



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS SOCIAIS, DA SAÚDE E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

BEATRIZ DA SILVA BATISTA

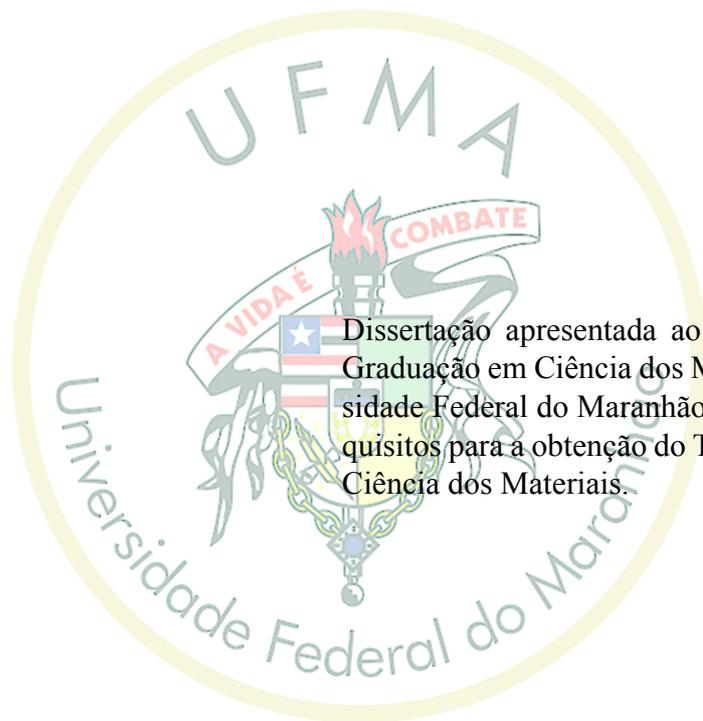
**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_{9-x}\text{Ta}_x$ ($x = 0,$
2, 4, 6 e 9 %p) PARA USO COMO BIOMATERIAIS**

Imperatriz

2020

BEATRIZ DA SILVA BATISTA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_{9-x}\text{Ta}_x$ ($x = 0, 2, 4, 6$ e 9 %p)
PARA USO COMO BIOMATERIAIS**



Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Luciana Magalhães Rebêlo Alencar.

Coorientadora: Profa. Dra. Luzeli Moreira da Silva.

Imperatriz

2020

CATALOGAÇÃO NA FONTE
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Batista, Beatriz da Silva.

Síntese e caracterização das ligas $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_{9-x}\text{Ta}_x$ ($x = 0, 2, 4, 6$ e 9 %p) para uso como biomateriais / Beatriz da Silva Batista. – 2020.

111 p.

Coorientadora: Luzeli Moreira da Silva.

Orientadora: Luciana Magalhães Rebêlo Alencar.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais/ccsst, Universidade Federal do Maranhão, Online (Plataforma Google Meet), 2020.

1. Bioligas. 2. Cobalto-cromo. 3. Tântalo. I. Alencar, Luciana Magalhães Rebêlo. II. Silva, Luzeli Moreira da. III. Título.

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Beatriz da Silva Batista

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_{9-x}\text{Ta}_x$ ($x = 0, 2, 4, 6$ e 9 %p)
PARA USO COMO BIOMATERIAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Aprovado em: 29 / 12 / 2020

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Luciana Magalhães Rebêlo Alencar (Orientadora)
Universidade Federal do Maranhão - Campus São Luís

Profa. Dra. Luzeli Moreira da Silva (Coorientadora)
Universidade Federal do Maranhão - Campus Imperatriz

Prof. Dr. Rossano Lang Carvalho
Universidade Federal de São Paulo - UNIFESP

Imperatriz

2020

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais e irmão,
que com muito carinho e apoio,
estão comigo em cada etapa.*

*“Sonho que se sonha só é só um sonho
que se sonha só, mas sonho que se sonha
junto é realidade”.*

Raul Seixas

AGRADECIMENTO

À Deus, pela oportunidade e por colocar pessoas especiais em meu caminho durante a realização deste trabalho;

À professora Dra. Luciana, que sempre se apresentou disposta e animada, motivando e orientando da melhor maneira possível. Obrigada pela paciência e por não medir esforços durante estes tempos de pandemia para que conseguíssemos levar a pesquisa adiante;

À professora Dra. Luzeli, que desde o início do mestrado apontou da melhor maneira como eu deveria melhorar, me corrigindo sempre que necessário com relação à pesquisa e às disciplinas em que ministrou. Obrigada pela paciência e compreensão;

Aos professores Adenilson, Alan, Jerias e Mariana, por suas contribuições a pesquisa, sempre estando dispostos a ensinar e ajudar. Obrigada pela disponibilidade e seus ensinamentos;

À Ana Angélica, que desde a graduação sempre me motivou a encarar os desafios e superar os problemas, dando força, conselhos e uma amizade que aprecio muito;

Aos meus pais, João e Niusette, e irmão, João Lucas, pelo amor e apoio incondicional que me transmitem sempre, me instruindo e dando forças a sempre seguir em frente;

Aos queridos Raychiman, Sara, Josiel, Ruana, Socorro e Adriano por compartilharem seu tempo e conhecimento, me ajudando na realização de medidas e tratamento de dados;

Aos colegas do laboratório de materiais metálicos Emanuela, Ronaldo, Jéssica, Andreza e Natália, pelos momentos de descontração no laboratório e contribuições na pesquisa;

Aos meus amigos Natália Katarina, Thalyta, Dálet, Izabella e Lincoln que estão sempre comigo dando força, motivação e me fazendo rir;

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsa de estudo;

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito obrigada!

RESUMO

Ligas a base de cobalto (Co) e cromo (Cr) são utilizadas na área biomédica por apresentarem excelente biocompatibilidade, resistência a corrosão e propriedades mecânicas adequadas. Contudo, não são materiais bioativos, isto é, não formam uma camada superficial de hidroxiapatita (HA) quando em contato com o sistema biológico, responsável pela ligação entre o material artificial e o osso vivo. Usualmente, a adição de elementos liga pode melhorar as propriedades da liga, nesse sentido espera-se que a adição de um elemento bioativo como o Ta possa bioativar as ligas de CoCr. Neste estudo, sintetizou-se uma série de ligas $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_{9-x}\text{Ta}_x$ ($x = 0, 2, 4, 6$ e 9 % em peso), a fim de investigar a influência do Ta nas propriedades estrutural, física, mecânica e bioativa dessas ligas a base de CoCr. As amostras foram caracterizadas por Difração de raios X (DRX), Densidade Volumétrica, Microdureza Vickers (HV), Microscopia de Força Atômica (AFM), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS). As ligas $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_{9-x}\text{Ta}_x$ apresentaram a formação das fases ϵCo , αCo e τCoTa , mostrando que o Cr e o W se distribuem na matriz do Co enquanto o Ta, a partir de 4% em peso, promove uma nova fase (τCoTa). A densidade volumétrica mostra uma tendência decrescente com o aumento da concentração de Ta devido à diferença entre a densidade Ta e W. Foi observado um aumento da quantidade de HV na superfície das amostras à medida que x aumenta, indicando que a fase τCoTa contribuiu para o crescimento de HV. Para identificar o crescimento de HA, as amostras, sem e com tratamento termoquímico da superfície, foram imersas em *Simulated Body Fluid* (SBF) por 28 dias. Medidas de DRX e AFM, realizadas nas amostras antes da imersão em SBF, indicaram a formação de óxidos de Ta em formato de cristais adesivos na superfície das amostras com tratamento termoquímico, aumentando a rugosidade dessas superfícies. Medidas de DRX e MEV/EDS, realizadas nas amostras após a imersão em SBF, comprovam a nucleação de HA nas amostras $x = 2$ a $x = 9$ tratadas termoquimicamente, em consequência da formação de grupos Ta-OH. A substituição de W por Ta nas ligas de CoCrW foi eficiente em promover ligas dentro dos padrões do setor biomédico, com destaque para a liga $x = 9$. Além disto, o tratamento termoquímico foi fundamental em bioativar as ligas, por meio da oxidação do Ta.

Palavras-chave: Bioligas. Cobalto-cromo. Tântalo.

ABSTRACT

Cobalt (Co) chrome (Cr) based alloys have been used for biomedical applications due to the excellent biocompatibility, corrosion resistance as well as mechanical properties. However, these alloys are not considered bioactive materials, e. i. they don't form a surface hydroxyapatite (HA) layer when in contact with the biological system which is responsible for the connection between artificial material and living bone. Usually, the alloying elements addition can improve the alloy properties, in this sense it is expected that the addition of a bioactive element such as Ta can improve the bioactivity properties of CoCr alloys. In this study $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_{9-x}\text{Ta}_x$ ($x = 0, 2, 4, 6$ and 9%) series of compounds was synthesized aiming to investigate the influence of Ta on the structural, physical, mechanical and bioactive properties of these alloys. X-ray Diffraction (XRD), Volumetric Density, Vickers Microhardness (HV), Atomic Force Microscopy (AFM), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersion X-Ray Spectroscopy (EDS) were used to characterize the samples. The results indicate that $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_{9-x}\text{Ta}_x$ alloys crystallize ϵCo , αCo and τCoTa phases. Cr and W are distributed in the Co matrix while the Ta addition amount higher than, 4% , promotes an extra phase (τCoTa) formation. The volumetric density shows a downward trend with the increase of Ta concentration due to the difference between Ta and W density. It was observed an increase in the HV amount in the surface of samples as x increase, indicating that the τCoTa phase contributed to the HV growth. The growth of HA, the samples, after and before thermochemical surface treatment, was evaluated by immersion in Simulated Body Fluid (SBF) for 28 days. XRD and AFM measurements, performed before samples immersion in SBF, indicated the presence of Ta oxides adhesive crystals on the samples surface submitted to thermochemical treatment, which increase the sample surface roughness. XRD and SEM/EDS measurements, performed after sample SBF immersion, indicate the HA growth for the samples with $x = 2$ to $x = 9$ submitted to thermochemical treatment, due to the Ta-OH groups presence. The Ta substitution by W in the CoCrW alloys was efficient to produce alloys within the biomedical standards, with emphasis on the alloy $x = 9$. In addition, thermochemical treatment was fundamental in alloys bioactivation, through the oxidation of Ta.

Keywords: Bioalloys. Cobalt-chromium. Tantalum.

LISTA DE FIGURAS

2.1	Etapas que o material deve passar para ser aplicado como biomaterial, desde as ciências básicas à aplicação clínica.	4
2.2	Diagrama de fases da liga binária CoCr relacionando temperatura, composição química e quantidade das fases em equilíbrio.	6
2.3	Principais propriedades físico-químicas da superfície quanto a resposta biológica a biomateriais.	11
2.4	Esquema da formação de apatita em uma superfície de liga a base de Ti, enquanto imersa em SBF, após tratamento alcalino e térmico.	16
3.1	(a) Forno à arco voltaico. As setas indicam a câmara de fusão (seta lilás), o cadinho de cobre (seta verde), o eletrodo móvel de W (seta vermelha), a esfera de Ti (seta amarela) e a tampa de aço (seta azul). (b) Forno tipo mufla.	18
3.2	Ligas metálicas, $x = 0, 2, 4, 6$ e 9 , obtidas pelo método de fusão a arco voltaico.	18
3.3	Representação da difração das ondas incidentes por uma estrutura cristalina. Feixe de raios X paralelo, monocromático e coerente incide com um ângulo θ sobre dois planos atômicos paralelos separados por uma distância interplanar d_{hkl} e disperso pelos átomos A e B.	22
3.4	Penetrador de diamante utilizado no ensaio de microdureza Vickers e a forma de impressão feita no material. As cores apresentadas são ilustrativas.	23
3.5	Sistema de operação generalizado de um AFM.	25
3.6	Representação esquemática de uma curva de força versus deslocamento medida em uma amostra com adesão de superfície.	26
3.7	Mapas de altura e adesão na superfície da amostra $x = 9_{lp}$	27
4.1	Padrões de difração de raios X das ligas $x = 0, 2, 4, 6$ e 9 , comparados as posições (2θ) de reflexões das fases presentes nas ligas, ϵCo , αCo e τCoTa	30
4.2	Densidade volumétrica das ligas $x = 0, 2, 4, 6$ e 9 . Os quadrados azuis informam o valor médio para cada liga e as linhas em vermelho e verde indicam o valor médio das densidades e a regressão linear, respectivamente, enquanto as barras são as propagações de erro.	31

4.3	Microdurezas Vickers das ligas $x = 0, 2, 4, 6$ e 9 . Os quadrados azuis informam o valor médio para cada liga, as linhas em vermelho e lilás indicam o valor médio das densidades e a verde indica a regressão linear, enquanto as barras são os desvios padrões.	32
4.4	Mapas de altura (2D e 3D) e <i>deflection/error</i> com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 0_{lp}$	34
4.5	Mapas de altura (2D e 3D) e <i>deflection/error</i> com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 2_{lp}$	34
4.6	Mapas de altura (2D e 3D) e <i>deflection/error</i> com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 4_{lp}$	35
4.7	Mapas de altura (2D e 3D) e <i>deflection/error</i> com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 6_{lp}$	35
4.8	Mapas de altura (2D e 3D) e <i>deflection/error</i> com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 9_{lp}$	36
4.9	Mapas de altura (2D e 3D) e <i>deflection/error</i> com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 0_l$	36
4.10	Mapas de altura (2D e 3D) e <i>deflection/error</i> com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 2_l$	37
4.11	Mapas de altura (2D e 3D) e <i>deflection/error</i> com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 4_l$	37
4.12	Mapas de altura (2D e 3D) e <i>deflection/error</i> com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 6_l$	38
4.13	Mapas de altura (2D e 3D) e <i>deflection/error</i> com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 9_l$	38
4.14	Rugosidade média quadrática calculados a partir dos mapas de $30 \times 30 \mu\text{m}$. a) amostras $x = 0_{lp}$ a 9_{lp} . b) amostras $x = 0_l$ a 9_l . Obs.: os valores de R_q foram medidos em regiões de $5 \times 5 \mu\text{m}$ nos mapas de $30 \times 30 \mu\text{m}$	39
4.15	Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varreduras $5 \times 5 \mu\text{m}$, da amostra $x = 0_{lp}$	41
4.16	Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varreduras $5 \times 5 \mu\text{m}$, da amostra $x = 2_{lp}$	41

4.17	Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varreduras $5 \times 5 \mu\text{m}$, da amostra $x = 4_{lp}$.	41
4.18	Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varreduras $5 \times 5 \mu\text{m}$, da amostra $x = 6_{lp}$.	42
4.19	Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varreduras $5 \times 5 \mu\text{m}$, da amostra $x = 9_{lp}$.	42
4.20	Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varreduras $30 \times 30 \mu\text{m}$, da amostra $x = 0_l$.	42
4.21	Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varreduras $30 \times 30 \mu\text{m}$, da amostra $x = 2_l$.	43
4.22	Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varreduras $30 \times 30 \mu\text{m}$, da amostra $x = 4_l$.	43
4.23	Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varreduras $30 \times 30 \mu\text{m}$, da amostra $x = 6_l$.	43
4.24	Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varreduras $30 \times 30 \mu\text{m}$, da amostra $x = 9_l$.	44
4.25	Adesão calculada a partir dos mapas de $30 \times 30 \mu\text{m}$. a) amostras $x = 0_{lp}$ a 9_{lp} . b) amostras $x = 0_l$ a 9_l .	44
4.26	Padrões de difração de raios X das amostras $x = 0_{lt}, 2_{lt}, 4_{lt}, 6_{lt}$ e 9_{lt} em comparação as posições (2θ) de reflexões das fases obtidas pelo tratamento termoquímico da superfície (ρTaO e σCaTaO). As figuras geométricas em vermelho indicam os picos característicos das fases de composição das amostras (ϵCo , αCo e τCoTa).	46
4.27	Mapas de altura (2D e 3D) e <i>deflection/error</i> com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 0_{lt}$.	47
4.28	Mapas de altura (2D e 3D) e <i>deflection/error</i> com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 2_{lt}$.	48
4.29	Mapas de altura (2D e 3D) e <i>deflection/error</i> com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 4_{lt}$.	48
4.30	Mapas de altura (2D e 3D) e <i>deflection/error</i> com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 6_{lt}$.	49
4.31	Mapas de altura (2D e 3D) e <i>deflection/error</i> com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 9_{lt}$.	49

4.32	Mapas de altura 2D com varredura $5 \times 5 \mu\text{m}$ das amostras $x = 0_{lt}$ a 9_{lt} mostrando as estruturas formadas na base da superfície devido ao tratamento termoquímico.	50
4.33	Distribuição de altura e raio equivalente (r_{eq}) dos cristais das amostras $x = 2_{lt}$, 4_{lt} e 9_{lt} calculados a partir dos mapas de $30 \times 30 \mu\text{m}$. Os mapas 1, 2 e 3 são os três mapas de altura, varredura $30 \times 30 \mu\text{m}$, obtidos para cada uma das amostras. Os parâmetros (N) que definem a função de distribuição são a média (σ) e o desvio padrão (ω) mostrados ao lado das curvas.	51
4.34	Rugosidade média quadrática calculados a partir dos mapas de $30 \times 30 \mu\text{m}$. a) amostras $x = 0_l$ a 9_l . b) amostras $x = 0_{lt}$ a 9_{lt} . Obs.: os valores de R_q foram medidos em regiões de $5 \times 5 \mu\text{m}$ nos mapas de $30 \times 30 \mu\text{m}$.	51
4.35	Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varredura $30 \times 30 \mu\text{m}$, para a amostra $x = 0_{lt}$.	53
4.36	Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varredura $30 \times 30 \mu\text{m}$, para a amostra $x = 2_{lt}$.	53
4.37	Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varredura $30 \times 30 \mu\text{m}$, para a amostra $x = 4_{lt}$.	53
4.38	Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varredura $30 \times 30 \mu\text{m}$, para a amostra $x = 6_{lt}$.	54
4.39	Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varredura $30 \times 30 \mu\text{m}$, para a amostra $x = 9_{lt}$.	54
4.40	Adesão calculada a partir dos mapas de $30 \times 30 \mu\text{m}$. a) amostras $x = 0_l$ a 9_l . b) amostras $x = 0_{lt}$ a 9_{lt} .	54
4.41	Padrões de difração de raios X das amostras $x = 0_l^{SBF}$, 2_l^{SBF} , 4_l^{SBF} , 6_l^{SBF} e 9_l^{SBF} comparados as posições (2θ) de reflexões da hidroxiapatita (HA) e do cloreto de sódio (NaCl). As figuras geométricas em vermelho indicam os picos característicos das fases de composição das ligas (ϵCo , αCo e τCoTa).	56
4.42	Padrões de difração de raios X das amostras $x = 0_{lt}^{SBF}$, 2_{lt}^{SBF} , 4_{lt}^{SBF} , 6_{lt}^{SBF} e 9_{lt}^{SBF} comparados as posições (2θ) de reflexões da hidroxiapatita (HA) e do cloreto de sódio (NaCl). As figuras geométricas em azul e em vermelho indicam os picos característicos das fases obtidas pelo tratamento termoquímico da superfície (ρTaO e σCaTaO) e das fases de composição das ligas (ϵCo , αCo e τCoTa), respectivamente.	57

4.43	Fotomicrografia das amostras $x = 0_l^{SBF}$ e 9_l^{SBF} sem tratamento termoquímico, após a imersão em SBF por 28 dias.	58
4.44	Fotomicrografia das amostras $x = 0_{lt}^{SBF}$, 2_{lt}^{SBF} , 4_{lt}^{SBF} , 6_{lt}^{SBF} e 9_{lt}^{SBF} com tratamento termoquímico, após a imersão em SBF por 28 dias.	58
4.45	Fotomicrografia da amostra $x = 0_l^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 1 keV.	59
4.46	Fotomicrografia da amostra $x = 0_l^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 6 keV.	59
4.47	Fotomicrografia da amostra $x = 9_l^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 1 keV.	60
4.48	Fotomicrografia da amostra $x = 9_l^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 6 keV.	60
4.49	Mapas composicionais indicando a distribuição dos elementos químicos Co, Cr, W, O, Na, Cl, Mg e Ca na amostra $x = 0_l^{SBF}$	61
4.50	Mapas composicionais indicando a distribuição dos elementos químicos Co, Cr, Ta, Na e Cl na amostra $x = 9_l^{SBF}$	62
4.51	Fotomicrografia da amostra $x = 0_{lt}^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 6 keV.	63
4.52	Fotomicrografia da amostra $x = 0_{lt}^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 25 keV.	63
4.53	Fotomicrografia da amostra $x = 2_{lt}^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 1 keV.	64
4.54	Fotomicrografia da amostra $x = 2_{lt}^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 3 keV.	64
4.55	Fotomicrografia da amostra $x = 2_{lt}^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 6 keV.	65
4.56	Fotomicrografia da amostra $x = 4_{lt}^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 1 keV.	65
4.57	Fotomicrografia da amostra $x = 4_{lt}^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 3 keV.	66
4.58	Fotomicrografia da amostra $x = 4_{lt}^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 6 keV.	66

4.59	Fotomicrografia da amostra $x = 6_{lt}^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 3 keV.	67
4.60	Fotomicrografia da amostra $x = 6_{lt}^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 6 keV.	67
4.61	Fotomicrografia da amostra $x = 9_{lt}^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 1 keV.	68
4.62	Fotomicrografia da amostra $x = 9_{lt}^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 3 keV.	68
4.63	Fotomicrografia da amostra $x = 9_{lt}^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 6 keV.	69
4.64	Mapas composicionais indicando a distribuição dos elementos químicos Co, Cr, W, Mg, Na, Cl, Ca e P na amostra $x = 0_{lt}^{SBF}$	69
4.65	Mapas composicionais indicando a distribuição dos elementos químicos Co, Cr, W, Ta, Na, Cl, Ca e P na amostra $x = 2_{lt}^{SBF}$	70
4.66	Mapas composicionais indicando a distribuição dos elementos químicos Co, Cr, W, Ta, Na, Cl, Ca e P na amostra $x = 4_{lt}^{SBF}$	70
4.67	Mapas composicionais indicando a distribuição dos elementos químicos Co, Cr, W, Ta, Na, Cl, Ca e P na amostra $x = 6_{lt}^{SBF}$	71
4.68	Mapas composicionais indicando a distribuição dos elementos químicos Co, Cr, W, O, Na, Cl, Ca e P na amostra $x = 9_{lt}^{SBF}$	71

LISTA DE TABELAS

2.1	Composições químicas das ligas de CoCr mais utilizadas na área médica.	7
2.2	Propriedades mecânicas de biomateriais metálicos comparadas as do osso cortical.	8
2.3	Propriedades mecânicas das ligas de CoCr mais utilizadas na área médica.	9
2.4	Propriedades mecânicas de ligas usadas em dentaduras parciais.	10
2.5	Razão Ca/P dos fosfatos de cálcio.	14
2.6	Concentrações iônicas (mM) dos íons do plasma sanguíneo e do SBF.	15
3.1	Nomenclatura das ligas conforme a quantidade de Ta (% em peso).	17
3.2	Nomenclatura das amostras conforme a preparação superficial.	19
3.3	Ordem de utilização e pureza dos reagentes para a preparação do SBF.	20
3.4	Nomenclatura das amostras após a imersão em SBF.	21
4.1	Descrição dos dados estatísticos de rugosidade média quadrática com varredura de 30 x 30 μm das amostras $x = 0_{lp}$ a 9_{lp} . Obs.: os valores de R_q foram medidos em regiões de 5 x 5 μm nos mapas de 30 x 30 μm	39
4.2	Descrição dos dados estatísticos de rugosidade média quadrática com varredura de 30 x 30 μm das amostras $x = 0_l$ a 9_l . Obs.: os valores de R_q foram medidos em regiões de 5 x 5 μm nos mapas de 30 x 30 μm	40
4.3	Rugosidade média quadrática calculada a partir dos mapas de 30 x 30 μm , 15 x 15 μm e 5 x 5 μm das amostras $x = 0_{lp}$ a 9_{lp} . Obs.: os valores de R_q foram medidos nos mapas por completo.	40
4.4	Rugosidade média quadrática calculada a partir dos mapas de 30 x 30 μm , 15 x 15 μm e 5 x 5 μm das amostras $x = 0_l$ a 9_l . Obs.: os valores de R_q foram medidos nos mapas por completo.	40
4.5	Descrição dos dados estatísticos de adesão com varredura de 30 x 30 μm das amostra $x = 0_{lp}$ a 9_{lp}	44
4.6	Descrição dos dados estatísticos de adesão com varredura de 30 x 30 μm das amostra $x = 0_l$ a 9_l	45

4.7	Descrição dos dados estatísticos de rugosidade média quadrática com varredura de 30 x 30 μm das amostras $x = 0_l$ a 9_l . Obs.: os valores de R_q foram medidos em regiões de 5 x 5 μm nos mapas de 30 x 30 μm	52
4.8	Descrição dos dados estatísticos de rugosidade média quadrática com varredura de 30 x 30 μm das amostras $x = 0_{lt}$ a 9_{lt} . Obs.: os valores de R_q foram medidos em regiões de 5 x 5 μm nos mapas de 30 x 30 μm	52
4.9	Valores da rugosidade média quadrática calculados a partir dos mapas de 30 x 30 μm , 15 x 15 μm e 5 x 5 μm das amostras $x = 0_{lt}$ a 9_{lt} . Obs.: os valores de R_q foram medidos nos mapas por completo.	52
4.10	Descrição dos dados estatísticos de adesão com varredura de 30 x 30 μm das amostras $x = 0_l$ a 9_l	55
4.11	Descrição dos dados estatísticos de adesão com varredura de 30 x 30 μm das amostras $x = 0_{lt}$ a 9_{lt}	55

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ASTM F75	Liga à base de cobalto - $\text{CoCr}_{28}\text{Mo}_6$
ASTM F90	Liga à base de cobalto - $\text{CoCr}_{20}\text{W}_{15}\text{Ni}_{10}$
ASTM F1537	Liga à base de cobalto - $\text{CoCr}_{28}\text{Mo}_6$ (Alto teor de C, N e sem Ni)
ASTM F562	Liga à base de cobalto - $\text{CoNi}_{35}\text{Cr}_{20}\text{Mo}_{10}$
SBF	Fluido corporal simulado (<i>Simulated body fluid</i>)
ASTM	do inglês <i>American society for testing materials</i>
P/M	Metalurgia do pó
HIP	Prensagem isostática a quente
TF	Trabalhado a frio
ND	Não disponível
HA	Hidroxiapatita
SBF – o	Concentração iônica da solução do SBF original
SBF – c	Concentração iônica da solução do SBF corrigido
SBF – r	Concentração iônica da solução do SBF revisado
SBF – n	Concentração iônica da solução do novo SBF
x = 0	Liga $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_9$
x = 2	Liga $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_7\text{Ta}_2$
x = 4	Liga $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_5\text{Ta}_4$
x = 6	Liga $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_3\text{Ta}_6$
x = 9	Liga $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{Ta}_9$
x = 0 _{lp}	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_9$ com superfície lixada e polida
x = 2 _{lp}	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_7\text{Ta}_2$ com superfície lixada e polida
x = 4 _{lp}	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_5\text{Ta}_4$ com superfície lixada e polida
x = 6 _{lp}	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_3\text{Ta}_6$ com superfície lixada e polida
x = 9 _{lp}	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{Ta}_9$ com superfície lixada e polida

$x = 0_l$	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_9$ com superfície lixada
$x = 2_l$	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_7\text{Ta}_2$ com superfície lixada
$x = 4_l$	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_5\text{Ta}_4$ com superfície lixada
$x = 6_l$	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_3\text{Ta}_6$ com superfície lixada
$x = 9_l$	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{Ta}_9$ com superfície lixada
$x = 0_{lt}$	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_9$ com superfície lixada e tratada
$x = 2_{lt}$	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_7\text{Ta}_2$ com superfície lixada e tratada
$x = 4_{lt}$	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_5\text{Ta}_4$ com superfície lixada e tratada
$x = 6_{lt}$	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_3\text{Ta}_6$ com superfície lixada e tratada
$x = 9_{lt}$	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{Ta}_9$ com superfície lixada e tratada
$x = 0_l^{SBF}$	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_9$ lixada e imersa em SBF
$x = 2_l^{SBF}$	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_7\text{Ta}_2$ lixada e imersa em SBF
$x = 4_l^{SBF}$	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_5\text{Ta}_4$ lixada e imersa em SBF
$x = 6_l^{SBF}$	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_3\text{Ta}_6$ lixada e imersa em SBF
$x = 9_l^{SBF}$	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{Ta}_9$ lixada e imersa em SBF
$x = 0_{lt}^{SBF}$	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_9$ lixada, tratada e imersa em SBF
$x = 2_{lt}^{SBF}$	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_7\text{Ta}_2$ lixada, tratada e imersa em SBF
$x = 4_{lt}^{SBF}$	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_5\text{Ta}_4$ lixada, tratada e imersa em SBF
$x = 6_{lt}^{SBF}$	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_3\text{Ta}_6$ lixada, tratada e imersa em SBF
$x = 9_{lt}^{SBF}$	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{Ta}_9$ lixada, tratada e imersa em SBF
DRX	Difração de raios X
ICSD	do inglês <i>Inorganic crystal structure database</i>
HV	Microdureza Vickers (<i>Vickers hardness</i>)
SPM	do inglês <i>Scanning probe microscope</i>
AFM	do inglês <i>Atomic force microscope</i>
STM	do inglês <i>Scanning tunneling microscope</i>
QNM	do inglês <i>Peak Force Quantitative Nanomechanics</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

LISTA DE SÍMBOLOS

α_{Co}	Estrutura cúbica de face centrada do cobalto
ϵ_{Co}	Estrutura hexagonal compacta do cobalto
V_s	Volume da solução (mL)
V_a	Área aparente da superfície da amostra (mm ²)
d_{hkl}	Distância interplanar
n	Número inteiro
λ	Comprimento de onda
ρ_{exp}	Densidade volumétrica experimental (g/cm ³)
ρ_l	Massa específica da água
M_a	Massa da amostra medida em ar
M_l	Massa do picnômetro com a água
M_{la}	Massa do conjunto picnômetro com amostra submersa na água
F	Carga aplicada no penetrador
A	Área de impressão do penetrador
d	Valor médio das diagonais d_1 e d_2 presentes na impressão do penetrador
R_q	Rugosidade média quadrática
m	Número de pontos (<i>pixels</i>)
y	Distância vertical máxima entre os pontos de dados mais alto e mais baixo no cursor da caixa

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	Biomateriais	3
2.1.1	Ligas metálicas de cobalto - cromo	5
2.2	Relação estrutura-propriedade	7
2.3	Propriedades mecânicas	8
2.4	Bioatividade	10
2.4.1	Formação de hidroxiapatita	13
3	Materiais e Métodos	17
3.1	Síntese das Ligas Metálicas	17
3.2	Preparação superficial das amostras	18
3.2.1	Lixamento e polimento da superfície	18
3.2.2	Tratamento termoquímico da superfície	19
3.2.3	Nomenclatura das amostras	19
3.3	Imersão das amostras em SBF	19
3.4	Técnicas de Caracterização	21
3.4.1	Difração de raios X	21
3.4.2	Densidade volumétrica	22
3.4.3	Microdureza Vickers	23
3.4.4	Microscopia de Força Atômica	24
3.4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Raios X por dispersão em energia	27
4	Resultados e Discussão	29
4.1	Propriedades estrutural, física e mecânica	29
4.1.1	Difração de raios X	29
4.1.2	Densidade volumétrica	30
4.1.3	Microdureza Vickers	32
4.1.4	Microscopia de força atômica	33

4.2	Propriedade bioativa	45
4.2.1	Difração de raios X antes da imersão em SBF	45
4.2.2	Microscopia de força atômica antes da imersão em SBF	47
4.2.3	Difração de raios X após a imersão em SBF	55
4.2.4	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão em energia após a imersão em SBF	57
5	Conclusão e Perspectivas Futuras	73
	REFERÊNCIAS	75