a textura cristalográfica na superfície de componentes acetabulares feitos de UHMWPE é afetada pela usinagem (TAKAHASHI *et al.*, 2015).

Em contraste, as frações das fases tenderam a se estabilizar em profundidades acima de 20 μm , em todas as regiões analisadas, porém, a estabilização ocorreu em patamares diferentes por região. A fração cristalina do material ND ficou em torno de 45%, e aumentou no material D. A região D1 teve 5% de aumento enquanto as regiões D2 e D3 aumentaram 15%. O maior aumento da cristalinidade correspondeu ao maior nível de deformação produzido pela compressão, conforme visualizado pela deformação da malha quadrada desenhada previamente à compressão (ver Figura 38b). O teor de fase amorfa não variou significativamente no corpo de prova D, mantendo-se inalterado em torno de 30%. Já a fração da fase intermediária diminuiu na amostra D, principalmente nas regiões D2 e D3.

Na Figura 44, são apresentadas as curvas da integral da intensidade da banda de deslocamento Raman em 1130 cm^{-1} obtidas a partir dos espectros coletados a 25 μm de profundidade nas quatro regiões de análise, em função do ângulo de rotação do corpo de prova em relação à direção de polarização do laser. Essas curvas foram utilizadas para investigar a reorientação molecular devido à deformação compressiva. As intensidades foram normalizadas por seus respectivos valores máximos, entre 0° e 180° , para auxiliar visualmente a comparação gráfica das amplitudes. As barras de dispersão em cada curva, são desvios-padrão de 36 pontos obtidos em cada mapa espectral, em cada posição de rotação entre laser polarizado e corpo de prova.

Figura 44 – Integral da intensidade de espalhamento Raman na banda em 1130 cm^{-1} normalizadas por seus respectivos valores máximos, registradas durante a rotação azimutal dos corpos de prova nas condições não deformada (ND) e deformada (D1, D2 e D3). Barras de dispersão são desvios-padrão de mapas com 36 espectros em cada posição angular dos corpos de provas ND e D.



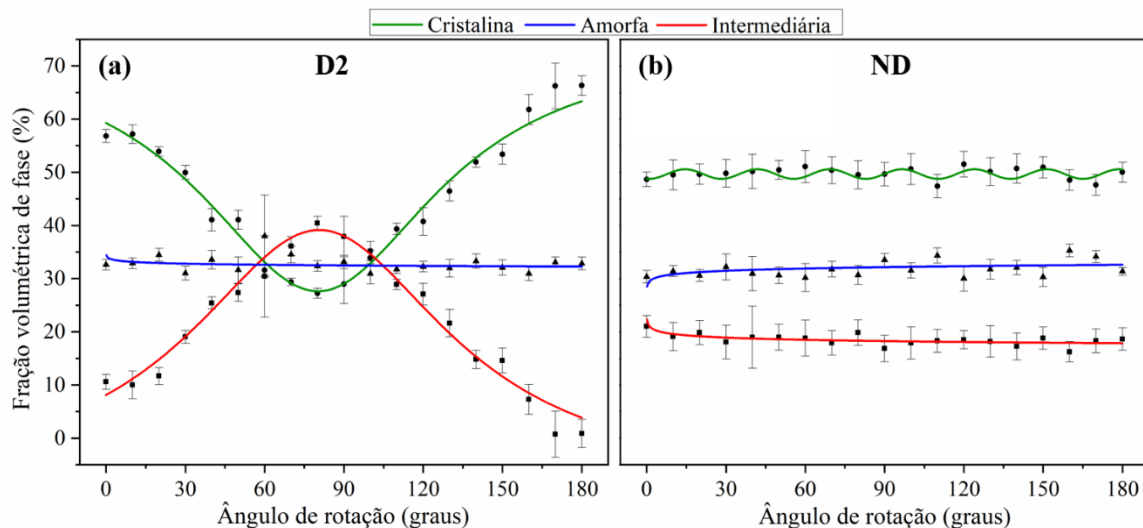
A periodicidade das curvas da Figura 44 foi utilizada para a identificação da orientação do alinhamento molecular. Nas regiões D1, D2 e D3 as curvas apresentaram periodicidade de 180° , indicando que o alinhamento molecular predominante está paralelo à direção da polarização do laser (TAKAHASHI *et al.*, 2014b), ou seja, paralelo à direção do fluxo de material (DF). Por outro lado, a dependência angular quase constante da intensidade Raman em relação ao ângulo de rotação observada na curva da região ND indica aleatoriedade no arranjo molecular do polímero em sua condição original.

O grau de alinhamento molecular pode ser estimado pela amplitude do comportamento senoidal da banda de intensidade Raman normalizada em 1130 cm^{-1} : quanto maior a amplitude, maior o grau de alinhamento. De acordo com Pezzotti (2017), a introdução de uma deformação residual no UHMWPE gera um processo massivo de rearranjo molecular, que pode ser atestado por um aumento na amplitude nos perfis das bandas de intensidade periódica observadas por espectroscopia Raman (PEZZOTTI, 2017). Na Figura 44, as amplitudes acentuadas das curvas observadas para o polímero deformado, regiões D1, D2 e D3, indicam um alinhamento molecular bem evidente, comparado ao polímero não deformado, região ND. Nota-se claramente que a curva da região D1 apresenta menor amplitude em comparação com as curvas

das regiões D2 e D3, ou seja, na região D1 o alinhamento molecular foi claramente menor, mas ainda assim, foi nitidamente diferente da região ND.

Os percentuais das três fases microestruturais também foram calculados conforme as Eqs. (16-18) para as regiões ND e D2, a partir dos espectros Raman a 25 μm de profundidade, em cada ângulo de rotação do corpo de prova em relação à direção da polarização do laser, Figura 45. Na região D2 (Figura 45a), os percentuais das fases cristalina e intermediária foram afetados pela direção de análise em relação à direção de polarização do laser, seguindo a mesma periodicidade da curva da integral da intensidade da banda em 1130 cm^{-1} . O percentual da fase amorfa variou de forma inversa ao percentual da fase cristalina, já o percentual da fase amorfa se manteve aproximadamente constante em todos os ângulos de rotação avaliados, independentemente da anisotropia do material. Na região ND (Figura 45b) a quantificação dos percentuais das fases microestruturais não foi afetada pela direção do corpo de prova em relação ao laser, como esperado.

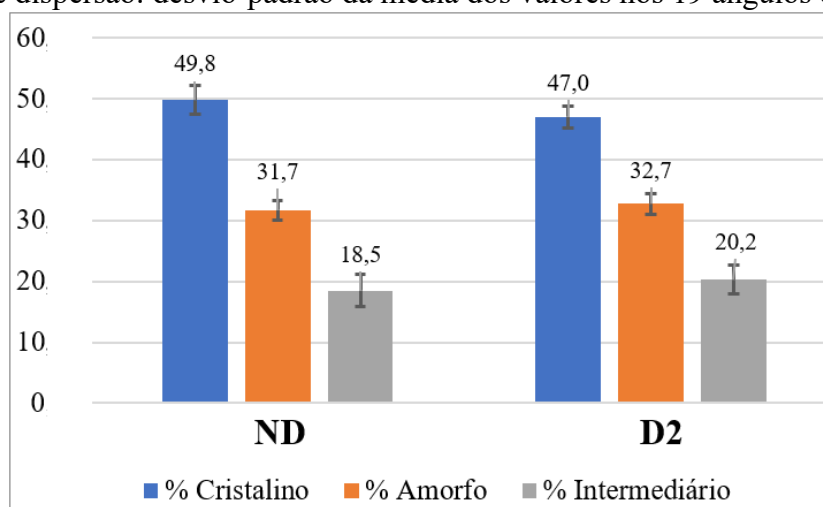
Figura 45 – Percentuais das fases cristalina, amorfa e intermediária obtidos a partir dos espectros Raman coletados a 25 μm de profundidade do UHMWPE em função do ângulo de rotação do corpo de prova em relação à direção de polarização do laser. (a) Região D2 e (b) Região ND. Barras de dispersão são desvios-padrão de mapas com 36 espectros em cada posição angular dos corpos de provas ND e D.



Fonte: Figura elaborada pelo autor.

A média dos percentuais das fases cristalina, amorfa e intermediária obtidas em todas as orientações entre 0° e 180° foram calculadas e apresentadas na Figura 46. Em média, os percentuais calculados foram estatisticamente equivalentes, ou seja, independeram da anisotropia presente no material (ANOVA, $p = 0,387$, $\alpha = 0,050$).

Figura 46 – Valor médio dos percentuais das fases microestruturais obtidos a partir dos espectros Raman coletados do UHMWPE a 25 μm de profundidade nas regiões ND e D2. Barras de dispersão: desvio-padrão da média dos valores nos 19 ângulos de rotação.

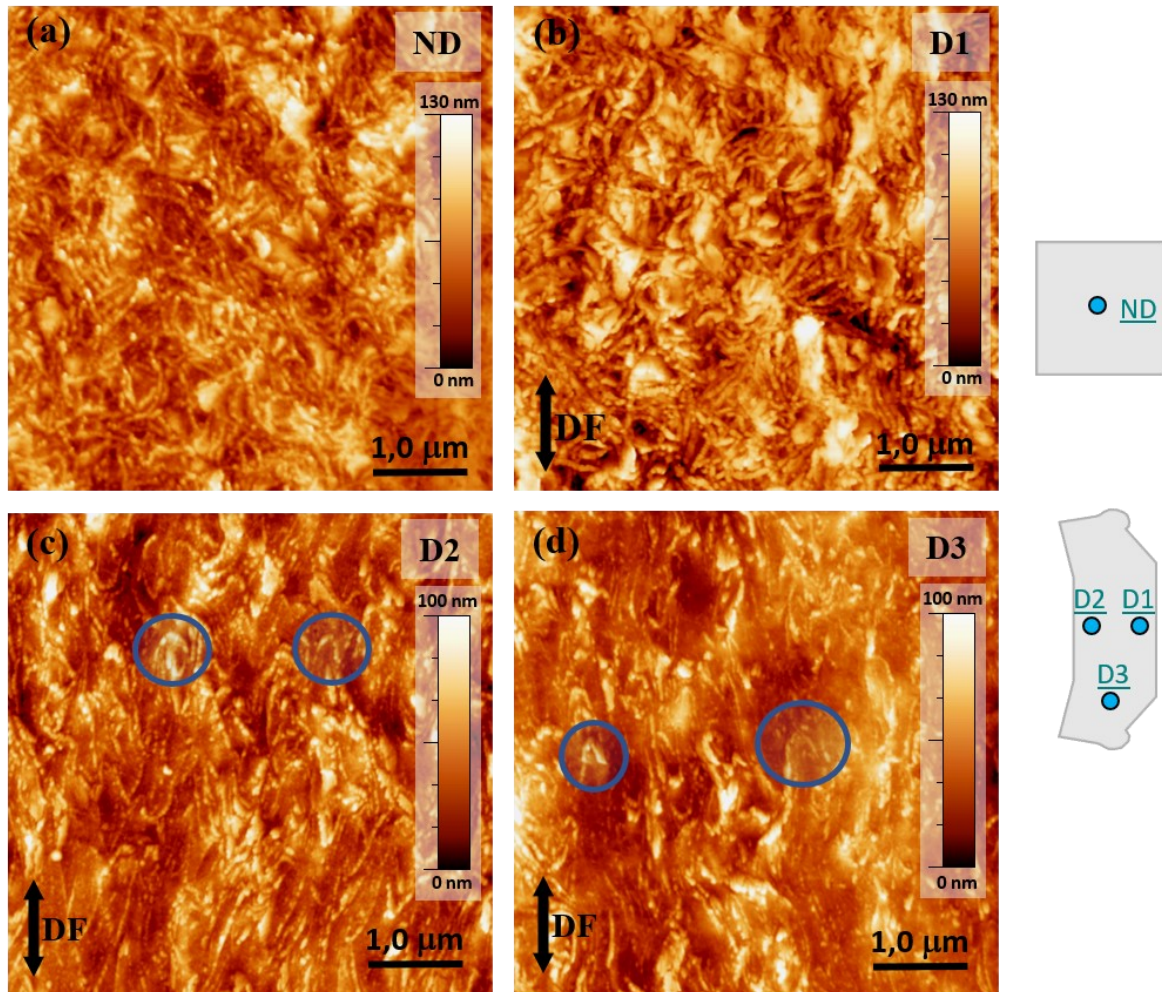


Fonte: Figura elaborada pelo autor.

4.2.4 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Imagens de topografia do corpo de prova de UHMWPE, nas condições original (região ND) e deformada por compressão (regiões D1, D2 e D3), obtidas por AFM, estão apresentados na Figura 47.

Figura 47 - Imagens de topografia do UHMWPE obtidas por AFM. (a) Região ND. (b) Região D1. (c) Região D2. (d) Região D3. DF: direção de fluxo. Círculos: áreas com dobramento de lamelas.



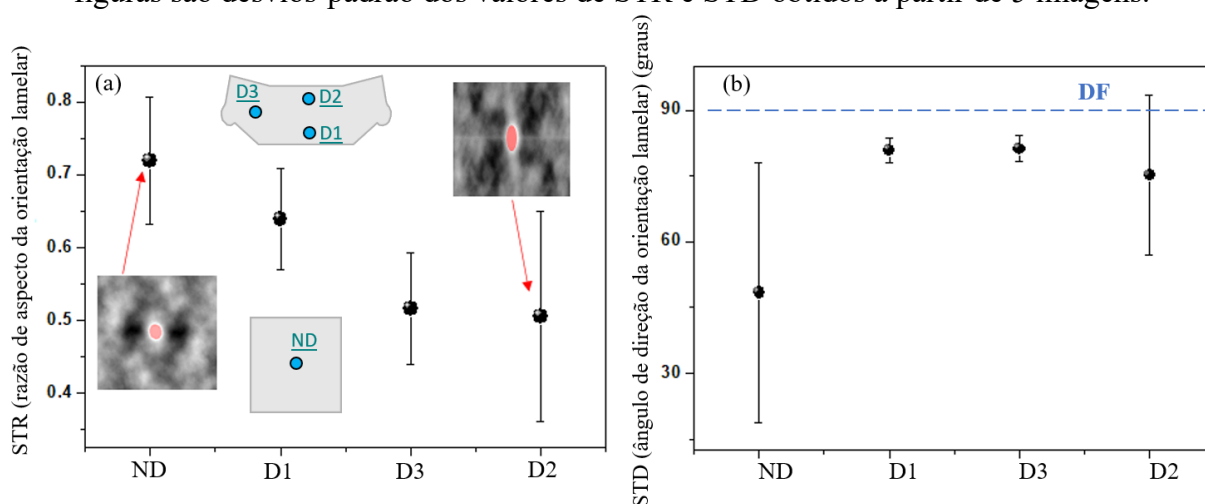
Fonte: Figura elaborada pelo autor.

Linhas finas e claras são observadas em todas as imagens, e representam as estruturas lamelares cristalinas do polímero. Na região ND, esta estrutura está orientada aleatoriamente, enquanto nas regiões D, principalmente em D2 e D3, estes elementos estão orientados ao longo da direção de escoamento plástico (DF, indicado pelas setas). Também é possível observar uma morfologia similar a marcas de *chevron* nas regiões D2 e D3, indicadas pelos círculos. Esta morfologia representa o dobramento das lamelas orientadas em DF. O dobramento de lamelas é uma característica de materiais poliméricos submetidos a razões de deformação verdadeira acima de 0,6 e é um indicativo do início da fragmentação das lamelas (BARTCZAK, 2017).

Para quantificar a distribuição direcional das estruturas lamelares nas imagens de topografia foi utilizado uma função de autocorrelação bidimensional nas imagens de AFM. A autocorrelação bidimensional de uma imagem de AFM resulta em outra imagem contendo os

padrões periódicos presentes na imagem original. Os resultados observados são mostrados na Figura 48.

Figura 48 - Análises de autocorrelação de imagens de AFM do UHMWPE. (a) Razão de aspecto da orientação lamelar das áreas brilhantes das imagens de autocorrelação (indicadas em ND e D2); e (b) ângulo de direção da orientação lamelar. As barras de dispersão nas figuras são desvios-padrão dos valores de STR e STD obtidos a partir de 5 imagens.



Fonte: Figura elaborada pelo autor.

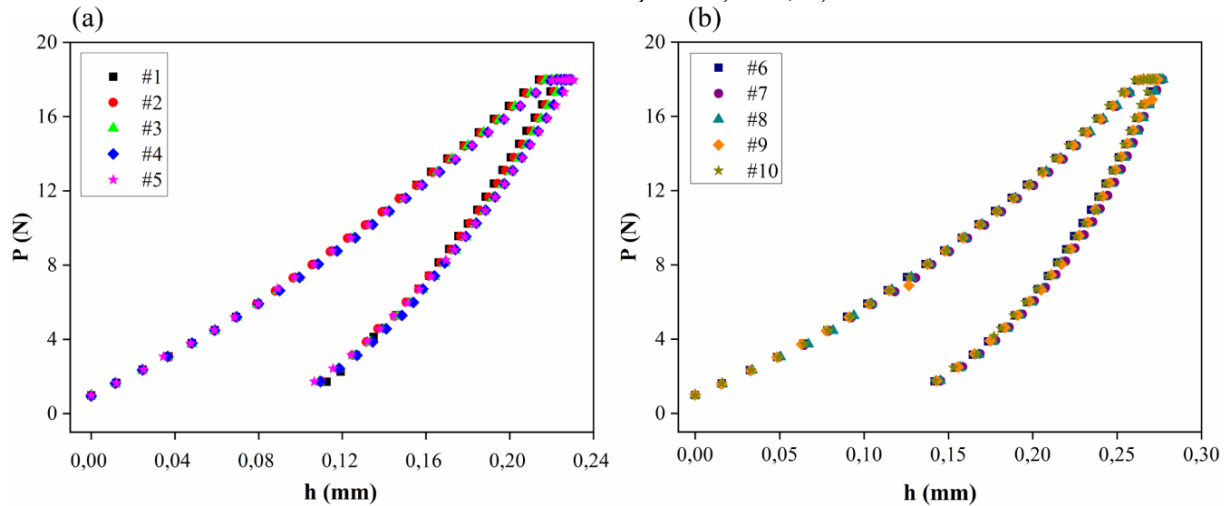
A Figura 48a mostra a razão de aspecto da orientação preferencial das lamelas cristalinas (STR) na imagem gerada pela função de autocorrelação das imagens de AFM das regiões ND, D1, D2 e D3. As funções de autocorrelação bidimensional das imagens de AFM da região ND resultaram em uma imagem com um ponto brilhante arredondado com razão de aspecto em torno de 0,72. As imagens de AFM das regiões D1, D2 e D3 resultaram em imagens de autocorrelação com áreas brilhantes mais ovais, com razão de aspecto de 0,64, 0,53 e 0,54, respectivamente. Quanto menor a razão de aspecto, mais orientadas são as estruturas nas imagens AFM, mostrando que as regiões D2 e D3 são as regiões mais deformadas. Esses resultados estão de acordo com o campo de deformação observado com a grade desenhada no corpo de prova e com as análises de espectroscopia Raman.

A direção de orientação lamelar é determinada analisando o ângulo de direção da orientação preferencial das lamelas cristalinas nos resultados de autocorrelação na Figura 48b. Pode-se observar que todas as áreas do polímero deformado apresentam estrutura alinhada na direção do fluxo DF (equivalente a 90 graus), mesmo na área menos deformada, D1. A elevada dispersão encontrada na direção da orientação na região ND reflete a isotropia do material na condição original.

4.3 ENSAIOS DE INDENTAÇÃO

As curvas de força P em função da profundidade h atingida pelo indentador no UHMWPE são mostradas na Figura 49.

Figura 49 – curvas de força P em função da profundidade atingida pelo indentador o UHMWPE nas condições: a) ND; b) D.



Fonte: Figura elaborada pelo autor.

As curvas de $P \times h$ das indentações, apresentadas nas Figura 49, mostraram que o ensaio apresentou boa repetibilidade em ambos os corpos de prova, ND e D. Os resultados obtidos da profundidade máxima atingida pelo indentador, do módulo de elasticidade E e da dureza H do material polimérico nas duas condições avaliadas, ND e D, estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades mecânicas do UHMWPE obtidas dos ensaios de indentação.

Condição do UHMWPE	# Indentação	Profundidade h [µm]	Módulo Elástico E [MPa]	Dureza H [MPa]
ND	1	224	293,7	73,5
	2	226	284,9	73,4
	3	227	287,5	70,4
	4	230	275,5	70,7
	5	231	267,7	72,1
	Média	227 ± 3	282 ± 10	72 ± 2
D	6	274	221,4	43,0
	7	278	220,1	41,2
	8	277	217,5	41,9
	9	274	225,1	42,4
	10	273	228,0	42,8
	Média	275 ± 2	222 ± 4	42 ± 1

Fonte: Tabela elaborada pelo autor.

Cabe observar que os valores absolutos das propriedades mecânicas do UHMWPE obtidos a partir das curvas de P x h das indentações podem não ser comparáveis com aqueles obtidos com outros tipos de equipamento, devido à possível influência da rigidez inerente de cada equipamento na medição da profundidade da indentação. Entretanto, a comparação relativa das propriedades mecânicas do UHMWPE nas condições original e deformada é válida, considerando que o efeito da rigidez do equipamento na medição da profundidade das indentações em UHMWPE é sistemático.

As profundidades máximas de indentação atingidas, de, em média, 227 µm e 275 µm no UHMWPE nas condições ND e D, respectivamente, são significativamente diferentes entre si (ANOVA, $p = 1,72 \cdot 10^{-9}$, $\alpha = 0,05$). Consequentemente, constata-se que o processo de compressão mecânica levou a uma significativa diminuição das propriedades mecânicas do UHMWPE, de, em média, 21 % e 41 %, respectivamente no módulo elástico e na dureza. Ou seja, a deformação plástica causada pela deformação compressiva deixou o polímero mais “macio”.




Os resultados obtidos estão de acordo com os observados por Cybo e colaboradores (2012) para o UHMWPE da resina GUR 1120, deformado por compressão com CR de até 1,8. Os autores observaram uma diminuição de 67MPa para 55MPa no valor de H e de 1040MPa para 860MPa no valor E, para um CR de 2,2. Segundo esses autores, tal comportamento reflete o desenvolvimento de uma orientação do material, com cadeias orientando-se em direções afastadas da direção de compressão (CYBO *et al.*, 2012). Em outro estudo, Cybo e colaboradores (2011) registraram uma diminuição linear da dureza H com um aumento da

deformação plástica verdadeira de amostras de UHMWPE nas resinas GUR 1020 e GUR 1050. A dureza do UHMWPE, submetido a uma deformação plástica verdadeira de 0,6, diminuiu de 63MPa para 39MPa e de 58MPa para 45MPa para as resinas GUR 1020 e GUR 1050, respectivamente (CYBO *et al.*, 2011). Os resultados de AFM obtidos na presente pesquisa, com UHMWPE na resina GUR 1050 deformado compressivamente com CR de 2.5, também corroboraram os fatos observados em ambos os trabalhos citados de Cybo e colaboradores.

4.4 MEDIÇÃO DA PRESSÃO E ÁREA DE CONTATO

Os valores obtidos de área de contato e pressões de contato máxima e média resultantes entre os corpos de prova de UHMWPE e as calotas esféricas utilizadas nos ensaios de deslizamento recíproco, determinados a partir das áreas impressas nos filmes MS, estão apresentados na Tabela 2, de tal forma que as letras de a até e foram utilizadas para nomear amostras distintas. A Tabela 2 também mostra as imagens das marcas sobre os filmes MS que foram identificadas no *software* da Fujifilm, além dos valores teóricos obtidos das equações de Hertz e descritos na seção 3.2.5.1. Cabe mencionar que, dos três filmes testados, os filmes LLW e LW saturaram com a carga utilizada de 280 N, evidenciando que a pressão correspondente a essa carga ficou acima do limite de detecção desses filmes. Portanto, as análises foram realizadas somente com o filme MS.

Tabela 2 - Características do contato entre superfície plana de UHMWPE e calota esférica de CoCrMo de 28 mm. As cores representadas nas imagens das marcas de contato indicam a intensidade da pressão, variando de verde, para pressões menores, até amarelo para as pressões maiores.

UHMWPE	Área de contato (mm ²)		Pressão média (MPa)		Pressão máxima (MPa)		Imagem
	Filme MS	Hertz	Filme MS	Hertz	Filme MS	Hertz	
ND-a	11	9	30,8	32	49,5	48	
ND-b	11	9	29,3	32	51,3	48	
ND-c	10	9	23	32	44	48	
ND-d	10	9	31,3	32	53,3	48	
ND-e	11	9	27,3	32	51,3	48	
D-a	13	9	21,8	32	41,8	48	
D-b	13	9	24	32	47,5	48	
D-c	13	9	21,3	32	49,5	48	
D-d	13	9	20,3	32	38,5	48	
D-e	13	9	25,3	32	53,3	48	
Média ND	11	9	28	32	50	48	
Média D	13	9	23	32	46	48	

Fonte: Tabela elaborada pelo autor.

As imagens identificadas pelo *software* da Fujifilm indicam que a pressão máxima ocorreu no centro das marcas sobre os filmes, diminuindo gradualmente nas posições mais afastadas do centro das marcas. De acordo com os resultados obtidos com os filmes MS, identificou-se que o polímero no estado deformado (D) se tornou mais macio, evidenciado pela maior área de contato sob a mesma carga aplicada, comparado à área de contato com o polímero no estado original (ND). Consequentemente, as pressões originadas no contato diminuiriam com o polímero deformado. A diminuição de 20% na pressão média foi significativa (ANOVA, p

= 0,011, $\alpha = 0,050$, $n=5$ medidas), da mesma forma que o aumento de 23% na área de contato (ANOVA, $p = 9,9.10^{-6}$, $\alpha = 0,050$, $n=5$ medidas)

É interessante observar a diferença dos valores obtidos experimentalmente com os valores calculados pela teoria de Hertz, sobretudo da área de contato e da correspondente pressão média obtida na condição D. A diminuição na pressão média do contato foi de 10 MPa no contato com o UHMWPE na condição D. Essa diminuição foi associada à parcela viscosa da deformação que ocorreu na medição experimental e que não é considerada nos cálculos com a teoria de Hertz.

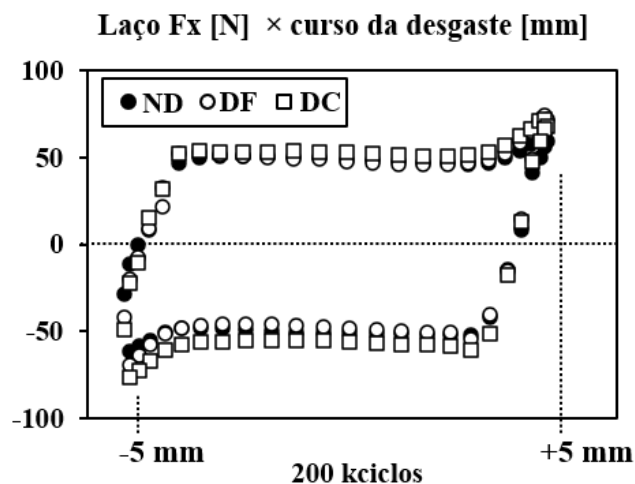
4.5 ENSAIOS TRIBOLÓGICOS

4.5.1 Ensaios de deslizamento cíclico

4.5.1.1 Energia dissipada devido ao atrito

A evolução da resposta de contato mecânico foi monitorada com base na energia dissipada por atrito durante cada ciclo de deslizamento recíproco, calculada a partir das áreas de cada laço de histerese, como mostrado na Figura 50 em 200 mil ciclos.

Figura 50 - Curva de força tangencial em função do deslocamento para um ciclo completo, após 200 mil ciclos.

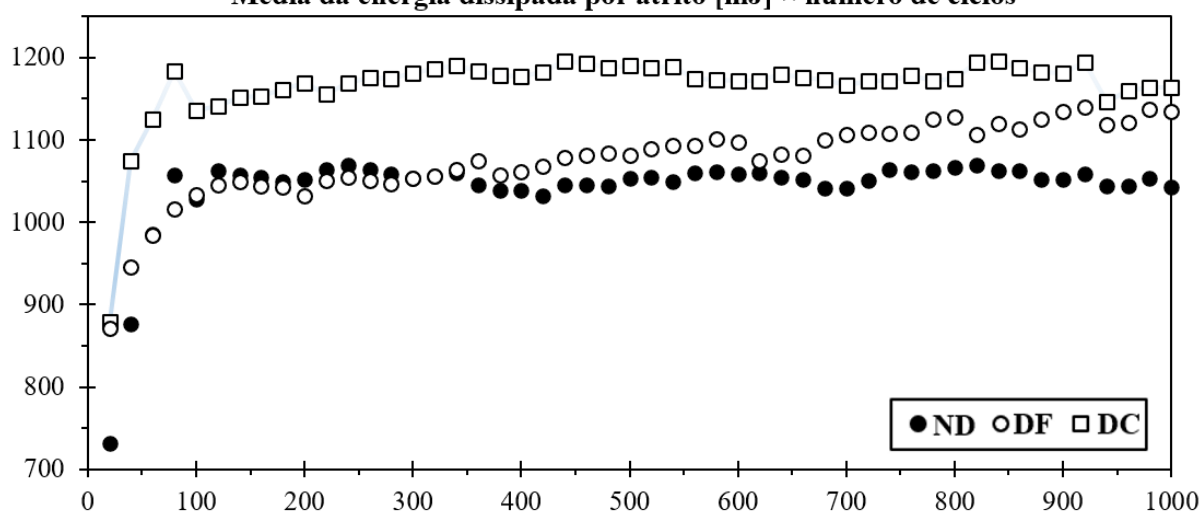


Fonte: Figura elaborada pelo autor.

Foram calculadas as áreas sob as curvas de E_d para as 3 condições estudadas para obter a energia dissipada total em função do número de ciclos até o final do ensaio, com 1 milhão de ciclos, Figura 51. Um período de *running-in* é observado em todas as curvas até 100 mil ciclos,

apresentando uma tendência de estabilização após 60 mil ciclos, com valores médios de E_d entre 900 e 1000 mJ/ciclo para a curva DC e entre 800 e 900 mJ/ciclo para as curvas DF e ND. A área dos laços de histerese no material aumentou gradualmente com o número de ciclos nas 3 condições avaliadas. Outra importante observação é que a curva representando a média das amostras em DC foi maior do que as curvas das médias das amostras ND e DF desde o início do ensaio. As barras de desvio-padrão apresentaram grande dispersão, pois os mecanismos atuantes no desgaste das 3 amostras de cada condição não foram ativados exatamente no mesmo ciclo considerando todo o intervalo até 1 milhão de ciclos. Eddoumy e colaboradores (2013) também obtiveram desvios-padrão elevados para a energia dissipada, porém em ensaios de *fretting*, que interage em uma região menor, com trilhas de apenas 200 μm (EDDOUMY *et al.*, 2013).

Figura 51 - Energia dissipada em função do número de ciclos até 1 milhão de ciclos
Média da energia dissipada por atrito [mJ] \times número de ciclos



Fonte: Figura elaborada pelo autor.

Os valores médios da curva DC foram maiores do que os valores das demais curvas ao longo de todo o ensaio. Integrando a curva para obter a energia dissipada total, observou-se que o ensaio na direção DC dissipou em média 12% e 9% a mais de energia do que as médias dos ensaios dos corpos de prova ND e DF, respectivamente. Esses percentuais foram menores do que nos primeiros 100 mil ciclos, o que pode indicar uma homogeneização dos mecanismos de desgaste. No entanto a energia total dissipada em DF foi apenas 3% maior do que nas trilhas das amostras ND.

A energia dissipada observada nas curvas foi menor no período de *running in*, mas aumentou rapidamente e se estabilizou com a progressão do número de ciclos. O fato observado

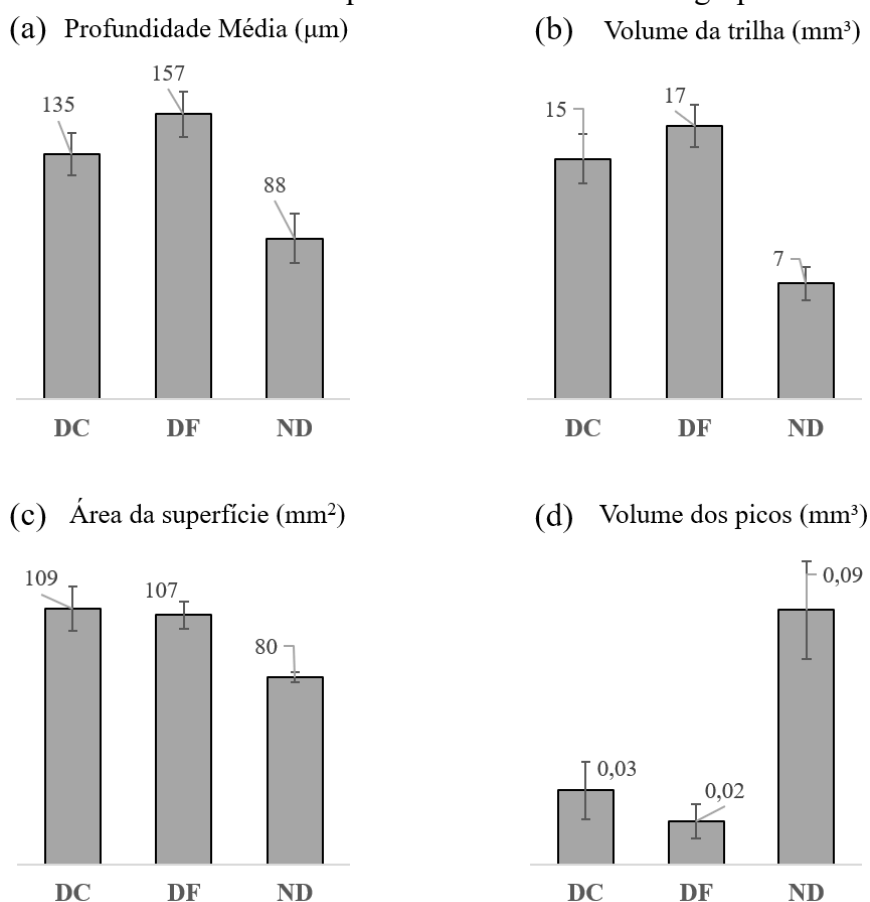
supõe a presença de alterações morfológicas no contato entre os materiais correspondentes. Conseqüentemente, a energia da força de atrito prova ser crucial no deslizamento a seco. Essa se dissipa nas calotas metálicas e nas amostras de UHMWPE, fazendo com que aqueçam. Conseqüentemente, as amostras de UHMWPE são desgastadas pelas forças de atrito, causando superaquecimento. A ação simultânea de superaquecimento e tensão localizada elevada é relacionada com mudanças geométricas do UHMWPE durante o deslizamento. De fato, o aumento do atrito pode estar relacionado a uma deformação plástica severa e/ou aderência do polímero no contato (GUEZMIL; BENSALAH; MEZLINI, 2016; RUGGIERO *et al.*, 2016).

4.5.1.2 Avaliação da severidade do desgaste

O desgaste das amostras foi avaliado por meio de perfilometria tridimensional, considerando o volume de material perdido após 1 milhão de ciclos. As medições foram realizadas ao menos 2 dias após os ensaios para que a taxa de recuperação da deformação se tornasse insignificante. As Figura 52a-b mostram os valores médios das profundidades médias e do volume de desgaste das trilhas das amostras de UHMWPE. Já a Figura 52c mostra os valores médios das áreas projetadas das superfícies das trilhas. Os valores médios do volume dos picos das trilhas, referente ao *pile-up* criado pelo desgaste, também foram mensurados e são apresentados na Figura 52d. Os resultados completos, para todas as amostras, são apresentados no Apêndice A.

Foram realizadas análises estatísticas ANOVA, com fator α de 0,05, para comparar se as médias das 3 condições avaliadas (ND, DC e DF) representam valores iguais ou diferentes entre os grupos de dados apresentados na Figura 52a-d. As estatísticas completas são apresentadas no apêndice A. Em todas as análises estatísticas foram obtidos valores p menores do que o α utilizado. Portanto, todos grupos são compostos por resultados diferentes entre as diferentes condições avaliadas. Também foram realizados testes-t para identificar entre as 3 condições avaliadas, se duas das condições apresentam resultados equivalentes para algum dos parâmetros avaliados. Os únicos resultados que não foram estatisticamente diferentes foram os valores de área das superfícies das trilhas em DC e em DF.

Figura 52 – Médias dos resultados dos ensaios de desgaste mensurados usando o software Talymap. a) Profundidade média; b) Volume de material perdido nas trilhas de desgaste; c) Área das trilhas de desgaste; d) Volume dos picos. As barras de dispersão são os desvios-padrão dos valores medidos para as 3 amostras de cada grupo avaliado.



Fonte: Figura elaborada pelo autor.

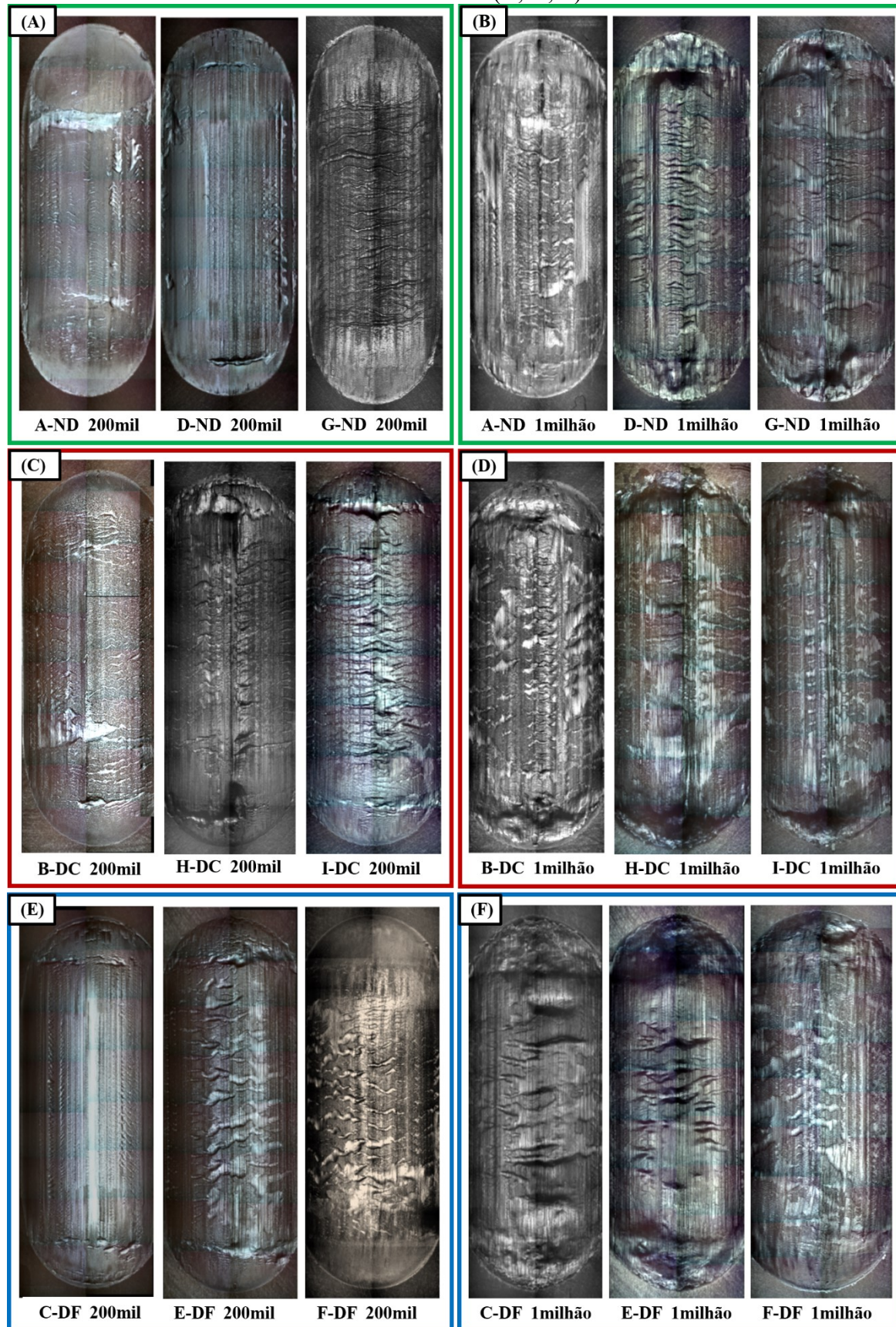
A área das trilhas nas amostras ND foi em média 26% menor do que a área média das trilhas nas amostras D, que foram estatisticamente iguais nas direções DC e DF. O volume de material perdido nas trilhas das amostras ND foi em média 55% menor do que o valor médio das amostras deformadas com trilhas em DC e em DF, entre as quais o volume de material perdido nas trilhas em DF foi 15% maior do que nas trilhas em DC. A profundidade média nas amostras ND foi 39% menor do que a média das amostras deformadas DC e DF. Entre as amostras deformadas, a profundidade média das trilhas em DF foi 16% maior do que em DC.

Apesar do volume de material perdido nas trilhas das amostras ND ter sido menor do que o valor médio das amostras deformadas, o volume dos picos nas amostras ND foi em média 77% maior do que a média das amostras deformadas. Entre as amostras deformadas, o volume dos picos das trilhas em DF foi 42% menor do que em DC.

A cada 200 mil ciclos foram realizadas paradas nos ensaios para obter imagens utilizando microscopia óptica com uma lente objetiva de 5x. Logo na primeira parada, com 200

mil ciclos, foi possível observar desgaste severo das superfícies, que se intensificou após o ensaio completar 1 milhão de ciclos (Figura 53). No entanto, não foi possível associar mecanismos específicos de desgaste ao nível de deformação ou direção da trilha por meio de MO.

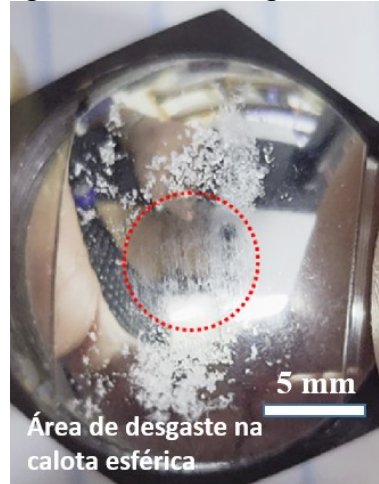
Figura 53 - Trilhas de desgaste visualizadas em dois momentos: 200 mil ciclos (A, C, E). 1 milhão de ciclos (B, D, F).



Fonte: Figura elaborada pelo autor.

A Figura 54 apresenta a imagem de uma das calotas após 200 mil ciclos. As partículas de desgaste bem visíveis indicam a alta severidade do desgaste nos ensaios realizados. A imagem também mostra evidência do mecanismo de adesão que ocorreu durante o ensaio.

Figura 54 – Imagem de uma calota esférica. É possível observar partículas de desgaste com morfologia laminar.



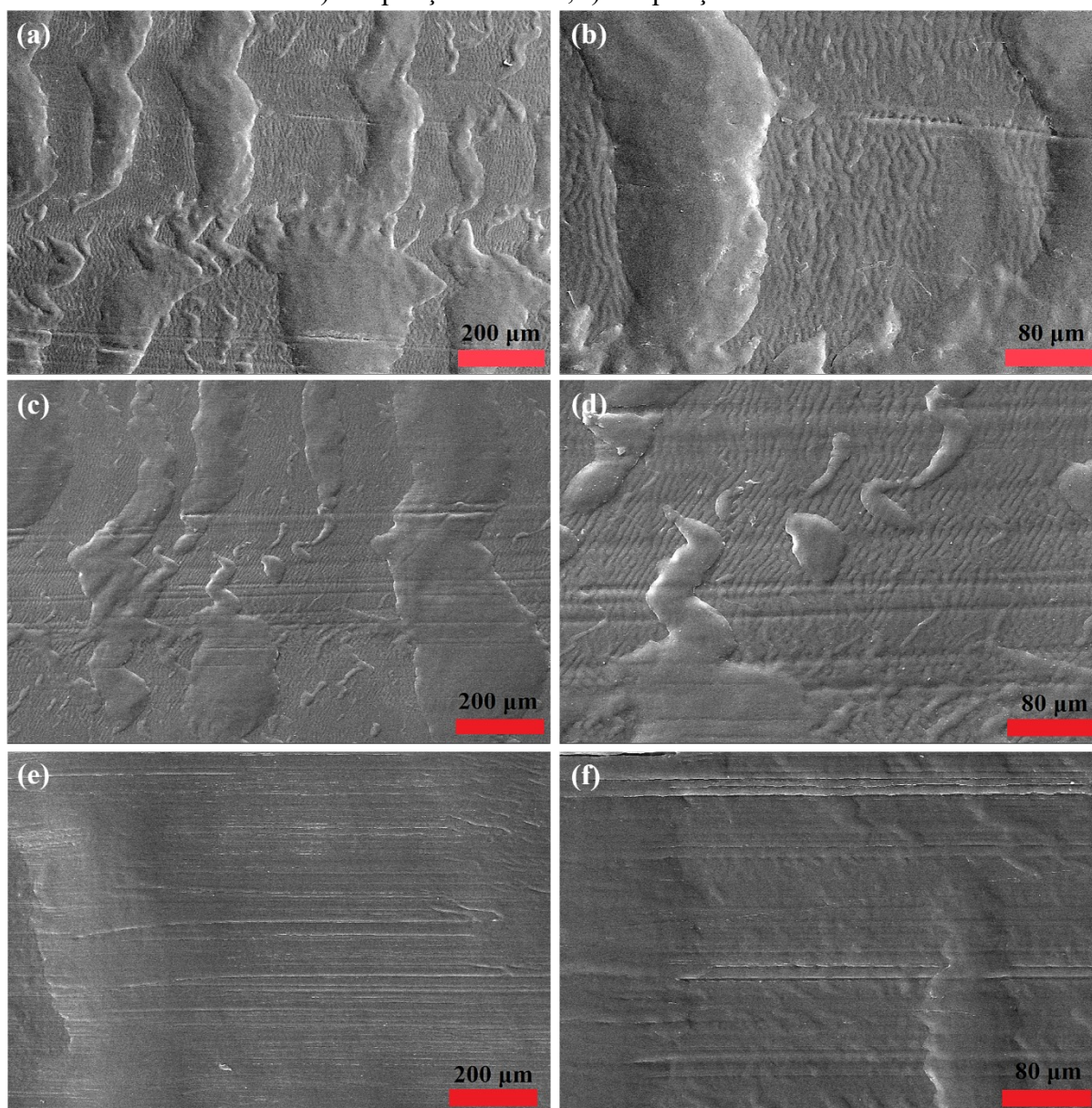
Fonte: Figura elaborada pelo autor.

Segundo Bartczak (2005), é provável que o tamanho das lamelas cristalinas seja um parâmetro chave que controla o escoamento e determina a taxa de nucleação de deslocamentos, que são portadores elementares de deformação plástica por mecanismos de deslizamento cristalográfico (BARTCZAK; KOZANECKI, 2005). O autor observou uma relação inversa entre o tamanho das lamelas e a tensão de escoamento do material. Dessa forma, é possível que o maior desgaste observado nas amostras deformadas do presente trabalho esteja relacionado com as lamelas cristalinas que diminuíram em espessura, conforme observado por meio da técnica de DRX. Os resultados morfológicos completos são apresentados no Apêndice C.

4.5.1.3 Mecanismos de desgaste nas trilhas

A Figura 55 mostra imagens de MEV do centro das trilhas de uma amostra de cada condição de ensaio, com ampliação de 200x e 500x. O eixo horizontal das imagens coincide com a direção de deslizamento sobre as trilhas.

Figura 55 – Imagens de MEV das trilhas de desgaste. Amostra ND: a) Ampliação de 200x; b) Ampliação de 500x; Amostra DC: c) Ampliação de 200x; d) Ampliação de 500x; Amostra DF: e) Ampliação de 200x; f) Ampliação de 500x.



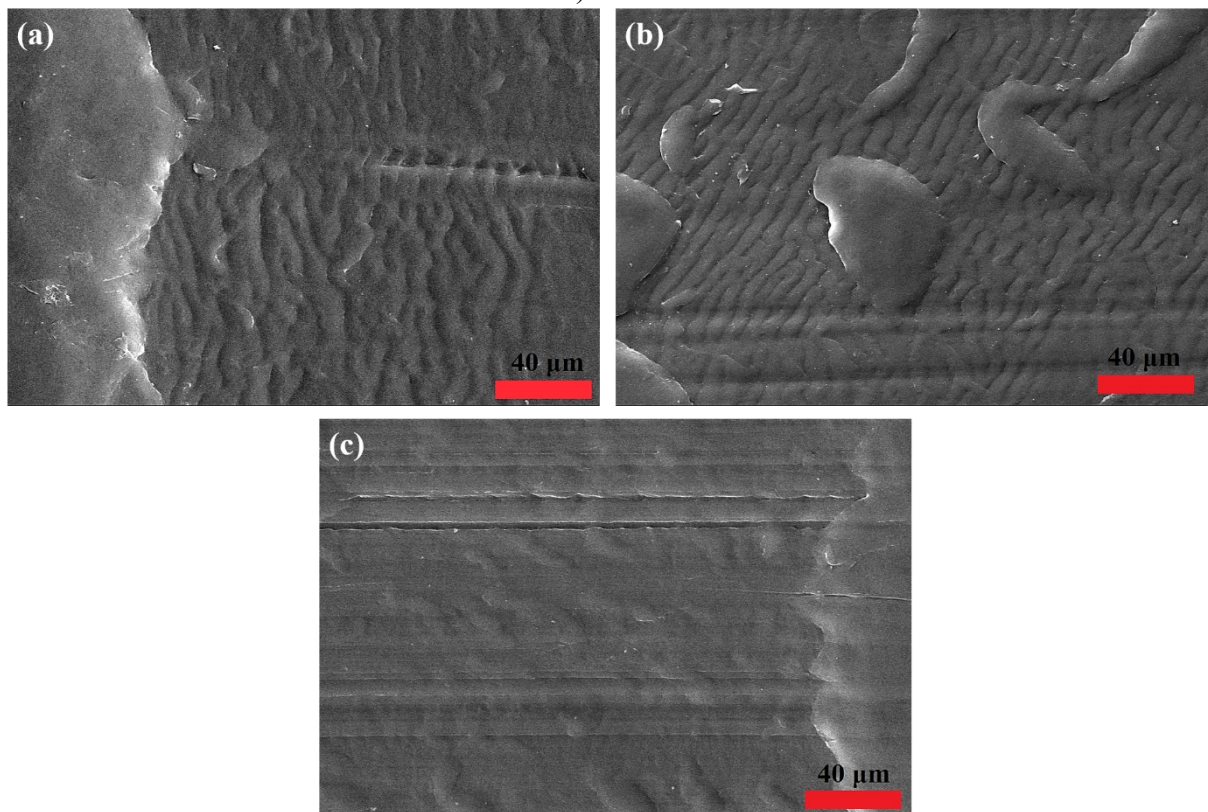
Fonte: Figura elaborada pelo autor.

As imagens das trilhas ND e DC com ampliação de 200x, Figura 55a e Figura 55c respectivamente, mostram a presença de estruturas formadas por aglomerados de material polimérico, com orientação na direção vertical das imagens, perpendicular à direção de deslizamento. Essa estrutura é mais evidente em ND do que em DC. Esses aglomerados presentes nas trilhas ND e DC também aparecem em DF, mas de forma bem menos intensa do que nas outras duas condições. As imagens das trilhas ND e DC com ampliação de 500x, Figura 55b e Figura 55d respectivamente, mostram a formação de ondas paralelas e periódicas, perpendiculares à direção de deslizamento, conhecidas como ondas de Schallamach

(PLUMLEE; SCHWARTZ, 2019). Já nas imagens da trilha DF com ampliação de 200x e 500x, Figura 55e e Figura 55f, é observada uma presença maior de riscos finos e paralelos na direção da trilha de desgaste, originados pelo mecanismo de abrasão.

As imagens das trilhas ND, DC e DF, com ampliação de 1000x, são apresentadas na Figura 56a, Figura 56b e Figura 56c, respectivamente. É possível observar que não há ondas de Schallamach sobre os aglomerados de polímero, o que pode indicar que o surgimento desses acúmulos de material ocorreu após a formação das ondas de Schallamach, com predominância nas trilhas ND e DC, Figura 56a e Figura 56b, onde as ondas de Schallamach foram predominantes. Portanto, é possível que os aglomerados de material tenham se originado a partir das ondas de Schallamach.

Figura 56 - Imagens de MEV das trilhas de desgaste com ampliação de 1000x. a) ND; b) DC; c) DF.



Fonte: Figura elaborada pelo autor.

A presença de riscos gerados pela abrasão do polímero foi mais evidente na trilha DF, enquanto que na trilha ND foi verificada uma evidente presença de ondas de Schallamach e aglomerados de material sobre as ondulações. Já na trilha em DC foi verificado uma presença intermediária de ambas as características. Tendo em vista que o maior desgaste volumétrico foi

observado nas trilhas DF e o menor desgaste foi observado nas trilhas ND, há um indício de que o mecanismo de abrasão é o que levou ao maior desgaste.

4.5.1.4 *Anisotropia na trilha de desgaste*

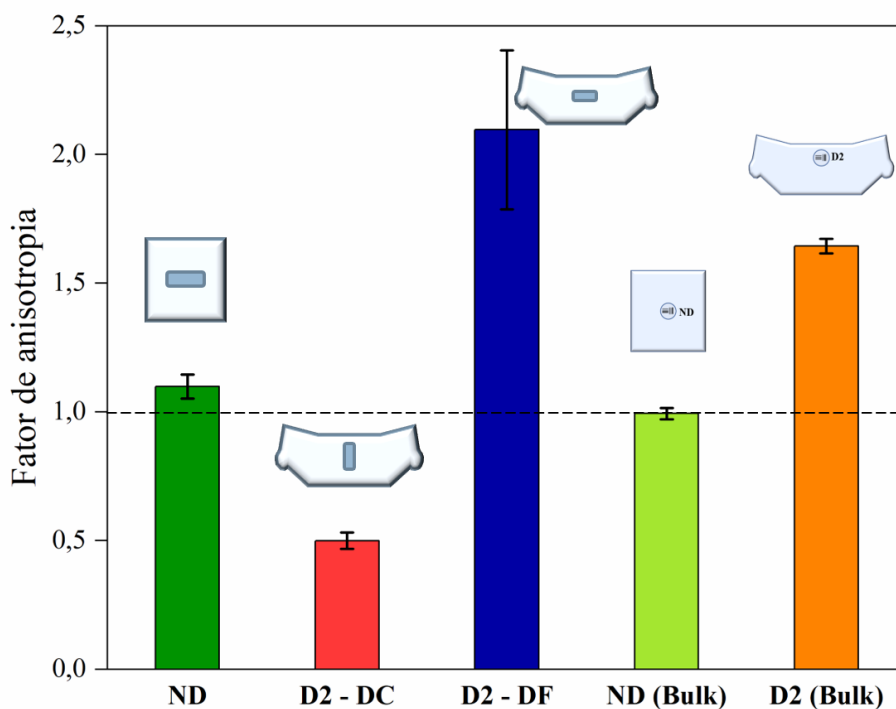
Como havia sido observado na seção sobre Raman (4.2.3), existe uma orientação preferencial na direção do fluxo plástico nas 3 regiões definidas no corpo de prova deformado, enquanto que no corpo de prova não deformado não havia nenhuma direção preferencial (Figura 44). Isso pode ser verificado analisando a amplitude das curvas da intensidade do pico localizado em 1130 cm^{-1} em função da posição azimutal da amostra. A intensidade máxima havia sido obtida próximo ao ângulo azimutal em 0° (paralelo à direção de polarização) e a intensidade mínima havia sido obtida próximo ao ângulo azimutal em 90° (perpendicular à direção de polarização). Dessa forma, é possível concluir que quanto maior for a diferença entre os valores obtidos com as polarizações paralela e perpendicular, mais anisotrópico será o material. Com base nessa observação, foi definido uma razão nomeada como fator de anisotropia FA. Esse fator de anisotropia é obtido pela razão entre as intensidades em 1130 cm^{-1} , normalizadas, nas duas direções de polarização.

De forma semelhante ao que havia sido feito anteriormente, as trilhas de desgaste, posicionadas em torno das regiões ND e D2 das amostras não deformada e deformada, respectivamente (Figura 38), foram avaliadas por Raman e o FA foi calculado e comparado com o FA das regiões ND e D2 do volume das amostras sem trilha, para verificar se ocorreram mudanças na orientação preferencial das cadeias moleculares sobre a superfície das trilhas. Para isso, foram obtidos 4 espectros com 5 acumulações de 15 s em cada posição (0° e 90°) de cada uma das 9 trilhas. Já o FA das amostras sem trilhas no volume sob as regiões ND e D2 foram calculados a partir dos mapas espectrais obtidos na sessão sobre o Raman (4.2.3).

Para determinar se ocorreu mudança na anisotropia da superfície das trilhas em relação ao volume do material é preciso comparar o FA das trilhas com o FA do material sem trilha. Um teste-t foi realizado para avaliar diferenças estatisticamente significativas entre o FA de cada trilha e o FA do volume das respectivas amostras com a mesma razão de compressão. As diferenças estatísticas nas comparações foram consideradas significativas para o nível de $p < 0,05$. A análise estatística revelou que os valores de FA calculados para cada uma das trilhas são estatisticamente diferentes dos valores de FA do volume das amostras sem trilha. A Figura 57 apresenta as médias dos valores de FA das trilhas em cada região e direção (ND, D2-DC, D2-DF), e também das amostras sem trilha, representando o volume do material. As figuras

acima das barras indicam a posição das amostras para um ângulo azimutal em 0° em relação à polarização paralela do Raman. O desvio-padrão de cada configuração das trilhas foi calculado combinando os desvios-padrão do FA das 3 amostras com a mesma configuração e os desvios-padrão do volume do material foram calculados considerando as componentes em 0° e 90° , sendo cada componente referente às 36 medições dos mapas espectrais.

Figura 57 - Fator de anisotropia das trilhas e do volume do material nas regiões ND e D2.



Fonte: Figura elaborada pelo autor.

Para as amostras não deformadas, o FA médio foi de 1,1, apenas 10% maior do que na amostra sem trilha. No caso das amostras deformadas, o FA apresentou uma variação maior. Para as trilhas em DF, o FA médio é 2,1, em torno de 30% maior do que no valor do volume, isso indica que ocorreu um reforço da orientação na direção DF. Já para as trilhas em DC, o FA médio foi igual a 0,5, 50% menor do que na amostra sem trilha, isso significa que a intensidade da banda em 1130 cm^{-1} foi maior com a polarização perpendicular. Como o FA da amostra deformada sem trilha apresentava intensidade maior quando a amostra era avaliada na direção paralela à polarização, um valor de FA abaixo de 1 significa que ocorreu reorientação do material inicialmente na direção DF para a direção DC.

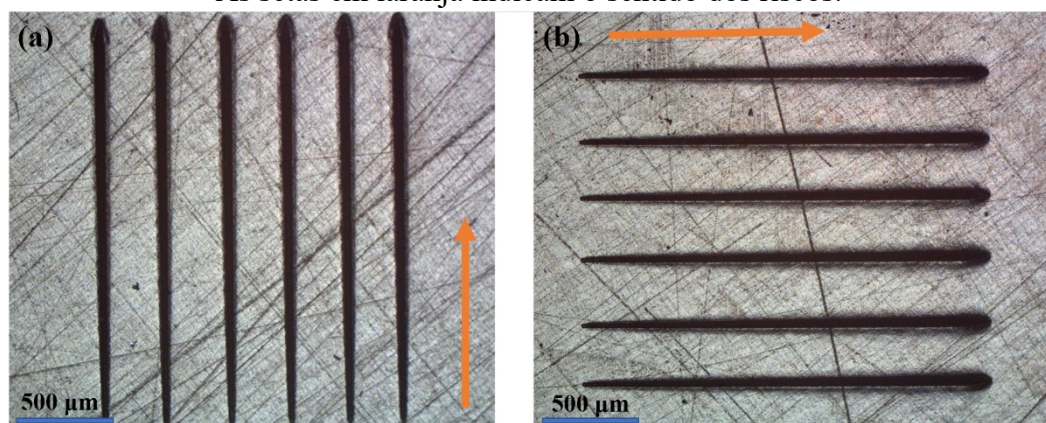
As análises por espectroscopia Raman sobre as trilhas mostraram que ocorre uma reorientação superficial na direção do desgaste. Esse fenômeno já havia sido relatado por outros autores (EDIDIN *et al.*, 1999; PLUMLEE; SCHWARTZ, 2019). No entanto, essa reorientação

não havia sido quantificada e comparada com o material antes do desgaste. Dessa forma, os resultados de anisotropia indicaram uma maior suscetibilidade das amostras deformadas ao realinhamento das cadeias moleculares em comparação com as amostras não deformadas. Como as amostras deformadas foram as que apresentaram maior desgaste, é provável que a maior suscetibilidade ao realinhamento das cadeias moleculares esteja relacionada a uma maior suscetibilidade à deformação plástica das amostras deformadas ao longo da direção da trilha de desgaste. Também é possível fazer a hipótese de que as lamelas cristalinas do material deformado são mais facilmente realinhadas devido ao fato de terem uma espessura menor, conforme verificado pela técnica de DRX.

4.5.2 Ensaios de riscamento

Foram realizados riscos em todas as regiões analisadas. As regiões D1, D2 e D3 foram avaliadas ao longo da direção do fluxo (DF) e da direção da carga (DC). A região ND também foi avaliada em duas direções perpendiculares entre si, chamadas de direção horizontal e direção vertical. O pequeno diâmetro do riscador, em comparação com as grandes calotas de 28 mm utilizadas nos ensaios de desgaste, possibilita avaliar o comportamento tribológico do material em uma escala de grandeza menor do que a utilizada no ensaio de desgaste recíproco. A Figura 58a-b mostram imagens dos riscos na região D2, obtidas por microscopia óptica usando uma lente objetiva de 5x. É possível observar que os riscos são paralelos e igualmente espaçados.

Figura 58 - Imagens dos riscos realizados nas seguintes direções da região D2: a) DC; b) DF. As setas em laranja indicam o sentido dos riscos.



Fonte: Figura elaborada pelo autor.

A resistência ao riscamento (F_x) pode ser obtida medindo a força necessária para mover a ponta ao longo da direção de riscamento. Dessa forma, é uma medida de como a

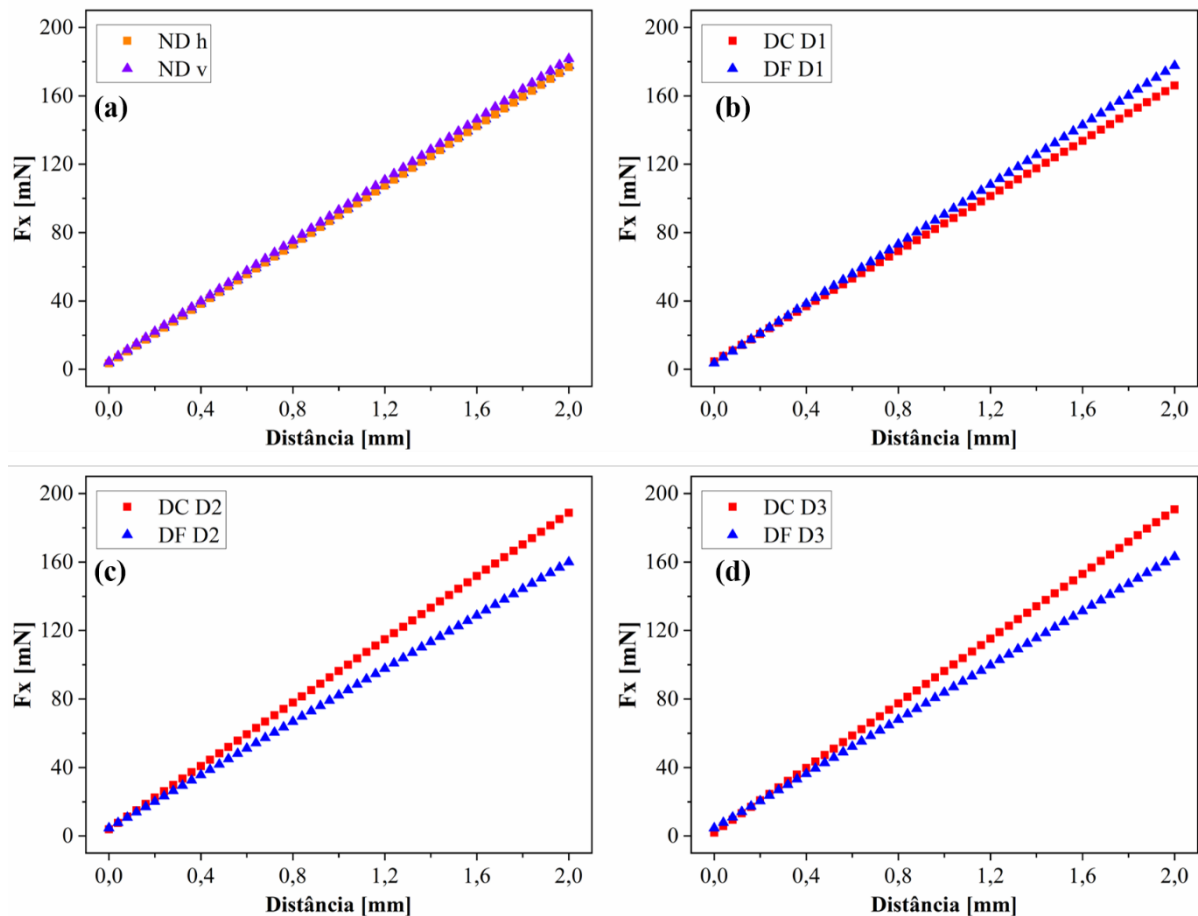
superfície resiste à deformação plástica durante um riscamento. Ou seja, quanto maior essa força, mais resistente é o material e menor é a capacidade autolubrificante.

Para investigar a resistência do material à deformação permanente, foi analisada a deformação vertical da superfície causada pela ponta do riscador. Dois parâmetros foram analisados nas regiões de riscamento avaliadas:

- 1) A profundidade máxima atingida pela ponta durante o risco, P_d ;
- 2) A profundidade máxima deixada após a recuperação elástica, P_r , correspondente à componente permanente da profundidade do riscamento.

A Figura 59 mostra a força tangencial F_x em função da distância de riscamento, de tal forma que cada curva representa a média dos 6 riscos realizados em cada condição de ensaio. É possível notar que F_x aumentou linearmente em todas as curvas. Além disso, as curvas nas duas direções perpendiculares na região ND foram praticamente idênticas.

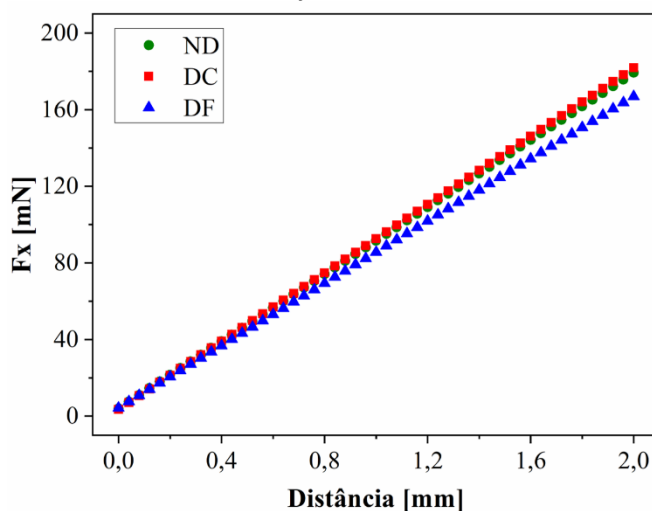
Figura 59 – Força tangencial F_x em função da distância de riscamento para as seguintes regiões: a) ND; b) D1; c) D2 e d) D3.



Fonte: Figura elaborada pelo autor.

A Figura 60 mostra as curvas das médias de F_x em função da distância de riscamento em DC, DF e em ND. Os valores em DC são os valores médios de F_x nas 3 regiões do corpo de prova D. Os valores em ND são os valores médios de F_x registrados nas duas direções perpendiculares do corpo de prova ND. As curvas apresentadas na Figura 60 mostram que F_x aumentou em DC e diminuiu em DF, em comparação com a curva de F_x dos riscos realizados sobre o corpo de prova ND.

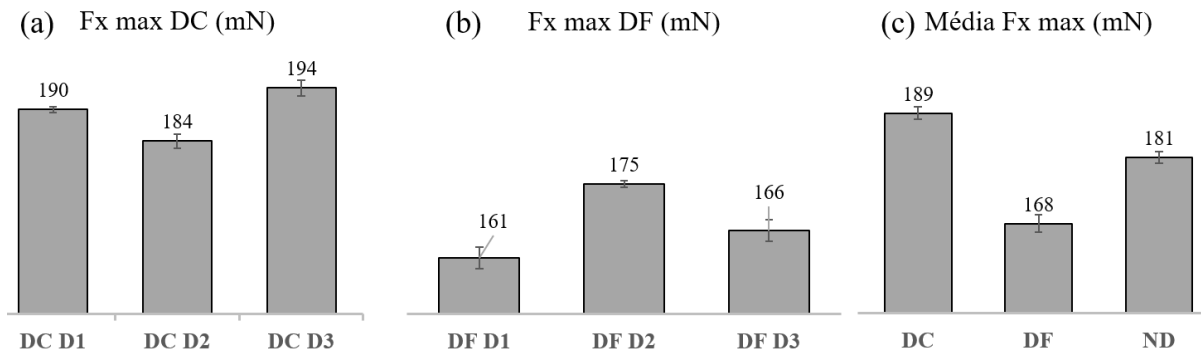
Figura 60 – Valores médios da força tangencial F_x em função da distância de riscamento para as condições ND, DC e DF.



Fonte: Figura elaborada pelo autor.

A Figura 61a-b mostra os valores máximos de F_x registrados durante o riscamento em ambas as direções DC e DF, para as 3 regiões do corpo de prova deformado. Na Figura 61c é apresentado as médias dos valores de F_x em DC, DF e em ND. As barras de dispersão na Figura 61a-b se referem ao desvio-padrão dos 6 riscos de cada condição avaliada. As barras de dispersão na Figura 61c se referem ao desvio-padrão de todos os riscos nas direções avaliadas, ou seja, 6 riscos em ND e 18 riscos em DC e DF.

Figura 61 - Resistência ao riscamento F_x para as regiões riscadas em ambas as direções, DF e DC. a) F_x max em DC. b) F_x max em DF. c) Média F_x max.

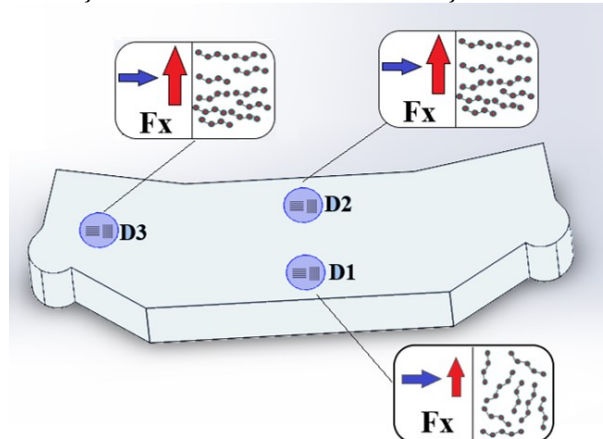


Fonte: Figura elaborada pelo autor.

Comparando os valores de F_x em DC, DF e ND, na Figura 61c, observa-se que F_x aumentou 12,9% em DC, mas diminuiu 4,8% em DF, em comparação com ND. Dessa forma, riscar a superfície da amostra deformada ao longo da direção DC demanda uma maior força tangencial do que riscar ao longo de DF, ou em ND, no polímero não deformado.

A diferença na força de resistência ao risco entre as trilhas nas direções DC e DF foi atribuída à anisotropia gerada pelo arranjo molecular após a deformação plástica compressiva. Quando o polímero é riscado em DF, a ponta desliza paralelamente à direção preferencial das cadeias moleculares, diminuindo a resistência ao passar pela estrutura alinhada. Porém, quando o risco ocorre em DC, a ponta sofre maior resistência devido à trilha do risco ser perpendicular ao alinhamento molecular. A Figura 62 mostra esquematicamente a intensidade do vetor F_x em relação ao alinhamento molecular em cada uma das regiões do corpo de prova deformado.

Figura 62 - Esquema da força de resistência ao risco e arranjo molecular na amostra deformada. Direção de F_x : azul = DF; vermelho = DC. O tamanho do vetor F_x exibe a diferença nos valores de F_x nas direções DC e DF.

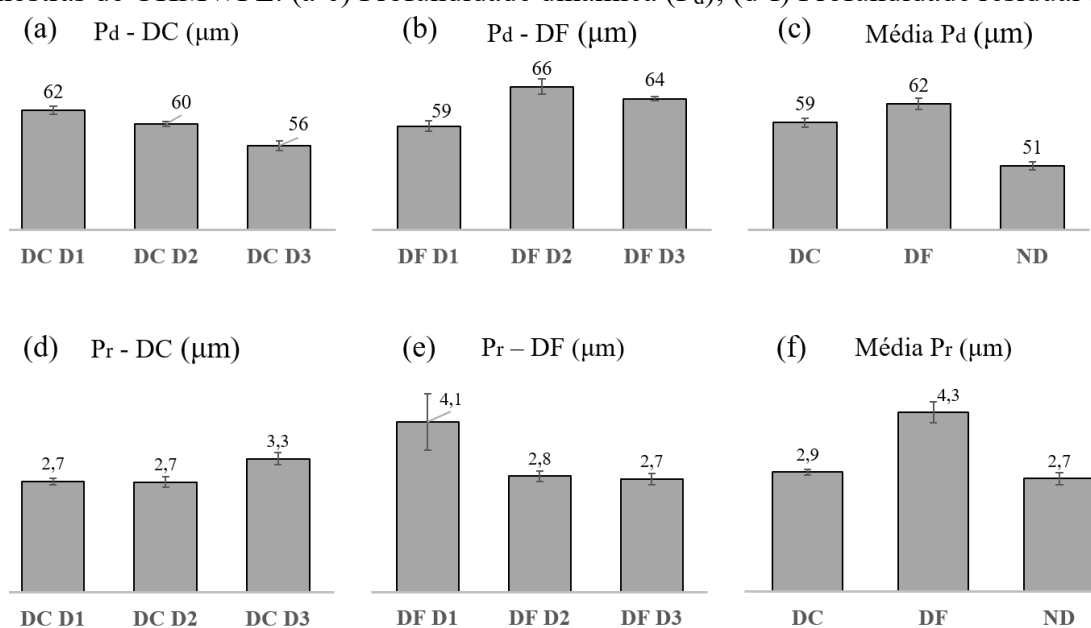


Fonte: Figura elaborada pelo autor.

Foram realizadas análises estatísticas ANOVA, com fator α de 0,05, para comparar se os valores das 4 regiões avaliadas na amostra deformada (D1, D2 e D3) e não deformada (ND) representam valores iguais ou diferentes para a força tangencial F_x , a profundidade máxima durante o riscamento P_d e a profundidade residual máxima P_r . Valores p menores do que o α utilizado foram obtidos em todas as análises. Portanto, em todos os grupos existem resultados diferentes entre as diferentes condições avaliadas. Também foram realizados testes-t para identificar, entre as regiões avaliadas, se duas das regiões apresentam resultados equivalentes para algum dos parâmetros avaliados. Análises por teste-t mostraram que não há diferenças significativas entre as profundidades residuais dos riscos ao longo de DC nas regiões D1 e D2. Também foi verificado que não há diferenças significativas entre as profundidades residuais dos riscos ao longo de DF registrados nas regiões D2 e D3. Os valores de F_x e de P_d registrados na direção DF não apresentaram diferença significativa entre as regiões D2 e D3. Os demais resultados comparativos realizados pelo teste-t indicaram grupos distintos. As estatísticas completas são apresentadas no apêndice B.

Os resultados obtidos para a profundidade máxima P_d , atingida pela ponta durante o risco, são apresentados na Figura 63a-c e a profundidade máxima P_r , deixada após a recuperação elástica, são apresentados nas Figura 63d-f. As barras de dispersão na Figura 63a-b e Figura 63d-e se referem ao desvio-padrão dos 6 riscos de cada região avaliada. As barras de dispersão na Figura 63c e Figura 63f se referem ao desvio-padrão de todos os riscos nas direções avaliadas, 6 riscos em ND e 18 riscos em DC e DF.

Figura 63 - Resultados de profundidade máxima dos ensaios de riscamento nas regiões das amostras de UHMWPE. (a-c) Profundidade dinâmica (P_d); (d-f) Profundidade residual (P_r).



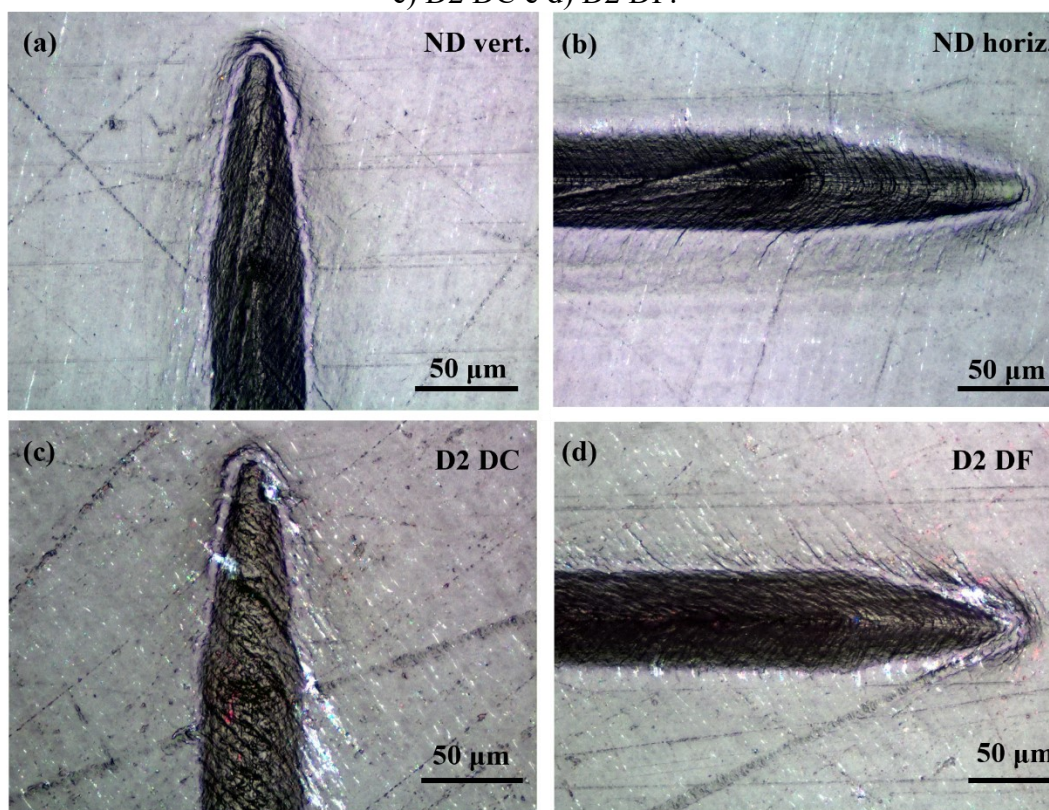
Fonte: Figura elaborada pelo autor.

O valor absoluto da profundidade atingida no ensaio de riscamento deve ser considerado com cuidado ao comparar esses valores com valores obtidos de outros equipamentos, devido ao possível erro sistemático originado pela influência da rigidez que é inerente de cada equipamento no sistema de medição da profundidade. No caso dos ensaios realizados, foi utilizada uma mola suspensora com capacidade de 1 kN para minimizar instabilidades durante a aplicação da carga de riscamento.

Os valores de P_d em DC, DF e ND, apresentados na Figura 63c, mostram que P_d aumentou 14,9% e 21,4% em DC e DF, respectivamente. Os valores de P_r em DC, DF e ND, apresentados na Figura 63f, mostram que P_r aumentou 5,7% e 58,5% em DC e DF, respectivamente. Ou seja, os valores médios de P_d e de P_r na amostra deformada foram maiores do que na amostra não deformada, em ambas as direções DC e DF. Além disso, comparando os valores de P_d e de P_r , observa-se que a maior parte da profundidade em P_d , associada à deformação durante o riscamento, é recuperada após o riscamento. Os resultados da Figura 63f mostram que o material deformado foi mais suscetível a danos permanentes quando o risco é realizado ao longo de DF, ou seja, na direção perpendicular à orientação molecular, verificada nas imagens de AFM (Figura 47).

A Figura 64a-d mostra imagens de riscos realizados nas regiões ND e D2. Em todas as imagens se observa um afinamento da trilha ao final do risco, no entanto o afinamento aparenta ser menor na trilha realizada na direção DF da região D2 (Figura 64d). Apesar de terem tido pequenas diferenças entre as imagens das trilhas realizadas ao longo de ambas as direções perpendiculares das amostras D e ND, não foi possível obter uma distinção clara entre as amostras em termos de mecanismos de desgaste.

Figura 64 - Imagens do final dos riscos obtidas por MO com uma lente objetiva de 50x. É possível observar os riscos nas seguintes regiões e direções: a) ND vertical; b) ND horizontal; c) D2 DC e d) D2 DF.



Fonte: Figura elaborada pelo autor.

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho trouxe um maior entendimento sobre o pré-condicionamento da matéria-prima utilizada como base para a fabricação de componentes de implantes ortopédicos. A anisotropia da microestrutura molecular em corpos de prova de UHMWPE foi induzida por deformação plana compressiva em um dispositivo de compressão em canaleta. A deformação criou um campo de escoamento plástico complexo cuja direção é principalmente orientada ortogonalmente à direção de compressão, com deformação local máxima localizada próxima ao centro do corpo de prova.

A análise da dependência angular da intensidade integral das bandas de deslocamento Raman confirmou que a orientação molecular preferencial era predominantemente paralela à direção do fluxo na amostra deformada. Além disso, verificou-se que as frações volumétricas das fases microestruturais avaliadas por Raman variam em função do ângulo azimutal, quando as amostras são anisotrópicas.

A cristalinidade das amostras deformadas e não deformadas foi avaliada utilizando três técnicas diferentes. A diferença nos percentuais de fases entre as diferentes abordagens foi atribuída às diferentes metodologias utilizadas. Nas abordagens utilizadas com os resultados de DSC e DRX não há distinção entre fases cristalinas e intermediárias. Os resultados de DRX também indicaram que a deformação plástica gerou mudanças na direção dos planos cristalográficos e uma diminuição na espessura lamelar das amostras de UHMWPE.

Verificou-se que as alterações microestruturais do UHMWPE modificaram o comportamento tribológico do material. O desgaste volumétrico medido nas trilhas dos corpos de prova deformados, após 1 milhão de ciclos, foi em torno de 2 vezes maior do que nos corpos de prova não deformados. Além disso, o desgaste dos corpos de prova deformados apresentou uma presença maior do mecanismo de abrasão em comparação com os corpos de prova no estado original, enquanto nos corpos de prova no estado original foi observado uma presença maior de ondas de Schallamach, que formaram aglomerados de material polimérico. Dessa forma, o mecanismo de abrasão foi associado ao maior desgaste observado nos corpos de prova deformados. Além disso, o fator de anisotropia FA identificou uma reorientação das cadeias poliméricas sobre a trilha de desgaste, com maior nível de reorientação nos corpos de prova D. Os resultados de riscamento revelaram uma modificação direcional do comportamento tribológico, em que a força de resistência ao risco reduziu significativamente na direção do fluxo plástico, visto tanto pela força de resistência quanto pela profundidade permanente do risco, enquanto na direção da compressão a força aumentou, mas a profundidade residual permaneceu inalterada em comparação com o material original. A anisotropia observada na amostra deformada foi atribuída ao arranjo molecular após a deformação plástica compressiva.

Embora a formação de uma textura cristalográfica bem definida tenha sido associada a ganhos de resistência mecânica em níveis baixos e moderados de deformação, a alta deformação compressiva utilizada para este trabalho levou a uma redução na resistência tribológica. É possível que os arranjos lamelares nas marcas em *chevron*, e a fragmentação lamelar que geralmente acompanha a formação dessas estruturas, possam ter contribuído para diminuir a resistência ao desgaste das amostras deformadas e para a anisotropia tribológica no ensaio de riscamento.

Os ensaios de indentação mostraram mudanças nas propriedades mecânicas do UHMWPE após compressão. Foi observado que cargas de mesma amplitude aplicadas sobre a superfície dos corpos de prova por um indentador cônico resultaram em uma maior profundidade de penetração nos corpos de prova D em comparação com os corpos de prova ND. Esse resultado está de acordo com o que foi observado nos ensaios de riscamento. Essa

suscetibilidade a ser deformado com maior intensidade também foi observada nos ensaios utilizando filmes Fuji, onde a maior área de contato observado nos corpos de prova D foi uma consequência direta da maior profundidade atingida pela contraface metálica.

O UHMWPE deformado nas condições específicas utilizadas neste trabalho se mostrou mais suscetível à deformação permanente durante os ensaios mecânicos. No entanto, outros níveis de compressão poderiam ter sido considerados para investigar possíveis ganhos na tribologia do UHMWPE. Um dos principais ganhos deste trabalho está no campo metrológico, tendo sido avaliadas e comparadas diversas técnicas para a caracterização da estrutura de polímeros, em particular dos polímeros anisotrópicos. O presente protocolo experimental e seus resultados relevantes podem abrir caminho para possíveis estudos futuros com o objetivo de melhorar a suscetibilidade do material a danos por fadiga. Além disso, foi apresentado um procedimento para identificar qualquer região sobre a superfície e caracterizar sua microestrutura através de uma abordagem combinada usando espectroscopia Raman, DRX e análise AFM.

Uma limitação deste estudo foi o pequeno número de corpos de prova nos ensaios tribológicos. Foram utilizados três corpos de prova para cada condição no ensaio de deslizamento recíproco e um corpo de prova para cada condição no ensaio de riscamento. Além disso, a temperatura e o ambiente durante os ensaios tribológicos foi diferente das condições reais do corpo humano.

REFERÊNCIAS

ABDELGAIED, A.; FISHER, J.; JENNINGS, L. M. A comprehensive combined experimental and computational framework for pre-clinical wear simulation of total knee replacements. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, [S. l.], v. 78, n. September 2017, p. 282–291, 2018. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2017.11.022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.11.022>.

ACHEAMPONG, Mike Agbesi; ANTWI, Duke Mensah Bonsu. Modification of Titanium Dioxide for Wastewater Treatment Application and Its Recovery for Reuse. **Journal of Environmental Science and Engineering A**, [S. l.], v. 5, n. 10, 2016. DOI: 10.17265/2162-5298/2016.10.002.

ADDIEGO, Frédéric; BUCHHEIT, Olivier; RUCH, David; AHZI, Said; DAHOUN, Abdesselam. Does texturing of UHMWPE increase strength and toughness? A pilot study. **Clinical Orthopaedics and Related Research**, [S. l.], v. 469, n. 8, p. 2318–2326, 2011. DOI: 10.1007/s11999-010-1716-7.

ADDIEGO, Frederic; DAHOUN, Abdesselam; G'SELL, Christian; HIVER, Jean Marie. Characterization of volume strain at large deformation under uniaxial tension in high-density polyethylene. **Polymer**, [S. l.], v. 47, n. 12, p. 4387–4399, 2006. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.03.093.

AFFATATO, Saverio; MODENA, Enrico; CARMIGNATO, Simone; TADDEI, Paola. The use of Raman spectroscopy in the analysis of UHMWPE uni-condylar bearing systems after run on a force and displacement control knee simulators. **Wear**, [S. l.], v. 297, n. 1–2, p. 781–790, 2013. DOI: 10.1016/j.wear.2012.10.002. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2012.10.002>.

ANDERSON, Andrew E.; ELLIS, Benjamin J.; MAAS, Steve A.; PETERS, Christopher L.; WEISS, Jeffrey A. Validation of finite element predictions of cartilage contact pressure in the human hip joint. **Journal of Biomechanical Engineering**, [S. l.], v. 130, n. 5, p. 1–10, 2008. DOI: 10.1115/1.2953472.

ASANO, Taiyo; AKAGI, Masao; CLARKE, Ian C.; MASUDA, Shingo; ISHII, Tsunehiro; NAKAMURA, Takashi. Dose Effects of Cross-Linking Polyethylene for Total Knee Arthroplasty on Wear Performance and Mechanical Properties. [S. l.], p. 615–622, 2007. DOI: 10.1002/jbmb.

ASTM. **F2625 - 10 Standard Test Method for Measurement of Enthalpy of Fusion, Percent Crystallinity, and Melting Point of Ultra-High-Molecular Weight Polyethylene by Means of Differential Scanning Calorimetry** ASTM Standards, 2016. DOI: 10.1520/F2625-10R16.2.

BARTCZAK, Z. Influence of molecular parameters on high-strain deformation of polyethylene in the plane-strain compression. Part II. Strain recovery. **Polymer**, [S. l.], v. 46, n. 23, p. 10339–10354, 2005. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.07.096.

BARTCZAK, Z.; COHEN, R. E.; ARGON, A. S. Evolution of the Crystalline Texture of High-Density Polyethylene during Uniaxial Compression. [S. l.], p. 4692–4704, 1992. DOI:

10.1021/ma00044a034.

BARTCZAK, Z.; KOZANECKI, M. Influence of molecular parameters on high-strain deformation of polyethylene in the plane-strain compression. Part I. Stress-strain behavior. **Polymer**, [*S. l.*], v. 46, n. 19 SPEC. ISS., p. 8210–8221, 2005. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.06.100.

BARTCZAK, Z.; LEZAK, E. Evolution of lamellar orientation and crystalline texture of various polyethylenes and ethylene-based copolymers in plane-strain compression. **Polymer**, [*S. l.*], v. 46, n. 16, p. 6050–6063, 2005. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.04.092.

BARTCZAK, Zbigniew. Deformation of semicrystalline polymers – the contribution of crystalline and amorphous phases. **Polimery**, [*S. l.*], v. 62, n. 11/12, p. 787–799, 2017. DOI: 10.14314/polimery.2017.787.

BARTCZAK, Zbigniew; VOZNIAK, Alina. WAXS/SAXS study of plastic deformation instabilities and lamellae fragmentation in polyethylene. **Polymer**, [*S. l.*], v. 177, n. May, p. 160–177, 2019. a. DOI: 10.1016/j.polymer.2019.05.076. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.05.076>.

BARTCZAK, Zbigniew; VOZNIAK, Alina. Deformation instabilities and lamellae fragmentation during deformation of cross-linked polyethylene. **Polymers**, [*S. l.*], v. 11, n. 12, 2019. b. DOI: 10.3390/polym11121954.

BARTCZAK, Zbigniew; VOZNIAK, Alina. Microbuckling instability and the second yield during the deformation of semicrystalline polyethylene. **Polymers**, [*S. l.*], v. 12, n. 10, p. 1–18, 2020. DOI: 10.3390/polym12102208.

BARYLSKI, Adrian; MASZYBROCKA, Joanna; KUPKA, Marian; ANIOŁEK, Krzysztof; KAPTACZ, Sławomir. Radiation-chemical modification of PTFE in the presence of graphite. **Journal of Applied Polymer Science**, [*S. l.*], v. 132, n. 31, p. 1–8, 2015. DOI: 10.1002/app.42348.

BARYLSKI, Adrian; MASZYBROCKA, Joanna; KUPKA, Marian; ANIOŁEK, Krzysztof; MIESZCZAK, Łukasz. The influence of electron beam irradiation, plastic deformation, and re-irradiation on crystallinity degree, mechanical and sclerometric properties of GUR 1050 used for arthroplasty. **Journal of Applied Polymer Science**, [*S. l.*], v. 133, n. 28, p. 5–7, 2016. DOI: 10.1002/app.43683.

BARYLSKI, Adrian; SWINAREW, Andrzej S.; ANIOŁEK, Krzysztof; KAPTACZ, Sławomir; GABOR, Jadwiga; STANULA, Arkadiusz; WASKIEWICZ, Zbigniew; KNECHTLE, Beat. Tribological and mechanical behavior of graphite composites of polytetrafluoroethylene (PTFE) irradiated by the electron beam. **Polymers**, [*S. l.*], v. 12, n. 8, p. 1–13, 2020. DOI: 10.3390/POLYM12081676.

BISTOLFI, Alessandro; GIUSTRA, Fortunato; BOSCO, Francesco; SABATINI, Luigi; APRATO, Alessandro; BRACCO, Pierangiola; BELLARE, Anuj. Ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) for hip and knee arthroplasty: The present and the future. **Journal of Orthopaedics**, [*S. l.*], v. 25, n. February, p. 98–106, 2021. DOI: 10.1016/j.jor.2021.04.004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jor.2021.04.004>.

BOONTONGKONG, Y.; COHEN, R. E.; SPECTOR, M.; BELLARE, A. Orientation

of plane strain-compressed ultra-high-molecular-weight polyethylene. **Polymer**, [S. l.], v. 39, n. 25, p. 6391–6400, 1998. DOI: 10.1016/S0032-3861(98)00163-3.

BOUGHERARA, H.; ZDERO, R.; MAHBOOB, Z.; DUBOV, A.; SHAH, S.; SCHEMITSCH, E. H. The biomechanics of a validated finite element model of stress shielding in a novel hybrid total knee replacement. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine**, [S. l.], v. 224, n. 10, p. 1209–1219, 2010. DOI: 10.1243/09544119JEIM691.

CAMPIONI, Ilaria; NOTARANGELO, Gianluca; ANDREAUS, Ugo; VENTURA, Angelo; GIACOMOZZI, Claudia. Hip prostheses computational modeling: FEM simulations integrated with fatigue mechanical tests. **Lecture Notes in Computational Vision and Biomechanics**, [S. l.], v. 4, p. 81–108, 2012. DOI: 10.1007/978-94-007-4270-3_5.

CAO, Tian; CHEN, Xiaowei; LIN, Yuanfei; MENG, Lingpu; WAN, Caixia; LV, Fei; LI, Liangbin. Structural Evolution of UHMWPE Fibers during Prestretching Far and Near Melting Temperature: An In Situ Synchrotron Radiation Small- and Wide-Angle X-Ray Scattering Study. **Macromolecular Materials and Engineering**, [S. l.], v. 303, n. 2, p. 1–8, 2018. DOI: 10.1002/mame.201700493.

CHANG, N.; BELLARE, A.; COHEN, R. E.; SPECTOR, M. Wear behavior of bulk oriented and fiber reinforced UHMWPE. **Wear**, [S. l.], v. 241, n. 1, p. 109–117, 2000. DOI: 10.1016/S0043-1648(00)00393-8.

CYBO, Jerzy; MASZYBROCKA, Joanna; BARYLSKI, Adrian; KANSY, Jerzy. Resistance of UHMWPE to Plastic Deformation and Wear and the Possibility of Its Enhancement Through Modification by Radiation. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], 2011. DOI: 10.1002/app.36573.

CYBO, Jerzy; MASZYBROCKA, Joanna; DUDA, Piotr; BARTCZAK, Zbigniew; BARYLSKI, Adrian; KAPTACZ, Sławomir. Properties of Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene with a Structure Modified by Plastic Deformation and Electron-Beam Irradiation. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], 2012. DOI: DOI 10.1002/app.

CZAJA, Krystyna; SUDOŁ, Marek. Studies on electron-beam irradiation and plastic deformation of medical-grade ultra-high molecular weight polyethylene. **Radiation Physics and Chemistry**, [S. l.], v. 80, n. 3, p. 514–521, 2011. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2010.11.008.

DAYYOUB, Tarek; OLIFIROV, Leonid K.; CHUKOV, Dilyus I.; KALOSHKIN, Sergey D.; KOLESNIKOV, Evgeniy; NEMATULLOEV, Saidkhodzha. The structural and mechanical properties of the UHMWPE films mixed with the PE-Wax. **Materials**, [S. l.], v. 13, n. 15, p. 1–18, 2020. DOI: 10.3390/ma13153422.

EDDOUMY, F.; ADDIEGO, F.; CELIS, J. P.; BUCHHEIT, O.; BERRADJA, A.; MULLER, R.; TONIAZZO, V.; RUCH, D. Reciprocating sliding of uniaxially-stretched ultra-high molecular weight polyethylene for medical device applications. **Wear**, [S. l.], v. 272, n. 1, p. 50–61, 2011. DOI: 10.1016/j.wear.2011.07.013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2011.07.013>.

EDDOUMY, Fatima. **Impact of texturing on sliding wear behaviour of UHMWPE**. 2012. Université de Strasbourg, [S. l.], 2012.

EDDOUMY, Fatima; ADDIEGO, Frédéric; DHIEB, Houcine; CÉLIS, Jean Pierre; MULLER, René; TONIAZZO, Valérie; RUCH, David. Sliding wear behaviour of oriented ultrahigh molecular weight polyethylene. **Polymer International**, [S. l.], v. 62, n. 6, p. 867–877, 2013. DOI: 10.1002/pi.4404.

EDIDIN, Avram A.; PRUITT, Lisa; JEWETT, Charles W.; CRANE, Deborah J.; ROBERTS, Daniel; KURTZ, Steven M. Plasticity-induced damage layer is a precursor to wear in radiation- cross-linked UHMWPE acetabular components for total hip replacement. **Journal of Arthroplasty**, [S. l.], v. 14, n. 5, p. 616–627, 1999. DOI: 10.1016/S0883-5403(99)90086-4.

FUNG, Mitchell; BOWSHER, John G.; VAN CITTERS, Douglas W. Variation of mechanical properties and oxidation with radiation dose and source in highly crosslinked remelted UHMWPE. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, [S. l.], v. 82, n. March, p. 112–119, 2018. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2018.03.005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2018.03.005>.

GALESKI, A.; BARTCZAK, Z.; KAZMIERCZAK, T.; SLOUF, M. Morphology of undeformed and deformed polyethylene lamellar crystals. **Polymer**, [S. l.], v. 51, n. 24, p. 5780–5787, 2010. DOI: 10.1016/j.polymer.2010.10.004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2010.10.004>.

GALESKI, Andrzej; BARTCZAK, Zbigniew; VOZNIAK, Alina; PAWLAK, Andrzej; WALKENHORST, Rainer. Morphology and Plastic Yielding of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene. **Macromolecules**, [S. l.], 2020. DOI: 10.1021/acs.macromol.9b02154.

GERINGER, V.; LIEBMANN, M.; ECHTERMAYER, T.; RUNTE, S.; SCHMIDT, M.; RÜCKAMP, R.; LEMME, M. C.; MORGENSTERN, M. Intrinsic and extrinsic corrugation of monolayer graphene deposited on SiO₂. **Physical Review Letters**, [S. l.], v. 102, n. 7, p. 1–4, 2009. DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.076102.

GOFMAN, I. V.; YUDIN, V. E.; ORELL, O.; VUORINEN, J.; GRIGORIEV, A. Ya; SVETLICHNYI, V. M. Influence of the degree of crystallinity on the mechanical and tribological properties of high-performance thermoplastics over a wide range of temperatures: From room temperature up to 250°C. **Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics**, [S. l.], v. 52, n. 12, p. 1848–1860, 2013. DOI: 10.1080/00222348.2013.808932.

GOMOLL, A.; WANICH, T.; BELLARE, A. J-integral fracture toughness and tearing modulus measurement of radiation cross-linked UHMWPE. **Journal of Orthopaedic Research**, [S. l.], v. 20, n. 6, p. 1152–1156, 2002. DOI: 10.1016/S0736-0266(02)00073-6.

GUEZMIL, M.; BENSALAH, W.; MEZLINI, S. Effect of bio-lubrication on the tribological behavior of UHMWPE against M30NW stainless steel. **Tribology International**, [S. l.], v. 94, p. 550–559, 2016. DOI: 10.1016/j.triboint.2015.10.022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2015.10.022>.

HISS, R.; HOBEIKA, S.; LYNN, C.; STROBL, G. Network stretching, slip processes, and fragmentation of crystallites during uniaxial drawing of polyethylene and related copolymers. A comparative study. **Macromolecules**, [S. l.], v. 32, n. 13, p. 4390–4403, 1999. DOI: 10.1021/ma981776b.

HUSSAIN, Muzamil; NAQVI, Rizwan Ali; ABBAS, Naseem; KHAN, Shahzad Masood; NAWAZ, Saad; HUSSAIN, Arif; ZAHRA, Nida; KHALID, Muhammad Waqas.

Ultra-high-molecular-weight-polyethylene (UHMWPE) as a promising polymer material for biomedical applications: A concise review. **Polymers**, [S. l.], v. 12, n. 2, p. 1–28, 2020. DOI: 10.3390/polym12020323.

IVANKOVA, Elena; KASATKIN, Igor; VAGANOV, Gleb; ELOKHOVSKIY, Vladimir; BUGROV, Alexander; YUDIN, Vladimir; PAVLOVA, Ewa; SLOUF, Miroslav. Morphological Transformation in Polymer Composite Materials Filled with Carbon Nanoparticles: Part 1—SEM and XRD Investigations. **Materials**, [S. l.], v. 15, n. 10, p. 3531, 2022. DOI: 10.3390/ma15103531.

KAPPS, Vanessa. **Implementação de um ensaio simplificado de avaliação do desgaste e atrito de materiais utilizados em próteses de joelho**. 2015. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, Duque de Caxias, [S. l.], 2015.

KERESZTURY, Gábor; FÖLDES, Enikő x. On the Raman spectroscopic determination of phase distribution in polyethylene. **Polymer Testing**, [S. l.], v. 9, n. 5, p. 329–339, 1990. DOI: 10.1016/0142-9418(90)90004-W.

KHORSAND ZAK, A.; ABD. MAJID, W. H.; ABRISHAMI, M. E.; YOUSEFI, Ramin. X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods. **Solid State Sciences**, [S. l.], v. 13, n. 1, p. 251–256, 2011. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2010.11.024.

KIM, Jun Mo; LOCKER, Rebecca; RUTLEDGE, Gregory C. Plastic deformation of semicrystalline polyethylene under extension, compression, and shear using molecular dynamics simulation. **Macromolecules**, [S. l.], v. 47, n. 7, p. 2515–2528, 2014. DOI: 10.1021/ma402297a.

KLAPPERICH, C.; KOMVOPOULOS, K.; PRUITT, L. Nanomechanical Properties of Polymers Determined From Nanoindentation Experiments. [S. l.], v. 123, n. July, 2001. DOI: 10.1115/1.1330736.

KOH, Y. G.; PARK, K. M.; LEE, H. Y.; KANG, K. T. Influence of tibiofemoral congruency design on the wear of patient-specific unicompartmental knee arthroplasty using finite element analysis. **Bone and Joint Research**, [S. l.], v. 8, n. 3, p. 156–164, 2019. DOI: 10.1302/2046-3758.83.BJR-2018-0193.R1.

KOLANTHAI, Elayaraja; KALSAR, Rajib; BOSE, Suryasarathi; SUWAS, Satyam; CHATTERJEE, Kaushik. Combinatorial effect of rolling and carbonaceous nanoparticles on the evolution of crystallographic texture and structural properties of ultra high molecular weight polyetCombinatorial effect of rolling and carbonaceous nanoparticles on the evolution of c. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S. l.], v. 16, n. 42, p. 23108–23117, 2014. DOI: 10.1039/c4cp02815e.

KURTZ, S. M.; RIMNAC, C. M.; PRUITT, L.; JEWETT, C. W.; GOLDBERG, V.; EDIDIN, A. A. The relationship between the clinical performance and large deformation mechanical behavior of retrieved UHMWPE tibial inserts. **Biomaterials**, [S. l.], v. 21, n. 3, p. 283–291, 2000. DOI: 10.1016/S0142-9612(99)00178-7.

LEE, J. J.; GARINIS, D.; FROST, D. L.; LEE, J. H. S.; KNYSTAUTAS, R. Two-dimensional autocorrelation function analysis of smoked foil patterns. **Shock Waves**, [S. l.], v. 5, n. 3, p. 169–174, 1995. DOI: 10.1007/BF01435524.

LI, D.; GARMESTANI, H.; KALIDINDI, S. R.; ALAMO, R. Crystallographic texture evolution in high-density polyethylene during uniaxial tension. **Polymer**, [S. l.], v. 42, n. 11, p. 4903–4913, 2001. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00829-6.

LI, D. S.; GARMESTANI, H.; AHZI, S.; KHALEEL, M.; RUCH, D. Microstructure design to improve wear resistance in bioimplant UHMWPE materials. **Journal of Engineering Materials and Technology, Transactions of the ASME**, [S. l.], v. 131, n. 4, p. 0412111–0412117, 2009. DOI: 10.1115/1.3183786.

LIN, L.; ARGON, A. S. Structure and plastic deformation of polyethylene. **Journal of Materials Science**, [S. l.], v. 29, n. 2, p. 294–323, 1994. DOI: 10.1007/BF01162485.

LIU, Feng; HE, Ying; GAO, Zirui; JIAO, Duoduo. Enhanced computational modelling of UHMWPE wear in total hip joint replacements: The role of frictional work and contact pressure. **Wear**, [S. l.], v. 482–483, n. June, p. 203985, 2021. DOI: 10.1016/j.wear.2021.203985. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2021.203985>.

MARRS, H.; BARTON, D. C.; DOYLE, C.; JONES, R. A.; LEWIS, E. L. V.; WARD, I. M.; FISHER, J. The effect of molecular orientation and acetylene-enhanced crosslinking on the wear of UHMWPE in total artificial joints. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, [S. l.], v. 12, n. 7, p. 621–628, 2001. DOI: 10.1023/A:1011293711208.

MARRS, H.; BARTON, D. C.; JONES, R. A.; WARD, I. M.; FISHER, J.; DOYLE, C. Comparative wear under four different tribological conditions of acetylene enhanced cross-linked ultra high molecular weight polyethylene. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, [S. l.], v. 10, n. 6, p. 333–342, 1999. DOI: 10.1023/A:1026469522868.

MASZYBROCKA, Joanna; BARYLSKI, Adrian; CYBO, Jerzy. The influence of plastic deformation performed before and after electron beam irradiation on the morphology and structural properties of UHMWPE. **Solid State Phenomena**, [S. l.], v. 220–221, p. 627–632, 2015. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.220-221.627.

MEDEL, Francisco J.; PEÑA, P.; CEGOÑINO, José; GOMEZ-BARRENA, E.; PUÉRTOLAS, J. A. Comparative fatigue behavior and toughness of remelted and annealed highly crosslinked polyethylenes. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, [S. l.], v. 83, n. 2, p. 380–390, 2007. DOI: 10.1002/jbm.b.30807. Disponível em: <https://www.mendeley.com/research-papers/apart-gel-efficient-adhesion-prevention-barrier/>.

MOHRBACHER, H.; BLANPAIN, B.; CELIS, J. P.; ROOS, J. R.; STALS, L.; VAN STAPPEN, M. Oxidational wear of TiN coatings on tool steel and nitrided tool steel in unlubricated fretting. **Wear**, [S. l.], v. 188, n. 1–2, p. 130–137, 1995. DOI: 10.1016/0043-1648(95)06637-3.

MURATOGLU, Orhun K.; BRAGDON, Charles R.; O'CONNOR, Daniel O.; JASTY, Murali; HARRIS, William H.; RIZWAN, Gul; MCGARRY, Fred. Unified wear model for highly crosslinked ultra-high molecular weight polyethylenes (UHMWPE). **Biomaterials**, [S. l.], v. 20, n. 16, p. 1463–1470, 1999. DOI: 10.1016/S0142-9612(99)00039-3.

MYSHKIN, Nikolai; KOVALEV, Alexander. Adhesion and surface forces in polymer tribology—A review. **Friction**, [S. l.], v. 6, n. 2, p. 143–155, 2018. DOI: 10.1007/s40544-018-0203-0.

NEČAS, David; VRBKA, Martin; KŘUPKA, Ivan; HARTL, Martin. The effect of kinematic conditions and synovial fluid composition on the frictional behaviour of materials for artificial joints. **Materials**, [S. l.], v. 11, n. 5, p. 1–12, 2018. DOI: 10.3390/ma11050767.

NIKIFOROV, Leonid A.; OKHLOPKOVA, Tatinana A.; KAPITONOVA, Iullia V.; SLEPTSOVA, Sardana A.; OKHLOPKOVA, Aitalina A.; SHIM, Ee Le; CHO, Jin Ho. Surfactant effects on structure and mechanical properties of ultrahigh-molecular-weight polyethylene/layered silicate composites. **Molecules**, [S. l.], v. 22, n. 12, 2017. DOI: 10.3390/molecules22122149.

NORTON, Robert L. **Projeto de máquinas: uma abordagem integrada**. 4^a Ed. ed. [s.l: s.n.].

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement. **J Mater Res**, [S. l.], v. 7, n. 1, p. 1564–1583, 1992.

OLLEY, R. H.; HODGE, A. M.; BASSETT, D. C.; THOMSON, J. J. Permanganic Etchant for Polyolefines. **J Polym Sci Polym Phys Ed**, [S. l.], v. 17, n. 4, p. 627–643, 1979. DOI: 10.1002/pol.1979.180170406.

PANIN, S. V.; KORNIENKO, L. A.; BUSLOVICH, D. G.; ALEKSEENKO, V. O. The Role of Elastic Recovery in Formation of Tribological Properties of Ultra-High-Molecular Weight Polyethylene with Various Sizes of Initial Powder. **Russian Physics Journal**, [S. l.], v. 63, n. 5, p. 867–876, 2020. DOI: 10.1007/s11182-020-02110-7.

PAWLAK, A.; VOZNIAK, I.; KRAJENTA, J.; BELOSHENKO, V.; GALESKI, A. Strain-induced consolidation of partially disentangled polypropylene. **Express Polymer Letters**, [S. l.], v. 15, n. 10, p. 940–956, 2021. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2021.76.

PEZZOTTI, Giuseppe. Raman spectroscopy of biomedical polyethylenes. **Acta Biomaterialia**, [S. l.], v. 55, p. 28–99, 2017. DOI: 10.1016/j.actbio.2017.03.015.

PLUMLEE, K. G.; SCHWARTZ, C. J. Surface layer plastic deformation as a mechanism for UHMWPE wear, and its role in debris size. **Wear**, [S. l.], v. 301, n. 1–2, p. 257–263, 2013. DOI: 10.1016/j.wear.2012.11.081. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2012.11.081>.

PLUMLEE, K. G.; SCHWARTZ, C. J. Investigation of characteristic rippling topology produced during UHMWPE sliding. **Wear**, [S. l.], v. 426–427, n. September 2018, p. 171–179, 2019. DOI: 10.1016/j.wear.2019.01.049. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.01.049>.

POPOOLA, Oludele O.; YAO, Jian Q.; JOHNSON, Todd S.; BLANCHARD, Cheryl R. Wear, delamination, and fatigue resistance of melt-annealed highly crosslinked UHMWPE cruciate-retaining knee inserts under activities of daily living. **Journal of Orthopaedic Research**, [S. l.], v. 28, n. 9, p. 1120–1126, 2010. DOI: 10.1002/jor.21104.

PRABHU, Yendrapati Taraka; RAO, Kalagadda Venkateswara; KUMAR, Vemula Sessa Sai; KUMARI, Bandla Siva. X-Ray Analysis by Williamson-Hall and Size-Strain Plot Methods of ZnO Nanoparticles with Fuel Variation. **World Journal of Nano Science and Engineering**, [S. l.], v. 04, n. 01, p. 21–28, 2014. DOI: 10.4236/wjnse.2014.41004.

PRUITT, Lisa A. Deformation, yielding, fracture and fatigue behavior of conventional and highly cross-linked ultra high molecular weight polyethylene. **Biomaterials**, [S. l.], v. 26, n. 8, p. 905–915, 2005. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2004.03.022.

PUPPULIN, Leonardo; SUGANO, Nobuhiko; ZHU, Wenliang; PEZZOTTI, Giuseppe. Structural modifications induced by compressive plastic deformation in single-step and sequentially irradiated UHMWPE for hip joint components. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, [S. l.], v. 31, p. 86–99, 2014. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2013.02.019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2013.02.019>.

RUGGIERO, Alessandro; D'AMATO, Roberto; GÓMEZ, Emilio; MEROLA, Massimiliano. Experimental comparison on tribological pairs UHMWPE/TIAL6V4 alloy, UHMWPE/AISI316L austenitic stainless and UHMWPE/AL 2 O 3 ceramic, under dry and lubricated conditions. **Tribology International**, [S. l.], v. 96, p. 349–360, 2016. DOI: 10.1016/j.triboint.2015.12.041. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2015.12.041>.

SADOWSKI, Przemysław; STUPKIEWICZ, Stanisław. Friction in lubricated soft-on-hard, hard-on-soft and soft-on-soft sliding contacts. **Tribology International**, [S. l.], v. 129, p. 246–256, 2019. DOI: 10.1016/j.triboint.2018.08.025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.08.025>.

SAFARI, Alaleh; ESPANOL, Montserrat; GINEBRA, Maria-Pau; CERVANTES, Michel J.; EMAMI, Nazanin. Effect of dynamic loading versus static loading on the frictional behaviour of a UHMWPE pin in artificial biolubricants. **Biosurface and Biotribology**, [S. l.], v. 3, n. 1, p. 35–44, 2017. DOI: 10.1016/j.bsbt.2017.03.001. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bsbt.2017.03.001>.

SAIKKO, Vesa. Effect of shelf versus accelerated aging of UHMWPE on delamination in knee wear simulation. **Tribology International**, [S. l.], v. 73, p. 10–16, 2014. DOI: 10.1016/j.triboint.2014.01.001. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2014.01.001>.

SAKODA, Hideyuki; OSAKA, Yuta; UETSUKI, Keita; OKAMOTO, Yoshihiro; HAISHIMA, Yuji. Evaluating the durability of UHMWPE biomaterials used for articulating surfaces of joint arthroplasty using delamination tests. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, [S. l.], v. 107, n. 1, p. 65–72, 2019. DOI: 10.1002/jbm.b.34095.

SARWAR, Ahmed; SRIVASTAVA, Simli; CHU, Chris; MACHIN, Alan; SCHEMITSCH, Emil H.; BOUGHERARA, Habiba; BAGHERI, Zahra S.; ZDERO, Radovan. Biomechanical Measurement Error Can Be Caused by Fujifilm Thickness : A Theoretical , Experimental , and Computational Analysis. [S. l.], v. 2017, 2017.

SATHASIVAM, Shivani; WALKER, Peter S.; CAMPBELL, Patricia A.; RAYNER, Keith. The effect of contact area on wear in relation to fixed bearing and mobile bearing knee replacements. **Journal of Biomedical Materials Research**, [S. l.], v. 58, n. 3, p. 282–290, 2001. DOI: 10.1002/1097-4636(2001)58:3<282::AID-JBM1018>3.0.CO;2-S.

SHAPIRO, Todd A.; MCGARRY, Michelle H.; GUPTA, Ranjan; LEE, Yeon Soo;

LEE, Thay Q. Biomechanical effects of glenoid retroversion in total shoulder arthroplasty. **Journal of Shoulder and Elbow Surgery**, [*S. l.*], v. 16, n. 3 SUPPL., p. 90–95, 2007. DOI: 10.1016/j.jse.2006.07.010.

SIMIS, Kathleen S.; BISTOLFI, Alessandro; BELLARE, Anuj; PRUITT, Lisa A. The combined effects of crosslinking and high crystallinity on the microstructural and mechanical properties of ultra high molecular weight polyethylene. **Biomaterials**, [*S. l.*], v. 27, n. 9, p. 1688–1694, 2006. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2005.09.033.

STANKOVIĆ, Miloš; MARINKOVIĆ, Aleksandar; GRBOVIĆ, Aleksandar; MIŠKOVIĆ, Žarko; ROSIĆ, Božidar; MITROVIĆ, Radivoje. Determination of Archard's wear coefficient and wear simulation of sliding bearings. **Industrial Lubrication and Tribology**, [*S. l.*], v. 71, n. 1, p. 119–125, 2019. DOI: 10.1108/ILT-08-2018-0302.

TAKAHASHI, Yasuhito; MASAOKA, Toshinori; PEZZOTTI, Giuseppe; SHISHIDO, Takaaki; TATEIWA, Toshiyuki; KUBO, Kosuke; YAMAMOTO, Kengo. Highly Cross-Linked Polyethylene in Total Hip and Knee Replacement: Spatial Distribution of Molecular Orientation and Shape Recovery Behavior. **BioMed Research International**, [*S. l.*], v. 2014, 2014. a. DOI: 10.1155/2014/808369.

TAKAHASHI, Yasuhito; SHISHIDO, Takaaki; YAMAMOTO, Kengo; MASAOKA, Toshinori; KUBO, Kosuke; TATEIWA, Toshiyuki; PEZZOTTI, Giuseppe. Mechanisms of plastic deformation in highly cross-linked UHMWPE for total hip components-The molecular physics viewpoint. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, [*S. l.*], v. 42, p. 43–53, 2015. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2014.11.002. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2014.11.002>.

TAKAHASHI, Yasuhito; TATEIWA, Toshiyuki; SHISHIDO, Takaaki; MASAOKA, Toshinori; KUBO, Kosuke; YAMAMOTO, Kengo. Post-deformation shape-recovery behavior of vitamin E-diffused, radiation crosslinked polyethylene acetabular components. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, [*S. l.*], v. 63, p. 399–406, 2016. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2016.07.015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2016.07.015>.

TAKAHASHI, Yasuhito; YAMAMOTO, Kengo; SHISHIDO, Takaaki; MASAOKA, Toshinori; TATEIWA, Toshiyuki; PUPPULIN, Leonardo; PEZZOTTI, Giuseppe. Strain-induced microstructural rearrangement in ultra-high molecular weight polyethylene for hip joints: A comparison between conventional and vitamin E-infused highly-crosslinked liners. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, [*S. l.*], v. 31, p. 31–44, 2014. b. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2012.12.009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.12.009>.

TAYLOR, D. E.; STRAWHECKER, K. E.; SHANHOLTZ, E. R.; SORESCU, D. C.; SAUSA, R. C. Investigations of the intermolecular forces between RDX and polyethylene by force-distance spectroscopy and molecular dynamics simulations. **Journal of Physical Chemistry A**, [*S. l.*], v. 118, n. 27, p. 5083–5097, 2014. DOI: 10.1021/jp5039317.

TOZZI, Silvia; MODENA, Enrico; FALCIONI, Stefano; SUDANESE, Alessandra; AFFATATO, Saverio; TADDEI, Paola. The effects of contact area and applied load on the morphology of in vitro worn ultra-high molecular weight knee prostheses: A micro-Raman and gravimetric study. **Journal of Raman Spectroscopy**, [*S. l.*], v. 45, n. 9, p. 781–787, 2014. DOI:

10.1002/jrs.4545.

TROMMER, R. M.; MARU, M. M.; OLIVEIRA FILHO, W. L.; NYKANEN, V. P. S.; GOUVEA, C. P.; ARCHANJO, B. S.; MARTINS FERREIRA, E. H.; SILVA, Rui F.; ACHETE, C. A. Multi-Scale Evaluation of Wear in UHMWPE-Metal Hip Implants Tested in a hip Joint Simulator. **Biotribology**, [*S. l.*], v. 4, p. 1–11, 2015. DOI: 10.1016/j.biotri.2015.08.001. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biotri.2015.08.001>.

TURELL, Mary; WANG, Aiguo; BELLARE, Anuj. Quantification of the effect of cross-path motion on the wear rate of ultra-high molecular weight polyethylene. **Wear**, [*S. l.*], v. 255, n. 7–12, p. 1034–1039, 2003. DOI: 10.1016/S0043-1648(03)00357-0.

VADIVEL, Hari Shankar; BEK, Marko; ŠEBENIK, Urška; PERŠE, Lidija Slemenik; KÁDÁR, Roland; EMAMI, Nazanin; KALIN, Mitjan. Do the particle size, molecular weight, and processing of UHMWPE affect its thermomechanical and tribological performance? **Journal of Materials Research and Technology**, [*S. l.*], v. 12, n. 2016040108113410, p. 1728–1737, 2021. DOI: 10.1016/j.jmrt.2021.03.087.

WANG, A. A unified theory of wear for ultra-high molecular weight polyethylene in multi-directional sliding. **Wear**, [*S. l.*], v. 248, n. 1–2, p. 38–47, 2001. DOI: 10.1016/S0043-1648(00)00522-6.

WANG, A.; STARK, C.; DUMBLETON, J. H. Mechanistic and morphological origins of ultra-high molecular weight polyethylene wear debris in total joint replacement prostheses. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine**, [*S. l.*], v. 210, n. 3, p. 141–155, 1996. DOI: 10.1243/PIME_PROC_1996_210_407_02.

WANG, Qiufeng; WANG, Yunxia; WANG, Hongling; FAN, Na; YAN, Fengyuan. Experimental investigation on tribological behavior of several polymer materials under reciprocating sliding and fretting wear conditions. **Tribology International**, [*S. l.*], v. 104, p. 73–82, 2016. DOI: 10.1016/j.triboint.2016.08.030. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2016.08.030>.

WIMMER, M. A.; SAH, R.; LAURENT, M. P.; VIRDI, A. S. The effect of bacterial contamination on friction and wear in metal/polyethylene bearings for total joint repair-A case report. **Wear**, [*S. l.*], v. 301, n. 1–2, p. 264–270, 2013. DOI: 10.1016/j.wear.2012.11.022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2012.11.022>.

ZDERO, Radovan; BAGHERI, Zahra S.; REZAEY, Mojtaba; SCHEMITSCH, Emil H.; BOUGHERARA, Habiba. The Biomechanical Effect of Loading Speed on Metal-on-UHMWPE Contact Mechanics. **The Open Biomedical Engineering Journal**, [*S. l.*], v. 8, n. 1, p. 28–34, 2014. DOI: 10.2174/1874120701408010028.

ZHANG, Jing; CHEN, Zhenxian; WANG, Ling; LI, Dichen; JIN, Zhongmin. A patient-specific wear prediction framework for an artificial knee joint with coupled musculoskeletal multibody-dynamics and finite element analysis. **Tribology International**, [*S. l.*], v. 109, n. October 2016, p. 382–389, 2017. DOI: 10.1016/j.triboint.2016.10.050. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2016.10.050>.

ZHENG, Ting; WANG, Shukai; ZHOU, Lin; LI, Xin; ZHANG, Huichen. The disentanglement and shear properties of amorphous polyethylene during friction: Insights from

molecular dynamics simulations. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 580, n. December 2021, p. 152301, 2022. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.152301. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152301>.

APÊNDICE A – ANÁLISES ESTATÍSTICAS DO ENSAIO DE DESLIZAMENTO CÍCLICO

A perfilometria das trilhas de desgaste dos ensaios de deslizamento cíclico foi utilizada para extrair os seguintes resultados: profundidade média; área da superfície; volume das trilhas e volume dos picos. A profundidade média e área da superfície são apresentadas na Tabela 3 e os volumes das trilhas e dos picos são apresentados na Tabela 4. Os valores médios apresentados em ambas as tabelas foram obtidos a partir de 3 medições distintas com o perfilômetro, de tal forma que, para cada uma das 3 medições, os perfis extraídos do perfilômetro foram avaliados 4 vezes no Talymap, totalizando 12 resultados.

Tabela 3 - Profundidade média e área da superfície das trilhas DC, DF e ND.

Medição	Profundidade média (μm)			Área da superfície (mm^2)		
	DC	DF	ND	DC	DF	ND
#1	133	155	69	97,2	100,3	82,8
#2	133	156	72	97,1	99,6	79,2
#3	133	155	70	96,8	100,1	80,5
#4	129	157	70	100,6	98,8	81,5
#1	154	173	98	106,2	106,1	77,3
#2	147	170	98	111,5	108,2	77,5
#3	151	169	98	109,0	108,7	77,5
#4	143	173	97	114,9	106,4	78,3
#1	123	144	96	119,1	111,8	82,0
#2	124	146	98	118,6	109,9	80,2
#3	122	137	94	119,8	117,2	83,7
#4	122	143	99	120,4	112,4	79,4
Média	$135 \pm 11,6$	$157 \pm 12,5$	$88 \pm 13,6$	$109 \pm 5,9$	$107 \pm 5,9$	$80 \pm 2,2$

Fonte: Tabela elaborada pelo autor.

Tabela 4 - Volume das trilhas e Volume dos picos das trilhas DC, DF e ND.

Medição	Volume das trilhas (mm ³)			Volume dos picos (mm ³)		
	DC	DF	ND	DC	DF	ND
#1	12,9	15,5	5,7	0,02	0,01	0,08
#2	12,9	15,5	5,7	0,02	0,01	0,08
#3	12,9	15,5	5,7	0,02	0,01	0,08
#4	12,9	15,5	5,7	0,02	0,01	0,08
#1	16,4	18,4	7,6	0,01	0,01	0,12
#2	16,4	18,4	7,6	0,02	0,02	0,12
#3	16,4	18,4	7,6	0,02	0,02	0,12
#4	16,5	18,4	7,6	0,03	0,01	0,12
#1	14,7	16,1	7,9	0,03	0,02	0,08
#2	14,7	16,1	7,9	0,04	0,02	0,08
#3	14,7	16,1	7,9	0,04	0,03	0,09
#4	14,7	16,1	7,9	0,04	0,02	0,08
Média	15 ± 1,5	17 ± 1,3	7 ± 1,0	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,09 ± 0,02

Fonte: Tabela elaborada pelo autor.

Foram realizadas análises estatísticas ANOVA, com fator α de 0,05, para comparar se as médias das 3 condições avaliadas (ND, DC e DF) entre os grupos de dados apresentados na Tabela 3 e Tabela 4 representam valores iguais ou diferentes, levando em conta a variância da média de cada grupo. Nessa estatística, todos os dados de cada grupo foram ajustados dentro de uma distribuição F. Os valores p obtidos foram de $3,25 \cdot 10^{-14}$, $1,07 \cdot 10^{-18}$, $7,88 \cdot 10^{-13}$, $1,48 \cdot 10^{-16}$, para os dados representando a profundidade média, volume da trilha, área da superfície e volume dos picos, respectivamente. Em todas as análises estatísticas foram obtidos valores p menores do que o α utilizado. Portanto, existem grupos distintos em todos os parâmetros avaliados.

Sabendo que os grupos avaliados são diferentes, resta saber se entre as 3 condições avaliadas (ND, DC e DF) existe algum conjunto de dados iguais. Para determinar isso foi aplicado o teste-t, comparando as condições em pares. Essa análise considera que os valores médios das 3 condições representam grupos heterocedásticos pertencentes a uma distribuição t bicaudal. Os resultados dos testes-t são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Valor p dos testes-t realizados. Nessa análise, valores menores do que 0,05, indicados em vermelho, representam grupos diferentes.

Trilhas	Profundidade média	Volume das trilhas	Área das superfícies	Volume dos picos
ND x DC	1,07E-08	6,95E-12	2,06E-07	2,50E-09
ND x DF	1,21E-11	3,49E-15	7,21E-10	1,72E-09
DC x DF	1,87E-04	2,04E-03	4,27E-01	4,77E-03

Fonte: Tabela elaborada pelo autor.

Os únicos resultados que não foram estatisticamente diferentes foram os valores de área das superfícies das trilhas em DC e em DF, indicado em vermelho com um valor p de 0,427.

APÊNDICE B – ANÁLISES ESTATÍSTICAS DO ENSAIO DE RISCAMENTO

Os resultados de força tangencial F_x , profundidade máxima de riscamento P_d e profundidade residual máxima P_r são apresentados na Tabela 6. Em ND, os riscos de 1 a 6 foram realizados em uma direção perpendicular aos riscos de 7 a 12.

Tabela 6 - Resultados do ensaio de riscamento para os corpos de prova ND e D.

Região	Risco	F _x (mN)	P _d (μm)	P _r (μm)			
ND	#1	176	49,8	2,6			
ND	#2	178	53,1	2,7			
ND	#3	174	54,9	2,5			
ND	#4	177	52,6	2,5			
ND	#5	179	50,8	2,6			
ND	#6	181	55,6	2,8			
ND	#7	183	51,9	2,7			
ND	#8	182	51,6	2,7			
ND	#9	187	46,5	2,7			
ND	#10	186	48,0	2,8			
ND	#11	182	50,3	2,7			
ND	#12	181	51,1	2,9			
Região	Risco	F _x DC (mN)	P _d DC (μm)	P _r DC (μm)	F _x DF (mN)	P _d DF (μm)	P _r DF (μm)
D1	#1	187	63,9	2,8	177	54,6	2,8
D1	#2	178	62,7	2,8	177	54,8	2,8
D1	#3	184	58,5	2,6	177	60,6	2,9
D1	#4	187	63,1	2,7	173	57,8	2,9
D1	#5	181	62,1	2,7	174	56,8	2,8
D1	#6	185	62,0	2,8	175	58,8	2,9
D2	#1	191	57,8	2,7	164	62,9	5,0
D2	#2	189	59,6	2,6	169	63,9	4,9
D2	#3	189	59,0	2,7	163	69,8	4,8
D2	#4	188	59,6	2,8	159	69,8	4,8
D2	#5	191	60,5	2,7	157	62,3	4,8
D2	#6	191	60,6	2,8	155	66,9	5,0
D3	#1	189	56,0	3,3	160	63,8	5,3
D3	#2	192	52,5	3,3	162	64,7	5,2
D3	#3	195	57,5	3,3	163	64,8	5,4
D3	#4	193	53,6	3,3	172	63,8	5,3
D3	#5	197	58,0	3,2	171	62,5	5,4
D3	#6	199	55,6	3,4	169	63,2	5,4

Fonte: Tabela elaborada pelo autor.

Foram realizadas análises estatísticas ANOVA, com fator α de 0,05, para comparar se os grupos de dados obtidos a partir das 4 regiões avaliadas (D1, D2, D3 e ND) representam valores iguais ou diferentes para F_x , P_d e P_r . Também foram realizados testes-t para identificar, entre os grupos de dados avaliados, se dois dos grupos apresentam resultados equivalentes para algum dos parâmetros avaliados. Os valores de p para os testes-t para as diferentes direções e diferentes regiões de ensaio são apresentados na Tabela 7 e Tabela 8, respectivamente.

A análise ANOVA mostrou que existe diferença entre os valores de F_x dos riscos realizados nas direções DC e DF do corpo de prova deformado e o conjunto de riscos realizados

na região ND do corpo de prova na condição original (ANOVA, $p = 3,87 \cdot 10^{-9}$, $\alpha = 0,05$). Fazendo um teste-t para verificar os 3 conjuntos em pares, verificou-se que o valor de F_x nessas 3 condições são diferentes entre si. Para avaliar se os valores de F_x nas duas direções avaliadas do corpo de prova deformado variam entre as regiões, foi realizada uma análise ANOVA comparando os riscos nas 3 regiões (D1, D2 e D3) nas direções DC e DF. O valor p encontrado foi de $1,03 \cdot 10^{-4}$ e $1,37 \cdot 10^{-4}$ para as direções DC e DF, respectivamente. Portanto, de fato, existem diferenças nos valores de F_x entre as 3 regiões do corpo de prova deformado, em ambas as direções DC e DF. Em seguida foram realizados testes-t comparando as regiões em pares e foi observado que os resultados de F_x são distintos entre si na direção DC, mas não na direção DF. Na direção DF, os valores de F_x registrados em D2 e D3 não apresentaram diferenças significativas.

A análise ANOVA mostrou que existe diferença entre os valores de P_d registrados durante os riscos realizados nas direções DC e DF, do corpo de prova deformado, e na região ND, do corpo de prova na condição original (ANOVA, $p = 2,33 \cdot 10^{-7}$, $\alpha = 0,05$). Também foram realizados testes-t para avaliar os 3 conjuntos em pares e se verificou que os 3 conjuntos são diferentes entre si. Foi realizada uma análise ANOVA comparando os conjuntos de valores de P_d das 3 regiões para avaliar se os conjuntos são diferentes nas 3 regiões do corpo de prova deformado. A análise foi realizada em ambas as direções DC e DF. O valor p encontrado foi de $4,46 \cdot 10^{-5}$ e $4,47 \cdot 10^{-5}$ para as direções DC e DF, respectivamente. Portanto, tanto em DC, como em DF, há diferença entre os conjuntos de valores de P_d registrados nas diferentes regiões do corpo de prova deformado. Em seguida, testes-t comparando as 3 regiões, em pares, mostraram que os resultados de P_d são distintos entre si na direção DC, mas não na direção DF. Na direção DF, a força P_d não apresentou diferença entre as regiões D2 e D3.

Foi realizada uma análise ANOVA para verificar se existe diferença entre os valores de P_r dos riscos realizados nas 3 regiões do corpo de prova deformado, para ambas as direções de riscamento, DC e DF. O valor p encontrado foi de $1,63 \cdot 10^{-3}$ e $2,04 \cdot 10^{-7}$ para as direções DC e DF, respectivamente. Portanto, de fato, existem conjuntos de valores de P_r diferentes entre as diferentes regiões do corpo de prova deformado, tanto em DC, como em DF. Em seguida, foram realizados testes-t para comparar as regiões D1, D2 e D3 em pares. A análise do teste-t mostrou que não há diferenças significativas entre as profundidades residuais dos riscos ao longo de DC registrados nas regiões D1 e D2. Também foi verificado que não há diferenças significativas entre as profundidades residuais dos riscos ao longo de DF registrados nas regiões D2 e D3.

Tabela 7 - Valor p dos testes-t realizados. Nessa análise, valores menores do que 0,05, indicados em vermelho, representam grupos diferentes.

Direção dos Riscos	Fx	Pd	Pr
ND x DC	9,57E-04	9,63E-08	3,30E-01
ND x DF	1,10E-06	2,94E-09	1,73E-07
DC x DF	6,41E-10	1,55E-02	2,96E-07

Fonte: Tabela elaborada pelo autor.

Tabela 8 - Valor p dos testes-t realizados. Nessa análise, valores menores do que 0,05, indicados em vermelho, representam grupos diferentes.

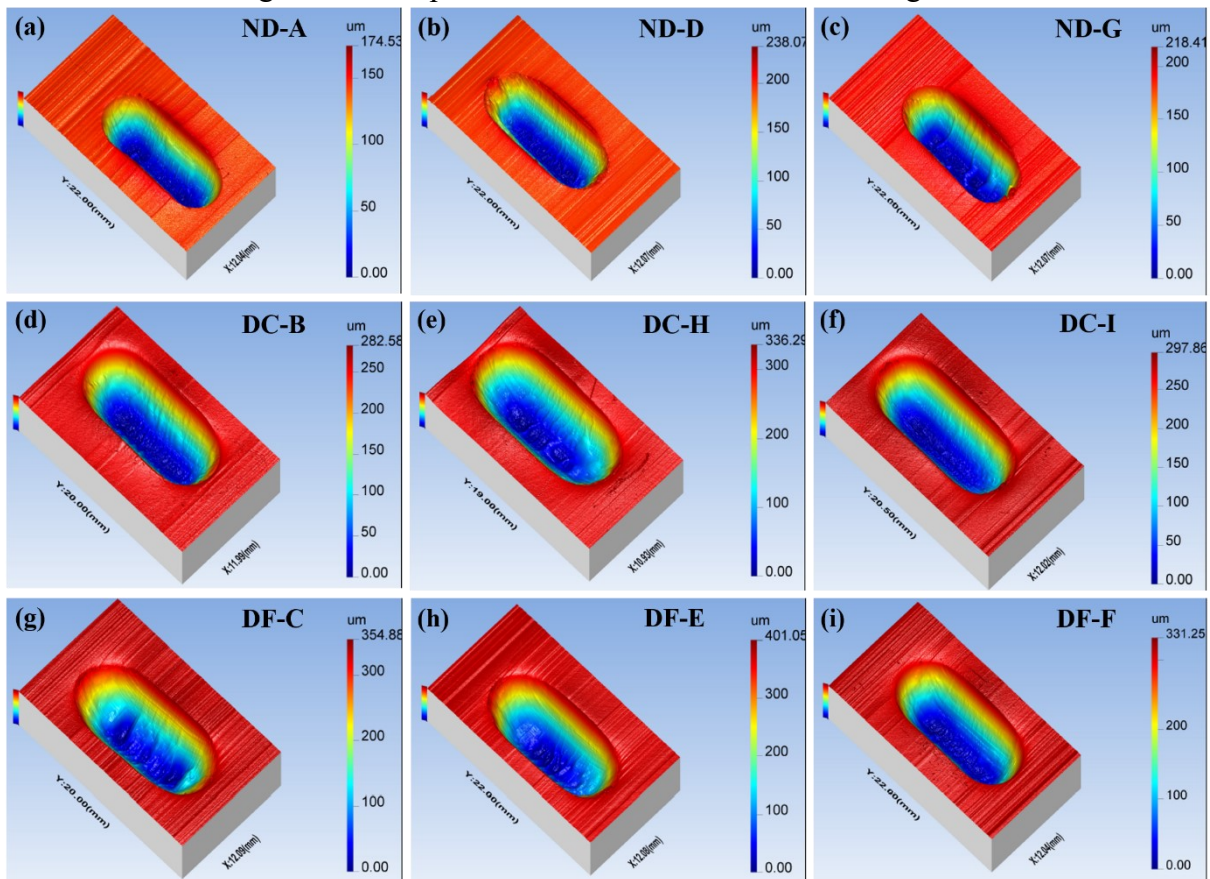
Regiões	Fx em DC	Pd em DC	Pr em DC	Fx em DF	Pd em DF	Pr em DF
D1 x D2	5,37E-03	2,17E-02	9,31E-01	6,55E-04	5,98E-04	7,66E-08
D1 x D3	5,43E-04	2,43E-04	3,02E-03	6,26E-03	4,93E-04	7,30E-06
D2 x D3	3,86E-02	4,18E-03	7,15E-03	1,03E-01	1,88E-01	3,47E-01

Fonte: Tabela elaborada pelo autor.

APÊNDICE C – RESULTADOS MORFOLÓGICOS DO ENSAIO DE DESLIZAMENTO CÍCLICO

A Figura 65 mostra mapas tridimensionais das trilhas de desgaste obtidos a partir da perfilometria dos 9 corpos de prova utilizados no ensaio de deslizamento cíclico. A Figura 66a-c mostra os mapas ND dos corpos de prova A, D e G, respectivamente. A Figura 66d-f mostra os mapas DC dos corpos de prova B, H e I, respectivamente. A Figura 66g-i mostra os mapas DF dos corpos de prova C, E e F, respectivamente.

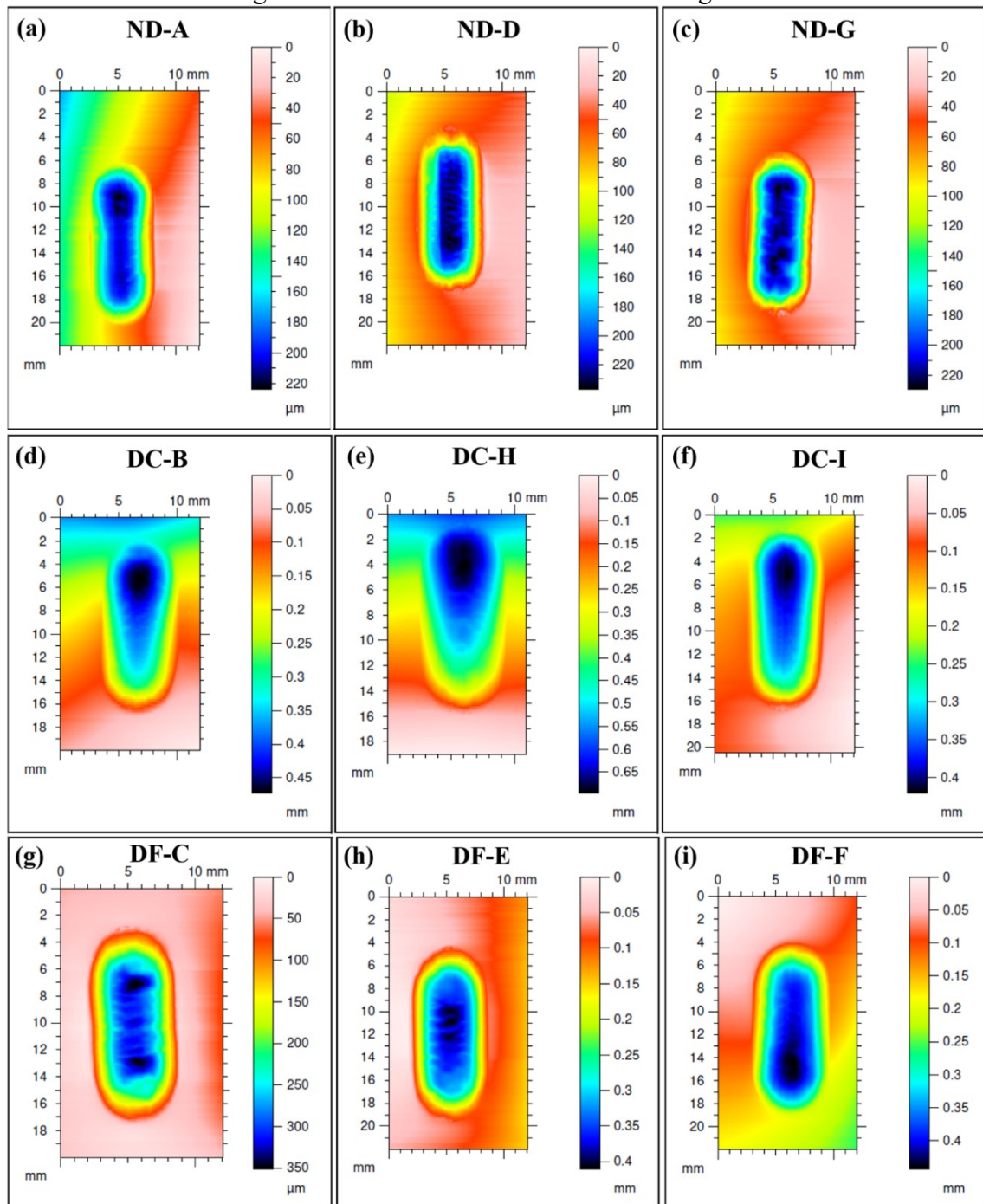
Figura 65 – Mapas tridimensionais das trilhas de desgaste.



Fonte: Figura elaborada pelo autor.

A Figura 66 mostra os perfis obtidos a partir da perfilometria dos 9 corpos de prova utilizados no ensaio de deslizamento cíclico. Os perfis planejados e a *plain view* dos perfis são apresentados na Figura 67 e Figura 68, respectivamente. As posições dos corpos de prova apresentados nos itens de a-i nas 3 figuras, estão na mesma ordem em que foram apresentadas na Figura 65.

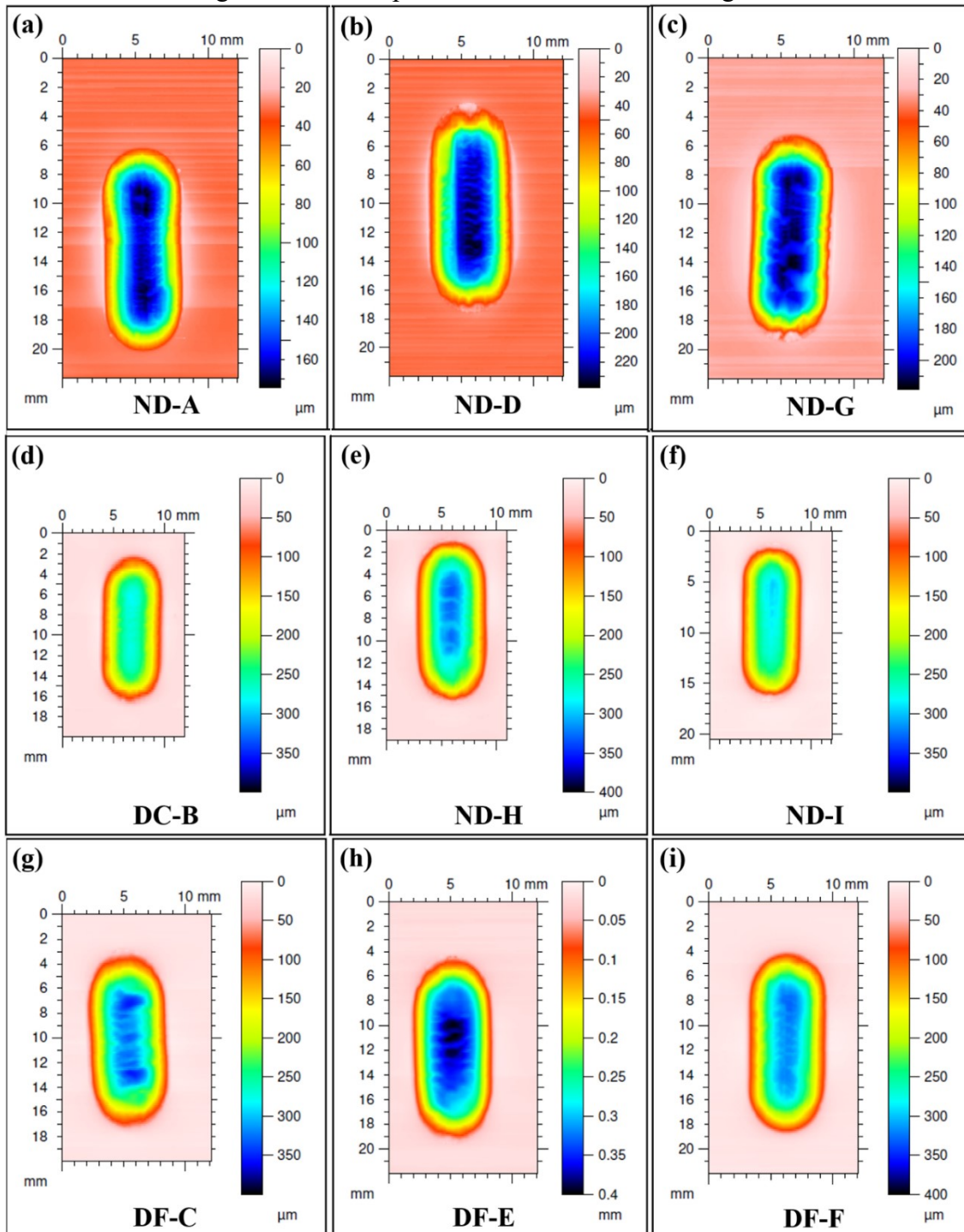
Figura 66 - Perfis brutos das trilhas de desgaste.



Fonte: Figura elaborada pelo autor.

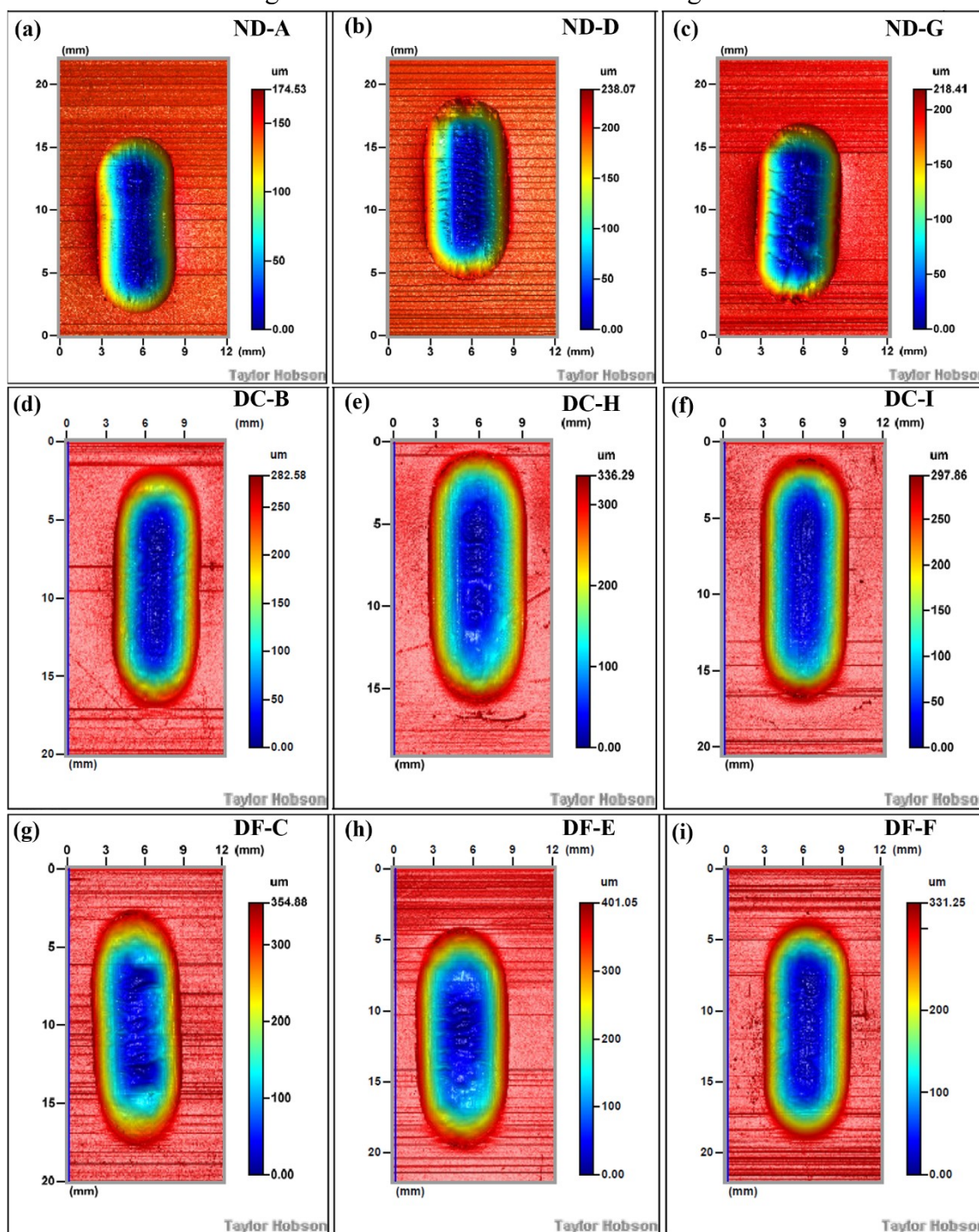
A Figura 66d-f, mostram um perfil heterogêneo das trilhas em DC. O que pode indicar que ocorreu uma variação no desgaste ao longo da trilha, possivelmente associado à diferença no nível de deformação compressiva.

Figura 67 - Perfis planificados das trilhas de desgaste.



Fonte: Figura elaborada pelo autor.

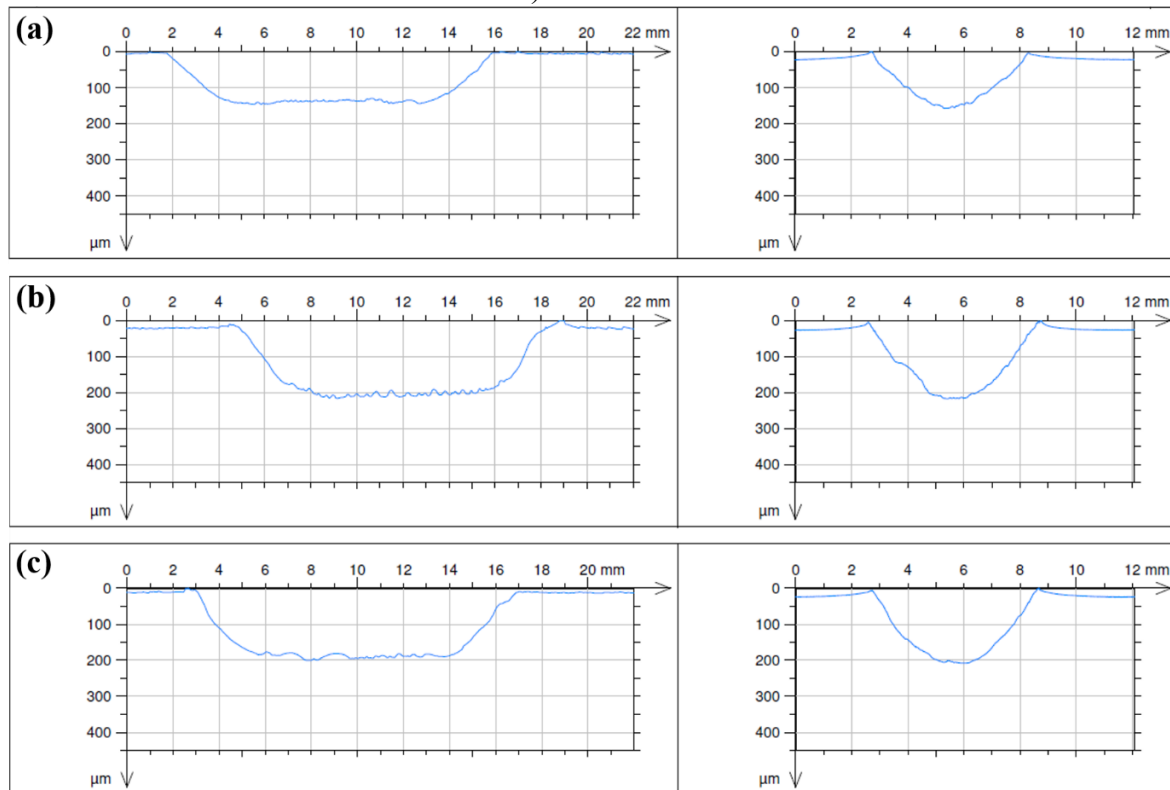
Figura 68 - Plain view das trilhas de desgaste.



Fonte: Figura elaborada pelo autor.

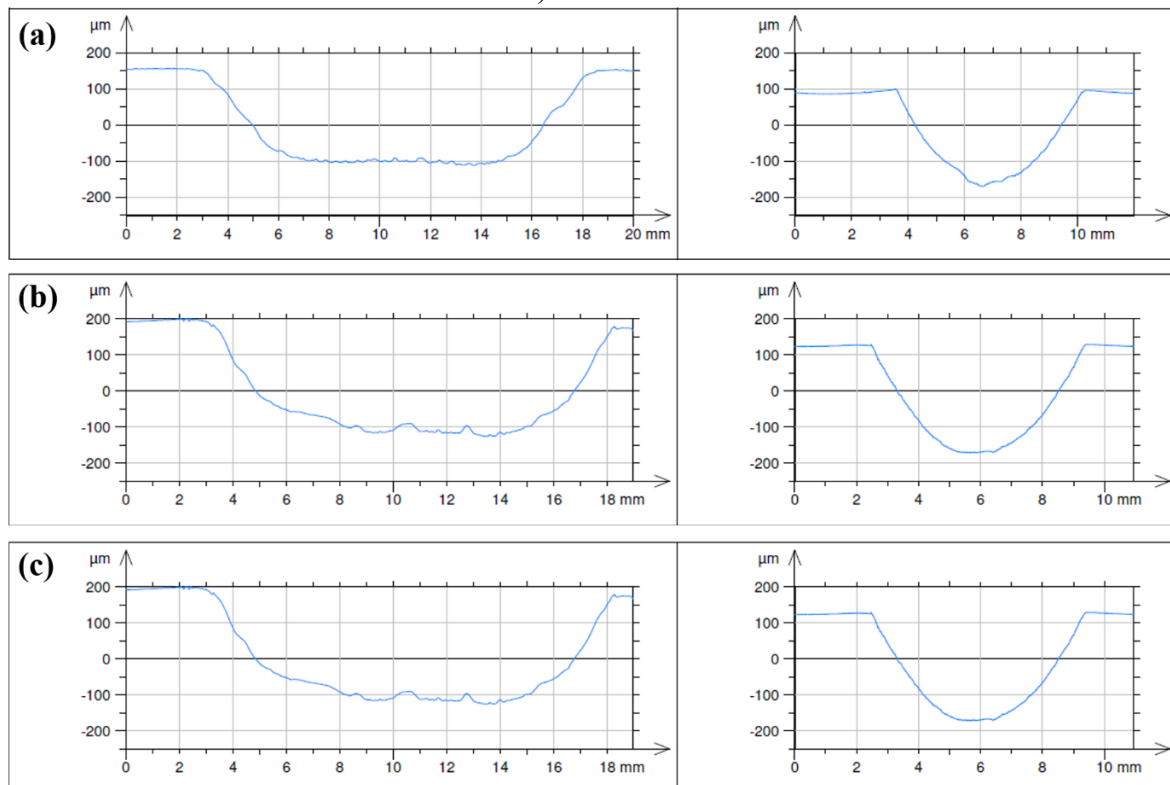
Os perfis longitudinais e transversais obtidos no centro das trilhas ND, DC e DF são apresentados na Figura 69, Figura 70 e Figura 71, respectivamente, de tal forma que os perfis longitudinais são apresentados à esquerda e os perfis transversais são apresentados à direita das figuras

Figura 69 - Perfis longitudinal e transversal no centro das trilhas ND. a) Trilha A; b) Trilha D; c) Trilha G.



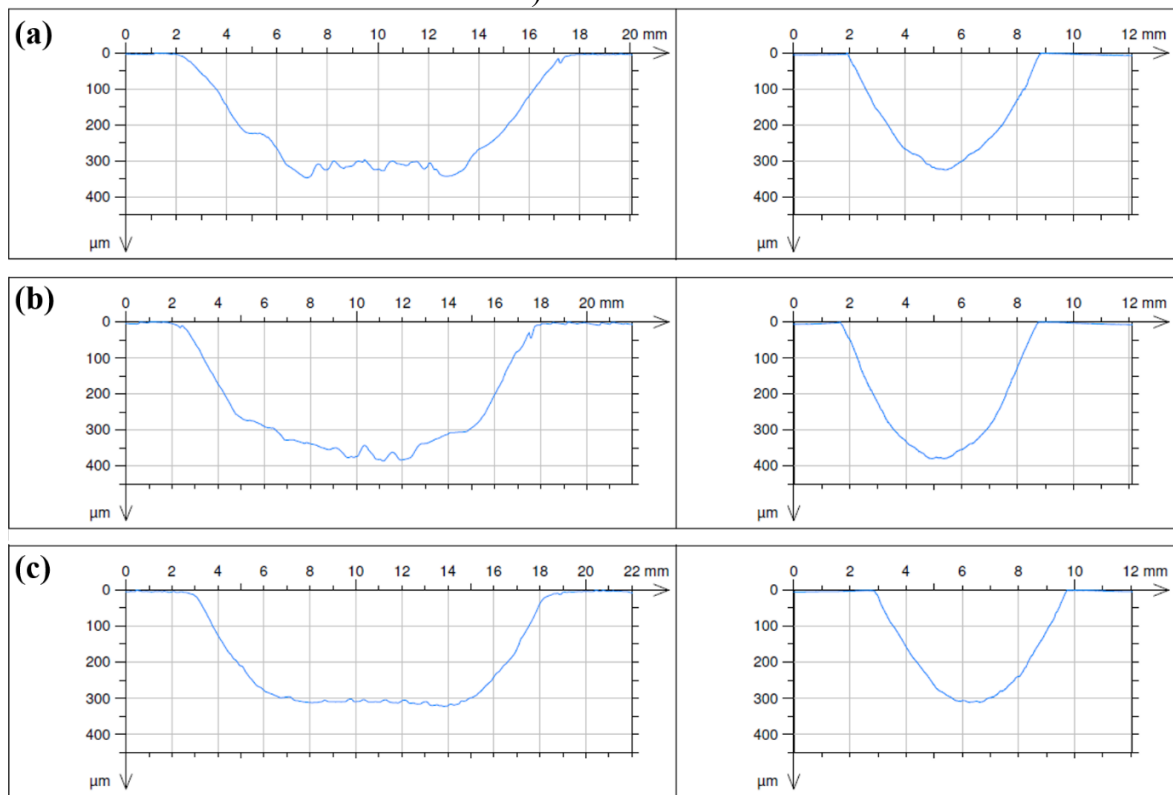
Fonte: Figura elaborada pelo autor.

Figura 70 - Perfis longitudinal e transversal no centro das trilhas DC. a) Trilha B; b) Trilha H; c) Trilha I.



Fonte: Figura elaborada pelo autor.

Figura 71 - Perfis longitudinal e transversal no centro das trilhas DF. a) Trilha C; b) Trilha E; c) Trilha F.



Fonte: Figura elaborada pelo autor.

Os perfis longitudinais das trilhas ND, apresentados na Figura 69, mostram que as trilhas foram mais uniformes e menos rugosas do que as trilhas deformadas DC e DF, conforme os perfis apresentados na Figura 70 e Figura 71, respectivamente.