



Tema: Engenharia de superfície

## DEPOSIÇÕES DE FILMES FINOS DA LIGA INTERMETÁLICA FeAlCr POR SPUTTERING PARA A APLICAÇÃO EM BIOMATERIAIS\*

Douglas Valentim Fernandes Neves<sup>1</sup>

Bruno da Silva Izaías<sup>2</sup>

Juliano Libardi<sup>3</sup>

Argemiro Soares da Silva Sobrinho<sup>4</sup>

Marcos Massi<sup>5</sup>

Kátia Regina Cardoso<sup>6</sup>

### Resumo

O aço inoxidável austenítico 316 (316 SS) é um dos materiais metálicos mais utilizados em aplicações médicas devido à combinação de propriedades mecânicas e do baixo custo. No entanto, desgaste e corrosão estimulam mudanças permanentes no tecido humano que podem levar à perda do implante. O desenvolvimento de recobrimentos biocompatíveis e estáveis, que apresentem propriedades mecânicas adequadas, e que não sofram ruptura ou delaminação durante o uso, é uma solução muito promissora para melhorar o desempenho do 316 SS como biomaterial para implantes. Neste trabalho, uma liga intermetálica FeAlCr, que tem apresentado propriedades adequadas para a aplicação como biomaterial, foi utilizada como recobrimento sobre um aço inoxidável 316 de grau médico. O revestimento foi obtido utilizando-se a técnica *magnetron sputtering* por corrente contínua. Os parâmetros de deposição, como distância substrato - alvo e pressão de gás argônio foram mantidos fixos em 50 mm e 5 mTorr, respectivamente. As amostras foram preparadas com os seguintes valores de potência de *sputtering*: 50 W, 75W, 100 W e 150 W. A adesão dos filmes foi analisada por teste de *scratch*, enquanto a espessura e a taxa de deposição foram analisadas por perfilometria ótica. As características estruturais foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura com EDS.

**Palavras-chave:** Sputtering; Aço inoxidável; Liga FeAlCr; Biomaterial

### DEPOSITION OF THIN FILMS OF INTERMETALLIC FeAlCr ALLOY BY SPUTTERING FOR BIOMATERIALS APPLICATION

#### Abstract

The 316 type austenitic stainless steel (316 SS) is one of the most used metallic materials in medical applications due to the combination of mechanical properties with low cost. However, wear and corrosion behavior stimulate permanent changes in human tissue that can lead to implant loss. The development of stable and biocompatible coatings presenting suitable mechanical properties and which does not undergo cracking or to peel off during the use is a very promising solution for improving the performance of 316 SS as biomaterials for implants. In this paper a coating based on an intermetallic FeAlCr alloy, material that have been presenting suitable properties for biomaterial application, was deposited on a 316 medical grade stainless steel. The coating was obtained by using a direct-current magnetron sputtering. During deposition the parameters substrate-target distance and argon gas pressure were fixed at 50mm and 5 mTorr, respectively. Samples were produced using the following sputtering power: 50 W, 75W, 100 W and 150 W. The films obtained were examined for adhesion to the substrate through the scratch test, while the thickness and deposition rate was analyzed by profilometry. Structural characteristics were evaluated by scanning electron microscopy with EDS

**Keywords:** Sputtering; Stainless Steel; FeAlCr Alloy; Biomaterial.

<sup>1</sup> Eng. químico, Mestrando em Eng. e Ciências dos Materiais, Universidade Federal de São Paulo (Unifesp), São José dos Campos, SP, Brasil.

<sup>2</sup> Estudante, Eng. de Materiais, Bolsista de iniciação Científica, Unifesp, São José dos Campos, SP, Brasil

<sup>3</sup> Eng. Química, Doutor em Eng. química, Bolsista de Desenvolvimento Tecnológico e Industrial, Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, SP, Brasil.

<sup>4</sup> Físico, Doutor em Engenharia, Professor Adjunto, ITA, São José dos Campos, SP, Brasil.

<sup>5</sup> Eng. Elétrico, Doutor em Engenharia Elétrica, Professor Visitante, Unifesp, São José dos Campos, SP, Brasil.

<sup>6</sup> Física, Doutora em Ciência e Eng. de Materiais, Professor Adjunto, Instituto de Ciência e Tecnologia, Unifesp, São José dos Campos, SP, Brasil.

\* Technical contribution to the 1<sup>st</sup> Workshop on surface treatments of corrosion resistant alloys, July 21<sup>st</sup> -25<sup>th</sup>, 2014, São Paulo, SP, Brazil.



## 1 INTRODUÇÃO

Os materiais metálicos são usados frequentemente como biomateriais em aplicações em componentes sujeitos a carregamentos, como próteses articulares, placas de osteosíntese, parafusos de fixação entre outros, por apresentarem resistência à tração, resistência à fadiga e tenacidade à fratura, superiores aos dos materiais cerâmicos e poliméricos [1]. Entretanto, apesar dessas vantagens, os materiais metálicos apresentam algumas limitações devido a toxicidade, que pode ser acompanhada de reações alérgicas, inflamação e formação de tumores [1,2].

Dentre os materiais metálicos mais utilizados estão os aços inoxidáveis austeníticos do tipo AISI 316, que são ligas de alta resistência à corrosão devido à formação de uma camada de óxido passivadora em sua superfície graças ao elevado teor de cromo. Sua grande vantagem frente a outras ligas metálicas como as de base em Ti e Co, é seu relativo baixo custo, associado à facilidade de fabricação, boas propriedades mecânicas, e biocompatibilidade aceitável [2].

A biocompatibilidade, assim como resistência ao desgaste e à corrosão de próteses produzidas em aço inoxidável podem ser melhoradas por recobrimentos que apresentem além das propriedades citadas, boa aderência ao substrato, e que sejam estáveis. Modificações superficiais como implantação iônica, assim como recobrimentos cerâmicos por meio de diferentes técnicas de plasma como PECVD e PVD, têm recebido considerável atenção pela possibilidade de combinar as boas propriedades mecânicas do substrato metálico com a boa biocompatibilidade da camada cerâmica externa [3-8].

Uma liga intermetálica baseada no sistema FeAlCr, denominada ALUSI [9], além de apresentar alta resistência específica, tem demonstrado em ensaios *in vitro* boa biocompatibilidade [9,10]. Esta liga está sendo utilizada neste trabalho para a obtenção de recobrimentos sobre um aço inoxidável austenítico tipo 316, o V1138, pela técnica de *magnetron sputtering*, processo de deposição física a vapor (PVD). Este trabalho tem como objetivo desenvolver o recobrimento baseado na liga FeAlCr, sobre o aço inoxidável austenítico em diferentes condições experimentais, com o intuito de produzir um filme com boa espessura e aderência

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

O substrato utilizado neste trabalho é um aço inoxidável austenítico a base de cromo-níquel-molibdênio de extra-baixo teor de carbono fornecido pela Villares Metals, VI 138, na forma de barras de 20 mm de diâmetro e que atende as normas ASTM F138 (ISO 5832). Esse aço é não magnético e é largamente utilizado para fabricação de implantes ortopédicos temporários e permanentes tais como, pinos, juntas, placas de fixação, parafusos e hastes intramedulares para correção de fraturas ósseas.

O alvo usado no processo de *sputtering* é confeccionado com a liga FeAlCr, que foi fabricada pela PLANSEE utilizando a rota por metalurgia do pó com incorporação de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como dispersóide. Para produção destas ligas se utilizou pó pré-ligados de Fe40Al fabricado por atomização ao qual se adicionou Fe, Cr, Al e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

---

\* Technical contribution to the 1<sup>st</sup> Workshop on surface treatments of corrosion resistant alloys, July 21<sup>st</sup> -25<sup>th</sup>, 2014, São Paulo, SP, Brazil.



## 2.2 Métodos

Os filmes foram depositados em substratos de aço inoxidável VI138 com diâmetro de 20 mm. As amostras de aço inoxidável VI138 foram cortadas em discos de aproximadamente 3 mm de espessura e preparadas por lixamento em lixas com granulometria de 240 a 1200 em seguida polidas mecanicamente com suspensão de diamante até 0,25  $\mu\text{m}$  para obtenção de uma superfície lisa. Após o polimento as amostras foram lavadas em acetona sob agitação em ultra som.

A distância alvo-substrato, pressão de trabalho e o tempo de deposição foram mantidos constantes em 50 mm, 5 mTorr e 30 minutos, respectivamente. Foram obtidos filmes sobre os substratos, utilizando potências de 50, 75, 100 e 150W. O tempo de deposição foi de 20 minutos para todos os processos, exceto no de 150W, onde o tempo foi de 10 minutos para evitar a delaminação do filme. O gás usado no processo de *sputtering* foi o argônio.

As amostras foram caracterizadas por testes de scratching realizados em um Tribômetro CETR-2 da Bruker a teste de *scratch*. Em todas as medições, foi realizado um aumento contínuo na força da ponta sobre o filme variando de 0 N a 20 N por um período de 55 segundos.

Medidas de perfilometria, assim como de rugosidade, foram realizadas utilizando-se um perfilometro ótico Veeco NT9100.

Os filmes também foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura e EDS, utilizando-se um microscopio modelo Inspect da marca FEI.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1 a 4 apresentam os resultados das medidas de espessura dos filmes obtidos pelas análises de perfilometria ótica. Juntamente com os gráficos do perfil de espessura são apresentados imagens em 3D dos respectivos filmes.

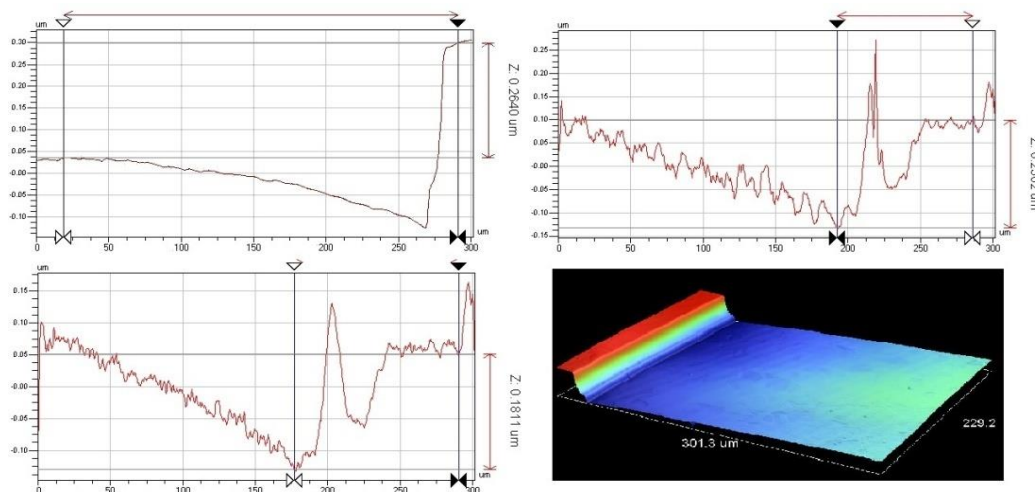


Figura 1. Gráficos das medidas de perfilometria do filme em substrato aço VI138 depositado a 50 watts, e imagem 3D do filme e substrato.

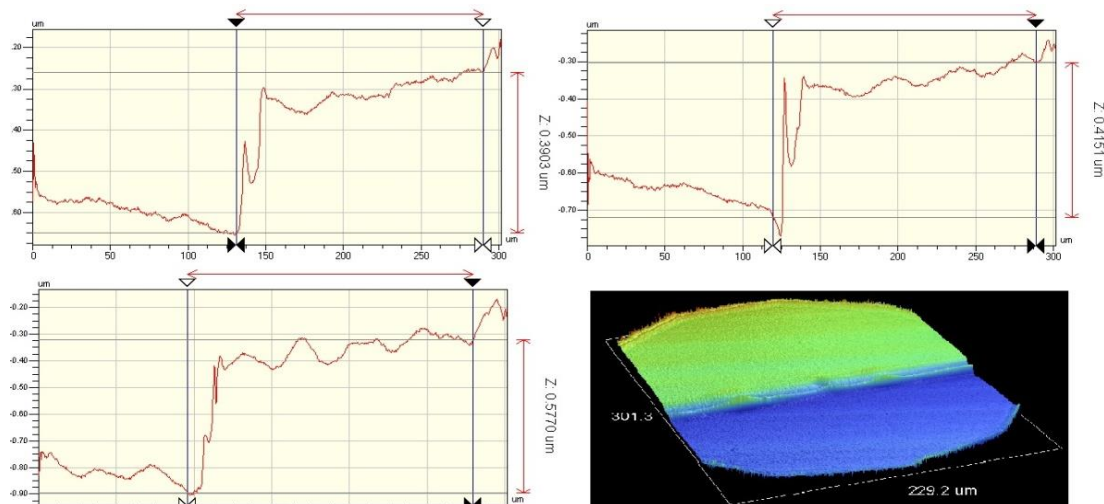


Figura 2. Gráficos das medidas de perfilometria do filme em substrato aço V1138 depositado a 75 watts, e imagem 3D do filme e substrato.

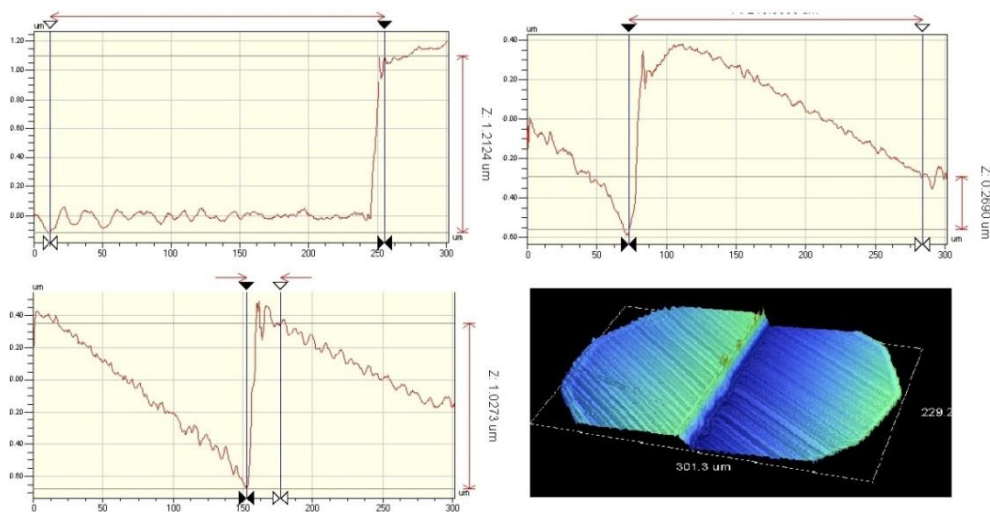


Figura 3. Gráficos das medidas de perfilometria do filme em substrato aço V1138 depositado a 100 watts, e imagem 3D do filme e substrato.

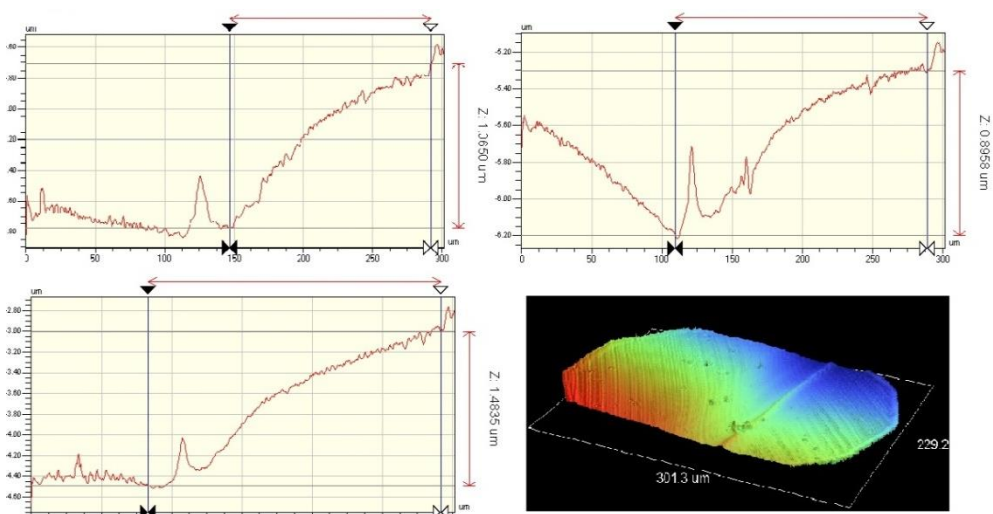


Figura 4. Gráficos das medidas de perfilometria do filme em substrato aço V1138 depositado a 150 watts, e imagem 3D do filme e substrato.



A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos das caracterizações de rugosidade e espessura dos filmes depositados sobre o substrato de aço VI138. Tanto rugosidade quanto espessura apresentam valores crescentes com o aumento da potência utilizada no *sputtering*.

Tabela 1. Resultados das caracterizações do filme de ALUSI obtido sobre o substrato de aço VI 138 para diferentes condições utilizadas

Potência (W)	Tempo de deposição (min)	Distância alvo-substrato (mm)	Rugosidade média (nm)	Espessura média ( $\mu\text{m}$ )	Teste de scratch (ruptura do filme)
50	20	50	33,8	0,225	-
75	20	50	35,6	0,344	11N
100	20	50	42,6	0,952	17 N
150	10	50	56,9	1,147	17 N

As Figuras 5 e 6 apresentam os resultados obtidos nos testes de *scratching*. Nos gráficos dessas figuras, o eixo y apresenta a força aplicada ao filme pela ponta ( $F_z$ , em N), além do valor do coeficiente de atrito (COF). No eixo x, a variável é o tempo de contato entre a ponta e o filme. As Figuras 5 e 6, correspondem aos filmes depositados em substratos aço VI138 a 100 e 150 watts, respectivamente. Os valores de força necessária para a ruptura do filme para cada condição de amostra também são apresentados na Tabela 1.

Na figura 5, observa-se que a primeira trinca do filme, ocorreu em 1,5 N conforme pode ser evidenciado no gráfico de emissão acústica (AE) onde iniciou o arrancamento do filme evidenciado pelo aumento progressivo do coeficiente de atrito. O total arrancamento do filme ocorreu com a carga de 17N.

No filme crescido com 150W, a primeira trinca do filme ocorreu em 1,4 N conforme pode ser evidenciado no gráfico de emissão acústica (AE) e pelo comportamento do coeficiente de atrito. Nesse ponto iniciou-se o arrancamento do filme que pode ser evidenciado pelo aumento progressivo do coeficiente de atrito. O total arrancamento do filme ocorreu com a carga de 17N, conforme apresentado na figura 6.

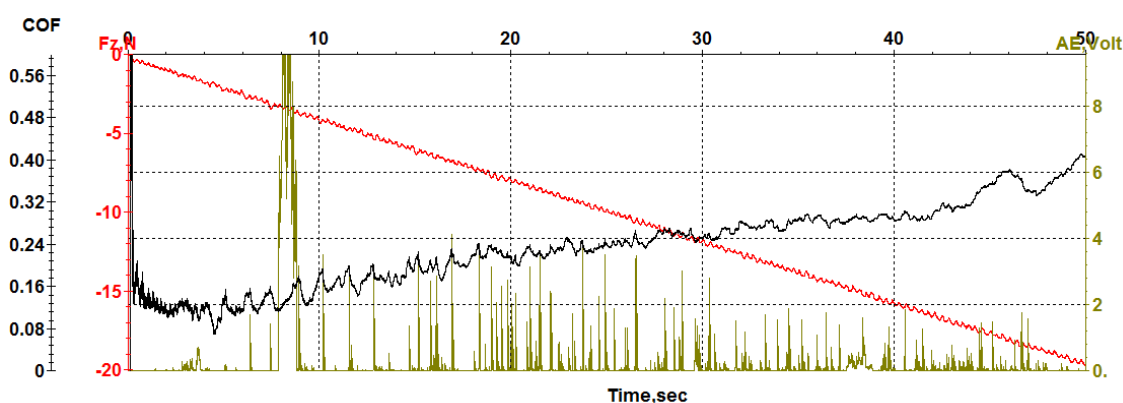


Figura 5. Gráfico obtido por teste de *scratching* do filme de ALUSI sobre substrato de aço VI 138, utilizando 100 watts.

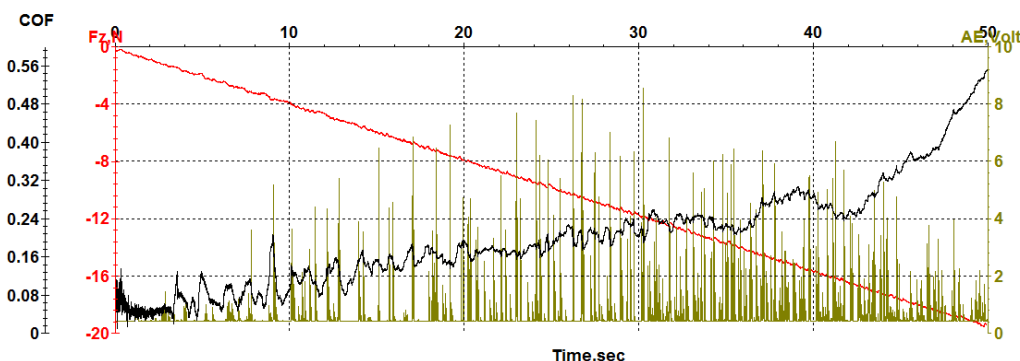


Figura 6. Gráfico obtido por teste de scratching do filme de ALUSI sobre substratos de aço VI 138, utilizando 150 watts.

As Figuras 7, 8, 9 e 10 apresentam as características microestruturais dos filmes obtidos por análise por microscopia eletrônica de varredura para cada condição de *sputtering* utilizado neste trabalho. O filme apresenta-se em sua maior parte com aspecto homogêneo apresentando morfologia de aspecto piramidal indicando a formação de uma fase cristalina. Em algumas regiões dos filmes, especialmente próximo às bordas, foram observados pontos de crescimento não uniforme, como apresentado nas Figuras 8a e 9a. Estas regiões de crescimento não uniforme aumentam com o aumento da potência do processo de *sputtering*, o que pode ser responsável pelo aumento da rugosidade da superfície. A análise química por EDS, tanto da região dos filmes com morfologia uniforme, Figura 7c, assim como das regiões de crescimento heterogêneo, Figuras 9b e 10b, resultou em valores muito semelhantes entre si e próximos aos valores encontrados pela análise química do alvo, Tabela 2.

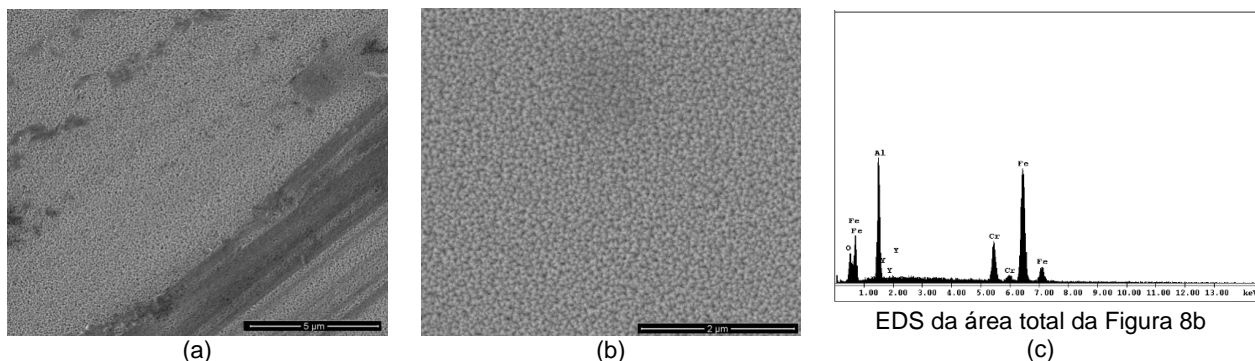


Figura 7 - Micrografias por MEV, obtidas com detector de elétrons secundários, dos filmes de ALUSI sobre substratos de aço VI 138. (a) e (b) amostra de 50 W, (c) resultado da análise de EDS da área total da Figura 7b.

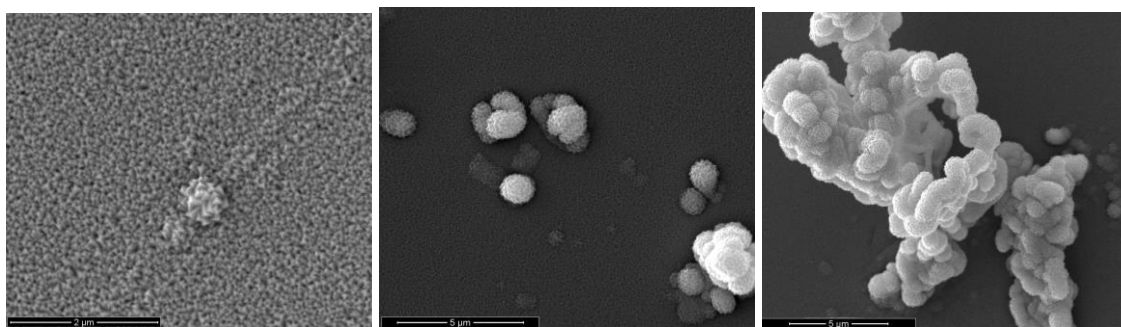


Figura 8 - Micrografias por MEV obtidas com detector de elétrons secundários, dos filmes de ALUSI depositados com 75 W sobre substratos de aço VI 138.

\* Technical contribution to the 1st Workshop on surface treatments of corrosion resistant alloys, July 21st -25th, 2014, São Paulo, SP, Brazil.

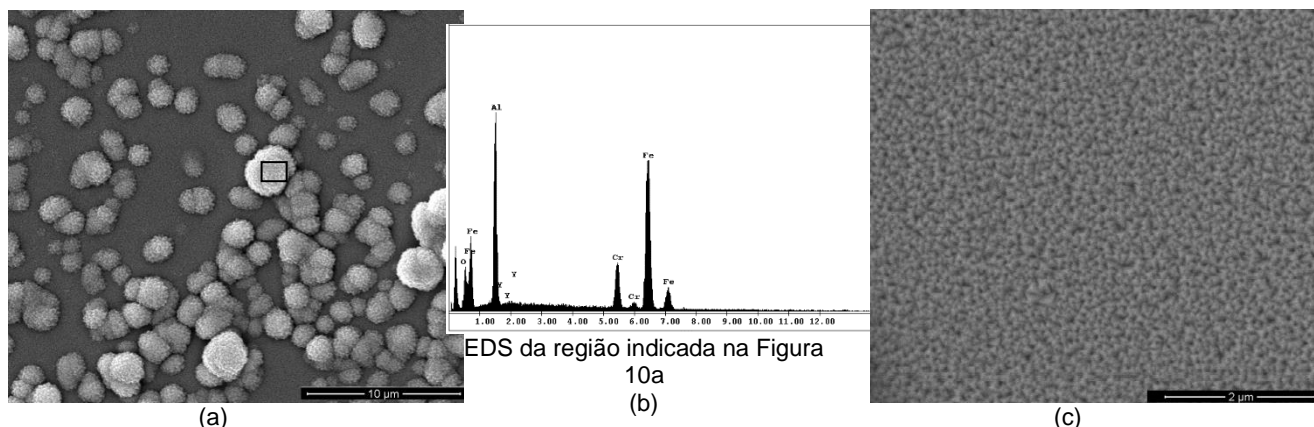


Figura 9. Micrografias por MEV, obtidas com detector de elétrons secundários, dos filmes de ALUSI sobre substratos de aço VI 138. (a) e (c) micrografias do filme (100 W); (b) EDS da região indicada na Figura 9a.

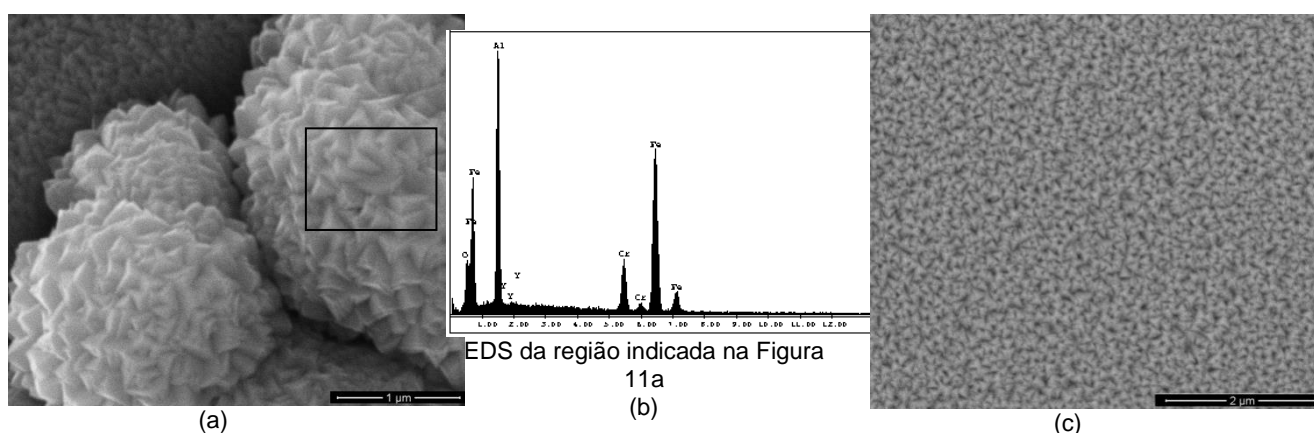


Figura 10. Micrografias por MEV, obtidas com detector de elétrons secundários, dos filmes de ALUSI sobre substratos de aço VI 138. (a) e (c) micrografias do filme (150W); (b) EDS da região indicada na Figura 10a.

**Tabela 2.** Resultado da microanálise por EDS em filmes de ALUSI depositados sobre substrato de aço VI 138

Amostra	Elementos (% em peso)						Total
	Al (K)	Cr (K)	Fe (K)	Y (L)	O (K)	Si (K)	
2-1 (50 W)	24,08	11,42	58,02	0,14	6,34	0,32	100,00
3-1 (100 W)	26,70	10,55	56,06	0,54	6,16	0,17	100,00
5-1 (150 W)	30,70	9,64	50,83	0,98	7,83	0,63	100,00
ALUSI (Alvo)	27,07	10,99	59,69	0,71	1,54	-	100,00
ALUSI Composição nominal	25	12	62	0,79	0,21	-	100,00

#### 4 CONCLUSÃO

O recobrimento do aço inoxidável VI138 por um filme de ALUSI (liga FeAlCr) foi obtido pela técnica de *magnetron sputtering*.

O aumento na potência utilizada no processo levou a aumento da espessura e rugosidade dos filmes, assim como a um aumento da adesão ao substrato. O filme crescido a 75W apresentou adesão de 11N, logo, houve aumento da adesão para 100W, mas com 150W se manteve.



A morfologia da superfície dos filmes apresenta aspecto piramidal uniforme para potência de *sputtering* de 50W, tornando-se mais heterogêneo com o aumento da potência do processo.

## Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer à Villares Metals pela doação do aço V1138, ao apoio financeiro da CAPES, CNPq e FAPESP, e ao Laboratório de Plasmas e Processos no Instituto Tecnológico de Aeronáutica.

## REFERÊNCIAS

- 1 Sumita M, Hanawab T, Teoh S. Development of nitrogen-containing nickel-free austenitic stainless steels for metallic biomaterials. *Materials Science and Engineering*, 2004.
- 2 Giordani EJ, Guimãães VA, Pinto TB, Ferreira I. Effect of precipitates on the corrosion-fatigue crack initiation of ISO 5832-9 stainless steel biomaterial. *International Journal of Fatigue* 26, 2004. p. 1129–1136.
- 3 Hayashi K, Matsuguchi N, Uenoyama K, Kanemaru T, Sugioka Y. Evaluation of metal implants coated with several types of ceramics as biomaterials. *Journal of Biomedical Material Research* 23, 1989. p.1247-1259.
- 4 Park J, Kim DJ, Kim YK, Lee KH, Lee H, Ahn S. Improvement of the biocompatibility and mechanical properties of surgical tools with TiN coating by PACVD. *Thin Solid Films* 435, 2003. p.102.
- 5 Braic M, Balaceanu M, Braic V, Vladescu A, Pavelescu G, Albulescu M. Synthesis and characterization of TiN, TiAlN and TiN/TiAlN biocompatible coatings. *Surf. Coat. Technol.* 200, 2005. p.1014.
- 6 Leng YX, Sun H, Yang P, Chen JY, Wang J, Wan GJ, Huang N, Tian XB, Wang LP, Chu PK. Biomedical properties of tantalum nitride films synthesized by reactive magnetron sputtering *Thin Solid Films* 398–399, 2001. p 471.
- 7 Wang L, Su JF, Nie X. Corrosion and tribological properties and impact fatigue behaviors of TiN- and DLC-coated stainless steels in a simulated body fluid environment, *Surface & Coatings Technology* 205, 2010. p. 1599–1605.
- 8 Antunes RA, Rodas ACD, Lima NB, Higa OZ, Costa I. Study of the corrosion resistance and in vitro biocompatibility of PVD TiCN-coated AISI 316 L austenitic stainless steel for orthopedic applications. *Surface & Coatings Technology* 205, 2010. p. 2074–2081.
- 9 Gonzalez-Carrasco JL, Ciapetti G, Montealegre MA, Savarino L, Muñoz-Morris MA, Baldini N. Potential of FeAlCr Intermetallics Reinforced With Nanoparticles as New Biomaterials for Medical Devices, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2006. Volume 80B, Issue 1, 2007. p. 201–210.
- 10 Ciapettia G, Gonzalez-Carrasco JL, Savarinoa L, Montealegre MA, Paganía S, Baldinia N. Quantitative assessment of the response of osteoblast- and macrophage-like cells to particles of Ni-free Fe-base alloys. *Biomaterials* 26, 2005. p. 849–859.

\* *Technical contribution to the 1<sup>st</sup> Workshop on surface treatments of corrosion resistant alloys, July 21<sup>st</sup> -25<sup>th</sup>, 2014, São Paulo, SP, Brazil.*