



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS  
E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Maria da Conceição de Barros Cerqueira

# Produção de revestimentos à base de W para aplicações Biomédicas

*Dissertação apresentada à Universidade de Coimbra  
para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção  
do grau de Mestre em Engenharia Biomédica*

Orientadora:  
Prof. Doutora Cristina Maria Gonçalves dos Santos (FCTUC-DEM)

Coimbra, 2017



Esta cópia da tese é fornecida na condição de que quem a consulta reconhece que os direitos de autor são pertença do autor da tese e que nenhuma citação ou informação obtida a partir dela pode ser publicada sem a referência apropriada.

This copy of the thesis has been supplied on condition that anyone who consults it is understood to recognize that its copyright rests with its author and that no quotation from the thesis and no information derived from it may be published without proper acknowledgement.



*Para ti, avô*



## **Agradecimentos**

Durante cerca de um ano tive a oportunidade de desenvolver novas apetências pessoais e principalmente aprender um pouco sobre investigação. É o relacionamento com os outros e troca de ideias que nos faz crescer. Para a realização deste trabalho, não posso deixar de agradecer a ajuda das pessoas que me acompanharam neste ano.

Um especial obrigado à minha orientadora, Professora Cristina Santos pela oportunidade de participar neste estudo, pela orientação e dedicação ao longo deste tempo. Foram, de facto, tempos de aprendizagem que não serão esquecidos. Gostaria de agradecer ao meu colega Hugo Reis Marques, do MIEM, pela ajuda na deposição dos filmes e pela ótima companhia no gabinete do DEM.

Ao Professor João Carlos não posso deixar de agradecer a ajuda e disponibilidade para realizar a difração de raios-X. Ao Ricardo agradeço toda a paciência e ajuda em todos as deposições realizadas e ainda pela disponibilidade prestada.

À Dr.<sup>a</sup> Sónia Fangaia e ao Professor Pedro Nicolau pelo suporte e apoio prestado na realização de todos os processos em Medicina Dentária. À mestre Cláudia Brites por todo o apoio e atenção no laboratório e pela disponibilidade da estufa durante este período de tempo.

Ao António e ao Nelson do Instituto Pedro Nunes, um especial obrigado por todo o tempo dispensado em todas as análises e pelo cuidado em explicar as técnicas utilizadas.

A todos os meus colegas que me apoiam. Um especial obrigado à Sara e ao Pedro pelo acolhimento e por todos os momentos de apoio. Às minhas amigas Filipa, Mariana, Diana e Joana pois sem elas, estes anos não seriam vividos da mesma forma.

E por último à minha família que sempre me apoiou, principalmente nos momentos mais complicados.

Aos meus pais, pelo amor, carinho, paciência e apoio incondicional. Por todos os “respira fundo” e “vai correr tudo bem” mas principalmente pela oportunidade de estudo que me proporcionaram.

Aos meus irmãos pelas palavras de apoio e confiança e em especial aos meus sobrinhos que sem saber transmitem uma força incrível.

Em último e não menos importante, aos meus tios Fernanda e Reinaldo pelo apoio, transmissão de confiança e por todas as conversas. Não esquecendo a minha prima Sara pelos conselhos e preocupação.



## Resumo

Um dos problemas da utilização de ligas metálicas em aplicações biomédicas é a sua corrosão e consequente libertação de iões metálicos para o organismo. Entre estas espécies iónicas as de Fe, Cr e Ni, são as mais problemáticas podendo causar reações inflamatórias, alérgicas e em certas concentrações são, atualmente, apontados de carcinogénicos. A funcionalização da superfície das ligas torna-se numa possível solução para este problema, permitindo utilizar as propriedades mecânicas já conhecidas destas bio-ligas e otimizar a biocompatibilidade ao impedir a libertação destas espécies tóxicas.

Assim, tendo por base um estudo anteriormente realizado no CEMUC-SEG (Centro de Engenharia Mecânica – Grupo de Engenharia de Superfícies da Universidade de Coimbra) sobre o comportamento à oxidação de filmes à base de W na presença de Ni, é objetivo deste trabalho produzir revestimentos do mesmo tipo que funcionem como barreiras à difusão de níquel em ligas metálicas com aplicabilidade ortodôntica.

Para tal, produziram-se três filmes por pulverização catódica magnetron, a partir de um alvo de W, um singular W e dois, diferindo no tempo de deposição, no sistema W-N. A escolha dos substratos foi criteriosa, dado que está diretamente relacionada com o futuro comportamento dos materiais revestidos. A escolha principal recaiu sobre o aço inoxidável 316L ( $\approx 14\text{wt}\%$  Ni). Porém, ainda se utilizou um outro material, o Invar 36 que, devido à sua composição química ( $\approx 36\text{wt}\%$  Ni) poderia servir de referência ao processo de quantificação de Ni. De forma a simular o habitual procedimento ortodôntico, as amostras foram expostas a ciclo de esterilização em autoclave e posteriormente colocadas em solução de saliva artificial. Selecionou-se um tempo de 30 dias em solução de básica de pH 8,3.

Infelizmente, os resultados obtidos ficaram além das expectativas iniciais. Os filmes produzidos neste trabalho não foram eficientes para melhorar o desempenho do aço 316L (AISI). A falha na adesão ao substrato foi a principal razão de insucesso, em oposição ao obtido em Invar 36. Todavia é importante referir que, apesar do mau comportamento dos filmes, foi possível verificar uma ligeira diminuição da libertação de níquel entre o substrato Invar e o mesmo substrato revestido, após 30 dias de imersão em saliva sintética.

**Palavras-chave:** Libertação de níquel; saliva; tungsténio; pulverização catódica.



## **Abstract**

Metallic biomaterials have an important role on orthodontic and orthopedic applications due to its mechanical properties. However, there some disadvantages related to metals known as corrosion and consequently metal ions release in human body. Some of these metals are Fe, Cr and Ni, which present more toxicity concerns as they can cause inflammatory and allergic reactions. Actually, at higher concentrations they are also consider carcinogenic species. Therefore, it has been developed methods to prevent nickel ions release. Surface functionalization became a possible solution to add biocompatibility by blocking the ions release and keep the adequate mechanical properties of the alloys.

Considering the previous studies developed by the group GEMS-SEG about the oxidation behavior of W coatings in presence of Ni, in this study is propose the use of W coatings to function as barrier to nickel release from biomedical metal alloys.

Experimentally, there were produced three films by magnetic sputtering using a W target: a singular W film and two W-N films using different depositions times. The substrates were carefully selected to allow the future behavior evaluation. At first, it was chose 316L stainless steel (with ~14wt% of Ni) and it also has selected Invar 36 which due to its chemical composition (with ~36wt% of Ni) could work as reference in nickel quantification.

To simulate a normal orthodontic procedure, the samples were previously sterilized and secondly immersed on artificial saliva solution during 30 days in basic 8.3 pH.

Unfortunately, the results were not as expected at the beginning. The produced coatings were not efficient to improve the performance of the alloys. Indeed, the lack of adhesion of the films deposited in 316L (AISI) was the principal reason of the failure. In opposition, the adhesion to Invar 36 alloy to study the Ni release. In fact, it was observed a decrease in nickel release between the Invar substrate and the same coated with 7  $\mu\text{m}$  of WN.

**Key words:** Ni release; saliva; tungsten; sputtering



## Lista de Abreviaturas

<b>Sigla</b>	<b>Definição</b>
316L (AISI)	Substrato de aço inoxidável 316L
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
CDC	<i>Centers of Disease Control and Prevention</i>
DRX	Difração de Raios-X
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
FRX	Fluorescência de Raios-X
I 36	Substrato de Invar 36
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
ISP	<i>Superplastic Deposition</i>
I-W	Amostra de Invar 36 revestida com filme de tungsténio de 3 $\mu\text{m}$ de espessura
I-WN1	Amostra de Invar 36 revestida com filme de tungsténio e azoto de 1 $\mu\text{m}$ de espessura
I-WN7	Amostra de Invar 36 revestida com filme de tungsténio e azoto de 7 $\mu\text{m}$ de espessura
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i>
SEG-CEMUC	Centro de Engenharia Mecânica – Grupo de Engenharia de Superfícies da Universidade de Coimbra
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
SS-W	Amostra de aço inoxidável 316L revestida com filme de tungsténio de 3 $\mu\text{m}$ de espessura
SS-WN1	Amostra de aço inoxidável 316L revestida com filme de tungsténio e azoto de 1 $\mu\text{m}$ de espessura
SS-WN7	Amostra de aço inoxidável 316L revestida com filme de tungsténio e azoto de 7 $\mu\text{m}$ de espessura
WDS	<i>Wavelength Dispersive Spectroscopy</i>



## Índice de Figuras

<b>Figura 2.1</b> – Exemplo de aparelho dentário (Fonte adaptada de [15]).	6
<b>Figura 3.1</b> - Difratoformas de DRX dos substratos usados neste estudo, aço 316L (AISI) e Invar 36.	16
<b>Figura 3.2</b> – a) Equipamento de pulverização catódica utilizado para a deposição dos filmes deste trabalho e b) vista detalhada do interior da câmara.	17
<b>Figura 3.3</b> – a) Amostra selada em manga de esterilização e b) equipamento esterilização.	18
<b>Figura 3.4</b> – Sequência do processo de imersão das amostras em saliva artificial.	20
<b>Figura 3.5</b> - Rugosímetro Perthen.	20
<b>Figura 3.6</b> – Equipamento SEM-EDS da marca Merlin.	22
<b>Figura 3.7</b> – Esquema dos elementos que constituem o microscópio de força atômica.	22
<b>Figura 3.8</b> – Equipamento AFM da marca Veeco di Innova.	23
<b>Figura 3.9</b> – Esquema da lei de Bragg (Fonte adaptada de: [40])	24
<b>Figura 3.10</b> – Esquema do funcionamento da Fluorescência de Raios-X por dispersão de comprimento de onda	25
<b>Figura 3.11</b> - Espectrómetro de FRX utilizado nos ensaios e exemplo de porta-amostras preparado para o ensaio.	26
<b>Figura 4.1</b> - Imagem de AFM e de SEM do filme singular W pós-deposição, em aço inoxidável 316L (AISI) e em Invar 36, respectivamente; a) SS-W; b) I-W	29
<b>Figura 4.2</b> - Imagens de AFM e SEM dos filmes do sistema W-N pós-deposição, em aço inoxidável 316L (AISI) em Invar 36, a) SS-WN1; b) SS-WN7; c) I-WN7.	30
<b>Figura 4.3</b> – Difratoformas dos revestimentos depositados em aço 316L (AISI), no estado pós-deposição.	32
<b>Figura 4.4</b> - Difratoformas dos revestimentos depositados em Invar 36, no estado pós-deposição.	33
<b>Figura 4.5</b> - Imagens por microscopia ótica da superfície do revestimento W após esterilização.	34
<b>Figura 4.6</b> – Mapas de distribuição elementar EDS e microanálise por raios-X da superfície do filme SS- W após esterilização.	36
<b>Figura 4.7</b> - Micrografias em superfície por SEM, do filme W pós-esterilização em Invar 36.	37
<b>Figura 4.8</b> - Imagens da superfície do revestimento W após esterilização, por microscopia ótica.	38
<b>Figura 4.9</b> - Micrografias por SEM da superfície da amostra SS-WN1 após esterilização.	39
<b>Figura 4.10</b> - Microanálise por raios-X da superfície do filme SS- WN1 após esterilização.	39

<b>Figura 4.11</b> – Micrografias por SEM da superfície da amostra SS-WN7 após esterilização. ....	41
<b>Figura 4.12</b> - Análise EDS em superfície do filme WN7 depositado em aço 316L(AISI). ....	41
<b>Figura 4.13</b> - Mapas de distribuição elementar EDS na superfície do filme SS-WN7 após esterilização. ....	42
<b>Figura 4.14</b> - Fotografia dos filmes W, após imersão em saliva artificial, depositados sobre AISI 316L e INVAR 36, respectivamente; a) SS-W; b) I-W. ....	43
<b>Figura 4.15</b> - Fotografia dos filmes W-N, depositados em AISI3016L, após imersão em saliva artificial; a) SS-WN1; b) SS-WN7. ....	43
<b>Figura 4.16</b> - Fotografias das amostras de aço 316L (AISI) revestidas com filmes W-N após imersão em saliva e os respectivos resíduos no fundo do copo; a) SS-WN1 e b) SS-WN7. ....	44
<b>Figura 4.17</b> - Porta-substratos standard utilizado neste trabalho e o posicionamento aleatório de amostras. ....	44
<b>Figura 4.18</b> - Imagens da superfície das amostras pós-imersão em saliva artificial, por microscopia ótica. ....	45
<b>Figura 4.19</b> - As diferentes cores dos óxidos de tungstênio, preparadas por redução; $WO_3$ amarelo, $W_{20}O_{58}$ azul, $W_{18}O_{49}$ violeta, $WO_2$ castanho chocolate e o metal W de cor cinzenta. (Adaptado da referência [45]). ....	45
<b>Figura 4.20</b> - Amostras de aço 316 (AISI) revestidas com filmes W-N após imersão em saliva. ....	46
<b>Figura 4.21</b> - Imagens SEM da superfície das amostras I-WN1 e I-WN7 no estado pós-imersão em saliva artificial. ....	48
<b>Figura 4.22</b> - Amostras de Invar revestidas com filmes W-N após imersão em saliva. ....	49
<b>Figura 4.23</b> - Efeito da imersão em saliva artificial na estrutura cristalina dos revestimentos, em aço 316L (AISI) e em Invar 36. ....	51
<b>Figura 4.24</b> – Variação da concentração elementar nas soluções de imersão do substrato Invar e da amostra revestida I-WN7. ....	52



## Índice de Tabelas

<b>Tabela 3.1</b> – Composição química dos substratos utilizados, Aço 316L (AISI) e Invar 36. .....	15
<b>Tabela 3.2</b> - Propriedades mecânicas dos substratos utilizados, Aço 316L (AISI) e Invar 36. ....	16
<b>Tabela 3.3</b> - Condições de deposição utilizadas para a produção dos revestimentos....	18
<b>Tabela 3.4</b> – Compostos utilizados na preparação da solução de saliva artificial.....	19
<b>Tabela 3.5</b> – Quantidade de amostras utilizadas em cada imersão e área de superfície e volume de solução correspondente utilizada. ....	19
<b>Tabela 4.1</b> - Composição química dos filmes W, WN1 e WN7 e respetiva taxa de deposição, tempo de deposição e razão $p_{N_2}/p_{Ar}$ utilizadas neste trabalho. ....	28
<b>Tabela 4.2</b> - Valores de rugosidade média, desvio padrão e área de superfície real obtidos como o programa Gwyddion, para análises para análises $4\mu m^2$ no estado pós-deposição. .....	31



# Índice

<b>Capítulo 1: Introdução</b> .....	1
<b>Capítulo 2: Revisão Bibliográfica</b> .....	5
2.1. Aplicabilidade Biomédica do Aço Inoxidável 316L .....	5
2.1.1. Corrosão no corpo humano .....	7
2.1.2. Liberação de íons .....	8
2.1.3. Funcionalização de superfície .....	10
2.2. Tungstênio .....	12
<b>Capítulo 3: Materiais e Métodos</b> .....	15
3.1. Materiais .....	15
3.1.1. Substratos .....	15
3.1.2. Revestimentos.....	16
3.3. Processo de esterilização .....	18
3.2. Imersão em saliva artificial.....	19
3.3. Técnicas de caracterização.....	20
3.3.1. Perfilometria .....	20
3.3.2. Microscopia Ótica.....	20
3.3.3. Microscopia Eletrônica de Varrimento – SEM .....	21
3.3.4. Microscopia de Força Atômica - AFM.....	22
3.3.5. Difração de Raio-X – DRX .....	23
3.3.6. Florescência de Raios-X-FRX.....	25
<b>Capítulo 4: Resultados e Discussão</b> .....	27
4.1 Filmes pós-deposição.....	27
4.2. Filmes pós-esterilização em vapor.....	34
4.3. Filmes pós-imersão em saliva.....	42
<b>Capítulo 5: Conclusões</b> .....	53
<b>Bibliografia</b> .....	55
<b>Anexos</b> .....	59



# Capítulo 1

## 1. Introdução

A funcionalização de superfície representa uma forma de introduzir novas propriedades de superfícies num certo material, contudo nem sempre é uma tarefa simples. Dependendo do método de funcionalização aplicado, existem sempre várias variáveis que é necessário controlar.

A aplicação de técnicas de funcionalização de superfície é já empregue em materiais com aplicabilidade biomédica. Para tal é necessário garantir a condição base de um biomaterial, isto é, a ausência de qualquer reação adversa dado pelo organismo aquando da implantação no corpo humano e garantir que o grau de degradação não influencia a funcionalidade do implante. Assim, em adição às propriedades mecânicas adequadas à aplicação são também importantes as propriedades de superfície para assumir biocompatibilidade. Tendo em conta que os casos de plena biocompatibilidade de superfície são escassos, a adição propositada de uma camada biocompatível modificada, com boa resistência à corrosão e ao desgaste torna-se uma boa alternativa.

A Engenharia de Superfícies será, desta forma, uma excelente ferramenta para materiais implantados visto que a interação do meio biológico com o material ocorre na interface tecido biológico – biomaterial, sendo governada pelas propriedades da superfície dos materiais. [1] [2]. Em particular, destaque-se os utilizados na cavidade oral, como os materiais dentários e os aparelhos ortodônticos que estão expostos, diariamente, a várias alterações biológicas, mecânicas e ambientais. Flutuações na temperatura, na humidade e na própria alimentação induzem alterações de pH e de pressão de oxigénio que contribuem para a degradação química dos materiais dentários. A própria decomposição de alimentos constitui, também, um fator aditivo ao processo deterioração.

Diz-se que a corrosão é um fenómeno contínuo na boca, porque os elementos metálicos, sob a forma de iões, são removidos por abrasão dos alimentos, dos líquidos ou pela própria limpeza bucal, como seja uma simples escova de dentes [3]. Como estes iões podem ser transportados, metabolizados e acumulados nos órgãos, existe a necessidade de compreender a sua libertação para ser avaliada a segurança e a biocompatibilidade dos materiais metálicos [4].

Estudos *in vitro* sobre corrosão de aços inoxidáveis em soluções fisiológicas mostraram que vários elementos tóxicos como o Cr, Ni e Mo estão presentes tanto em solução como sob a forma de produtos de corrosão. O níquel e/ou alguns dos seus compostos podem causar efeitos adversos no organismo, sendo uma das principais causas de reações alérgicas assim como efeitos carcinogénicos, citotóxicos e mutagénicos [5]. Estudos de toxicidade e de resoluções para impedir a libertação de iões  $Ni^{2+}$  para o organismo, como é o caso das ligas Nitinol, adquiriram maior relevância com o passar dos anos, à medida que se foi tomando conhecimento dos seus efeitos nocivos.

Já em 1990, o Professor Jorge Leitão, da Escola Superior de Medicina Dentária de Lisboa (ESMDL), alertava *“Há actualmente necessidade de considerar de um modo sistemático os materiais dentários como substâncias para «uso médico» tal como os fármacos, e por consequência submetê-los a bateria de testes biológicos antes de iniciar a sua utilização clínica”*.

Apesar dos problemas associados ao aço inoxidável 316L (AISI), este continua a ser um dos mais utilizados em aplicações médicas.

Materiais à base de tungsténio, nomeadamente, carbonetos e nitretos de tungsténio quer sob a forma de filmes fino quer sob a forma de material maciço, estão largamente implementados nas áreas da Eletrónica e da Mecânica, devido às suas propriedades, nomeadamente dureza elevada, alguma plasticidade e resistência ao desgaste abrasivo [6]. Na área biomédica, o W foi já estudado sob a forma de revestimento sobre bio-ligas de memória de forma, NiTi, com vista a melhorar a biocompatibilidade da liga, nomeadamente na redução da libertação de Ni [7].

Trabalhos anteriormente realizados no Departamento de Engenharia Mecânica – FCTUC [8] mostraram que em ambientes secos agressivos, denominada corrosão seca, era possível obter camadas passivas do tipo  $NiWO_4$  se as ligas metálicas fossem revestidas por filmes à base de W. A característica principal daquela espinela é o seu

baixo coeficiente de difusão, passo controlador da sua formação, comparativamente aos óxidos individuais,  $WO_3$  e  $NiO$ . Mais ainda, o W pode aparecer sob outras formas de tungstato, ou seja, um composto óxido misto contendo tungsténio. O ião de tungstato mais simples é o  $WO_4^{2-}$ , dando origem a compostos do tipo  $MWO_4$ ,  $M = Fe, Cr, Zn, Ca, Cu, Pb, Ba, Cd, Sr (M^{2+})$ . Assim, tudo parece indicar que o tungsténio poderá ser um bom elemento à difusão metálica.

Neste trabalho optou-se, então, por modificar a superfície metálica de ligas comumente utilizadas em aplicações biomédicas com materiais à base de W. Recorreu-se à técnica de pulverização catódica (do inglês *sputtering*). Espera-se colmatar o efeito perverso da libertação de iões metálicos para o meio biológico e simultaneamente melhorar as propriedades mecânicas e de biocompatibilidade.

O método experimental utilizado está dividido em três fases sendo que na primeira fase procedeu-se à preparação das amostras, nomeadamente corte, polimento e produção dos revestimentos. De seguida, as melhores amostras foram esterilizadas em ambiente húmido por vapor, utilizando a autoclave disponível na clínica de Medicina Dentária da Universidade de Coimbra. E, por fim, as amostras foram imersas em saliva artificial durante 30 dias em estufa a  $37^\circ C$ .

O presente trabalho está dividido em seis capítulos. A introdução pretendeu contextualizar e indicar as principais razões que corroborem a importância deste estudo. O segundo capítulo apresenta uma breve revisão bibliográfica sobre a aplicabilidade biomédica do aço inoxidável 316L (AISI) e ainda ao elemento selecionado para otimizar a sua funcionalidade, o tungsténio. No capítulo 3 é descrita toda a parte experimental associada a este trabalho. Os resultados obtidos, desde o estado pós-deposição até ao estado após imersão em saliva, assim como a sua interpretação e discussão é feita no capítulo 4. Por fim, no quinto e último capítulo, encontram-se as conclusões deste trabalho.





# Capítulo 2

## 2. Revisão Bibliográfica

Este capítulo resume a aplicabilidade de ligas metálicas como biomateriais, particularizada para o aço inoxidável 316L (AISI) e suas desvantagens em termos de biocompatibilidade. É também apresentado um resumo dos principais tratamentos de superfície.

Como o tungstênio foi o elemento selecionado para otimizar a funcionalidade do aço 316L, é feita, também uma revisão sobre as suas propriedades e aplicações, assim como o seu comportamento de toxicidade.

### 2.1. Aplicabilidade Biomédica do Aço Inoxidável 316L

Os metais são usados em implantes desde 1895 com a introdução de uma placa de metal para fixação de uma fratura óssea [9]. Os aços inoxidáveis apenas apareceram em implantes médicos por volta de 1930 após o estabelecimento de *standards* de avaliação de citotoxicidade [10]. Nos anos 60 e 70 foi referenciada a boa biocompatibilidade dos aços inoxidáveis, devido ao sucesso verificado na substituição total de anca [10].

No presente trabalho é apresentado o aço inoxidável 316L, uma versão do aço inoxidável 316 mas com menor quantidade de carbono sendo composto comercialmente por 16-18 w% de Crômio, 10-14 w% de Níquel, 2-3 w% de Molibdênio, 0,030 w% de Carbono, 2 w% de Manganésio, 0,045 w% de Fósforo, 0,03 w% Enxofre, 0,75% de Silício, 0,1% de Azoto e Ferro balanceado [11]. É conhecido como uma liga Crômio-Níquel austenítica que contém molibdênio que aumenta a resistência à corrosão quando

atacado em água salgada e proporciona melhor fluência, resistência à rutura e resistência a tração a elevadas temperaturas [11] [12]. O baixo teor em carbono proporciona uma melhor resistência à corrosão [13]. O crómio é importante para a formação de uma camada de óxido passivo à superfície que protege a liga de iões agressivos em ambiente oral e previne a corrosão [14]. O níquel estabiliza a formação da fase austenítica e também aumenta a resistência à corrosão pois promove a formação do óxido de superfície [10].

Assim, as principais características desta liga metálica que suscitaram interesse para a sua aplicação em biomédica são a sua ductilidade, resistência à corrosão, processamento fácil e baixo custo [15]. Sendo que, a resistência à corrosão destas ligas é devida à formação de uma camada de óxido passiva na sua superfície que protege a liga da agressividade do ambiente onde está inserida. Em adição, o aço inoxidável 316L é de natureza austenítica, uma característica necessária para a aquisição de imagens por ressonância magnética, técnica usada para obter imagens tomográficas de tecidos que é influenciada por materiais ferromagnéticos [10].

Este aço inoxidável é utilizado em stents cardiovasculares, dispositivos de fixação espinal, implantes ortopédicos [16] [17]. Contudo, realça-se a sua vasta aplicação em ortodontia nomeadamente em *brackets* utilizadas em aparelhos dentários sendo a liga metálica mais utilizada neste campo [18].

Assim, particularizando para a aplicação em ortodontia cuja principal aplicação remete para as *brackets* e fios ortodônticos, peças constituintes dos aparelhos dentários (Figura 2.1) é necessário compreender o ambiente onde está inserido, a cavidade oral.



**Figura 2.1** – Exemplo de aparelho dentário (Fonte adaptada de [15]).

Apesar das propriedades mecânicas adequadas existem algumas preocupações acerca da resistência à corrosão deste aço inoxidável. Sabe-se que a capacidade de formação da camada de óxido passivo é a razão da sua resistência à corrosão e biocompatibilidade. Todavia, o potencial de colapso da camada de óxido é próximo do potencial de repouso in vivo o que, associado com o processo de corrosão e desgaste leva à libertação de iões

como,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{6+}$  e conseqüente possíveis reações de rejeição pelo organismo [19] [20].

A toxicidade dos produtos de corrosão e a baixa afinidade para células e tecidos são exemplos de problemas verificados em aços inoxidáveis 316L que podem conduzir a reações alérgicas, formação de tumores, teratogenicidade, e ainda inflamações. [20].

### **2.1.1. Corrosão no corpo humano**

Como ponto de partida, tem-se a condição base de um biomaterial, isto é, para que um material ser aplicado no campo biomédico, não pode causar qualquer reação adversa pelo corpo humano e deve ser estável ao ponto de reter as propriedades funcionais, ao longo do tempo de aplicação [2]. Os termos de biofuncionalidade, conjunto de propriedades que permitem que o biomaterial desempenhe a sua função, e biocompatibilidade, habilidade de um dispositivo conservar a sua funcionalidade ao longo do tempo de aplicação, são os principais pré-requisitos de um biomaterial [20]. No entanto, fatores como corrosão e dissolução dos filmes de óxido passivos de superfície afetam a biocompatibilidade e propriedades mecânicas das ligas metálicas e conseqüentemente a funcionalidade dos dispositivo.

A corrosão é um processo eletroquímico pela perda das propriedades mecânicas de um metal. Segundo a norma ISO 8044, o processo de corrosão é definida por: *“physicochemical interaction between a metal and its environment that results in changes in the properties of the metal and which may lead to significant impairment of the function of the metal, the environment, or the technical system of which these form a part”* [21]. Como conseqüência da corrosão são libertados iões metálicos no meio de imersão por dissolução, destruição dos óxidos ou de outros filmes de superfície. A capacidade de um material resistir à corrosão é influenciada pelo processo de produção, microestrutura do metal, tipo de liga, tempo de utilização da liga, características de superfície e o ambiente de imersão principalmente, pH e química da solução e o tempo de imersão [14].

No caso da aplicação de um material em ambiente fisiológico é necessário considerar as condições do interior do corpo humano, nomeadamente, as condições de pH e as concentrações de oxigénio no local de implantação. Isto deve-se ao facto de diferentes locais do corpo humano apresentarem diferentes valores de pH e concentração de oxigénio. A presença de iões na solução de imersão é um excelente eletrólito e facilita os mecanismos eletroquímicos de corrosão e hidrólise. No corpo humano, em condições

normais, os fluídos corporais contêm cerca de 0,9% de soluções salinas contendo  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ . As proteínas e aminoácidos presentes no local de implantação são outro fator que influencia a corrosão dos implantes assim como algumas espécies moleculares e celulares catalisam reações químicas que podem destruir certos componentes identificados como estranhos [2] [22] [23].

No caso particular da aplicação de um aparelho dentário, é necessário compreender as condições ambientais da cavidade oral. Este é o caso onde as condições ambientais não são constantes ao longo do tempo. Isto é, existem alterações de temperatura, pH e pressão de oxigénio induzidas pelo consumo de alimentos e líquidos no dia-a-dia, e ainda as forças mecânicas aplicadas durante a mastigação e até mesmo no processo de limpeza. Todos estes fatores contribuem para o desgaste de um aparelho dentário e assim a corrosão é descrita como um processo contínuo na cavidade oral onde elementos metálicos das ligas podem ser libertados sobre a forma de iões na cavidade oral. Um fator adicional que provoca ainda mais preocupações acerca da libertação de iões metálicos é a possibilidade de transporte, metabolismo e acumulação destes elementos em órgãos mais distantes. Assim, existe a necessidade de compreender a sua libertação e toxicidade para se proceder à avaliação da segurança e biocompatibilidade das ligas metálicas [4].

### **2.1.2. Libertação de iões**

A libertação de iões metálicos ocorre quando há rutura do filme de óxido passivo que se forma à superfície dos metais e ligas metálicas. A teoria da passividade refere que quando um material é imerso numa solução aquosa existem, simultaneamente superfícies passivas e ativas em contacto com o eletrólito. Considerando que ocorrem processos de dissolução e reprecipitação do filme de óxido passivo na superfície do biomaterial, em solução aquosa, torna-se importante compreender o compromisso entre ambos os processos. A libertação de iões metálicos ocorre sempre que a taxa de dissolução for maior do que a taxa de reprecipitação. Relativamente ao tempo de regeneração do filme de óxido de superfície, um curto tempo de regeneração garante a libertação de menor quantidade de iões metálicos. Sempre que a superfície sofre rutura do filme passivo é necessária uma resposta rápida de regeneração do filme para prevenir a libertação de iões visto que os iões metálicos são libertados gradualmente através das fissuras dos filmes passivos de superfície [24].

Sabendo que os íons podem ser ativos ou passivos, a toxicidade causada por cada espécie é diferente. Os íons ativos reagem imediatamente com moléculas de água ou aniões inorgânicos e formam óxidos e sais inorgânicos. Os íons inativos já não reagem com estes compostos e podem sobreviver no estado iónico durante um período de tempo relativamente longo o que potencia a combinação com biomoléculas e conseqüentemente causar toxicidade [4].

A interação dos íons metálicos libertados com os tecidos circundantes ao aparelho dentário pode causar reações inflamatórias. Estas reações adversas podem ocorrer localmente, por exemplo, nos tecidos moles da cavidade oral, em aplicações ortodônticas, ou em órgãos mais distantes quando íons metálicos entram na corrente sanguínea através da saliva engolida e atravessar a barreira epitelial ou o trato gastrointestinal [25]. No caso de aços inoxidáveis, ligas de titânio, e ligas de níquel e níquel-titânio podem ser libertados vários íons metálicos sendo que os íons que carecem maior atenção são os íons de níquel e crómio.

A toxicidade causada por um metal depende do estado de oxidação. Considerando as formas iónicas de crómio mais comuns,  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{6+}$ , o composto de crómio trivalente insolúvel ( $\text{Cr}^{3+}$ ) e o crómio metálico não são considerados prejudiciais para o organismo. Contudo, relativamente ao crómio hexavalente ( $\text{Cr}^{6+}$ ), já foram reportados casos de toxicidade e carcinogenicidade. A toxicidade do íon  $\text{Cr}^{6+}$  é devida à facilidade de ocorrência de reações de oxidação na corrente sanguínea, podendo causar hemólise e, como consequência, falência de rins e do fígado. Mais ainda, estudos *in vitro* mostraram que elevadas concentrações de crómio podem causar danos no DNA [10].

Os íons níquel são considerados espécies tóxicas pela *Agency for Research on Cancer* (IARC) of the *World Health Organization* [26]. A citotoxicidade causada por estes íons depende da dose de exposição, podendo originar diversas reações inflamatórias consoante a sua quantidade. Foi reportado que concentrações superiores a  $25 \mu\text{g/g}$  de níquel nos tecidos podem causar reações inflamatórias severas com necrose [27].

No interior do organismo, as partículas de níquel podem atravessar as membranas celulares aquando do transporte ativo. A natureza cristalina, a carga de superfície negativa, o tamanho das partículas ( $2 - 4 \mu\text{m}$ ) e a baixa solubilidade das partículas de níquel potenciam a sua endocitose. Após o processo de endocitose dos compostos de níquel por células alvo, as vesículas endocíticas são acidificadas por fusão com os lisossomas e é libertado  $\text{Ni}^{2+}$ . Como consequência podem-se formar radicais de oxigénio

e subsequentes danos ao ADN, um mecanismo conhecido para iniciar a tumorigénese [10].

A prevalência de sensibilidade ao níquel é estimada em 17% para mulheres e 3% para homens [28]. O aumento da percentagem de alergia ao níquel, no sexo feminino, está relacionado com o uso diário de joalheria e principalmente de brincos e *piercings* pelas mulheres [29]. Contudo existem outras fontes de níquel como produtos cosméticos, detergentes, anéis, ambiente profissional e odontologia [30] (73-75). Os dispositivos médicos e ortodônticos podem conter níquel em concentrações suficientes para colocar o doente e até mesmo o profissional em risco.

A carcinogenicidade do níquel e o risco que as suas ligas representam para a saúde humana despoletou a sua quantificação máxima admissível de inferior a 0,2%, em dispositivos para aplicações biomédicas.

Ao longo dos anos têm sido desenvolvidas técnicas com o objetivo de impedir ou pelo menos minimizar a libertação de níquel de ligas metálicas e assim melhorar a biocompatibilidade. Na próxima secção são apresentados exemplos de tratamentos de superfície já utilizados para este fim.

### **2.1.3. Funcionalização de superfície**

O tratamento de superfície em biomateriais é apresentado como uma estratégia para melhorar as propriedades de superfície de biomateriais. Isto porque a primeira interação de um biomaterial ocorre na interface da superfície do material com os tecidos circundantes. No caso de *brackets* de aço inoxidável, esta interação ocorre entre a superfície do aço e a cavidade oral. Assim, as propriedades de superfície são responsáveis pela resposta biológica ao material inserido na cavidade oral. Enquanto as propriedades de superfície estão relacionadas com a biocompatibilidade, as propriedades mecânicas são essenciais para garantir a funcionalidade do implante.

As propriedades mecânicas do aço inoxidável são já conhecidas e consideradas adequadas para a produção de *brackets* de aparelhos dentários. A maior preocupação da aplicação deste material em aparelhos dentários está direcionada para as propriedades de superfície devido a estudos de corrosão e consequente libertação de iões de iões metálicos [15]. Assim, a funcionalização da superfície torna-se numa possível solução para estes problemas permitindo minimizar problemas de falta de adesão celular e libertação de iões

metálicos para o meio envolvente, mantendo as propriedades mecânicas adequadas à aplicação.

A funcionalização de superfície permite melhorar a resposta biológica dos tecidos e do material através de alterações ao nível da química, topografia, carga e energia da superfície. As modificações de superfície estão divididas em três categorias: adição de materiais com características de superfícies desejadas; conversão de características de superfície já existentes em composições e topografias mais adequadas; remoção de material da superfície para criar topografias desejadas [1].

As técnicas de modificação de superfície dividem-se em modificação morfológica e modificação química. Na medida em que a morfologia de superfície é importante para permitir adesão celular a um substrato sólido, a modificação química é essencial para permitir a resposta biológica específica na superfície do metal e aumentar a estabilidade de biomoléculas.

Relativamente a técnicas de produção de revestimento, estas têm como principal objetivo melhorar a biocompatibilidade e resistência à corrosão. No caso particular do aço inoxidável 316L já foram aplicados revestimentos usando diversas técnicas de produção para melhorar a biocompatibilidade da liga. A técnica *plasma spray* foi usada como processo de produção de um revestimento de bioapatite em substratos de titânio e SS316L, aplicando diferentes espessuras de cerâmicos bioativos como, por exemplo a alumina [20]. Em *stents*, foram aplicados vários tipos de revestimentos para estudos realizados *in vitro* e *in vivo* como, por exemplo, revestimento de ouro, carboneto de silício e polímeros. O revestimento de ouro apesar de potenciar a resistência à corrosão, pode induzir sérios problemas de trombose e reestenose após a aplicação do *stent* no interior da artéria. O revestimento de SiC apresenta várias desvantagens nomeadamente a deformabilidade de SiC em *stents* dúcteis de aço inoxidável durante a expansão do balão no processo de implantação. Os revestimentos de polímeros apresentam degradação das ligações e inflamação [31].

Neste estudo é proposta a produção de revestimentos à base de tungsténio por pulverização catódica em ligas metálicas para que este funcione como barreira à libertação de iões metálicos.

## 2.2. Tungsténio

O tungsténio é um o elemento químico de símbolo W e número atómico 74. De entre todos os metais refratários, o tungsténio é o que possui o ponto de fusão mais elevado, 3410°C, com a exceção do carbono [32].

Na natureza é encontrado em minerais de rochas e solos sendo que os minerais mais conhecidos por conter tungsténio são a volframita e scheelita [33]. Contudo este elemento não existe sob a forma de metal puro. A partir do processamento destes minerais é obtido o tungsténio para formar compostos químicos e metais [34].

Na forma elementar, o W é um metal sendo que pode ser utilizado como metal puro ou misturado com outros metais e formar ligas metálicas. No estado puro, o tungsténio apresenta cor branca já contendo impureza torna-se acinzentado [34].

O W é aplicado em diversas áreas, em mecânica é parte constituinte de metais duros (*hardmetals*), é utilizado como componente de aço em ferramentas de alta velocidade, em pás de turbinas e elétrodos de soldagem, por exemplo. Como exemplo de composto químico tem-se o carboneto de tungsténio, uma substância com dureza elevada, alguma plasticidade, usada como fase dura para produção de compósitos metálicos em componentes expostos a elevadas intensidade de desgaste como rodas de moagem e ferramentas de formação e corte [35]. Em química pode ser utilizado como catalisador para acelerar reações químicas. Este elemento é também aplicado em contrapesos e pesos de pesca, dardos e clubes de golfe. A sua aplicação no campo militar permitir a substituição do chumbo no caso das balas e do urânio empobrecido em penetradores de armadura [36] [37].

A possibilidade de aplicação de revestimentos à base de tungsténio para aplicações biomédicas derivou de estudos anteriormente realizados pelo grupo de investigação de Engenharia de Superfícies da Universidade de Coimbra. Nestes estudos foi avaliada a oxidação em meio agressivo seco de revestimentos à base de tungsténio sobre ligas metálicas. Ora, estes estudos evidenciaram a possibilidade de ligação do tungsténio com outros elementos metálicos e particularmente ao níquel formando uma camada de óxido passiva ( $\text{NiWO}_4$ ) cuja principal característica é o baixo coeficiente de difusão. Em adição, a capacidade de formação do ião tungstato a outros iões metálicos é um fator favorável à aplicação de revestimentos de tungsténio [8].

Todavia, este metal tem sido alvo de estudos de toxicidade devido a problemas verificados na saúde pública em zonas de minérios e de depósitos naturais e em zonas



industriais de metais duros. Um caso específico reportado em 2007, Nevada, expõe casos de leucemia linfocítica em crianças. Foram desenvolvidos estudos de toxicidade que envolveram várias entidades locais, federais e do estado lideradas pelo *Centers of Disease Control and Prevention* (CDC) e foi detectado tungstênio nas águas municipais. Contudo não foi encontrada uma relação direta entre o tungstênio e a incidência de leucemia nas crianças. [38]. Contudo, estes estudos apenas aludem à toxicidade de partículas de tungstênio solúveis em água, sendo que não referenciam a toxicidade de exposição ao W proveniente de metais duros.

Relativamente a sua aplicabilidade biomédica tem-se o exemplo da utilização de espirais de tungstênio para oclusão de conexões indesejadas em vários tipos de aneurismas, fístulas arteriais coronárias, veias varicocele e tratamento de vasos que nutrem tumores. Contudo, estes dispositivos foram retirados do mercado devido à ocorrência de degradação das espirais e aumento da concentração de tungstênio na zona circundante. A avaliação clínica destes doentes não evidenciou toxicidade sistêmica e estudos realizados posteriormente com oclusão experimental de uma artéria não indicam toxicidade local ou sistêmica significativa, apenas demonstrou uma reação inflamatória local da parede vascular adjacente ao implante de tungstênio. Os estudos *in vitro* realizados avaliaram a competência metabólica de derivadas de artérias pulmonares humanas, expostas a tungstênio sendo que não houve diminuição da atividade metabólica dos fibroblastos e células do músculo liso e endotelial quer para concentrações fisiológicas quer para as concentrações de tungstênio mais elevadas, repostadas para doentes com implantação das espirais de tungstênio. [32]

Como consequência da biocompatibilidade obtida em vários estudos do tungstênio e da melhoria das propriedades mecânicas verificadas em ferramentas mecânicas, a deposição de tungstênio suscitou interesse quando depositado sobre ligas metálicas com aplicabilidade biomédica. É o caso das ligas de Nitinol, NiTi, uma liga de memória de forma utilizada em ortodontia e em stents cardiovasculares. Uma das maiores preocupações destas ligas é a libertação de iões Ni<sup>+</sup> e consequentes reações alérgicas. Num estudo sobre a deposição de finos filmes de W em ligas NiTi, os resultados *in vitro* mostraram uma redução na libertação de Ni<sup>+</sup> em amostras revestidas comparativamente às não revestidas. Como consequência verificou-se aumento da biocompatibilidade *in vitro*, mais propriamente, diminuição da taxa de hemólise, aumento da adesão e diferenciação celular devido à adição das propriedades hidrofílicas do W [39].

Contudo, a toxicidade do tungstênio continua como alvo de estudo visto que ainda existem dúvidas. De notar que a toxicidade de uma substância depende de vários fatores como a dose de exposição à substância, duração da exposição, modo de exposição, hábitos pessoais e a presença de outras substâncias. Após a entrada da substância no organismo são desencadeados vários processos para excretar a substância tóxica sendo que parte pode ser metabolizada.

# Capítulo 3

## 3. Materiais e Métodos

Neste capítulo são apresentados os materiais empregues no trabalho assim como o método de produção dos revestimentos e técnicas de caracterização.

### 3.1. Materiais

#### 3.1.1. Substratos

Designa-se por substrato o material sobre o qual vai ser depositado o revestimento. Neste estudo os filmes à base de W foram depositados sobre dois tipos de substrato, a saber: aço inoxidável 316L (AISI) e ainda Invar 36 (AISI), cujas principais características estão sumariadas na Tabela 3.1.

A seleção do aço 316L está relacionada com os objetivos deste estudo, já que, tal como mencionado anteriormente, trata-se de uma liga metálica com aplicabilidade biomédica (BMA's – *bio-metallic alloys*).

A liga em níquel, Invar 36, foi escolhida, não por ter aplicabilidade biomédica mas devido à sua composição química. Como se pode observar na Tabela 3.1 trata-se de uma liga com teor em níquel elevado, 36%. Será, pois de um bom substrato para aferir ou não da efetividade de filmes à base de tungsténio como barreiras à difusão do níquel.

As propriedades mecânicas dos 2 substratos estão sumariadas na Tabela 3.2.

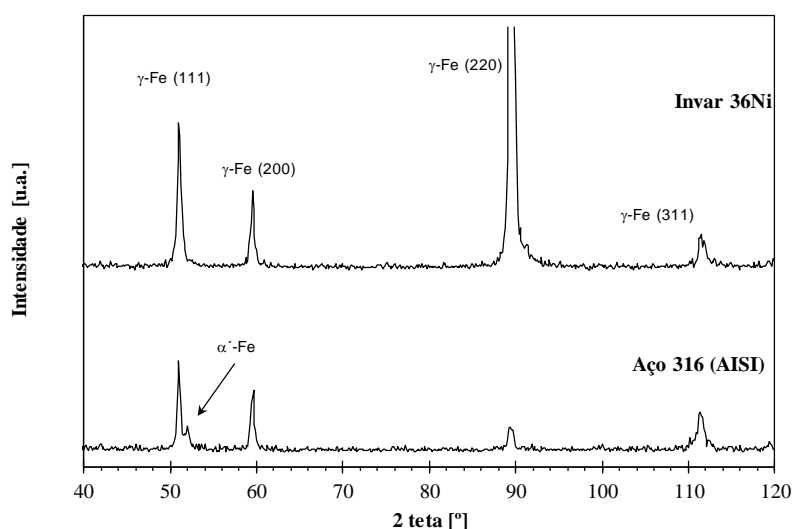
**Tabela 3.1** – Composição química dos substratos utilizados, Aço 316L (AISI) e Invar 36.

	Elemento (wt. %)									
	Fe	Ni	Cr	Mo	C	S	Mn	Si	P	Co
SS 316L	bal.	10-14	16-18,5	2-3	<0,03	<0,03	<2	<1	<0,045	
I 36	Rem.	35-38	<0,50	<0,50	<0,10	<0,025	<0,06	<0,35	<0,025	<1,0

**Tabela 3.2-** Propriedades mecânicas dos substratos utilizados, Aço 316L (AISI) e Invar 36.

Propriedade Mecânica	Unidades	316L SS	Invar 36
Densidade	$g/cm^3$	7,99	8,05
Dureza	HRB	79	80
Módulo de Young	$GPa$	193	148
Coefficiente de expansão térmica (0-315°C)	$\mu m/mK$	$9 \times 10^{-6}$	$<1,5 \times 10^{-6}$

No que concerne a estrutura cristalina, apresentam-se na Figura 3.1 os difratogramas de raios-X obtidos para os dois tipos de substratos e os filmes, respetivamente.



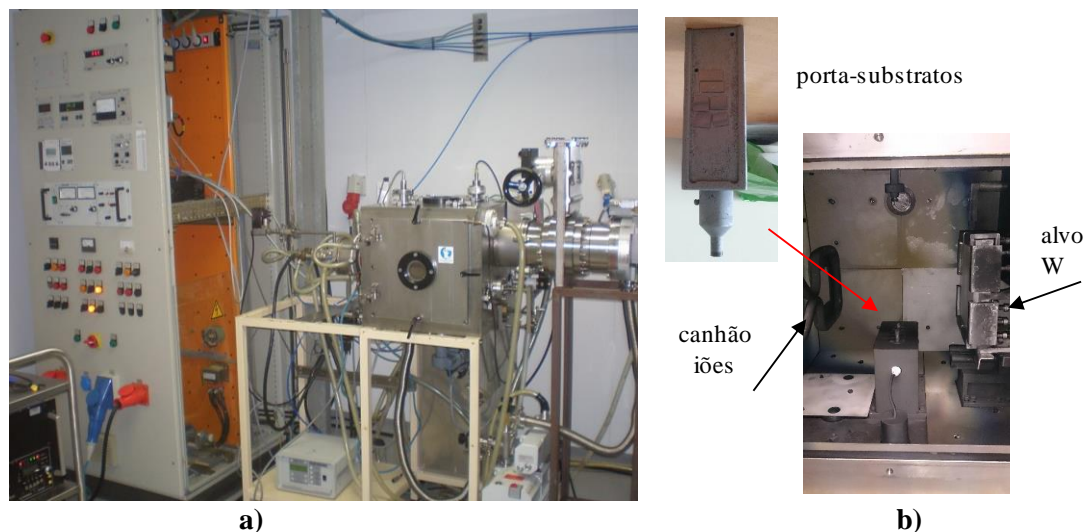
**Figura 3.1** - Difratogramas de DRX dos substratos usados neste estudo, aço 316L (AISI) e Invar 36.

Ambos os substratos possuem a típica estrutura austenítica,  $\gamma$ -Fe, identificada pelas fichas ICDD 31-0619, característica de ligas ferrosas com elevado teor em níquel. De referir, também, que foi detetada uma pequena quantidade de fase  $\alpha'$ -martensítica induzida durante o processo de polimento mecânico. A presença desta fase é mais evidente no aço 316L (AISI), já que o Invar 36 possui um teor em Ni superior. O Ni é um elemento estabilizador da fase austenítica. Como se pode observar o plano cristalino (200) é o mais intenso para a liga Invar.

### 3.1.2. Revestimentos

Os revestimentos em estudo foram obtidos a partir de um alvo de W (150-150-7 mm e pureza 99,8%). Utilizou-se a pulverização catódica em modo magnetrão não reativo para depositar filmes singulares W e em modo reativo, em presença de gás  $N_2$ , para as deposições de filmes W-N. O equipamento de pulverização catódica, Figura 3.2,

encontra-se disponível no DEM-FCTUC, sendo um protótipo industrial semelhante ao equipamento de produção existente na empresa Hartec.



**Figura 3.2** – a) Equipamento de pulverização catódica utilizado para a deposição dos filmes deste trabalho e b) vista detalhada do interior da câmara.

Este equipamento é composto por uma câmara de deposição, um canhão de iões e ainda um sistema de vácuo. O canhão de iões é necessário para proporcionar o processo de limpeza e aquecimento dos substratos (*heating* e *etching*). O sistema de vácuo é composto por duas bombas de vácuo: uma bomba rotativa que assegura o vácuo primário e por uma bomba secundária turbomolecular. Este sistema de vácuo permite atingir pressões de evacuação de  $\approx 10^{-5}$  Pa.

Os substratos utilizados no processo de deposição foram previamente limpos em acetona e álcool durante certa de 10 minutos, utilizando uma máquina de ultra-sons. Depois de secos com corrente de ar quente foram colados no porta-amostras utilizando cola de prata.

O porta-substratos é colocado no interior da câmara de deposição, em modo giratório e inicia-se o processo de limpeza dos substratos. Assim, é ligado o canhão de iões que funciona com polarização invertida, ou seja, os iões acelerados são direcionados para os substratos, durante 10 minutos. Para que se processe o *etching*, a polarização do canhão de iões é invertida e os substratos ficam polarizados negativamente sujeitos a um bombardeamento de iões de árgon durante 20 minutos.

Após o processo de limpeza, segue-se a síntese dos filmes sobre os substratos. Na deposição do filme singular W, a pressão no interior da câmara de deposição foi de 0,6 Pa com uma polarização do substrato de -30V. A deposição em modo reativo fez-se à mesma

pressão de deposição,  $0,6 Pa$ , mas sem polarização do substrato, selecionando o gás reativo  $N_2$  de  $\sim 38\%$ . A Tabela 3.3 resume as condições de deposição selecionadas para a produção dos filmes, para as seguintes etapas sequenciais:

1. Colocar Árgon a 20%;
2. Alterar pressão para  $\sim 3 \times 10^{-3} mbar$ ;
3. Diminuir Árgon até uma pressão de  $\sim 2 \times 10^{-3} mbar$ ;
4. Ligar a fonte de Azoto e aumentar o seu nível até uma pressão de  $\sim 3 \times 10^{-3} mbar$  novamente;
5. Aumentar pressão para  $\sim 6 \times 10^{-3} mbar$ .

**Tabela 3.3** - Condições de deposição utilizadas para a produção dos revestimentos.

	$t_H (min)$	$t_E (min)$	$t_D (min)$	$P (kw)$	$P (Pa)$	Bias (V)	% N	% Ar
SS-W I-W			35			-30	-	20
SS-WN1 I-WN1	10	20	10	2.5	0.6	off	38	14.2
SS-WN7 I-WN7			60			off	38	14.2

### 3.3 Processo de esterilização

Uma vez obtidos os vários revestimentos nos dois tipos de substratos, estes foram posteriormente submetidos a esterilização. Como referência utilizaram-se também dois substratos sem qualquer revestimento.

O processo de esterilização foi realizado no Departamento de Medicina Dentária da Universidade de Coimbra, com o auxílio da autoclave da marca Tech, já utilizada para esterilização de material clínico. As amostras foram previamente seladas em manga de esterilização e devidamente identificadas. Na Figura 3.3 é apresentada a autoclave utilizada neste estudo e um exemplo de uma amostra selada em manga de esterilização.



**Figura 3.3** – a) Amostra selada em manga de esterilização e b) equipamento esterilização.

Colocadas as amostras no interior da autoclave, inicia-se a esterilização durante 50 min, dividida em 7 passos. O primeiro passo, chamado de pré-vácuo, caracteriza-se pela remoção do ar do interior da câmara. De seguida, é introduzido ar na câmara até atingir uma pressão de 2,5 bar, denominado de pulsado. O passo seguinte envolve a formação de vapor e consequente aquecimento do sistema até 134°C. Nesta fase, o sistema está pronto para esterilizar os materiais, durante 3,5 - 4 min. Terminada a esterilização ocorre o arrefecimento da câmara através da libertação dos gases introduzidos anteriormente, secagem e ventilação da câmara da autoclave.

### 3.2. Imersão em saliva artificial

Após a esterilização, as amostras foram retiradas da manga com ajuda de uma pinça e colocadas em frascos contendo saliva sintética, cuja composição é apresentada na Tabela 3.4. Os frascos fechados foram colocados numa estufa à temperatura constante de 37°C durante 30 dias.

**Tabela 3.4** – Compostos utilizados na preparação da solução de saliva artificial.

	H <sub>2</sub> O	KCl	NaHCO <sub>3</sub>	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	KSCN	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>
<b>Artificial saliva</b>	2l	2,984g	3,007	0,864g	0,990g	0,018g

Duas amostras de substratos não revestidos foram, também, colocadas em saliva nas mesmas condições. De forma a satisfazer a proporção 10 ml de solução para cada cm<sup>2</sup> de área de amostra, tal como é reportado para ensaios deste tipo na literatura, houve necessidade de utilizar mais do que uma amostra por cada recipiente. A Tabela 3.5 exhibe as condições experimentais utilizadas.

**Tabela 3.5** – Quantidade de amostras utilizadas em cada imersão e área de superfície e volume de solução correspondente utilizada.

Tipo de amostra	Quantidade de amostras u	A <sub>t</sub> (cm <sup>2</sup> )	V <sub>s</sub> (mL)
SS 316l	1	2,203	22,0
SS-W	2	4,427	44,3
SS-WN1	3	7,140	71,4
SS-WN7	3	6,612	66,1
I 36	1	5,231	52,3
I-W	1	5,794	58,0
I-WN1	1	5,553	55,5
I-WN7	1	5,612	56,1

Após término do tempo de imersão de 30 dias, as amostras foram retiradas da saliva, enxugadas e caracterizadas.



**Figura 3.4** – Sequência do processo de imersão das amostras em saliva artificial.

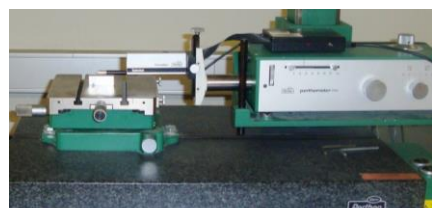
### **3.3. Técnicas de caracterização**

#### **3.3.1. Perfilometria**

A perfilometria é utilizada para determinação da espessura de filmes. Para tal, é colocada uma gota de nitreto de boro no substrato. Após a deposição, a gota é retirada com acetona. Esta técnica consiste, então na medição do degrau criado na zona da gota.

Mecanicamente, o rugosímetro desloca-se horizontalmente sobre a amostra, criando um perfil do degrau cuja leitura é obtida de forma simples. Contudo, é necessário ter em atenção a adesão do filme e a remoção correta da gota de nitreto de boro para que a medição seja fiável.

Experimentalmente, utilizou-se um rugosímetro do Instituto Pedro Nunes, com apalpadores laser e mecânicos da marca Perthen S4P, apresentado na Figura 3.5.



**Figura 3.5** - Rugosímetro Perthen.

#### **3.3.2. Microscopia Ótica**

A microscopia ótica permite aumentar imagens através de um sistema de lentes onde incide luz. O microscópio ótico é composto por dois sistemas de lentes convergentes: a objetiva e a ocular. A objetiva é composta por um conjunto de lentes com pequena distância focal e que forma uma imagem real e aumentada do objeto observado. A ocular fornece uma imagem virtual e aumenta da imagem real que se formou na objetiva.



A microscopia ótica foi utilizada no presente trabalho para observação da superfície das amostras no estado pós-esterilização e pós-imersão em saliva.

### **3.3.3. Microscopia Eletrónica de Varrimento – SEM**

A Microscopia Eletrónica de Varrimento, (SEM, do inglês *Scanning Electron Microscopy*) apresenta elevada resolução e permite o estudo de várias características de filmes como o estudo da morfologia, espessura e composição dos revestimentos. A Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) permite a microanálise elementar com geração de espectros de energia e mapas composicionais da região observada.

O SEM é composto uma câmara onde se forma o vácuo, um tubo para aceleração dos eletrões, um detetor de eletrões secundários e um detetor de eletrões retro-difundidos.

Basicamente, faz-se incidir um feixe de eletrões que “varre” a superfície da amostra a analisar. Da interação do feixe incidente com a amostra, resulta a perda de energia dos eletrões do feixe resultando na emissão de 3 tipos de eletrões: eletrões secundários, eletrões de eletrões retro-difundidos e eletrões Auger. São estas emissões de radiação que tornam possível reproduzir imagens topográficas da zona da amostra.

Os eletrões secundários são os mais utilizados para formar imagens topográficas e suscitam maior interesse para a análise morfológica das amostras.

A deteção dos raios-X emitidos pela amostra permite a realização da microanálise elementar (EDS). Através desta técnica podem-se obter espectros de energia e o mapeamento da composição da região observada.

O equipamento utilizado neste estudo pertence ao Laboratório de Materiais e Desgaste do Instituto Pedro Nunes, sendo da marca Merlin (Figura 3.6). As imagens SEM foram obtidas utilizando uma tensão de aceleração de 2 kV e as análises EDS foram realizadas utilizando 10kV.

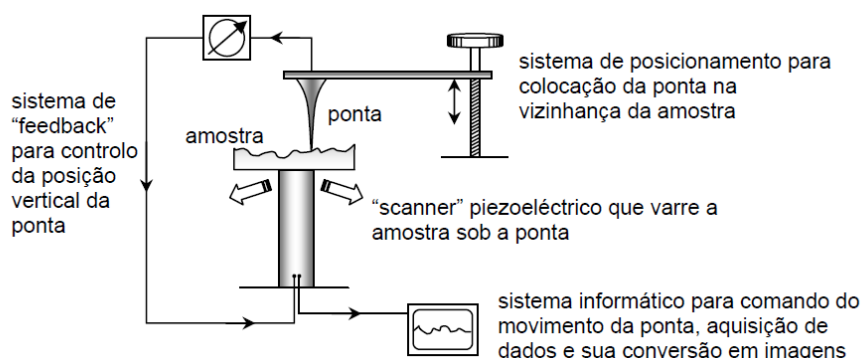


**Figura 3.6** – Equipamento SEM-EDS da marca Merlin.

### 3.3.4. Microscopia de Força Atômica - AFM

A Microscopia de Força Atômica (AFM, do inglês *Atomic Force Microscopy*) é uma técnica de alta resolução que faz medição ao longo do eixo vertical, permitindo a obtenção de imagens topográficas tridimensionais (3D).

O microscópio de força atômica é constituído por um cantilever com uma ponta aguçada (sonda), um scanner piezoelétrico, um laser e um fotodíodo (Figura 3.7).



**Figura 3.7** – Esquema dos elementos que constituem o microscópio de força atômica.

A sonda na extremidade do cantilever interage com a superfície da amostra. Desta interação resultam forças interatómicas que provocam deflexões do cantilever. Estas deflexões são detetadas pela alteração do feixe laser refletido na extremidade do cantilever sendo diretamente proporcionais à força interatómica, são descritas pela equação (3.1) relativa à lei de Hooke:

$$F = -kx \quad (3.1)$$

$F$  a força interatómica,  $k$  uma constante do material da haste e  $x$  corresponde à deformação sofrida.

A técnica AFM pode operar segundo 3 modos, a saber: modo contacto, modo intermitente e modo não-contacto.

O modo contacto opera rasteando a superfície da amostra mantendo constante a força no cantilever ( $\sim 10^{-9}N$ , força interatómica). Este modo é considerado um método estático pois não existe oscilação do cantilever durante o varrimento da superfície da amostra.

No caso do modo intermitente (*tapping*), a ponta oscila e toca periodicamente na superfície da amostra. Cada toque ocorre nos mínimos de cada oscilação. É utilizada uma amplitude constante para manter constante a distância entre a ponta aguçada e a amostra.

O modo não-contacto permite obter informação dupla em localizações específicas da amostra como, por exemplo, topografia e gradiente magnético.

Esta técnica apresenta elevada sensibilidade, reproduzindo à escala nanométrica a topografia da superfície a analisar.

Neste estudo usou-se o equipamento disponível no Departamento do Mecânica da Universidade de Coimbra, da marca Veeco (Bruker), modelo di Innova (Figura 3.8).

A ponta utilizada é de silício com uma frequência de ressonância entre  $150 - 200\text{ kHz}$  e uma constante de força,  $k$ , de  $5\text{ kNm}^{-1}$  e sensibilidade de  $1\text{ \AA}$ . Foram realizados varrimentos de  $5 \times 5\ \mu\text{m}^2$  e  $2 \times 2\ \mu\text{m}^2$ . O tratamento de dados foi efetuado pelo programa Gwiddion, permitindo obter parâmetro de superfície como a rugosidade média ( $R_a$ ), desvio médio de todos os pontos do perfil de rugosidade da superfície a uma linha ao longo do comprimento de avaliação.



**Figura 3.8** – Equipamento AFM da marca Veeco di Innova.

### 3.3.5. Difração de Raio-X – DRX

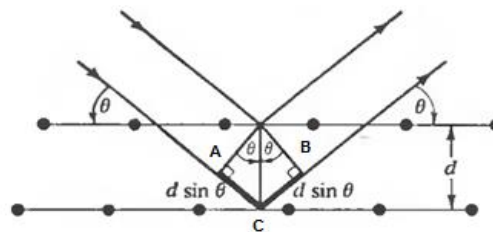
A Difração de Raio-X (DRX, do inglês *X-Ray Diffraction*) permite o estudo da estrutura cristalina dos filmes depositados.

Nesta técnica é utilizado um feixe de raio-X incidente, com comprimento de onda conhecido, sobre a superfície da amostra em estudo. Numa matriz tridimensional, a interação de um feixe de raio-X monocromático resulta na difusão de radiação coerente

através dos átomos do material. Parte da radiação incidente é refletida pelo primeiro plano de átomos, outra parte é refletida pelos sucessivos planos de átomos, sendo conhecida como reação secundária. Estas reações secundárias em redes tridimensionais originam fenômenos de interferência que podem ser construtivos ou destrutivos. A interferência construtiva resulta na difração dos raios em direções bem definidas e em fase com os outros planos, nestes casos, o ângulo incidente é igual ao ângulo refletido. É verificada a igualdade entre a diferença no caminho óptico e um múltiplo inteiro do comprimento de onda do feixe incidente, diz-se que há reforço da onda inicial e verifica-se equação (3.2) ou seja, a lei de Bragg (Figura 3.9).

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (3.2)$$

$\theta$  simboliza o ângulo de difração,  $\lambda$  o comprimento de onda dos raios-X utilizados,  $d$  a distância interplanar dos cristais e  $(hkl)$  correspondem aos índices de Miller do plano difratado.



**Figura 3.9** – Esquema da lei de Bragg (Fonte adaptada de: [40])

A interferência destrutiva ocorre quando o feixe incidente choca contra um plano cristalográfico fazendo um ângulo que origina um deslocamento dos feixes resultantes, deixando estes de estar em fase, nestes casos não se produzirá qualquer feixe reforçado (caso dos materiais amorfos).

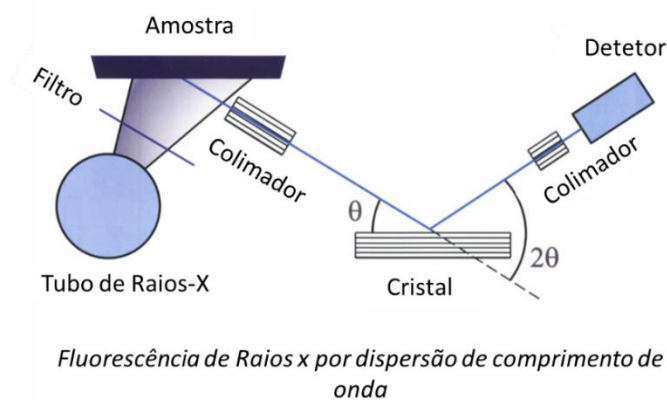
As análises de difração de raios-X foram efetuadas utilizando o difratômetro da marca Philips, modelo X'Pert, disponível no Instituto Pedro Nunes. Tensão de 40kV e intensidade de corrente de 35mA. Utilizou-se um anticátodo de cobalto  $K_{\alpha 1} = 1,78896\text{Å}$  e  $K_{\alpha 2} = 1,79285\text{Å}$ . Os ensaios foram realizados em modo contínuo com intervalo de difração  $10^\circ < \theta < 120^\circ$ .

### 3.3.6. Florescência de Raios-X-FRX

A Fluorescência de Raios-X (FRX) é uma técnica analítica multielementar e não destrutiva usada para obter informações qualitativas e quantitativas da composição química elementar das amostras. O princípio da técnica baseia-se na utilização de uma fonte de radiação X de modo a ionizar os níveis internos dos átomos da amostra, por efeito fotoelétrico. Na reorganização do átomo e regresso ao estado fundamental, estes átomos podem libertar o excesso de energia através da emissão de um fóton X de energia igual à diferença de energia de ligação dos níveis entre os quais se deu a transição. Esta radiação é característica do elemento. A deteção e análise deste espectro permitem a identificação e quantificação simultânea dos vários elementos constituintes da amostra.

O número de fótons e a correspondente energia dos raios-X podem ser detetados de dois modos: a) por dispersão de energia e b) por dispersão de comprimento de onda WDS.

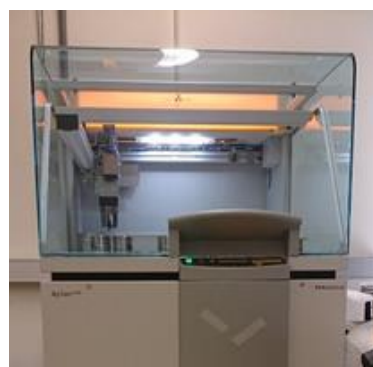
Neste trabalho foi utilizado o modo WDS. Os raios X emitidos pela amostra, são difratados de acordo com a lei de Bragg por cristais e são depois analisados por diferentes detetores, tal como é ilustrado na imagem da Figura 3.10.



**Figura 3.10** – Esquema do funcionamento da Fluorescência de Raios-X por dispersão de comprimento de onda

A quantificação por FRX é efetuada através de curvas de calibração. A concentração de um elemento é determinada pela comparação das intensidades dos raios X da amostra em estudo com a intensidade dos RX de amostras padrão de matriz semelhante. Todavia, quando não existem estes padrões efetua-se uma semi-quantificação, baseada na calibração com padrões gerais e usando algoritmos dos parâmetros fundamentais para otimizar esta quantificação.

No presente trabalho foi realizada uma semi-quantificação. As análises nas amostras foram realizadas num Espectrómetro de Fluorescência de Raios-X de dispersão de comprimentos de onda (WDS) Axios<sup>max</sup> da Panalytical de 4.0 kW (Figura 3.11) com ampola Rh, em meio de hélio, com porta-amostras de líquidos com filme de mylar 6 µm com identificação. A semi-quantificação foi efetuada com programa de análise Omnia da Panalytical.



**Figura 3.11** - Espectrómetro de FRX utilizado nos ensaios e exemplo de porta-amostras preparado para o ensaio.

# Capítulo 4

## 4. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos e é feita a respetiva interpretação e discussão. O objetivo principal deste trabalho é avaliar se a deposição de filmes à base de W, por pulverização catódica, constitui um modo eficaz à retenção de iões metálicos, nomeadamente de níquel, provenientes do aço inoxidável 316L (AISI).

Assim, o capítulo inicia-se pela caracterização dos filmes sintetizados em dois tipos de substratos, e, posteriormente, serão apresentados os efeitos da esterilização em vapor por autoclave, processo que precedeu a imersão em saliva artificial, durante 30 dias à temperatura constante de 37°C. Tal como foi referido anteriormente, seguiu-se este procedimento para simular a aplicação de um material na cavidade oral. O processo de esterilização utilizado é idêntico ao aplicado na clínica do Departamento de Medicina Dentária e a imersão em saliva artificial simula o ambiente de uma aplicação ortodôntica.

### 4.1 Filmes pós-deposição

As características principais dos três filmes em estudo, encontram-se sumariadas na tabela 4.1.

Como já havia sido referido, além da liga biomédica 316L (AISI) utilizou-se, também, como substrato uma liga ferrosa, Invar Fe-35Ni, devido ao teor elevado em Ni (ver Tabela

3.1). Assim, a identificação de cada par filme/substrato é igualmente apresentada na Tabela 4.1 e será a utilizada no decurso deste trabalho.

**Tabela 4.1** - Composição química dos filmes W, WN1 e WN7 e respetiva taxa de deposição, tempo de deposição e razão  $p_{N_2}/p_{Ar}$  utilizadas neste trabalho.

Filme	Designação		Tempo deposição [min]	Espessura [ $\mu\text{m}$ ]	Taxa de deposição [ $\mu\text{m}/\text{min}$ ]	Composição química (% at.) <sup>(***)</sup>	
						W (*)	N (**)
<b>W</b>	Aço/W	SS-W	35	3,3-3,5	0,10	100	-
	Invar/W	I-W					
<b>W-N1</b>	Aço/WN1	SS-WN1	10	~1	0,10	96,4	3,6
	Invar/WN1	I-WN1					
<b>W-N7</b>	Aço/WN7	SS-WN7	60	6,7-6,8	0,11	98,5	1,5
	Invar/WN7	I-WN7					

Desvio padrão (\*) = [0,1-2,81]; (\*\*) = [0,32-0,77]

(\*\*\*) Contaminação por C e O  $\approx$  3%

A variação do tempo de deposição permitiu obter filmes com espessuras diferentes, W, WN1 e WN7 (avaliadas por perfilometria e confirmadas por análise transversal em SEM) à taxa de deposição aproximadamente constante, 0,1  $\mu\text{m}/\text{min}$ . Pretende-se compreender se a espessura do filme pode influenciar ou não a difusão de íons metálicos.

No que respeita à composição química dos filmes, avaliada por SEM-EDS, além do W e do N, foi ainda detetada a presença de carbono e oxigénio (C e O  $\approx$  3% at.), elementos considerados como impurezas devido ao próprio processo de deposição e à manipulação das amostras. Relativamente aos filmes depositados na presença de azoto, o aumento do tempo de deposição conduz a uma diminuição do teor em N de  $\approx$  4% para  $\approx$  2%.

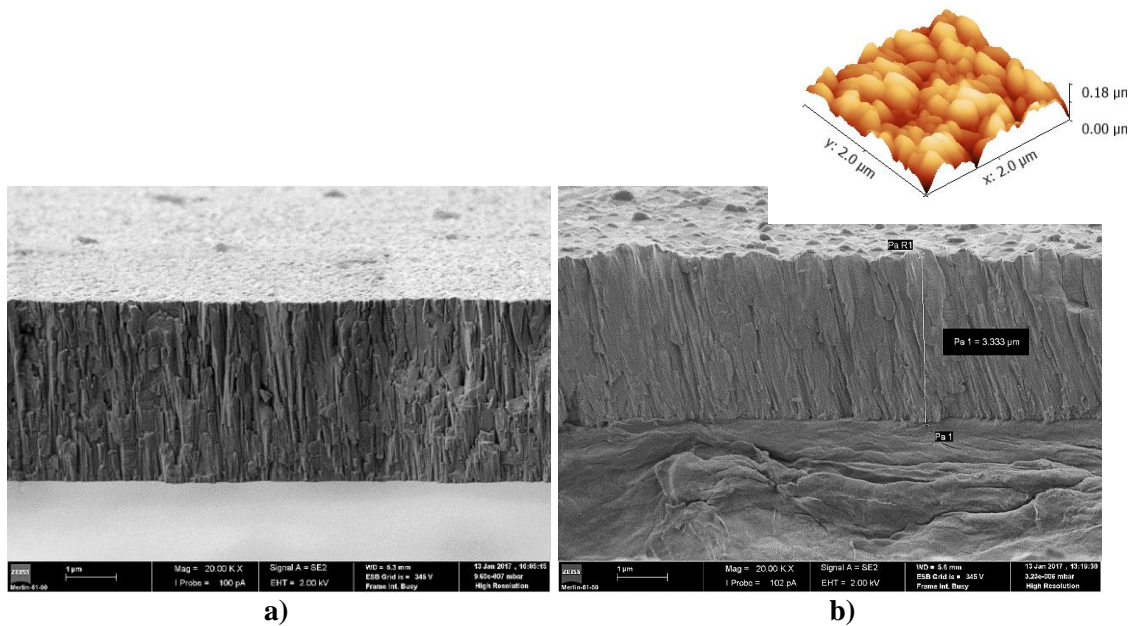
A presença de azoto nos revestimentos torna o processo de repulverização mais complexo. Por um lado, é introduzido um elemento de menor massa atómica ( $M_N = 14$  u.m.a.) comparativamente ao material do alvo ( $M_W = 183,8$  u.m.a), o que altera as taxas individuais de pulverização. Por outro lado, é alterado também o modo como os átomos se encontram ligados entre si e o respetivo processo de ejeção. Efetivamente, durante o processo de deposição por pulverização catódica, a grande maioria das espécies envolvidas atingem o substrato na forma elementar. Devido à reatividade do tungsténio para com o azoto, ( $\Delta H_f^\circ(W_2N) = -17$  Kcalmol<sup>-1</sup>), o processo de repulverização deverá torna-se mais difícil devido à possível formação de ligações do tipo W-N, daí o filme WN1 possuir uma espessura muito inferior ao filme W, apesar do menor tempo de deposição. Mais, a diferença de concentração em azoto nos filmes WN1 e WN7, pode ser compreendida como uma consequência do denominado “envenamento” do alvo, como resultado da reação entre o gás reativo ( $N_2$ ) e o elemento constituinte do alvo (W). No decorrer do processo de deposição, por pulverização catódica, os átomos do gás reativo



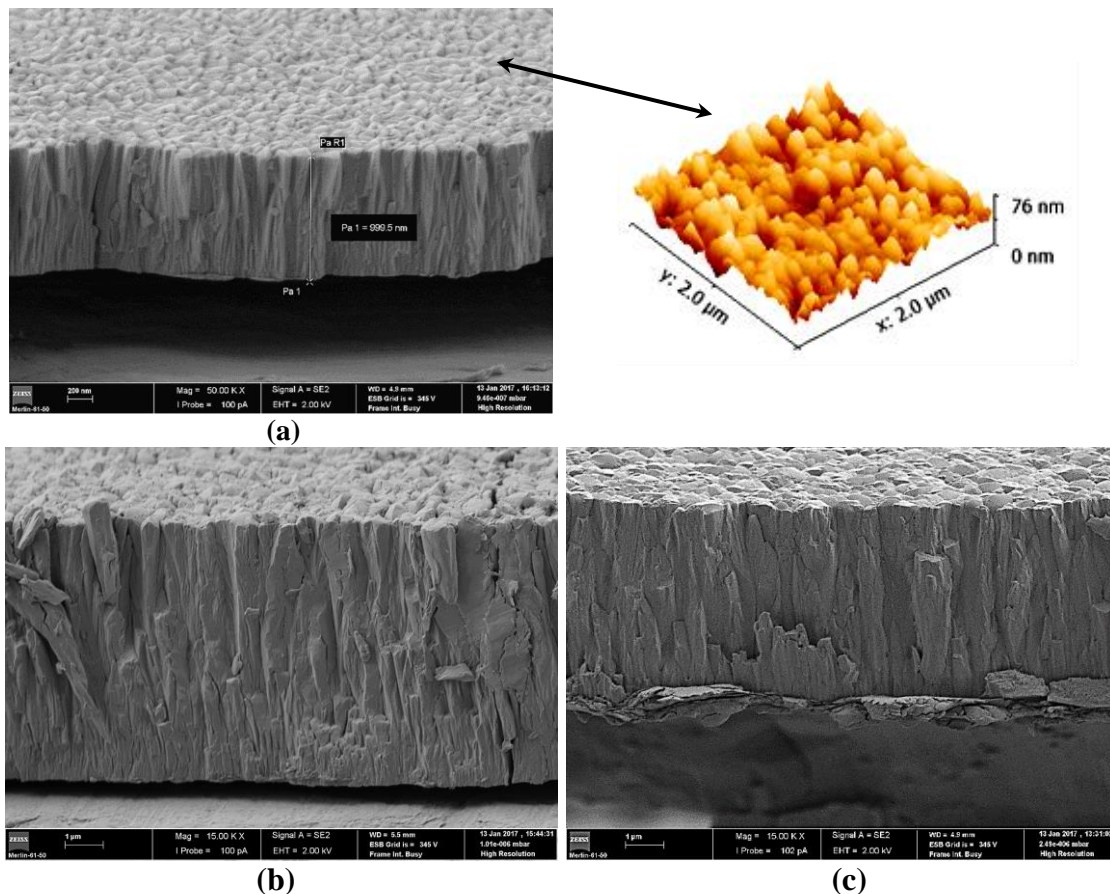
podem combinar-se com os elementos do alvo e formar compostos na sua superfície. Ora a taxa de ejeção de compostos é muito inferior às dos respetivos elementos não combinados. O aumento do tempo de deposição intensifica o envenenamento do alvo e conseqüentemente menor quantidade de átomos do gás reativo reagem na superfície do substrato, provocando, conseqüentemente, uma diminuição do seu teor no filme em crescimento.

Ao seleccionar o azoto como elemento aditivo ao W, prende-se com o facto de que aquele pode acumular-se nas fronteiras de grão e, conseqüentemente, ajudar no impedimento à difusão de elementos metálicos provenientes do substrato.

A caracterização morfológica dos filmes no estado pós-deposição, fez-se por SEM em seção transversal. As micrografias obtidas encontram-se nas Figuras 4.1 e 4.2, onde se anexou, também, algumas das topografias por AFM.



**Figura 4.1** - Imagem de AFM e de SEM do filme singular W pós-deposição, em aço inoxidável 316L (AISI) e em Invar 36, respetivamente; a) SS-W; b) I-W



**Figura 4.2** - Imagens de AFM e SEM dos filmes do sistema W-N pós-deposição, em aço inoxidável 316L (AISI) em Invar 36, a) SS-WN1; b) SS-WN7; c) I-WN7.

Na literatura existem vários modelos teóricos que procuram relacionar a morfologia dos revestimentos obtidos pelo processo de pulverização catódica com os parâmetros de deposição. O comumente aceite é o Modelo de Thornton [41]. Neste modelo estuda-se a evolução da microestrutura dos revestimentos em função de dois parâmetros: um deles é o quociente entre a temperatura durante o processo de deposição,  $T_d$ , e a temperatura de fusão do material a depositar,  $T_f$ , e o outro é a pressão do gás de trabalho que condiciona a energia com que as espécies atingem o substrato e o rendimento do processo de pulverização.

Para além dos dois parâmetros considerados por este modelo, deve ter-se em atenção um terceiro, que influenciará significativamente as propriedades dos materiais produzidos - a polarização do substrato que influi particularmente a microestrutura desenvolvida assim como o estado de tensões residuais dos filmes. De facto, os resultados efetuados no SEG-CEMUC (Centro de Engenharia Mecânica – Grupo de Engenharia de Superfícies da Universidade de Coimbra), para condições de deposição similares, apontam para um aumento da densidade dos revestimentos com o aumento da polarização aplicada ao

substrato [42]. Neste estudo selecionou-se – 30V para produção do filme singular W, mas os filmes do sistema W-N, não foram polarizados.

Tal como se pode verificar pela observação das micrografias na Figura 4.1, os filmes W apresentam uma morfologia formada por colunas estreitas com fronteiras delineadas que, segundo o modelo de Thornton, pertencem ao tipo 1. Este tipo de crescimento está de acordo com o obtido em trabalhos anteriores realizados no grupo de investigação de Engenharia de Superfícies da Universidade de Coimbra, para condições de deposição similares [42].

A ideia de adição de azoto deriva dos resultados de trabalhos anteriores realizados pelo Grupo de Materiais e Engenharia de Superfícies. Seguindo o conhecimento que a adição de elementos não metálicos (C, N ou O) a revestimentos de tungsténio conduz à formação de filmes mais compactos, seria de esperar que os filmes WN1 e WN7 possuíssem morfologia próxima da zona T do modelo de Thornton. Contudo, neste trabalho tal não se verifica. Como se pode concluir pela análise da Figura 4.2 não se verificam alterações significativas quer entre os filmes WN1 e WN7, quer entre este e o singular W. De acordo com aquele estudo [42], apenas para concentrações superiores a 50% at. N é possível transitar de morfologias colunares para muito compactas tipo “*featureless*”.

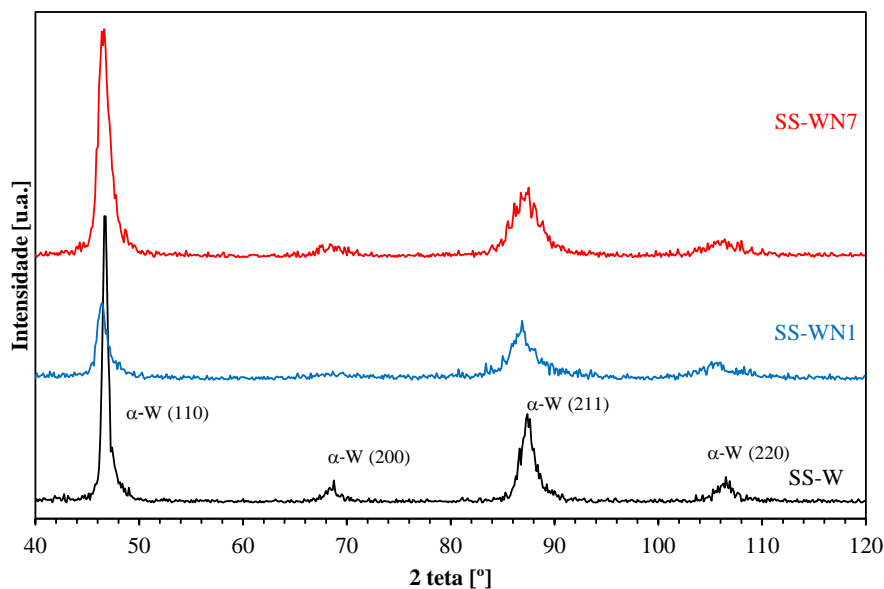
A análise da topografia pós-deposição, por AFM e acoplada nas Figuras 4.1 e 4.2, mostra que as topografias do filme W (Figura 4.1 (a)) e WN1 (Figura 4.1(a)) são semelhantes apesar de depositados sobre diferentes substratos. Assumindo que o tipo de crescimento e topografia é independente do substrato, parece que a adição de azoto promove uma diminuição do valor de  $Z_{máx}$ . Os valores de rugosidade e de área de superfícies obtidos são compilados na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2** - Valores de rugosidade média, desvio padrão e área de superfície real obtidos como o programa Gwyddion, para análises para análises 4 $\mu\text{m}^2$  no estado pós-deposição.

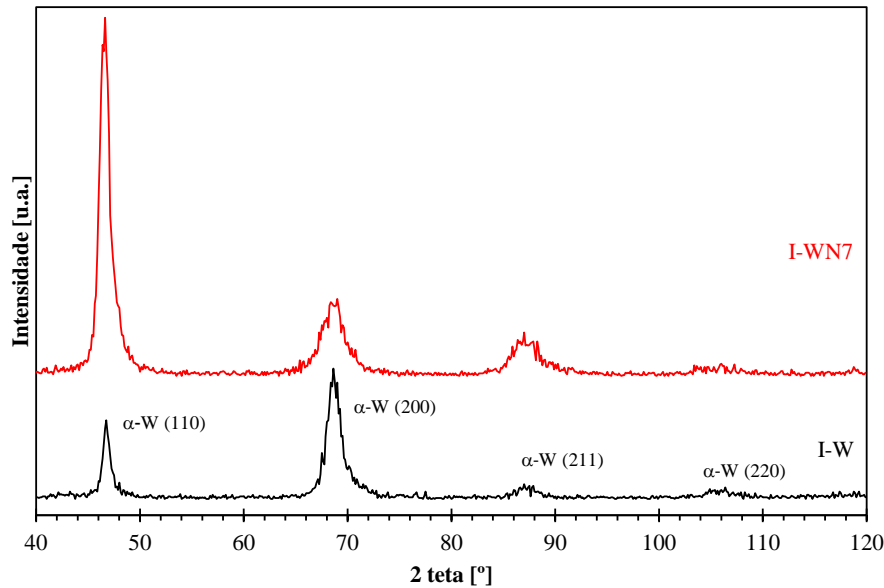
Amostra	$R_a$ [nm]	RMS [nm]	Área de superfície [ $\mu\text{m}^2$ ]
SS-WN1	8,74	11,1	4,4
I-W	19,2	23,6	4,5
I-WN7	48,6	58,8	4,7

A comparação dos valores de  $R_a$  e RMS permite avaliar a existência de depressões e saliências na superfície. Caso a superfície apresentar um perfil com desvios padrão pouco significativos da linha média da superfície, os valores  $R_a$  e RMS serão similares. Já na presença de depressões ou saliências, o valor RMS será superior a  $R_a$ . Pelos resultados apresentados na Tabela 4.2 pode-se concluir que se verifica o segundo caso. Em adição, comparando estas duas grandezas, é possível concluir que para valores maiores de RMS a diferença em relação a  $R_a$  aumenta, indicando que esta rugosidade resulta de espaços intercolunares profundos e de saliências à superfície da amostra, como resultado do crescimento dos filmes. De facto nas imagens tridimensionais de AFM presentes nas Figuras 4.1 e 4.2 são visíveis os desníveis dos topos das colunas dos filmes, nomeadamente a existência de depressões (zonas mais escuras). Contudo, os valores de  $R_a$  e  $Z_{\text{máx}}$  obtidos estão em concordância com valores obtidos por outros investigadores que depositaram tungsténio por pulverização catódica com parâmetros de deposição semelhantes [43].

No que respeita a evolução estrutural dos filmes após deposição (Figuras 4.3 e 4.4) pode concluir-se que o filme singular W exibe, independentemente do substrato utilizado, estrutura cúbica de corpo centrado,  $\alpha$ -W (Ficha ICDD nº 04-0806). Embora este revestimento tenha sido sintetizado simultaneamente em ambos os substratos, pode concluir-se que exibe orientação preferencial segundo o plano (220) quando depositado sobre a liga de Invar 36, já que a sua intensidade relativa é muito superior à indicada pelo padrão ICCD.



**Figura 4.3** – Difratogramas dos revestimentos depositados em aço 316L (AISI), no estado pós-deposição.



**Figura 4.4** - Difratomogramas dos revestimentos depositados em Invar 36, no estado pós-deposição.

Para os filmes WN1 e WN7 obtidos em atmosfera reativa, tal como seria de esperar, não há alteração da fase cristalina, isto é, mantém-se estrutura CCC  $\alpha$ -W. Este resultado está de acordo com os trabalhos anteriormente desenvolvidos no CEMUC-SEG, onde a fase nitreto,  $W_2N$ , só era detetada para concentrações em azoto superior a 50% at..

Todavia, a presença de N na rede CCC do W, parece induzir, simultaneamente, um ligeiro alargamento e deslocamento dos picos DRX para ângulos de difração menores, quando comparados com o do filme W. Embora não se tenham quantificado os parâmetros estruturais de rede dos filmes em estudo, é sabido que o deslocamento dos picos de difração para valores de  $2\theta$  menores, traduz-se num aumento do parâmetro de malha. Esta variação é normalmente indicativa da presença de azoto em posições intersticiais na rede CCC do tungsténio. Os filmes WN1 e WN7 possuem teores em N muito baixos, próximos do limite de solubilidade indicado para este sistema (até 2%at. [44]), não formando soluções sólidas sobressaturada.

O valor do tamanho de grão varia na razão inversa da largura dos picos DRX (largura a meia altura ou largura integral). Assim a diminuição de intensidade dos filmes W-N, associada ao aumento da largura poderá indiciar uma diminuição do tamanho de grão da fase cristalina  $\alpha$ -W.

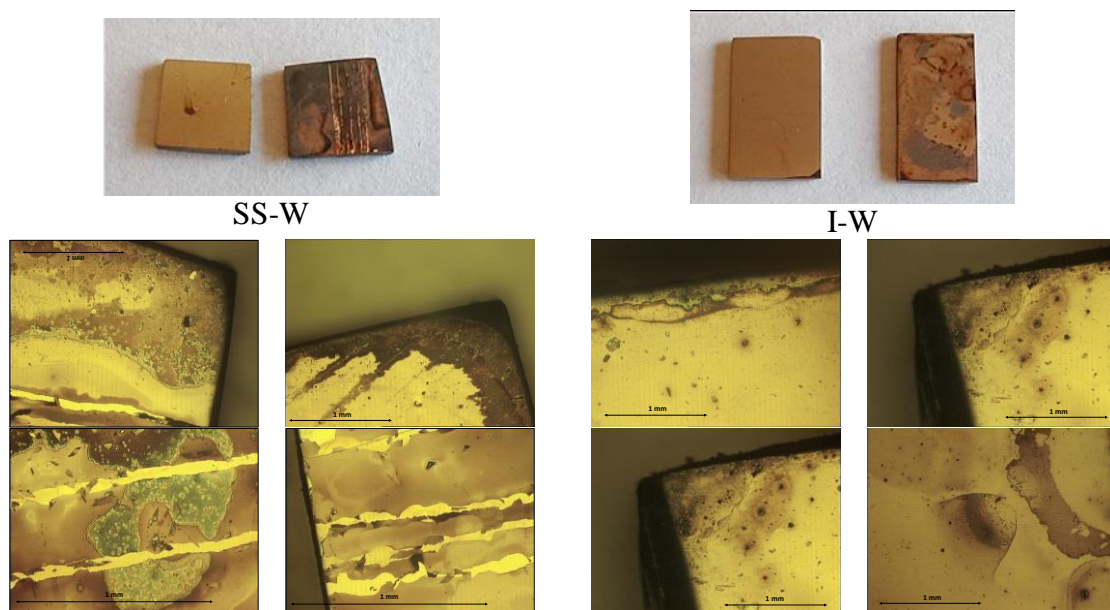
## 4.2. Filmes pós-esterilização em vapor

Um requisito importante para os equipamentos/materiais destinados a estar em contato com fluidos internos do corpo é que estes devem ser esterilizados. A esterilização, em sentido prático, pode ser definida como a completa remoção ou a destruição de microrganismos.

Antes da imersão em saliva um grupo de amostras, revestidas e não revestidas, foram sujeitas ao ciclo de esterilização por autoclave, utilizado na consulta externa de Medicina Dentária - HUC. Pretende avaliar-se o efeito da atmosfera húmida e quente (134°C durante 50 min.) no comportamento dos materiais em estudo.

O primeiro passo foi a sua inspeção visual, depois de retiradas das mangas, todas as amostras que não mostraram alterações significativas da superfície dos filmes, nomeadamente descolamentos e picadas de corrosão, foram colocadas em solução de saliva e as restantes foram caracterizadas.

As superfícies dos substratos não mostraram alterações significativas. O mesmo não se pode dizer relativamente ao comportamento dos filmes. No que concerne o filme W, amostras SS-W e I-W, as imagens de superfície obtidas por microscopia ótica, estão compiladas na Figura 4.5.



**Figura 4.5** - Imagens por microscopia ótica da superfície do revestimento W após esterilização.

Da análise destas fotografias é possível concluir que o processo de esterilização provocou alterações físicas nos filmes. Para além da evidente alteração de coloração da

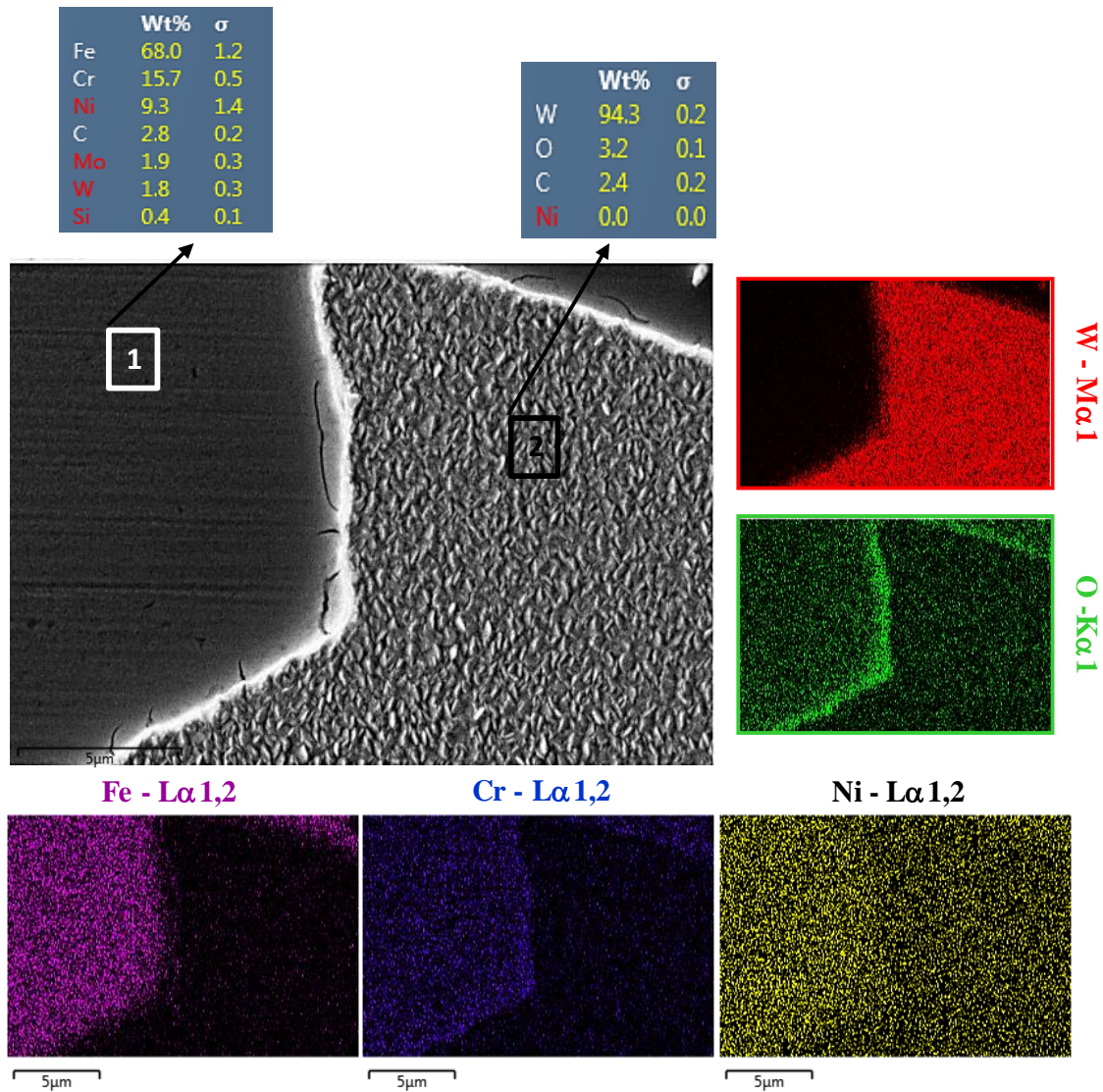
superfície, associada a zonas escuras e picadas, principalmente ao nível das arestas das amostras, foi também possível observar arrancamento do próprio filme. O descolamento transversal do filme W manifestou-se quando o substrato era de aço 316L (AISI) em oposição ao observado no filme depositado sobre Invar 36.

Este comportamento poderá estar relacionado com dois fatores, a saber:

- i) com o estado de tensões de compressão no filme W, superior no depositado em aço comparativamente ao obtido em Invar, atendendo aos valores de coeficientes de dilatação térmicas;
- ii) com o polimento manual imperfeito das amostras, originando um desbaste mais acentuado nas arestas com a consequente diminuição de ligação durante a formação do filme.

Para compreender este comportamento, efetuou-se análise em superfície por SEM-EDS, apresentando-se na Figura 4.6 a quantificação elementar por microanálise por raios-X e os respetivos mapas de distribuição elementar. Como se pode concluir da observação da micrografia SEM, existem duas zonas distintas, uma escura denominada de 1 e uma outra numerada pelo número 2. A primeira é relativa ao substrato de aço, quantificando-se os elementos que constituem a sua composição química. Nesta zona ocorreu destacamento de filme, zona 2 onde, inclusive, se identifica os topos da morfologia colunar do filme W.

A comparação das distribuições elementares, associada a cada cor, é compreensível. Um reparo apenas para a distribuição do O e do Ni, que aparecem mais acentuados sobre o aço 316L (AISI). Todavia a análise em área sobre o revestimento não revelou a presença de elementos provenientes do substrato (Fe, Cr ou Ni), podendo concluir-se que apesar da falta de adesão, parece que o aquecimento em meio húmido não é suficiente para promover a difusão de elementos tóxicos através do filme W.

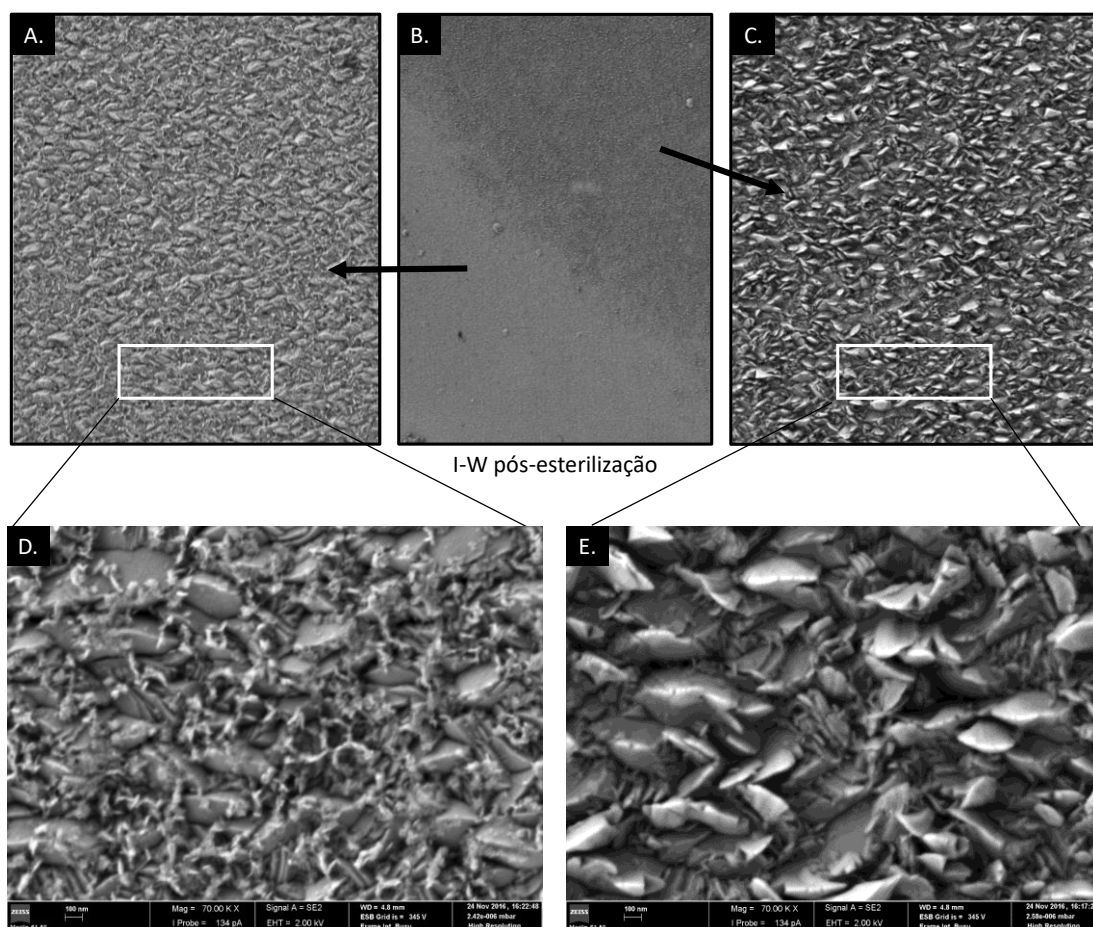


**Figura 4.6** – Mapas de distribuição elementar EDS e microanálise por raios-X da superfície do filme SS-W após esterilização.

Dado que o Invar 36 possui um teor em Ni mais elevado do que o inerente ao aço inoxidável 316L (AISI) efetuou-se, também, a análise em superfície por SEM no filme W, amostra I-W. Como foi mencionado anteriormente, esta amostra apresentava zonas de coloração distintas (ver Figura 4.5) que se conseguiram identificar por SEM. As micrografias obtidas encontram-se na Figura 4.7. À imagem central B, estão acopladas as micrografias laterais, A e C, que traduzem as zonas mais claras e mais escuras da superfície do filme W, respetivamente. A ampliação de 7000x destas áreas correspondem as micrografias D e E. Como se pode concluir da análise desta figura, a topografia observada é similar nas duas zonas sendo a resultante do crescimento colunar do revestimento. Todavia, a zona denominada clara exhibe um outro material, tipo filamento, entrelaçado entre os topos das colunas no filme. Pensa-se a diferença de tonalidades

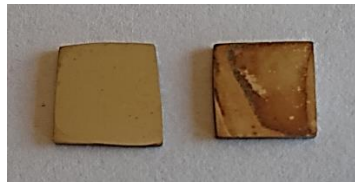


observada será devida à cor mais clara deste resíduo. Infelizmente, não se consegue apontar a natureza deste material funicular já que não foi efetuada microanálise.

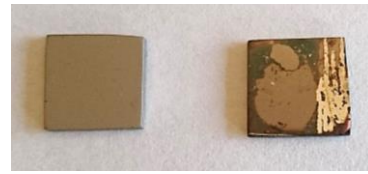


**Figura 4.7** - Micrografias em superfície por SEM, do filme W pós-esterilização em Invar 36.

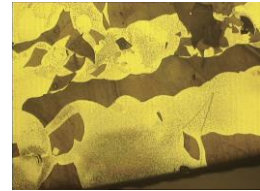
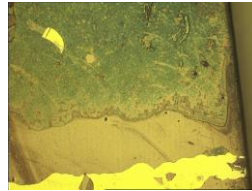
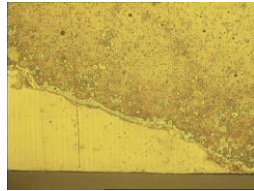
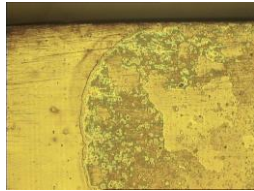
Relativamente aos filmes do sistema W-N, Figura 4.8 exibe um conjunto de imagens representativas da superfície dos filmes WN1 e WN7, obtidas por microscopia ótica. Tal como se concluir, a esterilização provocou, à semelhança do obtido no filme W, o aparecimento de manchas superficiais em todas as amostras. Uma vez mais, os piores comportamentos à presença de humidade e calor, identificados como descolamentos, apenas foram observados nos filmes depositados em aço 316 L (AISI). Uma das amostras retiradas da manga, a SS-WN7, mostrou mesmo uma grande área de destacamento do filme.



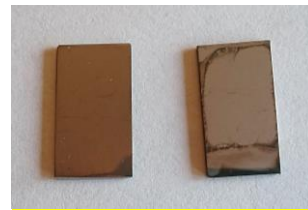
SS – WN1



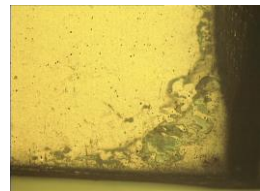
SS – WN7



**Figura 4.8-** Imagens da superfície do revestimento W após esterilização, por microscopia ótica.



I – WN7



Executou-se o mesmo procedimento do utilizado no filme W, ou seja, as amostras W-N esterilizadas foram analisadas em superfície por SEM-EDS, mas somente as de aço inoxidável revestidas.

As Figuras 4.9 e 4.10, relativas à amostra SS-WN1, mostram várias micrografias representativas das colorações superficiais obtidas após esterilização e a microanálise em diferentes áreas, respetivamente.

A análise da Figura 4.9 permite concluir que, tal como no caso do filme W, é a formação de um outro material localizado entre o relevo topográfico do filme WN1 que origina a colocação mais escura à superfície das amostras. Neste caso, o material formado não exibe a forma de filamentos dispersos, mas parece surgir de um modo contínuo minimizando o próprio relevo do estado pós-deposição do filme WN1 (zonas claras). A microanálise em área A, B e C mostradas na Figura 4.10, revela que há uma constância em termos de identificação elementar, isto é, além dos elementos constitutivos do filme, W e N, só são identificados os restantes elementos de contaminação, C e O.

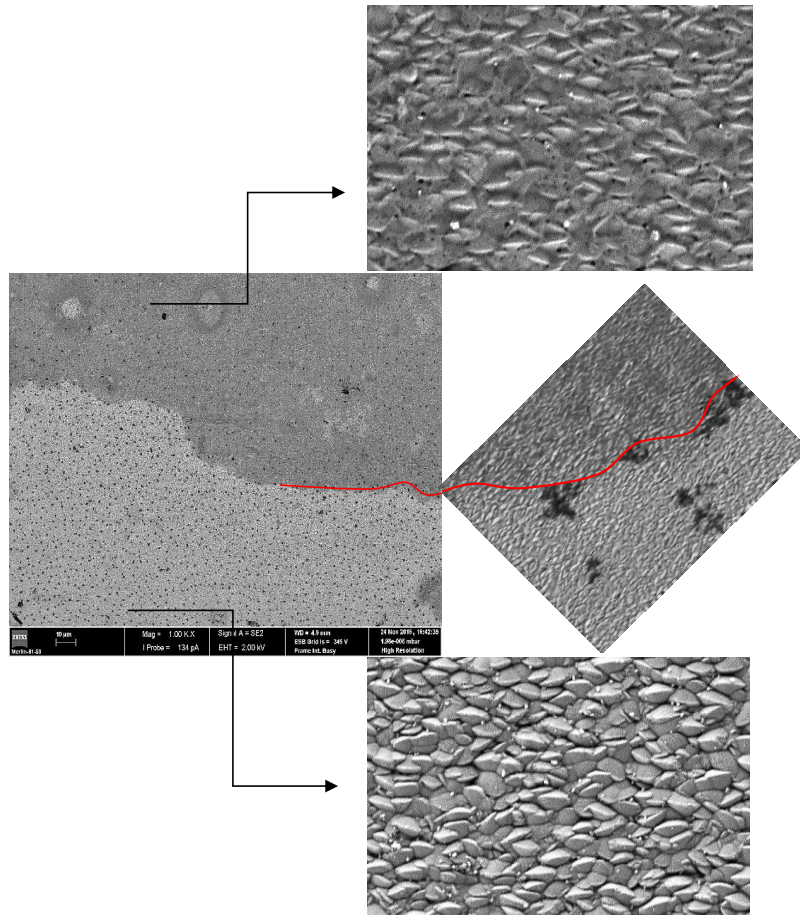


Figura 4.9- Micrografias por SEM da superfície da amostra SS-WN1 após esterilização.

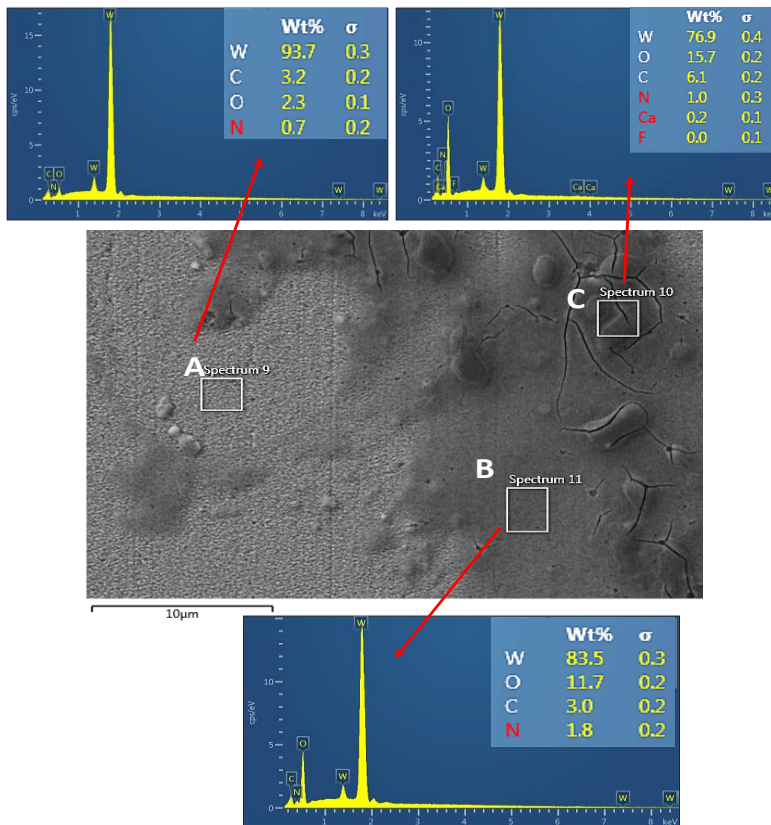


Figura 4.10- Microanálise por raios-X da superfície do filme SS- WN1 após esterilização.

Assim, pode concluir-se que o processo de esterilização utilizado pelo Departamento Dentário do HUC não promove a libertação dos iões metálicos provenientes do substrato, desde que o revestimento permaneça aderente. Todavia, importa referir que o teor em O é significativamente mais elevado nas zonas escuras, ~16%pd, comparativamente às áreas mais claras, ~2,3 %pd. Este resultado poderá indicar a presença de um óxido W-O e/ou um hidróxido W-OH. Esta hipótese poderia ser validada, se se tivesse efetuado análise por DRX e/ou quantificado o elemento H, mas não é possível por EDS.

A amostra SS-WN7 também foi analisada por SEM-EDS. Os resultados obtidos encontram-se nas Figuras 4.11 e 4.12, mostrando as micrografias e a microanálise EDS em três áreas superficiais distintas, respetivamente. Como se pode concluir o comportamento à esterilização deste filme é similar ao observado para o WN1. Também na amostra SS-WN7 as zonas superficiais mais escuras podem ser associadas à formação de um material que fica localizado entre a topografia, anulando o efeito do crescimento colunar do filme. Esta amostra exibiu, também, aglomerados de partículas dispersos pela superfície, tal como se pode observar na Figura 4.11. A análise EDS destes grânulos, Figura 4.12, revela composição química distinta da avaliada nas áreas A, B e C. Estas fragmentos contém dois elementos metálicos, W e Ca.

Não é fácil explicar a presença deste metal alcalino-terroso, já que nenhuma das amostras anteriormente caracterizadas apresentou este elemento. De facto, também nenhum dos filmes W e WN1 exibiram este tipo de partículas à superfície. Como o meio envolvente durante o ciclo de esterilização é vapor de água, este poderá provir do incorreto manuseamento durante o ciclo de esterilização. É importante referir que não foi a autora deste trabalho a preparar o tratamento e que, inclusive, as amostras foram colocadas juntamente com outros materiais que necessitavam de ser esterilizados. De facto a dureza da água é quantificada pela concentração (mg/L) do carbonato de cálcio,  $\text{CaCO}_3$ .

Escolheu-se uma outra zona na amostra SS-WN7 para realizar análise SEM-EDS. A micrografia da Figura 4.13 mostra as duas tonalidades da superfície assim como duas partículas esféricas.

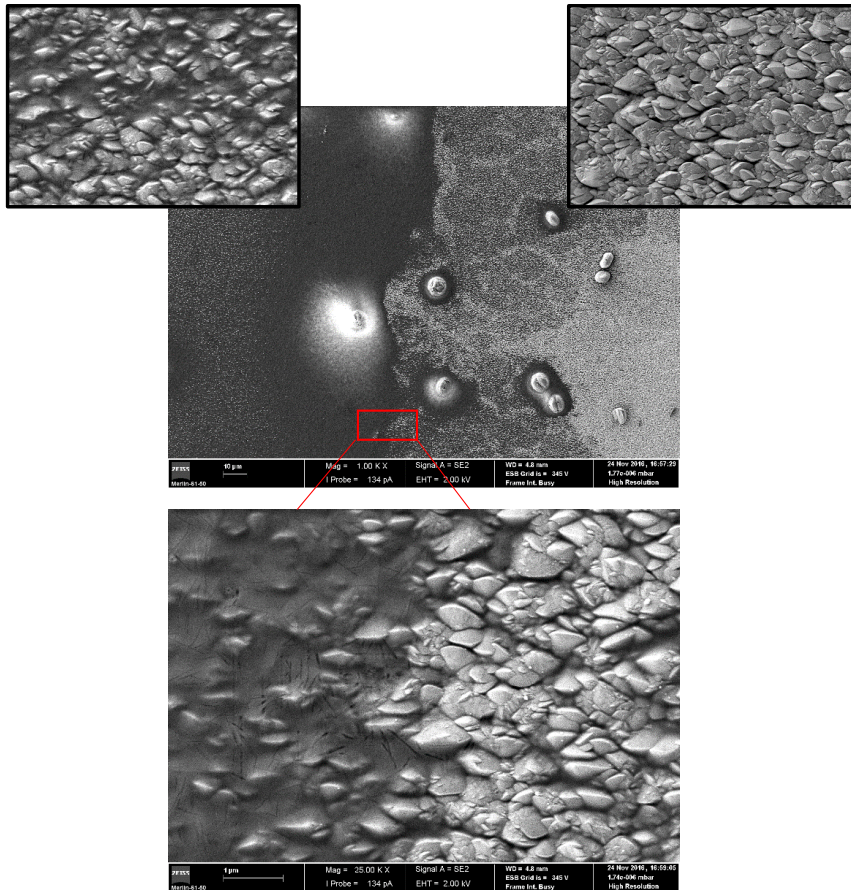


Figura 4.11 – Micrografias por SEM da superfície da amostra SS-WN7 após esterilização.

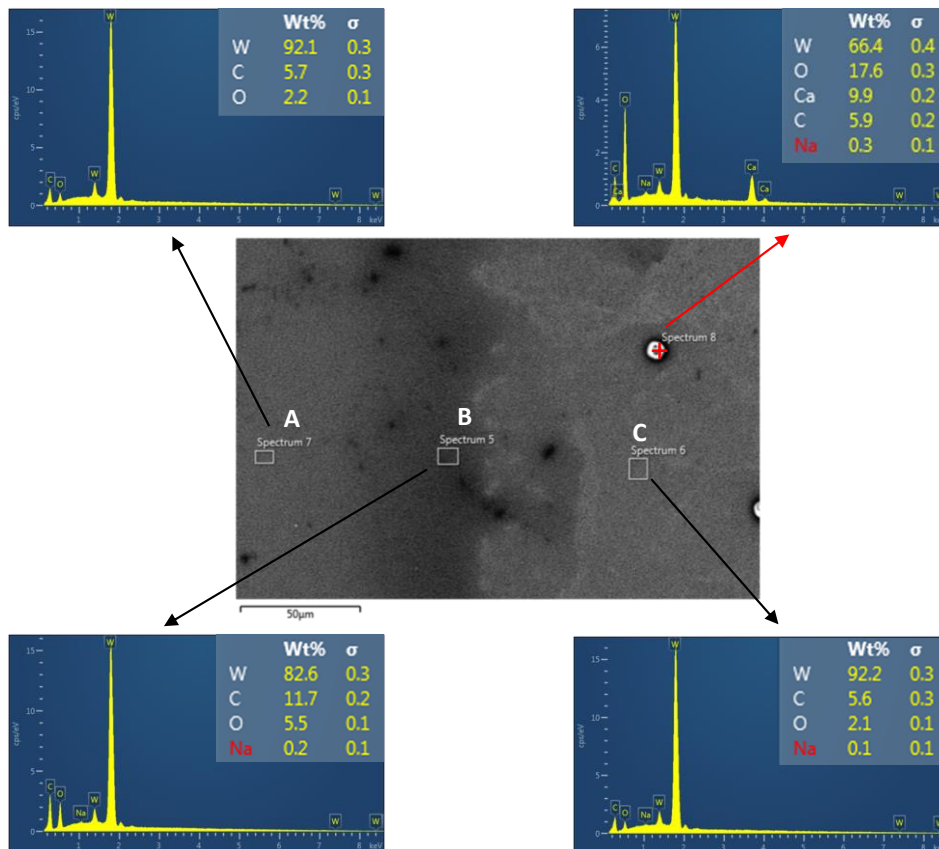
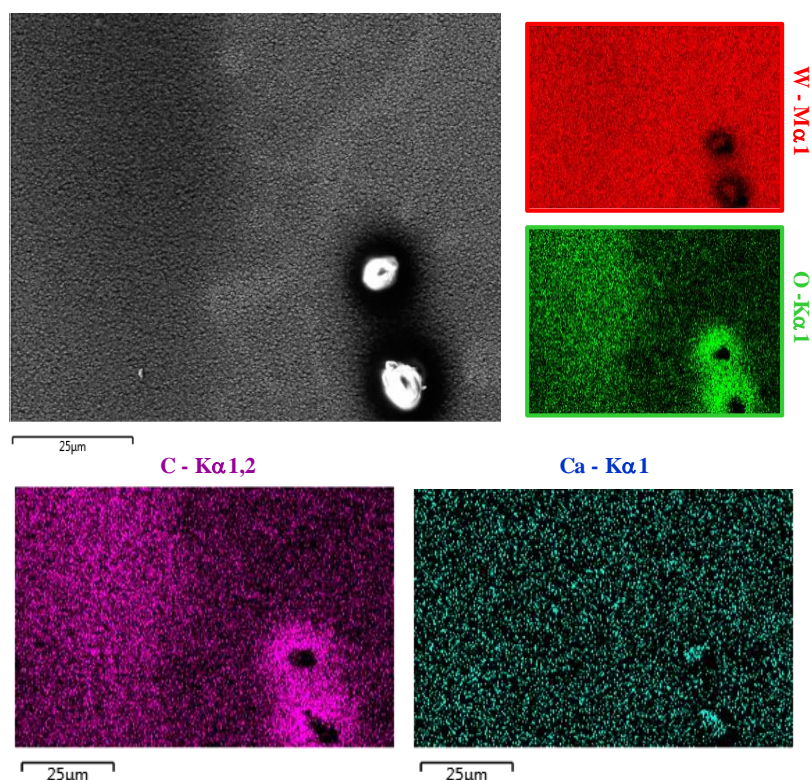


Figura 4.12 - Análise EDS em superfície do filme WN7 depositado em aço 316L(AISI).

A distribuição uniforme do tungstênio, mapa vermelho, confirma que não houve descolamento do filme e as distribuições do O (verde) e do C (roxo) ocorrem preferencialmente na zona mais sombreada da amostra. Relativamente ao Ca, para além da acumulação nas partículas, resultado coincidente com a análise pontual mostrada na Figura 4.12, este está, também, uniformemente distribuído em toda a superfície.

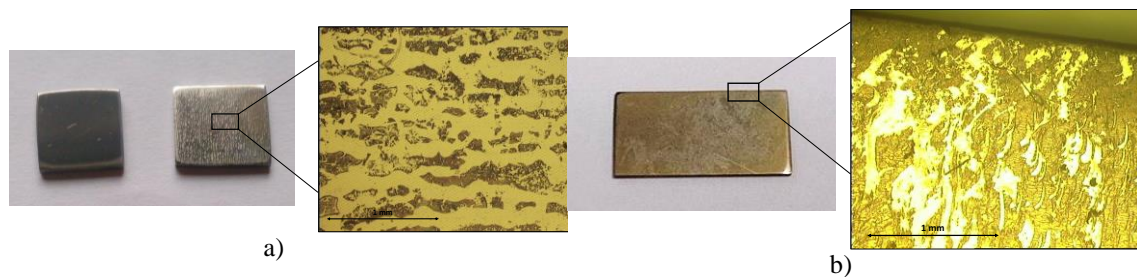


**Figura 4.13** - Mapas de distribuição elementar EDS na superfície do filme SS-WN7 após esterilização.

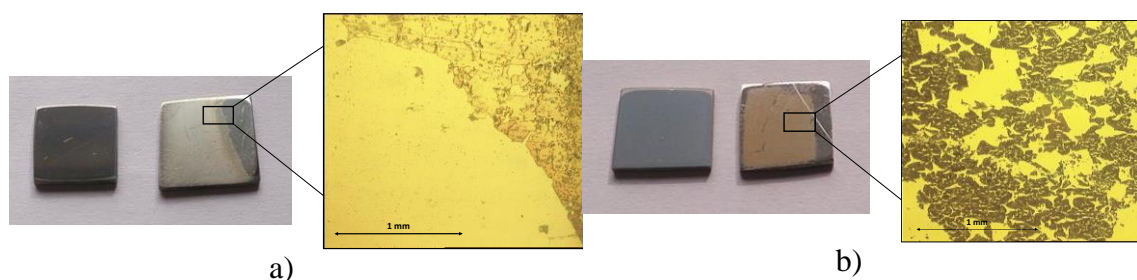
### 4.3. Filmes pós-imersão em saliva

Após o ciclo de esterilização, as amostras foram retiradas da manga com ajuda de uma pinça e colocadas em frascos contendo saliva sintética. O número de amostras por recipiente variou entre 1 e 3 de modo a respeitar a razão de 10ml de saliva por cada cm<sup>2</sup> de área da amostra. Os frascos fechados foram colocados numa estufa à temperatura constante de 37°C durante 30 dias.

As Figuras 4.14 e 4.15 mostram as imagens representativas da superfície dos filmes em estudo depositados em Aço 316L (AISI) e em Invar, após a imersão em saliva artificial.



**Figura 4.14** - Fotografia dos filmes W, após imersão em saliva artificial, depositados sobre AISI 316L e INVAR 36, respetivamente; a) SS-W; b) I-W.

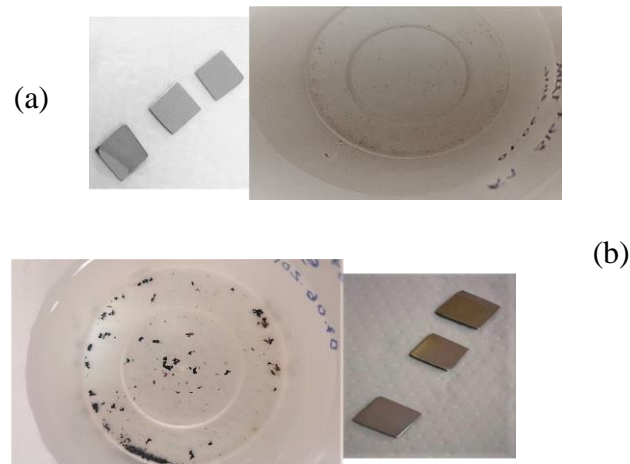


**Figura 4.15** - Fotografia dos filmes W-N, depositados em AISI3016L, após imersão em saliva artificial; a) SS-WN1; b) SS-WN7.

O filme singular W apresentou extensões de descolamento muito elevadas. Este comportamento foi observado em ambos os substratos, como se pode confirmar pela Figura 4.14. Assim, optou-se por não fazer a caracterização das amostras SS-W e I-W no estado pós-imersão em saliva artificial.

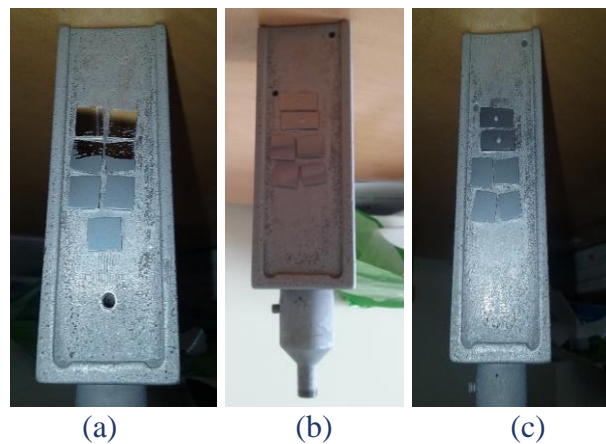
No que concerne aos filmes do sistema W-N também se detetou grandes destacamentos, em particular os sinterizados em aço 316L (AISI), Figura 4.15, e certificados pelos depósitos no fundo do recipiente, Figura 4.16. Como não se vigiaram as amostras durante o tempo de permanência na mufla, não se consegue indicar o tempo exato em que ocorreu a falta de adesão.

Este inesperado resultado pode estar relacionado, não com o efeito da saliva nos filmes, mas com o próprio processo de deposição. Durante a deposição de um lote de amostras, a autora verificou que o processo de *etching*, passo que antecede a deposição propriamente dita, não estava a atingir todas as amostras coladas no porta-substratos. Esta observação foi registada e pode ser visualizada na Figura 4.17.



**Figura 4.16** - Fotografias das amostras de aço 316L (AISI) revestidas com filmes W-N após imersão em saliva e os respectivos resíduos no fundo do copo; a) SS-WN1 e b) SS-WN7.

A Figura 4.17 c) mostra a posição das amostras no porta-substratos na formação dos filmes; e na a) pode observar-se que 4 amostras colocadas na parte superior do suporte apresentaram descolamento logo após a deposição, ao serem retirados na câmara de deposição. Conclui-se que havia uma altura ótima a respeitar para que o *etching* fosse eficaz.

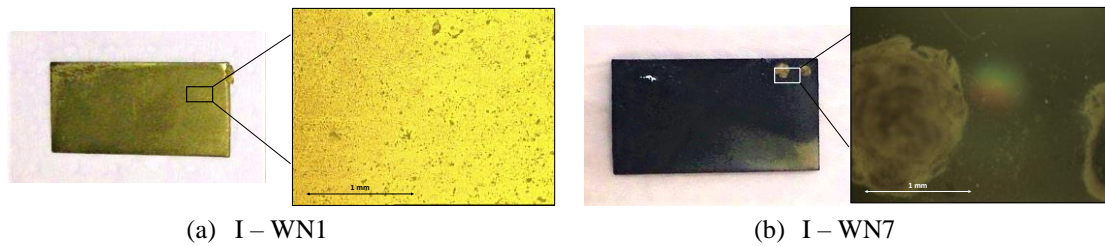


**Figura 4.17** - Porta-substratos standard utilizado neste trabalho e o posicionamento aleatório de amostras.

Todavia, importa também referir que o grau de tensões de compressão nos filmes pode ser um fator explicativo deste comportamento. Os coeficientes de expansão térmica dos substratos utilizados são de  $\sim 16$  e  $1,5 \mu\text{m/K}$ , para o Aço e Invar, respetivamente (ver Tabela 3.2). Tomando o valor dos filmes à base de W similar ao referenciado para o tungsténio maciço,  $4,5 \mu\text{m/mK}$ , pode-se aferir que o aço é passível de induzir tensões de compressão superiores e, conseqüentemente, facilitar o destacamento dos filmes, tal como se observou.

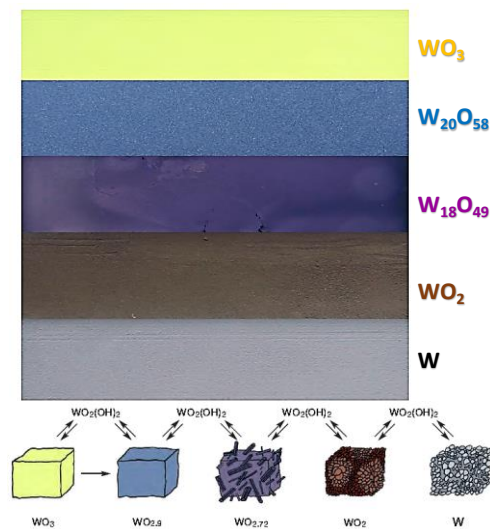


O melhor comportamento pós-imersão aparenta ser o do sistema W-N depositado em Invar. A amostra I-WN1 mostrou uma bonita cor amarela, enquanto o filme WN7 ficou preto após 30 dias em contacto com a solução saliva, Figura 4.18.



**Figura 4.18** - Imagens da superfície das amostras pós-imersão em saliva artificial, por microscopia ótica.

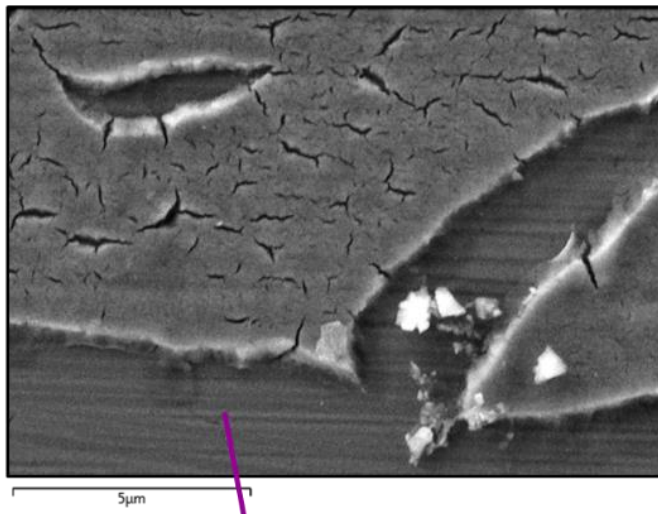
Estas diferenças de tonalidades podem estar relacionadas com a formação de óxidos de tungsténio. Estes exibem uma gama de cores, desde o amarelo ao castanho, função do teor em O. Como se pode observar na Figura 4.19, o óxido  $WO_3$  (associado ao ião  $W^{6+}$ ) apresenta uma cor amarela enquanto o óxido  $WO_2$  (associado ao ião  $W^{4+}$ ) é conhecido por exibir um tom castanho-chocolate [45].



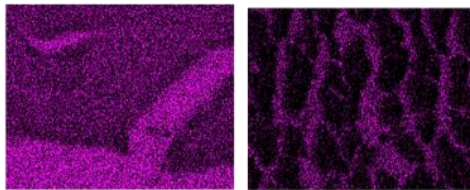
**Figura 4.19** - As diferentes cores dos óxidos de tungsténio, preparadas por redução;  $WO_3$  amarelo,  $W_{20}O_{58}$  azul,  $W_{18}O_{49}$  violeta,  $WO_2$  castanho chocolate e o metal W de cor cinzenta. (Adaptado da referência [45]).

A Figura 4.20 resume o estudo por SEM-EDS do sistema W-N depositado em aço.

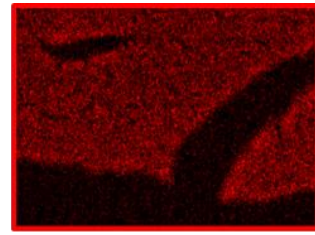
SS – WN1, pós-imersão



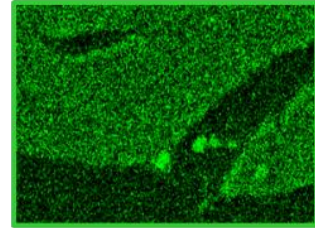
substrato



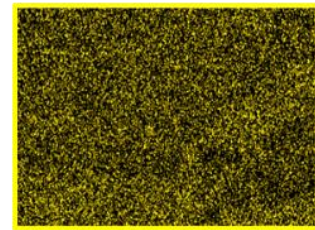
Fe - Lα1,2



W - Mα1

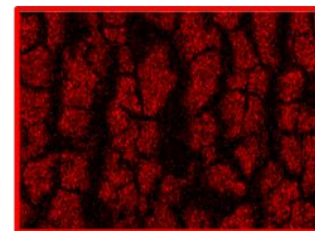
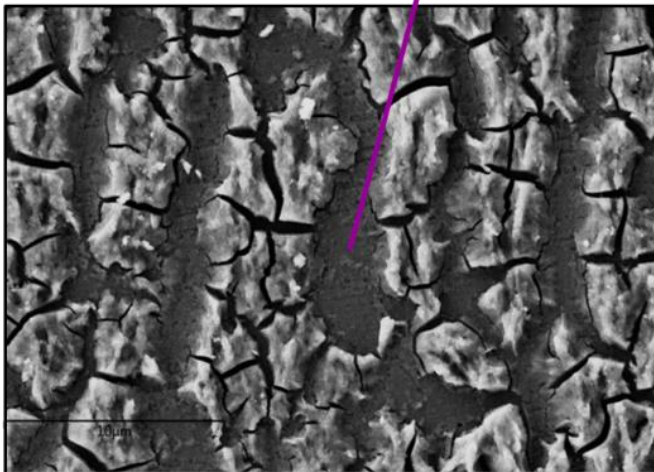


O - Kα1

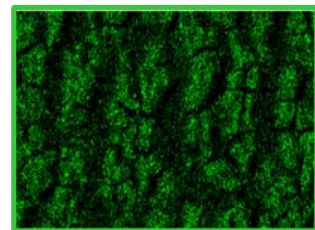


Ni - Lα1,2

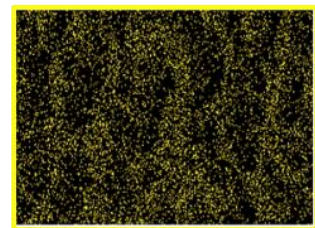
SS – WN7, pós-imersão



W - Mα1



O - Kα1



Ni - Lα1,2

**Figura 4.20** - Amostras de aço 316 (AISI) revestidas com filmes W-N após imersão em saliva.

A morfologia da superfície está apresentada na imagem SEM. Em ambas as superfícies de WN1 e WN7 é visível o substrato que exibe um cinzento mais escuro e o

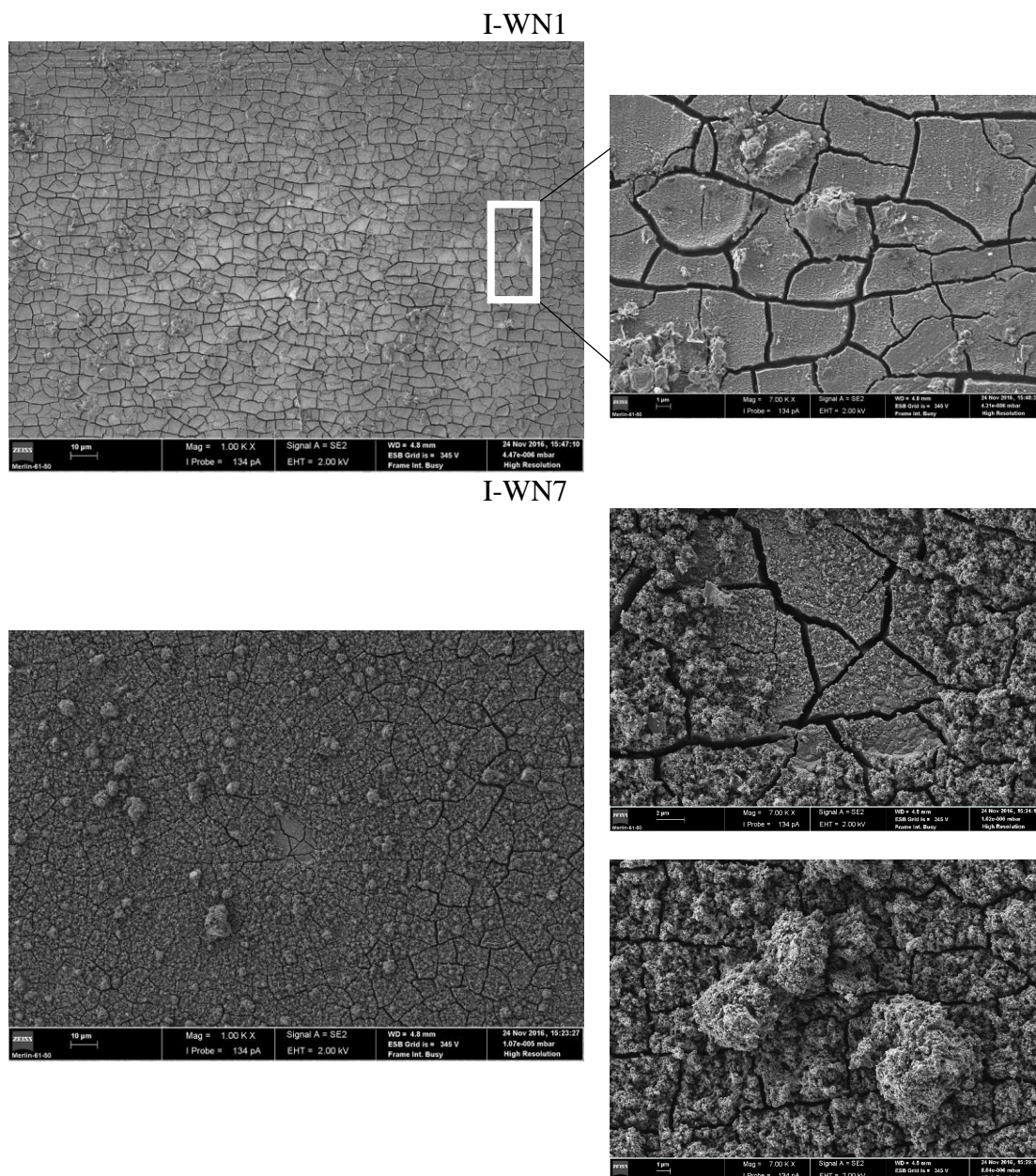
filme com um tom mais claro. A análise mais atenta revela mesmo o degrau formado entre o filme e o substrato, resultante do descolamento do filme. De notar que, além de ocorrer descolamento dos filmes, o filme remanescente exhibe bastantes fraturas.

A distribuição do ferro permite identificar o substrato pois é o único material das amostras que contém ferro. Pela análise EDS realizada, observa-se que este elemento encontra-se distribuído por toda a superfície da amostra SS-WN1 todavia existe uma diferença de intensidade da tonalidade roxa que identifica este elemento. Comparando a imagem de distribuição do ferro com a morfologia de superfície, conclui-se que a zona com o tom arroxado mais intenso corresponde à área do substrato. Assim, tal como seria de esperar, o ferro tem distribuição preferencial sobre o substrato. Seguindo o mesmo método de análise para o revestimento WN7, conclui-se que o ferro encontra-se maioritariamente na área do substrato. Tal como seria esperado, o tungsténio mostra distribuição preferencial na zona identificada anteriormente para o filme. Pelas imagens obtidas em EDS, a marcação do tungsténio na superfície (vermelho) encontra-se na área do filme e não há mapeamento deste elemento no substrato.

Um ponto fulcral do estudo EDS das amostras no estado pós-imersão em saliva artificial é compreender a libertação de níquel. A análise EDS no estado pós-esterilização não identificou níquel na superfície das amostras, Figuras 4.10 e 4.12. No estado pós-imersão em saliva artificial, as amostras aço do sistema W-N contêm níquel distribuído em toda a superfície, segundo a análise EDS apresenta a amarela na Figura 4.20.

O elemento O, encontra-se maioritariamente distribuído sobre os filmes. De notar que, tal como foram verificadas alterações da coloração das amostras de Invar, as amostras de aço sofreram efeito semelhante nas zonas onde não ocorreu descolamento. A coloração amarela dos filmes após a imersão em saliva pode estar relacionada com a presença de um óxido na superfície dos filmes.

A análise morfologia da superfície das amostras I-WN1 e I-WN7 é apresentada na Figura 4.21. Genericamente, as superfícies apresentam topografias semelhantes. A imersão em saliva artificial provocou a rutura de ambos os filmes sob a forma de “ilhas”. A diferença observada na superfície dos filmes é justificada pela presença de uma espécie de pó que foi “pulverizado” sobre superfície do filme de uma forma não uniforme, sendo que há inclusive formação de aglomerados de partículas.



**Figura 4.21** - Imagens SEM da superfície das amostras I-WN1 e I-WN7 no estado pós-imersão em saliva artificial.

Com o objetivo de compreender a composição química deste material granular sobre a superfície das amostras, prosseguiu-se para a análise EDS das mesmas amostras. A Figura 4.22 mostra os resultados obtidos.

De um modo geral, existem semelhanças entre as duas superfícies, destacando-se a distribuição preferencial de O sobre o filme e a distribuição em Ni por toda a superfície mas com intensidade superior no filme. Em contraste, a distribuição elementar de W no filme WN7 é a oposta à distribuição no filme WN1. Isto é, na superfície do filme que de espessura menor que mostrou coloração amarela após a imersão em saliva, o tungstênio

distribuiu-se preferencialmente sobre a superfície do filme. Já para o revestimento que adquiriu uma cor preta após a imersão em saliva, o W é detetado entre as fendas do filme. Este facto indica uma diferença na composição química superficial destas amostras.

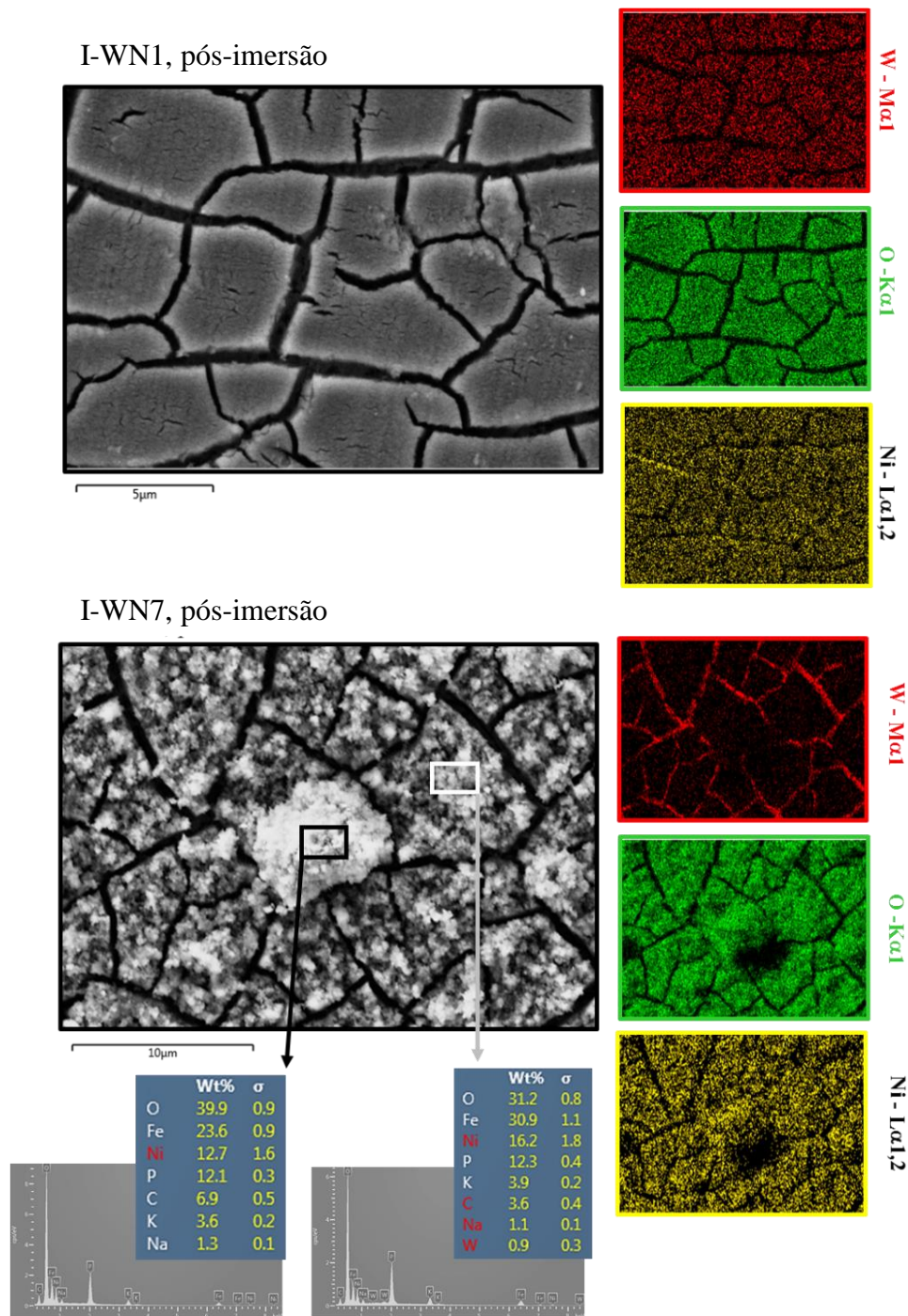


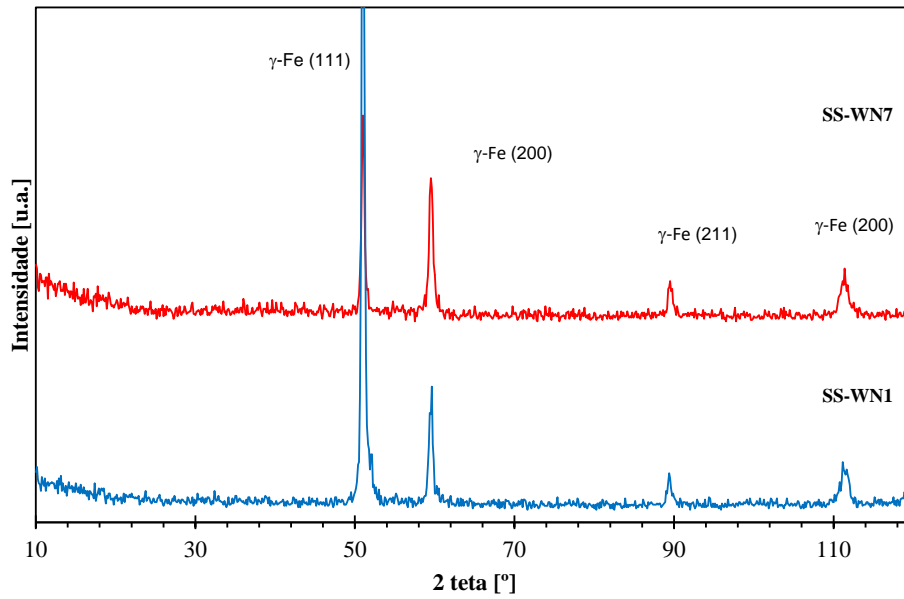
Figura 4.22 - Amostras de Invar revestidas com filmes W-N após imersão em saliva.

Relativamente ao material formado por imersão sob a forma granular branca, não foi detetado tungsténio e parece existir uma maior concentração em O nesta área.

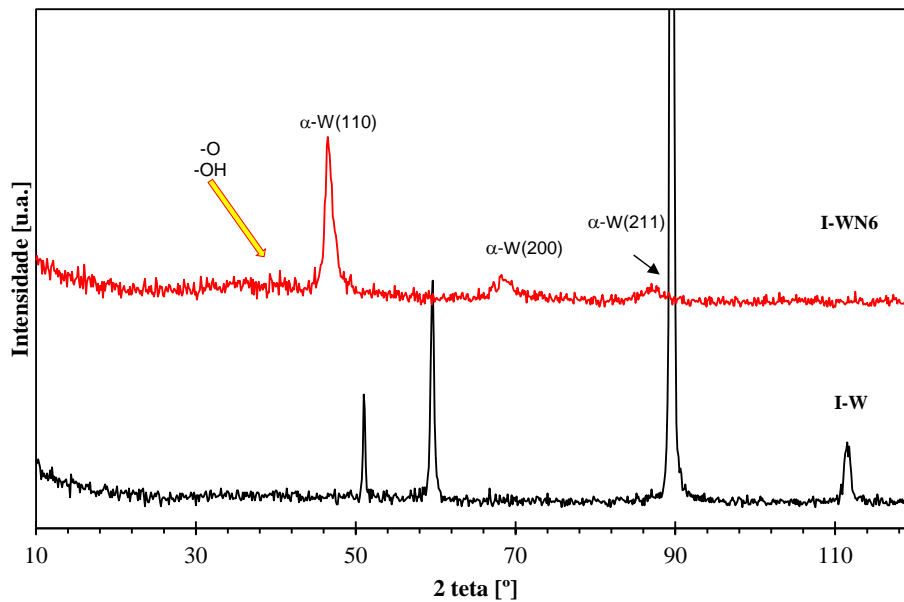
Para aferir as alterações estruturais provocadas pela imersão em saliva artificial, realizou-se difração de raios-X. Os difratogramas obtidos estão apresentados na Figura 4.23.

Tal como se pode observar na Figura 4.23a), para os filmes depositados em aço apenas se obteve difração do substrato pelo que são se verificam picos de difração do tungsténio. Todavia, esta dúvida de existência ou não de filme na superfície do aço é retirada pela análise morfológica apresentada anteriormente na Figura 4.20, onde é visível o filme depositado. Assim, o facto de apenas surgirem picos de difração do substrato não permite concluir que não existe filme na superfície. Torna-se necessário recordar a ocorrência de descolamento destes filmes que provoca áreas de exposição do substrato e conseqüentemente, deteção dos planos cristalográficos do substrato que se sobrepõe ao revestimento remanescente.

A Figura 4.23b) sumaria a avaliação estrutural obtida para os filmes W e WN7 depositados em Invar. Entre estas duas amostras, somente o revestimento WN7 é identificado pelos picos de difração da fase CCC  $\alpha$ -W. A difração dos picos do substrato para o filme W é justificada pela ocorrência de rutura do filme que expôs o substrato e causou a difração dos planos da fase austenítica,  $\gamma$ -Fe proveniente do substrato, tal como caracterizado anteriormente (secção 4.1 - Figura 3.1). Os resultados de difração do filme WN7 em Invar permitem identificar todos os picos de difração dos planos do  $\alpha$ -W apresentados anteriormente, no estado pós-deposição. Todavia, ocorrem a formação de uma pequena bossa para valores de  $2\theta < 40^\circ$ , indicado na Figura 4.23(b) por uma seta amarela. Segundo estudos anteriores, os planos cristalográficos dos óxidos de tungsténio difratam para valores de  $2\theta$  inferiores a  $50^\circ$  para baixas temperaturas de oxidação [8]. Assim, esta pequena bossa observada pode estar relacionada com a presença de óxidos de tungsténio na superfície do filme que não formaram fase cristalina e por esta razão não formam picos bem definidos em difração de raios-X.



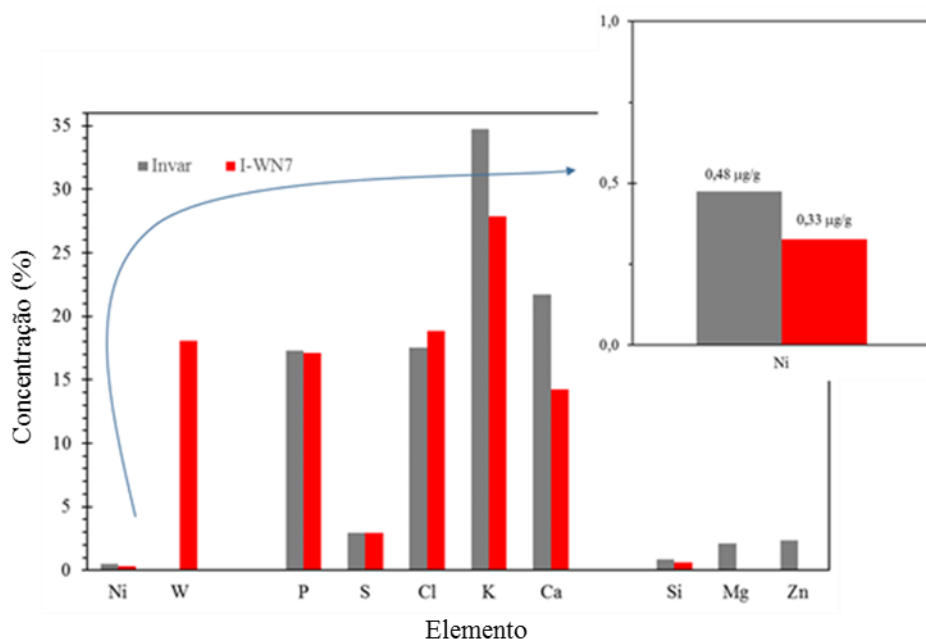
a)



b)

**Figura 4.23** - Efeito da imersão em saliva artificial na estrutura cristalina dos revestimentos, em aço 316L (AISI) e em Invar 36.

Embora o Invar não seja uma liga metálica com aplicabilidade biomédica, optou-se por fazer a análise FRX das soluções de saliva do substrato e deste revestido com e WN7 para aferir o teor em Ni, objetivo principal deste trabalho. Os resultados estão representados graficamente na Figura 4.24.



**Figura 4.24** – Variação da concentração elementar nas soluções de imersão do substrato Invar e da amostra revestida I-WN7.

A análise por FRX permite identificar os constituintes em solução. Salienta-se a presença de tungsténio na solução de imersão da amostra revestida I-WN7. Este resultado era espectável, devido às ao elevado número de fendas que povoavam a superfície dos filmes, Figura 4.21. Tendo em consideração o principal objetivo desta análise, aferir se o filme W-N dificulta a difusão ou não de níquel para o meio, avaliou-se o caso particular deste elemento.

Para tal é necessário considerar que apenas uma das faces está revestida. Assim, mesmo perante um caso ideal de barreira para o níquel iria existir uma pequena taxa de libertação causada pela superfície de livre difusão. Tendo isto o que se pode verificar é uma pequena diminuição da concentração de níquel na solução de imersão da amostra revestida. Como as amostras utilizadas neste trabalho possuem áreas de superfície diferentes (Tabela 3.5), calculou-se a libertação de níquel por área de superfície. Assim, obtiveram-se valores de  $0,09\mu\text{g}/\text{g}/\text{cm}^2$  e  $0,06\mu\text{g}/\text{g}/\text{cm}^2$  para a solução de imersão do substrato e I-WN7, respetivamente. Deste modo, pode-se concluir que mesmo num caso de mau comportamento do filme de tungsténio, houve uma ligeira diminuição da taxa de libertação de níquel.



# Capítulo 5

## Conclusões

O método de análise empregue neste trabalho permite elucidar acerca dos efeitos da esterilização e imersão em ambiente de simulação de cavidade oral, em revestimentos à base de tungsténio produzidos por pulverização catódica.

Tal como em estudo já realizados pelo Grupo de Materiais e Engenharia de Superfícies da Universidade de Coimbra, o equipamento de pulverização catódica da marca Hartec permite a deposição de filmes W e WN. Contudo, os filmes depositados demonstraram falta de adesão.

No estado pós-deposição conclui-se que os revestimentos produzidos apresentam a fase  $\alpha$ -W quer para o filme singular W quer para o sistema W-N. A pressão de azoto foi escolhida de forma a não formar nitreto de tungsténio, assim, o azoto ocupa as zonas intersticiais da estrutura cristalina do tungsténio e não é detetado em difração de raios-X. Relativamente à morfologia e topografia de superfície não se verificaram variações significativas entre os 3 revestimentos produzidos independentemente da adição de azoto e aumento da espessura do filme.

O método de esterilização afetou a superfície das amostras pelo que os filmes apresentaram manchas logo após o processo e em alguns casos ocorreu descolamento. Em adição, a análise morfológica permitiu observar aglomerados de partículas formados na superfície dos filmes e concluir que estas manchas estão relacionadas com a formação de uma substância sobre o filme que altera a cor da amostra. Pela análise elementar foi identificado cálcio na superfície dos filmes e inclusive nos aglomerados de partículas, o que indica contaminação pelo processo de esterilização.

A imersão em saliva artificial provocou alterações nas superfícies das amostras previamente esterilizadas. De um modo geral, ocorreu alteração da tonalidade dos filmes e nos piores casos, descolamento. Os filmes depositados sobre 316L AISI demonstraram descolamento, na generalidade já os filmes depositados sobre Invar mostraram melhor comportamento. Em adição, foi verificada uma variação na coloração do revestimento WN1 e WN7. A análise morfológica dos filmes WN1 e WN7 depositados em Invar mostrou que a variação da coloração está relacionada com a formação de um composto que foi como que pulverizado sobre a superfície. A análise estrutural do mesmo filme WN7 permitiu identificar uma pequena bossa nos resultados de difração de raios-X que pode identificar óxido de tungsténio na fase amorfa.

A análise química por Fluorescência de Raios-X comprovou, com já era expectável, o comportamento não adequado dos filmes produzidos neste estudo pelo que foi provada a existência de tungsténio na solução de imersão da amostra de Invar revestida com WN7. Relativamente à análise da libertação de níquel, os resultados não permitem aferir que o revestimento funciona com barreira para a difusão do níquel. Contudo, a comparação da concentração de níquel em solução entre o substrato Invar e o mesmo substrato com revestimento WN7 por unidade de área permitiu concluir que de facto, ocorreu uma pequena diminuição de libertação no caso de I-WN7.

Futuramente seria interessante reproduzir o processo de deposição de filmes de tungsténio considerando novas condições de deposição e revestir toda a área de superfície da amostra e prosseguir para a sua caracterização. Utilizando ligas com teor superior em níquel como o Nitinol.

## Bibliografia

- [1] C. Wen, *Surface coating and Modification of Metallic Biomaterials*, Cambridge: Elsevier, 2015.
- [2] I. Gurappa, “Characterization of different materials for corrosion resistance under simulated body fluid conditions,” *Materials Characterization*, 49(2002) 73-79.
- [3] J. Geis-Gestorfer, “In vivo corrosion measurements of dental alloys,” *Journal of Dentistry*, 22(1994) 247-251.
- [4] T. Hanawa, “Metal ion release from metal implants,” *Materials Science and Engineering C*, 24 (2004) 745–752.
- [5] L. M. Menezes e C. C. Quintão, “The Release of Ions from Metallic Orthodontic Appliances,” *Seminars in Orthodontics*, 16(2010) 282-292.
- [6] M. J. Tobar, C. Álvarez, J. M. Amado, G. Rodríguez e A. Yáñez, “Morphology and characterization of laser clad composite NiCrBSi–WC coatings on stainless steel,” *Surface & Coatings Technology*, 200(2006) 6313–6317.
- [7] H. Li, Y. Zheng, Y. T. Pei e J. T. M. Hosson, “TiNi shape memory alloy coated with tungsten: a novel approach for biomedical applications,” *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 25(2014) 1249–1255.
- [8] C. Louro e A. Cavaleiro, “The role of nickel in the oxidation resistance of tungsten-based alloys,” *Surface and Coatings Technology*, (1999) 116–119.
- [9] H. Hermawan, D. Ramdan e J. Djuansjah, “Metals for Biomedical Applications,” *Biomedical Engineering - From Theory to Applications*, 2011.
- [10] Q. Chen e G. Thouas, “Metallic implant biomaterials,” *Materials Science and Engineering R*, 87(2015) 1-57.
- [11] “Specification Sheet: Alloy 316/316L,” (UNS S31600, S31603) Nr. 1.4401.
- [12] Z. Abdullah, S. Ahmad e M. Rafter, “Characterization of 316L Stainless Steel Foams for Biomedical Applications,” *Materials Science Forum*, 840(2015) 231-235.
- [13] <http://soldor.com.br/informativos/aprenda-a-diferenca-entre-aco-inox-304-e-316/>, “(Acedido a 12/02/2017)”.
- [14] L. Menezes e C. Quintão, “The Release of Ions from Metallic Orthodontic Appliances,” *Seminars in Orthodontics*, 16(2010) 282-292.
- [15] H. D. Hussain, S. D. Ajith e P. Goel, “Nickel release from stainless steel and nickel titanium archwires - An in vitro study,” *Journal of Oral Biology and Craniofacial Research*, 2016.

- [16] S. Ni, L. Sun, B. Ercan, L. Liu, K. Ziemer e T. Webster, “A mechanism for the enhanced attachment and proliferation of fibroblasts on anodized 316L stainless steel with nano-pit arrays,” *Journal of Biomedical Materials Research B: Applied Biomaterials*, vol. 102B(2014) 1297-1303.
- [17] S. Bagherifard, D. Hickey, A. Luca, V. Malheiro, A. Markaki, M. Guagliano e T. Webster, “The influence of nanostructured features on bacterial adhesion and bone cell functions on severely shot peened 316L stainless steel,” *Biomaterials*, 73(2015) 185-197.
- [18] X.-Y. Hang, Y. Zou e X.-L. Zeng, “Effect of Laser Surface Remelting on the Corrosion Resistance of 316L Orthodontic Brackets,” *International Journal of Electrochemical Science*, 11(2016) 2877 - 2886.
- [19] K. Yang e Y. Ren, “Nickel-free austenitic stainless steels for medical applications,” *Science and Technology of Advanced Materials*, 11(2010).
- [20] I. Gurappa, “Development of appropriate thickness ceramic coatings on 316 L stainless steel for biomedical applications,” *Surface and Coatings Technology*, 161(2002) 70-78.
- [21] “ISO 8044: Corrosion of metals and alloys — Basic terms and definitions,” Acedido a 29/12/2016, URL: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:66233:en>.
- [22] V. Muthukumar, V. Selladurai, S. Nandhakumar e M. Senthilkumar, “Experimental investigation on corrosion and hardness of ion implanted AISI 316L stainless steel,” *Materials and Design*, 31(2010) 2813–2817.
- [23] N. S, “Mixed oxide coated on 316L stainless steel a novel material for biomedical applications,” Acedido em 29/12/2016, URL: <http://hdl.handle.net/10603/33703> Ph.D.Faculty of Science and Humanities, Anna University (2009).
- [24] T. Hanawa, “Metal ion release from metal implants,” *Materials Science and Engineering C*, 24(2004) 745–752.
- [25] A. M. Ventura Da Cruz Rodrigues Milheiro, Exposure to nickel and palladium from dental appliances (2015).
- [26] M. Sumita, T. Hanawa e S. Teoh, “Development of nitrogen-containing nickel-free austenitic stainless steels for metallic biomaterials—review,” *Materials Science and Engineering C*, 24(2004) 753–760.
- [27] J. C. Wataha, N. L. O’Dell, B. B. Singh, M. Ghazi, G. M. Whitford e P. E. Lockwood, “Relating Nickel-Induced Tissue Inflammation to Nickel Release in vivo,” *Journal of Biomedical Materials Research*, 58(2001) 537-544.
- [28] J. P. Thyssen e T. Menne, “Metal Allergys A Review on Exposures, Penetration, Genetics, Prevalence, and Clinical Implications,” *Chemical Research in Toxicology*, 23(2010) 309–318.

- [29] S. Chakravarthi, S. Padmanabhan e A. B. Chitharanjan, “Allergy and orthodontics,” *Journal of Orthodontic Science*, 1(2012) 83-87.
- [30] G. Schuster, R. Reichle, R. R. Bauer e P. M. Schopf, “Allergies Induced by Orthodontic Alloys: Incidence and Impact on Treatment,” *Journal of Orofacial Orthopedics*, 65(2004) 48-59.
- [31] C.-C. Shih, C.-M. Shih, Y.-Y. Su, L. H. J. Su, M.-S. Chang e S.-J. Lin, “Effect of surface oxide properties on corrosion resistance of 316L stainless steel for biomedical applications,” *Corrosion Science*, 46(2004) 427–441.
- [32] M. Peuster, C. Fink e C. Schnakenburg, “Biocompatibility of corroding tungsten coils: in vitro assessment of degradation kinetics and cytotoxicity on human cells,” *Biomaterials*, 24(2003) 4057–4061.
- [33] J. F. Paulino e J. C. Afonso, “Tungsténio,” *Química Nova na Escola*, 35(2013) 141-142.
- [34] Department of Health and Human Services, “Public Health Statement for Tungsten,” 2005.
- [35] M. Tobar, C. Álvarez, J. Amado, G. Rodríguez e A. Yáñez, “Morphology and characterization of laser clad composite NiCrBSi–WC coatings on stainless steel,” *Surface & Coatings Technology*, 200(2006) 6313–6317.
- [36] A. C. Miller, K. Brooks, J. Smith e N. Page, “Effect of the militarily-relevant heavy metals, depleted uranium and heavy metal tungsten-alloy on gene expression in human liver carcinoma cells (HepG2),” *Molecular and Cellular Biochemistry*, 255(2004) 247–256.
- [37] W. Jonas, “Metals and Health: A Clinical Toxicological Perspective on Tungsten and Review of the Literature,” *Military Medicine*, 172(2007) 1002-1005.
- [38] R. Lemus e C. F. Venezia, “An update to the toxicological profile for water-soluble and sparingly soluble tungsten substances,” *Critical Reviews in toxicology*, 45(2015) 388-411.
- [39] H. Li, Y. Zheng, Y. Pei e J. Hosson, “TiNi shape memory alloy coated with tungsten: a novel approach for biomedical applications,” *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 25(2014) 1249–1255.
- [40] P. Fonseca, “Filmes finos para sensores de pressão em próteses de membros inferiores,” *Dissertação para obtenção de grau Mestre*, 2011.
- [41] A. Monteiro, “Revestimentos multicamada PVD com comportamento electrocrômico,” *Dissertação para obtenção grau Mestre* (2005).
- [42] C. Louro, “Comportamento do sistema W-Si-N Função do teor de silício,” *Dissertação para Doutorado* (2000).

- [43] V. Stelmakh, V. Rinnerbauer, J. D. Joannopoulos e M. Soljagic, “Evolution of sputtered tungsten coatings at high temperature,” *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 31(2013).
- [44] H. Goldschmidt, *Interstitial Alloys*, London: Butterworth & Co, 1967.
- [45] M. Weil e W.-D. Schubert, “The Beautiful Colours of Tungsten Oxides,” *International Tungsten Industry Association*, (2013) 1-12.

## **Anexos**

### **Anexo1: Pulverização Catódica**

Pulverização Catódica é uma técnica de deposição de revestimentos pertencente às técnicas de deposição física em fase de vapor (do inglês *Physical Vapor Deposition*, PVD) que se realiza em vácuo. Está dividida em 3 fases:

- (1) Ejeção de átomos do alvo;
- (2) Transporte dos átomos do alvo até ao substrato;
- (3) Crescimento do revestimento.

No processo de pulverização catódica as espécies a depositar são ejetadas do alvo por troca de quantidade de movimento entre partículas bombardeantes, acelerados devido à ação de um campo elétrico que provocam “pulverização” [42]. Este impacto provoca a ejeção de átomos da superfície do alvo que se vão depositar no substrato, formando o filme. Em adição são também ejetados elétrons secundários que, por sua vez, vão ionizar o gás de trabalho, assegurando o estado de plasma que permite que o processo de deposição continue de uma forma contínua.

Todo o processo de deposição decorre no interior de uma câmara de deposição onde é necessário garantir uma atmosfera de vácuo e um fluxo contínuo do gás de trabalho, por exemplo, Árgon. Com estas condições e aplicando uma diferença de potencial entre o cátodo (alvo) e o ânodo (porta-substratos), estabelece-se o estado de plasma.

Este estado de plasma permite criar iões positivos  $Ar^+$  devido ao choque entre os átomos do gás de trabalho com os elétrons livres presentes no plasma e a diferença de potencial aplicada permite orientá-los em direção ao alvo. Já os elétrons livres são orientados para substrato, estes ao colidirem com átomos de Ar, originam iões  $Ar^+$  ajudando na manutenção do estado de plasma.

Os iões positivos de  $Ar^+$ , colidem com os átomos do alvo que são ejetados em todas as direções. Deste embate com o alvo resultam também elétrons secundários vão contribuir para a ionização dos átomos Ar induzindo a formação de pares ião-elétron, mantendo deste modo a estabilidade do plasma.

Os átomos ejetados do alvo que possuem energia suficiente para atravessar o espaço entre o alvo e o substrato, depositam-se sobre o substrato, formando o revestimento. Parte dos átomos ejetados interagem com a mistura de elétrons e iões presente no plasma provocando um decréscimo na sua energia impedindo que atinjam o substrato.

O crescimento do filme ocorre por condensação, dividido em 3 fases. Na primeira fase há transferência de energia cinética dos átomos incidentes para a rede do substrato,

formando-se adátomos (átomos não ligados). Na segunda fase, os adátomos incidentes difundem-se superficialmente sobre o substrato trocando energia com os átomos que o constituem e outras espécies adsorvidas até que se acomodem em regiões de baixa energia. Por último, os átomos incorporados reajustam as suas posições na rede por processos de difusão em volume.

O processo básico de pulverização catódica é limitado por baixas taxas de deposição devido à utilização de elevadas pressões de deposição necessárias para formar o plasma. Para contrariar estas limitações foram desenvolvidos novos equipamentos de pulverização catódica que incorporam o sistema magnetrão.

### **1.1. Modo Magnetrão**

No modo magnetrão da pulverização catódica é criado um campo magnético paralelo à superfície do alvo que permite o confinamento do plasma na região do alvo e conseqüentemente, os eletrões secundários são mantidos num circuito fechado próximo do alvo de forma a promover o aumento do efeito de ionização. Como resultado é criado um estado de plasma denso na região do alvo o que causa um aumento de bombardeamento do alvo.

Neste modo, é possível manter o plasma a pressões mais baixas (tipicamente, 0,1-1Pa) e aumentar a corrente elétrica de bombardeamento. Verifica-se um aumento da taxa de ionização e conseqüente aumento das taxas de pulverização e ionização.

### **1.2. Modo Reativo**

Em modo reativo é introduzido, no estado de plasma, um gás reativo que combinado com os átomos do alvo forma um composto complexo. Deste modo é possível depositar compostos complexos utilizando um alvo simples como usado no processo básico de pulverização catódica.

Isto ocorre porque os átomos ejetados do alvo reagem muito facilmente e combinam-se com gases não-nobres no interior da câmara de deposição. Os gases reativos têm de ser introduzidos na câmara de deposição num fluxo constante para garantir que existe durante todo o processo de deposição.

Uma desvantagem desta técnica é o facto da reação química entre o gás reativo e os átomos do alvo poder ocorrer quer na superfície do alvo quer na superfície do substrato.



Quando ocorre na superfície do alvo é denominado de “envenenamento” do alvo e induz uma diminuição da taxa de deposição.

### **1.3. Heating e Etching**

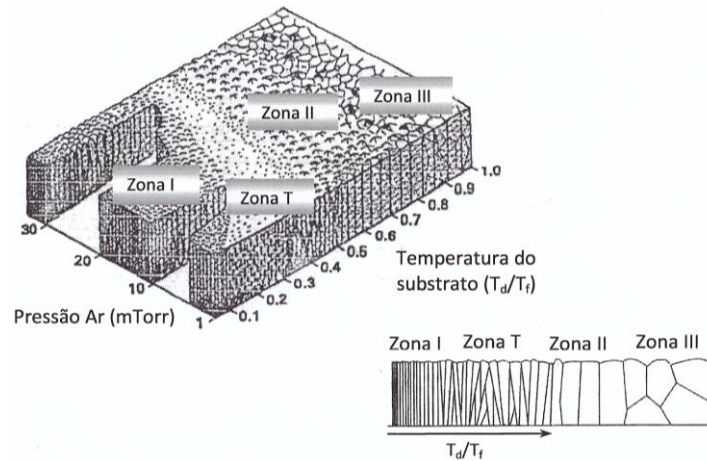
Estes processos são utilizados para melhorar a adesão do revestimento ao substrato. O *heating* é usado para aquecer os substratos através de bombardeamento de elétrons na superfície do substrato.

*Etching* é utilizado para remover uma camada não desejada de material da superfície do substrato. Este método utiliza partículas ionizadas presentes no plasma de gás carregado para bombardear a superfície do substrato e remover os átomos ou partículas da superfície do substrato.

### **Anexo2: Modelo de Thornton**

Para parâmetros de deposição que envolvam temperaturas do substrato relativamente baixas (inferiores a 200 °C, tal como acontece para os filmes finos produzidos no âmbito desta tese), a mobilidade das espécies que atingem o filme em crescimento é muito reduzida e a sua acomodação será efetuada em regiões muito próximas do ponto de embate, o que implica a formação de estruturas em forma de colunas [42]. Com o aumento da temperatura, as espécies que atingem o filme em crescimento adquirem maior mobilidade, originando estruturas mais densas, sendo a estrutura colunar mais difícil de observar.

No modelo de Thornton existem quatro zonas, as quais correspondem a 4 diferentes tipos de microestruturas, a zona I, a zona T, a zona II e a zona III (Figura 1). A zona I caracteriza-se por apresentar filmes com uma estrutura do tipo colunar aberta, promovida por superfícies de substratos rugosas, por orientações oblíquas do substrato relativamente ao fluxo de átomos pulverizados e por pressões relativamente elevadas de gás de trabalho.



**Figura 1** – Diagrama de Thornton representativo o modo de crescimento dos filmes preparados por PVD com os parâmetros de deposição ( $T_d$  – temperatura de deposição;  $T_f$  – temperatura de fusão do material que constitui o revestimento).

A zona de transição T também apresenta uma estrutura tipo colunar, mas de maiores densidades e esta associada a baixas pressões de pulverização que permitem maiores mobilidades atômicas e conseqüentemente contribuem para o incremento da densidade dos filmes finos. As zonas II e III caracterizam-se por apresentar colunas com grãos cristalinos de grande dimensão, ou processos de recristalização. A zona II é geralmente encontrada para valores do quociente  $T_d/T_f$  superiores a 0,3 e inferiores a 0,5, associada a uma difusão dos átomos depositados nas superfícies em crescimento, onde os revestimentos apresentam morfologias predominantemente colunar. A zona III está associada a altas temperaturas (com  $T_d/T_f > 0,5$ ), quando a difusão é o mecanismo principal de crescimento de filmes.