

## Programa de Iniciação Científica

### Relatório Final

<b>Título do Projeto do Orientador</b>	The laser texturing process using Direct Laser Interference Patterning (DLIP)
<b>Título do Plano de Atividades do Bolsista</b>	The laser texturing process using Direct Laser Interference Patterning (DLIP)
<b>Nome do Bolsista</b>	Gabrielle Kretzer
<b>Nome do Orientador</b>	Bruno Alexandre Pacheco de Castro Henriques
<b>Grupo de Pesquisa</b>	Núcleo de Pesquisas em Materiais Cerâmicos e Compósitos - CERMAT
<b>Palavras-chave</b>	Laser texturing, Zirconia, Topography, DLIP, metastable tetragonal phase.
<b>Período de Vigência da Bolsa</b>	1 de SETEMBRO de 2023 até 31 de AGOSTO de 2024
<b>IAA anterior/ IAA posterior</b>	7.70/7.60

## Resumo

---

*Durante o período de atuação no projeto, realizou-se conforme cronograma o processo de texturização a laser usando o Direct Laser Interference Patterning (DLIP). Esse sistema consiste na formação de placas de nanossegundos. Para viabilizar esse processo, o composto será denominado ZA8Sr8Ce11. Os pós foram prensados uniaxialmente em matrizes de aço no formato de discos a uma pressão de 100 MPa e 70 MPa por 60s para obtenção dos compactos verdes. Em seguida, as amostras foram sinterizadas a 1500°C por 2h e 1450°C por 1h em forno de alta temperatura ao ar. As amostras foram lixadas e polidas após a sinterização para se obter uma superfície plana e espelhada. A texturização a laser foi feita usando o método DLIP, no Núcleo de Pesquisas em Materiais Cerâmicos (CERMAT). Observou-se no Microscópio o acúmulo de material solidificado no interior das ranhuras, uma clara e a outra escura. A partir dessa distinção, analisamos que os defeitos observados nas amostras texturizadas a laser (porosidade, fusão e rachaduras) estão relacionados principalmente ao alto calor gerado pelo laser pulsado de nanossegundos. A topografia foi realizada na peça com o microscópio a 50x e 150x, utilizando o software SensoMAP para obter a análise, foram alcançadas profundidades de características semelhantes para os materiais quando toda área foi texturizada. Por outro lado, a texturização aumentou a hidrofiliabilidade das amostras, aumentando a área molhada da amostra. Logo, o crescimento das células seguiu a direção dos sulcos texturizados. Obtemos no final um resultado otimista para a relação do zircônia compósitos à base de zircônia usando DLIP.*

## Introdução

---

Este projeto visa o desenvolvimento da texturização a laser com o método Direct Laser Interference Patterning (DLIP). O sistema DLIP consistia em uma fonte de laser de estado sólido em forma de placa de nanossegundos emitindo em um comprimento de onda de 1064 nm, com largura de pulso de 10 ns e potência máxima de saída de 150 W. A taxa de repetição foi fixada em 5 kHz. A estação de trabalho é equipada com um cabeçote óptico DLIP que utiliza dois prismas para dividir o feixe de laser em dois subfeixes, que são sobrepostos e focados na superfície da amostra por meio de uma lente cilíndrica. A configuração óptica também alonga a geometria do feixe, gerando um tamanho de ponto retangular na posição de foco com dimensões de 100  $\mu\text{m}$  na direção Y e 5 mm na direção X. O trabalho propõe a fabricação de amostras com diferentes janelas de processamento, envolvendo parâmetros da máquina laser. Tem-se como objetivo verificar o desempenho da fase zircônia e compósitos à base de zircônia usando DLIP. A execução deste estudo contribui para produção de estudos sobre a influência na microestrutura, molhabilidade e comportamento da zircônia e seus compósitos. A partir da texturização das amostras foram realizados testes de microestruturas para obter uma melhor análise.

## Metodologia

---

### 1. Materiais

A fabricação do substrato foi feita a partir do pó comercial de zircônia estabilizada com 3% em mol e pó de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ , com 8% em volume de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 8% em volume de  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ . Para simplificar o composto será denominado ZA8Sr8Ce11. Os pós foram prensados uniaxialmente em matriz de aço no formato de discos a uma pressão de 100 MPa e 70 MPa por 60 s para obtenção dos compactos. Em seguida, as amostras foram sinterizadas com fornos de alta temperatura a 1500 °C por 2 h e 1450 °C por 1 h. Após a sinterização, as amostras foram lixadas e polidas, até obter um tamanho de grão de partículas de 1  $\mu\text{m}$ . Isso foi feito para se obter uma superfície plana e um acabamento espelhado. Os discos tinham dimensão final de 16,9 mm em diâmetro e 1,6 mm de espessura.

### 2. Texturização a laser

O processo de texturização a laser foi realizado usando o método *Direct Laser Interference Patterning* (DLIP), conforme representado na figura 1. O sistema DLIP consiste em um formato de placas de nanossegundos emitindo um comprimento de onda de 1064 nm, largura de 10 ns e potência máxima de saída de 150 W com uma taxa de repetição fixada em 5 kHz. A estação de trabalho está equipada com um DLIP óptico que usa dois prismas para dividir o feixe de laser em dois sub-feixes, que são sobrepostos e focados na superfície da amostra, usando uma lente cilíndrica. A configuração óptica também alonga a geometria do feixe, gerando um tamanho de ponto retangular na posição de foco com dimensão de 100

$\mu\text{m}$  na direção Y e 5 mm na direção X . Neste trabalho, o ângulo entre os feixes foi ajustado em aproximadamente  $5,1^\circ$ , gerando uma periodicidade de  $6 \mu\text{m}$ .

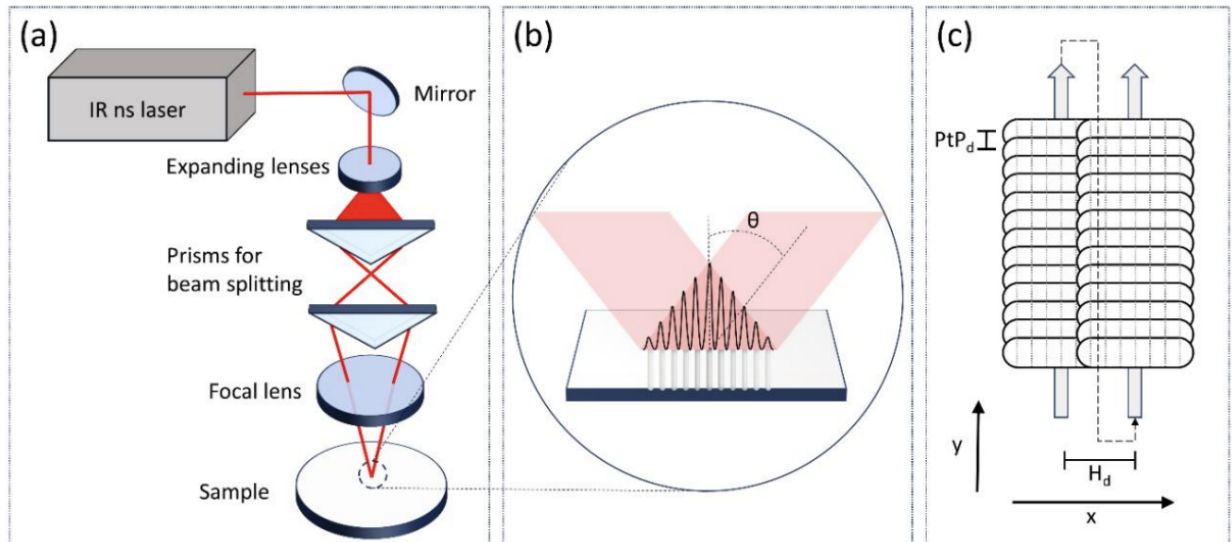


Figura 1 - a) Configuração óptica utilizada no sistema de padronização de interferência direta do laser; b) Padrão de interferência criado quando os dois sub feixes se sobrepõem com ângulo; c) Texturização, a mostra é movida na direção y e na direção x.

### 3. Análise morfológica e topográfica

A topografia da superfície texturizada foi analisada pelo microscópio com zoom na peça de 50x e 150x. Com o auxílio do software SensoMAP (Sensofar) foi usado para processar e analisar os dados topográficos. A morfologia e microestrutura das amostras foram analisadas usando o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) em uma tensão de operação de 15,0 kV.

### 4. Análise cristalográfica

O raio X equipado com uma fonte foi usado para adquirir e determinar as fases cristalográficas antes e depois da texturização a laser. Esta análise foi realizada principalmente para avaliar se a fase tetragonal metaestável foi transformada em monoclinica.

## Resultados Obtidos

Na figura 2 mostra imagens do MEV da topografia para diferenciar valores de fluência.

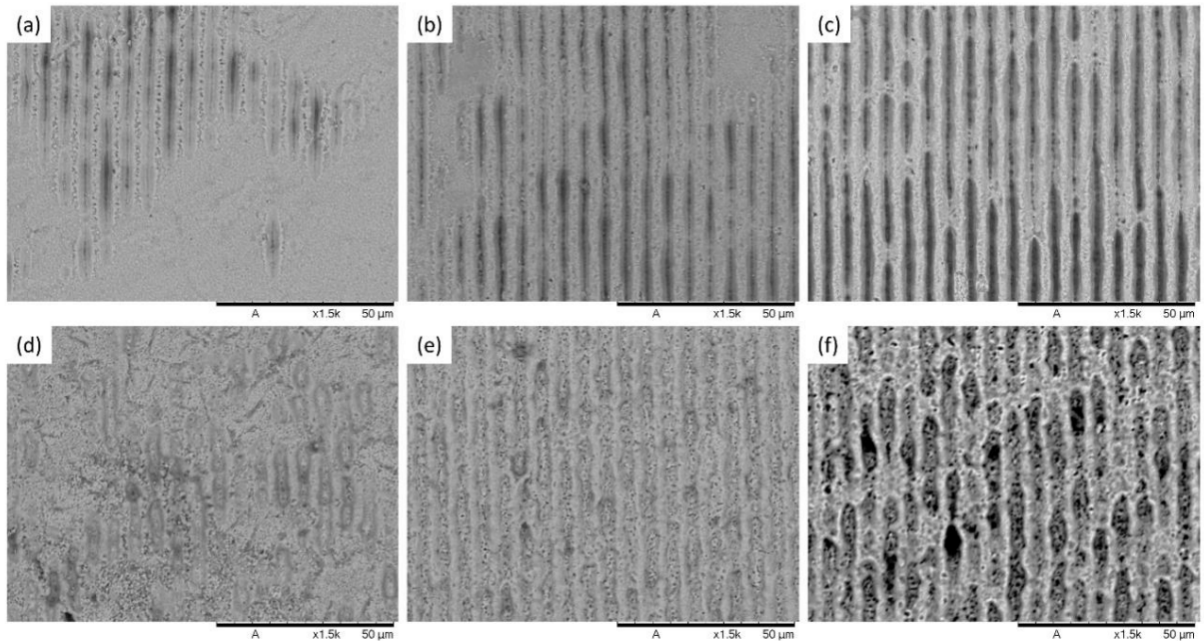


Figura 2 - Microestruturas das amostras texturizadas a laser com fluência de a)  $1,67 \text{ J/cm}^2$  para ZA8Sr8Ce11; b)  $2,18 \text{ J/cm}^2$ ; c)  $1,67 \text{ J/cm}^2$ ; d)  $0,65 \text{ J/cm}^2$ ; e)  $1,38 \text{ J/cm}^2$ ; f)  $1,67 \text{ J/cm}^2$ .

Na figura 3 mostra as profundidades médias dos sulcos fabricados para linha simples. A respeito da zircônia tradicional, há um aumento na profundidade média aumentando a fluência. Por exemplo, na figura 2, a imagem a)  $1,67 \text{ J/cm}^2$  tem profundidade média de  $1,4 \pm 0,8 \mu\text{m}$  e aumenta para  $3,2 \pm 0,9 \mu\text{m}$  para uma fluência de  $2,72 \text{ J/cm}^2$ . Para valores moderados de fluência, nos quais as superfícies homogêneas foram texturizadas, a profundidade também pode ser notada, o que pode indicar heterogeneidade devido a abrasão. Apesar desse limite de abrasão mais baixo, as profundidades encontradas no compósito ZA8Sr8Ce11 foram principalmente inferiores à zircônia. Para baixa fluência, como em d)  $0,65 \text{ J/cm}^2$ , a profundidade média é de  $0,6 \pm 0,5 \mu\text{m}$  e aumenta para  $1,4 \pm 0,5 \mu\text{m}$  para uma fluência de  $1,22 \text{ J/cm}^2$ . Para valores moderados de fluência, as profundidades ficam em torno de  $1,0\text{-}1,5 \mu\text{m}$ . Contudo, ao contrário, a zircônia tradicional aumenta ainda mais a fluência, que começa a diminuir a profundidade média, provavelmente devido ao derretimento observado nas imagens no MEV. Por exemplo, a profundidade média é de  $0,8 \pm 0,6 \mu\text{m}$  quando a fluência é de  $1,82 \text{ J/cm}^2$ . Um grande desvio padrão nas profundidades foi também observado para o compósito.

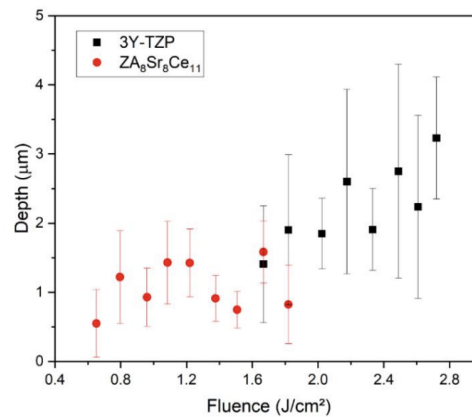


Figura 3 - Profundidades médias dos sulcos texturizados quando as amostras foram transladadas apenas em direcao  $\gamma$ .

Para a fabricação de áreas maiores, para texturizar toda a superfície das amostras, diversos testes foram realizados variando o valores de fluência entre  $1,08 \text{ J/cm}^2$  e  $1,38 \text{ J/cm}^2$ . As superfícies foram texturizadas com sucesso usando todas essas condições, apresentando topografia semelhante, porém baixos valores de fluência e sobreposição de eclosão resultará em estruturas heterogêneas, apresentando regiões com mais ablação que outras, e alta fluência e sobreposição de rachadura causando derretimento excessivo. Nesse sentido, uma única condição resultou em uma superfície homogênea, foi escolhida para cada material para testes posteriores e análises. Para o ZA8Sr8Ce11, podemos observar na Figura 4 na imagem a e b, a zircônia apresenta estruturas bem definidas, embora tenha defeito térmicos com fusão e os poros ficam mais evidentes. Da mesma forma, o composto c e d da figura 4 apresentou estruturas bem definidas com sinais de fusão algumas porosidades. Além disso, fissuras também puderam ser observadas na área de textura, conforme mostrado com uma seta vermelha na imagem d, que indica tensões térmicas críticas desenvolvidas durante o processamento a laser.

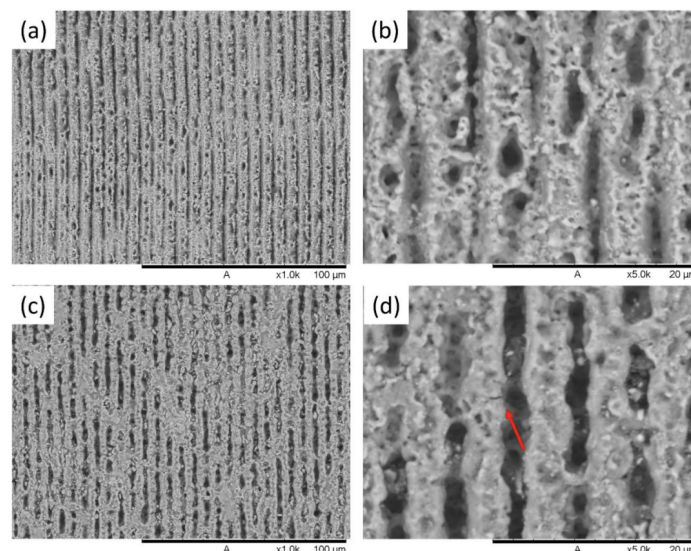


Figura 4 - Micrografia de MEV das amostras, (a,b)  $2,18 \text{ J/cm}^2$  de fluência e distância de eclosão de  $1,18 \text{ mm}$  e (c,d)  $1,38 \text{ J/cm}^2$  e  $1,593 \text{ mm}$ . A seta indica microfissuras.



Os dados topográficos adquiridos pelo microscópio, junto com a imagem ortogonal 2D perfil é mostrado na Figura 5 para ambos os materiais. As imagens 3D corroboram com o MEV e obtêm uma análise mostrando que a texturização usando DLIP pode ser alcançada em ZA8Sr8Ce11 com um laser de nanossegundos. Contudo, os efeitos do calor gerado também são evidentes. Já no compósito, a heterogeneidade a profundidade dos sulcos pode ser notada. em algumas regiões as cristas também apresentam maiores alturas, o que pode indicar acúmulo de materiais solidificados. Semelhante heterogeneidade foi encontrada no compósito na figura b com profundidade de sulcos. A alta fusão do compósito também pode ser observada na imagem confocais, o que mostra que o padrão periódico não pode ser observado em algumas regiões devido ao acúmulo de material solidificado no interior das ranhuras.

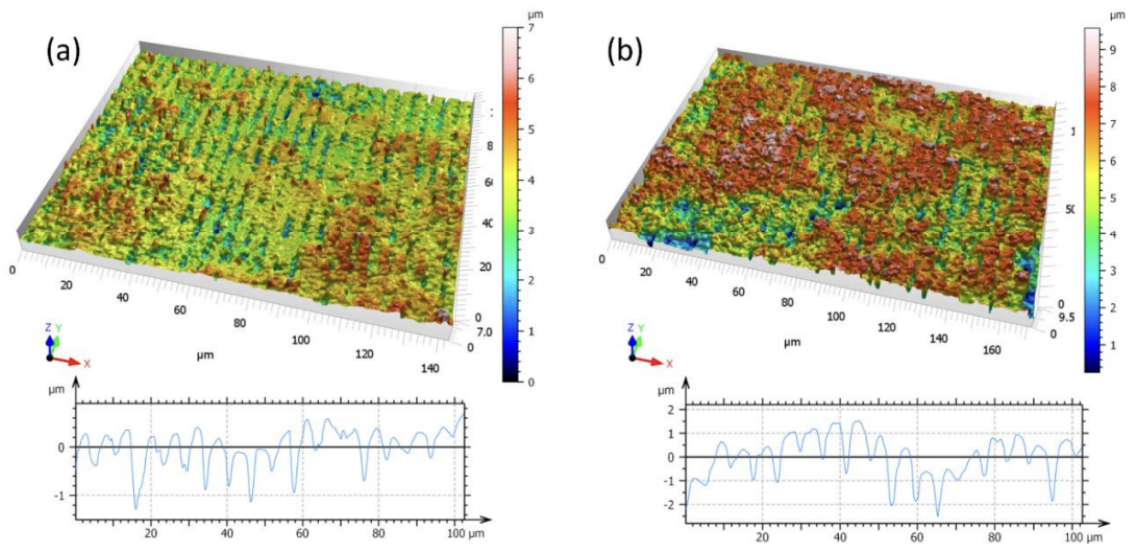
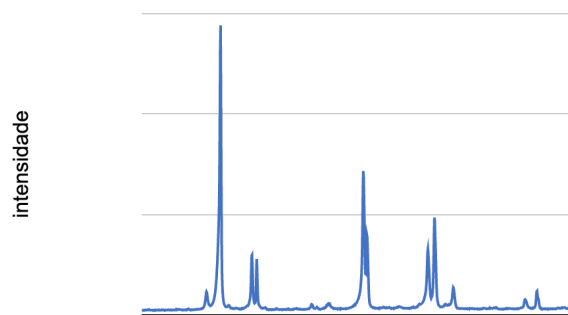


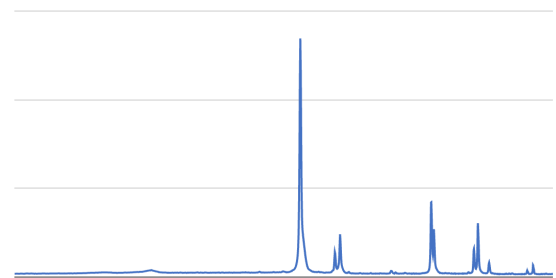
Figura 5 - Topografia e perfil ortogonal das amostras de área texturizadas do compósito com a) 2,18 J/cm<sup>2</sup> de fluência e distância de eclosão de 1,18 mm e b) ZA8Sr8Ce11 com 1,38 J/cm<sup>2</sup> e 1,593 milímetros.

Os difratogramas de raio X da zircônia e do compósito, antes e depois da texturização a laser, são mostrados na figura 6. Enquanto a amostra com compósito apresentou apenas a fase tetragonal, a amostra texturizada apresentou pequenos picos relacionados à fase monoclinica.

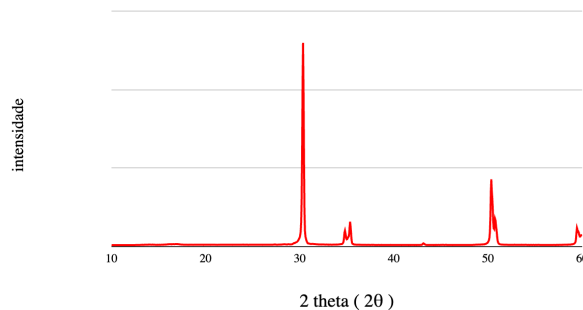
ZrAs Control2



ZrAS ns



ZrO2 control



ZrO2 ns

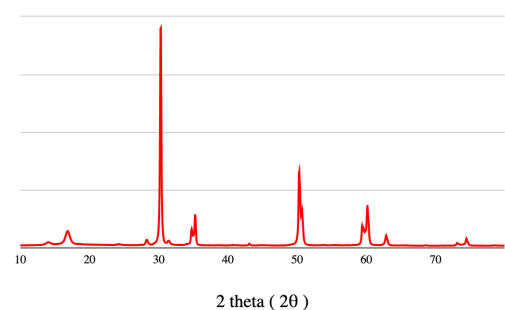


Figura 6 - zirconia e compósito antes da texturização a laser

## Avaliação do Aluno em Relação ao PIBIC

A texturização de zircônia e um compósito a base de zircônia usando o método Direct Laser Interference Patterning foi avaliada, bem como sua influência na microestrutura, molhabilidade e comportamento biológico do material. As seguintes conclusões foram obtidas diante dos resultados apresentados: Padrões semelhantes a linha com repetição espacial de 6 micrômetros foram produzidas com sucesso para ambos materiais. O composto exigiu energia para alcançar a abrasão, mas estruturas mais profundas foram alcançadas para o compósito em texturização de linha única. Sinais de derretimento e térmico danos puderam ser observados nas micrografias analisadas devido ao mecanismo de abrasão. Em relação a topografia, foram alcançadas profundidades de caracterização semelhantes para ambos os materiais quando toda a área da amostra foi texturizada. A texturização aumenta a hidrofiliabilidade na direção dos sulcos texturizados, um efeito de molhabilidade. O crescimento das células seguiu a direção dos sulcos texturizados. Esses resultados trazem perspectivas otimistas sobre a funcionalização da zircônia e compósitos a base de zircônia usando o método DLIP. As propriedades mecânicas das peças texturizadas estão em processo de análise, sem dados ainda para serem inseridos nesse relatório.

## Referências Bibliográficas

Toraya, H.; Yoshimura, M.; Somiya, S. Calibration Curve for Quantitative Analysis of the

Monoclinic-Tetragonal ZrO<sub>2</sub> System by X-Ray Diffraction. *Journal of the American Ceramic Society* 1984, 67, C-119-C-121, doi:10.1111/j.1151-2916.1984.tb19715.x.

Daniel, C.; Armstrong, B.L.; Howe, J.Y.; Dahotre, N.B. Controlled Evolution of Morphology and Microstructure in Laser Interference-Structured Zirconia. *Journal of the American Ceramic Society* 2008, 91, 2138–2142, doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02449.x.

Cunha, .; Bartolomeu, F.; Silva, F.; Trindade, B.; Carvalho, Ó. Influence of Laser Parameters on the Texturing of 420 Stainless Steel. *Materials* 2022, 15, 8979, doi:10.3390/ma15248979.

Armbruster, O.; Naghilou, A.; Kautek, W. The Role of Defects in Pulsed Laser Matter Interaction. In *Advances in the Application of Lasers in Materials Science*; Springer: Cham, 2018; Vol. 274, pp. 39–61.

Müller, D.W.; Fox, T.; Grützmacher, P.G.; Suarez, S.; Mücklich, F. Applying Ultrashort Pulsed Direct Laser Interference Patterning for Functional Surfaces. *Sci Rep* 2020, 10, 3647, doi:10.1038/s41598-020-60592-4.

Chevalier, J.; Liens, A.; Reveron, H.; Zhang, F.; Reynaud, P.; Douillard, T.; Preiss, L.; Sergo, V.; Lughi, V.; Swain, M.; et al. Forty Years after the Promise of «ceramic Steel?»: Zirconia-based Composites with a Metal-like Mechanical Behavior. *Journal of the American Ceramic Society* 2020, 103, 1482–1513, doi:10.1111/jace.16903.

Harai, T.; Mizutani, M.; Shishido, S.; Nakamura, K.; Ohmori, H.; Konno, T.J.; Kuriyagawa, T. Low-Temperature Degradation of Yttria-Stabilized Zirconia Treated with Pulsed Laser and Annealing Techniques. *Precis Eng* 2023, 80, 45–56, doi:10.1016/j.precisioneng.2022.11.010.

Thorstensen, J.; Erik Foss, S. Temperature Dependent Ablation Threshold in Silicon Using Ultrashort Laser Pulses. *J Appl Phys* 2012, 112, 103514, doi:10.1063/1.4766380.

Moura, C.G.; Pereira, R.; Buciumeanu, M.; Carvalho, O.; Bartolomeu, F.; Nascimento, R.; Silva, F.S. Effect of Laser Surface Texturing on Primary Stability and Surface Properties of Zirconia Implants. *Ceram Int* 2017, 43, 15227–15236, doi:10.1016/j.ceramint.2017.08.058.

Roitero, E.; Lasserre, F.; Roa, J.J.; Anglada, M.; Mücklich, F.; Jiménez-Piqué, E. Nanosecond-Laser Patterning of 3Y-TZP: Damage and Microstructural Changes. *J Eur Ceram Soc* 2017, 37, 4876–4887, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.05.052.

Faria, D.; Madeira, S.; Buciumeanu, M.; Silva, F.S.; Carvalho, O. Novel Laser Textured Surface Designs for Improved Zirconia Implants Performance. *Materials Science & Engineering C* 2020, 108, 110390.