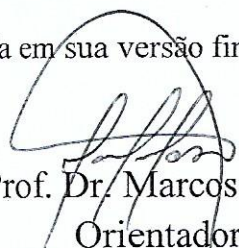


Dissertação apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Física de Plasmas.

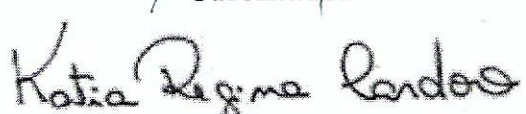
**Rodolfo Luiz Prazeres Gonçalves**

**DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE LIGA  
INTERMETÁLICA FeAlCr EM AÇO AUSTENÍTICO POR  
MAGNETRON SPUTTERING**

Dissertação aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:



Prof. Dr. Marcos Massi  
Orientador



Prof. Dra. Kátia Regina Cardoso  
Coorientadora

Prof. Dr. Pedro Teixeira Lacava  
Pró-Reitor de Pós-Graduação

Campo Montenegro  
São José dos Campos, SP – Brasil  
2018

## Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

### Divisão de Informação e Documentação

Gonçalves, Rodolfo Luiz Prazeres

Deposição de filmes finos de liga intermetálica FeAlCr em aço austenítico por magnetron sputtering/  
Rodolfo Luiz Prazeres Gonçalves

São José dos Campos, 2018.

80f.

Dissertação de mestrado – Curso de Física, Área de Física de Plasmas – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2018. Orientador: Prof. Dr. Marcos Massi

1. Filmes finos. 2. Pulverização catódica. 3. Biomateriais. I. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. II. Deposição de filmes finos de liga intermetálica FeAlCr em aço austenítico por magnetron sputtering.

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

GONÇALVES, Rodolfo Luiz Prazeres. **Deposição de filmes finos de liga intermetálica FeAlCr em aço austenítico por magnetron sputtering**. 2018. **80 f.** Dissertação de mestrado em Física de Plasmas – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

## CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Rodolfo Luiz Prazeres Gonçalves

TÍTULO DO TRABALHO: Deposição de filmes finos de liga intermetálica FeAlCr em aço austenítico por magnetron sputtering.

TIPO DO TRABALHO/ANO: Dissertação / 2018

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta dissertação e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação ou tese pode ser reproduzida sem a sua autorização do autor.

---

Rodolfo Luiz Prazeres Gonçalves

Rua Alice Garcia Veja, 172, Freguesia do Ó.

CEP: 02737-050, São Paulo - SP

**DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE LIGA  
INTERMETÁLICA FeAlCr EM AÇO AUSTENÍTICO POR  
MAGNETRON SPUTTERING**

**Rodolfo Luiz Prazeres Gonçalves**

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr.	Homero Santiago Maciel	Presidente	- ITA
Prof. Dr.	Marcos Massi	Orientador	- ITA
Profa. Dra.	Kátia Regina Cardoso	Coorientadora	- UNIFESP
Prof. Dr.	Rodrigo Sávio Pessoa	Membro Interno	- ITA
Profa. Dra.	Odila Florêncio	Membro Externo	- Mackenzie

Dedico essa dissertação a minha família e amigos.

## AGRADECIMENTOS

A Deus pela força e motivação diária.

A minha mãe Marly Golanda, meu tio Eduardo Golanda e minha avó Idalina Souza Mendes Golanda pelo apoio e incentivos constantes.

Ao meu irmão Felipe Luiz P. Gonçalves pelo apoio, força e incentivo.

Ao Prof. Dr. Marcos Massi e a Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Kátia Regina Cardoso pela orientação, ajuda e confiança depositada na realização deste trabalho.

Ao Dr. Juliano Libardi pelo apoio, incentivo e ajuda com o reator a plasma.

A Dra. Gislene V. Martins pelo auxílio nas caracterizações de perfilômetria e scratching test.

Ao Prof. Dr. Walter Toshi pelo auxílio com o AFM e a discussão dos resultados obtidos.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- IPEN pelo uso do MEV-FEG.

Ao Prof. Dr. Antônio Augusto Couto e o técnico de laboratório Glauson Machado, pelo auxílio com o MEV-FEG.

A Villares Metals por conceder o aço inoxidável 316 L.

A empresa Plansee SE por conceder a ALUSI para a confecção do alvo.

Ao Prof. Dr. Argemiro Soares da Silva Sobrinho por permitir o uso do reator *magnetron sputtering* do Laboratório de Plasmas e Processos, do Instituto Tecnológico de Aeronáutica.

Ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica, por ter apoiado o desenvolvimento deste trabalho.

A Universidade Federal de São Paulo por permitir o uso do laboratório de materiais metálicos, bem como seus equipamentos para o tratamento superficial das amostras.

A Coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior- CAPES pelo suporte financeiro deste projeto.

Aos amigos Wesley Felipe, Pedro Costa, Pedro Fabiano, pela amizade, força e compreensão.

A todos, meu mais sincero obrigado.

“Para os crentes, Deus está no princípio das coisas. Para os cientistas, no final de toda reflexão.” – Max Plank

## RESUMO

O aço inoxidável austenítico é largamente empregado em diversos setores da indústria em virtude de suas propriedades mecânica, térmica e a principal e mais explorada que se remete a sua resistência à corrosão. Na área da biotecnologia o aço inoxidável austenítico, por ter um baixo custo e ser compatível com sistemas biológicos, é utilizado na confecção de materiais para fixação óssea, próteses e implantes. Em virtude disso, diversos estudos são realizados com este tipo de material, não só para extrair seu máximo desempenho, como também unir suas propriedades com a de outros materiais, elevando sua qualidade, aumentando sua vida útil. O presente trabalho teve como objetivo geral recobrir com filmes finos de uma liga intermetálica FeAlCr, aço inoxidável austenítico usado para implantes médicos. As deposições dos filmes foram realizadas por meio da técnica de pulverização catódica (*magnetron sputtering*) em diferentes distâncias do substrato. As análises e caracterizações dos filmes se basearam na influência da espessura dos filmes, em função da distância, na sua morfologia, cristalinidade, rugosidade e adesão ao substrato de aço. Como principal resultado, foi observado que filmes finos de liga intermetálica de FeAlCr com 160 nm de espessura (deposição a 100 mm do substrato) apresentaram maior aderência ao substrato com o surgimento das primeiras falhas com carga crítica de 9N, bem como menor tamanho de partícula (11,2 nm) e maior densidade de partículas ( $551.000/\mu\text{m}^2$ ) resultando em um filme mais liso e regular.

## ABSTRACT

Austenitic stainless steel is widely used in several industry sectors due to its mechanical, thermal and the most exploited properties that refer to its resistance to corrosion. In the biotechnology field, austenitic stainless steel is used in the preparation of bone fixation materials, prostheses and implants, due to its low cost and its compatibility with biological systems. Because of this, several studies are carried out using this type of material, not only to extract its maximum performance, but also to unite its properties with that of other materials, increasing its quality and lifespan. The main goal of this work was to cover austenitic stainless steel, used for medical implants, with thin films of an intermetallic alloy FeAlCr. The films were deposited using the sputtering technique at different distances of the substrate. The analyzes and characterizations of the films were based on the influence of the film thickness, as a function of distance, on its morphology, crystallinity, roughness and adhesion to the steel substrate. As a main result, it was observed that thin films of FeAlCr 160 nm thick intermetallic alloys (deposition at 100 mm of the substrate) presented higher adherence to the substrate with the appearance of the first critical load faults of 9N, as well as smaller particle size (11.2 nm) and higher particle density ( $551,000 / \mu\text{m}^2$ ) resulting in a smoother and more regular film.



# SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>xi</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>xiii</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....</b>	<b>xiv</b>
<b>1. Introdução.....</b>	<b>16</b>
1.1. Objetivos .....	17
<b>2. Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>18</b>
2.1. Biomateriais .....	18
2.2. Materiais metálicos como biomateriais.....	19
2.3. Aço inoxidável .....	20
2.4. Aço inoxidável austenítico.....	21
2.5. Ligas de FeAlCr .....	22
2.6. Plasmas.....	24
2.7. Filmes finos.....	28
2.7.1. Métodos de deposição de filmes finos .....	28
2.7.2. Mecanismos de crescimento.....	29
2.7.3. Propriedades mecânicas .....	31
2.7.3.1. Aderência .....	31
2.8. Deposição por magnetron sputtering.....	31
2.9. Deposição de filmes finos em aço para implantes.....	33
<b>3. Materiais e Métodos.....</b>	<b>35</b>
3.1. Reator a plasma .....	35
3.2. Sistema de aquecimento .....	37
3.3. Substrato e alvo .....	38
3.4. Preparação do aço para deposição do filme .....	39
3.5. Parâmetros de deposição dos filmes.....	40
<b>4. Técnicas de Caracterização .....</b>	<b>41</b>
4.1. Perfilometria mecânica.....	41
4.2. Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG).....	41
4.3. Espectroscopia de Raios X por dispersão em energia (EDS).....	42
4.4. Difração de Raios-X (DRX).....	43
4.5. Teste de riscamento ( <i>Scratch Test</i> ) .....	44
4.6. Microscopia de força atômica (AFM).....	49
<b>5. Resultados e Discussão.....</b>	<b>52</b>

5.1	Preparação metalográfica .....	52
5.2	Espessura e taxa de deposição.....	54
5.3	Estrutura cristalina.....	57
5.4	Caracterização microestrutural.....	57
5.4.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	58
5.4.2	Microscopia de força atômica (AFM) .....	60
5.5	Adesão.....	64
<b>6.</b>	<b>Conclusão .....</b>	<b>74</b>
<b>7.</b>	<b>Trabalhos Futuros.....</b>	<b>76</b>
	<b>Referências.....</b>	<b>77</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Fenômeno de passivação sobre a superfície de aço inoxidável .....	20
<b>Figura 2.</b> Esquema representativo de um plasma [Adaptado].....	25
<b>Figura 3.</b> Efeito de produção de plasma sob efeito cascata.....	27
<b>Figura 4.</b> Representação esquemática das etapas de formação de filme fino. Adaptado .....	29
<b>Figura 5.</b> Modos de nucleação e crescimento de núcleos: (a) Ilhas ou Volmer-Weber, (b) Camada por camada ou Frank-van der Merwe e (c) Camada mais ilha ou Stranski-Krastanov .	30
<b>Figura 6.</b> Representação esquemática da técnica de <i>Magnetron Sputtering</i> .....	32
<b>Figura 7.</b> Representação esquemática da câmara de processos.....	36
<b>Figura 8.</b> Aquecedor de substrato.....	37
<b>Figura 9.</b> Montagem do sistema de aquecimento.....	38
<b>Figura 10.</b> Reator no processo de deposição. ....	38
<b>Figura 11.</b> Representação esquemática da perfilometria mecânica.....	41
<b>Figura 12.</b> Esquema de funcionamento do MEV .....	42
<b>Figura 13.</b> Exemplo entre diferentes ângulos de incidência de um feixe de raios-x em um material multicamada. ....	44
<b>Figura 14.</b> Princípio do teste de indentação VDI 3198 [Adaptado] .....	45
<b>Figura 15.</b> Diferenças entre alta e baixa adesão de filmes finos [Adaptado] .....	46
<b>Figura 16.</b> Representação de um teste de riscamento (scratch test). $F$ é a carga aplicada e $F_c$ a carga crítica correspondente à perda de adesão na interface do filme com o substrato .....	47
<b>Figura 17.</b> Representação das falhas mais comuns e suas classificações quanto coesivas ou adesivas .....	48
<b>Figura 18.</b> Característica da trilha com aplicação de carga progressiva .....	49
<b>Figura 19.</b> O cantiveler sobre deformação ao varrer a amostra. Um sensor óptico de feixes de laser mede a deformação .....	50
<b>Figura 20.</b> Vista superficial com microscópio de amostra de aço sem lixamento e sem polimento.....	52
<b>Figura 21.</b> Vista superficial com microscópio de amostra de aço após lixamento e polimento. 53	
<b>Figura 22.</b> Vista superficial com microscópio de amostra de aço após lixamento e polimento. 53	
<b>Figura 23.</b> Comparação a olho nu das amostras antes e depois do tratamento superficial.....	54
<b>Figura 24.</b> Relação entre taxa de deposição e distância entre substrato e alvo. ....	55
<b>Figura 25.</b> Difratoograma de raios-x com incidência rasante, aproximadamente $1^\circ$ , de filme de FeAlCr depositados a 75, 100 e 125 mm do alvo. ....	57
<b>Figura 26.</b> Micrografias por MEV-FEG de filmes da liga FeAlCr obtidos a uma distância de deposição do alvo de 75mm. ....	58

<b>Figura 27.</b> Micrografias por MEV-FEG de filmes da liga FeAlCr obtidos a uma distância de deposição do alvo de 100mm. ....	59
<b>Figura 28.</b> Micrografias por MEV-FEG de filmes da liga FeAlCr obtidos a uma distância de deposição do alvo de 125mm. ....	59
<b>Figura 29.</b> Aspecto de baixo relevo obtido por deflexão dos filmes finos depositados a: (A) 75mm, (B) 100mm e (C) 125mm. Varreduras de área 5 $\mu\text{m}$ x 5 $\mu\text{m}$ . ....	61
<b>Figura 30.</b> Aspecto de baixo relevo obtido por deflexão dos filmes finos depositados a: (A) 75mm, (B) 100mm e (C) 125mm. Varreduras de área 2 $\mu\text{m}$ x 2 $\mu\text{m}$ . ....	61
<b>Figura 31.</b> Representação 3D da varredura de área 2 $\mu\text{m}$ x 2 $\mu\text{m}$ filmes finos depositados a: (A) 75mm, (B) 100mm e (C) 125mm. ....	62
<b>Figura 32.</b> Aspecto de baixo relevo obtido por deflexão dos filmes finos depositados a: (A) 75mm, (B) 100mm e (C) 125mm. Varreduras de área 1 $\mu\text{m}$ x 1 $\mu\text{m}$ . ....	62
<b>Figura 33.</b> Indentação nos filmes depositados (a) 75 mm (b) 100 mm e (c) 125 mm de distancia do alvo. ....	66
<b>Figura 34.</b> Carregamento e coeficiente de atrito ao longo do tempo de ensaio para filme depositado a 75 mm. ....	68
<b>Figura 35.</b> Filme depositado a 75 mm do alvo (a) Início da trilha, aparecimento de poucas trincas com deformação plástica do filme nas bordas (b) Maior volume de trincas com inicio de delaminação do filme nas bordas. ....	69
<b>Figura 36.</b> Filme depositado a 75 mm – Final da trilha com grande deformação plástica e trincas maiores sem exposição do substrato. ....	69
<b>Figura 37.</b> Carregamento e coeficiente de atrito ao longo do tempo de ensaio para filme depositado a 100 mm. ....	70
<b>Figura 38.</b> Filme depositado a 100 mm do alvo (a) Início da trilha, aparecimento de poucas trincas com deformação plástica do filme nas bordas (b) Maior volume de trincas com inicio de delaminação do filme nas bordas. ....	71
<b>Figura 39.</b> Filme depositado a 100 mm – Final da trilha com grande deformação plástica, trincas maiores e maior acumulo de filme nas laterais. ....	71
<b>Figura 40.</b> Carregamento e coeficiente de atrito ao longo do tempo de ensaio para filme depositado a 125 mm. ....	72
<b>Figura 41.</b> Filme depositado a 125 mm do alvo (a) Início da trilha, aparecimento de poucas trincas com deformação plástica do filme nas bordas (b) Maior volume de trincas com inicio de delaminação do filme nas bordas. ....	73
<b>Figura 42.</b> Filme depositado a 125 mm – Final da trilha com grande deformação plástica e alto grau de delaminações laterais e na trilha. ....	73

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Composição química de Ligas de FeAlCr .....	24
<b>Tabela 2.</b> Exemplos de reações e processos num plasma [Adaptado].....	27
<b>Tabela 3.</b> Composição química do aço VI 138 e da liga de FeAlCr (ALUSI ) (% em peso).....	39
<b>Tabela 4.</b> Parâmetros utilizados na deposição de filme fino de FeAlCr.....	40
<b>Tabela 5.</b> Medidas de espessuras dos filmes de FeAlCr obtidas por perfilometria.....	54
<b>Tabela 6.</b> Resultado da análise por EDS em filmes finos de FeAlCr sobre substrato de aço austenítico VI 138. ....	60
<b>Tabela 7.</b> Resultados obtidos pela microscopia de força atômica. ....	62
<b>Tabela 8.</b> Resultados do teste de indentação realizado em filmes finos de FeAlCr depositados a diferentes distâncias em aço austenítico.....	65
<b>Tabela 9.</b> Medidas do teste de riscamento utilizando a carga de 30N.....	67

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**Cr** - Cromo

**Ni** - Níquel

**Mo** - Molibdenio

**Fe** - Ferro

**Al** - Alumínio

**Cu** - Cobre

**Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** - Óxido de cromo

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** - Óxido de alumínio (*alumina*)

**Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** - Ítria

**CVD** - *Chemical Vapour Deposition (Deposição química na fase vapor)*

**PVD** - *Physical Vapor Deposition (Deposição física na fase Vapor)*

**MEV** - Microscópio eletrônico de varredura

**EDS** - Espectroscopia de energia dispersiva

**AFM** - Microscopia de força atômica

**DRX** - Difração de Raios-X

**GIXRD** - *Grazing Angle X-ray Diffraction (Difração por raio-x rasante)*

**Scm** - Standard Cubic Centimeter per Minute (*Centímetro cúbico padrão por minuto*)

**Ra** – Rugosidade aritmética

**Rq** – Rugosidade média geométrica

# 1. Introdução

Nas últimas décadas, a ciência dos biomateriais tem apresentado uma grande evolução científica e tecnológica, em virtude da interdisciplinaridade entre áreas da medicina, engenharia de materiais e de tecidos, física, química, biologia, odontologia, entre outras. Um dos fatores responsáveis pela demanda desses materiais está relacionado com o aumento da expectativa de vida populacional bem como a necessidade de tratamentos mais eficazes e menos invasivos, resultando na conveniência de desenvolvimento de materiais confiáveis compatíveis com sistemas biológicos e que apresentam propriedades mecânicas satisfatórias. Com isso, a procura por metais e ligas que apresentam compatibilidade biológica, resistência química e propriedades confiáveis em longo prazo, é de grande interesse entre corporações industriais de inovação tecnológica.

Um dos materiais metálicos mais utilizados em aplicações de fixação óssea e próteses é o aço austenítico do tipo 316 L, devido à sua compatibilidade com sistemas biológicos, somado a propriedades mecânicas que correspondem não só as expectativas mas como também a seu custo/benefício <sup>(1,2)</sup>. No entanto, em longo prazo, corrosão por pite ou frestas e desgaste do tipo esfolamento desses materiais, onde o local de contato entre suas partes apresentam rugosidade diferente ou alguma deformidade com relação ao restante da peça, abreviam sua vida útil, sendo necessária assim, constante revisão para reparo e muitas vezes substituição da peça que é feita geralmente por intervenção cirúrgica <sup>(2)</sup>.

O desenvolvimento de recobrimentos biocompatíveis com propriedades mecânicas adequadas apresenta-se como solução possível para melhorar o desempenho do aço inoxidável tipo 316 L em aplicações como biomateriais para implantes. Ao revestir a peça com filmes finos, camadas de materiais de espessura na ordem de micrometros acabam diminuindo o fenômeno de esfolamento <sup>(3)</sup>, protegendo-a de reações químicas, melhorando a qualidade superficial da peça e, conseqüentemente, evitando assim alto custo com frequente manutenção e troca do material <sup>(2)</sup>.

A utilização do plasma para este tipo de revestimento é interessante, pois os plasmas frios gerados em baixa pressão modificam a composição da superfície e topografia de um material sem alterar as suas propriedades de volume, ou seja, apenas a

superfície do material sofre reação formando o filme fino, não alterando a composição nem as propriedades volumétricas do substrato. Quando um material é exposto ao plasma, dentro do reator, suas superfícies reagem e interagem com as espécies reativas geradas na fase gasosa do plasma. Desta maneira, é possível gerar interfaces estáveis devido às ligações covalentes entre as espécies ativas do plasma e a superfície do material. É possível obter essa alteração superficial, e conseqüentemente, as características do filme fino, através do controle dos parâmetros experimentais do processo, como a potência de entrada, a frequência de modulação do campo elétrico aplicado, o alcance, o fluxo do gás, a temperatura, o potencial de polarização e a posição do substrato.

Sob este contexto, este trabalho trata do uso do recobrimento do aço austenítico com uma liga intermetálica de FeAlCr, denominada ALUSI, com o emprego da técnica de pulverização catódica com campo magnético (*magnetron sputtering*). A deposição foi realizada em diferentes distâncias entre o alvo e o substrato com os demais parâmetros de deposição fixados. Foram feitas as caracterizações do filme quanto sua aderência ao aço austenítico, perfil do filme quanto à espessura, composição química, morfologia, textura superficial e microestrutura.

## 1.1. Objetivos

Este projeto teve como objetivo geral avaliar os efeitos da espessura, que foi variada em função da distância alvo-substrato, na microestrutura, composição, rugosidade e adesão ao substrato de filmes finos de liga intermetálica FeAlCr em aço austenítico.

Os objetivos específicos para este projeto são:

- Obter filmes de liga intermetálica de FeAlCr aderidos aos substratos de aço inoxidável austenítico;
- Verificar a influência da espessura dos filmes sobre suas propriedades morfológicas, químicas e estruturais.



## 2. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão apresentados alguns conceitos relacionados aos biomateriais e suas especificações. Dentro deste contexto, os materiais de natureza metálica terão um maior destaque, sobretudo, os aços austeníticos e os aluminetos de ferro, que compõem os materiais estudados neste trabalho.

### 2.1. Biomateriais

Materiais biomédicos ou biomateriais pertencem a uma classe de materiais cuja notoriedade tem apresentado uma elevada ascensão nos últimos anos, possuindo demanda crescente de 5 a 15% a cada ano <sup>(4)</sup>. De uma forma geral pode-se definir um biomaterial como: “*Qualquer material usado na fabricação de dispositivos para substituir uma parte ou função do corpo de forma segura, confiável, econômica e fisiologicamente aceitável*” <sup>(5)</sup>.

Para que um material seja classificado para uso em sistemas biológicos, ele deve apresentar:

- **Biocompatibilidade:** onde o material apresenta afinidade com tecidos e órgãos, com a inexistência de toxicidade, reações adversas, carcinogênicas e rejeição imunológica.
- **Biofuncionalidade:** onde o material deve apresentar um comportamental correspondente à parte do corpo substituída.
- **Bioestabilidade:** o material deve fornecer a menor quantidade de partículas possível para o corpo. Deve apresentar alta resistência à degradação <sup>(6)</sup>.

A norma que conduz a avaliação biológica de um material de forma a garantir essas três características é a norma ISO 10.993 <sup>(7)</sup>.

Os biomateriais estão inseridos nas três grandes classes de materiais, sendo eles de natureza:

- Polimérica: utilizados na construção de suturas, artérias, veias, reconstrução facial como nariz, orelha, mandíbula, dente, tendão artificial, vertebrae de coluna, válvulas cardíacas, articulações, etc.

- Cerâmica: utilizados majoritariamente para construção de dispositivos ortopédicos e odontológicos <sup>(8)</sup>, embora também sejam utilizadas em lentes para óculos, fibras óticas para endoscopia, material de implante para regeneração de tecido <sup>(9)</sup>, articulações de quadril, biovidro, etc.

- Metálica: utilizados na construção de fixação ortopédica por intermédio de parafusos, pinos, placas, fios, hastes, prótese de fêmur, implantes dentários. Em geral, precisam limite de resistência na ordem de 800 MPa <sup>(10)</sup>, e serem resistentes a corrosão.

## **2.2. Materiais metálicos como biomateriais**

Os materiais de natureza metálica, por apresentarem um ótimo desempenho mecânico, dos quais se destacam a alta resistência à fadiga e fratura, são empregados majoritariamente como componentes estruturais, com a função de substituir, reforçar ou estabilizar tecidos ósseos ou rígidos que são submetidos a solicitações compressivas ou trativas.

Quando implantados, os metais se sujeitam ao contato direto com fluidos corporais, sendo estes, compostos por soluções aquosas contendo proteínas, oxigênio e íons como cloretos e hidróxidos <sup>(11)</sup>, sendo potencialmente agressivas ao metal, provocando sua corrosão, além também, do atrito, o qual está sujeita a peça metálica, quando sob solicitações mecânicas, facilitando a perda de material por abrasão resultando na liberação de partículas metálicas para o organismo. <sup>(12,13)</sup>.

Os fatores de desgaste mecânico e corrosão passam a comprometer a estrutura dos implantes, levando-os a falhar em suas funções bem como provocar, inflamações, reações alergênicas e desenvolver inclusive câncer, devido o acúmulo de particulados metálicos no organismo <sup>(14,15)</sup>.

A maioria dos metais está sujeito à corrosão quando em contato com fluidos corporais, exceto os de classificação nobre, como ouro e prata. No entanto, o uso destes é inviável, em virtude da baixa resistência mecânica e alto custo <sup>(11)</sup>. Portanto, a escolha dos metais se restringe aos que apresentam as condições necessárias como biomaterial, alta resistência à corrosão além de viabilidade econômica.

Os metais comumente utilizados como biomateriais pertencem ao grupo dos aços inoxidáveis, ligas à base de cobalto-cromo e as ligas de titânio <sup>(15,16)</sup>. Mas, em

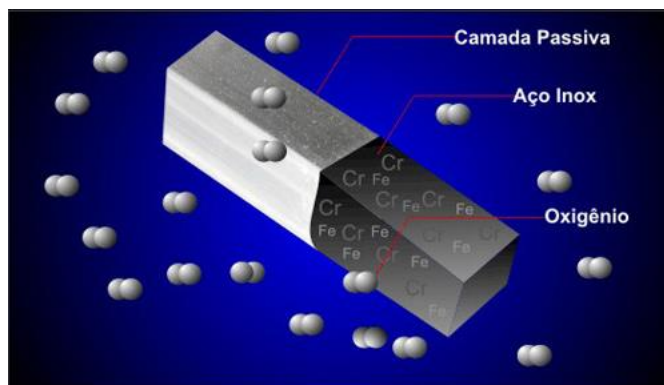
virtude do baixo custo, facilidade de processamento e alta disponibilidade, o aço austenítico é o principal e mais utilizado, principalmente como dispositivo de fixação<sup>(17,18)</sup>.

### 2.3. Aço inoxidável

Aço inoxidável é a denominação dos aços que apresentam em sua composição, no mínimo, 10,5% de cromo, cuja principal característica é a resistência à corrosão e ao calor.

Os materiais metálicos ferrosos, em exposição ao ar atmosférico, sofrem um fenômeno de degradação gradativa denominado de corrosão. A interação do oxigênio do ar, com o ferro presente no metal forma uma camada superficial de óxido de ferro. Por esta ser uma camada porosa, acaba por facilitar a continua oxidação do metal, resultando no que se conhece por ferrugem<sup>(19)</sup>.

O que difere os aços inoxidáveis dos outros tipos de aços é sua alta resistência à corrosão, que se deve a formação de uma camada fina, contínua e estável de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) sobre a superfície do aço, através da reação entre o Cr presente no aço com o oxigênio do ar. A figura 1 ilustra o fenômeno<sup>(20)</sup>.



**Figura 1.** Fenômeno de passivação sobre a superfície de aço inoxidável<sup>(20)</sup>

A camada passiva de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sobre o aço apresenta algumas características das quais se destacam a sua formação instantânea sobre o aço, em virtude da alta afinidade entre Cr e O; sua estabilidade mecânica, a qual confere uma alta aderência ao aço; invisibilidade, e a mais importante, a inexistência de porosidade no filme, ou seja, bloqueia o ataque de agentes agressivos ao material, bem como a troca de íons entre o material e o meio<sup>(20)</sup>. No entanto, deformações superficiais, impurezas, segregações ou

algumas inclusões podem comprometer a resistência à corrosão e o perfil protetor da camada passiva. Destaca-se também que, com o atrito sobre o material metálico, pode ocorrer a ruptura da camada passiva, favorecendo o processo de corrosão com consequente liberação de íons metálicos. Deste modo, no processo de fabricação dos implantes, podem ser empregados conceitos de engenharia de superfície <sup>(21)</sup>, considerando tecnologias a plasma para realizar tratamentos superficiais a fim de fortalecer a camada passiva.

Os aços inoxidáveis podem apresentar diferentes níveis de resistência à corrosão de acordo com a solicitação, sendo esses níveis alterados através da adição de níquel e molibdênio <sup>(22)</sup>, bem como outras propriedades mecânicas através da inclusão de cobre, titânio, alumínio, silício, nióbio, nitrogênio e selênio em sua composição, dependendo de sua aplicação <sup>(23)</sup>.

Os aços inoxidáveis subdividem-se em cinco famílias, classificadas pela *American Iron and Steel Institute (AISI)*, de acordo com sua microestrutura e tratamento térmico empregado. São eles: martensíticos, ferríticos, austeníticos, endurecidos por precipitação e duplex. Como nesta dissertação é usado o aço austenítico, trataremos de suas características na próxima seção.

#### **2.4. Aço inoxidável austenítico**

As ligas de aço inoxidável austenítico são uma classe específica de aço, onde o mais utilizado é o aço inoxidável 316L, por ser endurecível por encruamento, apresentando uma estrutura cúbica de face centrada em virtude do Ni em sua composição, com uma quantidade entre 6% a 22% deste elemento.

A presença de níquel na composição estabiliza a fase austenítica, tornando este tipo de aço um excelente material para implantes ortopédicos segundo a norma ASTM F138, além de apresentar resistência à corrosão superior às ligas ferríticas e martensíticas, com no mínimo 17% em cromo <sup>(23)</sup> e, ao contrário destas ligas, os aços austeníticos são não magnéticos.

Também estão presentes nas ligas austeníticas: Mo (2-3%) como reforço na resistência a corrosão; menos de 1% de C para diminuir a formação de carbonetos de cromo nos contornos de grãos, responsáveis pelo enfraquecimento local da resistência a

corrosão <sup>(24)</sup>; além de nitrogênio, magnésio, silicose, fósforo, enxofre e nióbio em menores teores.

Embora haja um controle na fabricação deste tipo de liga como biomaterial, tanto na concentração de molibdênio quanto na baixa concentração de carbono para evitar carbonetos, a corrosão por pites nas ligas de aço 316L não é totalmente inibida. Este tipo de corrosão caracteriza-se por ser bem localizada com a formação de cavidades de pequeno diâmetro em meios contendo cloretos <sup>(25)</sup>.

Essa falha inerente do material tem levantado oposição a seu uso, uma vez que este possui níquel em sua composição, um elemento tóxico para o corpo humano e em algumas pequenas quantidades em exposição dérmica é capaz de provocar dermatite e reações alérgicas <sup>(26)</sup>. Estudos sugerem que entre 10 a 50 µg/ml de íons de Ni causam problemas mitocondriais, monócitos e outros problemas celulares <sup>(27)</sup>.

Em continuidade a apresentação dos metais como biomateriais, será apresentada, na próxima seção, características das ligas de FeAlCr, utilizadas neste trabalho, para a produção de filmes finos.

## **2.5. Ligas de FeAlCr**

Os aluminetos de ferro (FeAl) são materiais intermetálicos que, há muitos anos, vêm apresentando grande notoriedade e potencial de aplicação nos mais diversos seguimentos da indústria. Dentre suas características, pode-se destacar a capacidade de aplicações estruturais em alta temperatura, baixo custo (devido à abundância e produção em larga escala de Fe e Al, somado a facilidade de processamento destes metais), baixa densidade (5,5 g/cm<sup>3</sup>), elevado ponto de fusão e alta resistência à oxidação advinda da formação de uma camada protetora de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sob sua superfície, análogo aos aços inox<sup>(28,29)</sup>.

Os aluminetos de ferro apresentam de 12,8% a 37% em peso de Al e estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) ordenada do tipo B2 <sup>(29)</sup>.

Uma das limitações envolvendo os aluminetos de ferro está relacionada com sua baixa ductilidade e baixa resistência ao impacto à temperatura ambiente, fazendo com que seu uso em componentes estruturais seja contestado. Essa limitação mecânica aparece na liga de acordo com sua composição, onde o teor de alumínio presente

determina o tipo de fratura resultante. Ligas com teor abaixo de 40% at. Al apresentam fratura transgranular e ligas com teor acima de 40% at. Al apresentam fratura intergranular frágil. No entanto, outros fatores também influenciam no modo da fratura, como impurezas e tamanho de grão <sup>(29)</sup>.

Por mais que existam limitações de uso a determinadas condições, as características positivas dos aluminetos de ferro são altamente atraentes, principalmente pela baixa densidade, o que proporcionou um grande número de pesquisas a cerca desse material com a intenção de expandir suas aplicações. Desta forma, alguns estudos têm sugerido que, com a adição de elementos de liga, as ligas de FeAl com teor de 40% at. Al, passavam a apresentar relativa melhora em sua ductilidade a temperatura ambiente, resultante da redução do tamanho de grão que, conseqüentemente, diminuía a predisposição de fratura frágil intergranular <sup>(6,29)</sup> e que, com a adição de Cr, os aluminetos de ferro, além de terem sua fragilidade diminuída, ainda potencializava a formação da camada apassivadora de  $Al_2O_3$  <sup>(30)</sup>.

No final da década de 90 um programa europeu denominado European Project ALUSI, passou a pesquisar e desenvolver ligas de FeAlCr, cujo objetivo era estudar e explorar as capacidades de ligas intermetálicas formadas por alumínio endurecidas por dispersão de óxidos e reforçadas com ítria ( $Y_2O_3$ ), com potencial para aplicações biomédicas. A partir desse momento essas ligas passaram a ser denominadas ALUSI.

Uma característica interessante dessas ligas, além do fato de possuírem a capacidade de formar uma capa de  $\alpha-Al_2O_3$  sob sua superfície através de oxidação térmica, é a ausência de níquel em sua composição <sup>(28)</sup>. Essa ausência faz com que esse tipo de liga intermetálica seja muito mais atrativa ao uso como biomaterial, pois, como citado no tópico anterior, o níquel é nocivo ao corpo humano.

Todas as características das ligas estão relacionadas à sua composição, onde a proporção de cada elemento as classifica em subtipos. A tabela 1 expõe os subtipos de ligas ALUSI e suas composições químicas em at% <sup>(31)</sup>.

**Tabela 1.** Composição química de Ligas de FeAlCr <sup>(31)</sup>

Material	Fe	Cr	Al	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ALUSI 1	55.0	10.6	34.0	0.2
ALUSI 2	51.0	9.6	39.2	0.2
ALUSI 3	58.7	8.0	33.1	0.2
ALUSI 4	58.9	7.0	34.0	0.06

As ligas intermetálicas de FeAlCr, por apresentarem baixa densidade, possuem resistência específica próxima a do aço inox 316L e resistência a tração próxima de 1200MPa <sup>(30)</sup>. Outra característica que destaca este material é sua compatibilidade com sistemas biológicos <sup>(32)</sup>, onde, segundo estudos *in vitro*, íons de Cr e Al provenientes da liga, não influenciariam na síntese de componentes da matriz óssea a partir de osteoblastos, além de não apresentar nenhum efeito citotóxico. Essas características tornam ligas de FeAlCr bastante atrativas como materiais em aplicações biomédicas.

A produção de filmes finos de liga de FeAlCr podem ser realizadas através de técnicas e processos assistidos por plasma. A próxima seção abordará alguns conceitos de plasma que auxiliarão a compreensão da técnica utilizada neste trabalho para a produção dos filmes finos.

## 2.6. Plasmas

Os plasmas são classificados como gases total ou parcialmente ionizados, constituídos por partículas eletricamente carregadas (elétrons, íons positivos ou negativos) e partículas neutras (átomos ou moléculas), como ilustrado pela figura 2 <sup>(33)</sup>.

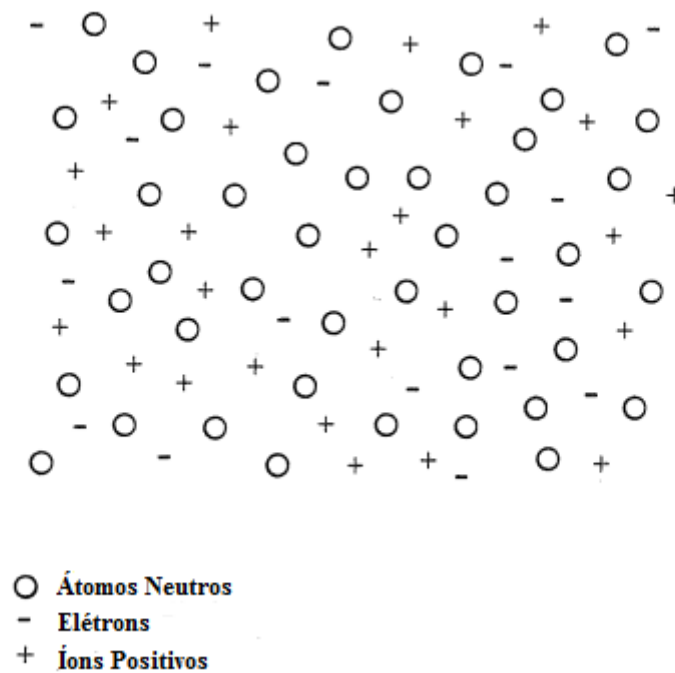


Figura 2. Esquema representativo de um plasma [Adaptado] <sup>(33)</sup>

Tendo como uma de suas características a densidade de partículas positivas sendo aproximadamente igual à densidade de partículas negativas, o ambiente de plasma é considerado macroscopicamente neutro.

Os plasmas podem ser classificados em plasmas frios e plasmas quentes, sendo que, uma de suas diferenças é seu grau de ionização ( $f_i$ ), que é a relação entre o número de partículas ionizadas e neutras, representado pela expressão (1).

$$f_i = \frac{n_e}{n_e + n_0} \quad (1)$$

Onde  $n_e$  é o número de elétrons e  $n_0$  é o número de partículas neutras.

Plasmas frios caracterizam-se por serem fracamente ionizados ( $10^{-4} - 10^{-6}$ ) e apresentarem uma temperatura de elétrons milhares de vezes maior que a temperatura dos íons e átomos, portanto suas propriedades dependem de parâmetros como pressão, densidade e temperatura do gás. Este tipo de plasma é muito utilizado em processamento de materiais e tratamento de gases <sup>(34)</sup>. Plasmas quentes caracterizam-se por serem totalmente ionizados, apresentando grau de ionização igual a 1 e temperatura de elétrons, íons e átomos iguais em equilíbrio térmico.



Um plasma caracteriza-se pela aplicação de um campo elétrico contínuo (DC) entre dois eletrodos, localizados no interior de um reator, onde é inserido um gás a baixa pressão (da ordem de  $10^{-3}$  - 1 Torr). Presentes na câmara estão elétrons livres gerados pela ação ionizante de radiação cósmica, os quais adquirem energia do campo elétrico aplicado passando a colidir elástica e inelasticamente com as partículas neutras do gás presente, ionizando-o. Este processo ocorre como um efeito cascata aumentando a densidade de partículas carregadas levando a ruptura da rigidez dielétrica do gás e estabelecendo uma descarga autossustentada.

O regime autossustentado da descarga elétrica num plasma depende da transferência de energia nos processos colisionais mediante a tensão aplicada. Esses processos, como já mencionados acima, sintetizam-se em colisões elásticas (efeito bola de bilhar), onde ocorre apenas espalhamento e troca de energia cinética entre as partículas com a conservação do momento linear; e colisões inelásticas as quais apresentam, além de espalhamento e troca de energia cinética entre as partículas, também a troca de energia potencial que resulta em fenômenos de ionização, excitação, dissociação entre outros fenômenos presentes no plasma. A Figura 3<sup>(35)</sup> e a tabela 2<sup>(34)</sup> mostram, respectivamente, exemplos de reações que ocorrem simultaneamente no interior de um plasma.

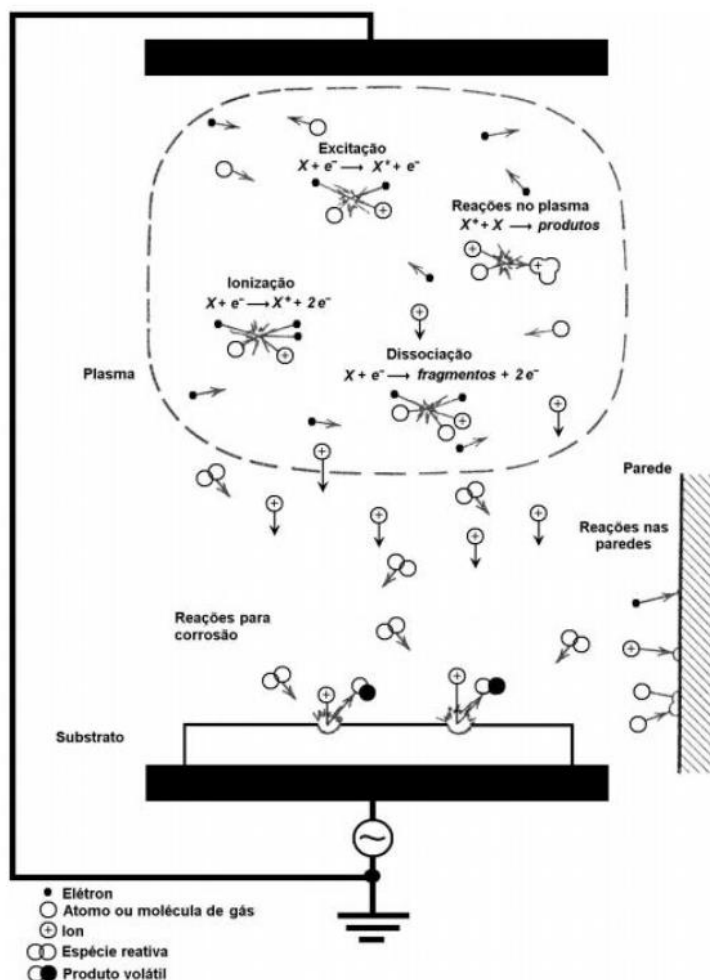


Figura 3. Efeito de produção de plasma sob efeito cascata <sup>(35)</sup>

Na figura 3, X representa um átomo ou molécula do gás nas equações químicas representativas dos tipos de reações que ocorrem no interior do plasma.

Tabela 2. Exemplos de reações e processos num plasma [Adaptado] <sup>(34)</sup>

Reações	Tipo de Processo
$e^- + A \rightarrow A + e^-$	Espalhamento elástico
$e^- + A \rightarrow A^+ + 2e^-$	Ionização
$e^- + A \rightarrow A^* + e^-$	Excitação (formação de metaestáveis)
$e^- + A^* \rightarrow A + e^-$	Desexcitação
$e^- + AB \rightarrow A + B + e^-$	Dissociação
$e^- + AB \rightarrow A^+ + e^- + B + e^-$	Ionização dissociativa
$e^- + AB \rightarrow A^- + B$	Captura de elétrons com dissociação
$e^- + A^+ + B \rightarrow A + B$	Recombinação no volume

Conhecendo os principais aspectos e as características de um plasma, é possível utilizá-lo em processos de tratamento superficial de materiais, sendo o mais comum à produção de filmes finos. A próxima seção abordará alguns conceitos envolvendo filmes finos, sua utilização e forma de obtenção.

## 2.7. Filmes finos

Filmes finos são finas camadas de material cuja espessura apresenta dimensão na ordem de micrometros ( $10^{-6}$  m) até nanômetros ( $10^{-9}$  m) e seu emprego como revestimento de materiais trouxe soluções para diversos desafios da engenharia de superfície.

Seu principal objetivo é promover modificação superficial dos componentes revestidos sem que haja perda de suas funcionalidades, sendo capaz de lhes prover novas propriedades físicas ou químicas das quais podem ser citadas: resistência à corrosão, resistência ao desgaste e biocompatibilidade.

Para a obtenção de filmes finos é necessário determinar o método pelo qual se quer promover a deposição. As próximas seções apresentarão os métodos de deposição, bem como o mecanismo de crescimento do filme sobre o substrato.

### 2.7.1. Métodos de deposição de filmes finos

Para a deposição de filmes finos estão dispostas diversas técnicas das quais se diferenciam quanto ao método de deposição que, quando envolvem mecanismos químicos são classificados como deposição química de vapor (CVD - *Chemical Vapour Deposition*) e quando envolvem mecanismos físicos, deposição física de vapor (PVD - *Physical Vapor Deposition*).

Na deposição por CVD, o filme fino é produto da reação química entre os vapores de gases reativos, condensados sobre a superfície do substrato, não sendo necessárias baixas pressões para realização da deposição. No processo, o fluxo de gases arrasta os vapores até a superfície do substrato que ao mesmo tempo retira subprodutos remanescentes das reações.

Semelhante à deposição por CVD, o método PVD para formação de filmes finos também se utiliza da fase de vapor do material a ser depositado, no entanto, é um processo que se vale de fenômenos físicos comumente assistidos por plasma e deve ocorrer a baixas pressões para facilitar o percurso do material vaporizado ao substrato. O mecanismo empregado neste método se dá através do bombardeamento de partículas, aceleradas por um campo elétrico, a superfície do material que se deseja retirar átomos (alvo). Os átomos retirados dessa maneira se depositam sobre a superfície do substrato.

## 2.7.2. Mecanismos de crescimento

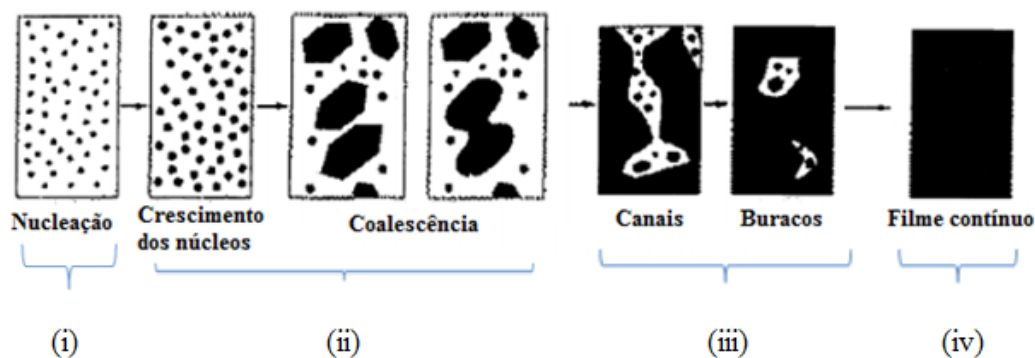
A formação do filme ocorre, de maneira geral, através da condensação dos átomos da fase de vapor sobre a superfície do substrato. Este processo dá início ao que se denomina de nucleação, na qual os átomos da fase de vapor formam aglomerados (clusters) sobre o substrato, de maneira que, sob um tratamento termodinâmico, variações da energia livre de superfície e da interface de aglomerados determinam se estes são estáveis o suficiente para o início da formação do filme.

Para os métodos de deposição, denominam-se mecanismos de fixação dos átomos, a adsorção química, quando existe transferência de elétrons entre o material superficial do substrato e a partícula depositada; e adsorção física caso este fenômeno não ocorra. A energia de ligação, termodinamicamente favorável à formação do filme, associada à adsorção química varia entre 8eV e 10eV e para adsorção física aproximadamente 0,25eV <sup>(36)</sup>.

Resumidamente, tanto o processo químico quanto o processo físico apresentam quatro etapas para formação do filme, sendo eles:

- i) **Nucleação:** adsorção e aglomeração dos átomos de vapor na superfície do substrato
- ii) **Crescimento:** encontro entre núcleos causando coalescência entre eles e gerando estruturas maiores.
- iii) **Formação do filme contínuo:** preenchimento de canais e buracos no substrato, por novos núcleos.
- iv) **Aumento da espessura do filme com a contínua deposição do material.**

A figura 4 <sup>(36)</sup> ilustra as etapas de formação do filme fino.

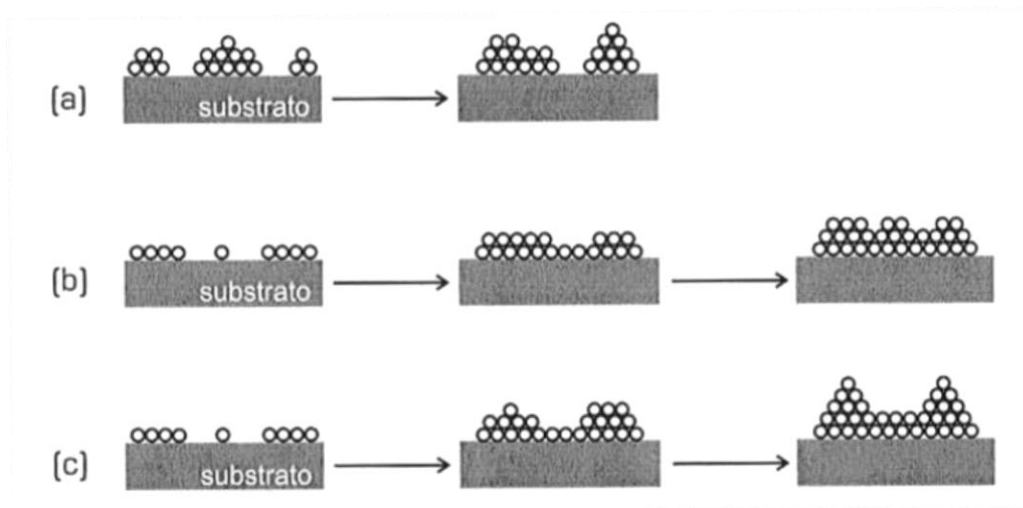


**Figura 4.** Representação esquemática das etapas de formação de filme fino. Adaptado <sup>(36)</sup>

As etapas de formação do filme fino podem ocorrer de três modos <sup>(37)</sup>:

- a. **Ilhas ou Volmer-Weber:** os aglomerados depositados sobre o substrato crescem espacialmente nas três dimensões formando ilhas. Neste modo, os átomos e moléculas depositados apresentam maior força de ligação química entre si do que com átomos do substrato.
- b. **Camada por camada ou Frank-van der Merwe:** neste modo os átomos depositados passam a ter ligações químicas mais fortes com o substrato do que entre si, favorecendo o crescimento de núcleos em duas dimensões, formando camadas no plano superficial do substrato.
- c. **Camada com ilha ou Stranski-Krastanov:** neste modo combinam-se o modo camada com ilhas. Com a formação e crescimento das primeiras camadas, este modo passa a apresentar instabilidade termodinâmica e ficando energeticamente desfavorável, passando para o crescimento no modo de ilhas.

A figura 5 representa os modos nas etapas de formação de filmes finos.



**Figura 5.** Modos de nucleação e crescimento de núcleos: (a) Ilhas ou Volmer-Weber, (b) Camada por camada ou Frank-van der Merwe e (c) Camada mais ilha ou Stranski-Krastanov <sup>(37)</sup>.

Os mecanismos de crescimento de filmes finos apresentam as diferentes formas pelas quais estes podem se acomodar sobre o substrato. Essa interação entre substrato-filme é resultado de algumas propriedades mecânicas do filme fino que devem ser levadas em consideração. Na próxima seção será apresentada uma consideração sobre as propriedades mecânicas de filmes finos.

### 2.7.3. Propriedades mecânicas

Uma das propriedades mecânicas mais importantes e relevantes no estudo de filmes finos está relacionada à sua aderência ao substrato, sendo a propriedade determinante da qualidade dos filmes obtidos neste trabalho.

#### 2.7.3.1. Aderência

A aderência de um filme fino ao substrato é um dos parâmetros mais importantes a ser levado em consideração quando se trabalha com este tipo de tecnologia. O desprendimento do filme pode acarretar mal funcionamento e até perda do dispositivo dependendo da aplicação, portanto uma adequação e limpeza superficial do substrato é de caráter primordial, pois uma determinada rugosidade do substrato pode aumentar a aderência do filme fino através do aumento da área de contato. Excesso de rugosidade gera defeitos de deposição prejudicando a adesão <sup>(36)</sup>.

Algumas técnicas fornecem um parecer qualitativo da aderência do filme ao substrato. A mais comum denomina-se *scratch test*, que consiste na movimentação de indentador de diamante idêntico ao penetrador Rockwell C, aplicando uma carga perpendicular sobre a superfície da amostra provocando o riscamento do material até a ocorrência de falha do filme em carga crítica. Detalhes da técnica são apresentados na seção 4.5.

Após conhecer as características que um filme fino deve apresentar e os métodos de deposição pelos quais são possíveis produzi-los, determina-se a técnica pela qual será realizada a deposição. Neste trabalho a técnica utilizada é a deposição por *magnetron sputtering* que será apresentada na seção a seguir.

## 2.8. Deposição por magnetron sputtering

Deposição por pulverização catódica com campo magnético (Magnetron sputtering) é um método de deposição física na fase vapor (Physical Vapor Deposition, PVD). A técnica consiste em gerar um plasma em um ambiente gasoso em baixa pressão, através da aplicação de uma diferença de potencial entre eletrodos a partir de uma fonte de tensão. Os íons positivos gerados no ambiente de plasma adquirem energia cinética do campo elétrico e são acelerados por potenciais na ordem de centenas a milhares de eV na direção ao eletrodo polarizado negativamente, denominado alvo <sup>(38)</sup>.

A força com que esses íons positivos atingem o catodo é de magnitude elevada, sendo suficiente para retirar átomos e/ou partículas do alvo, ejetando-os e condensando-os sobre o substrato a uma distância do catodo. A técnica faz uso de um campo magnético fechado, cuja função é aprisionar elétrons, os quais potencializam os processos de ionização do gás, aumentando a taxa de colisão das espécies constituintes da fase gasosa-plasma, além da emissão secundária de elétrons, onde neste estágio tem-se um plasma autossustentado. Os processos por PVD são realizados geralmente com gás inerte (geralmente argônio) que é fonte de íons positivos sob uma pressão de trabalho da ordem de  $10^{-3}$  a  $10^{-4}$  Torr. A Figura 6 <sup>(39)</sup> representa os processos “*magnetron sputtering*”.

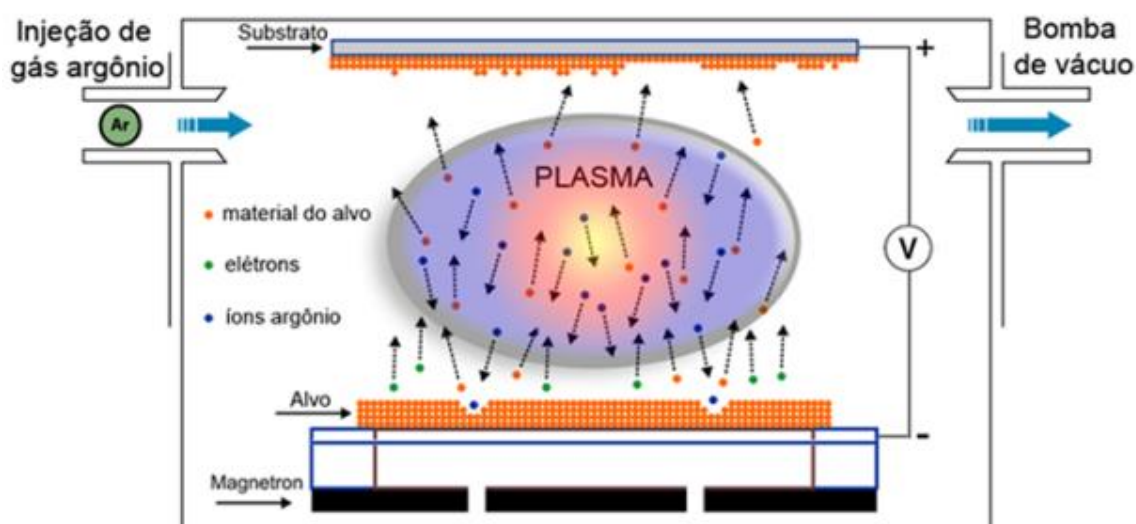


Figura 6. Representação esquemática da técnica de *Magnetron Sputtering*.<sup>(39)</sup>

A eficiência na taxa de remoção de átomos do alvo é diretamente influenciada pela natureza do alvo, na qual está envolvida a energia de ligação e a massa de seus átomos, uma vez que átomos mais pesados são mais difíceis de serem arrancados, bem como com ligações atômicas mais fortes; e pelo gás utilizado, em virtude de sua massa atômica, pois gases mais leves teriam mais dificuldade de, fisicamente, através de impacto, extrair partículas do alvo. (Para maiores detalhes a respeito da técnica *magnetron sputtering*, vide referências 40 – 43).

## 2.9. Deposição de filmes finos em aço para implantes

Como mencionado na seção 2.2, os materiais de natureza metálica, por apresentarem um ótimo desempenho mecânico, são empregados majoritariamente como componentes estruturais. Alguns exemplos de materiais com capacidade de aplicações biomédicas podem ser citados, como as ligas de Ti- $\beta$  que, além de apresentarem os pré-requisitos para aplicações biomédicas, possuem baixa densidade e excelente resistência à corrosão. A fase  $\beta$  dessas ligas é proveniente da adição de elementos de liga, tais como Nb, Ta, Zr e Mo <sup>(44)</sup>. O Nb, nessas ligas, provoca a estabilização da fase  $\beta$ , gerando uma nova classe de liga binária Ti-Nb, as quais apresentam um grande potencial para aplicações biomédicas. Sob este contexto, um estudo <sup>(44)</sup> relacionado á deposição de filmes finos de TiNb sob aço inoxidável 316L via pulverização catódica (*magnetron sputtering*) foi realizado com o objetivo de melhorar as propriedades superficiais do aço inoxidável. As análises se concentraram na verificação da influência de nióbio sobre as propriedades e características dos filmes. Os resultados pertinentes a este estudo revelaram que filmes finos de diferentes concentrações de Nb apresentaram excelente comportamento nas propriedades em comparação a seu bulk, mostrando que sistemas substrato/recobrimento apresentam potencial para aplicações biomédicas.

Outro estudo <sup>(45)</sup> recente, utilizando também filmes finos de ligas de Ti- $\beta$  com adição de Nb, depositados via pulverização catódica em aço inoxidável 316L para implantes, foi realizado com o propósito de avaliar a influência da alteração da superfície (tratamento mecânico e químico antes da pulverização) do substrato na deposição dos filmes finos. Foi constatado que não houve diferenças estruturais do filme tanto para superfícies tratadas mecanicamente com polimento quanto para superfícies tratadas quimicamente, não comprometendo assim o biomaterial substrato/recobrimento.

Com o advento das ligas intermetálicas de FeAlCr, denominadas ALUSI, como descritas na seção 2.5, cujo propósito principal seria na aplicação como biomaterial, foi despertado o interesse no estudo deste material como filme fino no recobrimento de aços inoxidáveis 316L. Com a iniciativa do grupo de pesquisa LAMP & LH da Universidade Federal de São Paulo- UNIFESP em parceria com o grupo do Laboratório de Plasmas e Processos do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (LPP-ITA), deu-se a origem de uma publicação e uma dissertação de mestrado <sup>(30)</sup>, sobre a deposição de filmes finos de liga



intermetálica de FeAlCr por *magnetron sputtering* para aplicações em biomateriais, onde o foco do projeto se concentrou na avaliação da influência da potência elétrica e temperatura de deposição, sobre a adesão, espessura, rugosidade e a composição de cada filme. Os resultados obtidos mostraram que filmes depositados com potência elétrica de 100 W, tempo de 10 minutos e aquecimento do substrato a 300°C, apresentaram melhor adesão ante filmes depositados em outras condições de temperatura e potência. Esses resultados inspiraram o presente trabalho, no qual através do trabalho anterior, foram escolhidas as melhores condições de deposição observadas, alterando-se apenas a distância de deposição.

### 3. Materiais e Métodos

As atividades pertinentes ao projeto foram desenvolvidas no Laboratório de Plasmas e Processos do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (LPP-ITA) e no Instituto de Ciência e Tecnologia (ICT-UNIFESP).

O recobrimento do aço inoxidável austenítico com liga intermetálica de FeAlCr, foi feito através da técnica de pulverização catódica com campo magnético (*magnetron sputtering*). A deposição foi realizada com diferentes distâncias entre o alvo (FeAlCr) e o substrato (aço inoxidável austenítico) com os demais parâmetros de deposição fixados, de acordo com as melhores condições estabelecidas em trabalhos publicados<sup>(30)</sup>. As condições de deposição são apresentadas no item 3.5.

#### 3.1. Reator a plasma

O reator a plasma utilizado é constituído de uma câmara cilíndrica de vidro de borosilicato acoplado a flanges confeccionadas em alumínio, na qual foram introduzidos o suporte do alvo e o suporte do substrato com o sistema de aquecimento.

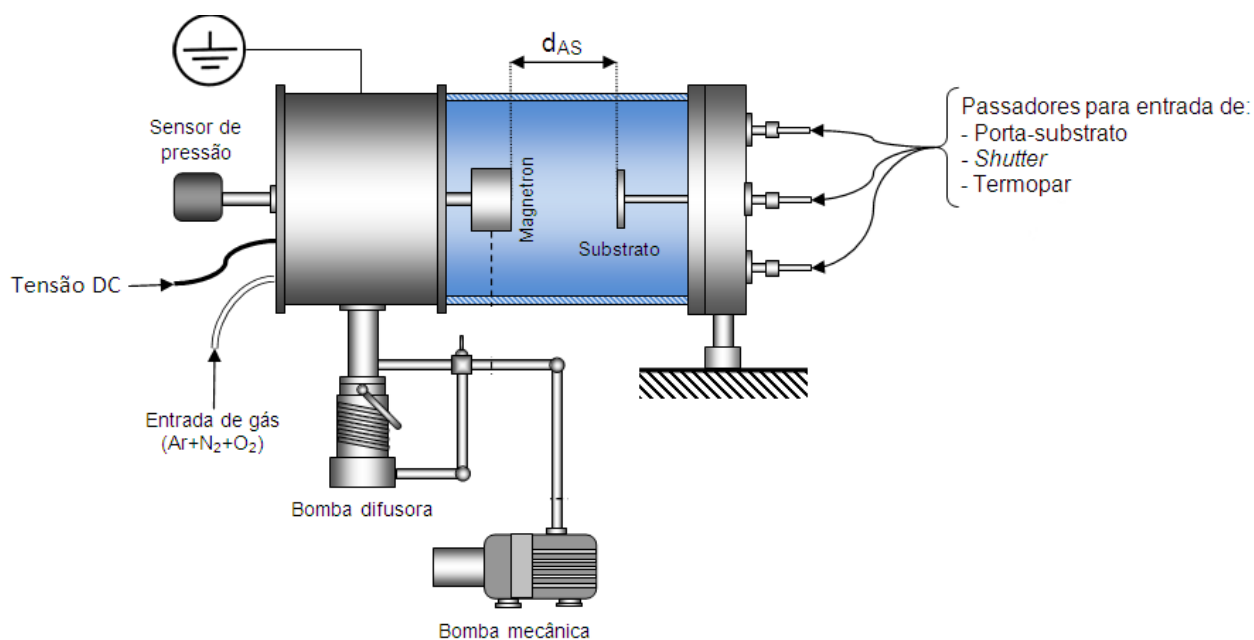
Para manter a pressão desejada para o processo, foram utilizadas duas bombas de vácuo: uma mecânica modelo M-18 da marca BOC Edwards de duplo estágio, com velocidade de bombeamento de 160 L/min; e uma bomba difusora modelo E-04 também da fabricante BOC Edwards, com velocidade de bombeamento de 60 L/min. A redução da pressão, além de contribuir para o aumento no caminho livre médio das partículas do gás a ser ionizado é a garantia de que os gases que compõe o ar, como o oxigênio e o nitrogênio, não formem óxidos ou nitretos na superfície do substrato, contaminando e prejudicando a qualidade do filme.

Todo o sistema foi monitorado por sensores de pressão acoplados a câmara de processos, fornecendo, em tempo real, a leitura tanto da pressão de fundo, quanto o fluxo de gás injetado na câmara no processo de geração do plasma. Os sensores utilizados foram do tipo Pirani cuja faixa de operação compreende da pressão atmosférica até valores na ordem de  $2,0 \times 10^{-4}$  Torr e do tipo Penning, cuja faixa de operação compreende valores de  $7,5 \times 10^{-3}$  Torr, até valores na ordem de  $10^{-6}$  Torr.

O sistema de injeção de gás foi composto por um fluxímetro da marca MKS modelo 1179A com fundo de escala de 50 sccm, acionado por um controlador de fluxo modelo 247C da mesma marca, controlado por válvulas pneumáticas de fechamento de circuito (shut-off), para manutenção do vácuo no sistema e controle da pressão de trabalho do plasma. O gás utilizado nas deposições foi o argônio com pureza de 99,999%, cuja vazão foi controlada pelo sistema de injeção descrito acima.

Um sistema de resfriamento, com água a temperatura ambiente, também foi necessário, tanto para a bomba difusora quanto para os ímãs geradores de campo magnético dentro da câmara, pois a bomba difusora funciona a base de um óleo que aquece, vaporiza e captura o ar. Se a bomba não for resfriada durante todo o processo, o óleo vaporizado pode subir até a câmara de deposição e contaminar tanto o alvo quanto o substrato, prejudicando todo o andamento do projeto. Também há necessidade de resfriamento dos ímãs, pois, no processo de captura dos elétrons eles sofrem aquecimento e como propriedade dos materiais magnéticos, o aumento da temperatura após o ponto de Curie desmagnetiza o material.

A figura 7 <sup>(40)</sup> ilustra uma representação esquemática do reator a plasma utilizado no projeto.



**Figura 7.** Representação esquemática da câmara de processos <sup>(40)</sup>

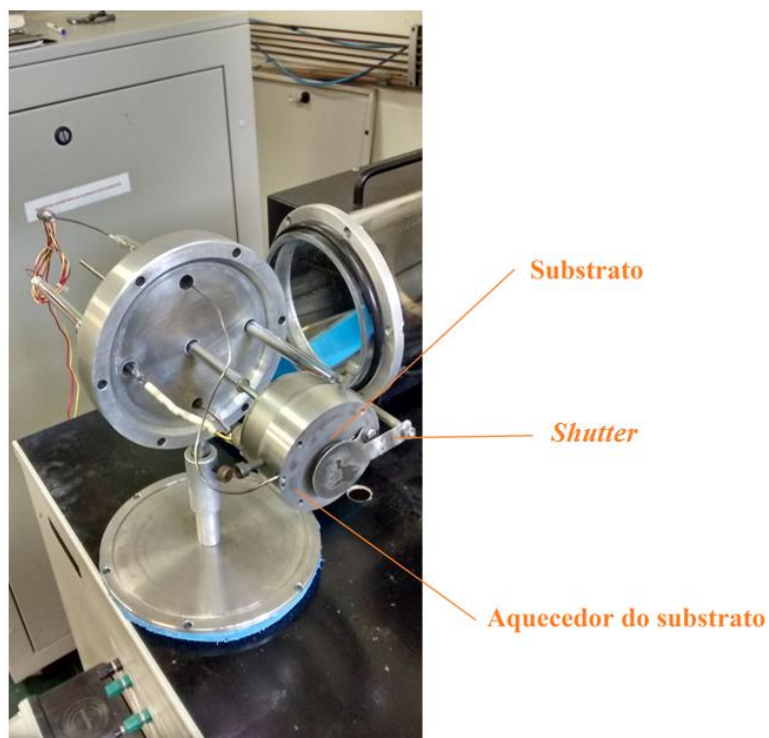
Na figura 7, o parâmetro  $d_{AS}$  representa a distância variável entre o substrato (inox) e o alvo (FeAlCr) nas quais as deposições ocorrem. Além disso, a câmara de processos ainda apresenta um passador de termopar capaz de fornecer a leitura da temperatura a que o substrato é submetido e um *shutter*, uma placa circular de metal que protege o substrato no momento da produção do plasma. Para que a deposição seja mais controlada, o *shutter* só é movido de posição quando o plasma é gerado e os demais parâmetros determinados para a deposição são estabilizados, expondo então, o substrato ao plasma. O *shutter* no sistema pode ser observado através da figura 9.

### 3.2. Sistema de aquecimento

O aquecimento foi feito utilizando uma lâmpada dicróica de 50W e 220V, encaixada dentro de um porta substrato feito de aço inoxidável, ilustrado pela figura 8<sup>(30)</sup>. A lâmpada utilizada foi alimentada através de um regulador de tensão Variac de 0 a 220V, o que permitiu o controle da temperatura através de um conjunto de termopares. A figura 9 mostra a montagem do sistema de aquecimento do substrato. A figura 10 representa a montagem completa do reator no processo de deposição.

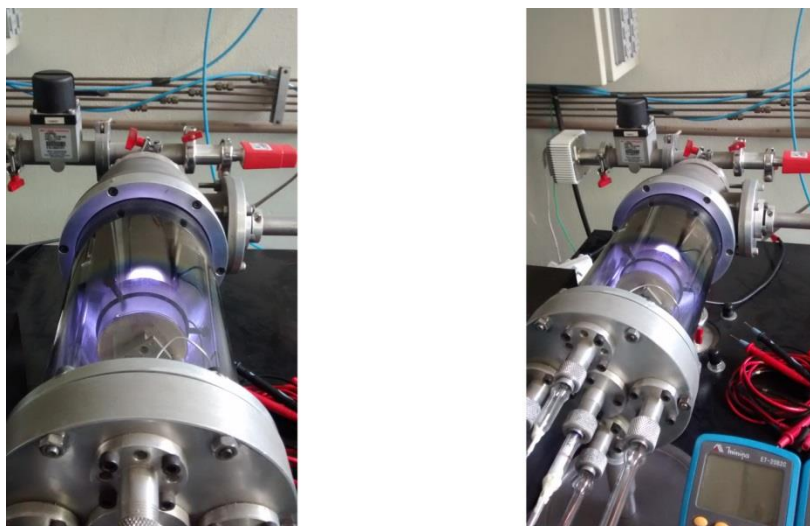


**Figura 8.** Aquecedor de substrato <sup>(30)</sup>



**Figura 9.** Montagem do sistema de aquecimento

Na figura 9, a lâmpada para o aquecimento se encontra dentro do aquecedor do substrato.



**Figura 10.** Reator no processo de deposição.

### **3.3. Substrato e alvo**

O aço utilizado como substrato foi o aço inoxidável austenítico VI 138 (ASTM F138) denominado comercialmente como 316L, a base de cromo-níquel-molibdênio de extra-baixo carbono fornecido pela empresa Villares Metals na forma de barra de seção

circular com diâmetro de 20 mm. As amostras para deposição foram cortadas na forma de discos com 20 mm de diâmetro e com espessura de 2 a 3 mm. A liga de FeAlCr utilizada foi fornecida pela empresa privada PLANSEE SE, especializada na manufatura de materiais de alto desempenho, com sede em Reutte, na Áustria e com filiais em diferentes países, incluindo o Brasil. As composições químicas nominais tanto do alvo (FeAlCr) quanto do substrato (aço inoxidável 316L) estão apresentadas na Tabela 3.

**Tabela 3.** Composição química do aço VI 138 e da liga de FeAlCr (ALUSI) (% em peso)

Material	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	P	S	Cu	N	Al	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe
<b>Aço VI 138</b>	0,025 máx	1,80	0,40	17,50	14,00	2,80	0,025 máx	0,003 máx	0,10 máx	0,10 máx	-	-	Base
<b>ALUSI</b>	-	-	-	12	-	-	-	-	-	-	25	1	Base

Os tópicos a seguir apresentam detalhes sobre a preparação das amostras, bem como metodologia e condições de deposição empregadas. Também são abordadas as técnicas utilizadas para a caracterização dos filmes: Perfilometria, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Difração de Raio-X (DRX), Teste de Riscamento (*Scratch test*) e Microscopia de Força Atômica (AFM).

### 3.4. Preparação do aço para deposição do filme

Primeiramente foi feito o corte das peças de aço com um disco de corte diamantado em uma cortadeira metalográfica. Em seguida, as peças foram colocadas em uma embutidora metalográfica e passaram por um processo de embutimento a quente em baquelite, que apresenta baixo custo e alta dureza, para que o manuseio das peças nas etapas seguintes fosse facilitado.

Após embutimento, as peças passaram por um processo de lixamento em uma politriz-lixadeira de velocidade variável com lixas d'água de granulometrias variadas, começando com lixa de granulometria 320 seguida respectivamente por lixas de granulometria 400,600 e 1200.

Após o lixamento, as peças foram submetidas a polimento mecânico, com a politriz. Para retirada de marcas superficiais e refinar o acabamento, foram utilizadas duas suspensões: em um primeiro momento, polimento realizado com alumina, 0,3  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ , em seguida, polimento com sílica coloidal. Para avaliar o quão adequada estava a superfície das amostras, um microscópio ótico da marca Zeiss foi utilizado. Caso existisse alguma imperfeição na superfície ou risco, os processos de lixamento e polimento seriam feitos novamente até redução máxima de imperfeições superficiais. Como apresentado na revisão bibliográfica, a adequação superficial das amostras é importante, pois, uma determinada rugosidade do substrato pode aumentar a aderência do filme fino através do aumento da área de contato. Excesso de rugosidade pode gerar defeitos de deposição prejudicando a adesão.

Após as etapas de lixamento e polimento as amostras foram submetidas à limpeza em água com detergente em agitação ultrassônica por cerca de 10 min, seguida de limpeza em álcool isopropílico e em seguida acetona, para garantir uma superfície limpa e livre de impurezas para a deposição do filme fino.

### 3.5. Parâmetros de deposição dos filmes

Com o objetivo geral de verificar a influência da distância entre alvo e substrato, nas características estruturais e adesivas de filmes finos depositados, foram realizadas, em triplicata, uma série de deposições, cujas condições são mostradas na tabela 4.

**Tabela 4.** Parâmetros utilizados na deposição de filme fino de FeAlCr

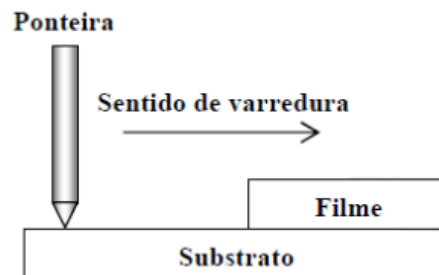
Parâmetros	Amostra A	Amostra B	Amostra C
Distância do alvo	<b>75 mm</b>	<b>100 mm</b>	<b>125 mm</b>
Temperatura	300°C		
Pressão de fundo	$(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ torr		
Fluxo de gás (Argônio)	$(1,8 \pm 0,2)$ sccm		
Potência	100 W		
Tempo	10 min		
Pressão trabalho	$2 \cdot 10^{-3}$ torr		

## 4. Técnicas de Caracterização

### 4.1 Perfilometria mecânica

A técnica de perfilometria mecânica consiste na medida da espessura do filme depositado no substrato, na qual, uma ponteira de diamante varre a superfície da amostra com uma força controlada. Com a passagem da agulha, do substrato para o filme fino, há um leve movimento vertical da ponteira que gera um sinal elétrico que é convertido em um sinal digital que fornecerá um gráfico da varredura.

Para que fosse possível mensurar a espessura do filme após o procedimento de deposição, uma pequena área do substrato foi coberta com uma lâmina de silício polido, a fim de criar um degrau no substrato, como ilustrado pela figura 11 <sup>(25)</sup>.



**Figura 11.** Representação esquemática da perfilometria mecânica <sup>(25)</sup>

O perfilômetro mecânico utilizado neste trabalho foi da marca Kla Tencor modelo P-7, pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA). As medições de espessura foram realizadas com uma força constante aplicada pela ponteira de  $2 \times 10^{-5}$  N a uma velocidade de varredura de 50  $\mu\text{m/s}$ .

### 4.2 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica utilizada para análise microestrutural de materiais sólidos. O princípio de funcionamento da técnica consiste na emissão de um feixe de elétrons por um filamento, geralmente de tungstênio, acelerados através um anodo. Este feixe é focalizado por um sistema de lentes em um ponto focal da amostra, provocando interações que resultam em sinais, segundo a emissão de elétrons secundários, absorvidos, retroespalhados, difratados e



transmitidos, além de fótons de luz e raios-x. Os sinais resultantes dessas emissões são captados e analisados por sensores específicos para cada tipo de sinal.

A figura 12 <sup>(46)</sup> ilustra um esquema dos componentes do MEV.

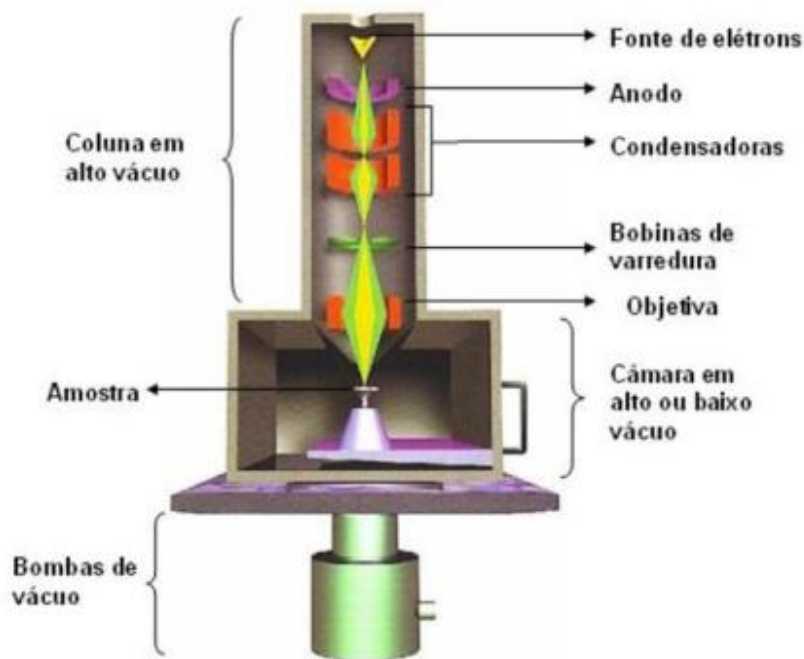


Figura 12. Esquema de funcionamento do MEV <sup>(46)</sup>

O termo FEG, canhão por emissão de campo (*Field Emission Gun*), refere-se a um mecanismo de emissão de elétrons, no qual, ao invés de se utilizar um filamento, utiliza-se uma ponta. Com um FEG é possível obter imagens detalhadas da morfologia dos materiais com resolução de até 1nm.

A caracterização microestrutural dos filmes da liga FeAlCr foi realizada utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV-FEG) da marca JEOL do modelo JSM-6701F pertencente ao Centro de Pesquisa, Ciência e Tecnologia de Materiais – CCTM no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/USP.

### 4.3 Espectroscopia de Raios X por dispersão em energia (EDS)

A espectroscopia de raios X por dispersão em energia é uma técnica utilizada basicamente para a análise elementar ou caracterização química de uma amostra. Os elétrons das camadas mais externas dos átomos do material da amostra são excitados

por um feixe de elétrons e, ao retornarem para sua posição de origem, emitem fótons com comprimento de onda na ordem de raios-x. Como cada elemento químico tem um raio-x característico, um detector capta os fótons emitidos, e, através do comprimento de onda e da energia captada, são determinados os elementos componentes da região alvejada pelo feixe de elétrons.

A caracterização de espectroscopia de raios X por dispersão em energia é feita através de um detector de raios-X acoplado a um microscópio eletrônico de varredura (MEV), sendo possível realizar a análise conjunta da microestrutura e composição do material. Por conveniência, a composição dos filmes da liga FeAlCr foi determinada através de um detector de raio-X (EDS) acoplado a um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (MEV-FEG) da marca JEOL do modelo JSM-6701F pertencente ao Centro de Pesquisa, Ciência e Tecnologia de Materiais – CCTM no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/USP.

#### **4.4 Difração de Raios-X (DRX)**

A técnica de difração de raios X é utilizada para determinar a estrutura cristalográfica, identificação qualitativa e quantitativa de fases constituintes do material.

Um feixe de elétrons de alta energia incide sobre um alvo de metal, geralmente Cu, excitando seus elétrons. Quando esses elétrons excitados retornam para seu estado original liberam um feixe de fótons de raios-X com comprimento de onda  $\lambda$ , que incide em um material cristalino de arranjo atômico periódico e uniformemente espaçado. A difração é bem sucedida se os feixes, incidente e difratado no material, atenderem as condições necessárias de Bragg com a aplicação de sua lei (2), caracterizando uma interferência construtiva entre os feixes.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \text{ ( Lei de Bragg) (2)}$$

Com:

n: Número inteiro

$\lambda$ : Comprimento de onda dos raios-x incidentes

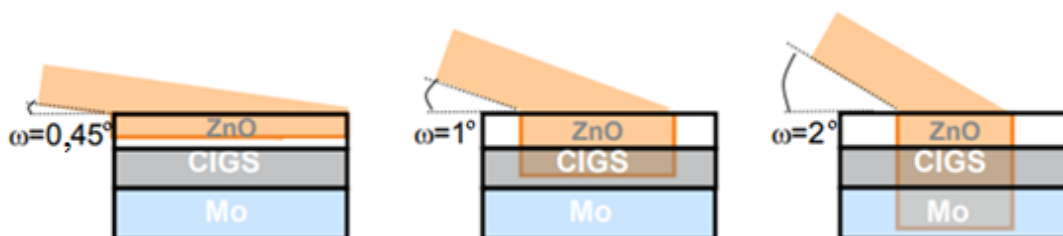
d: Distância interplanar

$\theta$ : Ângulo de difração

No entanto, difratogramas para materiais na ordem de filmes finos podem apresentar picos representativos do substrato, então para que a análise do material

ocorra sem o ruído do substrato, aplica-se uma variante da técnica DRX, a difração por raio-x rasante (*Grazing Angle X-ray Diffraction GIXRD*), onde o feixe incidente na amostra é fixo em um ângulo  $\alpha$  e o detector apresenta variação angular entre  $0,5^\circ$  e  $5^\circ$  da região da amostra analisada, sendo assim capaz de obter picos de difração provenientes apenas do filme <sup>(30)</sup>, tendo em mente que quanto mais rasante o feixe, menos profunda é a penetração do feixe na amostra, tornando a espessura do filme em análise, um parâmetro importante para o sucesso da caracterização das fases constituintes do material.

A figura 13 <sup>(47)</sup> ilustra um exemplo entre diferentes ângulos de incidência de um feixe de raios-x em um material multicamada, onde  $\omega$  é o ângulo de incidência da luz, em um material, com relação a sua superfície.



**Figura 13.** Exemplo entre diferentes ângulos de incidência de um feixe de raios-x em um material multicamada. <sup>(47)</sup>

O difratômetro de raios-x utilizado neste trabalho foi um Rigaku modelo Ultima IV tipo II, com tubo de cobre (radiação  $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ ) pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal de São Paulo - UNIFESP. As varreduras foram realizadas no modo incidência rasante com os seguintes parâmetros de ensaio: ângulo de incidência de  $1^\circ$ , varredura de  $20^\circ$  a  $90^\circ$  com velocidade de  $1^\circ/\text{min}$ , passo de  $0,02^\circ$ , a 40kV e 30 mA

#### 4.5 Teste de riscamento (*Scratch Test*)

Entre as técnicas de caracterização empregadas neste trabalho, a mais importante é o teste de riscamento, pois, por meio dele, é possível caracterizar a aderência do filme ao substrato.

O teste de riscamento apresenta duas maneiras de caracterizar a aderência do filme:

- **Qualitativamente:** consiste identicamente ao teste de indentação Rockwell C prescrito pela norma VDI 3198 <sup>(48)</sup>, na aplicação de uma carga perpendicular a área da amostra com um penetrador cônico de diamante provocando deformação plástica do substrato e fratura do filme fino.

A geometria do penetrador somado a intensidade da carga aplicada provoca tensões de cisalhamento críticas na interface substrato/filme. Quando o filme tem uma boa aderência, ele apresenta resistência a essa tensão de cisalhamento exibindo apenas microtrincas com baixa ocorrência de delaminação, em contrapartida, se um filme apresenta baixa resistência à tensão de cisalhamento imposta, a ocorrência de delaminação no comprimento da impressão é inevitável, configurando em um filme de baixa aderência <sup>(49)</sup>. A figura 14 ilustra o perfil de filmes com tipo de fratura aceitável e filmes com fratura inaceitável, ou seja, com delaminação resultando em exposição do substrato.

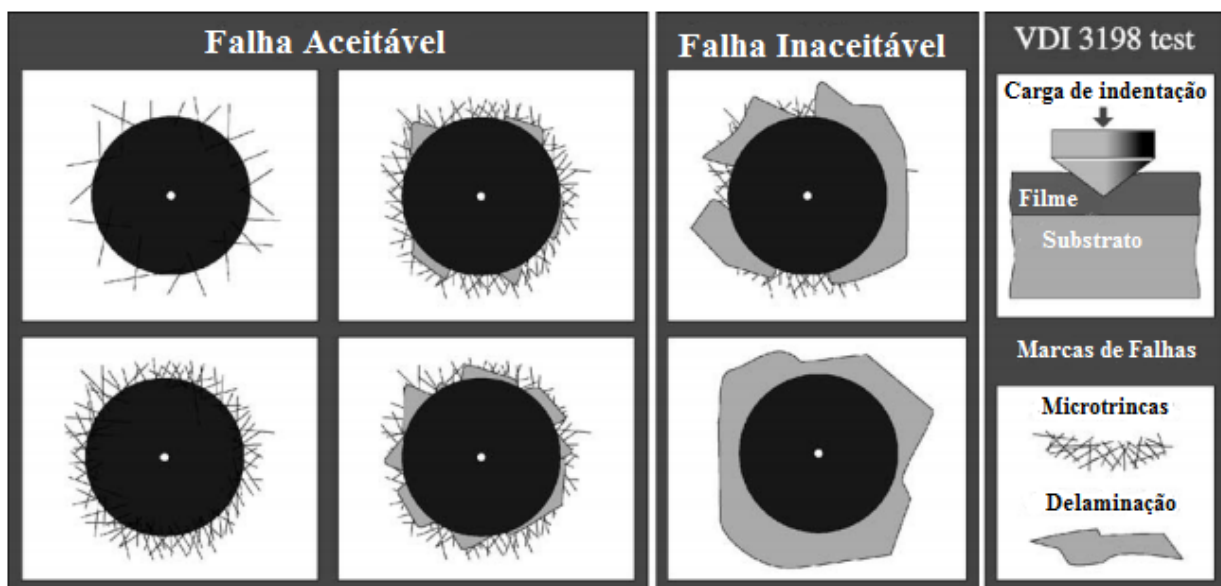
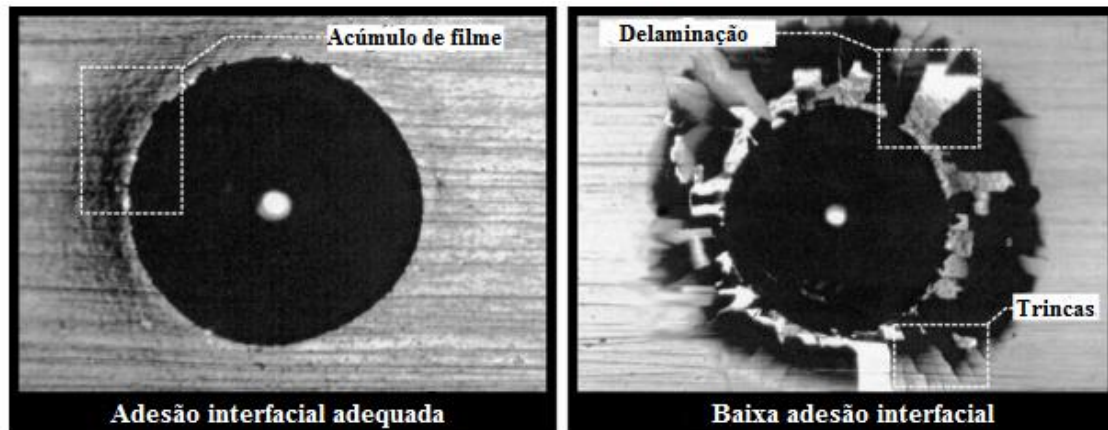


Figura 14. Princípio do teste de indentação VDI 3198 [Adaptado] <sup>(49)</sup>

A figura 15 ilustra um exemplo de um caso experimental no qual um mesmo filme é depositado em materiais diferentes sob as mesmas condições <sup>(49)</sup>.

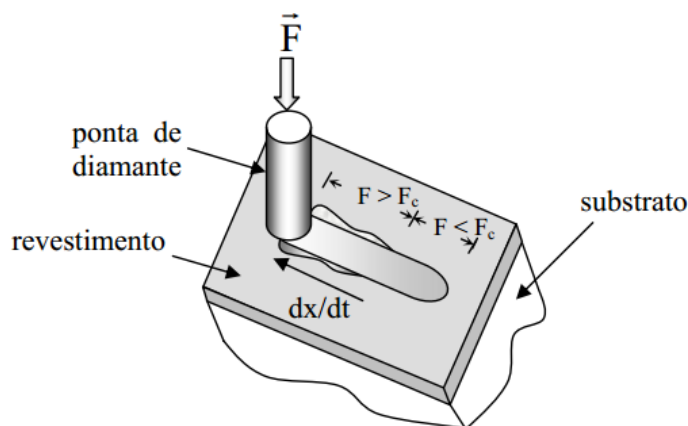


**Figura 15.** Diferenças entre alta e baixa adesão de filmes finos [Adaptado] <sup>(49)</sup>

Para os ensaios qualitativos a caracterização se apoiou na norma VDI 3198. Foi utilizado um durômetro Rockwell C tipo BVR do fabricante Reicherter, utilizando um penetrador cônico de diamante com angulação de  $120^\circ$  para a realização das indentações. Esse equipamento encontra-se instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/INPE). Foram realizadas três indentações em regiões diferentes na superfície de cada amostra.

- **Quantitativamente:** consiste na movimentação de um penetrador cônico de diamante (o mesmo utilizado em ensaios de dureza Rockwell C), com um raio na ponta de  $200\ \mu\text{m}$ , imprimindo uma carga, constante ou variável, perpendicular sobre a superfície da amostra com uma velocidade constante e trajeto definido, provocando o riscamento do material até a ocorrência de falha em carga crítica do filme.

A figura 16 ilustra uma representação esquemática do teste de riscamento quantitativo.



**Figura 16.** Representação de um teste de riscamento (scratch test).  $F$  é a carga aplicada e  $F_c$  a carga crítica correspondente à perda de adesão na interface do filme com o substrato <sup>(50)</sup>

Este método ainda apresenta dois modos de aplicação: com carga constante e com carga variável durante o trajeto do penetrador, sendo este segundo o modo utilizado neste trabalho.

Sobre a aderência do filme ao substrato, para uma caracterização mais precisa, devem-se considerar ainda parâmetros como geometria e propriedades do penetrador, o deslocamento, velocidade e taxa de carregamentos pré-definidos, bem como a rugosidade superficial, já mencionada na revisão bibliográfica <sup>(30)</sup>. Pelo fato da deposição ter sido realizada com emprego de temperatura, soma-se a preocupação da ocorrência de possíveis falhas primárias oriundas de tensões térmicas originadas no resfriamento do substrato/filme, por conta de diferenças entre coeficientes de dilatação térmica.

Sobre as falhas provocadas no teste, tem-se que, durante o percurso do penetrador sobre o substrato, este vai proporcionando um tipo de dano ao material, resultando em um tipo de falha. A ocorrência de falha determina então o que se denomina de carga crítica ( $L_c$ ). No entanto, diversas falhas podem ocorrer durante o percurso, gerando valores distintos de carga crítica. Portanto, para a caracterização da aderência do filme ao substrato, é preciso definir que tipo de falha representará a carga crítica a ser considerada na caracterização. As ocorrências dos tipos mais comuns de falhas se subdividem ainda em falhas coesivas ou falhas adesivas, sendo essa classificação, determinante para caracterização da aderência do filme ao substrato. A figura 17 <sup>(51)</sup> apresenta as mais comuns ocorrências de falhas e suas classificações quanto coesivas ou adesivas.

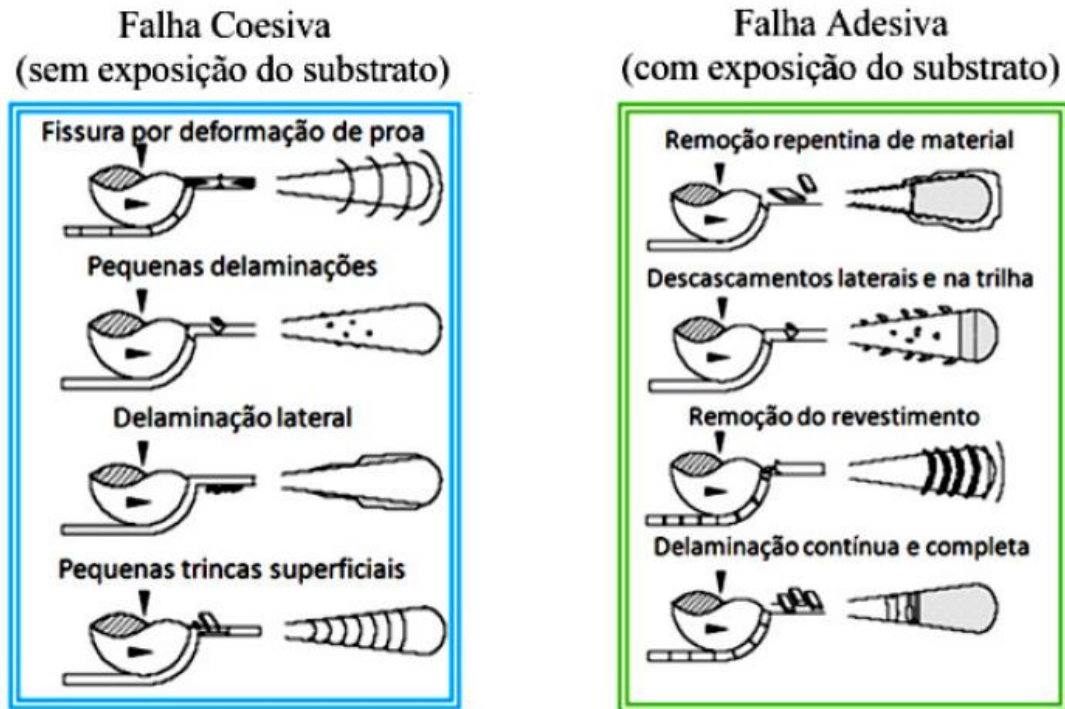


Figura 17. Representação das falhas mais comuns e suas classificações quanto coesivas ou adesivas <sup>(51)</sup>

Para maiores detalhes a respeito da técnica, consultar as normas ASTM C1624 - 05 <sup>(52)</sup> e DIN1071-3 <sup>(53)</sup>, as quais apresentam um acervo de gráficos, tabelas e imagens acerca dos mais comuns tipos e ocorrências de falhas.

Para o presente trabalho os ensaios de riscamento (*Scratch test*) quantitativos foram realizados com carregamento variável utilizando-se um Tribômetro CETR-2 da Bruker pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE. Os ensaios foram realizados com carga progressiva até 30 N durante um intervalo de tempo de 50 s, em um comprimento de 10 mm. Esses parâmetros definem uma velocidade de deslocamento horizontal de 12 mm/min e taxa de carregamento de 36 N/min. Cada medição foi realizada em triplicata.

As trilhas resultantes dos ensaios foram analisadas após o teste por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura, possibilitando a caracterização das falhas observadas segundo definições preliminares:

- Lc1: carga crítica caracterizada pelo surgimento das primeiras falhas (Tipo Chevron na qual o substrato não é exposto e o revestimento não fica espalhado ao longo da trilha <sup>(52)</sup>).

- $L_{c2}$ : carga crítica caracterizada pelo surgimento da primeira trinca com delaminação.

A figura 18 <sup>(52,54)</sup> ilustra o que se espera a partir das definições impostas para as cargas críticas.

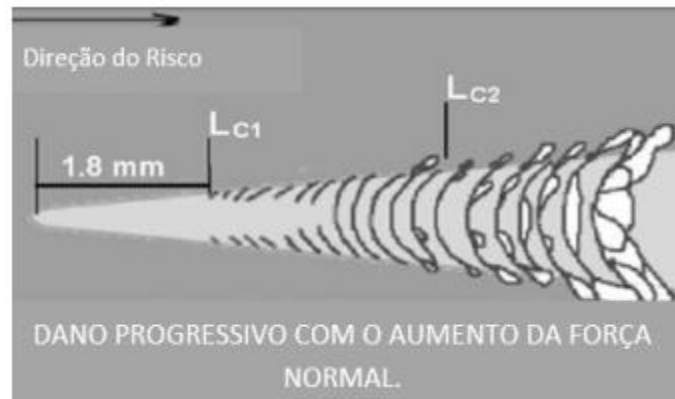


Figura 18. Característica da trilha com aplicação de carga progressiva <sup>(52,54)</sup>

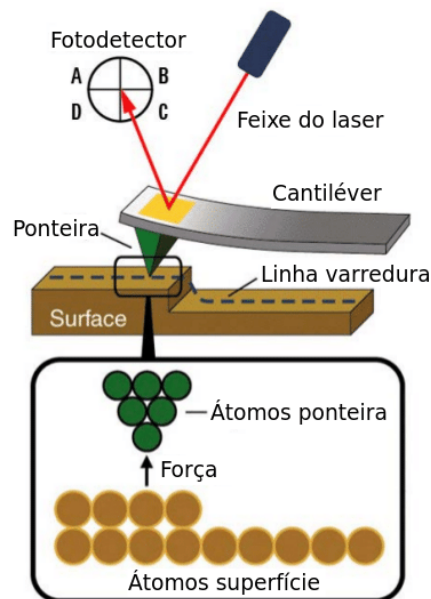
#### 4.6 Microscopia de força atômica (AFM)

Ao contrário dos microscópios óticos e eletrônicos que se utilizam da luz ou feixe de elétrons para obter imagens superficiais, os microscópios de varredura por sonda, como o próprio nome sugere, utiliza uma sonda que é colocada em contato com a amostra e se movimenta varrendo toda a superfície estudada, enviando os dados a um computador que constrói então uma imagem topográfica da amostra.

Neste sistema, a sonda é constituída por um conjunto haste-agulha que é utilizado na varredura e está associado a uma pequena mola. Ao passar a agulha pela amostra, o conjunto sofre uma pequena deformação em função da força entre os átomos da ponta da agulha e os átomos da amostra, então, um sensor ótico que acompanha o microscópio, mede esta deformação. A magnitude da deformação é captada e transformada em um sinal digital com o qual o computador interpreta e passa a construir uma imagem tridimensional da superfície da amostra. Dessa forma é possível avaliar rugosidade física superficial bem como o tamanho de grãos presentes na superfície. Quando a análise envolve filmes finos, é possível relacionar estes parâmetros com a taxa de deposição, bem como os mecanismos de crescimento de grão a fim de avaliar



como a deposição se sucedeu a partir dos parâmetros de deposição. A figura 19 ilustra o conjunto básico utilizado pela técnica <sup>(55)</sup>.



**Figura 19.** O cantílever sobre deformação ao varrer a amostra. Um sensor óptico de feixes de laser mede a deformação <sup>(55)</sup>

A técnica pode ser operada em três modos distintos para análise, são eles <sup>(55)</sup>:

- **Contato:** a análise efetiva-se com o cálculo da força exercida entre a ponta do cantílever e o material, através do produto da deformação da base pela constante elástica.

$$F = K \cdot z \quad (3)$$

Onde K é a constante elástica e Z a deformação da base do cantílever.

- **Não-Contato:** a agulha não toca na amostra e varre a superfície a uma distância entre 10 e 100 nm, estando sujeita apenas as forças de Van Der Waals e de dipolo magnético. Neste caso, o sistema funciona baseado na vibração de um cristal piezoelétrico sujeito às forças citadas acima. As mudanças nas oscilações associadas às mudanças de frequências possibilitam calcular uma nova constante elástica e então determinar as forças atuantes no sistema. Este modo apresenta maior sensibilidade ante o modo de contato.
- **Intermitente:** mistura os modos contato e não-contato.

A técnica apresenta ainda outros modos de operação tais como: modo de força lateral, modo de força química, o modo de força modulada, modo de força elétrica.

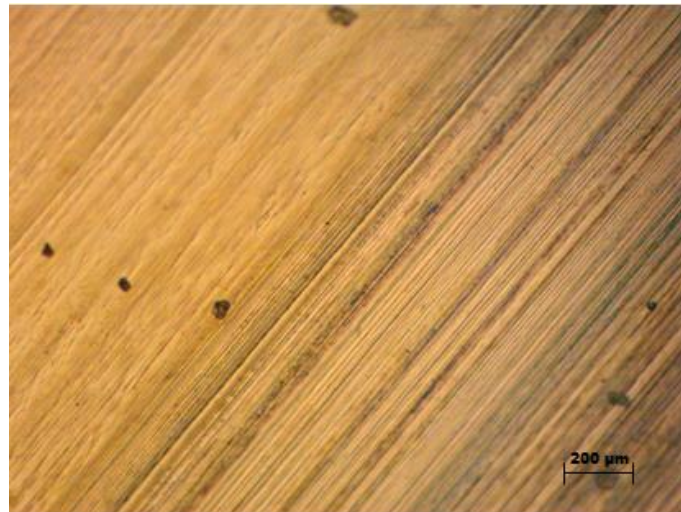
A técnica de microscopia de força atômica utilizada neste trabalho foi operada em modo de contato, com cantilever de geometria triangular, 0,35 N/m de constante elástica e 2 nm de raio nominal da ponta. O equipamento utilizado é da marca Dimension Icon, fabricado pela Brukers. As áreas de varredura foram 5  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$ , 2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$  x 1  $\mu\text{m}$  e estão indicadas nas legendas das respectivas imagens geradas. Os parâmetros de rugosidade e a análise de grãos foram feitos com o software offline do próprio equipamento.

## 5. Resultados e Discussão

Nesta seção serão analisados e discutidos os resultados obtidos. Primeiramente será apresentado um aspecto comparativo entre amostras de aço inox com e sem tratamento superficial. Em sequência serão apresentados os resultados referentes à taxa de deposição e sua relação com a espessura do filme; estrutura cristalina e morfologia do filme e por fim, a adesão do filme ao substrato.

### 5.1 Preparação metalográfica

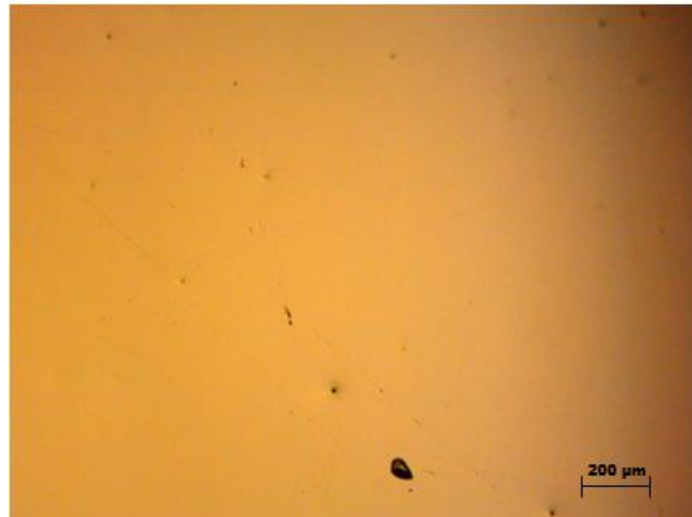
Para efeito de comparação é apresentado pela figura 20 a superfície de amostra de aço inox sem o tratamento adequado para a deposição do filme fino de FeAlCr.



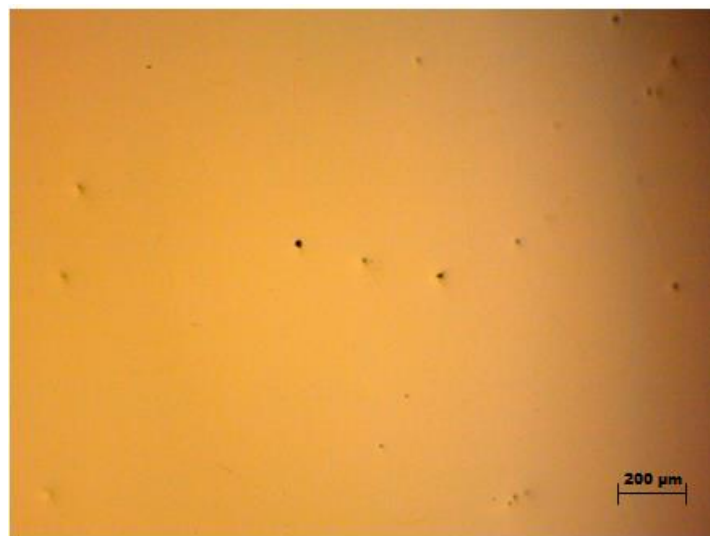
**Figura 20.** Vista superficial com microscópio de amostra de aço sem lixamento e sem polimento.

Os pontos pretos observados são impurezas encontradas no metal e de nada afetam na deposição do filme. As linhas representam fissuras e imperfeições superficiais onde a deposição é dificultada e conseqüentemente sua caracterização.

As figuras 21 e 22 representam, respectivamente, o trabalho de aprimoramento superficial da peça para a deposição do filme fino de FeAlCr.



**Figura 21.** Vista superficial com microscópio de amostra de aço após lixamento e polimento



**Figura 22.** Vista superficial com microscópio de amostra de aço após lixamento e polimento

A figura 23 representa a visão a olho nu das amostras antes e depois do tratamento.



**Figura 23.** Comparação a olho nu das amostras antes e depois do tratamento superficial.

Ambas as peças apresentam dimensões idênticas de 20 mm de diâmetro. A peça do lado esquerdo mostra claramente os sulcos gerados pela lâmina da máquina de corte, após o corte, e que podem gerar imprecisão na deposição do filme e conseqüentemente dificultar sua caracterização. A peça do lado direito, após o tratamento, apresenta uma superfície mais espelhada e uniforme como visto microscopicamente também.

## 5.2 Espessura e taxa de deposição

A tabela 5 apresenta os resultados de espessura obtidos por perfilometria mecânica. As deposições foram realizadas em triplicata, bem como as medidas de espessura, sendo elas realizadas ao centro da amostra e em suas extremidades a partir do degrau gerado pela lâmina de silício.

**Tabela 5.** Medidas de espessuras dos filmes de FeAlCr obtidas por perfilometria

Distância (mm)	Espessura (nm)	Média (nm)	Taxa de deposição nm/min
75	520	560 ± 18	56
	360		
	800		
100	190	160 ± 30	16
	120		
	180		
125	62	55 ± 7	5,5
	58		
	45		

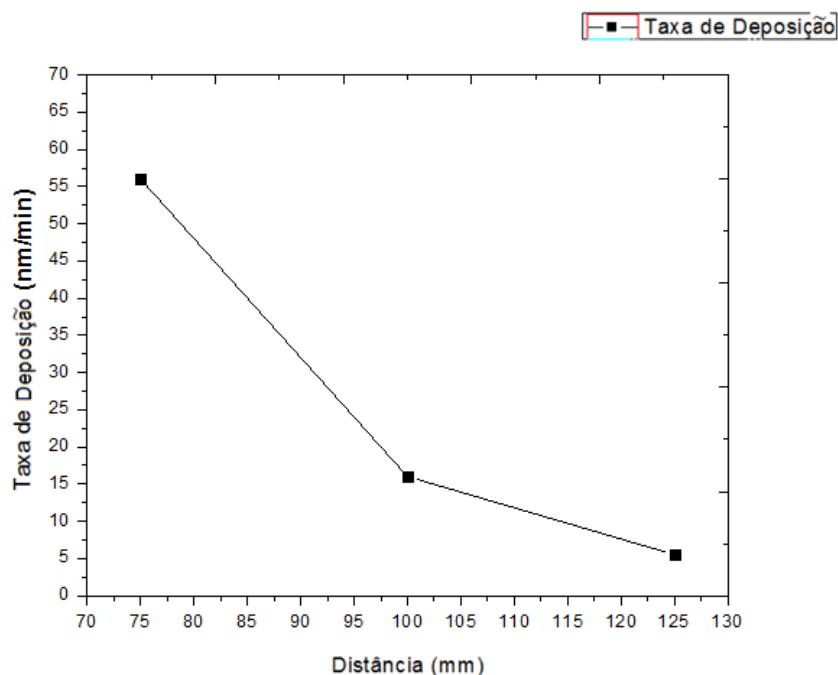


Figura 24. Relação entre taxa de deposição e distância entre substrato e alvo.

Através da tabela 5 e pela figura 24, pode-se observar que a taxa de deposição diminuí com o aumento da distância entre substrato e alvo, conseqüentemente a espessura do filme também diminui. Estes fenômenos estão relacionados, uma vez que com o aumento da distância entre alvo e substrato, a probabilidade de colisão entre átomos arrancados do alvo com outras partículas, aumenta, fazendo-os chegar com menor energia à superfície do substrato. Como conseqüência, uma taxa de deposição menor.

Associado a taxa de deposição e, como descrito na revisão bibliográfica, os mecanismos de crescimento de um filme fino dependem de variações da energia livre de superfície com a interface de aglomerados (material vaporizado sob o substrato), nos quais, os que se apresentarem estáveis o suficiente, darão início a formação do filme. Este fenômeno é determinado por três processos que ocorrem simultaneamente e estão relacionados a propriedades de superfície como: energia de ligação, barreiras de difusão e mecanismos termicamente ativados que envolvem a temperatura do substrato <sup>(56,57)</sup>, são eles:

- **Deposição:** mecanismo em que a fase vapor condensa sobre a superfície e subdivide-se em duas interações: adsorção física, na qual a natureza da ligação entre os átomos adsorvidos são puramente coulombiana através de forças de Van der Waals, na qual podem ser removidos facilmente; ou adsorção química, na

qual o átomo adsorvido se incorpora a superfície realizando ligações químicas com o substrato <sup>(58)</sup>.

- **Dessorção:** mecanismo termicamente ativado, no qual o átomo fracamente ligado aos átomos da superfície volta para a fase de vapor. A quebra da ligação entre estes átomos está relacionada à geometria do local de deposição e as espécies atômicas envolvidas na ligação. Neste aspecto é possível expressar matematicamente a taxa de dessorção,  $R_S$ , por meio de uma lei de Arrhenius segundo a equação <sup>(59)</sup> (4):

$$R_S = R_{S0} \cdot e^{\frac{-E_D}{k_b T}} \quad (4)$$

Com  $E_D$  sendo a energia de ativação para a dessorção e  $T$  a temperatura do substrato.

- **Difusão Superficial:** mecanismo termicamente ativado, no qual os átomos da fase gasosa se movimentam livremente pela superfície do substrato até estarem diante de uma posição termodinamicamente estável. Barreiras de potencial definem este movimento pela superfície, nos quais estão relacionadas a configurações locais da superfície. Assim como na dessorção, é possível expressar matematicamente a taxa de difusão,  $R_d$ , por meio de uma lei de Arrhenius segundo a equação <sup>(59)</sup> (5):

$$R_D = R_{D0} \cdot e^{\frac{-E_0}{k_b T}} \quad (5)$$

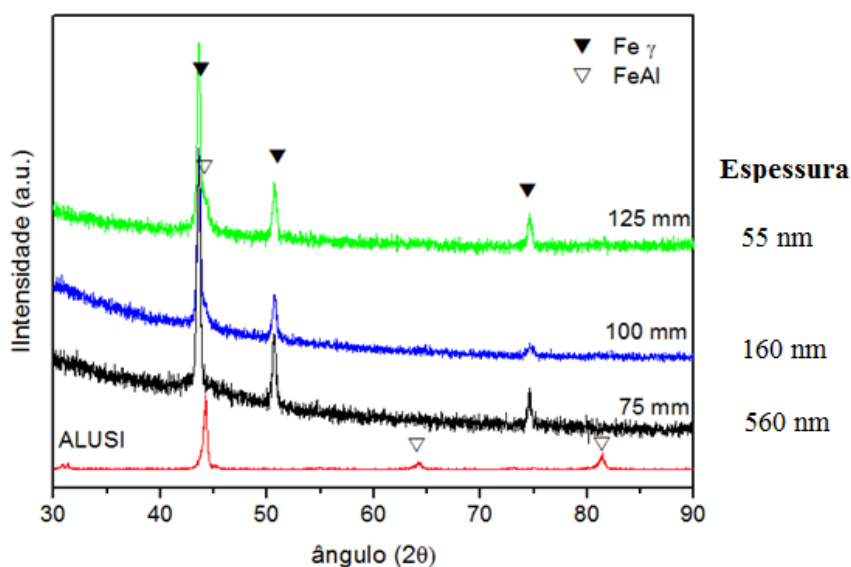
Onde  $E_0$  é a energia de ativação para a difusão e  $T$  a temperatura do substrato.

Diante do exposto, é necessário levar em consideração a temperatura do substrato, em termos de alterações morfológicas e estruturais superficiais dos filmes finos <sup>(57)</sup>, conseqüentemente na taxa de deposição dos mesmos. De acordo com estudos realizados <sup>(30)</sup>, para filmes finos de FeAlCr depositados sobre aço austenítico a temperatura de 300°C, tanto a morfologia se mostrou mais homogênea e quanto a aderência se mostrou superior a filmes de mesmo material depositados a temperaturas inferiores, o que justifica a escolha deste valor de temperatura para este trabalho.

Desta forma, além da distância, têm-se inevitavelmente a temperatura como um dos parâmetros associados à taxa de deposição.

### 5.3 Estrutura cristalina

A figura 25 ilustra o difratograma de raios-x com incidência rasante,  $1^\circ$ , dos filmes depositados comparativamente ao alvo de FeAlCr (ALUSI).



**Figura 25.** Difratograma de raios-x com incidência rasante, aproximadamente  $1^\circ$ , de filme de FeAlCr depositados a 75, 100 e 125 mm do alvo.

Pode-se observar no gráfico, um ombro no pico de maior intensidade (fase Fe- $\gamma$  do substrato) para filmes depositados a 125 mm e 100 mm, referente à fase FeAl, matriz da liga ALUSI. Nos ângulos de  $64^\circ$  e  $82^\circ$  não foram observados outros picos da fase FeAl, uma vez que os filmes são finos o suficiente, capazes de promover certa dificuldade na extração de informações isoladamente destes, sem a interferência do substrato. Não foram observados picos referentes à ítria ( $Y_2O_3$ ) devido à baixa quantidade, assim como o cromo pois o mesmo se encontra como solução sólida na liga intermetálica FeAlCr.

### 5.4 Caracterização microestrutural

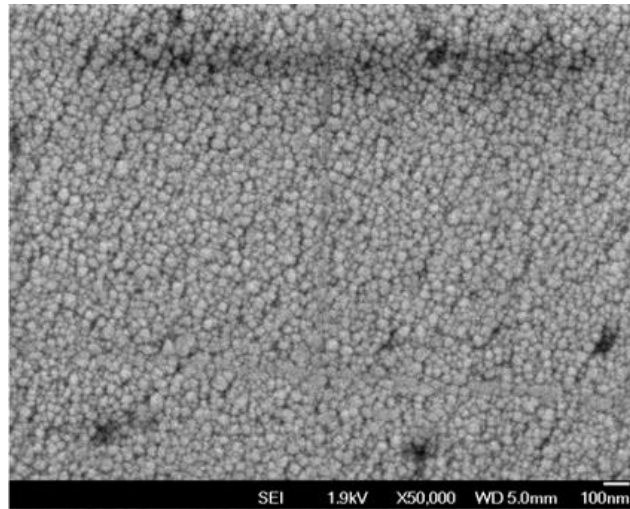
Para a caracterização dos filmes quanto à microestrutura, foram utilizadas duas técnicas: microscopia eletrônica de varredura, na qual foram obtidas imagens



superficiais e a possível verificação da geometria dos grãos do filme; e microscopia de força atômica, na qual foi possível mensurar a rugosidade e homogeneidade dos filmes.

#### 5.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

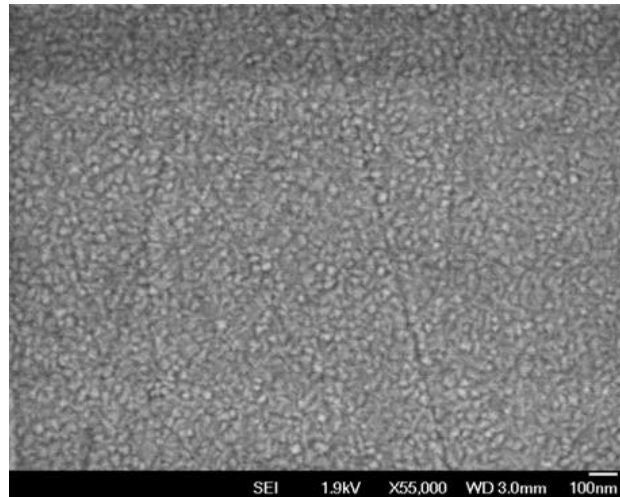
Por meio de um microscópio eletrônico de varredura foi possível obter imagens da microestrutura dos filmes finos. A micrografia obtida dos filmes depositados a 75 mm pode ser observada pela figura 26.



**Figura 26.** Micrografias por MEV-FEG de filmes da liga FeAlCr obtidos a uma distância de deposição do alvo de 75mm.

Pode-se observar que os filmes apresentam cristalinidade com grãos de geometria esférica com certa homogeneidade de distribuição (sem aglomerados). As regiões escuras representam alguns pontos nos quais não houve uma acomodação perfeita das partículas, sendo pontos influentes na rugosidade do filme.

A figura 27 apresenta a micrografia obtida para filmes depositados à distância de 100 mm entre substrato e alvo.



**Figura 27.** Micrografias por MEV-FEG de filmes da liga FeAlCr obtidos a uma distância de deposição do alvo de 100mm.

Observa-se que a microestrutura do filme sofreu mudanças com a distância de deposição, não apresentando mais um perfil geométrico definido, além disso, em virtude de sua menor espessura, passa a evidenciar inclusive, os defeitos inerentes a superfície do substrato. Diferente dos filmes depositados a 75 mm, estes filmes não apresentaram falhas de acomodação das partículas e não demonstraram nenhum aglomerado com a deposição, caracterizando um filme mais homogêneo que a condição anterior.

As figuras 28 apresenta a micrografia obtida para filmes depositados à distância de 125 mm entre substrato e alvo.



**Figura 28.** Micrografias por MEV-FEG de filmes da liga FeAlCr obtidos a uma distância de deposição do alvo de 125mm.

As micrografias obtidas para filmes depositados a 125 mm do alvo apresentam um filme heterogêneo com microestrutura próxima a esferas de tamanhos variados com a presença de aglomerados. O filme é particularmente fino o bastante para evidenciar o contorno dos defeitos inerentes da superfície do substrato. Os resultados apresentados sugerem que a distância de deposição tenha influência na morfologia do filme a uma temperatura fixa.

A tabela 6 apresenta os resultados obtidos da análise por EDS dos filmes depositados sob diferentes distâncias, comparativamente com valores da mesma análise realizada diretamente no alvo.

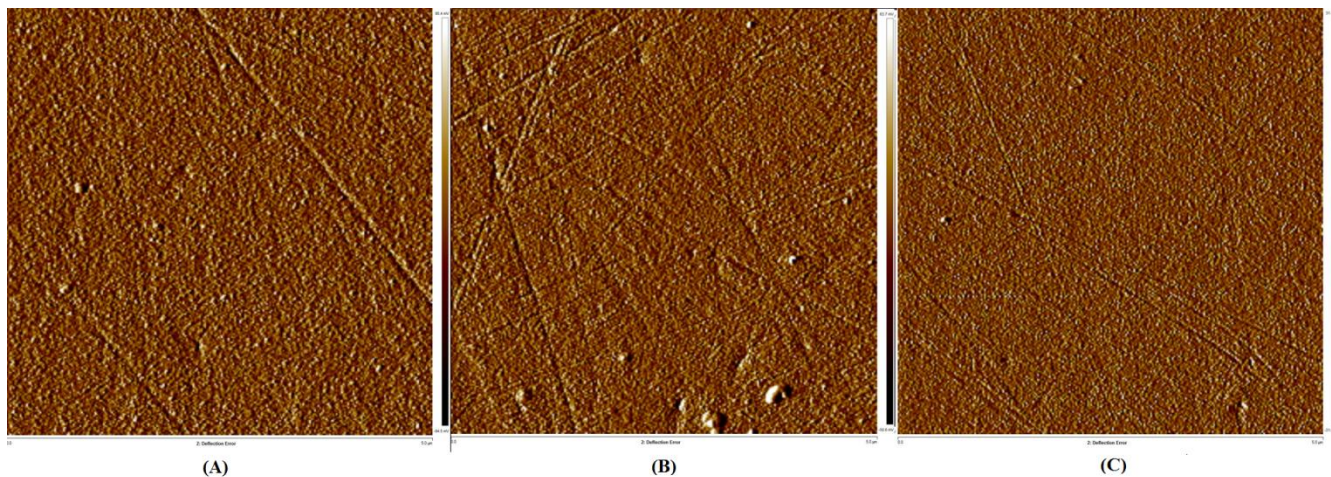
**Tabela 6.** Resultado da análise por EDS em filmes finos de FeAlCr sobre substrato de aço austenítico VI 138.

Amostra	Elemento (% peso)				Total
	Al (K)	Cr (L)	Fe (L)	Y (L)	
75 mm	19,84	14,49	64,95	0,72	100,00
100 mm	18,61	13,89	67,15	0,35	100,00
125 mm	17,68	6,53	75,63	0,16	100,00
ALUSI (Alvo)	27,07	10,99	61,23	0,71	100,00

Os filmes depositados a 75 mm apresentaram uma proximidade maior entre suas composições e o alvo. Nota-se também que, com o aumento da distância, a composição de Fe na análise se torna maior, visto que com o aumento da distância, têm-se filmes com espessuras mais baixas, favorecendo a penetração dos elétrons fazendo com que o substrato contribua com seus constituintes para os resultados.

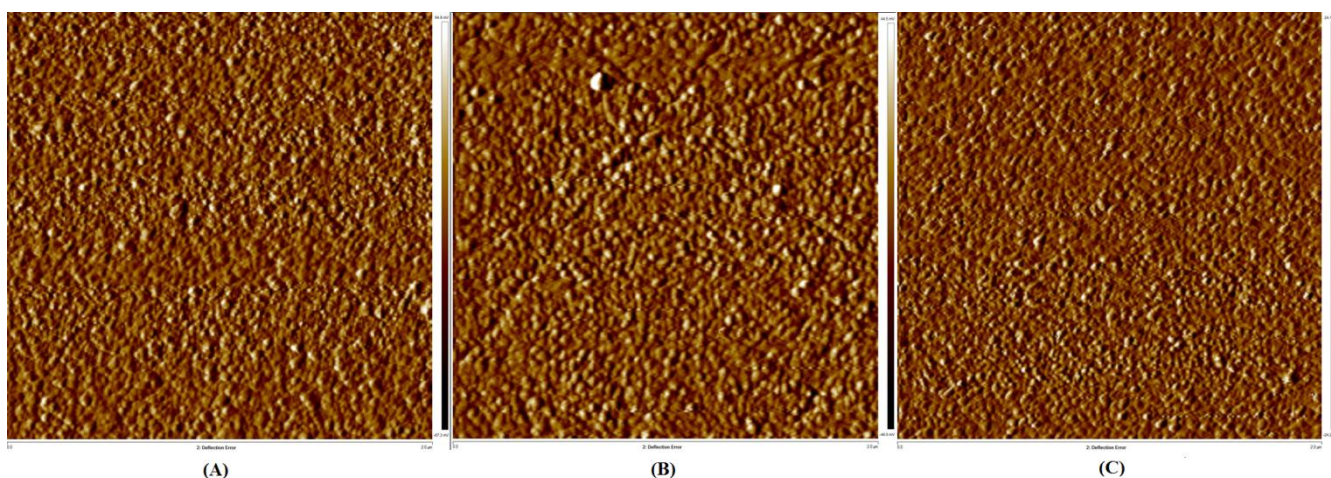
#### 5.4.2 Microscopia de força atômica (AFM)

A técnica de microscopia de força atômica forneceu imagens do relevo superficial dos filmes finos depositados. Foram realizadas varreduras de área 5  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$ , 2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$  x 1  $\mu\text{m}$  para cada amostra. As figuras 29, 30 e 32 ilustram, respectivamente, a diferença superficial dos filmes finos para cada condição de varredura.



**Figura 29.** Aspecto de baixo relevo obtido por deflexão dos filmes finos depositados a: (A) 75mm, (B) 100mm e (C) 125mm. Varreduras de área  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ .

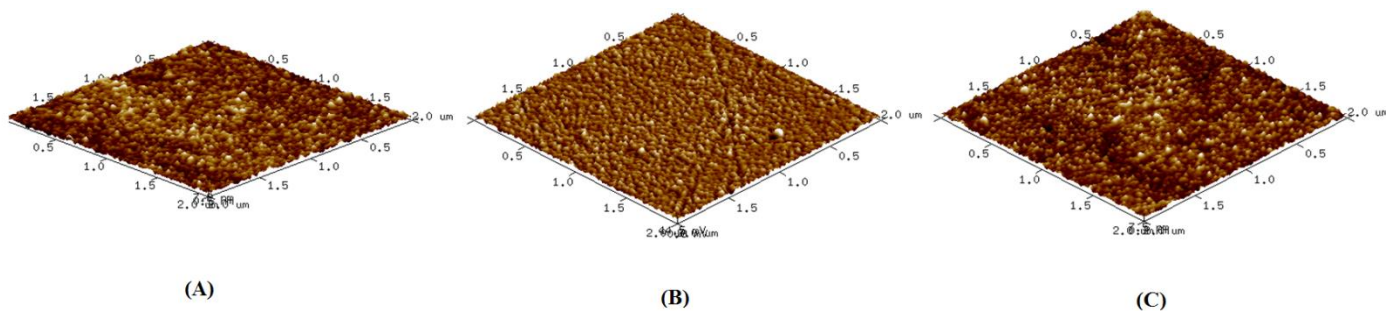
Alguns riscos podem ser observados pela figura 29. Esses riscos são inerentes ao material e em escala nanométrica, sendo impossíveis de serem removidos mecanicamente. Os filmes obtidos são finos o bastante, capazes de evidenciar tais imperfeições inerentes a superfície do substrato.



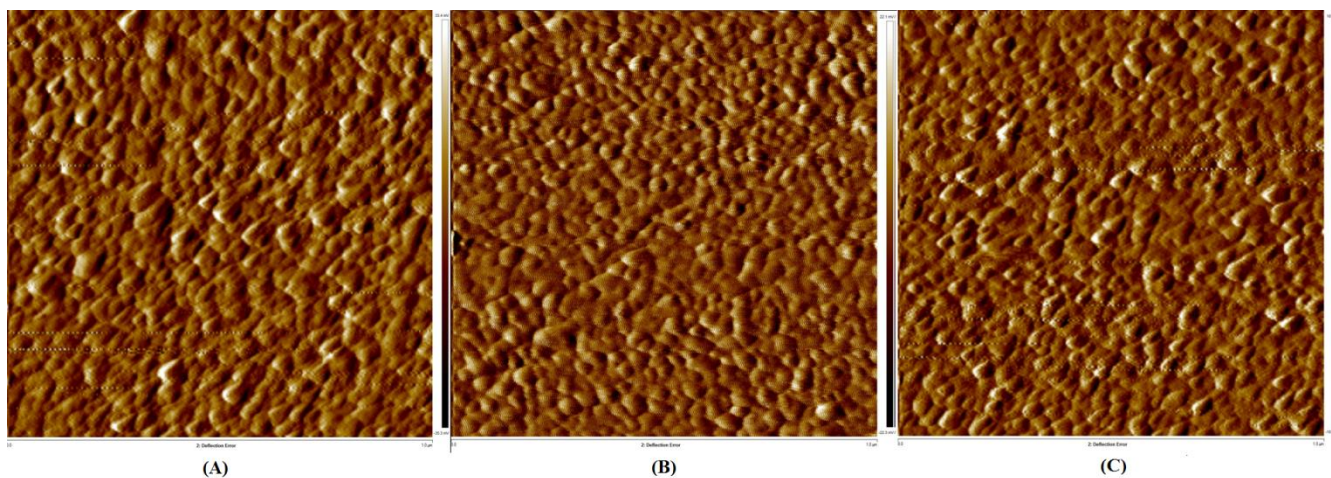
**Figura 30.** Aspecto de baixo relevo obtido por deflexão dos filmes finos depositados a: (A) 75mm, (B) 100mm e (C) 125mm. Varreduras de área  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ .

A figura 31 mostra uma visão 3D da área de  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  analisada e o aspecto de baixo relevo obtidos por deflexão de cada filme em condições distintas de distancia de deposição.





**Figura 31.** Representação 3D da varredura de área  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  filmes finos depositados a: (A) 75nm, (B) 100nm e (C) 125nm.



**Figura 32.** Aspecto de baixo relevo obtido por deflexão dos filmes finos depositados a: (A) 75nm, (B) 100nm e (C) 125nm. Varreduras de área  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ .

A tabela 7 mostra os resultados obtidos da análise para as três condições de varredura para cada amostra.

**Tabela 7.** Resultados obtidos pela microscopia de força atômica.

Amostra	Taxa de deposição	Área de varredura	Área da superfície	Ra	Rq	Tamanho de partícula (mais frequente)	Densidade de partículas
75	56 nm/min	$25\ \mu\text{m}^2$	$25,1\ \mu\text{m}^2$ (0,5%)	1,40 nm	1,80 nm		
		$4\ \mu\text{m}^2$	$4,06\ \mu\text{m}^2$ (1,58%)	1,51 nm	1,91 nm		
		$1\ \mu\text{m}^2$				18,7 nm	$256.000/\mu\text{m}^2$
100	16 nm/min	$25\ \mu\text{m}^2$	$25,1\ \mu\text{m}^2$ (0,233%)	0,97 nm	1,41 nm		
		$4\ \mu\text{m}^2$	$4,01\ \mu\text{m}^2$ (0,304%)	0,76 nm	0,97 nm		
		$1\ \mu\text{m}^2$				11,2 nm	$551.000/\mu\text{m}^2$
125	5,5 nm/min	$25\ \mu\text{m}^2$	$25,3\ \mu\text{m}^2$ (1,02%)	1,56 nm	1,99 nm		
		$4\ \mu\text{m}^2$	$4,07\ \mu\text{m}^2$ (1,84%)	1,50 nm	1,91 nm		
		$1\ \mu\text{m}^2$				18,6 nm	$260.000/\mu\text{m}^2$

Na tabela 7, o tamanho das partículas está representado pela mediana ou o valor mais frequente, sendo assim a distribuição de partículas não é gaussiana. O erro associado a essa medida está vinculado à limitação do equipamento, representado pelo diâmetro da ponta do cantilever.

Para a obtenção de resultados mais representativos de rugosidade foram analisadas áreas maiores, as quais fornecem o tamanho de picos e profundidade de vales com maior precisão. Com relação ao tamanho e densidade de grãos a análise é inversa. Foi mensurado o tamanho e densidade em áreas menores em virtude dos grãos serem de dimensões muito pequenas.

Comparando-se os parâmetros topográficos das imagens com área de varredura de  $25 \mu\text{m}^2$  ( $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ ), observa-se que:

Para maior distância (125 mm) e menor taxa de deposição, a superfície do filme apresentou maior irregularidade, apresentando área maior (~1%) e rugosidade média aritmética  $R_a$  e rugosidade média geométrica  $R_q$  maiores (1,50 nm e 1,91 nm). Considerando-se que  $R_q$  representa o desvio padrão das alturas e profundidades em relação à linha média, pode-se dizer que a distribuição de partículas na superfície gerou picos mais altos e vales mais profundos para o filme depositado a 125 mm e 5,5 nm/min de taxa de deposição;

Para a amostra depositada a 75 mm e com a maior taxa de deposição, a área da superfície do filme aumentou somente cerca de 0,5% em relação à área projetada (=área de varredura). Os valores dos parâmetros de rugosidade  $R_a$  e  $R_q$  diminuíram menos do que 10% em relação aos parâmetros do filme depositado a 125 mm, sugerindo que o aumento de proximidade e da taxa de deposição não é eficaz para gerar filmes com maior área e rugosidade;

Para distância de 100 mm e taxa de deposição intermediária, tanto a superfície do filme, quanto os parâmetros de rugosidade apresentaram os menores valores, sugerindo que essa seria a condição ideal para se obter um filme liso e regular.

Para as imagens de  $4 \mu\text{m}^2$ , os resultados e as análises são equivalentes, exceto que:

- As áreas do filme tiveram maior variação em relação à área projetada, indicando que análises em varreduras de  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  são mais representativas para essas amostras;
- Parâmetros de rugosidade Ra e Rq não apresentaram variação significativa para as deposições a 125 mm e 75 mm, embora a área da superfície do filme a 125 mm tenha sido cerca de 15% maior que a de 75 mm. Este resultado sugere que, ao afastar demais ou aproximar demais o substrato do alvo, saímos de uma condição ótima de deposição, na qual o filme passa a ser menos liso e homogêneo;
- A 100 mm, o filme continuou sendo o mais liso e regular dos três.

A análise de partículas também revelou que, em termos de tamanho mais frequente e densidade de partículas por área, as deposições a 125 mm e a 75 mm foram equivalente, resultando em partículas de, aproximadamente, 18 nm, e cerca de 260.000 partículas/ $\mu\text{m}^2$ , enquanto que, a 100 mm, as partículas ficaram menores ( $\sim 11$  nm) e, conseqüentemente, com maior densidade (551.000 partículas/ $\mu\text{m}^2$ ).

## 5.5 Adesão

O teste de riscamento, *scratching test*, forneceu resultados passíveis de comparação, possibilitando a caracterização da aderência dos filmes ao substrato. Os resultados são analisados qualitativamente e quantitativamente.

- **Análise Qualitativa**

A caracterização de filmes, sob aspecto qualitativo, não objetiva mensurar cargas críticas a fim de classificar as falhas apresentadas pelos filmes. A análise baseia-se na classificação dos filmes em: adesão interfacial adequada ou baixa adesão interfacial, segundo o critério de falha que ele apresentar no ensaio de indentação. Sendo falha aceitável, o filme apresenta uma adesão interfacial adequada e falha não aceitável, uma baixa adesão interfacial.

Os filmes depositados a 75 mm de distância do alvo apresentaram alto grau de deformação plástica com acúmulo de filme nas bordas da indentação, além da presença de poucas trincas. A ausência de delaminação classifica o filme com falha aceitável e adesão interfacial adequada.

Os filmes depositados a 100 mm de distância do alvo apresentaram menor deformação plástica ante o filme depositado a 75 mm, demonstrando dois aspectos nas bordas: em um trecho da borda um acúmulo de filme com deformação plástica e outro trecho sem acúmulo de filme e sem delaminações. Esse resultado pode estar relacionado à sua resistência mecânica, superior a de filmes depositados a 75 mm, como será demonstrado pela análise quantitativa. Deste modo, o filme classifica-se com falha aceitável e adesão interfacial adequada.

Filmes depositados a 125 mm de distância do alvo apresentaram uma condição intermediária entre filmes a 75 mm e 100 mm, com acúmulo de filme por toda a borda da indentação, no entanto, com um grau de deformação plástica semelhante ao filme depositado a 100 mm. Esse resultado pode estar relacionado à sua menor espessura ante os outros filmes, resultando em uma menor resposta a retirada da carga de endentação. Pela ausência de delaminação, o filme classifica-se com falha aceitável e adesão interfacial adequada.

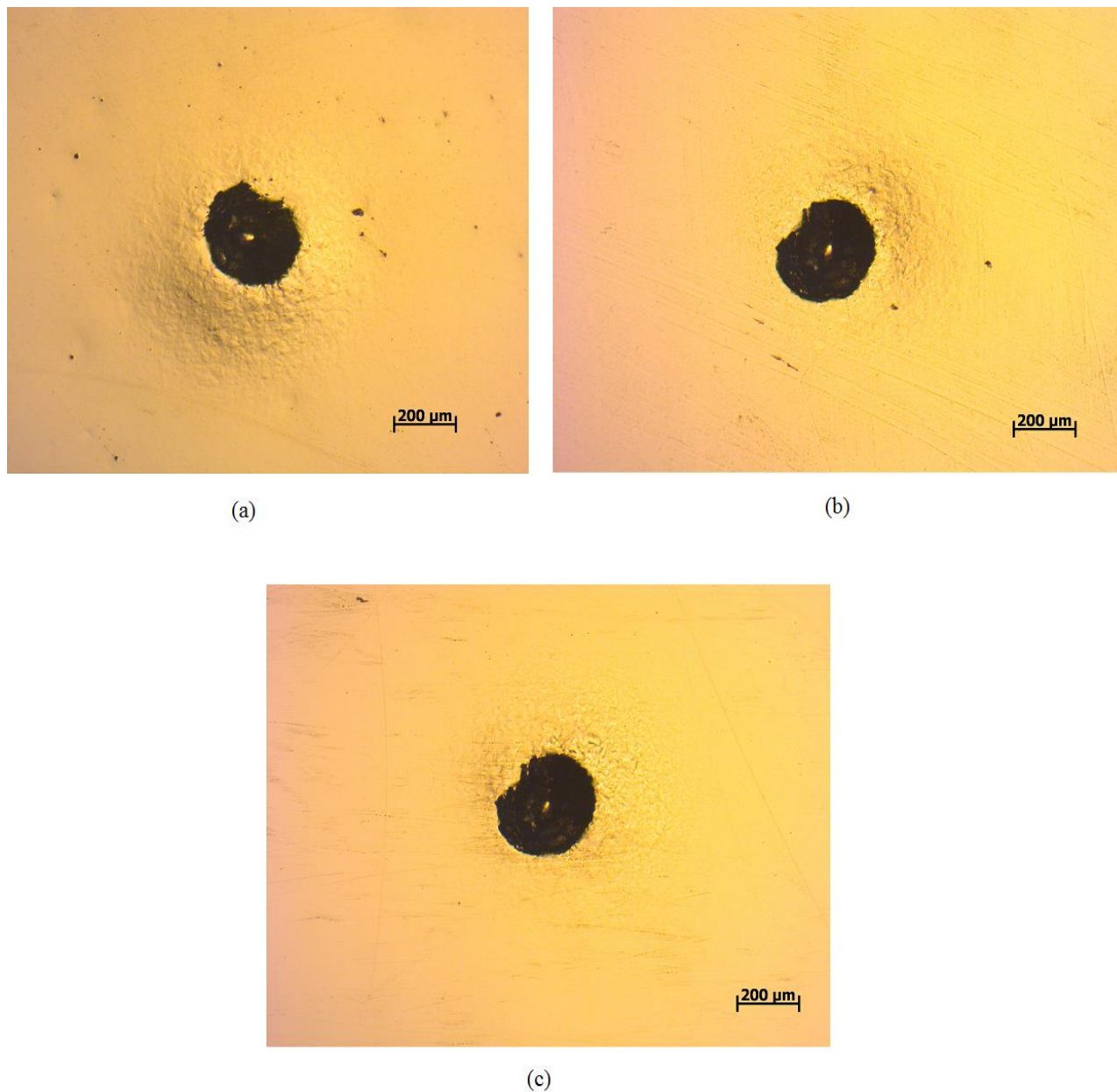
A tabela 8 sumariza os resultados da análise qualitativa.

**Tabela 8.** Resultados do teste de indentação realizado em filmes finos de FeAlCr depositados a diferentes distâncias em aço austenítico.

<b>Amostra</b>	<b>Tipo de Falha</b>	<b>Adesão Interfacial</b>
75 mm	Aceitável	Adequada
100 mm	Aceitável	Adequada
125 mm	Aceitável	Adequada

A figura 33 mostra o resultado do ensaio de indentação nos filmes depositados a 75mm, 100mm e 125mm de distância do alvo respectivamente.





**Figura 33.** Indentação nos filmes depositados (a) 75 mm (b) 100 mm e (c) 125 mm de distancia do alvo.

- **Análise Quantitativa**

A energia necessária para romper a adesão entre filme e substrato caracteriza a resistência desse filme sobre o substrato. No entanto, em virtude da dificuldade em mensurar essa energia, atribui-se a força de adesão do filme ao substrato um parâmetro definido como carga crítica.

Para a caracterização das falhas obtidas pela análise quantitativa, foram definidos os seguintes parâmetros preliminares:

- Lc1: carga crítica caracterizada pelo surgimento das primeiras falhas (Tipo Chevron).
- Lc2: carga crítica caracterizada pelo surgimento da primeira trinca com exposição do substrato.

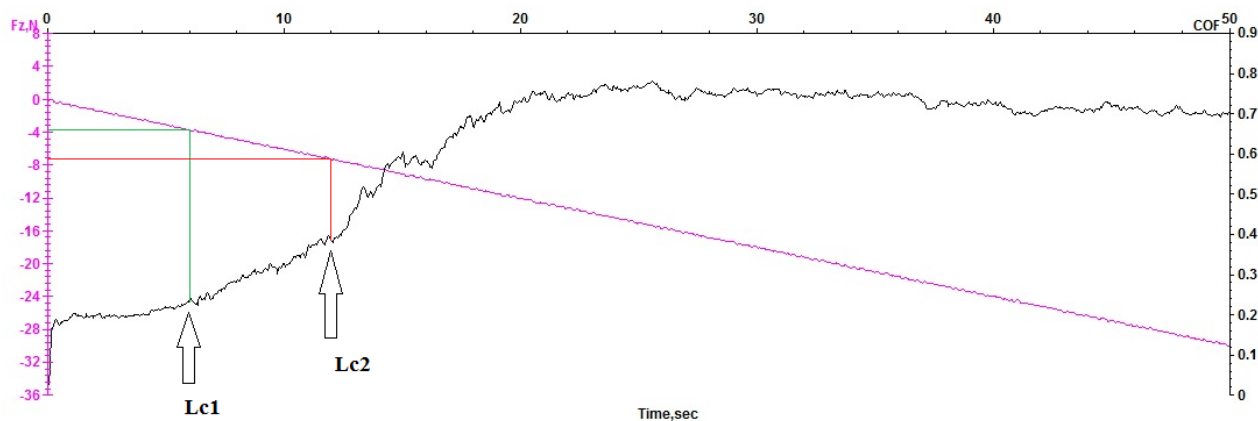
A tabela 9 sumariza os resultados de adesão do filme e a falha observada com a aplicação de uma força de 30 N.

**Tabela 9.** Medidas do teste de riscamento utilizando a carga de 30N.

<b>Amostra</b>	<b>Lc1–Carga Crítica (Primeiras Falhas) (N)</b>	<b>Lc2–Carga Crítica (Delaminação) (N)</b>	<b>Falha Observada</b>
75 mm	4	7,2	Coesiva
100 mm	9	15,2	Coesiva
125 mm	0,8	8,8	Coesiva

Por meio da tabela 9 é possível observar que, com o aumento da distância de 75 mm para 100 mm, os filmes se mostraram mais aderentes ao substrato, tendo uma crescente na carga crítica para o aparecimento das primeiras falhas e na carga crítica para pequenas delaminações. No entanto, quando se aumenta mais a distância, para 125 mm, o filme apresenta uma queda brusca na resistência a primeiras falhas, sendo estas, presentes logo na aplicação da força para início do ensaio, embora tenha apresentado carga crítica maior para pequenas delaminações.

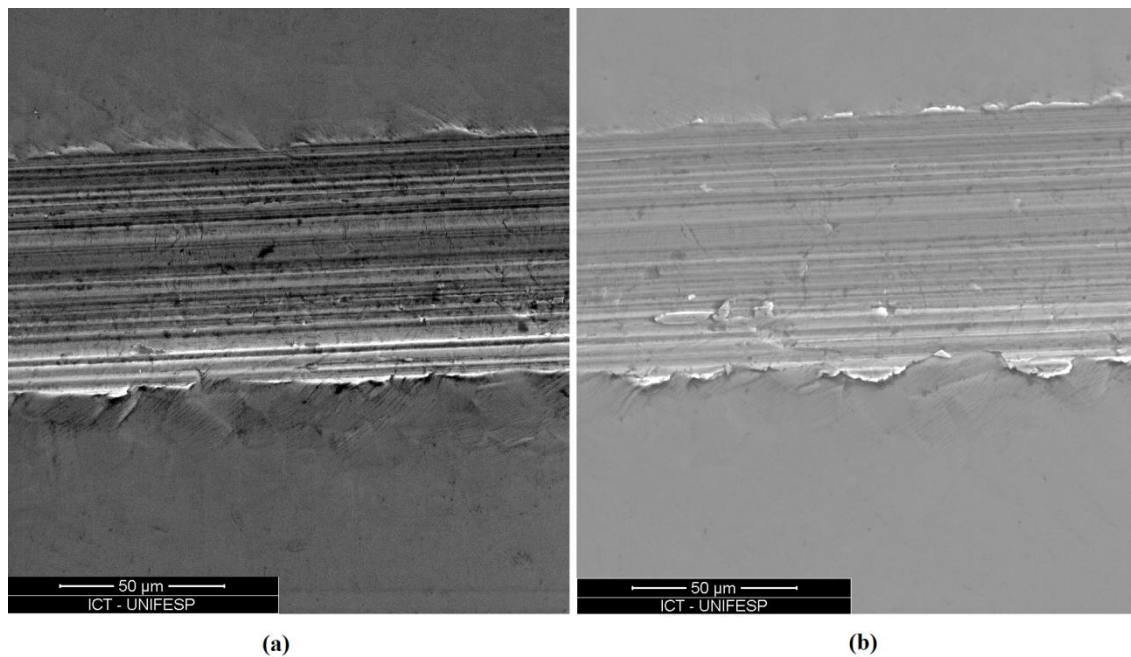
A figura 34 mostra o comportamento da curva carga vs tempo tendo como resposta o coeficiente de atrito ao longo da trilha para filmes depositados a 75 mm do alvo. A determinação das cargas críticas se dá pela alteração do padrão no comportamento do coeficiente de atrito durante o carregamento de carga progressiva.



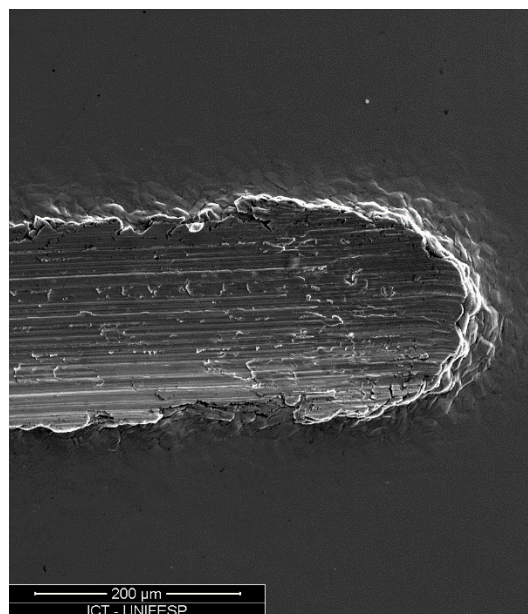
**Figura 34.** Carregamento e coeficiente de atrito ao longo do tempo de ensaio para filme depositado a 75 mm.

Para os filmes depositados a 75 mm do alvo, foi observado no início da trilha a ocorrência de pequenas trincas com início de deformação plástica lateral quando a força atinge 4N. Com o aumento gradual da força até 7,2 N, o filme passa a apresentar um volume maior de trincas sob a trilha com a ocorrência de delaminação nas bordas sem exposição do filme e o aparecimento de filme espalhado pela trilha. Ao final da trilha é possível observar grande deformação plástica nas bordas com a ocorrência de trincas maiores sem a evidência de exposição do substrato, caracterizando a falha como coesiva.

As figuras 35 e 36 mostram o aspecto de trechos da trilha obtidos com MEV para filmes depositados a 75 mm.

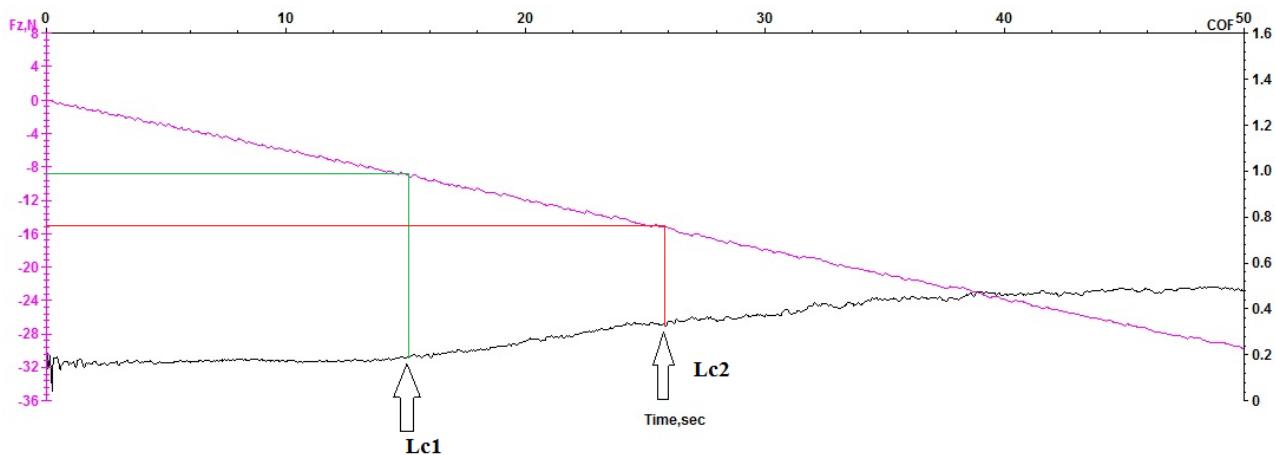


**Figura 35.** Filme depositado a 75 mm do alvo (a) Início da trilha, aparecimento de poucas trincas com deformação plástica do filme nas bordas (b) Maior volume de trincas com início de delaminação do filme nas bordas.



**Figura 36.** Filme depositado a 75 mm – Final da trilha com grande deformação plástica e trincas maiores sem exposição do substrato.

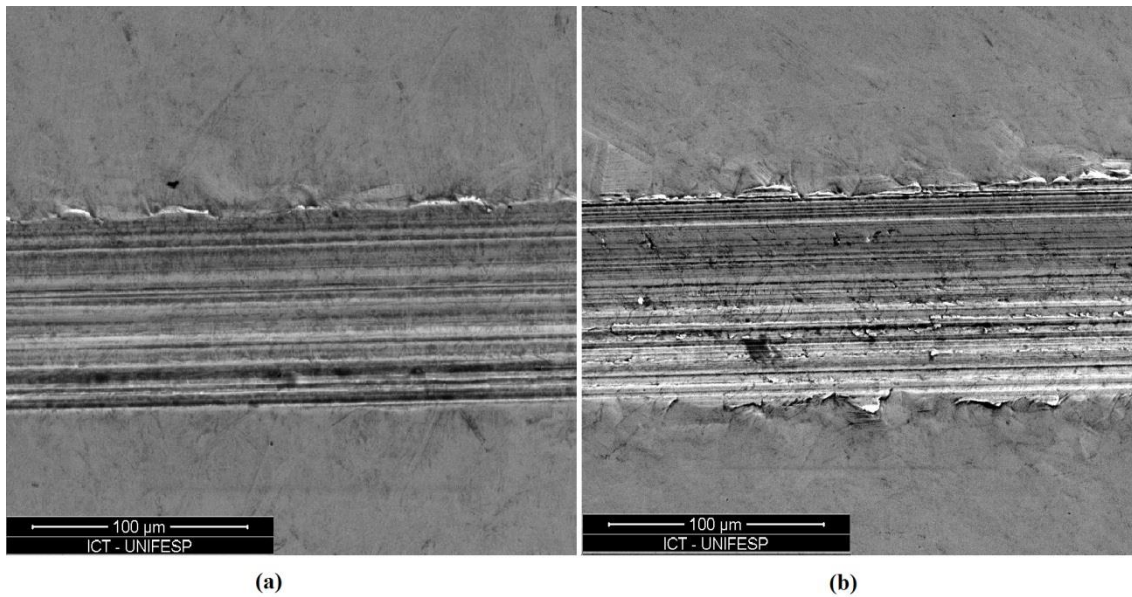
A figura 37 mostra o comportamento da curva carga vs tempo tendo como resposta o coeficiente de atrito ao longo da trilha para filmes depositados a 100 mm do alvo.



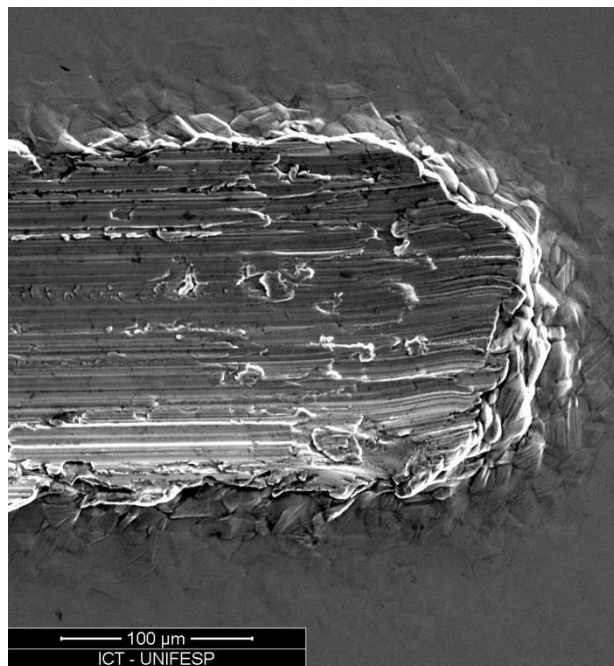
**Figura 37.** Carregamento e coeficiente de atrito ao longo do tempo de ensaio para filme depositado a 100 mm.

Para os filmes depositados a 100 mm do alvo, foi observada a ocorrência de micro trincas em torno das laterais com a presença de baixa deformação plástica do filme quando a força atinge 9N, sugerindo um filme mais resistente mecanicamente em comparação à condição de deposição anterior. Quando a carga atinge por volta dos 15N, há o aparecimento de trincas maiores sobre a trilha e a delaminação lateral sem evidência de exposição de filme, com baixa ocorrência de espalhamento de filme sobre a trilha. Ao final da trilha é observada uma grande deformação plástica, com maior acúmulo de filme nas laterais. As figuras 38 e 39 mostram o aspecto de trechos da trilha obtidos com MEV para filmes depositados a 100 mm.



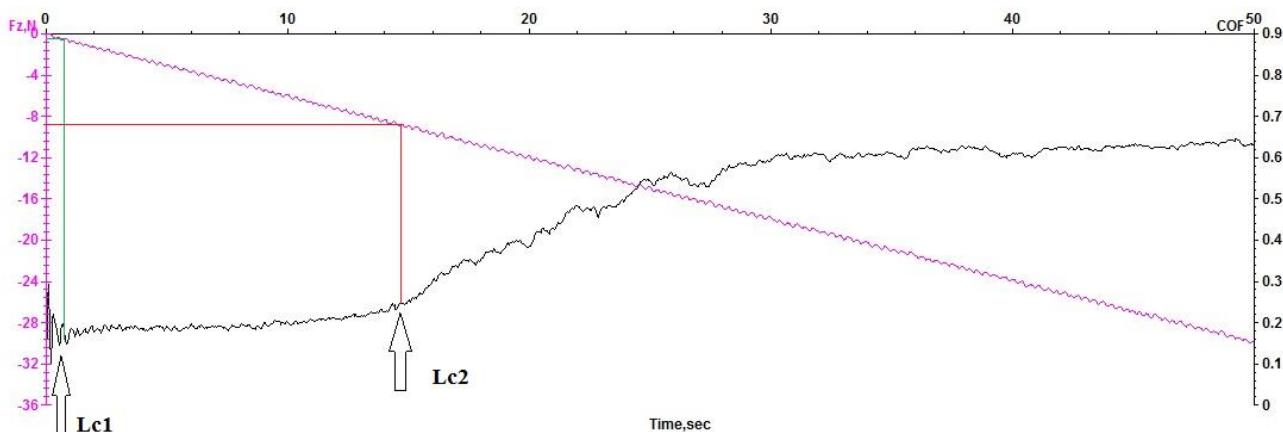


**Figura 38.** Filme depositado a 100 mm do alvo (a) Início da trilha, aparecimento de poucas trincas com deformação plástica do filme nas bordas (b) Maior volume de trincas com início de delaminação do filme nas bordas.



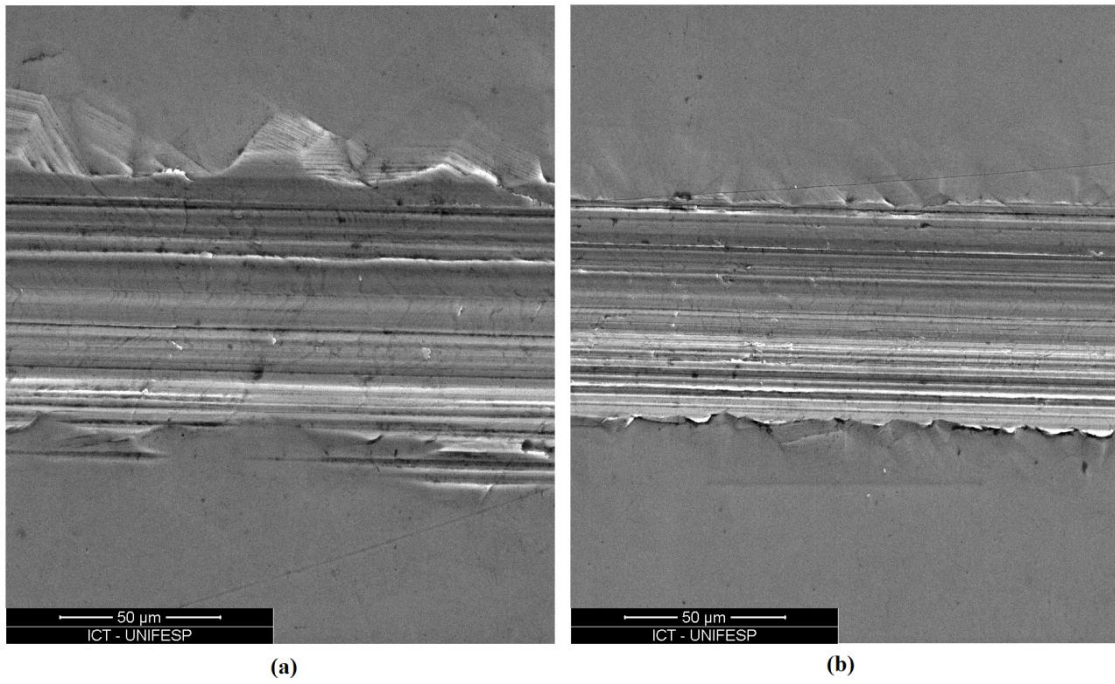
**Figura 39.** Filme depositado a 100 mm – Final da trilha com grande deformação plástica, trincas maiores e maior acumulo de filme nas laterais.

A figura 40 mostra o comportamento da curva carga vs tempo tendo como resposta o coeficiente de atrito ao longo da trilha para filmes depositados a 125 mm do alvo.

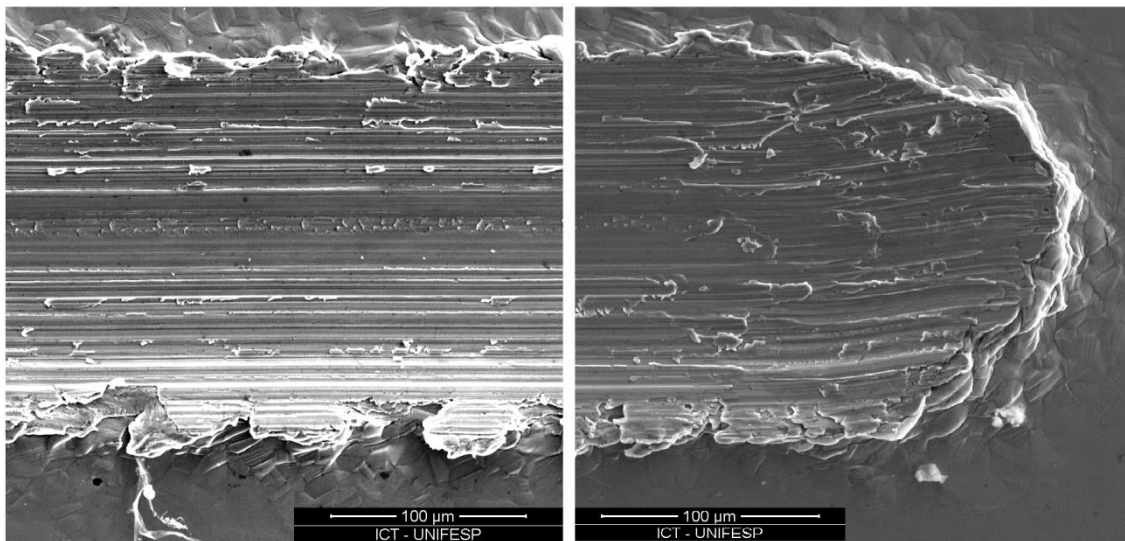


**Figura 40.** Carregamento e coeficiente de atrito ao longo do tempo de ensaio para filme depositado a 125 mm.

Para os filmes depositados a 125 mm do alvo, foi observada a ocorrência de trincas e alto grau de deformação plástica lateral logo no início da trilha em torno de 0,8N. Essa fragilidade mecânica pode estar relacionada à espessura do filme por ser fino demais em relação aos depositados em menores distâncias do alvo, no entanto, conforme a carga progredia, o filme apresentou estabilidade mecânica até 8,8 N, onde passou a apresentar delaminações laterais, mas com baixo grau de deformação plástica e sem evidência de exposição do substrato, caracterizando as falhas como coesivas. Ao final da trilha é observada delaminações grosseiras nas laterais e pequenas delaminações na trilha com espalhamento de filme. As figuras 41 e 42 mostram o aspecto de trechos da trilha obtidos com MEV para filmes depositados a 125 mm.



**Figura 41.** Filme depositado a 125 mm do alvo (a) Início da trilha, aparecimento de poucas trincas com deformação plástica do filme nas bordas (b) Maior volume de trincas com início de delaminação do filme nas bordas.



**Figura 42.** Filme depositado a 125 mm – Final da trilha com grande deformação plástica e alto grau de delaminações laterais e na trilha.



## 6. Conclusão

A utilização de técnicas de tratamento de superfície para o desenvolvimento de recobrimento de materiais para a melhoria de desempenho é uma alternativa viável ao desenvolvimento pleno de novos materiais. O plasma como uma ferramenta para recobrimentos com filme finos se mostra muito interessante, uma vez que apenas a superfície do material é modificada, mantendo assim, suas propriedades de volume.

Como solução para aumentar o desempenho de biomateriais para implantes analisou-se a influência da espessura do filme de liga intermetálica de FeAlCr em aço austenítico, cuja variação foi obtida em função da distância de deposição.

Ao término do trabalho, diante de todos os resultados, conclui-se que:

- Com o aumento da distância na deposição, os filmes passam a apresentar espessuras cada vez menores, resultado de uma menor taxa de deposição em função do aumento de probabilidade de colisão entre átomos arrancados do alvo com outras partículas do plasma;
- Os filmes apresentaram a fase matriz da liga ALUSI, FeAl, apesar da detecção ter sido dificultada pela espessura extremamente fina dos filmes;
- A morfologia dos filmes foi diferente para cada espessura estudada. A influência da espessura na morfologia dos filmes sugere estar relacionada aos mecanismos de crescimento de filmes finos associados à taxa de deposição e energia livre entre superfície do substrato e material vaporizado. Filmes depositados a 75 mm de distância do alvo apresentaram microestrutura bem definida e homogeneidade em sua distribuição. Filmes depositados a 100 mm não apresentaram microestrutura definida e filmes depositados a 125 mm apresentaram microestrutura semelhante à de filmes depositados a 75 mm;
- A análise por EDS revelou que filmes depositados a 75 mm (maior espessura) apresentaram uma proximidade maior entre sua composição e

o alvo. Conforme se aumentou a distância na deposição, os filmes foram apresentando menor espessura, o que favoreceu a penetração dos elétrons na análise, trazendo como contribuição para os resultados, elementos do substrato, principalmente o elemento Fe;

- Filmes depositados a 100 mm de distância apresentaram menor rugosidade que filmes depositados a 75 mm e 125 mm, além de maior densidade de partículas e menor tamanho de partícula, resultando em um filme mais liso e regular, sugerindo que valores em torno de 100 mm de distância proporcionam condições satisfatórias para filmes mais uniformes;
- A melhor adesão foi apresentada pelos filmes depositados a 100 mm de distância do alvo. Na análise qualitativa, os filmes depositados nas três condições de distância apresentaram falha aceitável. No entanto, na análise quantitativa, filmes depositados a 100 mm apresentaram uma resistência mecânica maior, apresentando as primeiras falhas com carga crítica de 9N em comparação com filmes depositados a 75 mm com 4N de carga crítica e filmes depositados a 125 mm com 0,8 N de carga crítica.

## 7. Trabalhos Futuros

Sugestões para trabalhos futuros:

- Depositar filmes finos de FeAlCr em aço inoxidável austenítico em diferentes condições, afim de tabelar e determinar o rendimento de sputtering (*sputtering yield*) do alvo FeAlCr para cada condição definida.
- Analisar a taxa de liberação de níquel do Aço VI 138 sem filme fino de FeAlCr e com filme de FeAlCr depositado sobre sua superfície.
- Testes *in vitro* e *in vivo* do comportamento do filme no aço.

## Referências

- [1] Silva, E.F., Oliveira, L.F.C. “Caracterização química e metalográfica dos aços inoxidáveis de implantes removidos de pacientes “. Acta ortop. bras. vol.19 no.5 São Paulo 2011
- [2] K.B. Fonseca, H.H. Pereira, S.N. Silva. “Avaliação de Falhas em Implantes Metálicos Coxo-Femoral e Joelho Retirados de Pacientes”. Revista Matéria, v. 10, n. 3, pp. 472 – 480, 2005
- [3] Mendes, M.A.R.S. “Estudo do desgaste de ferramentas com e sem revestimento de filmes finos utilizadas em operações de conformação a frio”. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da universidade de São Paulo, USP, 2009.
- [4] Pereira, M. M; Buono, V. T. L; Zavaglia, C. A. C. “Materiais metálicos: ciência e aplicação como biomateriais. In: Oréfice, R. A; Pereira, M. M; Mansur, H. S. “Biomateriais: fundamentos e aplicações”. Rio de Janeiro. Cultura Médica, 2006, cap. 2, p. 39-58
- [5] Park, J; Lakes, R. S. “Biomaterials – An Introduction”. Springer. 3ª edição. 2007. p. 2.
- [6] Aguado, M. A. M. “Desarrollo de Aleaciones Fe-Al-Cr como posibles biomateriales: caracterización mecánica y comportamiento a oxidación.” Tese de Doutorado, Madrid, 2004
- [7] ISO 10993-15:2000. “ Biological evaluation of medical devices”.
- [8] Shakelford, J. F. “Bioceramics – Advanced ceramics; v. 1”. Gordon and Breach Science Publishers, 1999. p – 5.
- [9] Hench, L. L. “Bioceramics: From concept to Clinic”. J. Am. Ceram.
- [10] Barbucci, R. “Integrated Biomaterials Science”. Kluwer Academic / Plenum Publishers. Nova Iorque.2002. cap. 6. p. 289-290.
- [11] Park, J. B.; Kim, Y. K. Em Biomaterials: Principles and Applications; Park, J. B.; Bronzino, J. D., eds.; CRC Press: Boca Raton, 2002, cap. 1.
- [12] Smith, W. F.; Hashemi, J.; Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais, 5ª ed., McGrawHill: Porto Alegre, 2012.
- [13] Manivasagam, G.; Dhinasekaran, D.; Rajamanickam, A.; Recent Pat. Corros. Sci. 2010, 2, 40.
- [14] Okazaki, Y.; Gotoh, E.; Biomaterials 2005, 26, 11.
- [15] Sumita, M.; Hanawa, T.; Teoh, S. H.; Mat. Sci. Eng. 2004, 24, 753.

- [16] Holzapfel, B. M.; Reichert, J. C.; Schantz, J.-T.; Gbureck, U.; Rackwitz, L.; Nöth, U.; Jakob, F.; Rudert, M.; Groll, J.; Hutmacher, D. W.; *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2013**, *65*, 581.
- [17] Talha, M.; Behera, C. K.; Sinha, O. P.; *Mater. Sci. Eng., C* **2013**, *33*, 3563.
- [18] Disegi, J. A.; Eschbach, L.; *Injury* **2000**, *31*, D2.
- [19] Silva, M. V. F., Pereira, M. C., Codaro, E. N., Acciari, H. A. “Corrosão do aço-carbono: uma abordagem do cotidiano no ensino de química”. Quím. Nova, vol.38, no.2, São Paulo, Feb. 2015.
- [20] Morellato, F. “Decapagem e Passivação de Aço Inoxidável”, Grupo Humma, São Paulo, Brasil.
- [21] Davis, J. R.; *Handbook of Materials for Medical Devices*, 1st ed.; ASM International, 2003.
- [22] Callister; W.D. Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução. 5ª Edição, Brasil, 2000, 277 p.
- [23] Prodócimo, K.E., “Estudo da modificação superficial por ataque químico em chapas de aço inoxidável AISI 430, visando á adesão de revestimentos poliméricos.”. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.
- [24] Ana Luiza R. Pires, Andréa C. K. Bierhalz, Ângela M. Moraes. “BIOMATERIAIS: TIPOS, APLICAÇÕES E MERCADO”. Quím. Nova vol.38 no.7 São Paulo Aug. 2015.
- [25] Poinern, G. E. J.; Brundavanam, S.; Fawcett, D.; *Am. J. Biomed.Eng.* **2012**, *2*, 218.
- [26] Semedo, M. F. F. R. S.; “Importância médico-legal dos metais essenciais: cobre e zinco”. Tese de Mestrado, Instituto de Ciências Biomédicas de Abel Salazar - Universidade do Porto, 2014.
- [27] Fini, M.; Aldini, N.N.; Toricelli, P.; Giavaresi, G.; Borsari, V.; Lenger, H.; Bernauer, J.; Giardino, R.; Chiesa, R.; Cigada, A.; “A new austenitic stainless steel with negligible nickel content: an in vitro and in vivo comparative investigation”. 2003, 4929–4939 p.
- [28] Borchardt, Gunter.; “Alecciones intermetálicas de base hierro no-ferromagnéticas y biocompatibles para aplicaciones biomédicas “ – Tratado de Cooperação em Matéria de Patentes – nº WO2005/005678A1.
- [29] Canarim, Rubens Chinali. “Influência da composição na mistura de pós de alumínio e ferro na formação de revestimentos de alumineto de ferro depositados por aspersão térmica a chama”. VI seminário da Pós-Graduação e, Engenharia Mecânica - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho- UNESP, Faculdade de Engenharia, 2013.
- [30] Neves, D. V. F., “Deposição de filmes finos da liga intermetálica FeAlCr por magnetron sputtering para aplicação em biomateriais” . Tese de Mestrado, Universidade Federal de São Paulo, São José dos Campos, Brasil, 2015.

- [31] J. L. González-Carrasco, G. Ciapetti, M. A. Montealegre, L. Savarino, M. A. Muñoz-Morris, N. Baldini. "Potential of FeAlCr Intermetallics Reinforced With Nanoparticles as New Biomaterials for Medical Devices". *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials.*, 2006.
- [32] Aguado, M.A.M. Desarrollo de aleaciones Fe-Al-Cr como posibles biomateriales: caracterización mecánica y comportamiento a oxidación. Tesis Doctoral, Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 2004.
- [33] B.CHAPMAN. "Glow Discharge Processes", cap.2, pág. 46.
- [34] ROTH. J. Reece. "Industrial Plasma Engineering", vol.1, cap.2, pág. 55.
- [35] Reyes Betanzo, Claudia. "Corrosão por plasma para tecnologias CMOS e microssistemas". Tese de Doutorado, Campinas, 2003
- [36] Tatsch; P.J. Deposição de filmes finos. 5ª oficina de Microeletrônica, Universidade Estadual de Campinas, 1996, 1p
- [37] Chinaglia, E.F. "Caracterização nanoestrutural de filmes finos do grupo IV-B depositados por sputtering magnetron". Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.
- [38] Costa, Anderson Figueiredo da, "Análise comparativa de ferramentas revestidas por PVD E CVD no torneamento do aço ABNT 8620" - Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2016.
- [39] Escobar da Silva, Oreci. "Estudo do Exchange Bias em Filmes Finos de NiFe/FeMn (Bicamadas) e NiFe/IrMn (Multicamadas)". Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, RS, 2016.
- [40] Duarte, Diego Alexandre. "Crescimento de Filmes Finos Cristalinos de Dióxido de Titânio por Sistemas Magnetron *Sputtering*". 2010. 142f. Tese de Mestrado, Área de Física de Plasmas – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [41] TOKU, Helson. "Produção de filmes finos cristalinos de TiO<sub>2</sub> em processos assistidos por plasma. 2007. 127f. Tese de Mestrado em física e Química dos Materiais Aeroespaciais – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [42] Murakami, Gilberto Eiiti. "Estudos em plasmas gerados em sistemas magnetron para deposição de nitreto de alumínio em baixa temperatura." 2007. 88f. Tese de Mestrado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [43] P.J. Kelly, R.D. Arnell. "Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications". *Vacuum* 56 (2000) 159-172
- [44] Gonzalez Cruz, E.D. "Síntese e caracterização de filmes finos de TiNb sobre o aço AISI 316L para aplicações biomédicas". Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de São Carlos- Ufscar, São Carlos, 2016.

- [45] Sato, P.S. “Caracterização do efeito da rugosidade em filmes finos de TiNb sobre aço 316L para aplicação na biomedicina”. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos- Ufscar, São Carlos, 2017.
- [46] MERIJ NETO; A. Estudo do processo de deposição a plasma do carbeto de silício sobre a liga Ti-6Al-4V – Dissertação de mestrado, Universidade Federal de São Paulo, São José dos Campos, Brasil, 2014, 28-44p.
- [47] Cernatescu, L. “Thin Film Analysis” - PANalytical Inc. - Westborough, MA, USA.
- [48] Verein Deutscher Ingenieure Normen, VDI 3198, VDI-Verlag, Dusseldorf, 1991.
- [49] N. Vidakis. “The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds”. et al. / Journal of Materials Processing Technology 143–144 (2003) 481–485
- [50] Tavares, C. J.; “Produção e caracterização de revestimentos nanoestruturados em multicamadas de TiAlN/Mo”. Tese de Doutorado – universidade do Minho, Braga – Portugal, 2002.
- [51] Nass, K. C. F.; “Produção e caracterização de filmes de carbeto de silício amorfo hidrogenado (a-SiC:H) depositados por plasma à partir de precursores líquidos sobre liga de titânio (Ti-6Al-4V). Tese de Mestrado, São José dos Campos, 2015.
- [52] Norma ASTM C1624-05. Standard test method for adhesion strength and mechanical failure modes of ceramic coatings by quantitative single point scratch testing. ASTM International, 2010.
- [53] Norma DIN V ENV 1071-3. Advanced Technical Ceramics - Methods Of Test For Ceramic Coatings - Part 3: Determination Of Adhesion By A Scratch Test, 2006.
- [54] Lucas, F. L. C, “Deposição de filmes de carbono amorfo Tipo Diamante (DLC) via reator automatizado visando repetibilidade e rastreabilidade de resultados tribológicos” – Tese de Mestrado, Universidade do Vale do Paraíba- Univap. São José dos Campos, Brasil, 2014.
- [55] Almeida Mori, Thiago José de, “Materiais e técnicas para nanoestruturas magnetoelétricas compósitas” Tese Doutorado, Universidade Federal de Santa Maria, RS, 2014.
- [56] ROSA, A. M. “Análise morfológica de filmes finos de óxido de zinco”- Tese de Mestrado–Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciência, Bauru, 2012.
- [57] BORTOLETO, J. R. R. Estudo da dinâmica de crescimento de filmes de InP homoepitaxiais: análise das características fractais. 2000. 88 f. Dissertação (mestrado) – Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.
- [58] BORTOLETO, J. R. R. Crescimento e caracterização estrutural de nanoestruturas semicondutoras baseadas na liga InP. 2005. 106 f. Tese (doutorado) – Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.
- [59] BARABÁSI, A. L.; STANLEY, H.E. Fractal Concepts in Surface Growth, ed. Cambridge University Press, Cambridge, E.U.A, 1995.

**FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO**

1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO <b>DM</b>	2. DATA 29 de janeiro de 2019	3. REGISTRO N° DCTA/ITA/DM-136/2018	4. N° DE PÁGINAS 80
5. TÍTULO E SUBTÍTULO: <b>Deposição de filmes finos de liga intermetálica FeAlCr em aço austenítico por magnetron sputtering.</b>			
6. AUTOR(ES): <b>Rodolfo Luiz Prazeres Gonçalves</b>			
7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES): <b>Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA</b>			
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR: <b>1. Filmes finos. 2. Sputtering. 3. Biomaterial</b>			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO: <b>Filmes finos; Pulverização catódica; Biomateriais; Deposição; Engenharia de materiais.</b>			
10. APRESENTAÇÃO: <p align="center"><b>X Nacional      Internacional</b></p> <b>ITA, São José dos Campos. Curso de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Física. Área de Física de Plasmas. Orientador: Prof. Dr. Marcos Massi; coorientador: Profª. Drª. Kátia Regina Cardoso. Defesa em 30/11/2018. Publicada em 2018.</b>			
11. RESUMO: <p>O aço inoxidável austenítico é largamente empregado em diversos setores da indústria em virtude de suas propriedades mecânica, térmica e a principal e mais explorada que se remete a sua resistência à corrosão. Na área da biotecnologia o aço inoxidável austenítico, por ter um baixo custo e ser compatível com sistemas biológicos, é utilizado na confecção de materiais para fixação óssea, próteses e implantes. Em virtude disso, diversos estudos são realizados com este tipo de material, não só para extrair seu máximo desempenho, como também unir suas propriedades com a de outros materiais, elevando sua qualidade, aumentando sua vida útil. O presente trabalho teve como objetivo geral recobrir com filmes finos de uma liga intermetálica FeAlCr, aço inoxidável austenítico usado para implantes médicos. As deposições dos filmes foram realizadas por meio da técnica de pulverização catódica (<i>magnetron sputtering</i>) em diferentes distâncias do substrato. As análises e caracterizações dos filmes se basearam na influência da espessura dos filmes, em função da distância, na morfologia, cristalinidade, rugosidade e adesão ao substrato de aço. Como principal resultado, foi observado que filmes finos de liga intermetálica de FeAlCr com 160 nm de espessura (deposição a 100 mm do substrato) apresentaram maior aderência ao substrato com o surgimento das primeiras falhas com carga crítica de 9N, bem como menor tamanho de partícula (11,2 nm) e maior densidade de partículas (551.000/μm<sup>2</sup>) resultando em um filme mais liso e regular.</p>			
12. GRAU DE SIGILO: <p align="center"><b>(X) OSTENSIVO      ( ) RESERVADO      ( ) SECRETO</b></p>			