

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE RECOBRIMENTOS DE LIGAS Ti-Nb-
Mo DEPOSITADOS POR PULVERIZAÇÃO MAGNETO-CATÓDICA SOBRE
AÇO INOXIDÁVEL**

Bruno Barbosa de Aquino

São Carlos-SP

2024

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE RECOBRIMENTOS DE LIGAS Ti-Nb-
Mo DEPOSITADOS POR PULVERIZAÇÃO MAGNETO-CATÓDICA SOBRE
AÇO INOXIDÁVEL**

Bruno Barbosa de Aquino

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Pedro Augusto de Paula Nascente

São Carlos-SP
2024

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a meu pai Pedro, minha mãe Luzinete, minha irmã Amanda e meus avós Raimundo e Adelaide.

VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Piauí
(2022).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Bruno Barbosa de Aquino, realizada em 28/11/2024.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Pedro Augusto de Paula Nascente (UFSCar)

Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso (UFSCar)

Prof. Dr. Diego Rafael Nespeque Correa (UNESP)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me permitir a vida para a execução desse trabalho.

Agradeço a meu pai Pedro, minha mãe Luzinete, minha irmã Amanda e meus avós Raimundo e Adelaide por acreditarem e apoiarem sempre durante essa trajetória.

Agradecimento especial para a minha família da cidade de São Paulo, tio Paulo, tia Luzimar, Luquinha e Neide por me acolherem com tanto amor e carinho. Agradeço também a minha família de Barueri, tia Socorro, Adriana, Andréa, Cicero e Lila por todos os bons momentos e acolhimento.

Agradeço a Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) pela oportunidade de realização do mestrado.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Pedro Augusto de Paula Nascente por todos os conhecimentos, orientação e disponibilidade durante a realização desse trabalho.

Agradeço a todos os meus colegas de pós-graduação que mesmo com a pandemia, se tornaram fundamentais para o andamento desse projeto e das disciplinas, além de serem de suma importância para todos os momentos vividos na cidade de São Carlos-SP.

Agradeço as pessoas que fizeram parte das experiências de mercado de trabalho que foram fundamentais para a busca de novos conhecimentos profissionais na Engenharia, que são eles, Dr. Marcio Rosales, Dr. Michel Nasser, Renata Benincá, Gabriela Camargo, Rayana Vasconcelos, Felipe Petroff, João Lealdini, Júlia Bernardeli e Vinicius Seragutti.

Agradeço a Josimar e Rosângela por todo o apoio e suporte oferecido durante as viagens a trabalho em exercício da Engenharia de Materiais.

Agradeço ao Me. Ângelo Gobbi do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) – Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) por toda atenção, ensinamentos e auxílio disponibilizado, além de proporcionar toda a infraestrutura necessária para a produção das ligas do presente trabalho.

Agradeço ao meu grupo de pesquisa pela troca de conhecimentos, em especial a Katherine Orozco, Lucas Leal e Sidney Sherman.

Agradeço aos técnicos Alemão e Rover por todo conhecimento e por sempre se colocarem a disposição, além de serem prestativos e atenciosos durante toda a etapa do processo de obtenção e preparo do substrato.

Agradeço ao Marcelo Cavallaro e a Valéria Motta da secretaria do PPGCEM por proporcionarem um serviço exemplar e de qualidade.

Ao Prof. Dr. Oscar Peitl e a doutoranda Thalia Delmondes de Souza, do Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV) - UFSCar, pela disponibilização do nanoindentador e suporte durante a realização dos ensaios.

Agradeço a equipe do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) por toda a ajuda no processo necessário para a obtenção de imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM ou MEV), mapeamentos químicos de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) e fluorescência de raios X (XRFS) que foram eles Otávio Pedroso, Vítor Mendes, Eric Oliveira, Adriele Rocha, Jacqueline Baudet e Catarine Padovani.

Agradeço ao Danilo Marchetto e Leonardo Negrão da *Malvern Pan'Analytical* pelo auxílio com o software *Xpert'Highscore*, fundamentais para as análises de difração de raios X (XRD).

Agradeço ao Prof. Dr. Abner de Siervo do Instituto de Física *Gleb Wataghin* da Unicamp pela disponibilidade e auxílio para as análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

À FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo custeio parcial do presente trabalho pelo processo 2017/25983-8.

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo custeio parcial do presente trabalho, processo 303802/2021-6.

A todos que contribuíram de alguma forma durante essa etapa de mestrado, fica o meu honesto agradecimento.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Com o aumento da demanda por parte da área da saúde para a produção de materiais mais resistentes e de qualidade devido ao aumento da longevidade da população, novos estudos de implantes e próteses devem surgir para suprir essa necessidade de mercado. Ligas de Ti-6Al-4V são muito utilizadas nessa área, entretanto essas ligas podem liberar íons de potencial citotóxico ao corpo. Aços inoxidáveis 316L também são comumente utilizados como implantes e próteses, entretanto suas propriedades mecânicas de módulo de elasticidade e dureza podem ser melhoradas em aplicações biomédicas. Uma possibilidade de suprir essas necessidades é a utilização de ligas tipo β de titânio (Ti- β) (fase cúbica de corpo centrado - CCC) em formas de recobrimentos, por possuírem alta biocompatibilidade. A fase Ti- β pode ser obtida com adição de elementos de liga como Nb e Mo. Uma forma de obtenção de recobrimentos metálicos é através da técnica de pulverização magneto-catódica (*magnetron sputtering*), que vem sendo utilizada nos últimos anos para processamento de filmes finos de amplo potencial para melhorias de superfícies na área de biomateriais. Dessa forma, o presente estudo tem o objetivo de produzir recobrimentos de Ti-Nb-Mo em substrato de aço inox 316L, via técnica de pulverização magneto-catódica. Caracterizações mecânicas, através de ensaio de nanoindentação, e caracterizações químicas e estruturais de difração de raios X com incidência rasante (GIXRD), espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), espectroscopia de fluorescência de raios X (XRFS) e microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram utilizadas para proceder uma avaliação de desempenho dos recobrimentos.

Palavras-chave: Biomateriais; Titânio; Recobrimentos; Pulverização magneto-catódica;

ABSTRACT

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF Ti-Nb-Mo ALLOY COATINGS DEPOSITED BY MAGNETRON SPUTTERING ON STAINLESS STEEL.

With the increase in demand from the health sector for the production of more resistant and quality materials due to the increase in the population's longevity, new studies of implants and prostheses must emerge to meet this market need. Ti-6Al-4V alloys are widely used in this area, however these alloys can release ions with cytotoxic potential to the body. Stainless steels are also commonly used as implants and prosthetics; however, their mechanical properties of modulus of elasticity and hardness can be improved in biomedical applications. One possibility to meet these needs is the use of β -Ti (body-centered cubic – bcc phase) alloys in coatings, as they have high biocompatibility. The β phase can be obtained with the addition of alloying elements such as Nb and Mo. One way of obtaining metallic coatings is by means of the magnetron sputtering technique, which has been used in recent years to process thin films with broad potential for improving the surfaces in the biomaterials field. Therefore, the present study aims to produce Ti-Nb-Mo coatings on a 316L stainless steel substrate, via the magnetron sputtering technique. Mechanical characterizations by nanoindentation and chemical and structural analyses by grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray fluorescence spectroscopy (XRFS), and scanning electron microscopy (SEM) were used to carry out a performance evaluation of the coating.

Keywords: Biomaterials; Titanium; Coatings; Magnetron Sputtering;

PUBLICAÇÕES

- AQUINO, B.B.; GOBBI, A.L.; DE SIERVO, A.; NASCENTE, P.A.P. Characterization of Ti-Nb-Mo coatings deposited on stainless steel. In: 45° CONGRESSO BRASILEIRO DE APLICAÇÕES DE VÁCUO NA INDÚSTRIA E NA CIÊNCIA. Livro de Resumos, Balneário Camboriú – SC. Novembro, 2024.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 Biomateriais Metálicos	3
2.2 Ligas de Titânio	5
2.3 Ligas β de Titânio	8
2.4 Ligas à base de Ti-Nb.....	11
2.5 Materiais Nanoestruturados.....	15
2.6 Pulverização Catódica (<i>Sputtering</i>)	18
2.7 Pulverização Magneto-Catódica (<i>Magnetron Sputtering</i>)	21
3 MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1 Materiais	27
3.2 Métodos.....	27
3.2.1 Preparação das Amostras	28
3.2.2 Pulverização Magneto-Catódica	29
3.2.3 Caracterizações e Ensaios	30
3.2.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) / Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS)	30
3.2.3.2 Espectroscopia de Fluorescência de raios X (XRFS).....	31
3.2.3.3 Difração de Raios X com Incidência Rasante (GIXRD).....	32
3.2.3.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)	33
3.2.3.5 Nanoindentação	35

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1	Espectroscopia de Raios-X por energia dispersiva (EDS).....	37
4.2	Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (XRFS).....	42
4.3	Difração de Raios X com Incidência rasante (GIXRD)	44
4.4	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS).....	46
4.5	Microscopia eletrônica de varredura (SEM ou MEV)	57
4.6	Nanoindentação.....	62
5	CONCLUSÕES.....	65
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	67
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1.1: Composição aproximada do aço inoxidável 316L (%p). Adaptado de [13].	4
Tabela 2.2.1: Efeito de alguns elementos estabilizadores de ligas em Ti. Adaptado de [35-38].	7
Tabela 3.2.2.1: Potencias utilizadas durante a deposição das ligas Ti-Nb-Mo em aço inox 316L.	29
Tabela 3.2.2.2: Parâmetros fixos utilizados durante a deposição das ligas Ti-Nb-Mo em aço inox 316L.	30
Tabela 4.1.1: Composições obtidas por EDS para cada um dos recobrimentos em estudo.	41
Tabela 4.4.1: Porcentagens atômicas obtidas nos recobrimentos de Ti-Nb-Mo com as respectivas razões entre as composições atômicas.	48
Tabela 4.4.2: Razões atômicas obtidas nos recobrimentos de Ti-Nb-Mo e suas respectivas comparações entre os resultados obtidos por EDS e XPS.	48
Tabela 4.4.3. Posições e quantidades atômicas totais dos estados de oxidação de O 1s e C 1s dos recobrimentos de Ti-Nb-Mo.	50
Tabela 4.4.4: Posições e quantidades atômicas totais dos estados de oxidação de Ti 2p _(3/2) dos recobrimentos de Ti-Nb-Mo.	52
Tabela 4.4.5. Posições e quantidades atômicas totais dos estados de oxidação de Nb 3d _(5/2) dos recobrimentos de Ti-Nb-Mo.	53
Tabela 4.4.6: Posições e quantidades atômicas totais dos estados de oxidação de Mo 3d _(5/2) dos recobrimentos de Ti-Nb-Mo.	55
Tabela 4.5.1: Tamanhos de grãos médios obtido dos recobrimentos Ti-Nb-Mo.	58
Tabela 4.5.2: Medidas de espessura da região de seção transversal dos recobrimentos obtidos.	60
Tabela 4.6.1: Valores de módulo de elasticidade e dureza obtidos por ensaio de nanoindentação.	62

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.2.1: Módulo de elasticidade de algumas ligas biomédicas. Adaptado de [34].	5
Figura 2.2.2: Alotropia do Ti: a) estrutura HC do Ti- α , b) estrutura CCC do Ti- β . Adaptado de [35, 37].	6
Figura 2.2.3: Tipos de diagramas de fases de acordo com a adição de elementos de liga em Ti: a) Neutro ou nenhuma influência, b) α - estabilizadores c) β - estabilizadores tipo isomorfo d) β - estabilizadores tipo eutetóide. Adaptado de [37].	7
Figura 2.3.1: Diagrama de fases tridimensional com as classificações das ligas de Ti. Adaptado de [42].	8
Figura 2.3.2: Diagrama de um sistema β isomorfo com as possíveis transformações de fases de decomposição da fase β . Adaptado de [45].	9
Figura 2.4.1: Diagrama de fases em equilíbrio no sistema binário de Ti-Nb. Adaptado de [54].	12
Figura 2.4.2: Seção isotérmica do diagrama ternário Ti-Nb-Mo a 1100 °C. Adaptado de [54].	13
Figura 2.5.1: Modelos de crescimento de filmes. a) Modelo de Volmer–Weber (b) Modelo de Frank–van der Merwe e (c) Modelo de Stranski-Krastanov. Adaptado de [68].	16
Figura 2.5.2: Modelo de zona estrutural proposto por Anders para deposição de filmes metálicos por pulverização magneto-catódica. Adaptado de [69].	17
Figura 2.6.1: Esquematização do processo convencional de deposição por pulverização catódica. Adaptado de [80].	20
Figura 2.7.1: Esquema do processo do sistema de pulverização magneto-catódica DC [14, 80].	22
Figura 2.7.2: Esquemas de confinamento do plasma em sistemas de pulverização magneto-catódica convencional e não-balanceado. Adaptado de [85].	23
Figura 3.1.1: Ao lado esquerdo as dimensões dos substratos de aço inox 316L. Ao lado direito, substrato após polimento e limpeza utilizado para as deposições. Adaptado de [13].	27

Figura 3.2.1: Fluxograma proposto para execução do presente trabalho.	28
Figura 3.2.2.1: Equipamento de deposição por pulverização magneto-catódica instalado no LNNano com o esquema de posição dos alvos dentro da câmara. Adaptado de [13].	30
Figura 3.2.3.1.1: Ao lado esquerdo, equipamento TESCAN MIRA utilizado para obtenção de resultados de EDS. Ao lado direito, equipamento Magellan 400 L utilizado para obtenção de resultados de MEV.	31
Figura 3.2.3.2.1: Equipamento de XRFS utilizado para a análise qualitativa dos elementos químicos presentes nos recobrimentos.	32
Figura 3.2.3.3.1: Equipamento de GIXRD utilizado para a obtenção das estruturas cristalinas e fases dos recobrimentos. [16].	33
Figura 3.2.3.4.1: Esquema do equipamento de XPS do Instituto de Física da UNICAMP utilizado no presente trabalho [93, 94].	34
Figura 3.2.3.5.1: Equipamento de nanoindentação Anton Paar, modelo NHT ²	36
Figura 4.1.1: Mapeamento químico de EDS a 30 kV da liga Ti ₈₀ Nb ₁₆ Mo ₄ (%at.).	38
Figura 4.1.2: Espectro de energia da liga Ti ₈₀ Nb ₁₆ Mo ₄ (%at.).	38
Figura 4.1.3: Mapeamento químico de EDS a 30 kV da liga Ti ₈₀ Nb ₁₂ Mo ₈ (%at.).	39
Figura 4.1.4: Espectro de energia da liga Ti ₈₀ Nb ₁₂ Mo ₈ (%at.).	39
Figura 4.1.5: Mapeamento químico de EDS a 30 kV da liga Ti ₈₀ Nb ₈ Mo ₁₂ (%at.).	40
Figura 4.1.6: Espectro de energia da liga Ti ₈₀ Nb ₈ Mo ₁₂ (%at.).	40
Figura 4.2.1: Bandas de energia obtidas por fluorescência para a liga Ti ₈₀ Nb ₁₆ Mo ₄ (%at.).	42
Figura 4.2.2: Bandas de energia obtidas por fluorescência para a liga Ti ₈₀ Nb ₁₂ Mo ₈ (%at.).	43
Figura 4.2.3: Bandas de energia obtidas por fluorescência para a liga Ti ₈₀ Nb ₈ Mo ₁₂ (%at.).	43
Figura 4.3.1: Difrátogramas das amostras: a) Ti ₈₀ Nb ₁₆ Mo ₄ , b) Ti ₈₀ Nb ₁₂ Mo ₈ e c) Ti ₈₀ Nb ₈ Mo ₁₂ (%at.).	44

Figura 4.3.2: Deslocamento do parâmetro de rede com aumento do teor de Mo: a) $Ti_{80}Nb_{16}Mo_4$, b) $Ti_{80}Nb_{12}Mo_8$ e c) $Ti_{80}Nb_8Mo_{12}$ (%at.).	45
Figura 4.4.1: Espectro exploratório obtido para a liga $Ti_{80}Nb_{16}Mo_4$ (%at.).	46
Figura 4.4.2: Espectro exploratório obtido para a liga $Ti_{80}Nb_{12}Mo_8$ (%at.).	47
Figura 4.4.3: Espectro exploratório obtido para a liga $Ti_{80}Nb_8Mo_{12}$ (%at.).	47
Figura 4.4.4: Espectros de alta resolução de O 1s para os recobrimentos: (a) $Ti_{80}Nb_{16}Mo_4$, (b) $Ti_{80}Nb_{12}Mo_8$ e (c) $Ti_{80}Nb_8Mo_{12}$ (%at.).	49
Figura 4.4.5: Espectros de alta resolução de C 1s para os recobrimentos: (a) $Ti_{80}Nb_{16}Mo_4$, (b) $Ti_{80}Nb_{12}Mo_8$ e (c) $Ti_{80}Nb_8Mo_{12}$ (%at.).	50
Figura 4.4.6: Espectros de alta resolução de Ti 2p para os recobrimentos: (a) $Ti_{80}Nb_{16}Mo_4$, (b) $Ti_{80}Nb_{12}Mo_8$ e (c) $Ti_{80}Nb_8Mo_{12}$ (%at.).	51
Figura 4.4.7: Espectros de alta resolução de Nb 3d para os recobrimentos: (a) $Ti_{80}Nb_{16}Mo_4$, (b) $Ti_{80}Nb_{12}Mo_8$ e (c) $Ti_{80}Nb_8Mo_{12}$ (%at.).	53
Figura 4.4.8: Espectros de alta resolução de Mo 3d para os recobrimentos: (a) $Ti_{80}Nb_{16}Mo_4$, (b) $Ti_{80}Nb_{12}Mo_8$ e (c) $Ti_{80}Nb_8Mo_{12}$ (%at.).	54
Figura 4.5.1: Micrografias das amostras: a) $Ti_{80}Nb_{16}Mo_4$, b) $Ti_{80}Nb_{12}Mo_8$ e c) $Ti_{80}Nb_8Mo_{12}$ (%at.).	58
Figura 4.5.2: Distribuição normal de partículas de $Ti_{80}Nb_{16}Mo_4$, $Ti_{80}Nb_{12}Mo_8$, e $Ti_{80}Nb_8Mo_{12}$ (%at.).	59
Figura 4.5.3: Perfis de seção transversal obtidos para os recobrimentos: a) $Ti_{80}Nb_{16}Mo_4$, b) $Ti_{80}Nb_{12}Mo_8$ e c) $Ti_{80}Nb_8Mo_{12}$ (%at.). As micrografias do lado esquerdo foram obtidas com magnificação de 50000 vezes obtidas no modo Z contraste, e aquelas do lado direito, com magnificação de 100000 vezes obtidas no modo SE.	61

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Å: Angstrom

AISI: *American Iron and Steel Institute* (Instituto Americano do Ferro e do Aço)

Ar: Argônio

Al: Alumínio

ALD: *Atomic Layer Deposition* (Deposição por camadas atômicas)

C: Carbono

°C: Celsius

CCC: Cúbica de Corpo Centrado

Cr: Cromo

Co: Cobalto

Cu: Cobre

CP: Comercialmente puro

XRD: Difração de raios X

EDS: Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

XRFS: Fluorescência de raios X

Fe: Ferro

GIXRD: Difração de raios X com incidência em modo rasante

GPa: Gigapascal

H: Hidrogênio

HC: Hexagonal compacta

ISO: *International Organization for Standardization* (Organização Internacional de Normalização)

K: Kelvin

keV: unidade de medida de energia utilizada para quantificar a energia de partículas subatômicas e raios X

MEV ou SEM: Microscopia eletrônica de varredura

Mn: Manganês

Mo: Molibdênio

mm: Milímetros

M_s: Temperatura de transformação martensítica

N: Nitrogênio

xx

N: Newtons (unidade de força)

Ni: Níquel

Nb: Nióbio

nm: Nanômetro

O: Oxigênio

P: Fósforo

PVD: Deposição física por vapor

PECVD: *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* (deposição química a vapor assistida por plasma)

S: Enxofre

Si: Silício

SUS: Sistema Único de Saúde

Ta: Tântalo

Ti: Titânio

V: Vanádio

XPS: Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

ZnO: Óxido de Zinco

Zr: Zircônio

% at.: Porcentagem atômica

%p: Porcentagem em peso atômico

α : Alfa

α' e α'' : Fases martensíticas do Titânio

β : Beta

ω : Ômega

μ : Microns

μm : Micrômetro

1 INTRODUÇÃO

O setor da saúde, mais especificamente o SUS, representa um dos setores mais importantes presentes na economia brasileira, gerando em torno 3,9 milhões de postos de trabalho entre profissionais autônomos e de carteira assinada. Mesmo representando um amplo mercado na economia, a qualidade de seus serviços e recursos tem sido motivo de preocupação, principalmente no que tange ao gerenciamento de materiais hospitalares [1, 2].

Uma das características marcantes do século XXI é o envelhecimento da população mundial. Mais da metade da população acima de 40 anos sofre com algum tipo de doença que gera degradação óssea e ocasiona a perda de desempenho de propriedades mecânicas e carência de funções biológicas. Esse fator faz com que seja exigido serviços e materiais da área da saúde de alta qualidade à disposição de todos para proporcionar o bem-estar e aumento da qualidade de vida da população [3, 4].

Como forma de substituição de partes biológicas do corpo é necessário que ocorra avanços na área biomédica com a utilização de biomateriais cada vez mais tecnológicos. Dessa maneira, o desenvolvimento de novos estudos de reparo de partes do corpo humano, podem representar um impacto positivo na qualidade de vida de pacientes que necessitam desse tipo de serviço [5].

O aumento no número de estudos na medicina regenerativa envolvendo o uso de biomateriais tem crescido nos últimos anos devido aos benefícios proporcionados pelo uso de materiais tecnológicos na regeneração de tecidos. Entretanto, a longo prazo, esses materiais médicos podem apresentar problemas como degradação, corrosão ou rejeição do biomaterial [6, 7].

Os biomateriais metálicos representam aproximadamente 80% dos dispositivos médicos fabricados no mundo, sendo que o aço inoxidável 316L se destaca por suas boas propriedades mecânicas e baixo custo [8, 9]. O desempenho bioquímico e mecânico desse material pode ser melhorado quando combinado com outros elementos metálicos como Ti ou Nb, podendo proporcionar uma maior durabilidade do produto ao paciente [10].

As ligas de Ti- β são vastamente estudadas em biomateriais devido ao amplo potencial de desempenho biológico no corpo. A estabilização da fase β

pode ser obtida com a adição de elementos de liga como Nb, Ta ou Mo. Esses materiais possuem suas propriedades melhoradas quando utilizados em conjunto com a técnica de recobrimento de pulverização magneto-catódica (*magnetron sputtering*), por produzir filmes protetivos, funcionais e bioativos no corpo [10-12].

Estudos de recobrimentos de ligas binárias e ternárias como Ti-Nb, Ti-Nb-Zr e Ti-Nb-Mg depositados sobre aço inoxidável 316L por pulverização magneto-catódica têm sido relatados na literatura [13-18]. Com o objetivo de obtenção de novas propriedades químicas, mecânicas e biológicas, através da utilização de novos elementos químicos para estabilização da fase β , tais como o Mo, novos estudos e ensaios são necessários.

Nesse contexto, o presente estudo tem o objetivo de produzir recobrimentos de $Ti_{80}Nb_{16}Mo_4$, $Ti_{80}Nb_{12}Mo_8$ e $Ti_{80}Nb_8Mo_{12}$ (% at.) em substrato de aço inoxidável 316L via pulverização magneto-catódica e a caracterizações via difração de raios X com incidência rasante (GIXRD), espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), espectroscopia de fotoelétrons excitados (XPS), espectroscopia de fluorescência de raios X (XRFS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e nanoindentação.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Biomateriais Metálicos

O conceito de biomateriais está relacionado a maneira que um dado material é processado de forma a realizar a obtenção de estruturas que são utilizadas para substituir ou promover a recuperação de tecidos, órgãos, ou ossos, com o objetivo de prover melhoria de qualidade de vida [19]. Nas últimas décadas, os biomateriais vêm sendo amplamente estudados e desenvolvidos, principalmente nas áreas de ortopedia, odontologia e dispositivos cardiovasculares [20].

A história da prática da ciência e engenharia de biomateriais pode ser divididas em três gerações, a primeira geração é dos materiais bioinertes, cuja única função era não causar inflamações ou reações adversas, a segunda geração é a dos materiais bioativos, e a terceira é a geração da Engenharia de tecidos e biomimética [21].

Os biomateriais podem ser classificados com relação a sua natureza (naturais, sintéticos ou híbridos), biodegradabilidade (bioestável ou biodegradável), local de aplicação (extracorporal ou intracorporal) ou de acordo com sua integridade estrutural (poroso ou não poroso) [22]. Porém, uma das classificações de grande relevância em termos biomédicos, talvez possa estar relacionada a sua aplicação e composição química da matéria, ou seja, em biomateriais metálicos, cerâmicos, poliméricos ou compósitos [22-24].

Os biomateriais metálicos devem cumprir alguns dos requisitos básicos listados abaixo para funcionar adequadamente quando implantados no corpo humano, tais como [25-27]:

- Alta biocompatibilidade (não tóxicos)
- Estabilidade em meios fisiológicos
- Alta resistência à corrosão
- Vida útil elevada
- Não devem causar reações alérgicas ou inflamatórias
- Osseointegração
- Resistência ao desgaste

Existem requisitos e características que também são necessários para um dado material funcionar adequadamente e pertencer à classificação de um biomaterial, como sua rugosidade, citotoxicidade, capacidade de proliferação celular ou a morfologia da superfície do material. [15, 28].

Com isso em mente, é importante ressaltar como os materiais metálicos desempenham um papel importante durante seu uso como biomateriais, sendo eles atrativos para a seleção de materiais voltados para implantes e aplicações ortopédicas devido a suas características mecânicas (alta resistência a tração, baixo módulo de elasticidade, alta dureza, boa resistência à fadiga e a fratura) excelente condutividade térmica, facilidade de esterilização e de polimento da superfície. Assim, essa classe de materiais pode possibilitar a melhoria de qualidade de vida e aumentar a longevidade humana por meio da exploração de suas propriedades [4, 28].

Biomateriais metálicos, como o aço inoxidável 316L e as ligas de Co-Cr-Mo, são comumente utilizados na área da saúde, com um destaque para o aço inoxidável 316L (ISO 5832-1:2016/ASTM F138-19), que é amplamente utilizado em implantes devido ao seu baixo custo de produção e propriedades que são aceitas para aplicações biomédicas [13]. A tabela 2.1.1 abaixo mostra a composição química aproximada desse material [13].

Tabela 2.1.1: Composição aproximada do aço inoxidável 316L (%p). Adaptado de [13].

Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Cu	C	N	P	Si	S
60 - 65	17 - 20	12 - 14	2 - 3	≤ 2	≤ 0.5	≤ 0.03	≤ 0.1	≤ 0.02	≤ 0.75	≤ 0.01

Entretanto as ligas de Ti têm apresentado extrema relevância para o desenvolvimento de biomateriais metálicos por apresentarem características atraentes para o mercado de materiais implantáveis, como módulo de elasticidade inferior, superioridade de biocompatibilidade e melhor resistência à corrosão em comparação com aços inoxidáveis [28].

2.2 Ligas de Titânio

O Ti é o quarto metal mais abundante na terra e foi descoberto inicialmente em meados de 1790 pelo inglês Willian Justin Gregor em seus estudos na área de mineralogia [29, 30]. Esse metal pode ser encontrado na sua forma comercialmente pura (CP) e através de suas ligas [31].

Propriedades como alta relação de combinação de densidade-resistência, alta resistência à corrosão e forte resistência a fluência, tornam esse material extremamente visado pelas indústrias aeroespacial, petroquímica, automotiva, médica, indústria química e na biomedicina [29, 32]. Apesar de exibir excelentes propriedades físicas e mecânicas, o custo elevado desse material na forma pura limita o campo de aplicações na área de engenharia, e assim, as ligas de Ti surgem como uma alternativa nesse contexto. Dessa forma, um balanço de preço e melhorias de propriedades podem ser obtidas através da utilização de Ti na forma de ligas [33]. A figura 2.2.1 mostra algumas ligas de Ti, tais como as ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb que são materiais relatados na literatura para aplicações biomédicas com seus respectivos valores de módulo de elasticidade [34].

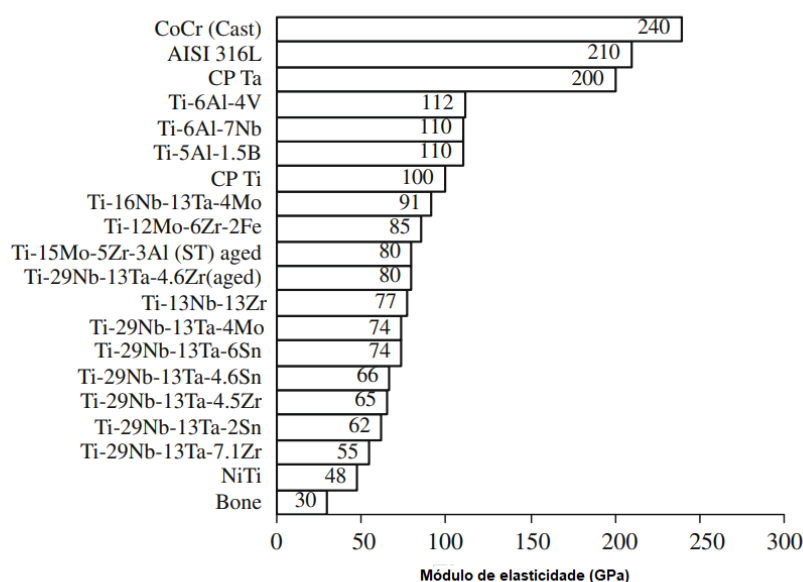


Figura 2.2.1: Módulo de elasticidade de algumas ligas biomédicas. Adaptado de [34].

Duas formas alotrópicas podem ser encontradas para o Ti: Ti- α de estrutura Hexagonal Compacta (HC) com os parâmetros de rede $a = b = 0,295$ nm e $c = 0,468$ nm, e Ti- β de estrutura Cúbica de Corpo Centrado (CCC), com parâmetro de rede $a = 0,332$ nm [35]. A figura 2.2.2 abaixo ilustra as duas formas alotrópicas do Ti:

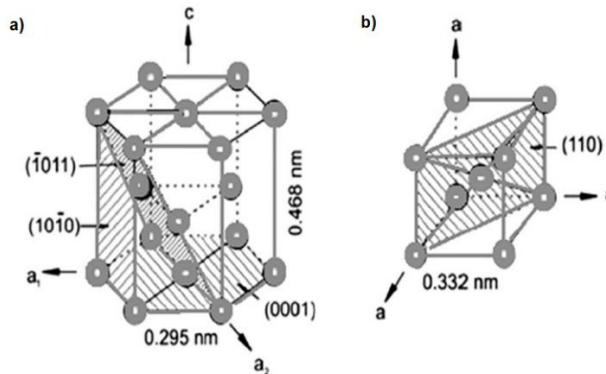


Figura 2.2.2: Alotropia do Ti: a) estrutura HC do Ti- α , b) estrutura CCC do Ti- β . Adaptado de [35, 37].

A temperatura β -*transus* (temperatura de transição de fases, para o caso do Ti, marca a transição de estrutura HC em temperatura ambiente para CCC em 882°C) pode ser alterada dependendo da concentração e do tipo de elemento de liga a ser utilizado. Dessa maneira, esses elementos ao serem inseridos em Ti, podem ser categorizados de quatro formas, estabilizadores α , estabilizadores β isomorfos, estabilizadores β eutetóides e neutros [36-38]. Os diagramas de estabilizadores de fases do Ti podem ser vistos na figura 2.2.3 abaixo, e a tabela 2.2.1 traz quais tipos de elementos de ligas são enquadrados em cada classificação:

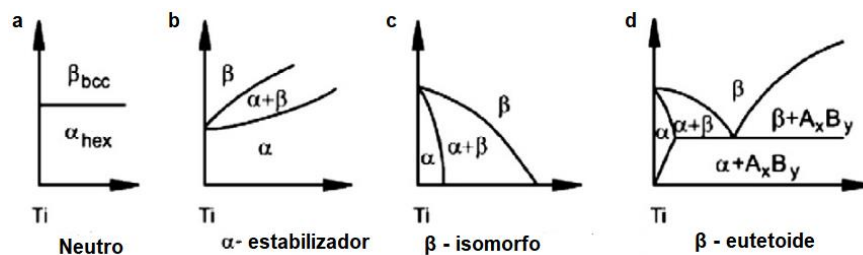


Figura 2.2.3: Tipos de diagramas de fases de acordo com a adição de elementos de liga em Ti: a) Neutro ou nenhuma influência, b) α - estabilizadores c) β - estabilizadores tipo isomorfo d) β - estabilizadores tipo eutetóide. Adaptado de [37].

Tabela 2.2.1: Efeito de alguns elementos estabilizadores de ligas em Ti.
Adaptado de [35-38].

Classificação do elemento de liga	Elemento de liga em Ti
Estabilizadores α	Metais do grupo 13 e 14 da tabela periódica e elementos intersticiais (H, C, N, O)
Estabilizadores β isomorfos	Nb, Ta, Mo, Ta, V
Estabilizadores β eutetóides	Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu e H
Neutros	Zr e Sn

É possível ter um maior controle de estabilidade das fases obtidas por meio da adição dos elementos de liga descritos na tabela 2.2.1. A adição de elementos estabilizadores α aumentam a temperatura da transição para β e a adição de elementos estabilizadores β diminuem essa temperatura em ligas de Ti [31]. A adição de diferentes tipos de elementos de liga com a realização do controle da fração volumétrica dos elementos adicionados, é possível obter variações de propriedades mecânicas tais como, como baixo módulo de elasticidade ou alta resistência a fadiga, que podem possibilitar um maior controle de desempenho direcionado para aplicações biomédicas [37, 39].

2.3 Ligas β de Titânio

As ligas de Ti podem ser classificadas em α , β e $\alpha + \beta$, além disso, é reportado na literatura classificações dessas ligas nas suas respectivas subdivisões em “near α ” e β metaestável [40, 41]. A figura 2.3.1 ilustra uma parte do diagrama de fases de ligas de Ti demonstrando essa classificação:

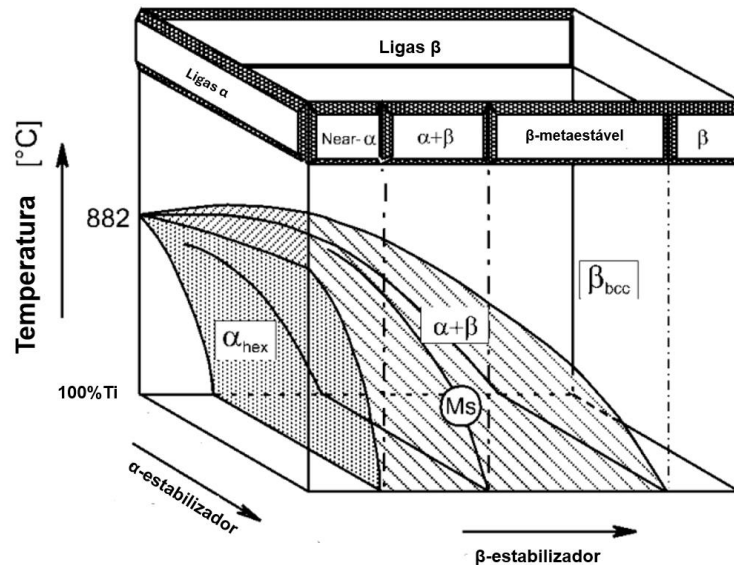


Figura 2.3.1: Diagrama de fases tridimensional com as classificações das ligas de Ti. Adaptado de [42].

As ligas de Ti- β são vastamente estudadas e têm atraído uma ampla gama de pesquisadores devido as suas combinações de propriedades que apresentam durante o seu desempenho mecânico-biológico, tais como, baixo módulo de elasticidade, alta biocompatibilidade e alta resistência à corrosão, o que leva esse material a ser utilizado com frequência em aplicações biomédicas [43].

O termo Ti- β se refere à introdução de elementos estabilizadores β em quantidades suficientes para alterar a temperatura β -*transus*, para que em temperatura ambiente a fase β se torne estável [41]. Entretanto, quando o equilíbrio termodinâmico não é alcançado, nota-se o surgimento de fases metaestáveis martensíticas (α' , α'') e a fase ω [14, 44].

Essas fases martensíticas podem surgir através da movimentação atômica por conta de fatores como a aplicação de uma força de cisalhamento, colapso de planos atômicos ou por processos de nucleação e crescimento [42]. A figura 2.3.2 ilustra as fases metaestáveis presentes em um diagrama de fases β -isomorfo:

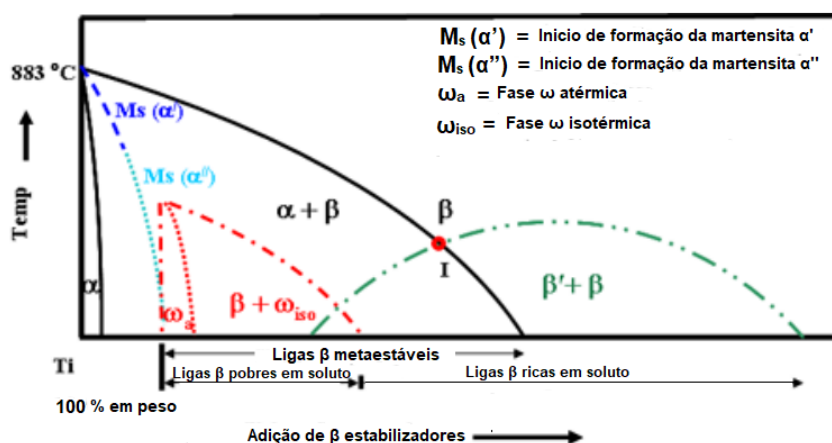


Figura 2.3.2: Diagrama de um sistema β isomorfo com as possíveis transformações de fases de decomposição da fase β . Adaptado de [45].

As transformações martensíticas em α' e α'' , partindo-se do campo de fase β , podem ser obtidas através de cisalhamento da rede cristalina quando submetidas a condições de resfriamento rápida partindo de M_s . O tipo de estrutura cristalina que será formada, também depende da concentração de elementos estabilizadores β que são adicionados. A utilização de baixos teores de elementos estabilizadores β podem resultar na formação da fase α' e altos teores de estabilizadores β podem causar a formação de uma estrutura α'' [42, 45]. Entretanto, também é relatado na literatura que o surgimento da fase α'' pode depender de características como a ocupação da posição atômica do elemento na tabela periódica do elemento que será inserido na liga de interesse [46].

A fase β possui estrutura predominantemente CCC; entretanto, são encontradas pequenas proporções de outras estruturas metaestáveis ou de fase ω . Geralmente ligas com predominância de fase β podem ser utilizadas

em aplicações biomédicas, por possuírem características como baixo módulo de elasticidade, alta resistência à corrosão, resistência à fadiga e excelente biocompatibilidade [47].

A fase ω pode ser formada por processos atérmicos, isotérmicos ou deformações induzidas. Nos processos atérmicos, ela é formada durante o processo de resfriamento rápido a partir de temperaturas elevadas, nos processos isotérmicos, é formada durante o envelhecimento em baixas temperaturas, e na deformação induzida é formada sob aplicação de uma tensão ou deformação aplicada [48]. A fase ω tem sido amplamente estudada desde que foi descoberta, pois através dela é possível gerar a formação de sítios preferenciais de precipitação para precipitados α [49].

2.4 Ligas à base de Ti-Nb

O Nb é um metal de transição pertencente ao grupo 5 da tabela periódica de número atômico 41, podendo ser classificado como um material refratário devido ao seu elevado ponto de fusão (2468°C), além de apresentar uma baixa densidade entre os materiais refratários que são utilizados em âmbito industrial [50, 51]. O Brasil até o presente momento, ocupa um destaque importante para esse elemento químico devido a existência de grandes jazidas de Nb com amplo potencial de extração e beneficiamento [50].

Esse elemento tem sido vastamente utilizado em ligas metálicas por exibir características de não-citotoxicidade, superelasticidade, efeito de memória de forma, excelente compatibilidade entre ossos e material, além de oferecer estabilidade da fase β quando adicionados em Ti, tornando esse material bastante visado em aplicações de biomateriais [52]. Ligas à base de Ti-Nb ternárias e quaternárias são utilizadas adicionando elementos de ligas, tais como Mo e Ta, por serem responsáveis pela otimização de tratamentos térmicos, endurecimento da solução sólida e ajuste de estabilidade da fase β [53].

As fases sólidas no diagrama fases binário de Ti-Nb em equilíbrio são:

- CCC (Ti- β , Nb) em solução sólida, com solubilidade total em 882°C;
- HC (Ti- α) em solução sólida a baixas temperaturas, com solubilidade restrita de Nb [54].

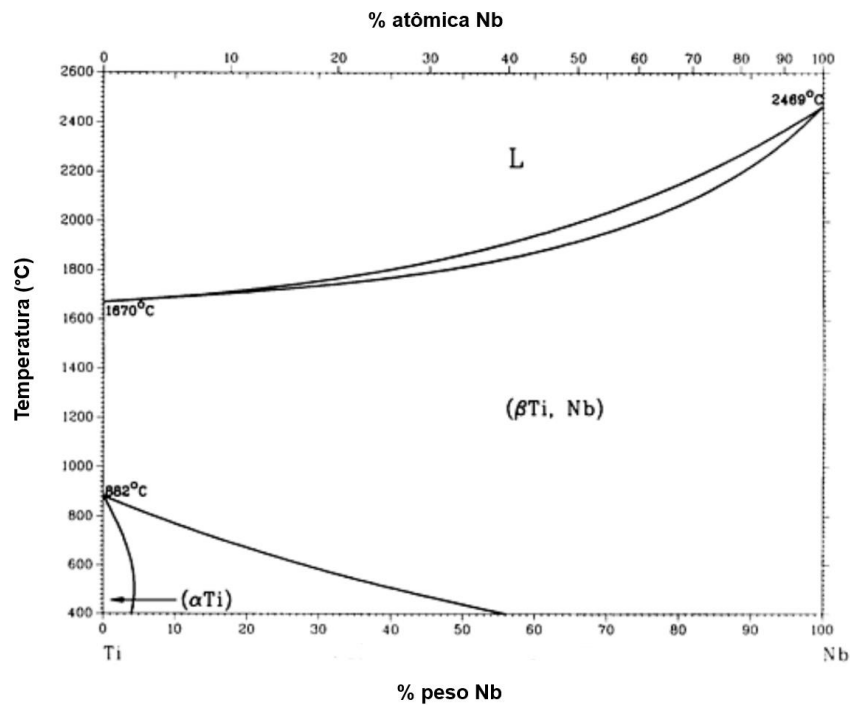


Figura 2.4.1: Diagrama de fases em equilíbrio no sistema binário de Ti-Nb.
Adaptado de [54].

No diagrama de fases presente na figura 2.4.1 é possível notar a transformação de fases de Ti HC para CCC na temperatura de 882°C. As ligas de Ti-Nb com até 14% em massa de Nb podem produzir estruturas do tipo α ou β . A microestrutura formada pode variar a depender da quantidade de Nb inserida na matriz de Ti com o acréscimo ou retirada de Nb. A fase β se torna predominante em ligas Ti-Nb quando a quantidade de Nb excede 34% em massa, além disso, a fase ω também pode ser detectada em quantidades de 30 e 34% em massa de Nb quando inseridas em matriz de Ti [55].

Além do diagrama binário Ti-Nb, é válido notar a existência na literatura a respeito de diagramas ternários Ti-Nb-Mo. A figura 2.4.2 abaixo mostra o diagrama Ti-Nb-Mo, com temperatura de isotérmica a 1100 °C.

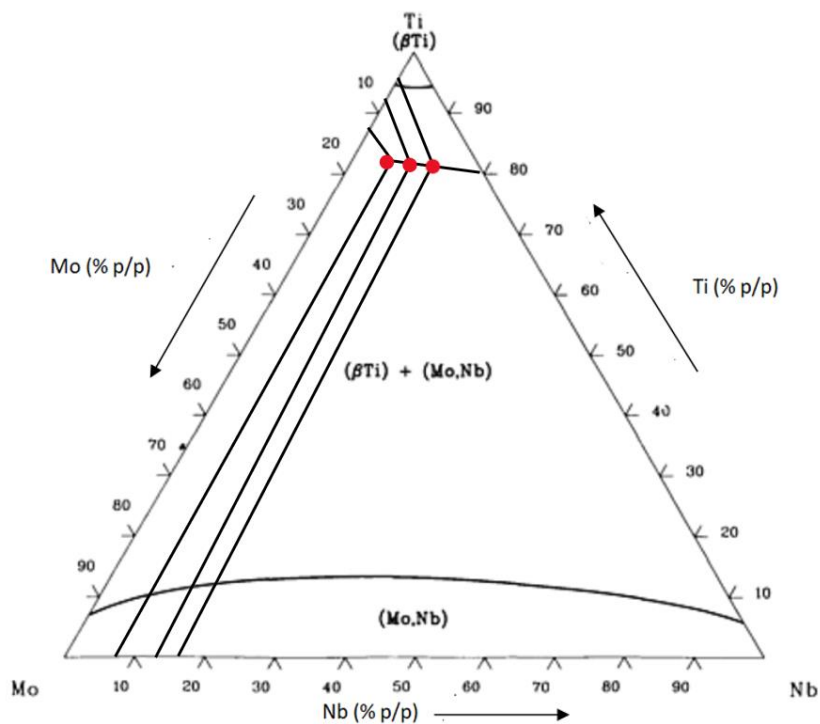


Figura 2.4.2: Seção isotérmica do diagrama ternário Ti-Nb-Mo a 1100 °C.

Adaptado de [54].

Um número limitado de trabalhos na literatura aborda a termodinâmica envolvida no sistema Ti-Nb-Mo [56-58], não sendo possível realizar uma previsão exata e absoluta de quais fases serão obtidas em temperatura ambiente dessas ligas por depender também de outros fatores como processamento e concentrações dos elementos de ligas utilizados. Assim, com a finalidade de demonstrar um pouco do comportamento de transformação de fases dessas ligas, o diagrama ternário na figura 2.4.2 com seção isotérmica a 1100 °C foi abordado no presente trabalho, notando-se a existência da fase Ti- β juntamente com os elementos Nb e Mo nas concentrações indicadas no presente trabalho. Através de cálculos por método de interpolação CALPHAD, averiguou-se que em temperaturas abaixo de 1373 K, pode ocorrer a existência da fase Ti- β em ligas de Ti-Nb-Mo, porém, isso depende de diversos fatores como por exemplo, concentrações dos elementos químicos inseridos na liga, parâmetros de manufatura, dentre outros. Entretanto, cálculos de temperatura isotérmica a 873 K demonstram discrepâncias de fases em comparação aos

cálculos a 1373 K, devido à presença de lacunas de miscibilidade CCC, não se podendo afirmar quais fases estão presentes, devido à ausência de definição dos limites das linhas de fases através dos cálculos feitos pelo autor [59].

Nos últimos anos, as ligas de Ti-Nb, Ti-Mo e Ti-Nb-Mo são estudadas em aplicações biomédicas devido ao forte efeito de estabilidade provocado em ligas de Ti pela adição de Mo, que podem gerar melhorias nas propriedades mecânicas, de módulo de elasticidade e dureza do material quando implantado no corpo. Além disso, a performance final dessas ligas em estudo pode ser melhorada quando combinadas com técnicas de deposição de filmes finos em diferentes substratos, como vidro ou silício, principalmente com técnicas como a pulverização magneto-catódica [12, 60].

Na literatura, as ligas de Ti-Nb-Mo obtidas por fusão a vácuo foram estudadas para a obtenção de ligas de memória de forma. Apesar de não apresentarem testes de nanoindentação, XRFS, ou analisadas a região de seção transversal, os resultados de XRD se mostraram promissores, com a identificação da fase Ti- β , identificada pelos planos (200) e (211) que são interessantes para aplicações como biomateriais. Além disso, o trabalho relata a transformação da fase β para a fase ortorrômbica α' [61].

As ligas de Ti-Nb-Mo também foram estudadas com relação ao tempo de fresagem e seu impacto nas propriedades mecânicas dessas ligas. Para um tempo de fresagem de 2 horas, foi obtido um valor de dureza de 2,3 GPa. Também é interessante como os autores relatam o aparecimento de planos cristalográficos (100), (101), (102), (103) e (004) referentes aos padrões de Ti- α [56].

As ligas de Ti-10Mo-xNb foram obtidas por fusão a arco com eletrodos de tungstênio e foram identificadas as fases como α' , ω e Ti- β [62]. Apesar dos autores não deixarem clara uma aplicação específica do seu trabalho, eles relatam o quanto suas ligas possuem uma aplicação potencial no campo de biomateriais, por possuírem elevados valores de dureza e baixos valores de módulo de elasticidade. Eles utilizaram o método ultrassônico para medição de módulo de elasticidade, cujos valores ficaram na faixa de 100 a 120 GPa [62].

2.5 Materiais Nanoestruturados

Com o avanço da nanotecnologia é possível atualmente realizar o desenvolvimento de produtos como nanodispositivos eletrônicos de alta eficiência, nanocompósitos para tratamento de câncer, sensores de elevada sensibilidade e medicamentos não convencionais, todos esses produtos fabricados e obtidos em escala nanotecnológica [63].

Materiais nanoestruturados podem apresentar propriedades ópticas, elétricas, magnéticas ou até mesmo catalíticas diferentes de materiais que se encontram na forma de *bulk*. Diversas aplicações tecnológicas têm surgido com base em novas propriedades de materiais nanoestruturados, e assim, as áreas de energia, médica, cosméticos, agricultura, eletrônicos e várias outras são beneficiadas pelo surgimento de novas propriedades com amplo potencial tecnológico [64]. Para a realização de desenvolvimento em nanomateriais, é necessário que ocorra a evolução de novas rotas de processamento, síntese e técnicas de caracterização, para acelerar o surgimento de novas tecnologias baseadas nesses materiais [65]. Uma das rotas para a produção de materiais nanoestruturados é através de processo de fabricação de recobrimentos por filmes finos através da deposição de átomos em substratos para melhorias de superfície [66].

Os filmes finos podem ser definidos como materiais de baixa dimensão criados por métodos de condensação, camadas *one-by-one* de átomos, moléculas ou íons de diferentes espécies da matéria. Historicamente, esse tipo de material tem sido utilizado em aplicações tecnológicas de dispositivos eletrônicos, revestimentos ópticos, transistores, circuitos integrados e materiais supercondutores [66].

As propriedades de um recobrimento na forma de filme são dependentes da sua estrutura, e assim, fatores como o crescimento e os parâmetros de deposição dos filmes afetam diretamente o desempenho final do material [67]. A figura 2.5.1 abaixo ilustra as classificações de formação de crescimento dos filmes finos:

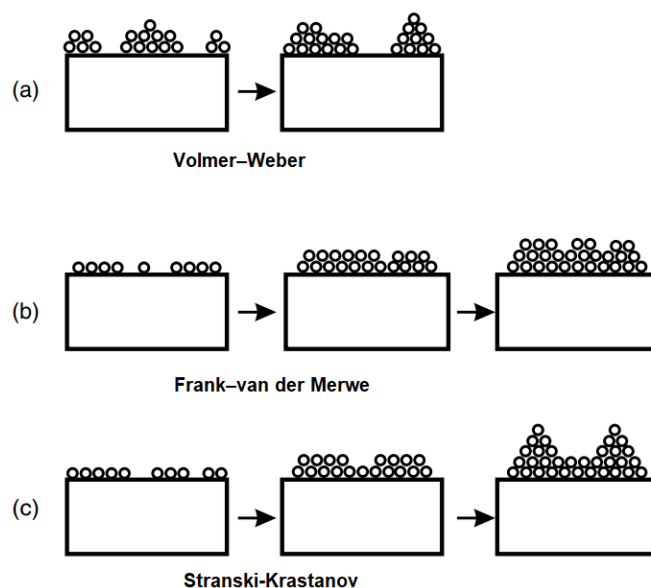


Figura 2.5.1: Modelos de crescimento de filmes. a) Modelo de Volmer-Weber (b) Modelo de Frank-van der Merwe e (c) Modelo de Stranski-Krastanov. Adaptado de [68].

No modelo de Volmer-Weber, a nucleação do filme ocorre na forma de núcleos tridimensionais discretos na superfície do substrato, na qual esses núcleos aumentam de tamanho até se fundirem para formação do filme, caracterizando um crescimento em ilhas. [68].

O modelo de Frank-van der Merwe descreve um crescimento camada por camada, onde a nucleação ocorre na forma de uma monocamada, e assim, as monocamadas crescem juntas até ocorrer a formação de um filme contínuo e completo gerado pela deposição. [68].

O modelo de Stranski-Krastanov combina os modelos de Volmer-Weber e Frank-van der Merwe, ou seja, a nucleação e o crescimento ocorrem por camada por camada, com um número finito de monocamadas produzidas, onde o filme é produzido pela formação de núcleos discretos. [68].

A figura 2.5.2 a seguir mostra o modelo de estrutura de zonas proposto por Anders [69] para o crescimento de filmes em sistemas de deposição de filmes metálicos pela técnica de pulverização magneto-catódica, baseado no fato de que as propriedades e estruturas dos filmes são dependentes da

energia normalizada E^* , da temperatura generalizada T^* e espessura t^* do sistema filme-substrato [69].

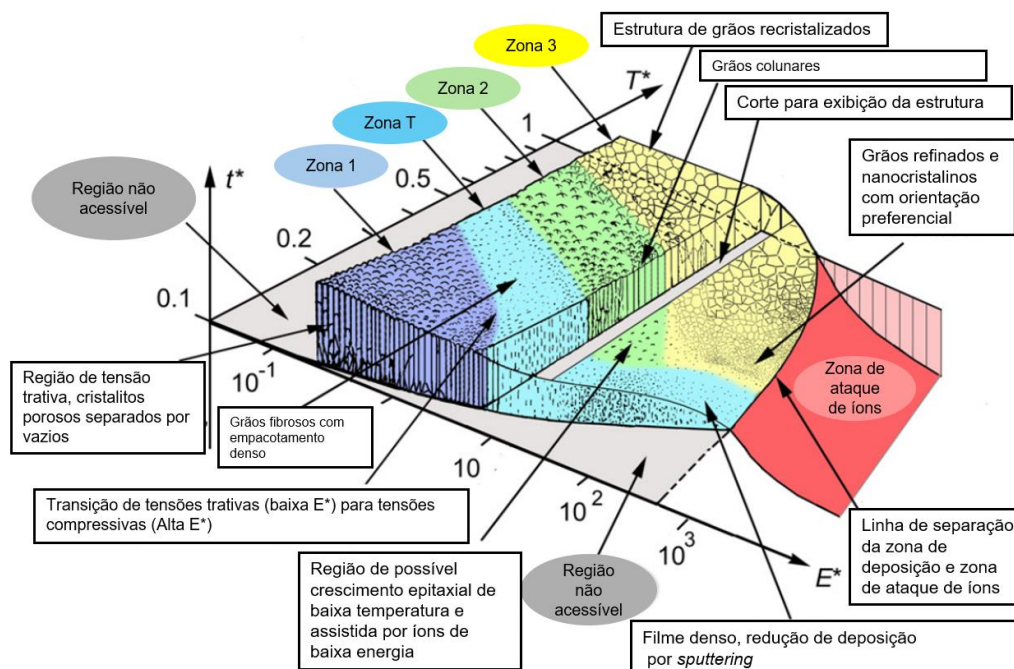


Figura 2.5.2: Modelo de zona estrutural proposto por Anders para deposição de filmes metálicos por pulverização magneto-catódica. Adaptado de [69].

Na zona 1 mostra o filme com uma estrutura porosa e cônica, com alguns vazios abertos, que ocorrem devido ao processo de difusão limitada dos átomos na superfície do substrato e da incidência de baixo ângulo entre as partículas pulverizadas do alvo e as partículas do gás [69, 70].

Na zona T ocorre uma mudança de textura do filme, com grãos fibrosos e empacotamento denso. Sua formação ocorre devido a um processo de difusão termicamente ativada da superfície e o bombardeio de partículas energéticas, promovendo assim o preenchimento dos espaços vazios existentes [70].

Na zona 2, a estrutura colunar cresce de acordo com a orientação preferencial baseada nas condições de deposição, e assim, os espaços entre as colunas se tornam cada vez menores, conferindo uma maior cristalinidade ocorrida devido ao aumento do processo de difusão nessa região [69, 70].

Na zona 3 ocorre a formação da textura e dos limites de volume e estrutura interna do filme, com estreitamento dos espaços entre as colunas com distâncias quase equiaxiais com alta cristalinidade. Nessa zona, os grãos possuem estrutura recristalizada, com alta densidade e baixa rugosidade [13, 69, 70].

2.6 Pulverização Catódica (*Sputtering*)

O processamento e caracterização de superfícies são tópicos importantes no desempenho de uma liga ou recobrimento, principalmente quando aplicados em biomateriais. Aspectos como a interação entre a superfície do material implantado e o meio ao qual ele é submetido, ainda é muito estudado pelos pesquisadores em busca de soluções de problemas que possam surgir, tais como a corrosão do material. [71, 72].

A técnica de deposição de filmes finos proporciona a alteração de propriedades e possibilita melhorias ao material em estudo através de alterações na superfície [73]. Algumas técnicas de deposição de filmes finos que são amplamente utilizadas pela indústria e por pesquisadores são [74]:

- Recobrimento por rotação (*spin coating*);
- Recobrimento por imersão (*Dip coating*);
- Pirólise de pulverização (*spray pyrolysis*);
- Evaporação a vácuo;
- Evaporação por feixe de elétrons;
- Deposição a laser pulsado;
- Deposição por pulverização catódica (*sputtering*);
- Deposição por pulverização magneto-catódica (*magnetron sputtering*);
- Deposição química a vapor (*chemical vapor deposition – CVD*);
- Deposição química a vapor assistida por plasma (*plasma enhanced chemical vapor deposition – PECVD*);
- Deposição por camadas atômicas (*atomic layer deposition*) – ALD.

Na literatura, comparações entre a técnica de pulverização catódica com outras técnicas de deposições são encontradas. A técnica de pulverização catódica pode ser mais atraente por proporcionar alta termo estabilidade, alta taxa de deposição e menor custo quando comparada com a técnica de ALD quando aplicadas no desenvolvimento de recobrimentos de Al_2O_3 na área de sensores [75].

As técnicas de deposição a laser pulsada e de evaporação por feixe de elétrons também foram comparadas com a técnica de pulverização catódica por radiofrequência (RF) [76]. Observou-se nesse artigo que a técnica de pulverização catódica pode proporcionar um melhor controle da taxa de deposição à temperatura ambiente quando comparada com as outras duas outras técnicas aplicadas no crescimento de filmes finos de ZnO.

A técnica de deposição via pulverização catódica na área de biomedicina possui amplo potencial no processamento de filmes finos nanoestruturados por proporcionar desempenhos químico e mecânico favoráveis da interface entre o osso e o implante. Conseqüentemente, esse tipo de material pode proporcionar elevada biocompatibilidade quando utilizadas em ligas metálicas [77].

Conhecido como *sputtering*, ou pulverização catódica em português, esse método é classificado como PVD, e consiste em retirar átomos de um alvo para depositá-los em um determinado substrato através do bombardeio de partículas de alta energia. De forma geral, a taxa de deposição varia proporcionalmente com a aplicação da potência e inversamente dependente dos espaços entre as lacunas do cátodo e do ânodo [78, 79]. A figura 2.6.1 a seguir traz um esquema do processo de deposição por pulverização catódica.

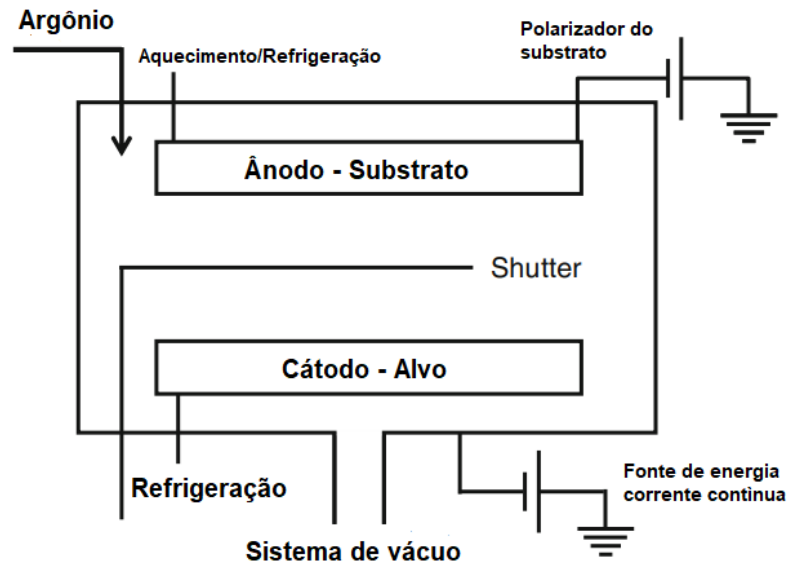


Figura 2.6.1: Esquemática do processo convencional de deposição por pulverização catódica. Adaptado de [80].

Nesse método de deposição, uma diferença de potencial entre o alvo e o substrato é aplicada, ocorrendo a formação de uma região eletricamente neutra composta geralmente de íons de Ar^+ , dando origem a partículas energéticas que são provenientes da descarga luminosa, caracterizando o processo de *sputtering*. Uma série de colisões entre os elétrons livres na câmara e íons de Ar^+ ocorrem, e dessa forma através desse bombardeio, é possível ejetar átomos do alvo, onde na sequência, esses átomos chegam ao substrato, ocorrendo a formação do recobrimento [80].

Os parâmetros de controle de deposição por pulverização catódica são de fundamental importância para a obtenção de um filme fino de qualidade. O alvo e o substrato são colocados a uma determinada distância, cuja pressão dentro da câmara controla a quantidade de colisões que ocorrem entre as partículas através de um caminho livre (λ), que é inversamente proporcional à pressão ($1/P$). Assim, a textura, a porosidade e a estrutura cristalina do material podem ser controladas através da distância e da pressão. Além disso, outros parâmetros como a temperatura do substrato, a voltagem aplicada, o tipo de atmosfera utilizada, também influenciam no desempenho final do filme processado [80].

Outro aspecto fundamental na técnica, é com relação ao *sputtering yield*, que está associado ao número de átomos ou moléculas retiradas do alvo por incidência de íons, ou seja, se trata do rendimento e eficiência do processo. Alguns fatores são relevantes para se determinar a eficiência do processo de deposição como, a escolha do material utilizado no alvo, a pressão utilizada no processo, o angulo de colisão entre os íons e a energia de distribuição dos átomos pulverizados [79, 80].

Existem diversas configurações que um sistema de pulverização catódica pode assumir; são eles: a pulverização catódica de diodo em corrente contínua (*DC diode sputtering*), pulverização catódica de rádio frequência (*RF diode sputtering*), pulverização catódica por feixe de íons (*ion beam sputtering*) e a pulverização magneto-catódica (*magnetron sputtering*). Entretanto é relatado na literatura a existência de variações da técnica dentro de cada uma dessas categorias [16, 79].

2.7 Pulverização Magneto-Catódica (*Magnetron Sputtering*)

A técnica de pulverização catódica por corrente contínua representa um método promissor na área de processamento de materiais na forma de recobrimentos. Entretanto, nessa técnica, a taxa de pulverização é dependente do fluxo de íons de plasma, e conseqüentemente, a taxa de deposição no substrato é baixa e ocorre intenso bombardeamento de elétrons no substrato que podem ocasionar aquecimento e possíveis danos estruturais [80].

Em meados de 1930, foi reportado o uso de uma estrutura de geometria cilíndrica de “*magnetron*”, na qual através da aplicação de um campo magnético, é possível aumentar a corrente iônica e o tempo de descarga de elétrons durante o processo. Assim, essa “armadilha fechada” de campo elétrico e magnético, aumenta a densidade de plasma no alvo, reproduzindo dessa forma um dos primeiros relatos das condições da técnica de pulverização magneto-catódica [81].

A técnica conhecida como pulverização magneto-catódica funciona com a aplicação de um campo magnético paralelo a superfície do cátodo, o que faz com que os elétrons sejam confinados e permaneçam próximos da superfície

do alvo, aumentando a densidade de elétrons e do plasma utilizado no processo [80, 82]. A figura 2.7.1 ilustra o processo utilizado nessa técnica.

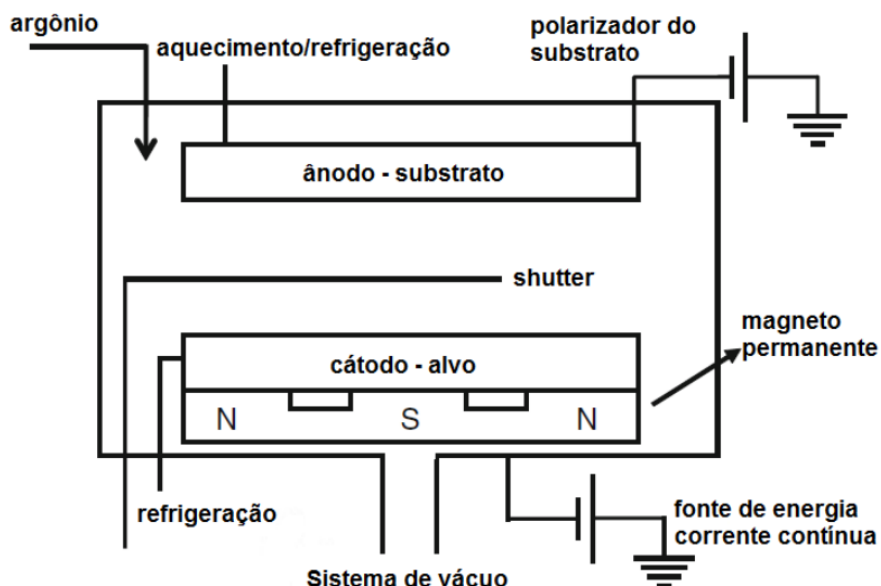


Figura 2.7.1: Esquema do processo do sistema de pulverização magneto-catódica DC [14, 80].

O alvo em sistemas de diodos DC deve ser condutivo, pois um material isolante permite a formação de uma superfície carregada que impede o bombardeamento de íons, ao passo que o sistema de RF aplicado a pulverização magneto catódica permite o uso de alvos não condutores [80, 83].

Uma comparação entre a técnica de pulverização magneto-catódica e a técnica de pulverização catódica por feixe de íons indicou que a primeira pode apresentar um desempenho significativamente mais rápido durante o processo e com a possibilidade de revestir uma maior quantidade de substratos com tamanhos menores (10 peças de até 200 mm de diâmetro) [84].

Existem dois tipos de configurações possíveis em um sistema de pulverização magneto-catódica, que são eles o convencional (balanceado) e o não-balanceado. No sistema balanceado, todas as linhas de campo magnético formam circuitos fechados entre os polos magnéticos, entretanto, se o conjunto de ímãs utilizado no processo for um mais forte do que o outro, ocorre o desequilíbrio do conjunto de *magnetron*. Assim, no sistema não balanceado, as

linhas de campo estão menos confinadas na região próxima ao alvo e nem todas as linhas possuem a mesma direção [82, 85]. A figura 2.7.2 ilustra as diferentes configurações em um sistema de pulverização magneto-catódica.

Entretanto, algumas dificuldades durante o processo de deposição pela técnica de pulverização magneto-catódica são relatadas na literatura, como por exemplo o desvio de fluxo magnético, que pode ocasionar uma menor densidade de plasma, bem como a sua não uniformidade e a erosão desigual dos alvos magnéticos, que geram a não uniformidade da espessura da camada depositada sobre o substrato e alterações das propriedades mecânicas [86]. A pulverização do material em regiões específicas do alvo é conhecida como trilha de pulverização catódica ou “*sputtering track*” [17].

Possíveis soluções para essa problemática relacionada ao campo magnético também foram encontradas, como o uso de eletroímãs externos de forma a redirecionar o fluxo magnético e conseqüentemente provocar uma maior densidade de plasma. O uso de alvos com espessuras mais finas também pode ser considerado para uma eventual saída para esse problema, entretanto existem controvérsias para essa metodologia pela possibilidade de ocasionar uma baixa taxa de deposição sobre o substrato [86].

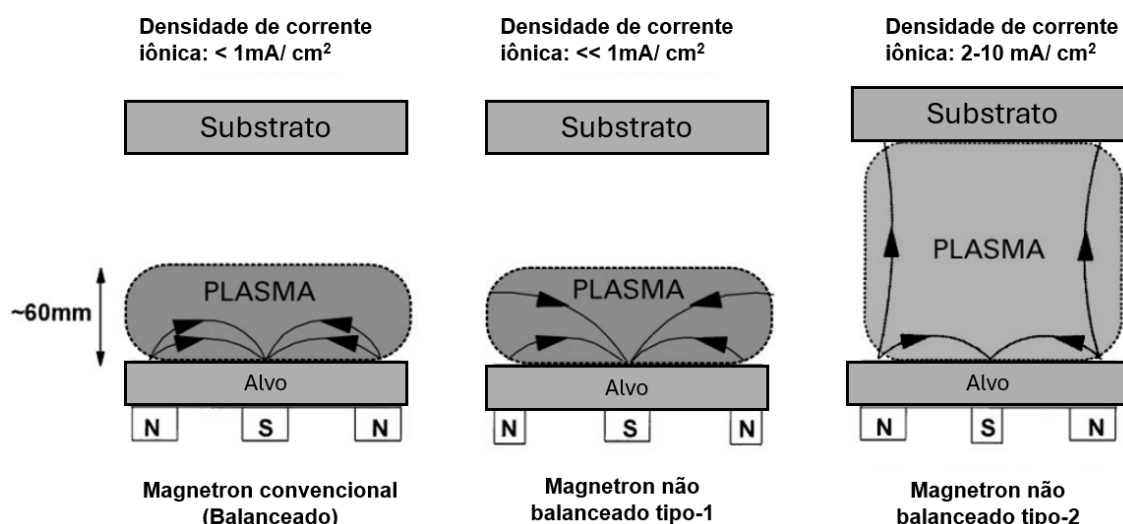


Figura 2.7.2: Esquemas de confinamento do plasma em sistemas de pulverização magneto-catódica convencional e não-balanceado. Adaptado de [85].

Trabalhos envolvendo filmes finos de ligas de Ti-Nb e Ti-Nb-Zr depositados em substrato de aço inoxidável 316L utilizando a técnica de pulverização magneto-catódica foram realizados por nosso grupo nos últimos anos, como o estudo envolvendo a seção transversal da amostra, demonstrando que essa técnica tem a capacidade de depositar filmes de Ti-Nb com espessura de 800 nm. Nos filmes de Ti-Nb, foi identificada a provável presença da fase Ti- ω [14, 60, 87].

A deposição de um gradiente de composição de um filme fino de Ti-Nb-Zr sobre um substrato de Si (100) foi feita por pulverização magneto-catódica e a composição, estrutura e morfologia foram avaliadas por EDS, XPS, XRD e microscopia de força atômica (AFM). Os resultados indicaram a formação da fase β e que a superfície estava nanoestruturada e oxidada, o que favorece a proteção à corrosão e boa resposta celular, que são desejáveis para próteses biomédicas [10, 88].

Em um outro estudo, também de nosso grupo [13], recobrimentos de Ti-Nb-Zr com espessura de 0,45 μm foram depositados sobre aço inoxidável 316L. Apenas a fase β foi identificada por XRD. A análise por XPS indicou a formação de camadas superficiais oxidadas, como no caso dos filmes depositados sobre Si (100). Os valores do módulo de elasticidade, avaliados pelo ensaio de nanoindentação, mostraram-se menores que para o aço inoxidável 316L do substrato, como um menor valor de 142 GPa para o recobrimento $\text{Ti}_{62}\text{Nb}_{26}\text{Zr}_{12}$.

Além das ligas Ti-Nb-Zr, filmes finos nanoestruturados de TiO_2 , Nb_2O_5 , ZrO_2 obtidos por pulverização magneto-catódica foram investigados por nosso grupo. A análise por AFM indicou que os tamanhos de grão médios obtidos de estruturas de TiO_2 chegaram a um valor de 107 nm. Os valores de módulo de elasticidade inferiores aos encontrados em aços inoxidáveis 316L (200 GPa) foram encontrados em todos os recobrimentos utilizados, demonstrando o potencial que a técnica possui [18].

Em outro estudo do nosso grupo, as ligas ternárias de Ti-Nb-Mg, que são imiscíveis usando técnicas convencionais, foram processadas por pulverização magneto-catódica, na forma de recobrimentos sobre o substrato

de aço inoxidável 316L [89]. Os resultados obtidos por XRD mostraram difrações dos planos (100), (002) e (101), que são referentes à fase α , bem como difrações dos planos (110), (200), e (211), que são associadas à fase β . Os ensaios mecânicos apresentaram valores de módulo de elasticidade na faixa de 88 a 102 GPa e valores de dureza entre 2,1 a 2,7 GPa [89].

Outras ligas de Nb-Al-N também foram obtidas pela técnica de pulverização magneto-catódica. O estudo demonstrou a possibilidade de realizar deposição de filmes de NbN que apresentam as fases CCC e HC. Além disso, também é relatada uma possibilidade de melhoria da dureza e das propriedades de resistência ao desgaste [90].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Foi utilizado o substrato de aço inoxidável 316L em forma de discos cujas dimensões são de 15 mm de diâmetro e 3 mm de espessura, como mostrado na figura 3.1.1. A composição química está na tabela 2.1.1. Além dos substratos, também foram utilizados um total de três alvos, um de Ti, um de Nb e outro de Mo, todos com alta pureza (99,99%) durante o processo de pulverização magneto-catódica.

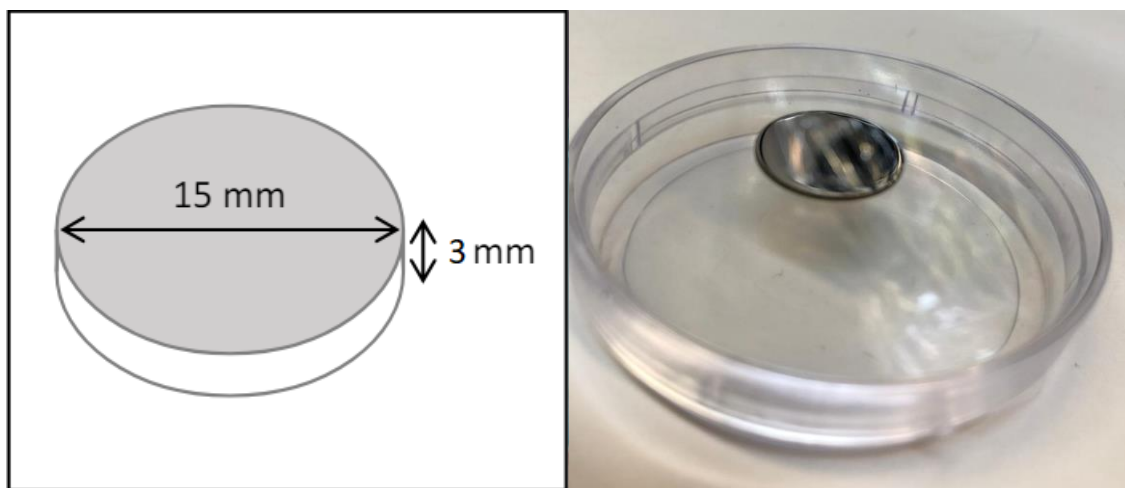


Figura 3.1.1: Ao lado esquerdo as dimensões dos substratos de aço inox 316L. Ao lado direito, substrato após polimento e limpeza utilizado para as deposições. Adaptado de [13].

3.2 Métodos

A metodologia empregada no presente trabalho para a realização do plano de pesquisa pode ser dividida em três fases divididas em ordem cronológica como demonstrado abaixo:

- Fase 1: Obtenção e preparação da superfície do substrato através de lixamento e polimento.

- Fase 2: Produção dos recobrimentos de Ti-Nb-Mo via técnica de pulverização magneto-catódica, utilizando-se uma temperatura do substrato de 200°C.
- Fase 3: Caracterização estrutural, morfológica e química via MEV/EDS, XRD, XRFS, XPS e Nanoindentação.

A figura 3.2.1 abaixo ilustra o organograma de como as fases do projeto foram distribuídas para a execução do presente trabalho.

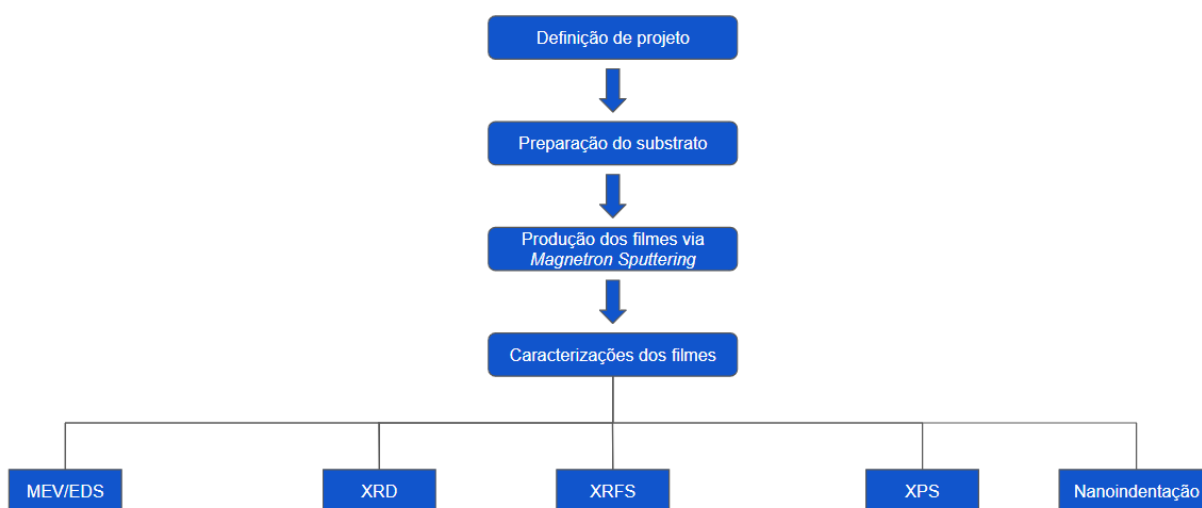


Figura 3.2.1: Fluxograma proposto para execução do presente trabalho.

3.2.1 Preparação das Amostras

As amostras foram preparadas por meio de processo metalográfico, através de lixas de carbetto de silício (SiC), obedecendo a ordem granulométrica de 80, 120, 240, 320, 400, 600, 800, 1200, 1500, 2000, 2500, 3000 e 5000 mesh. As lixas de 2500, 3000 e 5000 mesh foram necessárias para a obtenção de um melhor acabamento de superfície das amostras antes de realizar o polimento. Após o lixamento, as amostras foram submetidas a polimento com suspensão de diamante da marca DiaDuo-2 da marca Struers de 3 e 1 μm utilizadas por meio de pano de polimento. As amostras passaram por limpeza química em banho ultrassônico, inicialmente com água e sabão por

um tempo de 15 minutos, seguido de acetona por um tempo de 15 minutos e por fim, uma limpeza final com solução de álcool isopropílico, onde entre cada etapa de limpeza química, as amostras foram secas com jatos de ar provenientes de um secador [17].

3.2.2 Pulverização Magneto-Catódica

As deposições foram realizadas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisas em Energia e Materiais (CNPEM), localizado em Campinas. O equipamento utilizado foi o Sputtering AJA Orion 8 Phase II J, cujo alvo foi montado em geometria confocal em direção ao substrato, como mostrado na figura 3.2.2.1 [13].

Foram utilizadas três composições para o presente estudo, $Ti_{80}Nb_{16}Mo_4$, $Ti_{80}Nb_{12}Mo_8$ e $Ti_{80}Nb_8Mo_{12}$ (% at.). Nosso grupo de pesquisa até o presente momento tem trabalhado com ligas de Ti-Nb, Ti-Nb-Zr e Ti-Nb-Mg [13-18]. Assim, nesta dissertação, foi escolhido baixos teores de Mo para a realização de um novo estudo voltado para recobrimentos envolvendo ligas ternárias a fim de poder averiguar o comportamento de suas propriedades, além de analisar o seu respectivo desempenho. A tabela 3.2.2.1 mostra as potencias que foram utilizadas durante o processo de deposição, e a tabela 3.2.2.2 mostra os parâmetros fixos que foram utilizados durante a deposição das ligas. Todos os parâmetros utilizados foram baseados nos trabalhos anteriores realizados no nosso grupo de pesquisa [13-18].

Tabela 3.2.2.1: Potencias utilizadas durante a deposição das ligas Ti-Nb-Mo em aço inox 316L.

Materiais	Densidade de potência em alvo de Ti (W)	Densidade de potência em alvo de Nb (W)	Densidade de potência em alvo de Mo (W)
$Ti_{80}Nb_{16}Mo_4$	300	80	40
$Ti_{80}Nb_{12}Mo_8$	300	80	60
$Ti_{80}Nb_8Mo_{12}$	300	80	80

Tabela 3.2.2.2: Parâmetros fixos utilizados durante a deposição das ligas Ti-Nb-Mo em aço inox 316L.

Tempo de deposição (min)	Temperatura do substrato (°C)	Pressão base (Torr)	Pressão de trabalho (mTorr)	Fluxo de Argônio (sccm)	BIAS (W)
110	200	3×10^{-7} - 8×10^{-8}	3	20	40

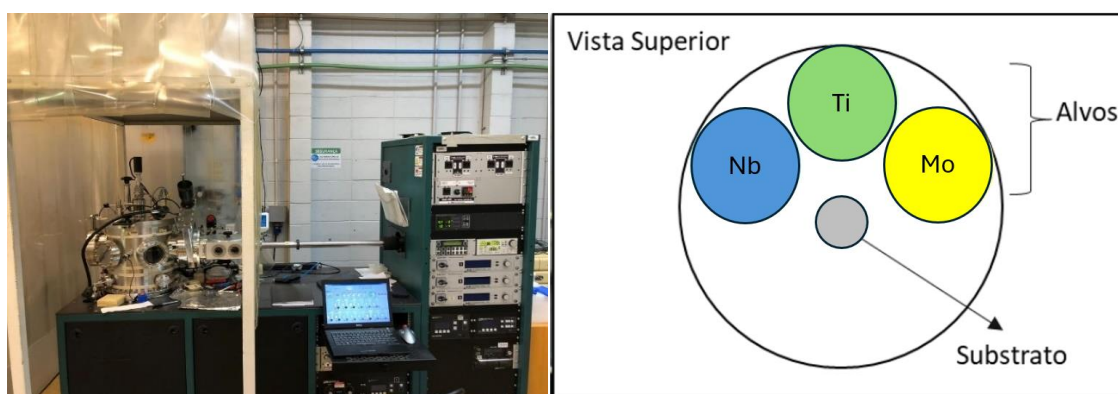


Figura 3.2.2.1: Equipamento de deposição por pulverização magneto-catódica instalado no LNNano com o esquema de posição dos alvos dentro da câmara.

Adaptado de [13].

3.2.3 Caracterizações e Ensaio

3.2.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) / Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para observar a região topográfica da amostra após a realização das deposições. Além disso, também foram realizados cortes nas amostras para obtenção de imagens na região da seção transversal, com o objetivo de obter a espessura dos recobrimentos depositados sobre o substrato e as características morfológicas.

Também foram realizados os mapeamentos químicos dos recobrimentos por meio da técnica de EDS para verificação da distribuição elementar de cada elemento químico na superfície, com potencial de aceleração de interação do

feixe variando entre 10 e 40 kV, gerando sinais de elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE).

As análises foram feitas por meio de dois microscópios: um modelo MIRA TESCAN, para a análise de EDS, e outro modelo FEI Magellan 400 L, na qual foram obtidas as imagens topográficas e de seção transversal, ambos instalados no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar. A figura 3.2.3.1.1 mostra os equipamentos utilizados para obtenção dos resultados microestruturais.



Figura 3.2.3.1.1: Ao lado esquerdo, equipamento TESCAN MIRA utilizado para obtenção de resultados de EDS. Ao lado direito, equipamento Magellan 400 L utilizado para obtenção de resultados de MEV.

3.2.3.2 Espectroscopia de Fluorescência de raios X (XRFS)

Para a identificação dos elementos químicos presentes nos recobrimentos foi utilizada a técnica de XRFS. Foi realizada uma análise qualitativa após deposição. As análises de XRFS foram realizadas utilizando um equipamento Shimadzu EDX - 720 com fonte de raios-X de Rh, com tensão de 50 KV e corrente de 30 mA, em ambiente a vácuo, cuja calibração da curva ocorreu com padrão de Al. O equipamento utilizado está localizado no LCE da UFSCar e pode ser visto na Figura 3.2.3.2.1.



Figura 3.2.3.2.1: Equipamento de XRF utilizado para a análise qualitativa dos elementos químicos presentes nos recobrimentos.

3.2.3.3 Difração de Raios X com Incidência Rasante (GIXRD)

Para obtenção das fases presentes e da estrutura cristalográfica obtida nos recobrimentos, foi utilizada a técnica de GIXRD. O modo de incidência rasante é necessário para analisar filmes finos, de modo a evitar a influência do substrato nos resultados da análise. Durante o ensaio, foi utilizada uma fonte de raios-X com radiação $K\alpha$ de Co ($\lambda=1,78897 \text{ \AA}$), cuja varredura ocorreu em um intervalo de 10° até 90° , com voltagem de aceleração de 40 kV, passe de $0,02^\circ$ e corrente de 20 mA, realizadas no modo rasante.

O equipamento utilizado foi o difratômetro modelo XRD-6100 da Shimadzu, instalado no Instituto Federal do Mato Grosso (IFMS), campus Corumbá. A figura 3.2.3.3.1 mostra o equipamento utilizado para a obtenção dos resultados.



Figura 3.2.3.3.1: Equipamento de GIXRD utilizado para a obtenção das estruturas cristalinas e fases dos recobrimentos. [16]

Através da Lei de Bragg, $d_{hkl} = \lambda / (2 \sin \theta)$ [91], onde λ é o valor referente à radiação de Co, hkl são os índices de Miller e θ é o valor referente aos ângulos de difração obtidos experimentalmente, juntamente com a relação entre o parâmetro de rede e a distância interplanar, $a = d_{hkl} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}$, foi possível determinar os valores dos parâmetros de rede de cada um dos recobrimentos. As análises de GIXRD foram realizadas utilizando o software *Xpert' HighScore Plus* da *Malvern Pan'Analytical* versão 5.2. As bibliotecas *Crystallography Open Database* (COD) e *International Centre for Diffraction Data* (ICDD – PDF4+) compuseram as bases de dados do software. Para a identificação das fases presentes foram utilizadas as cartas da *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD).

3.2.3.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

A técnica de XPS é baseada no princípio físico do efeito fotoelétrico. Por meio dela é possível identificar os elementos químicos que estão presentes na superfície, além de seus estados químicos [92]. Com isso, é possível realizar avaliações qualitativas, através da determinação da presença dos estados de oxidação dos elementos, como quantitativa, através da intensidade de cada

energia de ligação proporcional a quantidade de cada elemento químico em seu estado oxidativo.

O equipamento que foi utilizado no processo é composto pela câmara principal, que possui um tubo de raios-x com ânodo duplo de Ti/Al, um canhão de elétrons da VSW modelo EG5, um canhão de íons para gases inertes da VSW modelo AS-10, e um manipulador XYZ Θ para ajuste de posição mais precisa das amostras [93]. As análises de XPS foram realizadas no Instituto de Física "*Gleb Wataghin*" da UNICAMP. O esquema do equipamento utilizado pode ser visto na Figura 3.2.3.4.1.

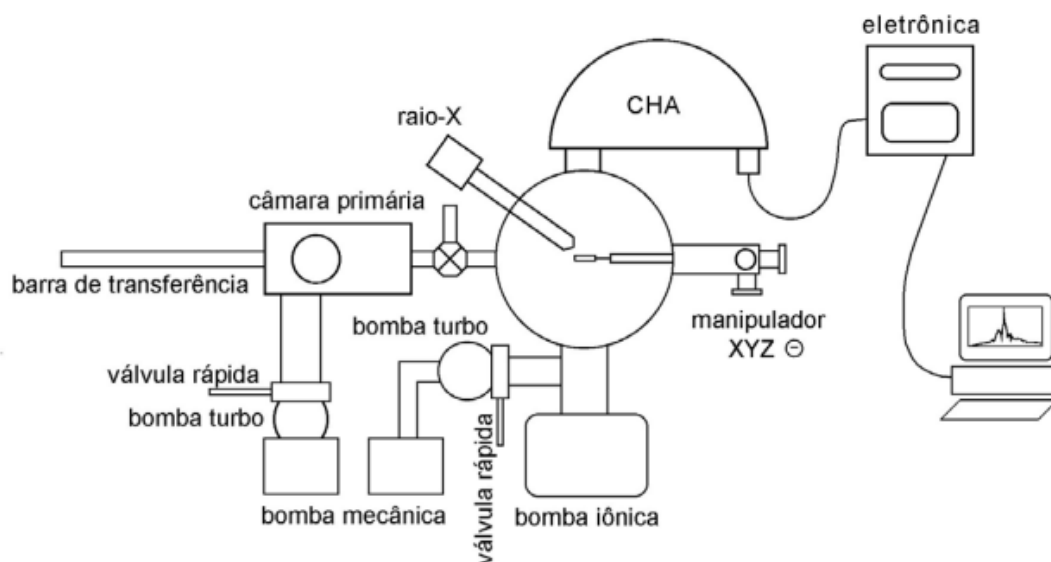


Figura 3.2.3.4.1: Esquema do equipamento de XPS do Instituto de Física da UNICAMP utilizado no presente trabalho [93, 94].

Nas análises utilizadas no presente trabalho, foi realizado uma limpeza por bombardeamento iônico com o objetivo de remoção de eventuais impurezas que estivessem presentes na superfície da amostra para que não houvesse contaminações nos recobrimentos. Durante o processo foi utilizada uma voltagem de 1000 V sob amperagem de 20 mA, pressão de 3×10^{-6} mbar de Ar^+ durante 30 minutos em cada amostra.

A partir disso, foram obtidos os gráficos do espectro exploratório e os espectros de alta resolução de: C 1s, O 1s, Ti 2p, Nb 3d e Mo 3d. Todos os gráficos foram calibrados e ajustados através do espectro de componente C 1s

de 284,8 eV [17]. Para a identificação dos valores das energias de ligação e estados químicos, foram utilizados, o software CasaXPS © versão 2.3.26, a base de dados da *ThermoFisherScientific* [95-99], bem como trabalhos anteriores [13, 15-18, 100, 101].

3.2.3.5 Nanoindentação

Através do ensaio de nanoindentação é possível realizar as medidas de módulo de elasticidade e dureza, cujos valores são obtidos por meio do próprio instrumento (ISO-14577-1), a uma temperatura ambiente pelo método de Oliver e Phaar [102, 103]. O equipamento possui um indentador de diamante Vickers ($\alpha=136^\circ$) com capacidade de operação de duas maneiras, com força mínima de 0,01 N e outro com variação da penetração do indentador em nanômetros. Os ensaios foram realizados no modo multiciclos progressivos e com 6 ciclos cuja carga utilizada foi de 0,01 N [13]. Os ensaios foram repetidos por 10 vezes em diferentes posições da amostra, e ao final foi calculada a média para a obtenção dos valores de módulo de elasticidade e dureza obtidos do instrumento [103, 104].

A escolha pelo uso do método de medição de módulo de elasticidade e dureza por nanoindentação se deve ao fato de o ensaio fornecer medidas efetivas e adequadas para a caracterização mecânica de filmes finos e recobrimentos [105].

O equipamento de nanoindentação Anton Paar, modelo NHT², localizado no Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV) da UFSCar pode ser visto na Figura 3.2.3.5.1

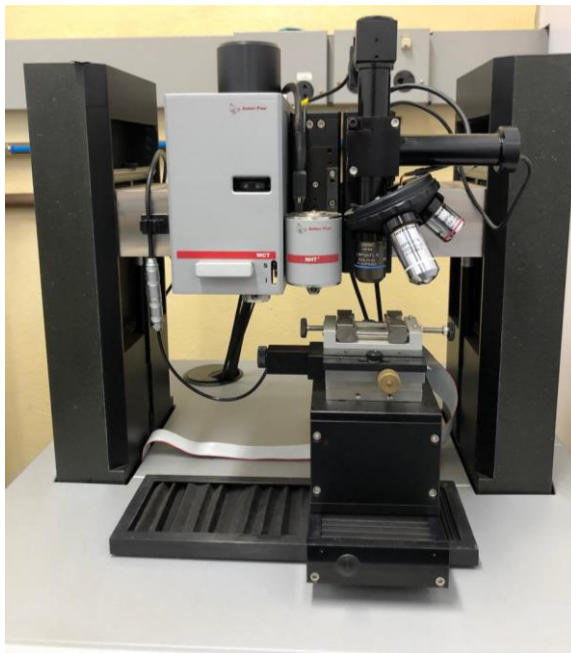


Figura 3.2.3.5.1: Equipamento de nanoindentação Anton Paar, modelo NHT².

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta sessão, são apresentados os resultados e discussões da presente dissertação. Primeiramente será feito o estudo das características químicas do material, posteriormente será apresentada a caracterização estrutural e em seguida a caracterização das propriedades mecânicas. Cada tópico será discutido individualmente, onde serão apresentadas as discussões juntamente com os resultados obtidos.

4.1 Espectroscopia de Raios-X por energia dispersiva (EDS)

As figuras 4.1.1, 4.1.3 e 4.1.5 ilustram os mapeamentos dos elementos químicos na topografia das amostras obtidas pela técnica de EDS, evidenciando como cada elemento químico está distribuído no presente filme depositado. Nota-se que os três filmes apresentaram uma distribuição homogênea na superfície analisada nas três amostras de interesse, sem aglomeração dos elementos químicos na superfície. Os filmes apresentaram espessura média de aproximadamente 1 μm como será demonstrado na tabela 4.5.2 durante os resultados de SEM.

É válido notar nos espectros de energia que foram obtidos nas figuras 4.1.2, 4.1.4 e 4.1.6, que foram detectados em maior destaque os sinais dos elementos Ti, Nb e Mo pertencentes aos recobrimentos. Além disso, também foi notado um pico de Fe em aproximadamente 6,4 keV ocasionado devido a influência do substrato nos resultados, o que pode justificar o maior sinal de Ti e Mo presente nos mapeamentos químicos em relação ao Nb.

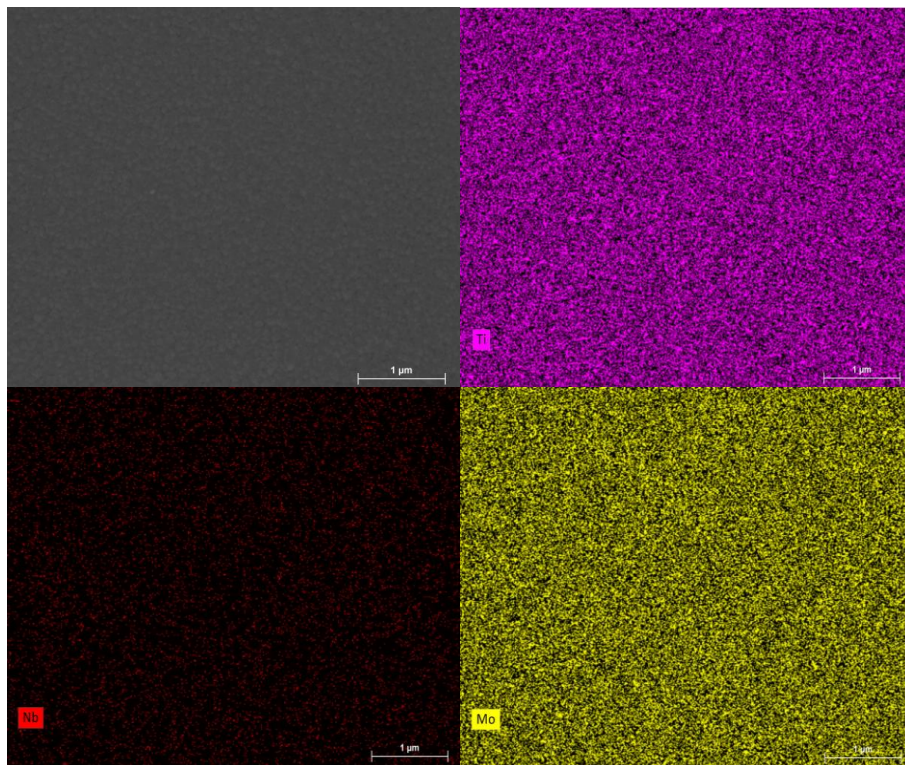


Figura 4.1.1: Mapeamento químico de EDS a 30 kV da liga $Ti_{80}Nb_{16}Mo_4$ (%at.).

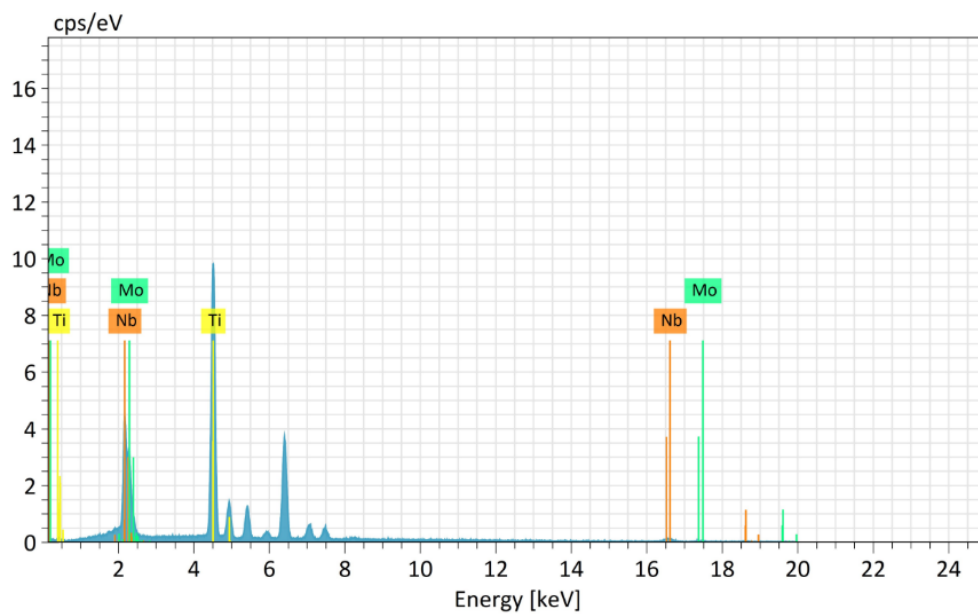


Figura 4.1.2: Espectro de energia da liga $Ti_{80}Nb_{16}Mo_4$ (%at.).

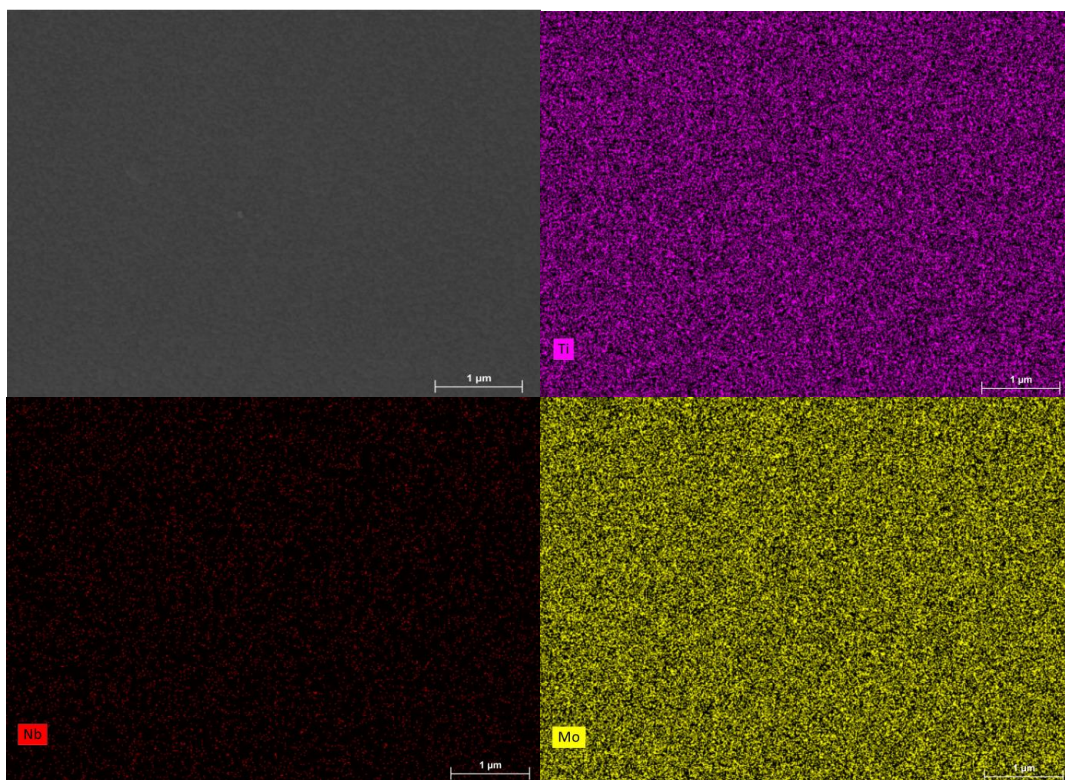


Figura 4.1.3: Mapeamento químico de EDS a 30 kV da liga $Ti_{80}Nb_{12}Mo_8$ (%at.).

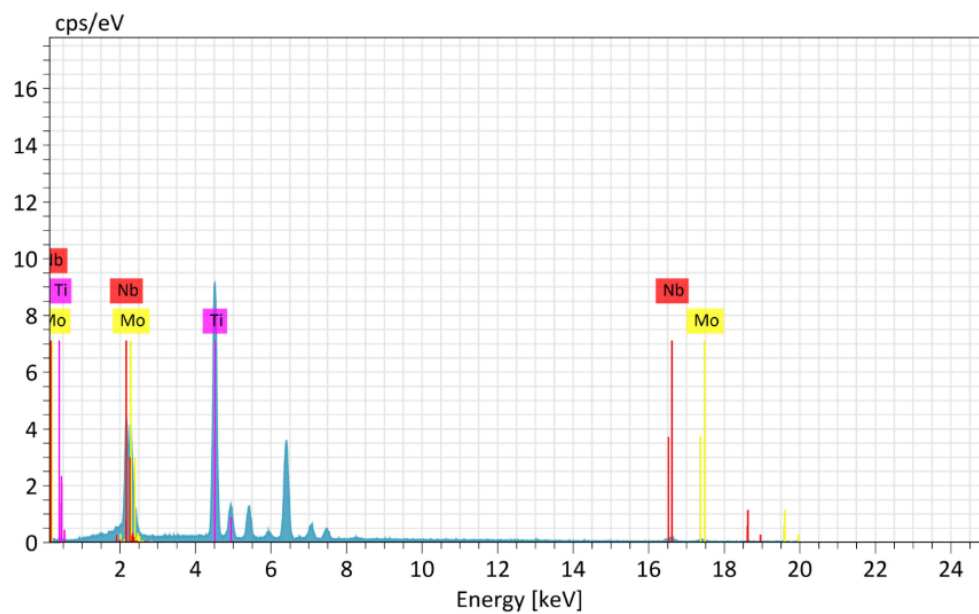


Figura 4.1.4: Espectro de energia da liga $Ti_{80}Nb_{12}Mo_8$ (%at.).

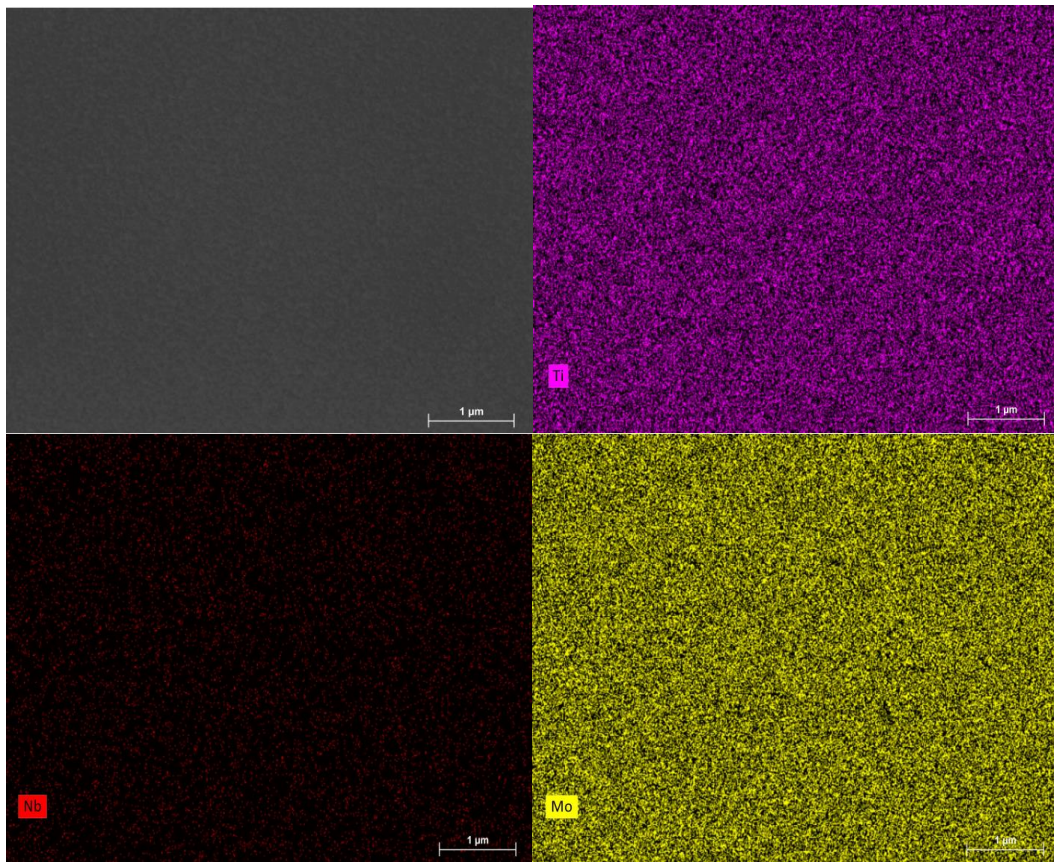


Figura 4.1.5: Mapeamento químico de EDS a 30 kV da liga $Ti_{80}Nb_8Mo_{12}$ (%at.).

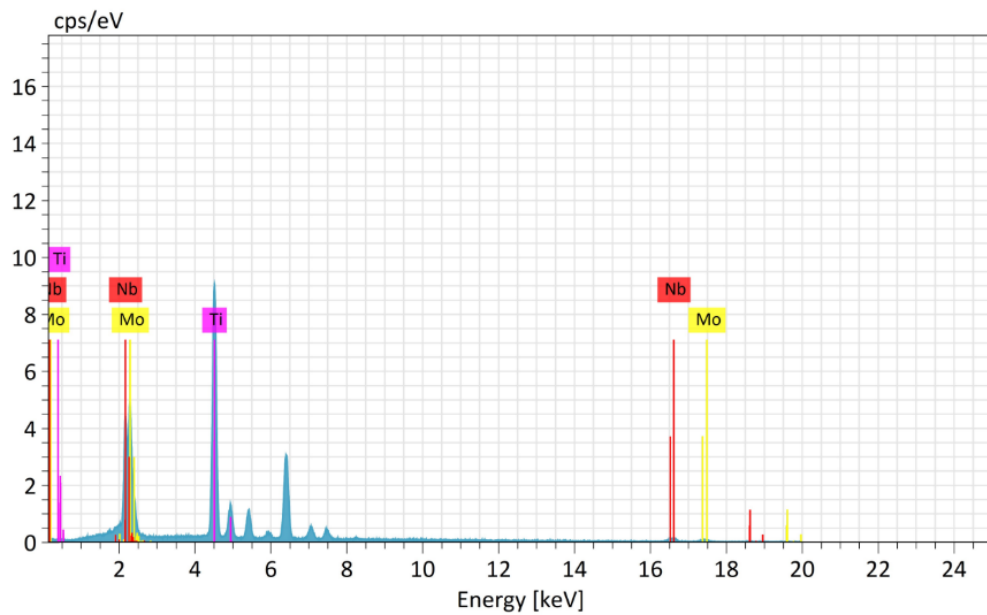


Figura 4.1.6: Espectro de energia da liga $Ti_{80}Nb_8Mo_{12}$ (%at.).

A análise quantitativa por EDS da tabela 4.1.1 abaixo permite identificar as composições obtidas de cada filme depositado sobre o substrato de aço inox 316L. As composições obtidas apresentaram valores próximos aos das ligas de interesse, observando-se desvios de até 4 %at. para o Mo nos recobrimentos de Ti-Nb-Mo, que pode ter sido ocasionada devido a influência do substrato nas medições realizadas. Entretanto essas variações nas composições já são esperadas e observadas em trabalhos anteriores [13, 15, 16, 106]. É válido observar também a influência das densidades de potenciais utilizadas durante as deposições, conforme descrito na metodologia presente na tabela 3.2.2.1, nos resultados das composições químicas obtidas por EDS, na qual as diferentes composições obtidas nos resultados da tabela 4.1.1 variaram de forma semelhante aos parâmetros utilizados na tabela 3.2.2.1, demonstrando o efeito da potência na obtenção das diferentes composições dos recobrimentos.

Tabela 4.1.1: Composições obtidas por EDS para cada um dos recobrimentos em estudo.

Composição nominal (%at.)	Composição nominal (%p)	Composição por EDS (%at.)	Composição por EDS (%p)
Ti ₈₀ Nb ₁₆ Mo ₄	Ti-26Nb-7Mo	Ti ₇₈ Nb ₁₄ Mo ₈	Ti-22Nb-13Mo
Ti ₈₀ Nb ₁₂ Mo ₈	Ti-20Nb-13Mo	Ti ₇₄ Nb ₁₄ Mo ₁₂	Ti-22Nb-19Mo
Ti ₈₀ Nb ₈ Mo ₁₂	Ti-13Nb-20Mo	Ti ₇₂ Nb ₁₃ Mo ₁₅	Ti-21Nb-23Mo

4.2 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (XRFS)

Através dos resultados de XRFS, foi realizada uma análise qualitativa confirmando e identificando a presença dos elementos químicos Ti, Nb e Mo nos filmes depositados via pulverização magneto-catódica. Os resultados também corroboram os mapeamentos químicos encontrados via EDS. Através dos espectros, ficaram confirmadas as bandas de energia de cada elemento presente utilizado sob o substrato de aço inoxidável 316L, que foram eles de Ti K_{α} (4,51 keV), Nb K_{α} (16,61 keV), Mo K_{α} (17,446 keV) [107-109]. Todos as amostras confirmaram a presença dos elementos químicos depositados.

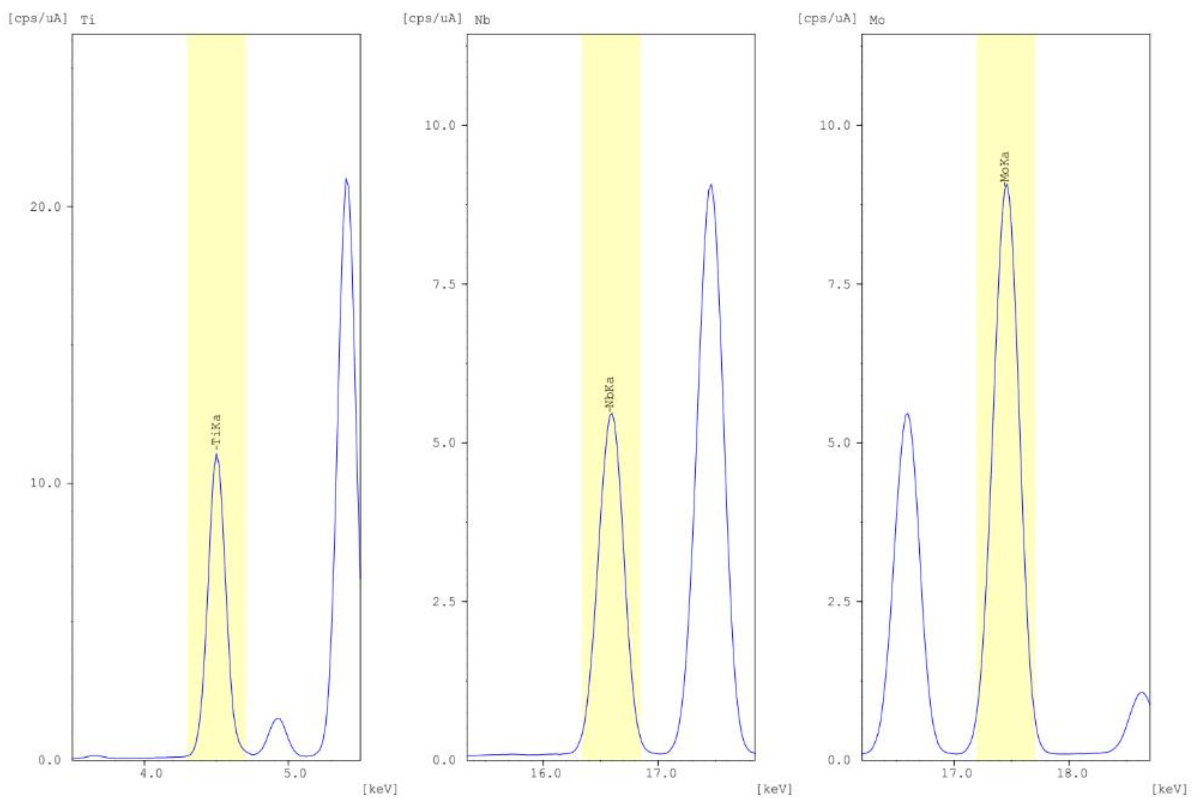


Figura 4.2.1: Bandas de energia obtidas por fluorescência para a liga $Ti_{80}Nb_{16}Mo_4$ (%at.).

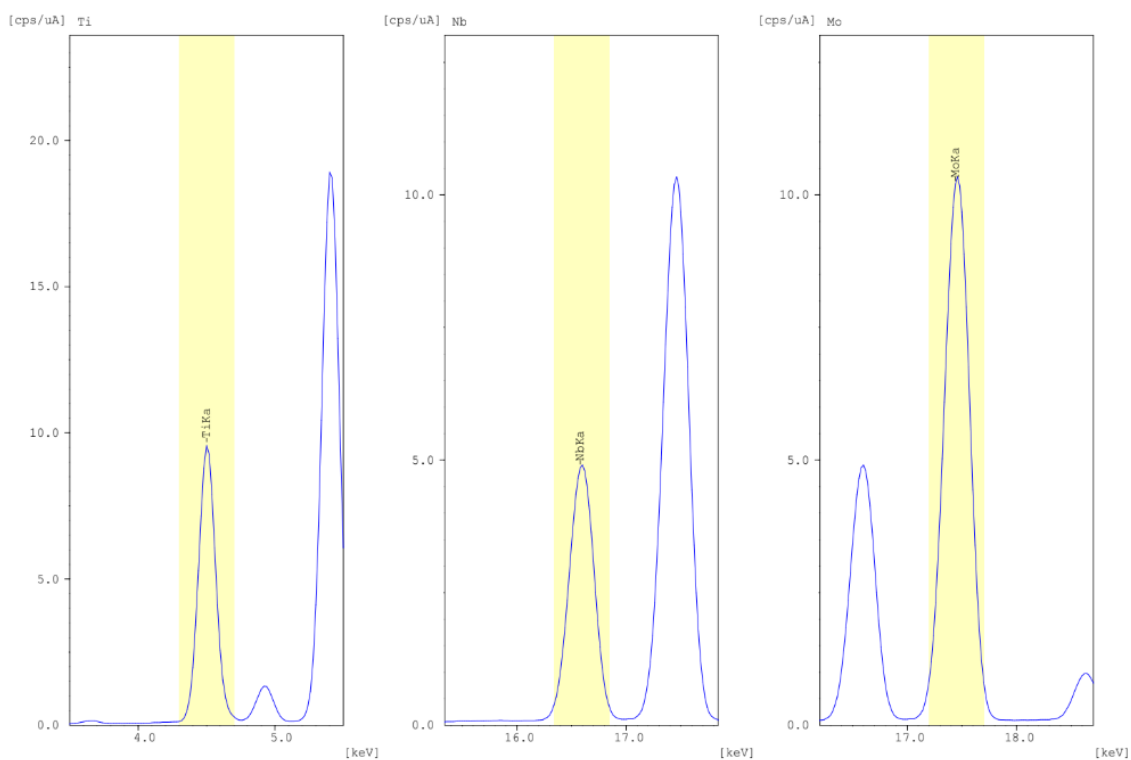


Figura 4.2.2: Bandas de energia obtidas por fluorescência para a liga $\text{Ti}_{80}\text{Nb}_{12}\text{Mo}_8$ (%at.).

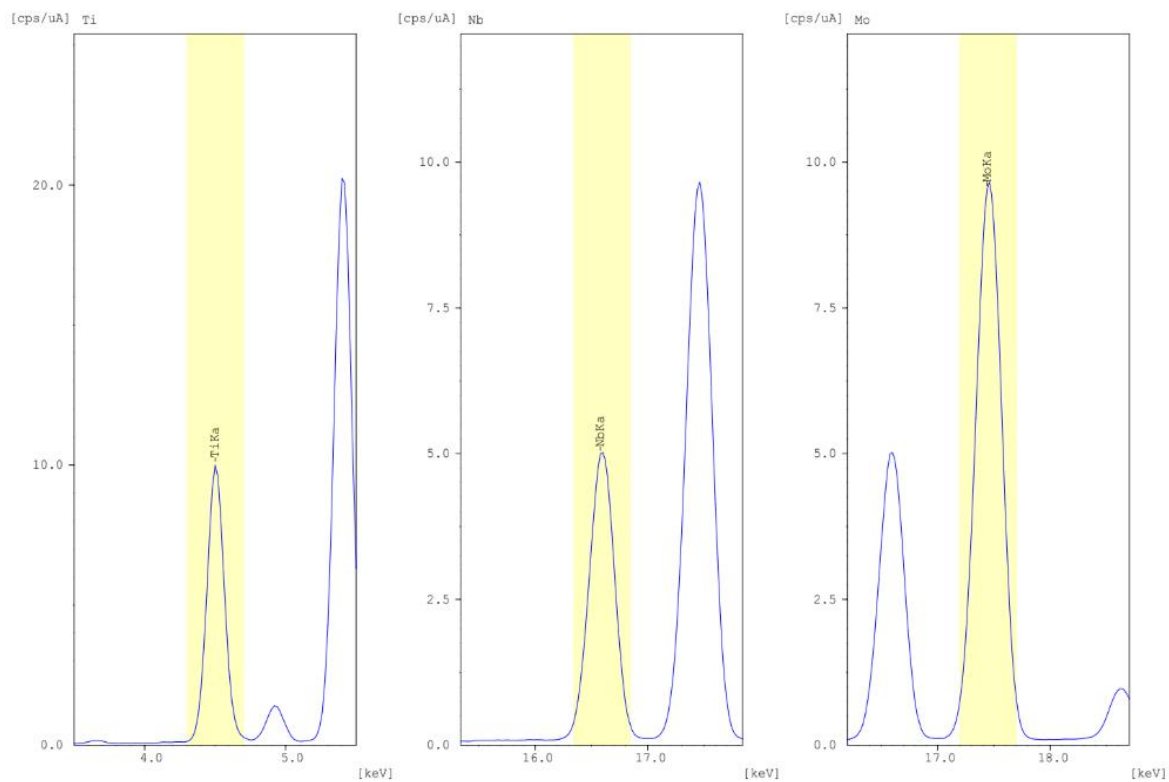


Figura 4.2.3: Bandas de energia obtidas por fluorescência para a liga $\text{Ti}_{80}\text{Nb}_8\text{Mo}_{12}$ (%at.).

4.3 Difração de Raios X com Incidência rasante (GIXRD)

Realizar uma avaliação da estrutura cristalina é de fundamental importância para o conhecimento das propriedades físicas que os recobrimentos podem exercer. O difratograma da figura 4.3.1 abaixo demonstra as fases que estão presentes nos recobrimentos das ligas Ti-Nb-Mo com diferentes concentrações:

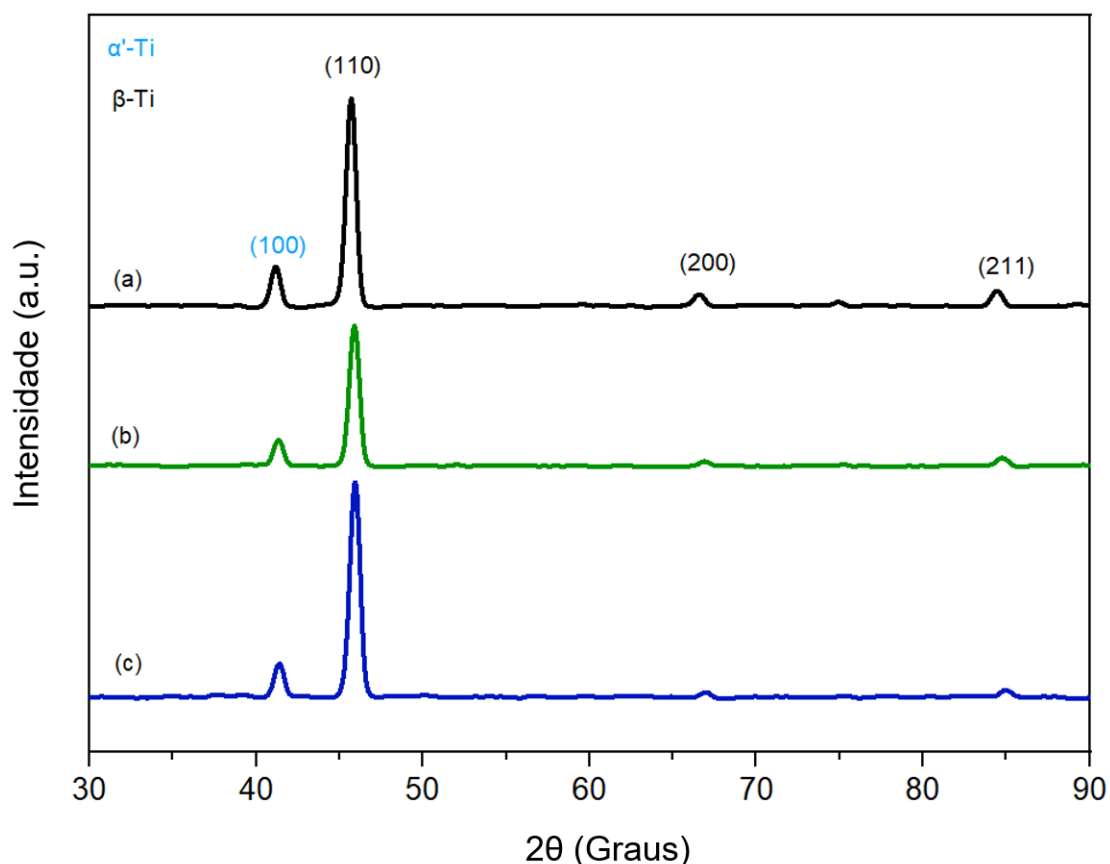


Figura 4.3.1: Difratogramas das amostras: a) $\text{Ti}_{80}\text{Nb}_{16}\text{Mo}_4$, b) $\text{Ti}_{80}\text{Nb}_{12}\text{Mo}_8$ e c) $\text{Ti}_{80}\text{Nb}_8\text{Mo}_{12}$ (%at.).

É possível observar nos difratogramas das três amostras a presença da fase Ti- β de estrutura cristalina CCC, caracterizada pelos picos relacionados aos planos cristalográficos (110), (200) e (211), que se assemelham com a carta (ICSD - 76165). Além disso, nota-se também a presença de uma fase martensítica Ti- α' , de estrutura cristalina hexagonal em todas as três amostras,

caracterizada pela presença do plano cristalográfico (100), conforme a carta (ICSD - 76265). Resultados semelhantes foram encontrados na literatura em outros estudos [16, 110-112].

A presença da fase Ti- β apresenta propriedades de interesse na área biomédica, como baixo módulo de elasticidade, biocompatibilidade e resistência à corrosão [15], demonstrando o amplo potencial biomédico que as ligas possuem.

Outro fator importante observado é o parâmetro de rede, que com o aumento do teor de Mo, ocorreu uma diminuição do parâmetro de rede como relatado na literatura [44]. Esse fenômeno ficou evidenciado na figura 4.3.2, cujos parâmetros de rede de cada amostra foram calculados utilizando a lei de Bragg, conforme descrito na metodologia no item 3.2.3.3.

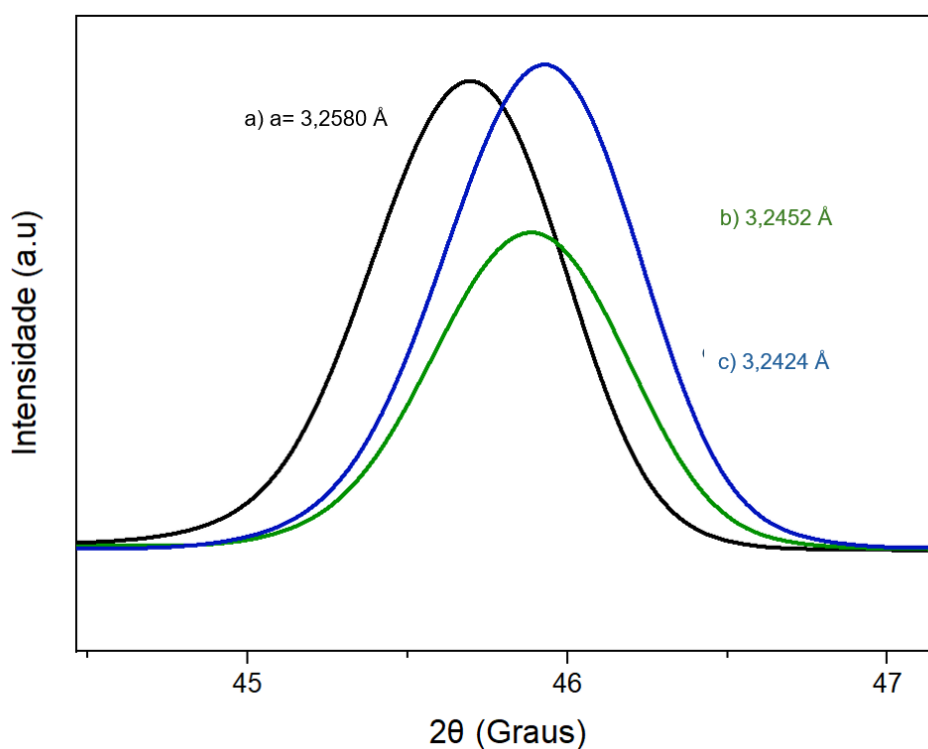


Figura 4.3.2: Deslocamento do parâmetro de rede com aumento do teor de Mo:
a) $\text{Ti}_{80}\text{Nb}_{16}\text{Mo}_4$, b) $\text{Ti}_{80}\text{Nb}_{12}\text{Mo}_8$ e c) $\text{Ti}_{80}\text{Nb}_8\text{Mo}_{12}$ (%at.).

4.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

Após a limpeza por bombardeamento iônico com Ar^+ , foram obtidos os espectros exploratórios amplos das ligas $\text{Ti}_{80}\text{Nb}_{16}\text{Mo}_4$, $\text{Ti}_{80}\text{Nb}_{12}\text{Mo}_8$ e $\text{Ti}_{80}\text{Nb}_8\text{Mo}_{12}$, como ilustrado nas Figuras 4.4.1, 4.4.2 e 4.4.3. Os picos identificados foram C 1s, O 1s, Ti 2p, Nb 3d e Mo 3d. Notam-se outros picos de menores intensidades nos espectros, entretanto todos eles são referentes a emissões de fotoelétrons de outros orbitais dos elementos C, O, Ti, Nb e Mo. Além de C e O, não foram identificados picos referentes a outros elementos químicos nos filmes, principalmente de elementos do substrato como Fe ou Cr, o que pode ser um indicativo de presença de um bom recobrimento do filme sobre o aço utilizado.

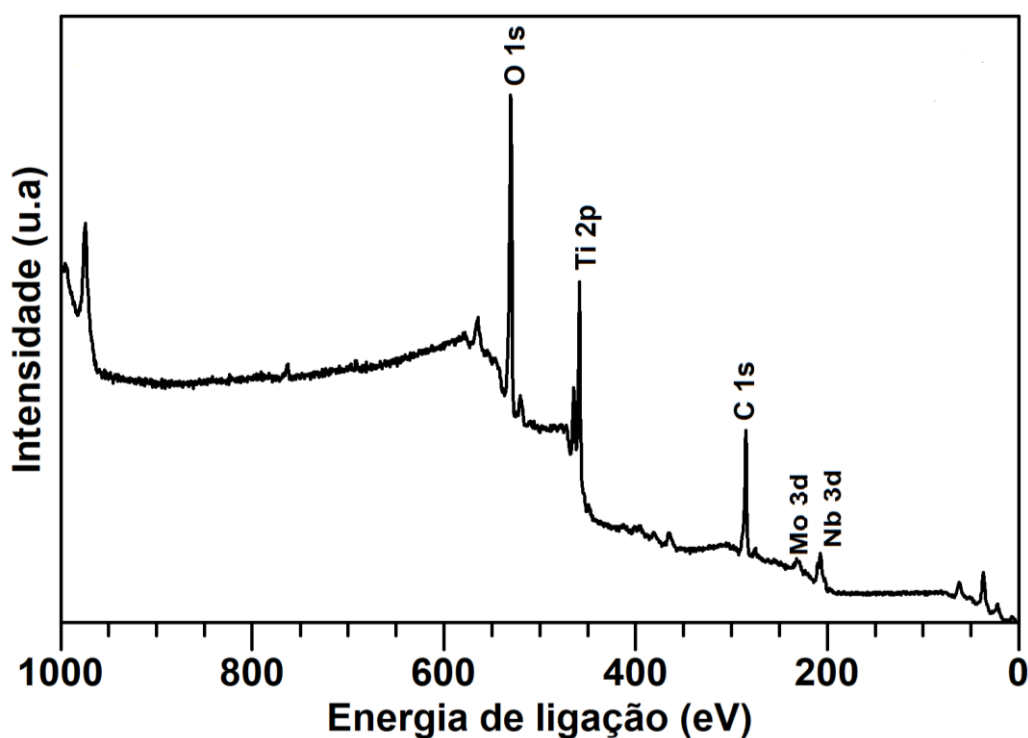


Figura 4.4.1: Espectro exploratório obtido para a liga $\text{Ti}_{80}\text{Nb}_{16}\text{Mo}_4$ (%at.).

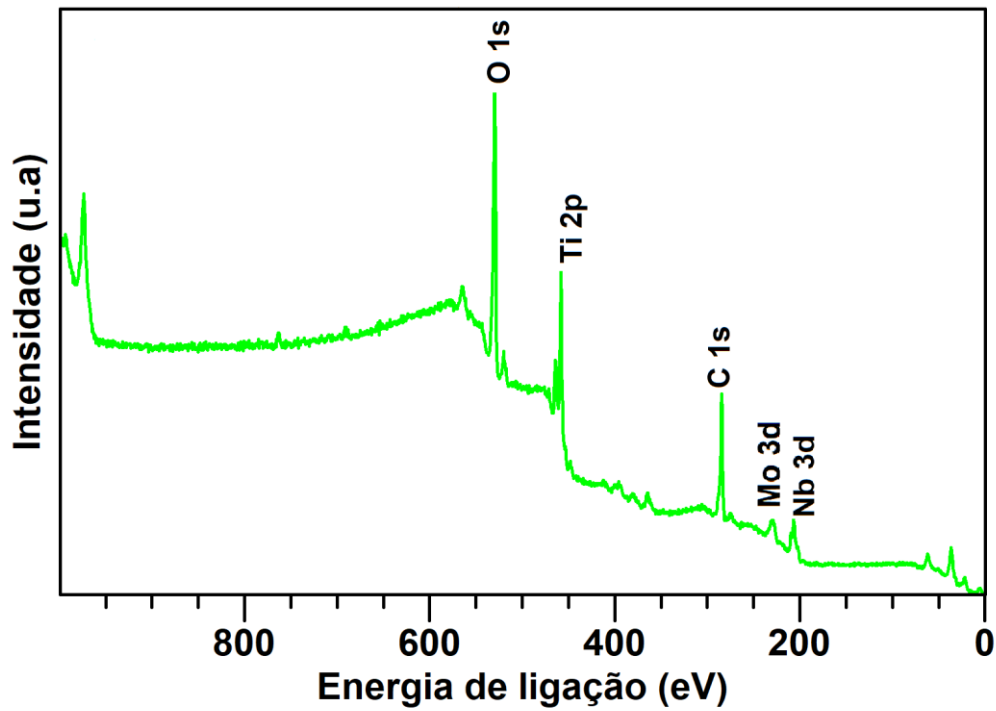


Figura 4.4.2: Espectro exploratório obtido para a liga Ti₈₀Nb₁₂Mo₈ (%at.).

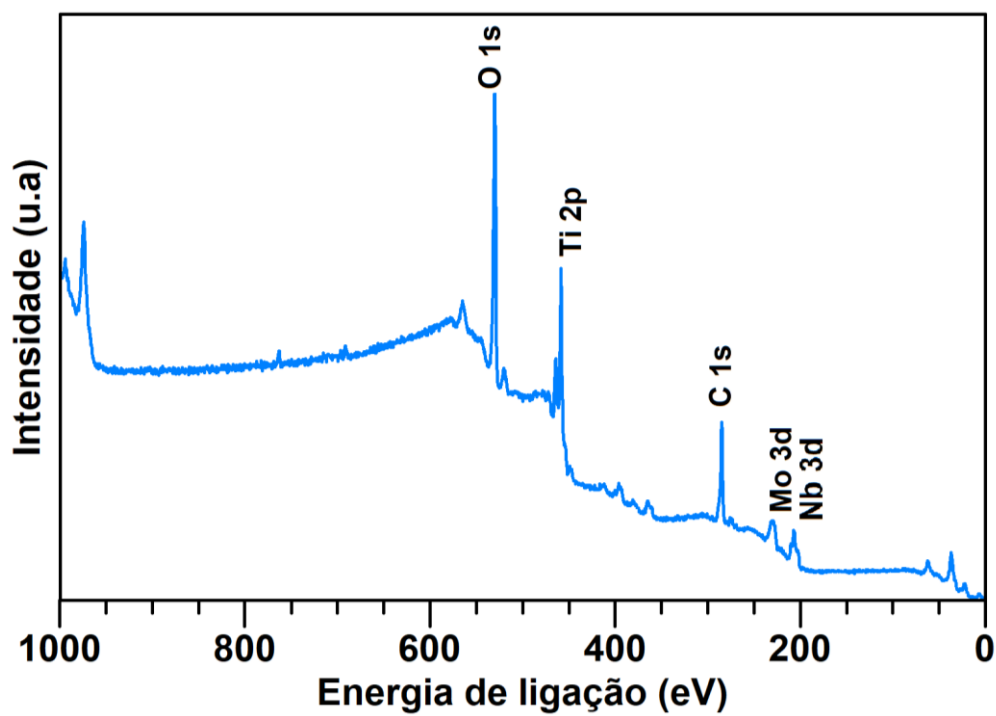


Figura 4.4.3: Espectro exploratório obtido para a liga Ti₈₀Nb₈Mo₁₂ (%at.).

As concentrações atômicas de cada elemento foram obtidas através das análises de XPS e estão apresentadas na tabela 4.4.1. Os recobrimentos apresentaram uma divergência de até 6% at. em suas razões atômicas quando comparado com os resultados obtidos por EDS da tabela 4.1.1.

A tabela 4.4.2 demonstra a relação entre os resultados de EDS e XPS, evidenciando um enriquecimento de Mo na superfície das amostras com 8 e 12% de Mo, além de enriquecimento de Ti em todas as amostras quando comparadas nas relações de EDS e XPS. Foi detectado um empobrecimento de Nb em todas as amostras. Porém tanto as divergências de razões atômicas quanto os fenômenos de enriquecimento e empobrecimento superficial foram relatados em trabalhos anteriores [13, 15-17].

Tabela 4.4.1: Porcentagens atômicas obtidas nos recobrimentos de Ti-Nb-Mo com as respectivas razões entre as composições atômicas.

XPS – Recobrimento (%at.)						
Ligas	Ti 2p	Nb 3d	Mo 3d	O 1s	C 1s	Ti/Nb/Mo
Ti₈₀Nb₁₆Mo₄	10,0	1,0	0,9	48,7	39,4	84/9/7
Ti₈₀Nb₁₂Mo₈	8,8	1,0	1,8	39,2	49,2	76/8/16
Ti₈₀Nb₈Mo₁₂	11,1	1,3	2,5	40,7	44,4	74/9/17

Tabela 4.4.2: Razões atômicas obtidas nos recobrimentos de Ti-Nb-Mo e suas respectivas comparações entre os resultados obtidos por EDS e XPS.

Ligas	Ti / (Ti+Nb+Mo)		Nb / (Ti+Nb+Mo)		Mo / (Ti+Nb+Mo)	
	EDS	XPS	EDS	XPS	EDS	XPS
Ti₈₀Nb₁₆Mo₄	0,78	0,84	0,14	0,09	0,08	0,07
Ti₈₀Nb₁₂Mo₈	0,74	0,76	0,14	0,08	0,12	0,16
Ti₈₀Nb₈Mo₁₂	0,72	0,74	0,13	0,09	0,15	0,17

Foram analisados os espectros de alta resolução C 1s, O 1s, Ti 2p, Nb 3d e Mo 3d com o objetivo de observar a influência do ambiente nos recobrimentos. Nas figuras 4.4.4 e 4.4.5 estão os espectros de alta resolução O 1s e C 1s, respectivamente. O espectro C 1s é referente ao carbono

contaminante que está presente na superfície do recobrimento causado pela adsorção de CO_2 , CO ou eventuais hidrocarbonetos que possam estar provenientes do ambiente [92]. Com relação ao espectro O 1s, a tabela 4.4.3 demonstra que os óxidos metálicos estão presentes em maior quantidade devido a reatividade do oxigênio com os metais presentes nas ligas em comparação com a adsorção de água presente na atmosfera [92].

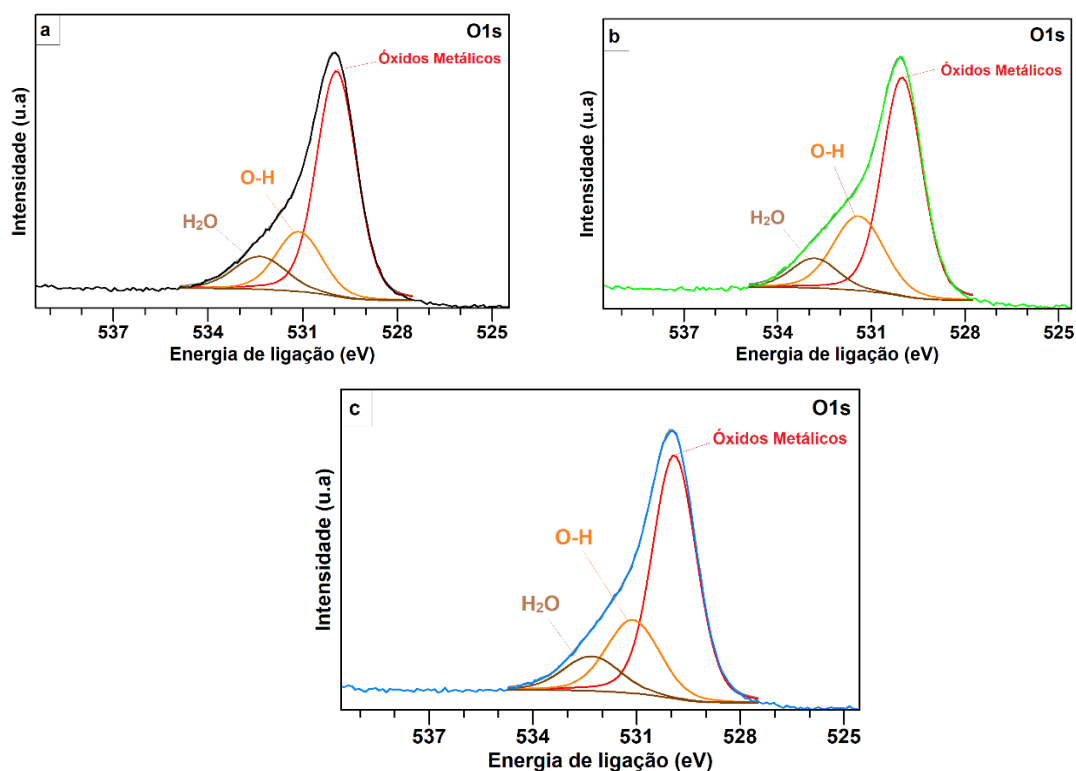
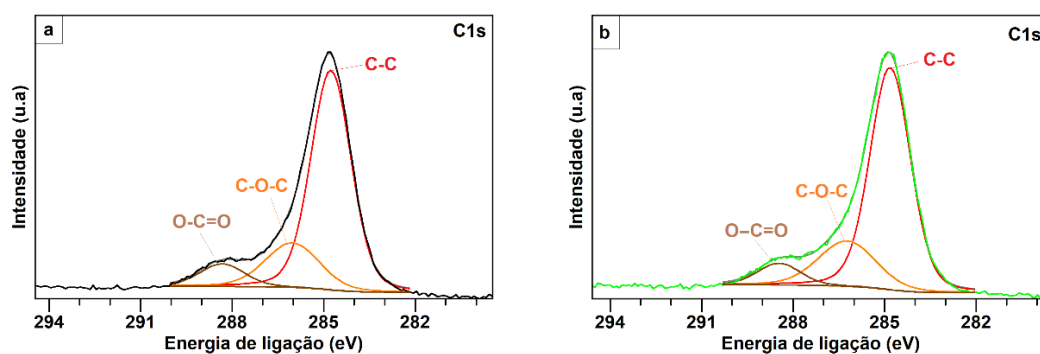


Figura 4.4.4: Espectros de alta resolução de O 1s para os recobrimentos: (a) $\text{Ti}_{80}\text{Nb}_{16}\text{Mo}_4$, (b) $\text{Ti}_{80}\text{Nb}_{12}\text{Mo}_8$ e (c) $\text{Ti}_{80}\text{Nb}_8\text{Mo}_{12}$ (%at.).



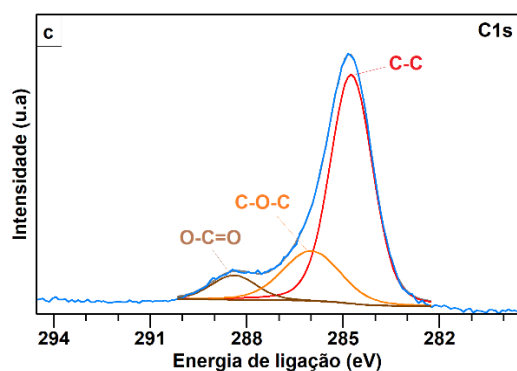


Figura 4.4.5: Espectros de alta resolução de C 1s para os recobrimentos: (a) $Ti_{80}Nb_{16}Mo_4$, (b) $Ti_{80}Nb_{12}Mo_8$ e (c) $Ti_{80}Nb_8Mo_{12}$ (%at.).

Tabela 4.4.3. Posições e quantidades atômicas totais dos estados de oxidação de O 1s e C 1s dos recobrimentos de Ti-Nb-Mo.

Ligas	Transição	Componente	Posição (eV)	%at.
$Ti_{80}Nb_{16}Mo_4$	O 1s	Óxidos Metálicos	530,1	66,7
		O-H	531,1	20,6
		H ₂ O	532,4	12,7
	C 1s	C-C	284,8	72,2
		C-O-C	286,1	19,7
		O-C=O	288,3	8,1
$Ti_{80}Nb_{12}Mo_8$	O 1s	Óxidos Metálicos	530,0	62,9
		O-H	531,4	27,1
		H ₂ O	532,8	10,0
	C 1s	C-C	284,8	71,9
		C-O-C	286,2	20,7
		O-C=O	288,5	7,4
$Ti_{80}Nb_8Mo_{12}$	O 1s	Óxidos Metálicos	530,0	64,6
		O-H	531,1	23,6
		H ₂ O	532,3	11,8
	C 1s	C-C	284,8	71,0

		C-O-C	286,0	20,9
		O-C=O	288,4	8,1

A figura 4.4.6 mostra os espectros de alta resolução obtidos para o Ti, e a tabela 4.4.4 mostra as posições atômicas e estados de oxidação que foram obtidos para o espectro Ti 2p_(3/2). Em todos os filmes, o Ti ao ser exposto à atmosfera apresentou a formação de óxidos TiO (Ti²⁺ ≅ 455 eV), Ti₂O₃ (Ti³⁺ ≅ 457 eV) e TiO₂ (Ti⁴⁺ ≅ 458 eV). Foi identificada também a parcela de Ti metálico (Ti⁰ ≅ 453 eV). Em todos os recobrimentos o óxido TiO₂ foi apresentado em maior concentração, que é o óxido termodinamicamente mais estável.

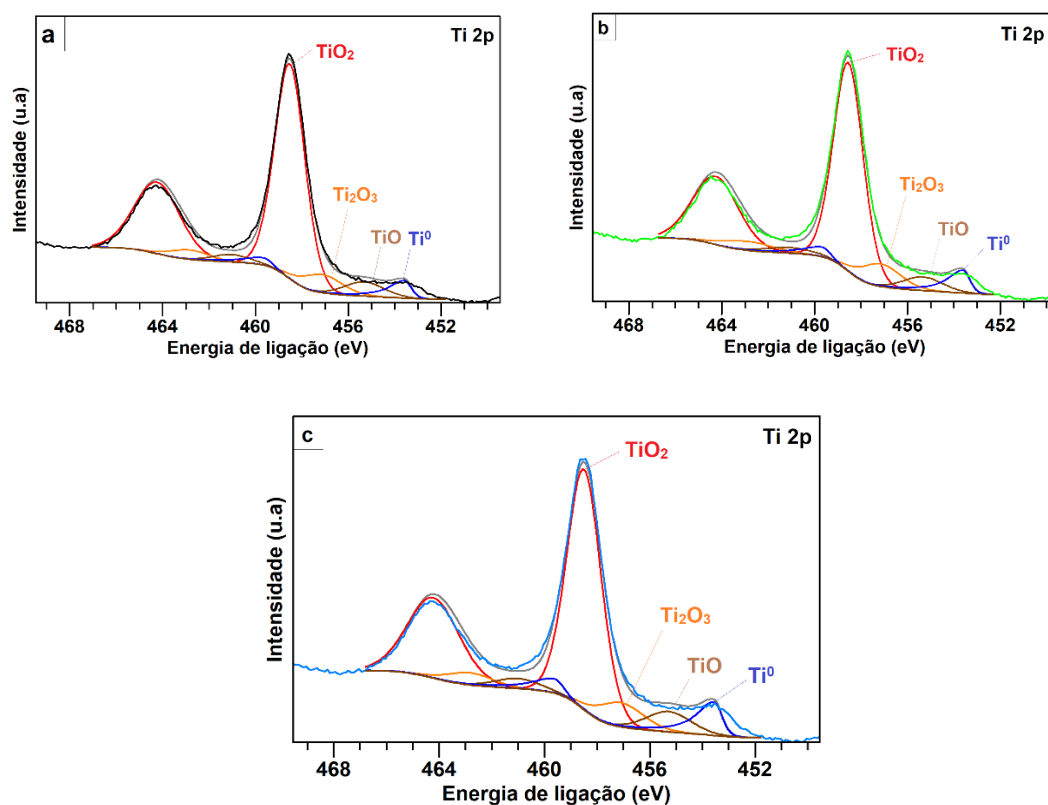


Figura 4.4.6: Espectros de alta resolução de Ti 2p para os recobrimentos: (a) Ti₈₀Nb₁₆Mo₄, (b) Ti₈₀Nb₁₂Mo₈ e (c) Ti₈₀Nb₈Mo₁₂ (%at.).

Tabela 4.4.4: Posições e quantidades atômicas totais dos estados de oxidação de Ti 2p_(3/2) dos recobrimentos de Ti-Nb-Mo.

Ligas	Transição	Componente	Posição (eV)	%at.
Ti₈₀Nb₁₆Mo₄	Ti 2p _(3/2)	Ti	453,5	6,0
		TiO	455,3	6,8
		Ti ₂ O ₃	457,2	8,7
		TiO ₂	458,5	78,5
Ti₈₀Nb₁₂Mo₈	Ti 2p _(3/2)	Ti	453,6	7,8
		TiO	455,3	6,5
		Ti ₂ O ₃	457,2	10,8
		TiO ₂	458,5	74,9
Ti₈₀Nb₈Mo₁₂	Ti 2p _(3/2)	Ti	453,5	9,5
		TiO	455,3	8,1
		Ti ₂ O ₃	457,1	9,5
		TiO ₂	458,9	72,9

A figura 4.4.7 mostra os espectros de alta resolução obtidos para o Nb 3d, e a tabela 4.4.5 mostra as posições atômicas e estados de oxidação que foram obtidos para o espectro Nb 3d_(5/2). Em todos os filmes, o Nb ao ser exposto à atmosfera apresentou a formação de óxidos NbO (Nb²⁺ ≅ 203 eV), NbO₂ (Nb⁴⁺ ≅ 205 eV) e Nb₂O₅ (Nb⁵⁺ ≅ 207 eV). Todas as ligas apresentaram parcela de Nb metálico (Nb⁰ ≅ 202 eV). Todos os recobrimentos apresentaram em maior concentração a formação do óxido Nb₂O₅, que é o óxido termodinamicamente mais estável.

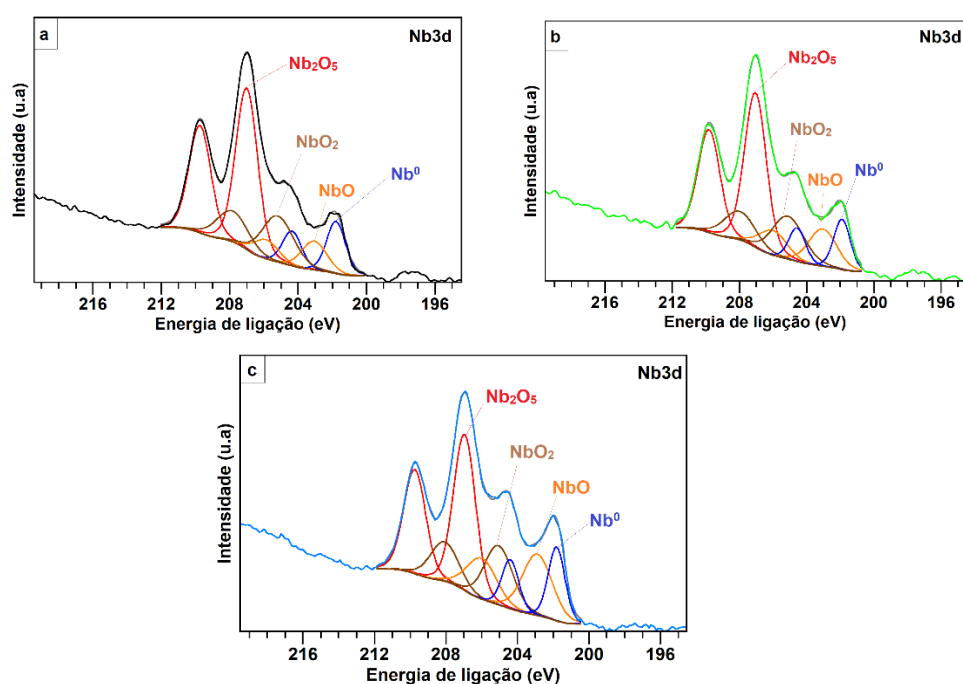


Figura 4.4.7: Espectros de alta resolução de Nb 3d para os recobrimentos: (a) $\text{Ti}_{80}\text{Nb}_{16}\text{Mo}_4$, (b) $\text{Ti}_{80}\text{Nb}_{12}\text{Mo}_8$ e (c) $\text{Ti}_{80}\text{Nb}_8\text{Mo}_{12}$ (%at.).

Tabela 4.4.5. Posições e quantidades atômicas totais dos estados de oxidação de Nb 3d_(5/2) dos recobrimentos de Ti-Nb-Mo.

Ligas	Transição	Componente	Posição (eV)	%at.
Ti₈₀Nb₁₆Mo₄	Nb 3d _(5/2)	Nb	201,7	14,8
		NbO	203,1	10,9
		NbO ₂	205,2	21,7
		Nb ₂ O ₅	207,0	52,6
Ti₈₀Nb₁₂Mo₈	Nb 3d _(5/2)	Nb	201,9	12,6
		NbO	203,1	15,9
		NbO ₂	205,2	20,6
		Nb ₂ O ₅	207,1	50,9
Ti₈₀Nb₈Mo₁₂	Nb 3d _(5/2)	Nb	201,9	15,2
		NbO	203,0	22,5
		NbO ₂	205,1	20,4

		Nb ₂ O ₅	207,1	41,9
--	--	--------------------------------	-------	------

A figura 4.4.8 mostra os espectros de alta resolução obtidos para o Mo, e a tabela 4.4.6 mostra as posições atômicas e estados de oxidação que foram obtidos para o espectro Mo 3d_(5/2). Em todos os filmes, o Mo ao ser exposto à atmosfera apresentou a formação de óxidos Mo₂O₃ (Mo³⁺ ≅ 229 eV), MoO₂ (Mo⁴⁺ ≅ 231 eV) e MoO₃ (Mo⁶⁺ ≅ 232 eV). O Mo metálico (Mo⁰ ≅ 227 eV) foi identificado apenas na amostra com 4% de Mo. Todos os recobrimentos apresentaram a formação do óxido MoO₃, que é o óxido termodinamicamente mais estável. Também foi evidenciado um deslocamento dos dubletos de Mo, que pode ter sido ocasionado devido a contribuição do oxigênio [17].

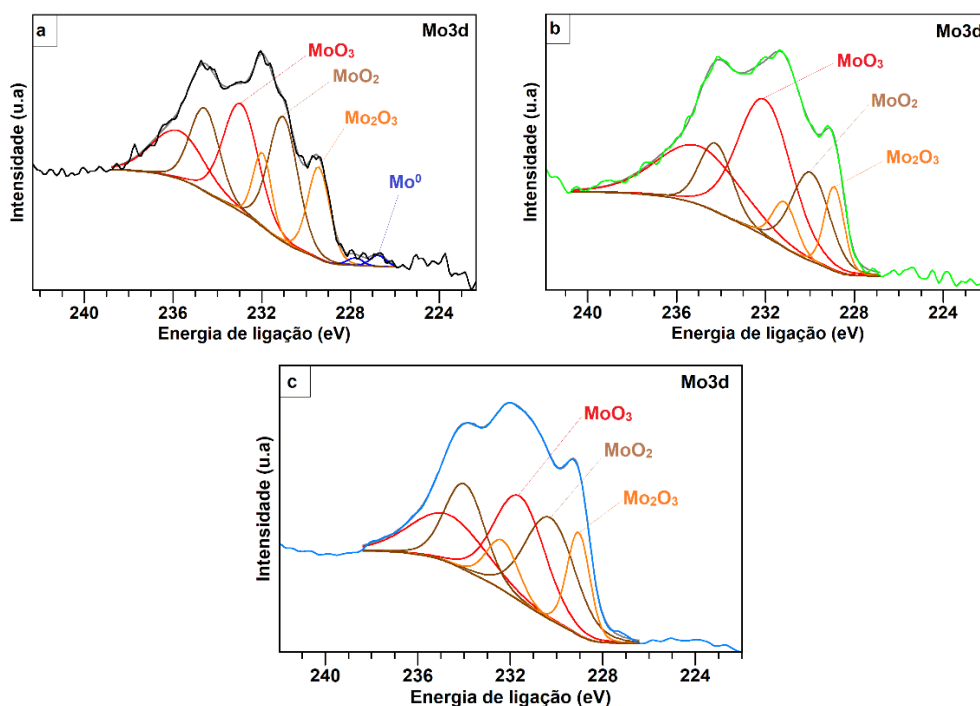


Figura 4.4.8: Espectros de alta resolução de Mo 3d para os recobrimentos: (a) Ti₈₀Nb₁₆Mo₄, (b) Ti₈₀Nb₁₂Mo₈ e (c) Ti₈₀Nb₈Mo₁₂ (%at.).

Tabela 4.4.6: Posições e quantidades atômicas totais dos estados de oxidação de Mo 3d_(5/2) dos recobrimentos de Ti-Nb-Mo.

Ligas	Transição	Componente	Posição (eV)	%at.
Ti₈₀Nb₁₆Mo₄	Mo 3d _(5/2)	Mo	226,8	1,8
		Mo ₂ O ₃	229,4	21,1
		MoO ₂	231,0	37,9
		MoO ₃	232,9	39,2
Ti₈₀Nb₁₂Mo₈	Mo 3d _(5/2)	Mo ₂ O ₃	228,9	13,7
		MoO ₂	230,1	26,9
		MoO ₃	232,0	59,4
Ti₈₀Nb₈Mo₁₂	Mo 3d _(5/2)	Mo ₂ O ₃	229,1	18,3
		MoO ₂	230,2	40,1
		MoO ₃	231,8	41,6

Através das análises de XPS nota-se como o ambiente influencia diretamente os recobrimentos de Ti-Nb-Mo em estudo. A formação dos óxidos mostrados no trabalho pode ocorrer devido a adsorção de água e hidrocarbonetos presentes na atmosfera, que quando reagem com o filme metálico, proporcionam o crescimento da camada oxidada, podendo aumentar de espessura com o passar do tempo [16, 17]. Além disso, nota-se que a camada de óxidos formada também depende da reatividade dos elementos químicos com o ambiente [17], onde as ligas Ti-Nb-Mo do presente trabalho formaram camadas passivantes compostas principalmente por óxidos de Ti e Mo, e em menor proporção, de óxidos de Nb, como também averiguado na tabela 4.4.2. Esse fenômeno também ficou evidenciado ao relacionar as tabelas 4.4.2 e 4.4.6, na qual o recobrimento com 4% de Mo não apresentou enriquecimento de Mo e apresentou uma pequena parcela metálica na tabela 4.4.6. Os recobrimentos com 8 e 12% de Mo não apresentaram parcela metálica na tabela 4.4.6, e constataram um enriquecimento de Mo em ambas

as amostras na tabela 4.4.2, indicando a influência da reatividade e da concentração dos elementos químicos adicionados para a formação de camadas oxidantes.

Todos os recobrimentos apresentaram em maior concentração a presença de óxidos termodinamicamente estáveis TiO_2 , Nb_2O_5 e MoO_3 , que são interessantes para aplicações em biomateriais devido a sua biocompatibilidade [16,113], demonstrando o potencial dos recobrimentos produzidos via técnica de pulverização magneto-catódica.

4.5 Microscopia eletrônica de varredura (SEM ou MEV)

A figura 4.5.1 abaixo mostra as micrografias de MEV obtidas da topografia da região depositada. Foi utilizado o software ImageJ para a realização da medição de tamanho de grãos dos filmes depositados.

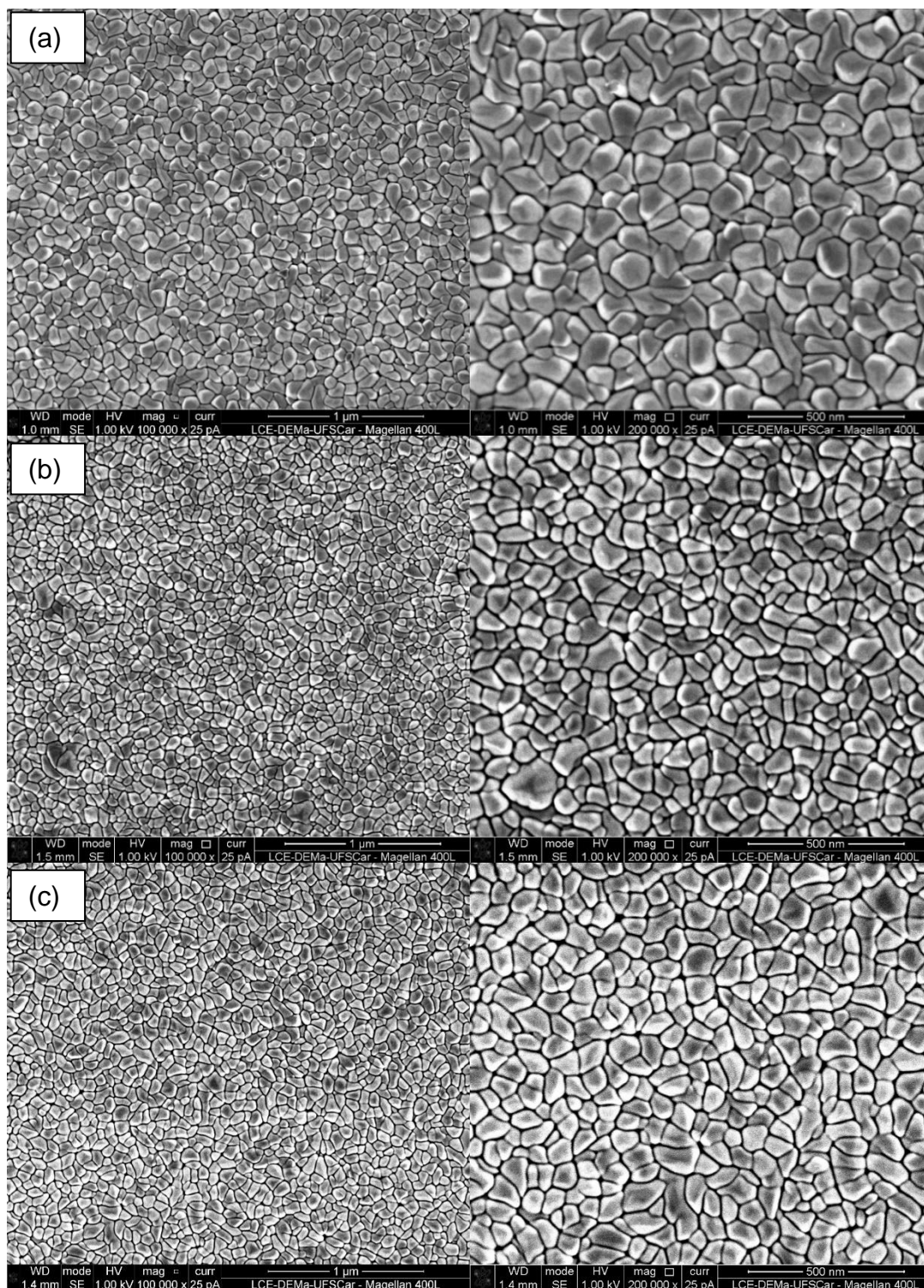


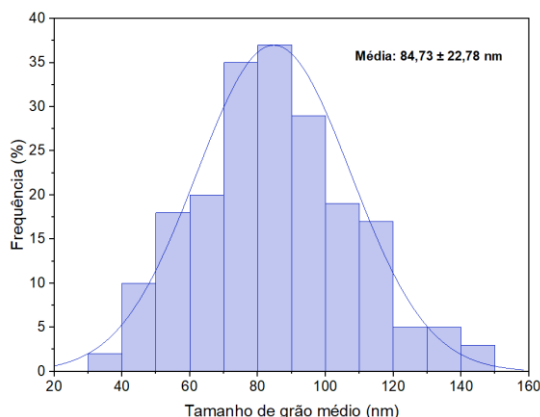
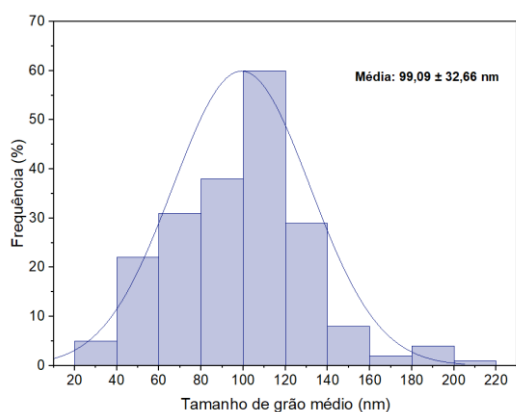
Figura 4.5.1: Micrografias das amostras: a) $Ti_{80}Nb_{16}Mo_4$, b) $Ti_{80}Nb_{12}Mo_8$ e c) $Ti_{80}Nb_8Mo_{12}$ (%at.).

Através das imagens da figura 4.5.1, obteve-se a tabela 4.5.1 abaixo, que mostra que a liga com 8% de Mo (at%) teve menores tamanhos de grãos médios depositados sobre o substrato. Além disso, nota-se uma diminuição linear do desvio padrão de cada amostra com o acréscimo de Mo, o que indica uma possível distribuição mais homogênea e uniforme à medida que ocorre o aumento de teor de Mo no recobrimento. A Figura 4.5.2 ilustra como ocorreram as distribuições normais dos tamanhos de grãos em cada amostra, evidenciando a homogeneidade dos tamanhos de grãos depositados.

Todos os filmes depositados apresentaram tamanhos de grãos médios nanoestruturados, que são de amplo potencial biomédico por apresentarem suporte ao crescimento celular e auxiliar na regeneração óssea [114].

Tabela 4.5.1: Tamanhos de grãos médios obtido dos recobrimentos Ti-Nb-Mo.

Ligas	Tamanho de grão médio (nm)	Desvio padrão (S)
$Ti_{80}Nb_{16}Mo_4$	99	32
$Ti_{80}Nb_{12}Mo_8$	85	22
$Ti_{80}Nb_8Mo_{12}$	91	19



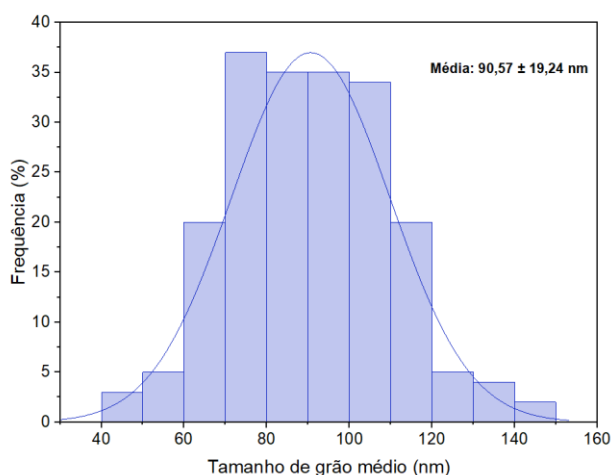


Figura 4.5.2: Distribuição normal de partículas de $Ti_{80}Nb_{16}Mo_4$, $Ti_{80}Nb_{12}Mo_8$, e $Ti_{80}Nb_8Mo_{12}$ (%at.).

Além dos tamanhos de grãos médios, também foi realizado o estudo dos perfis de seções transversais e as respectivas espessuras dos recobrimentos, como observado na Figura 4.5.3. De acordo com a tabela 4.5.2, os filmes chegaram a ter em média uma camada depositada maior que $1,0 \mu m$ para as amostras com teor de Mo maior que 8%, o que é considerado um valor elevado de espessura de recobrimento em comparação com os resultados obtidos no grupo de pesquisa [14, 17, 71].

A amostra com 8% de Mo apresentou um maior valor de espessura de camada depositada, entretanto a amostra com 12% de Mo apresentou um menor desvio padrão, o que pode ser um indicativo de uma camada mais homogênea e com maior uniformidade durante a deposição com essa composição.

Ao relacionar os valores obtidos da tabela 4.5.1 com a tabela 4.5.2, nota-se a influência do tamanho de grão na espessura dos filmes. A liga com 4% de Mo, com maior tamanho de grão médio, proporcionou um menor valor de espessura de seção transversal. As ligas com 8% e 12% de Mo apresentaram menores valores de tamanhos de grãos médios e proporcionaram um maior valor de espessura de camada maiores que $1,0 \mu m$. Uma explicação para esse fenômeno se deve ao fato de que durante o crescimento dos filmes, a superfície é impactada pela quantidade de bombardeio de diferentes espécies

como átomos, ions ou moléculas [17]. O fato de possuir uma maior quantidade de Mo pode ter ocasionado uma maior intensidade de bombardeio durante o processo de *sputtering*, depositando átomos cada vez menores em maior quantidade durante o bombardeio de espécies em maior quantidade de Mo [17]. Uma provável presença de espécies de contaminantes durante o processo de deposição, ou seja, espécies diferentes do sistema Ti-Nb-Mo pode ser a causa da diferença de entre as ligas de 8 e 12% de Mo.

Ao observar as figuras de seção transversal da coluna esquerda, nota-se uma morfologia de filmes uniformes e contínuos, sem a presença de deformações ou trincas, que são ideais para um melhor aderência filme-substrato, como observado em trabalhos anteriores [14, 17].

Na figura b, ao lado direito, uma mudança de zonas características do diagrama de Anders foi identificada na morfologia do filme depositado. A estrutura passa por uma transição de zona T para zona 2, ou seja, ilustra a transição de uma estrutura fibrosa para uma estrutura colunar mais larga, que pode ser ocasionado devido ao processo de difusão superficial termicamente ativado e do bombardeio das partículas energeticamente carregadas durante o processo de deposição [17]. A estrutura do tipo colunar ficou evidente em todos os recobrimentos como verificado nas colunas ao lado direito da figura 4.5.3.

Tabela 4.5.2: Medidas de espessura da região de seção transversal dos recobrimentos obtidos.

Ligas	Espessura média de seção transversal (nm)	Desvio padrão (S)
Ti₈₀Nb₁₆Mo₄	827	22
Ti₈₀Nb₁₂Mo₈	1134	42
Ti₈₀Nb₈Mo₁₂	1027	17

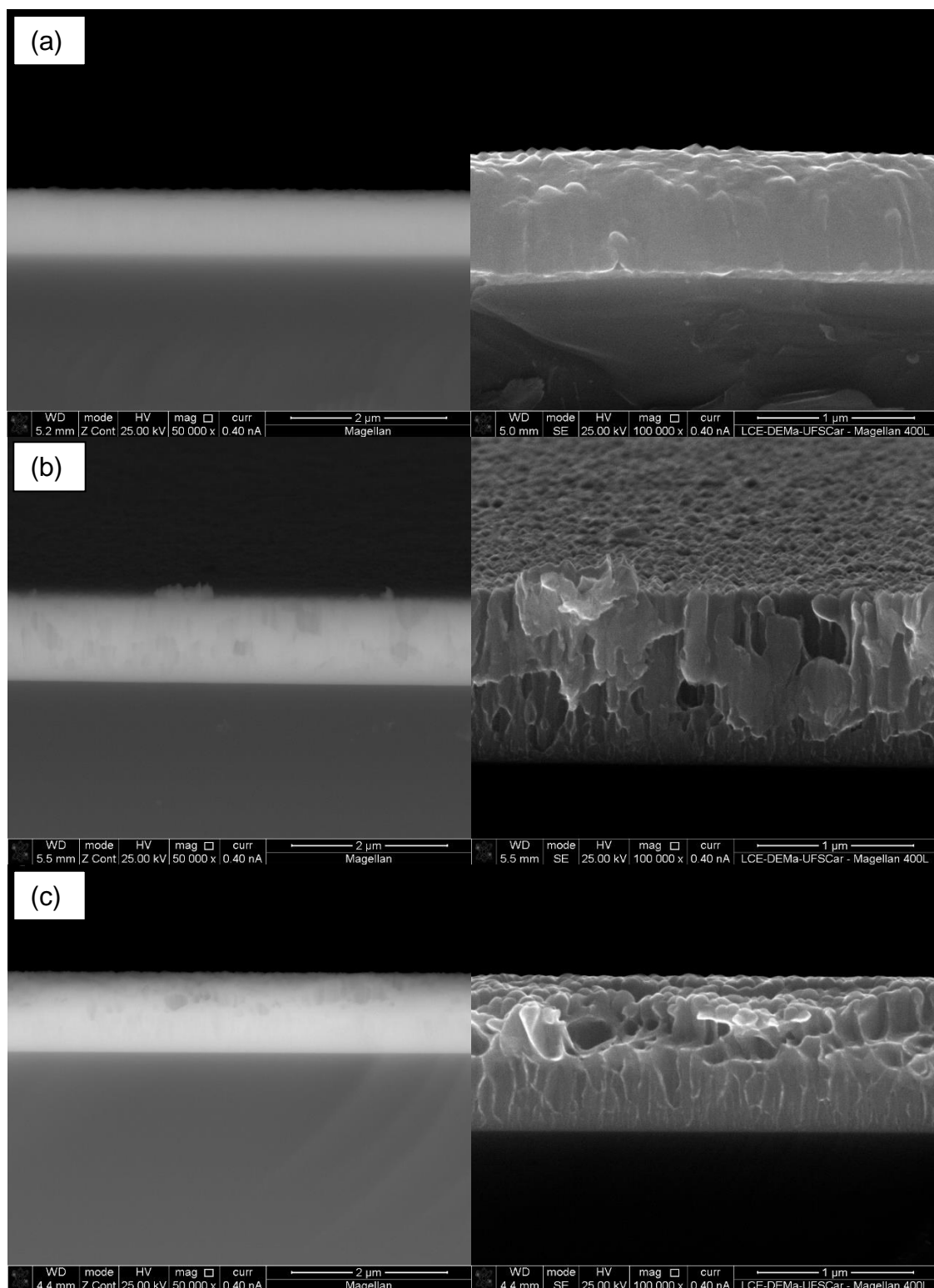


Figura 4.5.3: Perfis de seção transversal obtidos para os recobrimentos: a) $\text{Ti}_{80}\text{Nb}_{16}\text{Mo}_4$, b) $\text{Ti}_{80}\text{Nb}_{12}\text{Mo}_8$ e c) $\text{Ti}_{80}\text{Nb}_8\text{Mo}_{12}$ (%at.). As micrografias do lado esquerdo foram obtidas com magnificação de 50000 vezes obtidas no modo Z

contraste, e aquelas do lado direito, com magnificação de 100000 vezes obtidas no modo SE.

4.6 Nanoindentação

A tabela 4.6.1 abaixo contém os valores de dureza e módulo de elasticidade (ou módulo de Young) obtidos do instrumento Anton Paar através da realização do ensaio de nanoindentação para as diferentes composições dos recobrimentos de Ti-Nb-Mo, conforme relatado pela literatura [102, 115] e metodologia descrita no capítulo 3.

Tabela 4.6.1: Valores de módulo de elasticidade e dureza obtidos por ensaio de nanoindentação.

Ligas	Dureza (GPa)	Módulo de elasticidade (GPa)
Ti₈₀Nb₁₆Mo₄	2,9	144,4
Ti₈₀Nb₁₂Mo₈	2,7	135,7
Ti₈₀Nb₈Mo₁₂	3,3	148,6

É possível observar na tabela 4.6.1 o efeito da adição de Mo nas propriedades mecânicas do recobrimento. O maior valor de dureza obtido dentre as ligas em estudo foi o filme com 12% de Mo. Todos os recobrimentos apresentaram um maior valor de dureza quando comparados com a dureza do titânio comercialmente puro (1,52 GPa) e do aço inoxidável convencional (1,5 – 2 GPa, valores dependentes do processo de fabricação) [116, 117].

Mesmo apresentando um menor valor de dureza entre os filmes em estudo, a liga com 8% de Mo demonstrou o menor valor de módulo de elasticidade, que pode ter ocorrido devido aos menores números de tamanhos de grãos obtidos nos resultados de MEV como demonstrado na tabela 4.5.1. Porém, uma relação linear entre tamanhos de grãos e propriedades mecânicas de dureza e módulo de elasticidade ainda não poder ser afirmada, sendo

necessário utilizar um estudo com mais composições de ligas para apresentar um resultado mais preciso.

No entanto, todos os módulos de elasticidade obtidos foram menores que o valor encontrado na literatura para o aço inoxidável 316L (200-220 GPa) e ligas de Co (220-230 GPa), o que confirma o potencial das ligas metálicas como recobrimentos e melhoria de propriedades mecânicas, principalmente em aplicações ortopédicas ou de implantes e próteses médicas [17]. É relatado na literatura o estudo de ligas na forma de recobrimentos e na forma de bulk, em ambas as maneiras, apresentando propriedades adequadas ao uso de implantes [15]. Dessa maneira, realizar o estudo do módulo de elasticidade da superfície do material se faz necessário para relatar e avaliar as propriedades e o comportamento obtido.

A literatura também relata a respeito de valores de módulo de elasticidade obtidos por ensaio de nanoindentação de ligas Ti-6Al-4V, que variam de 113-140 GPa [118, 119]. O menor valor de módulo de elasticidade obtido, ou seja, a liga com 8% de Mo, ficou no mesmo intervalo apresentado das ligas Ti-6Al-4V. Assim, os recobrimentos utilizados no presente estudo possuem um amplo potencial de surgir como uma alternativa para as ligas Ti-6Al-4V, que são conhecidas pelo seu potencial de citotoxicidade e liberação de íons de Al e V causadores a longo prazo de doenças como Alzheimer [120], no entanto, novos estudos de citotoxicidade e corrosão para essas composições de recobrimentos são necessários para uma afirmação mais precisa.

5 CONCLUSÕES

- Foram avaliadas as propriedades químicas, morfológicas e mecânicas dos recobrimentos de Ti-Nb-Mo em aço inoxidável 316L obtidos por técnica de pulverização magneto-catódica. Os recobrimentos apresentaram bons resultados físico-químicos e mecânicos, o que demonstra o potencial dessas ligas em aplicações para implantes ortopédicos e próteses.
- Os resultados de EDS demonstraram através do mapeamento químico uma boa dispersão dos elementos Ti, Nb e Mo sobre o substrato, evidenciando a homogeneidade dos recobrimentos.
- O resultado de XRFS corroborou os elementos químicos presentes nos filmes, demonstrando através das bandas de energia a presença de Ti, Nb e Mo.
- A presença da fase Ti- β ficou confirmada pelos resultados de GIXRD, corroborando o potencial biomédico das ligas em estudo.
- Os resultados de MEV demonstraram que os tamanhos de grãos médios obtidos os recobrimentos ficaram em escala nanométrica, com tamanhos de grãos médios de 85 nm a 99 nm.
- Os filmes contendo 8 e 12% de Mo apresentaram tamanho médio de seção transversal maiores que 1,0 μm com estrutura predominantemente colunar.
- Os módulos de elasticidade de todos os recobrimentos foram menores do que os valores encontrados na literatura para o aço inoxidável 316L. Além disso os valores de dureza dos recobrimentos foram maiores do que as ligas de Ti comercialmente puras e do aço 316L.
- Os resultados de XPS mostraram o efeito do ambiente nos recobrimentos de Ti-Nb-Mo, observando a formação de uma camada superficial de óxidos metálicos quando expostos ao ar e umidade do ambiente, que são desejáveis para aplicações biomédicas.
- Todas as amostras apresentaram desempenho semelhantes entre si apresentando amplo potencial biomédico, entretanto, a amostra $\text{Ti}_{80}\text{Nb}_{12}\text{Mo}_8$ demonstrou um menor valor de módulo de elasticidade nas

análises de nanoindentação, maior espessura média durante as análises de seção transversal e menores tamanhos médios de grãos, características essas que podem conferir um destaque para o desempenho dessa liga em relação as outras.

- O presente trabalho contribui para a área biomédica com um novo estudo de recobrimentos de ligas Ti-Nb-Mo produzidos pela técnica de pulverização magneto-catódica, que apresenta amplo potencial de melhorias de propriedades de superfície interessantes para aplicações nesse âmbito, gerando uma contribuição científica adequada para estudos envolvendo a produção de ligas de Ti- β através da tecnologia de processamento de ligas sob a forma de recobrimentos.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Realizar estudos de AFM para uma melhor avaliação da morfologia topográfica da superfície dos filmes e corroboração com valores encontrados pelo MEV;
- Realizar ensaios de citotoxicidade ou genotoxicidade, além de estudos de viabilidade celular com cultura de células ósseas e bactérias para observar o potencial biológico das ligas apresentadas;
- Efetuar estudos de resistência a corrosão dos recobrimentos em solução SBF;
- Realização de ensaio de riscamento (“scratch test”) para verificação da adesão do filme ao substrato;
- Estudo de ligas com maiores porcentagens de Mo para avaliação de desempenho;
- Utilizar outros parâmetros de potenciais durante a aplicação da técnica de pulverização magneto-catódica, tomando como base as utilizada neste e outros estudos para os recobrimentos, com a finalidade de obtenção de uma maior precisão na composição obtida;

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MACHADO, M. H.; OLIVEIRA, E. S.; MOYSÉS, N. M. N. Tendências do mercado de trabalho em saúde no Brasil. In: PIERANTONI, Célia; DAL POZ, Mario R.; FRANÇA, Tania (orgs.). **O trabalho em saúde: abordagens quantitativas e qualitativas**. Rio de Janeiro: Cepesc, Uerj, v. 1, p. 103-116, 2011.
- [2] GARCIA, S. D.; HADDAD, M. C. L.; DELLAROZA, M. S. G.; COSTA, D. B.; MIRANDA, J. M. Gestão de material médico-hospitalar e o processo de trabalho em um hospital público. **Rev. Bras. Enferm.**, Brasília, v. 65, n. 2, p. 339-346, 2012.
- [3] JACINTO, P. A.; RIBEIRO, E. P. Crescimento e envelhecimento populacional brasileiro: menos trabalhadores e trabalhadores mais produtivos? **Pesquisa e Planejamento Econômico – PPE.**, v. 45, n. 2, p. 177-217, 2015.
- [4] LONG, M.; RACK, H. J. Titanium Alloys in Total Joint Replacement—A Materials Science Perspective. **Biomaterials**. v. 19, n.18, p. 1621–1639, 1998.
- [5] ZHANG, L.; CHEN, L.-Y. A review on biomedical titanium alloys: Recent progress and prospect. **Adv. Eng. Mater.**, v. 21, n. 4, p. 1-29, 2019.
- [6] IAQUINTA, M. R.; MAZZONI, E.; MANFRINI, M.; D'AGOSTINO, A.; TREVISIOL, L.; NOCINI, R.; TROMBELLI, L.; BARBANTI-BRODANO, G.; MARTINI, F.; TOGNON, M. Innovative Biomaterials for Bone Regrowth. **Int. J. Mol. Sci.**, v. 20, n. 3, p. 1-17 (618), 2019.
- [7] NASAB M. B.; HASSAN M. R.; Metallic Biomaterials of Knee and Hip - A Review. **Trends Biomater. Artif. Organs**, v. 24, n. 1, p. 69-82, 2010.
- [8] NIINOMI, M.; NAKAI, M.; HIEDA, J. Development of new metallic alloys for biomedical applications. **Acta Biomater**. v. 8, n.11, p. 3888–3903, 2012.

- [9] ANGHELINA, F. V.; UNGUREANU, D. N.; BRATU, V.; POPESCU, I. N.; RUSANESCU, C. O. Fine structure analysis of biocompatible ceramic materials based hydroxyapatite and metallic biomaterials 316L. **Appl. Surf. Sci.**, v. 285, p. 65–71, 2013.
- [10] CASTRO, A. L.; LEMOS L. L. A.; GOBBI A. L.; GONTIJO, L.C.; AFONSO C. R. M.; MASTELARO V. R.; NASCENTE P. A. P. Compositional library of β Ti-Nb-Zr alloy coatings applied to biomedical prostheses. **Rev. Bras. Aplic. Vácuo**, v. 40, n. 1, 2021.
- [11] BAIT, L.; AZZOUZ L.; MADAOUI N.; SAOULA N. Influence of substrate bias voltage on the properties of TiO₂ deposited by radio-frequency magnetron sputtering on 304L for biomaterials applications. **Appl. Surf. Sci.**, v. 395, p. 72-77, 2017.
- [12] CHELARIU, R.; BOLAT, G.; IZQUIERDOC J.; MARECI D.; GORDIND D. M.; GLORANT T.; SOUTO R. M. Metastable beta Ti-Nb-Mo alloys with improved corrosion resistance in saline solution. **Electroch. Acta**, v. 137, p. 280-289, 2014.
- [13] LEMOS, L. L. A. **Recobrimentos de ligas Ti-Nb-Zr depositados por pulverização magneto-catódica sobre aço inoxidável AISI 316L para aplicações biomédicas**. 2022. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2022.
- [14] SATO, P. S. **Caracterização do efeito da rugosidade em filmes finos de TiNb sobre o aço 316L para aplicação na biomedicina**. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2017.
- [15] CRUZ, E. D. G. **Estudo de ligas Ti-Nb-Zr e Ti-Nb-Mg, fundidas e na forma de recobrimentos sobre aço inoxidável, para aplicações biomédicas**. 2019. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2019.

- [16] COSTA, S. C. Z. **Produção, caracterização e propriedades de superfície de filmes finos de Ti-Nb-Zr**. 2023. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2023.
- [17] GONZALEZ CRUZ, E. D. **Síntese e caracterização de filmes finos de TiNb sobre o aço AISI 316L para aplicações biomédicas**. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.
- [18] SILVA, D. A. T. **Produção e caracterização de filmes finos recobertos com albumina e fibronectina**. 2012. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.
- [19] GOBBI, S. J.; REINKE G.; GOBBI J. V.; ROCHA Y.; SOUSA T. P.; COUTINHO M. M. Biomaterial: concepts and basics properties. **Eur. Int. J. Sci. Technol.**, v. 9, n. 2, p. 23-42, 2020.
- [20] ASSERGHINE, A.; FILOTÁS, D.; NAGY, L.; SOUTO, R. M.; NAGY, G. Do titanium biomaterials get immediately and entirely repassivated? A perspective. **npj Mater. Degrad.**, v. 6, n. 1, p. 1-5, 2022.
- [21] SINHORETI, M. A. C.; VITTI, R. P.; SOBRINHO, L. C. Biomateriais na Odontologia: panorama atual e perspectivas futuras. **Rev. Assoc. Paul. Cir. Dent.**, v. 67, n. 4, p. 256-261, 2013.
- [22] MASAELI, R.; ZANDSALIMI, K.; TAYEBI, L. Biomaterials evaluation: Conceptual refinements and practical reforms. **Ther. Innov. Regul. Sci.**, v. 53, n. 1, p. 120-127, 2019.
- [23] XUE, T.; ATTARILAR, S.; LIU, S.; LIU, J.; SONG, X.; LI, L.; ZHAO, B.; TANG, Y. Surface modification techniques of titanium and its alloys to functionally optimize their biomedical properties: thematic review. **Front. Bioeng. Biotechnol.**, v. 8: 603072, 2020.

- [24] VERISSIMO, N. C.; CHUNG, S.; WEBSTER, T. J. New nanoscale surface modifications of metallic biomaterials. **Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials**, p. 249-273, 2015.
- [25] GOBBI, S. J.; GOBBI, V. J.; ROCHA, Y. Requirements for selection/development of a biomaterial. **Biomed. J. Sci. Tech. Res.** v. 14, n. 3, 2019.
- [26] STERNBERG, K. Current requirements for polymeric biomaterials in otolaryngology. **GMS Curr. Top. Otorhinolaryngol. Head Neck Surg.**, v. 8, p. 1-12, 2009.
- [27] SANTOS, G. A. The importance of metallic materials as biomaterials. **Adv. Tissue Eng. Regen. Med. Open Access**, v. 3, n. 1, p. 300-302, 2017.
- [28] PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C. K.; MORAES, A. M. Biomateriais: tipos, aplicações e mercado. **Quim. Nova**. v. 38, n. 7, p. 957-971, 2015.
- [29] SALIHU, S. A.; SULEIMAN, Y. I.; EYINAVI, A. I. Classification, Properties and Applications of titanium and its alloys used in automotive industry—A Review. **Am. J. Eng. Res.**, v. 4, p. 92-98, 2019.
- [30] JORGE, J. R. P.; BARÃO, V. A.; DELBEN J. A.; FAVERANI, L. P.; QUEIROZ, T. P.; ASSUNÇÃO, W. G. Titanium in dentistry: historical development, state of the art and future perspectives. **J. Indian Prosthodont. Soc.**, v. 13, n. 2, p. 71-77, 2012.
- [31] VEIGA, C.; DAVIM, J. P.; LOUREIRO, A. J. R. Properties and applications of titanium alloys: a brief review. **Rev. Adv. Mater. Sci.**, v. 32, n. 2, p. 133-148, 2012.
- [32] SHUGUROV, A. Microstructure and Mechanical Properties of Titanium Alloys. **Metals**. v. 11, n. 10, 1617, 2021.
- [33] PASCU, C. I.; NICOLICESCU, C.; CIOATER ȚA. N.; GHEORGHE, S.; GEONEA, I.; DIDU, A. Characterization of Titanium Alloy Obtained by Powder Metallurgy. **Materials**. v.15, n. 6: 2057, 2022.

- [34] GEETHA M.; SINGH A. K.; ASOKAMANI R.; GOGIA, A. K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review, **Prog. Mater. Sci.**, v. 54, n. 3, p. 397–425, 2009.
- [35] KAUR, M.; SINGH, K. Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications. **Mater. Sci. Eng. C**. v. 102, p. 844–862, 2019.
- [36] ZHONG, C.; LIU, J.; ZHAO, T.; SCHOPPOVEN, T.; FU, J.; GASSER, A.; SCHLEIFENBAUM, H. J. Laser metal deposition of Ti6Al4V—a brief review. **Appl. Sci.**, v. 10, n. 3: 764, 2020.
- [37] BANERJEE, D.; WILLIAMS, J. C. Perspectives on Titanium Science and Technology. **Acta Materialia**, v. 61, n. 3, p. 844-879, 2013.
- [38] AHMAD, F. N.; ZUHAILAWATI, H. A brief review on the properties of titanium as a metallic biomaterials. **Int. J. Electroactive Mater.**, v. 8, p. 63-67, 2020.
- [39] LÜTJERING, G. Influence of processing on microstructure and mechanical properties of ($\alpha + \beta$) titanium alloys. **Mater. Sci. Eng. A**, v. 243, n. 1-2, p. 32–45, 1998.
- [40] MAJUMDAR, J. D.; MANNA I. Laser surface engineering of titanium and its alloys for improved wear, corrosion and high-temperature oxidation resistance. **In: Laser Surface Engineering. Elsevier**, p. 483–521, 2015.
- [41] PESODE, P.; BARVE, S. A Review—Metastable β Titanium Alloy for Biomedical Applications. **J. Eng. Appl. Sci.** v. 70, n. 25, p. 1-36, 2023.
- [42] LEYENS, C.; PETERS, M. **Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications**. Wiley-VCH, 2003.
- [43] MOHAMMED, M. T.; KHAN, Z. A.; SIDDIQUEE, A. N. Beta titanium alloys: the lowest elastic modulus for biomedical applications: a review. **Int. J. Chem. Nucl. Metall. Mater. Eng.**, v. 8, n. 8, p. 726-731, 2014.

- [44] DOBROMYSLOV, A.; ELKIN, V. Martensitic transformation and metastable β -phase in binary titanium alloys with d-metals of 4–6 periods. **Scr. Mater.** v. 44, n. 6, p. 905–910, 2001.
- [45] NAG, S. **Influence of Beta Instabilities on the Early Stages of Nucleation and Growth of Alpha in Beta Titanium Alloys**. Ohio: The Ohio State University, 2008, p. 282. Dissertation.
- [46] DOBROMYSLOV, A. V.; ELKIN, V. A. The orthorhombic α "–phase in binary titanium-base alloys with d-metals of V–VIII groups. **Mater. Sci. Eng. A**, v. 438–440, p. 324-326, 2006.
- [47] KOLLI, R. P.; DEVARAJ, A. A review of metastable beta titanium alloys. **Metals**, v. 8, n. 7: 506, 2018.
- [48] WANG, K.; WU, D.; WANG, D.; DENG, Z.; TIAN, Y.; ZHANG, L.; LIU, L. Influence of cooling rate on ω phase precipitation and deformation mechanism of a novel metastable β titanium alloy. **Mater. Sci. Eng. A**, v. 829, 142151, p. 1-11, 2022.
- [49] ZHÁŇAL, P.; HARCUBA, P.; HÁJEK, M.; SMOLA, B.; STRÁSKÝ, B.; SMILAUEROVA, J.; VASELY, J.; JANECEK, M. Evolution of ω phase during heating of metastable β titanium alloy Ti–15Mo. **J. Mater. Sci.**, v. 53, n. 1, p. 837-845, 2018.
- [50] BRUZIQUESI, C. G. O.; BALENA, J. G.; PEREIRA, M. C.; SILVA, A. C.; OLIVEIRA, L. C. A. Nióbio: um elemento químico estratégico para o Brasil. **Quim. Nova**, v. 42, n. 10, p. 1184-1188, 2019.
- [51] SMALLWOOD, R. E. **Refractory Metals and Their Industrial Applications**. ASTM Special Technical Publication. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, v. 849, 1983.
- [52] GONZALEZ, E. D.; FUKUMASU, N. K.; AFONSO, C. R. M.; NASCENTE, P. A. P. Impact of Zr content on the nanostructure, mechanical, and

tribological behaviors of β -Ti-Nb-Zr ternary alloy coatings. **Thin Solid Films**, v. 721, p. 138565, 2021.

- [53] LI, Q.; MA, G.; LI, J.; NIINOMI, M.; NAKAI, M.; KOIZUMI, Y.; WEI, D. X.; KAKESHITA, T.; NAKANO, T.; CHIBA, A.; LIU, X.; ZHOU, K.; PAN, D. Development of low-Young's modulus Ti-Nb-based alloys with Cr addition. **J. Mater. Sci.**, v.54, p. 8675–8683, 2019.
- [54] LU, X. S.; LIANG, J. K.; ZHOU, M. G. ASM Metals Hand Book: Volume 3- Alloy Phase Diagrams. **ASM Internationals, Materials Park, Ohio, USA**, 1980.
- [55] HON, Y. H.; WANG, J. Y.; PAN, Y. N. Composition/phase structure and properties of titanium-niobium alloys. **Mater. Trans.** v.44, n.11, p.2384-2390, 2003.
- [56] DAHMANI, M.; FELLAH, M.; HEZIL, N.; BENOUDIA, M. C.; ABDUL SAMAD, M.; ALBURAIKAN, A.; ABD EL-WAHED KHALIFA, H.; OBROSOV, A. Structural and mechanical evaluation of a new Ti-Nb-Mo alloy produced by high-energy ball milling with variable milling time for biomedical applications. **Int. J. Adv. Manuf. Technol.**, v.129, p. 4971–4991, 2023.
- [57] KALALI, D. G.; KANCHI, A.; PHANI, P. S.; RAO, K. B. S.; MURTY, S. V. S. N.; RAJULAPATI, K. V. Role of Ti on the microstructure and mechanical properties of MoNbTi medium-entropy alloy. **Int. J. Refract. Met. Hard Mater.**, v. 118, 106487, 2024.
- [58] ZHENG, H.; FEY, L. T. W.; LI, X. G.; HU, Y. J.; QI, L.; CHEN, C.; XU, S.; BEYERLEIN, I. J.; ONG, S. P. Multi-scale investigation of short-range order and dislocation glide in MoNbTi and TaNbTi multi-principal element alloys. **npj Comput. Mater.**, v. 9, n. 89, 2023.
- [59] MARKER C.; SHANG S. L.; ZHAO J. C.; LIU Z. K. Thermodynamic description of the Ti-Mo-Nb-Ta-Zr system and its implications for phase stability of Ti bio-implant materials. **Calphad**, v. 61, p. 72-84, 2018.

- [60] GONZALEZ, E. D.; AFONSO, C. R. M.; NASCENTE, P. A. P. Influence of Nb content on the structure, morphology, nanostructure, and properties of titanium-niobium magnetron sputter deposited coatings for biomedical applications. **Surf. Coat. Techn.**, v. 326, p. 424-428, 2017.
- [61] AL-ZAIN, Y.; KIM, H. Y.; HOSODA, H.; NAM, T. H.; MIYAZAKI, S. Shape memory properties of Ti–Nb–Mo biomedical alloys. **Acta Mater.**, v. 58, n. 12, p. 4212-4223, 2010.
- [62] GABRIEL S. B.; DILLE, J.; NUNES, C. A.; Soares G. A. The effect of niobium content on the hardness and elastic modulus of heat-treated Ti-10Mo-xNb alloys. **Mat. Res.**, v. 13, n. 3, p. 333-337, 2010.
- [63] GUPTA, D.; VISHNU, C.; KUMAR, R. Sputter deposition of 2D MoS₂ thin films—A critical review from a surface and structural perspective. **Inorg. Chem. Commun.**, v. 144, 109848, 2022.
- [64] MEKUYE, B.; ABERA, B. Nanomaterials: An overview of synthesis, classification, characterization, and applications. **Nano Select**, v. 4, n. 8, p. 486–501, 2023.
- [65] ZARBIN, A. J. G. Química de (nano) materiais. **Quím. Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, 2007.
- [66] WASA, K.; KANNO, I.; KOTERA, H. Handbook of Sputter Deposition Technology: Fundamentals and Applications for Functional Thin Films, Nano-Materials and MEMS; **William Andrew**, 2012.
- [67] KAISER, N. Review of the fundamentals of thin-film growth. **Appl. Opt.**, v. 41, n. 16, p. 3053–3060, 2002.
- [68] HARSHA, K. S. S. **Principles of Vapor Deposition of Thin Films**, Elsevier: Great Britain, UK, 2006.
- [69] ANDERS, A. A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching. **Thin Solid Film.**, v. 518, n. 15, p. 4087-4090, 2010.

- [70] KUSANO, E. Structure-zone modeling of sputter-deposited thin films: a brief review. **Appl. Sci. Converg. Technol.**, v. 28, n. 6, p. 179-185, 2019.
- [71] TALLARICO, D. A.; GOBBI, A. L.; PAULIN FILHO, P. I.; MAIA DA COSTA, M. E. H.; NASCENTE, P. A. P. Growth and surface characterization of TiNbZr thin films deposited by magnetron sputtering for biomedical applications. **Mater. Sci. Eng.**, v. 43, n.1, p. 45–49, 2014.
- [72] MISCHLER, S.; MUNOZ, A. I. Wear of CoCrMo alloys used in metal-on-metal hip joints: a tribocorrosion appraisal. **Wear**, v. 297, n. 1-2, p. 1081-1094, 2013.
- [73] MOHAMMED, M. T.; KHAN, Z. A.; SIDDIQUEE, A. N. Surface modifications of titanium materials for developing corrosion behavior in human body environment: A review. **Procedia Mater. Sci.**, v. 6, p. 1610–1618, 2014.
- [74] JANARTHANAN, B.; THIRUNAVUKKARASU, C.; MARUTHAMUTHU, S.; MANTHRAMMEL, M. A.; SHKIR, M.; ALFAIFY, S.; SELVAKUMAR, M.; REDDY, V. R. M.; PARK, C. Basic deposition methods of thin films. **J. Mol. Struct.**, v. 1241, 130606, 2021.
- [75] ZHANG, M.; CHEN, J.; XUAN, W.; SONG, X.; XU, H.; ZHANG, J.; WU, J.; JIN, H.; DONG, S.; LUO, J. Comparison of sputtering and atomic layer deposition based ultra-thin alumina protective layers for high temperature surface acoustic wave devices. **J. Mater. Res. Technol.**, v. 15, p. 4714–4724, 2021.
- [76] KUMAR, R.R.; RAJA SEKHAR, M.; RAGHVENDRA, R.L.; KUMAR PANDEY, S. Comparative studies of ZnO thin films grown by electron beam evaporation, pulsed laser and RF sputtering technique for optoelectronics applications. **Appl. Phys. A**, v. 126, n. 859, 2020.
- [77] TALLARICO, D. A.; GOBBI, A. L.; PAULIN FILHO, P. I.; GALTAYRIES, A.; NASCENTE, P. A. P. Surface characterization of Zr/Ti/Nb tri-layered films

deposited by magnetron sputtering on Si (111) and stainless steel substrates. **J. Vac. Sci. Technol. A**, v. 30, 051505, 2012.

- [78] SWANN, S. Magnetron sputtering. **Physics in technology**, v. 19, n. 2, p. 67-75, 1988.
- [79] OHRING M. **Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure**, Ed. 2, San Diego, Academic Press, 2002.
- [80] GOBBI, A. L.; NASCENTE, P. A. P. D.C. Sputtering, section of Surface Engineering, **Encyclopedia of Tribology**, editado por Q.J. Wang and Y.-W. Chung, Springer, New York, NY, USA, 2013.
- [81] GREENE, J. E. Review Article: Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017. **J. Vac. Sci. Technol. A**, v. 35, n.5, p. 05C204-1 - 05C204-60, 2017.
- [82] GUDMUNDSSON, J. T. Physics and Technology of Magnetron Sputtering Discharges. **Plasma Sources Sci. Technol.**, v. 29, n. 11, 113001 (p.1-53), 2020.
- [83] MAURYA, D. K.; SARDARINEJAD, A.; ALAMEH, K. Recent developments in RF magnetron sputtered thin films for pH sensing applications—An overview. **Coatings**, v. 4, n. 4, p. 756–771, 2014.
- [84] CHEN, Y.; HAHNER D.; TRUBETSKOV M.; SCHRAMEYER S.; SAKIEW W.; STARKE K.; PERVAK, V. Comparison of magnetron sputtering and ion beam sputtering on dispersive mirrors. **Appl. Phys.**, v. 126, n. 82, p 1-6, 2020.
- [85] KELLY, P.; ARNELL, R. Magnetron Sputtering: A Review of Recent Developments and Applications. **Vacuum**, v. 56, n. 3, p. 159–172, 2000.
- [86] MEHR, A. K.; MEHR, A. K. Magnetron sputtering issues concerning growth of magnetic films: a technical approach to background, solutions, and outlook. **Appl. Phys. A**, v. 129, n. 662, p. 1-13, 2023.

- [87] GONZALEZ E. D.; NIEMEYER, T. C.; AFONSO, C. R. M.; NASCENTE, P. A. P. Ti-Nb thin films deposited by magnetron sputtering on stainless steel, **J. Vac. Sci. Technol. A**, v. 34, n. 2, 021511, 2016.
- [88] GARCIA, A. L. C. **Desenvolvimento de Recobrimentos de Ligas Ternárias de Ti-Nb-Zr por Pulverização Magneto-Catódica**. 2024. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2024.
- [89] GONZALEZ, E. D.; FUKUMASU, N. K.; GOBBI, A. L.; AFONSO, C. R. M.; NASCENTE, P. A. P. Effects of Mg addition on the phase formation, morphology, and mechanical and tribological properties of Ti-Nb-Mg immiscible alloy coatings produced by magnetron co-sputtering. **Surf. Coat. Tech.**, v. 400, 126070, 2020.
- [90] JU, H.; JIA, P.; XU, J.; YU, L.; ASEMPAH, I.; GENG, Y. Crystal structure and high temperature tribological behavior of niobium aluminum nitride films. **Materialia**, v. 3, p. 202–211, 2018.
- [91] ZAREI, M.; ZOLFIGOLA, M. A.; MOOSAVI-ZAREB, A.R.; NOROOZIZADEH, E. Design of Palladium (II) Chloride-supported-N-(dipyridine-2-ylmethyl)-3-(silica-magnetite) propan-1-amine and its Application on the Cross-coupling. **Org. Chem. Res.**, vol. 4, n. 1, p. 43-57, 2018.
- [92] NASCENTE, P.A.P. Materials characterization by X-ray photoelectron spectroscopy. **J. Mol. Catal. A**, v. 228, p. 145-150, 2005.
- [93] SIERVO, A. **Estudos de níveis de caroços dos elementos de transição do 5o período, utilizando espectroscopia de elétrons (XPS, AUGER)**. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.
- [94] RIBEIRO, E. S.; FRANCISCO, M. S. P.; GUSHIKEM, Y.; GONÇALVES, J. E. Princípios básicos de XAS e XPS. **Revista Chemkeys**, n. 2, p. 1–23, 2018.

- [95] THERMO FISHER SCIENTIFIC. **Titanium X-ray photoelectron spectra, titanium electron configuration, and other elemental information.** Disponível em: <https://www.thermofisher.com/br/en/home/materials-science/learning-center/periodic-table/transition-metal/titanium.html>. Acesso em: 02 set. 2024.
- [96] THERMO FISHER SCIENTIFIC. **Oxygen X-ray photoelectron spectra, oxygen electron configuration, and other elemental information.** Disponível em: <https://www.thermofisher.com/br/en/home/materials-science/learning-center/periodic-table/non-metal/oxygen.html>. Acesso em: 02 set. 2024.
- [97] THERMO FISHER SCIENTIFIC. **Niobium X-ray photoelectron spectra, niobium electron configuration, and other elemental information.** Disponível em: <https://www.thermofisher.com/br/en/home/materials-science/learning-center/periodic-table/transition-metal/niobium.html>. Acesso em: 02 set. 2024.
- [98] THERMO FISHER SCIENTIFIC. **Molybdenum X-ray photoelectron spectra, molybdenum electron configuration, and other elemental information.** Disponível em: <https://www.thermofisher.com/br/en/home/materials-science/learning-center/periodic-table/transition-metal/molybdenum.html>. Acesso em: 02 set. 2024.
- [99] THERMO FISHER SCIENTIFIC. **Carbon X-ray photoelectron spectra, carbon electron configuration, and other elemental information.** Disponível em: <https://www.thermofisher.com/br/en/home/materials-science/learning-center/periodic-table/non-metal/carbon.html>. Acesso em: 02 set. 2024.
- [100] CASTILLO, C.; BUONO-CORE, G.; MANZUR, C.; YUTRONIC, N.; SIERPE, R.; CABELLO, G.; CHORNIK, B. Molybdenum trioxide thin films doped with gold nanoparticles grown by a sequential methodology:

Photochemical Metal-Organic Deposition (PMOD) and DC-magnetron sputtering. **J. Chil. Chem. Soc.**, v. 61, n.1, p. 2816–2820, 2016.

- [101] TANAKA, Y.; NAKAI, M.; AKAHORI, T.; NIINOMI, M.; TSUTSUMI, Y.; DOI, H.; HANAWA, T. Characterization of air-formed surface oxide film on Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr alloy surface using XPS and AES. **Corros. Sci.**, v. 50, n.8, p. 2111–2116, 2008.
- [102] ANTON PAAR. **Instrumented indentation testing (IIT)**. Disponível em: <https://wiki.anton-paar.com/br-pt/testes-de-indentacao-instrumentada-iit/>. Acesso em: 19 jun. 2024.
- [103] OLIVER, W. C.; PHARR G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. **J. Mater. Res.**, v. 19, p. 3–20, 2004.
- [104] ZINELIS, S.; AL JABBARI, Y. S.; GAINANTZOPOULOU, M.; ELIADES, G.; ELIADES, T. Mechanical properties of orthodontic wires derived by instrumented indentation testing (IIT) according to ISO 14577. **Prog Orthod.**, v. 16, n. 19, p. 1-6, 2015.
- [105] WEN, Y.; XIE, L.; WANG, Z.; WANG, L.; LU, W.; ZHANG, L.-C. Nanoindentation characterization on local plastic response of Ti-6Al-4V under high-load spherical indentation. **J. Mater. Res. Technol.**, v. 8, n. 4, p. 3434–3442, 2019.
- [106] LEMOS, L. L. D.; CASTRO, A. L.; COSTA, SCZ.; MASTELARO, V.R.; NASCENTE, P. A. P. Ti-Nb-Zr Ternary Alloy Coatings Sputter Deposited on Aisi 316l Stainless Steel. **SSRN**. p. 26, 2023.
- [107] DAKHEL, A. A. Critical role of hydrogenation for creation of magnetic Cd-Cu co-incorporated TiO₂ nanocrystallites. **Appl. Phys. A.**, v. 126, n. 41. 2020.

- [108] GALLHOFER, D.; LOTTERMOSER, B.G. The influence of spectral interferences on critical element determination with portable x-ray fluorescence spectrometer (pXRF). **Minerals**, v. 8, 320, 2018.
- [109] SHALTOUT, A. A.; MOSTAFA, N. Y.; MAHANI, R. M.; AHMED S. I.; ALLAM, M. A; ALZHRANI E.; HEIBA, Z. K.; WAHBA, H. H. Investigation of structural and optical properties of molybdenum disulfide flakes/polyvinylidene fluoride nanocomposites. **J Mater Res Technol.**, v. 9, n. 6, p. 14350-14359, 2020.
- [110] MYSLYVCHENKO, O. M.; BONDAR A. A.; TSYGANENKO, N.; PETYUKH, V. M.; GORBAN V. F. Influence of heat treatment on the microstructure and physicomechanical properties of titanium alloys of the Ti–Nb–Mo system. **Mater. Sci.**, v. 56, n. 4, p. 481–490, 2021.
- [111] MEIER, B.; PETRUSA, J.; WALDHAUSER, W. L-PBF of the Metastable β Titanium Alloy Ti-5553: Microstructure and Mechanical Properties. **Berg Huettenmaenn. Monatsh.**, v.169, p. 17-22, 2024.
- [112] ATTALLAH, M. M.; ZABEEN, S.; CERNIK, R. J.; PREUSS, M. Comparative determination of the α/β phase fraction in $\alpha + \beta$ -titanium alloys using X-ray diffraction and electron microscopy. **Mater. Charact.**, v. 60, n.11, p. 1248–1256, 2009.
- [113] SALIM, A.; SADHASIVAM, S. Biofabricated MoO₃ nanoparticles for biomedical applications: Antibacterial efficacy, hemocompatibility, and wound healing properties. **Nano and Medical Materials**, v. 3, n. 1, 15 Sep. 2023.
- [114] NETA, I. A. B.; MOTA, M. F.; LIRA, H. L.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. Nanostructured Titanium Dioxide for Use in Bone Implants: A Short Review. **Ceramica**, v. 66: 380, p. 440–450, 2020.
- [115] DEY, I.; GHOSH, S. K. Study on Microstructure and Mechanical Properties of Two Stir Cast 6061-Al Metal Matrix Composites. **Indian Foundry J.**, v. 67, n. 3, p. 24-32, 2021.

- [116] LIM, H. S.; HWANG, M. J.; JEONG, H. N.; LEE, W. Y.; SONG, H. J.; PARK, Y. J. Evaluation of surface mechanical properties and grindability of binary Ti alloys containing 5 wt % Al, Cr, Sn, and V. **Metals**, v. 7, n. 11 (487), p. 1-11, 2017.
- [117] TEKUMALLA, S.; SELVARAJOU, B.; RAMAN, S.; GAO S.; SEITA, M. The role of the solidification structure on orientation-dependent hardness in stainless steel 316L produced by laser powder bed fusion. **Mater. Sci. Eng. A**, v. 833, p. 142493, 2022.
- [118] OGUNMEFUN, O. A; OLUBAMBI, P. A.; BAYODE, B. L.; ANAMU, U.; OLORUNDAISI, E.; AYODELE, O.; BABALOLA, B.; MKHATSHWA, S.; ODETOLA, P.; NGELESHI, K. Densification, microstructure, and nanomechanical evaluation of pulsed electric sintered zirconia-silicon nitride reinforced Ti-6Al-4 V alloy. **Int. J. Adv. Manuf. Tech.**, v. 130, p. 3649–3660, 2024.
- [119] GABRIEL, S. B.; DILLE, J.; REZENDE, M. C.; MEI, P.; ALMEIDA, L. H. D.; BALDAN, R.; NUNES, C. A. Mechanical Characterization of Ti-12Mo-13Nb Alloy for Biomedical Application Hot Swaged and Aged. **Mater. Res.**, v. 18, suppl. 2, p. 8-12, 2015.
- [120] NUNES, A. R. V.; GABRIEL, S. B.; NUNES, C. A.; ARAÚJO, L. S.; BALDAN, R.; MEI, P.; MALET, L.; DILLE, J.; DE ALMEIDA, L. H. Microstructure and mechanical properties of Ti-12Mo-8Nb alloy hot swaged and treated for orthopedic applications. **Mater. Res.**, v. 20 (Suppl 2), p. 526–531, 2017.