



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

**EMANUELLA FABRÍCIA CARVALHO DOS SANTOS**

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, MECÂNICAS E BIOATIVAS DAS**  
**LIGAS DE CoCr DOPADOS COM B e Ta, DE INTERESSE PARA**  
**APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

**IMPERATRIZ**

**2020**

**EMANUELLA FABRÍCIA CARVALHO DOS SANTOS**

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, MECÂNICAS E BIOATIVAS DAS  
LIGAS DE CoCr DOPADOS COM B e Ta, DE INTERESSE PARA  
APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Maranhão – UFMA como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de mestre em Ciências dos Materiais.

**Área de concentração:** Ciências dos Materiais

**Orientador(a):** Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Luzeli Moreira da Silva.

IMPERATRIZ

2020

EMANUELLA FABRÍCIA CARVALHO DOS SANTOS

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E BIOATIVAS DAS LIGAS DE CoCr  
DOPADOS COM B e Ta, DE INTERESSE PARA APLICAÇÕES  
BIOMÉDICAS**

Defesa de mestrado submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Maranhão como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência dos Materiais.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Luzeli Moreira da Silva. (Orientadora)  
Universidade Federal do Maranhão – UFMA

---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Luciana Magalhães Rebêlo Alencar  
Universidade Federal do Maranhão – UFMA

---

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

Aprovado em: 29/07/2020.

## DEDICATÓRIA

*À Deus por me proporcionar essa conquista.  
À minha família em especial minha mãe Maria, à minha filha Esther e aos meus irmãos  
Elissandro, Edinilson e Jayne pelo suporte e muito amor.  
Aos meus amigos Ronilson, Raychimam, Ronaldo, Gleison, João, Welliton, Natalia, Karine,  
Beatriz e Marina pelo companheirismo e amizade.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela inspiração com a ideia desse trabalho, por me ajudar em cada dificuldade, limitação e obstáculo, Ele me sustentou, me capacitou, me guiou, muito obrigada!

À minha família pelo suporte, apoio, carinho e pela compreensão durante todo o mestrado.

À minha filha Esther razão pelo qual sempre quero melhorar, a quem amo infinitamente.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Luzeli Moreira da Silva pela orientação, confiança, paciência, suporte, cobrança, enfim obrigada professora pela oportunidade de aprender com a senhora.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais pelo ótimo trabalho oferecido, fundamentais em minha jornada acadêmica, são exemplos de profissionais.

Ao professor Adenilson Oliveira dos Santos pelas orientações e esclarecimentos sobre as medidas realizadas.

Aos colegas do grupo de pesquisa LMM; Ronaldo Andrade, Jessica, Andreza, Beatriz, Natalia e Kariny que contribuíram de forma direta e indireta no desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas de turma, Floriano Guimaraes, Otávio Candido, Gleison Lopes, Marina, João Gomes pelos momentos de estudo e descontração, de forma especial a Raychimam pelo companheirismo, encorajamento, apoio e forte amizade.

Ao IFPA- CRMB, CAPES, FAPEMA e UFMA pelo apoio financeiro, permitindo minha permanência no mestrado.

A todos, que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

**Pois para Deus nada é impossível.**

*Lucas 1:37*

## RESUMO

Neste trabalho foram sintetizadas ligas ternárias de Co-Cr usando Boro (B) e Tântalo (Ta) como elementos liga, nas composições  $(\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{Cr}_{28}$  e  $\text{Co}_{0,71}\text{Cr}_{0,29}\text{B}_y$  com  $x=0, 2, 4, 6$  e  $1\%$  e  $y = 2$  e  $4\%$ , respectivamente, com as concentrações em massa. As amostras foram sintetizadas por fusão em forno a arco voltaico seguido de tratamento térmico. Medidas de Difração de Raios-X e análises dos difratogramas pelo método de Rietveld mostram que  $\text{Co}_{0,72}\text{Cr}_{0,28}$  cristaliza-se com uma fase majoritária de estrutura hexagonal compacta do Co (fase  $\epsilon\text{Co}$ , grupo espacial P63/mmc) e uma fase secundária de estrutura tetragonal com estequiometria  $\text{Co}_{0,23}\text{Cr}_{0,77}$  (fase  $\sigma$ , grupo espacial P42/mnm). A adição de B ou Ta na amostra induz o surgimento de outras fases como a  $\text{Cr}_2\text{B}$  e a  $\text{Co}_2\text{Ta}$ , respectivamente, que concomitantemente provocam redução da fase  $\sigma$ . Observa-se uma expansão de  $\sim 1\%$  no volume da célula unitária da fase  $\epsilon\text{Co}$  devido possivelmente à presença de átomos de B nos interstícios. Já na substituição do Co por Ta observa-se uma expansão,  $\sim 3,1\%$  no volume o que pode ser devido à diferença no tamanho dos átomos de Ta (19% maior) em relação ao Co. A densidade média das ligas oscila entre 7,3 e 8,7 g/cm<sup>3</sup>. A adição dos elementos liga Ta ou B promovem aumentos de 33% (para concentração  $x=0,06$ ) e 100% (para concentração  $y=0,04$ ), respectivamente, na dureza Vickers. Medidas de Microscopia de Força Atômica mostram a presença de precipitados na superfície das amostras sendo que a maior rugosidade foi observada para as amostras com 2% de B e 6% de Ta. Já a liga com 4% de B apresenta maior interação com o SBF nos primeiros 120 minutos de exposição. As análises de bioatividade das ligas foram realizadas por meio de testes *in vitro* usando Simulated Body Fluid (SBF) por 28 dias, após as amostras serem previamente submetidas a um tratamento termoquímico. Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostraram a presença de diferentes microestruturas na superfície das ligas enquanto que medidas de Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS) mostraram regiões com presença de O, Ca, P, Cl, Na e traços de Mg e S indicando a presença de ions esperados para constituições de apatitas biológicas. Estes dados complementam os resultados das medidas de DRX após a exposição ao SBF que mostraram a presença de picos de difração em torno de 31,5 graus (mais intensos nas amostras  $\text{B}_4$  e  $\text{Ta}_6$ ) indicando a presença de hidroxiapatita na amostra. Este estudo fornece evidências de que os elementos Ta ou B melhoram as propriedades mecânicas e favoreceram a bioatividade das ligas Co-Cr-B e Co-Cr-Ta.

**Palavras chaves:** Biomateriais. Ligas de Co-Cr. Bioatividade.

## ABSTRACT

In this study new Co-Cr alloys were synthesized using Boron (B) and Tantalum (Ta) as alloying elements, in the compositions  $(\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_x)_{0.72}\text{Cr}_{0.28}$  with  $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$  and  $0.1$  and  $\text{Co}_{0.71}\text{Cr}_{0.29}\text{B}_y$  with  $y = 0.02$  and  $0.04\%$ , with mass concentrations. The stoichiometric quantities of each sample were arc melted, under an argon atmosphere, and subsequently thermal annealing. X-ray Diffraction (XRD) measurements and Rietveld refinement analysis show that  $\text{Co}_{0.72}\text{Cr}_{0.28}$  sample crystallize with the Co compact hexagonal structure ( $\epsilon\text{Co}$  phase, space group  $P63 / mmc$ ) and  $\text{Co}_{0.23}\text{Cr}_{0.77}$  secondary phase with the tetragonal structure ( $\sigma$  phase, space group  $P42/mnm$ ). B or Ta addition induces secondary phases such as  $\text{Cr}_2\text{B}$  and  $\text{Co}_2\text{Ta}$ , respectively, concomitantly reduces the  $\sigma$  phase fraction. B atoms possibly occupying interstitial position induces  $\epsilon\text{Co}$  unit cell volume expansion of  $\sim 1\%$ . On the other hand, an expansion of  $\sim 3.1\%$  in the  $\epsilon\text{Co}$  phase unit cell volume is observed for Ta doped samples (except for  $\text{Ta}_6$  sample) possibly because Ta atoms are 19% bigger than Co atoms. The alloys average density oscillates between  $7.3$  and  $8.7 \text{ g/cm}^3$ . The presence of alloying elements Ta or B increases the samples Vickers hardness by 33% (for  $x = 0.06$ ) and 100% (for  $y = 0.04$ ), respectively. Atomic Force Microscopy measurements show precipitates on the samples surface. The high roughness values were observed for samples with boron 2% and tantalum 6%. The alloy with boron 4% shows greater interaction with the SBF in the first 120 minutes of exposure. Scanning Electron Microscopy (SEM) measurements showed different microstructures over the alloys surface, while Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) measurements indicate O, Ca, O, P, Cl, Na and traces of Mg and S elements in some regions, showing the presence of ions expected for biological apatite. XRD results after SBF test shown diffraction peaks around  $31.5$  degree indicating hydroxyapatite presence in the sample surface. This study provides evidence that Ta and B alloy elements improve mechanical and bioactivity properties of the CoCr alloy. This study provides evidence that the elements Ta or B improve the mechanical properties and favored the bioactivity of Co-Cr-B and Co-Cr-Ta alloys.

**Keywords:** Biomaterials. Co-Cr alloys. Bioactivity.

**TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO-SBPMat**

- ✓ SANTOS, E. F. C.; ROCHA, N. S.; ARAUJO, R. A.; SOUZA, R. L.; SILVA, K. P.; SILVA, L. M.; SANTOS, A. O. **Synthesis and Structural Properties of  $\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cr}_{28}$  ( $x = 2, 4, 6$  e  $10\%$ ) Alloys. XVIII ENCONTRO DA SBPMAT (XVIII BRAZIL MRS MEETING), Balneário Camboriú, SC, 2019.**
  
- ✓ SANTOS, E. F. C.; BATISTA, B. S.; LIMA, R. C.; ALENCAR, L. M. R.; PEDROCHI, F.; OTUBO, L.; LONG, R.; SANTOS, A. O.; SILVA, L. M.; **Bioactivity Study of Co-Cr Alloys Doped With Tantalum for Biomedical Applications XVIII ENCONTRO DA SBPMAT (XVIII BRAZIL MRS MEETING), Balneário Camboriú, SC, 2019.**

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Histórico do uso de biomateriais ao longo dos anos. Fonte: Adaptado da Ref. [41].  
19
- Figura 2-Células unitárias que compõem os arranjos atômicos cristalinos de Bravais. Fonte: Adaptado da ref. [17].  
21
- Figura 3- Elementos da tabela periódica componentes das ligas Co-Cr-B e Co-Cr-Ta estudadas neste trabalho e os respectivos parâmetros definidos pelas regras de Hume-Rothery. Fonte: Adaptado da ref. [66 ]. Falta a estrutura cristalina do boro  
23
- Figura 4-Diagrama de fases em equilíbrio do sistema binário Co-Cr. Fonte: ref. [68]  
24
- Figura 5- Padrão de difração de raios X de alguns fosfatos presentes em sistemas biológicos. Fonte: Adaptado das ref. [[, ...]  
29
- Figura 6: Fluxograma mostrando as etapas do processo de síntese e preparação das ligas para as análises deste estudo.  
32
- Figura 7- Fluxograma mostrando as etapas do tratamento termoquímico na superfície das ligas para as análises de bioatividade *in vitro*.  
33
- Figura 8- Representação da difração de Raios X por planos paralelos de átomos (A-A' e B-B') separados por  $d_{hkl}$  como distância interplanar  $d_{hkl}$ . Fonte adaptado da Ref. [15].  
35
- Figura 9-Representação esquemática da indentação formada com a medida de microdureza Vickers e medição das diagonais. Fonte: próprio autor.  
38
- Figura 10-Difratograma de raios X obtido para a amostra  $Co_{0,72}Cr_{0,28}$  em temperatura ambiente com a amostra em pedaço. Os símbolos \* e 0, correspondem, respectivamente às reflexões da estrutura hexagonal P63/mmc e tetragonal P42/mnm.  
42
- Figura 11-Célula unitária hexagonal compacta do Co (grupo espacial P63/mmc – fase Co) e (b) célula unitária tetragonal da liga  $Co_{0,23}Cr_{0,77}$  (grupo espacial P42/mnm).  
43
- Figura 12-Difratogramas de Raios X obtido para: (a) amostras B2 e B4 e (b) amostras com tântalo Ta2, Ta4, Ta6 e Ta10, juntamente com o respectivo difratograma da liga CoCr, para proposta de comparação.  
43
- Figura 13-Difratogramas de raios X obtido para as amostras  $Co_{0,72}Cr_{0,28}$  (a),  $B_2$  (b) e  $B_4$  (c), juntamente com difratograma calculado usando o método de Rietveld. Em azul mostra-se a

diferença dos espectros experimental e calculado. O padrão ICDD dos picos de DRX e cada fase usada no refinamento é representado com os gráficos de barra. 44

Figura 14-Difratogramas de raios X obtido para as amostras Ta<sub>2</sub>, Ta<sub>4</sub> e Ta<sub>6</sub> juntamente com difratograma calculado usando o método de Rietveld. Em azul mostra-se a diferença dos espectros experimental e calculado. O padrão ICDD dos picos de DRX de cada fase usada no refinamento são representadas com os gráficos de barra. 45

Figura 15-Difratograma de raios X obtido para a amostra Ta<sub>10</sub> juntamente com difratograma calculado usando o método de Rietveld. Em azul mostra-se a diferença dos espectros experimental e calculado. O padrão ICDD dos picos de DRX de cada fase usada são representadas com os gráficos de barra. 46

Figura 16- Parâmetros de rede (a) e (c) e volume da célula unitária (b) e (d) das amostras B<sub>2</sub> e B<sub>4</sub> comparando-se com a amostra Co<sub>0,72</sub>Cr<sub>0,28</sub> e das amostras de tântalo: Ta<sub>2</sub>, Ta<sub>4</sub>, Ta<sub>6</sub> e Ta<sub>10</sub> comparando-se com a amostra Co<sub>0,72</sub>Cr<sub>0,28</sub>, respectivamente. 47

Figura 17- Densidade das amostras B<sub>2</sub> e B<sub>4</sub> (a) e das amostras Ta<sub>2</sub>, Ta<sub>4</sub>, Ta<sub>6</sub> e Ta<sub>10</sub> (b) comparando-se com a amostra Co<sub>0,72</sub>Cr<sub>0,28</sub>. No detalhe volume da célula unitária da fase εCo para as respectivas amostras. 49

Figura 18-Dureza Vickers das ligas B<sub>2</sub> e B<sub>4</sub> comparando-se com a amostra Co<sub>0,72</sub>Cr<sub>0,28</sub>, (a) e das amostras de tântalo: Ta<sub>2</sub>, Ta<sub>4</sub>, Ta<sub>6</sub> e Ta<sub>10</sub> comparando-se com a amostra Co<sub>0,72</sub>Cr<sub>0,28</sub> (b). 50

Figura 19: Mapas de alturas (2D e 3D) e rugosidade superficial com varredura de 30µm x 30 µm das ligas CoCr, B<sub>2</sub> e B<sub>4</sub>. 52

Figura 20: Mapas de alturas (2D e 3D) e rugosidade superficial com varredura de 30µm x 30 µm das ligas Ta<sub>2</sub>, Ta<sub>4</sub>, Ta<sub>6</sub> e Ta<sub>10</sub>. 53

Figura 21: Gráfico de adesão (a) e mapas de adesão 2D das ligas CoCr (b), B<sub>2</sub> (c) e B<sub>4</sub> (d). 54

Figura 22: Gráfico de adesão (a) e mapas de adesão 2D das ligas Ta (b), Ta<sub>4</sub> (c), Ta<sub>6</sub> (d) e Ta<sub>10</sub>. 55

Figura 23: Valores de rugosidade da amostra B<sub>4</sub> (a) e Ta<sub>6</sub> (b) em relação ao tempo. 57

Figura 24: Valores da rugosidade média (a) e rugosidade média quadrática (b) das amostras B<sub>4</sub> e Ta<sub>6</sub> ao longo do tempo. 57

Figura 25: Valores de cinética de adesão da amostra B<sub>4</sub> (a) e Ta<sub>6</sub> (b) pelo tempo. 58

Figura 26-Difratogramas de raios X obtido para as amostras (a) CoCr, (b) B<sub>2</sub> e (c) B<sub>4</sub>.As medidas foram realizadas nas amostras pós-fusão (curvas em preto) e nas amostras após tratamento termoquímico (curvas em vermelho). (d) Padrão ICDD dos picos de DRX da fase  $\alpha$ Co, para comparação com respectivo difratogramas da amostra B<sub>4</sub>. 60

Figura 27- Difratogramas de raios X obtido para as amostras (a) Ta2, (b) Ta4, (c) Ta6, (d) Ta10 as medidas foram realizadas nas amostras pós-fusão com tratamento térmico (curva em preto) e nas amostras após tratamento termoquímico (curva em vermelho). 61

Figura 28-(a) Imagem da superfície da amostra CoCr obtida por Microscopia eletrônica de varredura- MEV. Ampliações das diferentes estruturas observadas em 20.000 vezes (b) e 10.000 vezes (c) e (d). Espectros de EDS obtidos em diferentes regiões da amostra (e). 62

Figura 29-(a) Imagem da superfície da amostra B2 obtida por MEV. Ampliações das diferentes estruturas observadas em 5.000 vezes (b), 20.000 vezes (c) e (e) e 10.000 vezes (d). Espectros de EDS obtidos em diferentes regiões da amostra (f) e (g). 63

Figura 30-(a) Imagem da superfície da amostra B4 obtida por MEV. Ampliações das diferentes estruturas observadas em 10.000 vezes (b), 5.000 vezes (c) e 20.000 vezes (d) e (e). Espectros de EDS obtidos em diferentes regiões da amostra (f), (g) e (h). 64

Figura 31-(a) Imagem da superfície da amostra Ta2 obtida por MEV. Ampliações das diferentes estruturas observadas em 10.000 vezes(b) e (d) e em (c) 20.000 vezes. Espectros de EDS obtidos em diferentes regiões da amostra (e) e (f). 65

Figura 32-(a) Imagem da superfície da amostra Ta4 obtida por MEV. Ampliações das diferentes estruturas observadas em 2.500 vezes (b), 10.000 vezes (c), 20.000 vezes (e) e 40.000 vezes (d). Espectros de EDS obtidos em diferentes regiões da amostra (f) e (g). 66

Figura 33-(a) e (b) Imagens da superfície da amostra Ta6 obtidas por MEV. Ampliações das diferentes estruturas observadas em 20.000 vezes (c) e 10.000 vezes (d) e (e). Espectros de EDS obtidos em diferentes regiões da amostra (e) e (f). 67

Figura 34-(a) Imagem da superfície da amostra Ta0,1 obtida por MEV. Ampliações das diferentes estruturas observadas em (b) e (c) 2.500 vezes, (d) 20.000 vezes e (e)10.000 vezes. Espectros de EDS obtidos em diferentes regiões da amostra (f) a (j). 68

Figura 35-Difratogramas de raios X obtido para as amostras (a) B2, (b) B4 e (c) CoCr, após tratamento termoquímico e após a imersão de 28 em SBF. Na parte inferior de cada figura é mostrado o padrão ICDD dos picos de DRX da hidroxiapatita, para comparação com

respectivo difratogramas da amostra. (d) Comparação do pico de Rx na região em torno de 31,5 graus para as três amostras após imersão em SBF.

69

Figura 36-Difratogramas de raios X obtido para as amostras (a) Ta2, (b) Ta4, (c) Ta6 e (d) Ta10 das ligas após tratamento termoquímico e após a imersão de 28 dias em SBF. Na parte inferior da figura é mostrado o padrão ICDD dos picos de DRX da hidroxiapatita, para comparação com respectivo difratogramas da amostra. (e) Comparação do pico de DRX na região em torno de 31,5 graus para as quatro amostras após imersão em SBF.

70

**LISTA DE TABELAS**

<u>Tabela 1 – Composição química das ligas de Stellites, Vitallium, Elgiloy.</u>	20
<u>Tabela 2 - Principais fosfatos de cálcio presentes em sistemas biológicos, fórmula química, razão Ca/P e suas ocorrências.</u>	28
<u>Tabela 3- Concentrações iônicas de soluções de SBF original, corrigida e revisada juntamente com a do plasma sanguíneo.</u>	30
<u>Tabela 4– Composição e denominação das ligas</u>	33
<u>Tabela 5-Parâmetros de rede, volume da célula unitária e parâmetros de confiança do ajuste usando o método de Rietveld (fase <math>\epsilon</math>Co), obtidos para as ligas <math>\text{Co}_{0,72}\text{Cr}_{0,28}</math>, <math>\text{B}_2</math>, <math>\text{B}_4</math>, <math>\text{Ta}_2</math>, <math>\text{Ta}_4</math>, <math>\text{Ta}_6</math> e <math>\text{Ta}_{10}</math></u>	47
<u>Tabela 6-Descrição dos dados estatísticos de rugosidade média quadrática com varredura de <math>30\mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}</math> das ligas CoCr, <math>\text{B}_2</math> e <math>\text{B}_4</math>.</u>	56
<u>Tabela 7-Descrição dos dados estatísticos de rugosidade média quadrática com varredura de <math>30\mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}</math> das ligas CoCr, <math>\text{Ta}_2</math>, <math>\text{Ta}_4</math>, <math>\text{Ta}_6</math> e <math>\text{Ta}_{10}</math>.</u>	56

## SÚMARIO

<u>1 INTRODUÇÃO</u>	14
<u>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</u>	17
<u>2.1 Biomateriais</u>	17
<u>2.1.1 Biomateriais metálicos</u>	18
<u>2.1.2 Ligas de Co-Cr para aplicação como biomaterial</u>	19
<u>2.2 Estrutura cristalina e propriedades mecânicas</u>	21
<u>2.2.1 Estrutura cristalográfica</u>	21
<u>2.2.2 Solubilidade e Distribuição de fases</u>	22
<u>2.2.3 Propriedades mecânicas</u>	25
<u>2.3 Biocompatibilidade e bioatividade das ligas metálicas</u>	27
<u>2.3.1 Modificação de superfície</u>	30
<b><u>3 METODOLOGIA</u></b>	32
<u>3.1 Preparação das amostras</u>	32
<u>3.2 Técnicas de caracterização</u>	34
<u>3.2.1 Caracterização por Difração de Raios X (DRX)</u>	34
<u>3.2.2 O método Rietveld</u>	36
<u>3.2.3 Densidade volumétrica</u>	37
<u>3.2.4 Microdureza Vickers</u>	37
<u>3.2.5 Microscopia de força atômica</u>	39
<u>3.2.6 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i></u>	40
<u>3.2.7 <i>Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDS)</i></u>	41
<u>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	42
<u>4.1 Medidas de difração de Raios X</u>	42
<u>4.2 Densidade</u>	49
<u>4.3 Microdureza Vickers</u>	50
<u>4.4 Medidas de Microscopia de Força Atômica -(AFM)</u>	51
<u>4.4.1 Estudo das superfícies das amostras com o AFM</u>	51
<u>4.4.2 Mapa de Adesão</u>	53
<u>4.4.3 Estudo do Comportamento Cinético das amostras em SBF</u>	56
<u>4.5 Difração de Raios X após tratamento termoquímico de superfície</u>	59
<u>4.6 Estudo da Bioatividade <i>in vitro</i></u>	61

<u>4.6.1 Amostras tratadas termoquimicamente, medidas de MEV e EDS pós SBF por 28 dias</u>	62
<u>4.6.2 Difração de Raios X após a imersão em SBF</u>	68
<u>5 CONCLUSÕES</u>	72
<u>6 PERSPECTIVAS FUTURAS</u>	74
<u>REFERÊNCIAS</u>	75

## 1 INTRODUÇÃO

Os avanços científicos e tecnológicos vêm contribuindo continuamente para o aumento da expectativa de vida do ser humano. Tais avanços se aceleraram a partir do surgimento da bioengenharia, área de conhecimento que passou a ser difundida a partir do final da segunda guerra mundial e atualmente se destaca como uma das áreas de grande crescimento dos tempos modernos.<sup>[1]</sup> A bioengenharia busca o desenvolvimento de ideias para o apoio de instrumentação e de novos métodos de promoção de saúde. Entre as várias áreas de atividades da bioengenharia destacam-se o desenvolvimento de biomateriais, próteses e órgãos artificiais, a biomecânica e a biotecnologia.<sup>[2,3]</sup>

Biomateriais são materiais que podem ser implantados para substituir ou reparar um órgão ou tecido.<sup>[4-6]</sup> Podem ser naturais ou sintéticos e devem ser capazes de interagir com o corpo humano. Considerando-se a complexidade do organismo humano, os biomateriais precisam ter propriedades tais como: biocompatibilidade, bioatividade, bioestabilidade ou biodegradabilidade.<sup>[7-9]</sup> Esses materiais são classificados de acordo com a natureza da sua composição, podendo ser metálico, cerâmico, polimérico ou compósito.

Dentre os primeiros biomateriais metálicos utilizados com sucesso destacam-se o aço inoxidável e a ligas a base de cobalto e cromo (Co-Cr), que começaram a ser usados em meados do século XX.<sup>[10]</sup> As principais características destas ligas são a elevada resistência à corrosão no ambiente *in vivo*, alta resistência mecânica, conformabilidade adequada, alta resistência à fadiga e à fratura.<sup>[11]</sup> Mais recentemente as ligas a base de Titânio também têm sido amplamente usadas como biomaterial metálico. No entanto, diversos estudos vêm sendo realizados buscando melhorar diversos aspectos das propriedades das ligas já desenvolvidas a fim de melhor adequá-las às suas funções, além de tentar ampliar o leque de aplicações possíveis para estes biomateriais.<sup>[12-14]</sup>

Variações na composição dos elementos que compõe uma determinada liga metálica ou mesmo a substituição parcial de um dos seus constituintes por outro metal são formas eficientes de se promover alterações neste tipo de material. Essa metodologia tem sido frequentemente usada nos estudos envolvendo os biomateriais metálicos. Embora alguns elementos tenham demonstrado uma ação tóxica no ambiente *in vivo*, como o caso do Vanádio (V) e o Níquel (Ni),<sup>[15,16]</sup> outros elementos de liga como: cobre, carbono, boro, zinco, manganês, tântalo, entre outros, podem ser usados para melhorar as propriedades das bioligas.

As melhoras podem ocorrer em propriedades mecânicas, químicas, físicas e/ou biológicas, tais como: usinabilidade, temperabilidade, soldabilidade, conformação, resistência

à tração, ao desgaste, à fadiga, à corrosão, à fluência, bioatividade, citotoxicidade e outras [17,18] Sabe-se que as características físico-químicas, propriedades mecânicas e biológicas das ligas metálicas dependem fortemente de parâmetros como composição, conformação e tratamento térmico. [19] Neste sentido, são amplas as possibilidades de estudos e aplicação dos biomateriais metálicos.

Uma desvantagem do uso de biomateriais metálicos para implantes em tecidos ósseos relaciona-se ao módulo de Young das ligas, que normalmente são muito acima do módulo de Young dos tecidos ósseos, e isso gera perda do estresse mecânico no osso, sítio de implante do biomaterial, podendo induzir a reabsorção óssea local, que por sua vez pode ocasionar eventual falência e perda do implante [20]. Além disso, é importante que as bioligas apresentem propriedades bioativas de forma a facilitar a osseointegração, ou seja, à ancoragem de um implante no tecido ósseo, afim de que esse sistema possa suportar carga funcional com maior segurança [4, 21, 22].

Particularmente, as ligas Co-Cr são indicadas para a utilização como biomaterial em estruturas dentárias, esqueléticas, próteses de quadril, joelho e outras articulações devido principalmente, as suas propriedades mecânicas, além de serem altamente resistentes à corrosão. Segundo a American Society for Testing and Materials (ASTM), as composições químicas e a nomenclatura das ligas Co-Cr mais utilizadas na área médica são:  $\text{CoCr}_{28}\text{Mo}_6$  (ASTM F75),  $\text{CoCr}_{20}\text{W}_{15}\text{Ni}_{10}$  (ASTM F90), liga semelhante a F75 mas com alto teor de carbono, nitrogênio e ausência de Ni (ASTM F1537) e  $\text{CoNi}_{35}\text{Cr}_{20}\text{Mo}_{10}$  (ASTM F562). [23] No entanto estas ligas apresentam certas limitações principalmente devido ao seu comportamento bioinerte (sem ligação direta com o tecido vivo). Para melhorar a bioatividade, tem sido usado recobrimento da liga com biomateriais bioativos. [24-26] Porém outras abordagens como, por exemplo, a utilização controlada de outros elementos ligas, bem como utilização de tratamentos termoquímicos superficiais podem gerar resultados interessantes e, portanto, precisam ser investigados.

Hoje o elemento químico boro (B) possui uma grande variedade de aplicações. [27] Estudos relatam que vidros boratos possuem elevada bioatividade. Além disso, vidros à base de boro são substratos favoráveis para a fixação e proliferação de células osteogênicas, sendo que o B contribui positivamente na formação, força e desempenho de tecidos ósseos. [28,29] O tântalo (Ta) é considerado um metal bioativo. [30-32] com resistência mecânica e à corrosão, [33,34] possui biocompatibilidade adequada para proliferação celular [35-36] sendo por isso já usado como constituinte de algumas bioligas. Devido a estas propriedades, os elementos B e Ta são interessantes para serem avaliados como possíveis candidatos a elementos liga para melhorar

a bioatividade de ligas metálicas bioinertes. Neste sentido, o presente estudo visa avaliar os efeitos da inserção controlada dos elementos B e Ta nas propriedades mecânicas e bioativas das ligas de Co-Cr. Espera-se que estes elementos ligas possam promover alterações importantes nas ligas em questão a fim de potencializar suas propriedades para utilização como biomateriais.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Biomateriais

Os materiais usados em componentes implantados no corpo humano para substituir, aumentar ou repor partes do corpo doente ou lesionados são denominados de biomateriais. <sup>[37]</sup> Dentre os diversos tipos de materiais de origem natural ou sintética que integram a classe dos biomateriais têm-se os biometais, biocerâmicas, biovidros, biopolímeros e biocompósitos. Estes podem ser usados em diferentes áreas da medicina, dentre elas: ortodontia, ortopedia, cardiologia, utensílios cirúrgicos e outros. <sup>[38]</sup>

Nas últimas décadas, tem se observado um aumento na necessidade de tratamento de doenças, de lesões por acidentes e de um tempo maior de duração do implante; assim o desenvolvimento de biomateriais funcionais e seguros são demandas crescentes e atuais e tem impulsionado o avanço nas pesquisas envolvendo materiais para aplicações biológicas. <sup>[39,40]</sup> O desenvolvimento de novos biomateriais envolve caracterizações e avaliações de propriedades tais como: biológicas, físico-químicas e mecânicas, que demandam pesquisas multidisciplinares envolvendo diferentes áreas da ciência e tecnologia. <sup>[4,41,42,43]</sup> Dada a diversidade de requisitos necessários para o bom funcionamento de um biomaterial, um dos principais desafios na busca por novos biomateriais diz respeito a necessidade de se reunir em um dado material várias propriedades biocompatíveis que possam ser usadas para uma diversidade de aplicações. <sup>[8,44,45]</sup> Desta forma, dependendo das características de um dado biomaterial existe uma indicação mais apropriada para sua aplicação. <sup>[17,19]</sup>

Dentre os requisitos necessários para o uso de um biomaterial destacam-se a biofuncionalidade (ou seja, o biomaterial precisa ter propriedades mecânicas adequadas a uma dada aplicação), biocompatibilidade (ou seja, o material implantado não pode provocar nenhuma resposta indesejada no tecido implantado) e a bioatividade. Quanto a bioatividade, os biomateriais podem ser classificados em: bioinertes, biotoleráveis, bioativos e biosorvíveis: <sup>[4,22,42]</sup>

Os materiais bioinertes são biomateriais que quando implantados há a formação de tecido fibroso ao redor do implante. Os materiais biotoleráveis são aceitos em regiões restritas de organismos, eles também provocam o desenvolvimento de tecido fibroso envolta do implante e quanto maior for à espessura deste tecido fibroso mais bioinerte é o biomaterial. Já os materiais bioativos possibilitam um retorno biológico na interface com o tecido vivo,

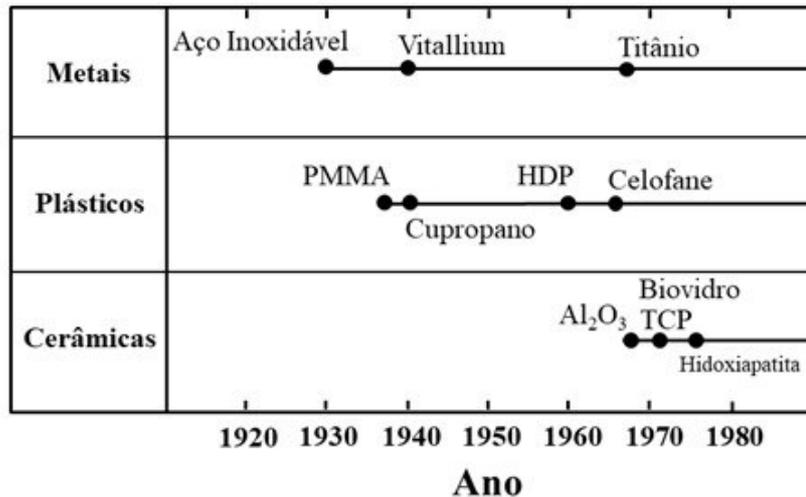
permitindo a formação de uma ligação química entre o tecido e o próprio material (bioadesão), neste caso não há a formação de tecido fibroso. Os materiais bioativos permitem ainda, a osteocondução por promover uma resposta biológica particular na interface do material que procede da união entre o tecido e o bioimplante. Os biosorvíveis são materiais que permitem o crescimento do tecido hospedeiro na medida com que o biomaterial se degrada e é solubilizado ou fagocitado pelo organismo. Esse mecanismo evita cirurgias de revisão e diminuição do tempo em que o biomaterial fica no corpo e normalmente leva ao sucesso do implante. <sup>[6,44,45]</sup>

### **2.1.1 Biomateriais metálicos**

Biomateriais metálicos são usados intensamente na produção de implantes cirúrgicos devido às suas características químicas, físicas e mecânicas. Estes se destacam dentre os biomateriais utilizados na confecção de implantes, principalmente devido à sua boa resistência mecânica e elevada tenacidade a fratura. <sup>[4]</sup>

Quando processado adequadamente, os metais podem proporcionar grande resistência à fratura, o que proporciona ao paciente e ao médico uma confiabilidade no desempenho do implante a longo prazo. Isso se verifica principalmente em situações em que o implante deve suportar grandes cargas referentes às atividades normais do paciente. Além disso, o metal é um tipo de material que apresenta uma relativa facilidade no processo de fabricação, do implante para os de formas simples, quanto para os complexos. As técnicas de manufatura são bem estabelecidas e largamente utilizadas. Isso tem impulsionado o uso de bioligas principalmente em áreas como ortopedia e odontologia, pioneiras na utilização de implantes metálicos. <sup>[38,42]</sup> Mais recentemente, os implantes metálicos começaram também a serem usados em dispositivos cardiovasculares (ex. stents vasculares; válvulas cardíacas artificiais, etc.) e em neurovasculares, como por exemplo, os grampos para aneurismas. <sup>[42]</sup>

As primeiras bioligas usadas em tratamentos médicos foram os aços inoxidáveis seguidos das ligas de cobalto e cromo e, por fim, o titânio e suas ligas conforme mostrado na Figura 1. O sucesso no uso destes biomateriais em procedimentos cirúrgicos se justifica também pelo estabelecimento do uso da cirurgia asséptica, <sup>[4,6,41,46,47]</sup> ou seja, houve uma implantação de rotinas e procedimentos para diminuição e controle de infecções hospitalares.



**Figura 1** – Histórico do uso de biomateriais ao longo dos anos. **Fonte:** Adaptado da Ref. [41].

Atualmente esses biomateriais continuam sendo usados em tratamentos médicos, além disso, pesquisas mostram que o magnésio e algumas ligas a base de magnésio, ligas a base de Ti bem como novas variações na composição e processamentos das bioligas já citados vem sendo propostas como materiais promissores para aplicação. <sup>[4]</sup>

### 2.1.2 Ligas de Co-Cr para aplicação como biomaterial

As ligas de cobalto-cromo são excelentes candidatos para aplicações em diferentes áreas como, por exemplo: equipamentos químicos, reatores nucleares, turbinas ou veículos espaciais e implantes médicos. Isto ocorre devido as suas propriedades mecânicas (tais como: alta resistência à tração e alta tenacidade), resistência à corrosão (devido à uma camada passiva de óxido de cromo que se forma na superfície), resistência à abrasão e baixa condutividade térmica <sup>[48-50]</sup>

As primeiras ligas metálicas a base de Cobalto e Cromo de interesse comercial foram desenvolvidas em 1900 por Elwood Haynes. Por meio de estudos com este tipo de material desenvolveu-se um conjunto de ligas a base de Co, Cr com outros elementos liga como, por exemplo, tungstênio (W) e/ou molibidênio (Mo) que apresentavam ótimas propriedades mecânicas <sup>[51]</sup> Estas ligas ficaram conhecidas comercialmente como ligas Stellites e começaram a ser usadas em diferentes aplicações, principalmente em situações que demandam elevadas temperaturas. Posteriormente foram feitas modificações na composição das ligas Stellites produzindo-se a liga Vitallium e as ligas Elgiloy, cujas composições químicas são mostradas na Tabela 1. A liga Vitallium foi precursora no uso em implante

dentário em 1930 e, posteriormente, na década de 1950, em ortopedia. Atualmente está ligada ainda é amplamente utilizada em estruturas de prótese para crânio, parafusos e próteses para quadril, dentre outras aplicações. Já a liga Elgiloy é muito utilizada na fabricação de fios ortodônticos. <sup>[23,51]</sup>

**Tabela 1** – Composição química das ligas de Stellites, Vitallium, Elgiloy.

Ligas	Co (%W)	Cr (%W)	Mo (%W)	W (%W)	Ni (%W)	Fe (%W)	Mn (%W)	C (%W)	Si (%W)
Stellites	variável	19 – 35	3 -10	1,5-17	0-22	0-20	0-2,5	0,1-3,2	0-3
Vitallium	62,5	30	5	-	-	1	0,5	0,5	0,5
Elgiloy	39 - 41	19 -21	6 -8	-	14 - 16	11- 20	1 -2	<0,15	-

**Fonte:** Adaptado de Ref. [51].

Nas ligas Vitallium com Co-Cr-Mo observou-se que o cobalto contribui para aumentar o módulo de elasticidade (módulo de Young), o cromo, confere resistência a corrosão por formação de película de óxidos passivadora, o que contribui para melhora no índice de biocompatibilidade da liga, agindo também como estabilizador da fase hexagonal compacta do cobalto. E o molibdênio contribui para a elevação da resistência a tração da liga por produzir grãos mais finos na mesma. <sup>[6, 41,52,53]</sup>

Atualmente, as ligas à base de cobalto são consideradas como biomateriais seguros para a produção de próteses ortopédicas, devido às suas excelentes propriedades de corrosão e resistência mecânica, porém, o alto módulo de elasticidade das ligas de cobalto é um fator importante que pode ocasionar fragilização óssea. <sup>[54-56]</sup>

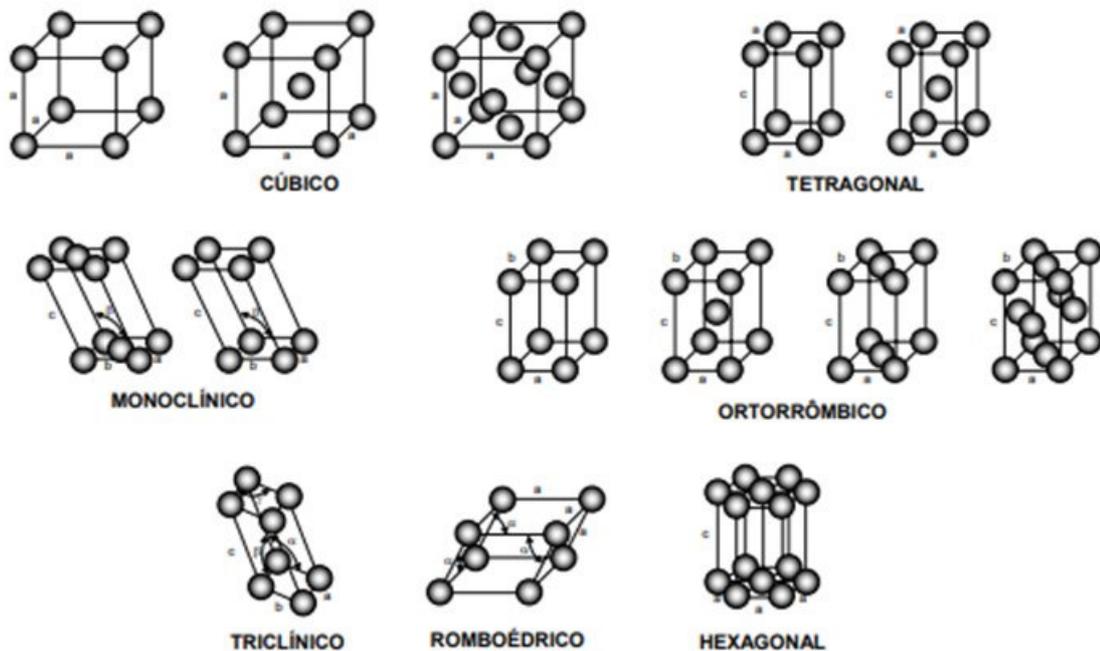
A presença de Ni nas ligas Elgiloy favorece a usinabilidade destes materiais, porém é um fator limitante para aplicação como biomaterial visto que o níquel é tóxico em ambiente *in vivo*.<sup>[57-59]</sup> Além do alto módulo de elasticidade, outro aspecto limitante na aplicabilidade destas ligas está relacionado com o fato de que elas são classificadas como bioinertes em ambiente *in vivo*. Neste sentido, a substituição do Ni por outro constituinte bem como a utilização de outros elementos químicos que possam contribuir positivamente para adequação de parâmetros como; módulo de elasticidade e bioatividade, podem ser alternativas interessantes para melhorar ou ampliar a aplicabilidade das ligas a base de Co e Cr. <sup>[60- 65]</sup>

## 2.2 Estrutura cristalina e propriedades mecânicas

### 2.2.1 Estrutura cristalográfica

Os materiais cristalinos possuem ordem atômica de longo alcance, são sólidos homogêneos que estão organizados em estruturas regulares e bem definidas. Os materiais metálicos normalmente solidificam na forma cristalina com aglomeração de cristais denominados de cristalitos. Quando estes cristalitos estão todos orientados em uma única direção, o material é denominado de monocristalino. Já se os respectivos cristalitos que formam o material estando dispostos aleatoriamente, este é denominado de policristalino.<sup>[17-19]</sup>

Existem 7 sistemas de disposição de átomos no espaço que contemplam os sólidos cristalinos, são eles: cúbico, hexagonal, tetragonal, romboédrico, ortorrômbico, monoclínico e triclínico. Estes sistemas estão divididos em 14 retículos espaciais (ou células unitárias), também chamados redes de Bravais, que representam a disposição dos átomos no espaço, como mostrado na Figura 2.<sup>[17]</sup>



**Figura 2-**Células unitárias que compõem os arranjos atômicos cristalinos de Bravais. **Fonte:** Adaptado da ref. [17].

### ***2.2.2 Solubilidade e Distribuição de fases***

Muitos materiais utilizados comercialmente contêm quantidades significativas de vários componentes diferentes (elementos liga), adicionados aos constituintes principais. Uma solução sólida se forma quando, na medida em que os átomos de soluto são adicionados ao material hospedeiro, a estrutura cristalina é mantida e nenhuma estrutura nova é formada. As soluções sólidas podem ser intersticiais quando os átomos adicionados ocupam posições intersticiais no retículo cristalino do metal, ou substitucional quando os átomos adicionados podem substituir uma fração dos átomos da matriz, ocupando posições do retículo cristalino.

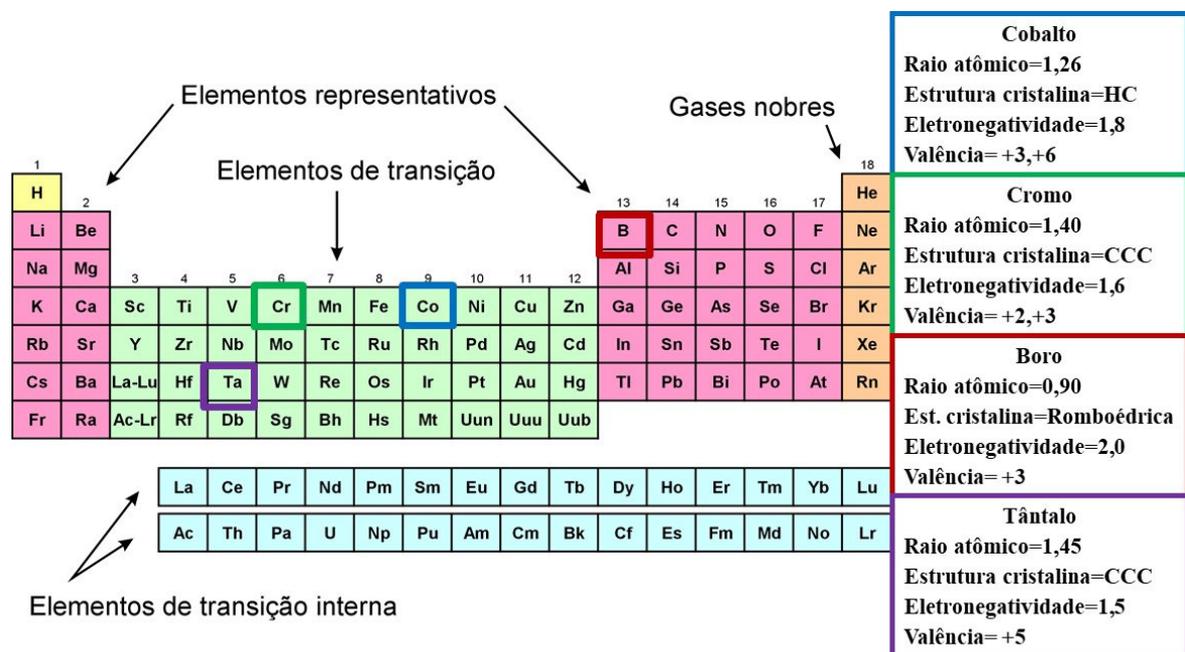
[17]

As soluções sólidas intersticiais são formadas quando o átomo adicionado entra no interstício da estrutura cristalina. Isto ocorre quando as impurezas possuem raios atômicos pequenos o suficiente que permitam ocupar os espaços vazios dentro da estrutura cristalina. Átomos como: hidrogênio, boro, carbono e nitrogênio, na maioria das vezes, ocupam posições intersticiais na liga hospedeira. O tamanho e a forma dos interstícios dependem da estrutura cristalina na qual os átomos estão dispostos. Particularmente, em estruturas de empacotamento compacto como o caso da estrutura hexagonal compacta (HC) e a cúbica de face centrada (CFC), os interstícios podem ser octaédricos ou tetraédricos. Para a ocupação de interstícios octaédricos é necessário que a razão de raios (átomo menor por átomo maior) esteja entre 0,414 a 0,732. Para que uma solução sólida substitucional seja formada, além de compatibilidade eletroquímica, é necessário que o tamanho dos átomos do soluto seja próximo do tamanho dos átomos da matriz (mais ou menos 15% de variação no raio ou diâmetro atômico).<sup>[18]</sup>

As características dos átomos do soluto e do solvente que determinam o grau da solução sólida em uma determinada estrutura são expressas como quatro regras empíricas, denominadas de regras de Hume-Rothery. A primeira regra diz respeito à diferença de tamanho dos raios atômicos dos dois tipos de átomo, que deve ser menor que 15%. Diferenças superiores a 15% tendem a produzir grandes distorções da rede que desfavorece a solução sólida. A segunda regra diz respeito à estrutura cristalina, visto que para que a solubilidade sólida seja viável é necessário que ambos os tipos de átomos possuam mesma estrutura cristalina. O fator eletronegatividade é o terceiro parâmetro importante na solução sólida. Quanto maior for a diferença de eletronegatividade entre dois elementos maior será a probabilidade destes formarem um composto intermetálico em vez de uma solução sólida. A quarta regra está relacionada com a valência dos elementos envolvidos na solução sólida. Um

elemento terá maior tendência de se dissolver em outro de maior valência do que em um de menor valência. Sistemas que não obedecem a quatro regras Hume-Rothery admitem solução sólida parcial.<sup>[17,19]</sup>

A Figura 3 mostra em destaque na tabela periódica os elementos presentes nas soluções sólidas estudadas neste trabalho e os parâmetros definidos pelas regras empíricas de Hume-Rothery para a proposição de soluções sólidas metálicas.<sup>[17,19]</sup>

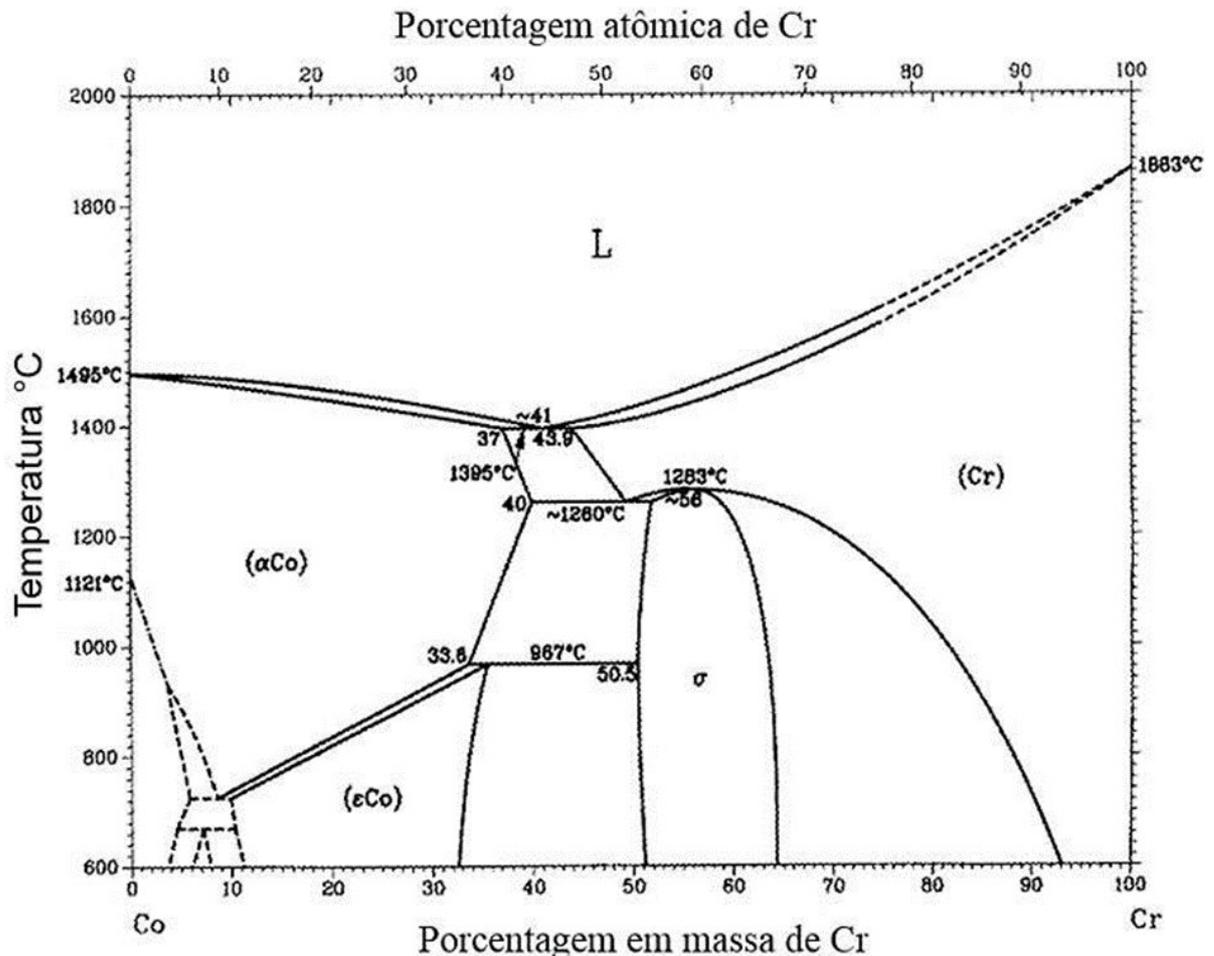


**Figura 3-** Elementos da tabela periódica componentes das ligas Co-Cr-B e Co-Cr-Ta estudadas neste trabalho e os respectivos parâmetros definidos pelas regras de Hume-Rothery. Fonte: Adaptado da ref. [66 ]. Falta a estrutura cristalina do boro

Como já foi mencionado, elementos liga são adicionados a um dado metal original com o objetivo de aprimorar propriedades, o que resulta numa determinada liga metálica. As ligas metálicas podem ser classificadas como monofásicas ou polifásicas, dependendo do número de fases observadas em uma determinada condição de composição, temperatura e pressão. Estas fases em materiais são definidas como regiões que se diferenciam de outras em termos de estrutura e/ou composição. O estudo de um, dois ou mais componentes, sendo monofásico ou polifásico pode ser feito a partir de diagramas de fase, que são representações gráficas de fases cristalográficas presentes em um sistema em função da temperatura, pressão e composição. Dentre as informações obtidas nos diagramas de fases estão a quantidade de

fases presente sob uma dada condição de temperatura, pressão e composição; solubilidade de um elemento ou composto em outro e a temperatura ou as faixas de temperatura de transformação de uma liga em condições de equilíbrio.

Particularmente, no caso deste estudo, a análise do diagrama de fases binário Co – Cr é necessária para entendermos as fases que podem estar presentes na mistura destes dois componentes, visto que estas influenciam na microestrutura e propriedades mecânicas das ligas formadas. A Figura 4 mostra o diagrama Co-Cr no qual podemos observar a transformação alotrópica do Co em que a estrutura cristalina cúbica de face centrada ( $\alpha$ Co) presente da temperatura de fusão em 1495 °C até 1121 °C, se transforma na fase hexagonal compacta ( $\epsilon$ Co). Estas duas estruturas admitem um grau relativamente alto de solubilidade do Cr, sendo que a temperatura de transformação entre as fases  $\alpha$ Co e  $\epsilon$ Co varia de acordo com a concentração de Cr. Composições acima de 30% de Cr na matriz do cobalto propicia a formação de uma segunda fase. O diagrama binário também mostra uma transformação de fase congruente em 1283 °C do Cr para a fase  $\sigma$  tetragonal. Em 1395 °C ocorre uma reação eutética da fase L para Cr +  $\alpha$ Co.<sup>[66,67]</sup>



**Figura 4**-Diagrama de fases em equilíbrio do sistema binário Co-Cr. Fonte: ref. [68]

### 2.2.3 *Propriedades mecânicas*

Várias propriedades macroscópicas dos sólidos cristalinos dependem da estrutura cristalina e da microestrutura do material. A partir do arranjo cristalino, várias considerações podem ser feitas, dentre elas, a relação entre os movimentos de discordâncias e o comportamento mecânico dos metais.<sup>[17]</sup> Os materiais podem conter grande número de defeitos ou imperfeições, esses defeitos cristalinos são irregularidades na rede cristalina em uma ou mais dimensões na ordem do diâmetro atômico.<sup>[18,19]</sup>

Uma discordância é caracterizada como um defeito linear ou unidimensional em torno do qual alguns átomos estão desalinhados. A habilidade de um metal se deformar plasticamente depende da facilidade com que as discordâncias podem se mover. As discordâncias não se movem com a mesma facilidade em todos os planos cristalinos e em todas as direções cristalinas. A movimentação das discordâncias se dá preferencialmente através de planos específicos e, dentro desses planos, em direções específicas, ambos com a maior densidade atômica de um dado reticulado cristalino. Por exemplo, os metais com estrutura cristalina cúbica de face centrada ou de corpo centrado possuem um número relativamente grande de sistemas de escorregamento (pelo menos 12). Esses metais são bastante dúcteis, pois, em geral, é possível ocorrer deformação plástica extensa. De maneira contrária, os metais com estrutura cristalina hexagonal compacta, possuem poucos sistemas de escorregamento ativos e são normalmente duros e conseqüentemente mais frágeis.<sup>[17,68]</sup> A restrição ou o impedimento ao movimento das discordâncias confere maior dureza e resistência ao material.<sup>[17,18]</sup>

A solução sólida pode causar aumento na resistência do material, uma vez que os átomos de impurezas normalmente impõem deformações de rede sobre os átomos hospedeiros vizinhos. Como consequência, interações do campo de deformação da rede entre as discordâncias e esses átomos de impurezas, podem restringir o movimento das discordâncias. Além disso, o preenchimento dos interstícios (no caso de impureza intersticial) dificulta o deslizamento de uma camada de íons sobre a outra. Desta forma, a constituição de solução sólida tem um efeito considerável sobre a dureza, maleabilidade e ductilidade do metal sendo, portanto, necessária a aplicação de uma tensão maior para promover a deformação plástica no material. No caso de uma liga metálica para aplicação como biomaterial, suas propriedades mecânicas são requisitos importantes que definem uma possível aplicação. Essas características são chamadas de propriedades biomecânicas ou biofuncionais. Algumas das

especificações que são de primordial importância para as bioligas são: dureza, resistência ao desgaste, resistência mecânica, resistência a fadiga e módulo de elasticidade. [49,50,59]

A dureza pode ser definida como a resistência do material à deformação plástica localizada, e é um critério que está relacionado a resistência ao desgaste de um material. Biomateriais que possuem altos valores de resistência ao desgaste devido a sua dureza são mais apropriados para aplicações em implantes que exigem uma carga maior, como o caso de implantes de quadril. O desgaste excessivo pode levar a falha mecânica prematura do componente e conseqüentemente levar a sua substituição. Além disso, os resíduos de desgaste podem não ser biocompatíveis com o corpo e assim causar toxicidade. [6,47,50]

A resistência mecânica é também uma propriedade importante, visto que esta é uma medida da tensão máxima suportada pelo material. Nos biomateriais usados em aplicações tais como próteses estruturais e implantes odontológicos, uma alta resistência mecânica é requerida tendo em conta as solicitações mecânicas necessárias para tais aplicações. Por outro lado, a resistência a fadiga é um parâmetro de relevância que determina a vida útil dos implantes que suportam carga. [17,19]

O módulo de elasticidade ou módulo de Young representa a rigidez do material e a resistência a deformação elástica, quanto maior for o módulo de Young, mais rígido é o material e menor será a deformação resultante da aplicação de uma dada tensão. [17,48] Essa propriedade é intrínseca do material e depende da estrutura cristalina, energia de ligações e defeitos na microestrutura. O módulo de elasticidade é importante no estudo das bioligas, pois implantes com valores de módulo de elasticidade muito diferente do osso humano tem causado blindagem de estresse com o enfraquecimento dos tecidos ósseos, devido à falta de distribuição de carga entre os biomateriais implantados e os ossos. [4,17,18] Segundo a Lei de Wolff, quando a transferência de carga entre o implante e o osso é insuficiente, pode resultar em reabsorção óssea, visto que o tecido ósseo tende a se adaptar para melhor cumprir sua função mecânica, é possível que ocorra um eventual afrouxamento do dispositivo protético. Desta forma, é importante que o material implantado tenha módulo de elasticidade o mais semelhante possível ao do tecido ósseo. [69]

É importante mencionar que, existe certa dificuldade em encontrar biomateriais que apresentem todas as propriedades mecânicas mencionadas anteriormente. Os biomateriais disponíveis atualmente, incluindo as bioligas, apresentam propriedades mecânicas próximas ao desejado em alguns requisitos. Neste sentido, o desafio atual é produzir novos materiais que possam reunir o máximo possível de atributos mecânicos para atender a uma demanda cada vez mais exigente neste sentido. Por outro lado, além dos requisitos necessários em

termos de propriedades mecânicas, um biomaterial precisa também atender aos requisitos de biocompatibilidade e de bioatividade. [44,45]

### 2.3 Biocompatibilidade e bioatividade das ligas metálicas

A biocompatibilidade é a habilidade do biomaterial em apresentar uma resposta apropriada quando aplicada ao meio biológico. Os dois aspectos fundamentais da biocompatibilidade são: a resposta do ambiente hospedeiro e a resposta do material implantado. A resposta mais básica do material em aplicações de implantes que suportam carga inclui a corrosão ou dissolução devido a ataque químico, fricção, desgaste e falha devido a deformação plástica, fratura ou fadiga. Respostas típicas do ambiente hospedeiro incluem adaptação do tecido que pode ser tanto positiva como, por exemplo, a osseointegração ou negativa como, por exemplo, stress, blindagem, inflamação, resposta alérgica e carcinogênese. [7,8]

Dentre as diferentes classes de biomateriais (metálicos, poliméricos e cerâmicos), os biomateriais metálicos sem dúvida apresentam as melhores propriedades mecânicas, quando comparado com os demais. Porém, eles são considerados como materiais bioinertes entre os biomateriais sintéticos. Estudos *in vitro* e *in vivo* em algumas ligas metálicas, como por exemplo, as de Ti [70,71] mostram a formação de tecido ósseo ao redor do implante indicando que o material possui a capacidade de interagir com os tecidos biológicos através do processo de osseointegração.

Osseointegração é um termo que pode ser utilizado para descrever a ancoragem de um implante ósseo, suficiente para suportar cargas funcionais. A osseointegração de um implante é vital para o seu sucesso e pode ser explicado em termos do processo natural de formação óssea (osteogênese). Este processo envolve um mecanismo de migração de células osteogênicas para a superfície do implante a fim de depositar uma matriz óssea diretamente sobre a superfície do implante formando uma camada de adesão. [23,64,72]

A matriz óssea possui uma grande quantidade de seu peso composto por matéria inorgânica, que pode variar entre 30 a 70%, dependendo do tipo de osso.<sup>73</sup> Os íons mais encontrados neste material inorgânico são o fosfato e o cálcio. Apesar do componente mineral do tecido ósseo não apresentar composição bem definida, mostrando variações entre os estágios de maturação e envelhecimento, sua estrutura cristalina e razão entre os íons de Ca e P assemelhavam-se às da hidroxiapatita, apresentando ainda a presença de íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}_2^+$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  e em menor quantidade  $\text{K}^+$ ,  $\text{F}^-$  e  $\text{Cl}^-$ . [74,75,76]

Apatitas corresponde a denominação genérica de uma série de minerais isomorfos, geralmente representada pela fórmula  $R_{10}(XO_4)_6J_2$ , onde:  $R=Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ;  $XO_4= PO_4^{3-}$ ,  $AsO_4^{3-}$ ,  $VO_4^{2-}$ ,  $SiO_4^{4-}$  e  $J= F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$ ,  $Br^-$ ,  $O_2^-$ . O composto formado com  $J= OH^-$  (hidroxila) e  $XO_4= PO_4^{3-}$  é denominado de hidroxiapatita, cuja fórmula química  $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$  se configura como a forma mais estável dentre os materiais denominados de fosfatos de cálcio e um dos menos solúveis, com elevada taxa de estabilidade em fluidos corpóreos.<sup>[77,78,79]</sup>

Os fosfatos de cálcio são formas minerais que apresentam em geral o cálcio (Ca), o fósforo (P) e o oxigênio (O) como átomos base que constituem a sua fórmula molecular mínima.<sup>[80]</sup> Os diversos fosfatos de cálcio existentes diferenciam-se pela razão molar entre os átomos de cálcio e fósforo presentes em sua molécula.<sup>[81,82]</sup> Além da hidroxiapatita, existem outros fosfatos de cálcio que estão presentes em organismos vivos, os principais são mostrados na Tabela 2, onde é apresentado a fórmula química, razão Ca/P e sua ocorrência em sistemas biológicos.

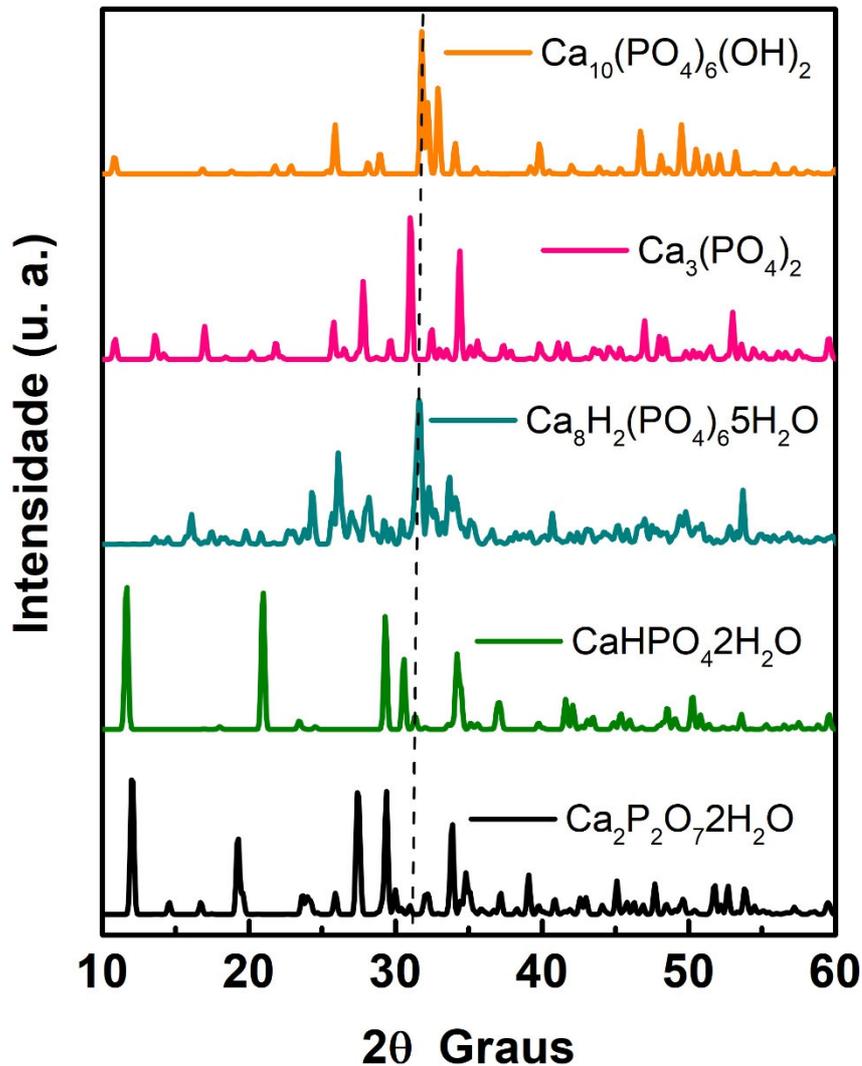
**Tabela 2** - Principais fosfatos de cálcio presentes em sistemas biológicos, fórmula química, razão Ca/P e suas ocorrências.

Fosfatos de cálcio	Fórmula química	Ca/P	Ocorrências
Hidroxiapatita	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	1,67	Esmalte, dentina, osso, cálculo dentário e urinário.
Fosfato tricálcio	$Ca_3(PO_4)_2$	1,5	Cálculo dentário e urinário, pedras salivares, cáries dentárias. Calcificação de tecido mole.
Fosfato octacálcico	$Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$	1,33	Cálculo dentário e urinário.
Mono-hidrogênio fosfato de cálcio di-hidratado	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	1,0	Cálculo dentário, ossos decompostos.
Pirofosfato de cálcio di-hidratado	$Ca_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$	1,0	Depósitos de pseudo-gotas em fluidos.
Fosfato de cálcio amorfo	$Ca_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$	1,5	Cálculo dentário e urinário.

**Fonte:** Adaptado da Ref. [81].

O padrão de difração de raios X da estrutura cristalina destes fosfatos é mostrado na Figura 5. A importância biológica dos fosfatos reside em dois fatores principais: suas propriedades específicas (tais como morfologia e solubilidade, frente ao organismo humano) e sua similaridade química com tecidos dentário e ósseo. A similaridade química é o suporte

que permite a utilização deste material em seres vivos, garantindo a sua aceitação no organismo sem intoxicação ou rejeição.



**Figura 5-** Padrão de difração de raios X de alguns fosfatos presentes em sistemas biológicos. **Fonte:** Adaptado das ref. [[83, 84,85,86,87]

Para avaliar a bioatividade dos biomateriais, usualmente são feitos testes *in vitro* ou *in vivo*. Os testes *in vitro* geralmente são realizados expondo o biomaterial a fluidos corporais (ex. saliva, plasma sanguíneo e urina) ou a um fluido sintético similar ao corporal. Nos anos 90, Kokubo <sup>[22,88,89]</sup> e colaboradores desenvolveram um material sintético para simular o plasma sanguíneo. Este simulador, acelular, denominado de SBF (*Simulated Body Fluid*), apresentava concentrações iônicas e de pH próximos aos do plasma sanguíneo.

Os testes *in vitro* de bioatividade realizados com o SBF mostraram grandes similaridades com os testes *in vivo* feitos em cobaias, e diante disto, a utilização dessa

substância permitiu a diminuição do número de animais sacrificados. Diversos estudos <sup>[88]</sup> com o SBF levaram posteriormente a outras formulações deste simulador, corrigida e revisada em relação ao original. A Tabela 3 mostra as composições iônicas da formulação original do SBF e formulações corrigidas juntamente com a do plasma sanguíneo <sup>[89]</sup>.

**Tabela 3-** Concentrações iônicas de soluções de SBF original, corrigida e revisada juntamente com a do plasma sanguíneo.

Fluidos	Concentração iônica (mM)							
	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
<b>Plasma Sanguíneo Humano</b>	142,0	5,0	1,5	2,5	103,0	27,0	1,0	0,5
<b>SBF Original</b>	142,0	5,0	1,5	2,5	148,8	4,2	1,0	0
<b>SBF Corrigido (c-SBF)</b>	142,0	5,0	1,5	2,5	147,8	4,2	1,0	0,5
<b>SBF Revisado (r-SBF)</b>	142,0	5,0	1,5	2,5	103,0	27,0	1,0	0,5

Fonte: Adaptado da Ref.[88].

Particularmente, no caso dos biomateriais metálicos, sua exposição ao SBF pode levar a três situações distintas, a bioliga pode permanecer inerte, sofrer corrosão ou o SBF pode induzir o aparecimento de uma camada superficial. A formação de uma camada superficial de hidroxiapatita na superfície da bioliga quando exposto em SBF fornece um indicativo do seu potencial bioativo. Pesquisas recentes têm sido realizadas para melhorar o potencial bioativo das bioligas, e neste sentido os tratamentos superficiais são apontados como alternativas interessantes e promissoras. <sup>[22]</sup>

### **2.3.1 Modificação de superfície**

Dentre os esforços que vem sendo realizados visando melhorar o potencial bioativo da bioligas podemos destacar os estudos da influência de parâmetros tais como: rugosidade, composição química, modificações e recobrimento de superfícies.<sup>[71]</sup> Diversos métodos têm sido estudados no sentido de se induzir a osseointegração, dentre estes podemos citar a implantação de íons <sup>[72]</sup> reação eletroquímica e tratamentos químicos e térmicos (tratamento hidrotérmico) <sup>[11,22,75]</sup>. Os tratamentos termoquímicos se destacam por serem de mais baixo custo e não demandar equipamentos sofisticados, sendo necessários apenas alguns reagentes químicos e forno resistivo. <sup>[76]</sup>

Os tratamentos hidrotérmicos visam modificar a superfície do metal de forma a criar um ambiente propício para o crescimento da hidroxiapatita. Li e colaboradores<sup>[78]</sup> em um estudo sobre mecanismos de ligação dos tecidos ósseos aos metais mostraram que grupos funcionais que possuem carga negativa induziam a formação de hidroxiapatita por meio de trocas iônicas). Estudos recentes<sup>[22,31,65]</sup> em ligas a base de Ti mostraram que tratamentos químicos com ácidos, bases, sais e óxidos, seguido de tratamentos térmicos, podem formar grupos funcionais com a presença de cargas positivas ou negativas nas superfícies dos metais e que essas cargas auxiliam no crescimento de hidroxiapatita nos testes tanto *in vitro* como *in vivo*.

O mecanismo de crescimento de hidroxiapatita na superfície do Ti metal mostrado por Kokubo e colaboradores<sup>[70]</sup> revela que o tratamento superficial induziu a formação de Titanato de sódio amorfo ( $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ ). Na presença do SBF o Titanato de sódio libera o íon de  $\text{Na}^+$  via troca direta com íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  do fluido formando grupos Ti-OH na superfície do metal. Este grupo imediatamente se combina com íons de  $\text{Ca}^{2+}$  do fluido formando Titanato de cálcio amorfo ( $\text{CaTi}_5\text{O}_{11}$ ).

Na sequência o Titanato de cálcio se combina com os íons fosfatos do fluido formando fosfato de cálcio com uma baixa razão Ca/P. Posteriormente, o fosfato de cálcio se transforma em apatita, que exibe uma razão Ca/P = 1,65 e pequenas concentrações de  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $(\text{CO}_3)^{2-}$ , similar a parte mineral do tecido ósseo. A formação de hidroxiapatita em um material artificial pode ser induzida ainda por outros grupos funcionais tais como Si-OH, Zr-OH, Nb-OH, Ta-OH, -COOH e  $\text{PO}_4\text{H}_2$ .<sup>[70,71,90,91]</sup>

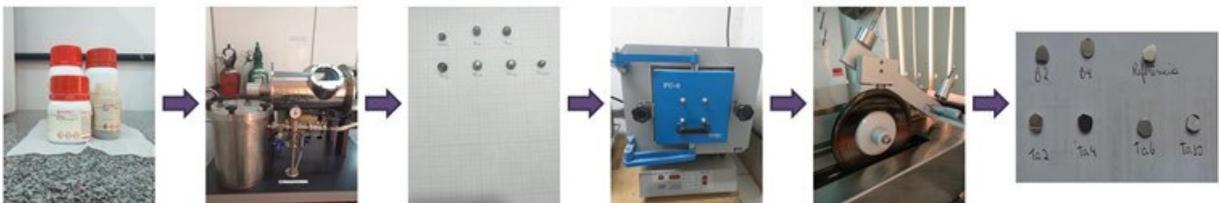
### 3 METODOLOGIA

Nesta seção estão descritos os procedimentos utilizados na síntese das ligas, medidas de caracterização e análise de dados.

#### 3.1 Preparação das amostras

As ligas em estudo neste trabalho foram produzidas usando os reagentes metálicos: Cobalto (*Sigma-Aldrich*, 99,5% de pureza), Cromo (*Sigma-Aldrich*, 99,0% de pureza), Boro (*Sigma-Aldrich*,  $\geq 99,0\%$  de pureza) e Tântalo (*Sigma-Aldrich*,  $\geq 97,0\%$  de pureza). As amostras foram preparadas por fusão em arco voltaico, utilizando um cadinho de cobre refrigerado com água, sob atmosfera de argônio de alta pureza. Com o objetivo de produzir uma liga com uma boa homogeneidade, as amostras foram viradas e refundidas por três vezes. Em seguida, as amostras foram seladas em ampolas de quartzo sob atmosfera inerte de argônio e submetidas a tratamento térmico ( $950^{\circ}\text{C}$  por 24 horas) em forno resistivo. O tratamento térmico objetivou aliviar possíveis tensões nas amostras e estabilizar a(s) fase(s) formada(s). Em seguida as amostras foram cortadas em fatias para caracterizações posteriores. A Figura 6 mostra a sequência do procedimento experimental da síntese, tratamento térmico e cortes das amostras.

Metais puros → fusão a arco → ligas pós-fusão → tratamento térmico → corte → amostras



**Figura 6:** Fluxograma mostrando as etapas do processo de síntese e preparação das ligas para as análises deste estudo.

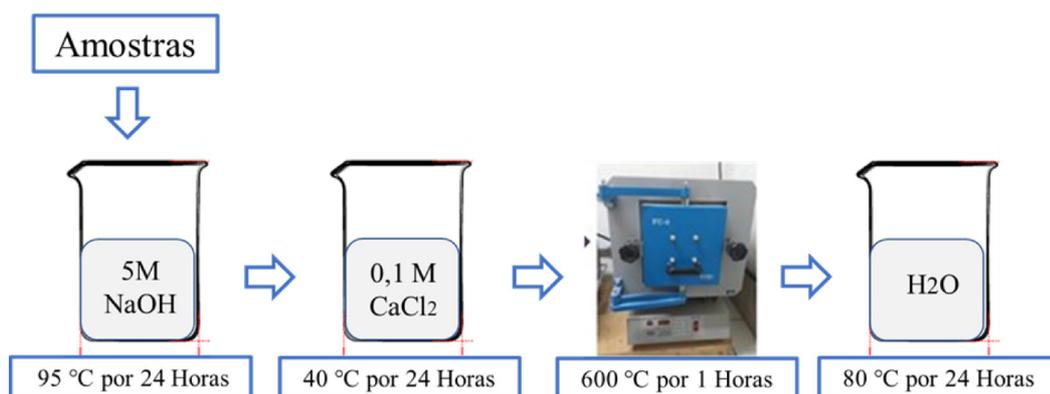
Neste estudo, foram preparadas amostras da liga Cr-Co dopadas com Boro e com Tântalo. As composições em porcentagem de massa e as denominações para as ligas em estudo são descritas na Tabela 4

**Tabela 4**– Composição e denominação das ligas

Composição percentual em massa	Denominação
$\text{Co}_{0,71}\text{Cr}_{0,29}\text{B}_{0,02}$	$\text{B}_2$
$\text{Co}_{0,71}\text{Cr}_{0,29}\text{B}_{0,04}$	$\text{B}_4$
$\text{Co}_{0,70}\text{Cr}_{0,29}\text{Ta}_{0,02}$	$\text{Ta}_2$
$\text{Co}_{0,68}\text{Cr}_{0,28}\text{Ta}_{0,04}$	$\text{Ta}_4$
$\text{Co}_{0,66}\text{Cr}_{0,28}\text{Ta}_{0,06}$	$\text{Ta}_6$
$\text{Co}_{0,62}\text{Cr}_{0,28}\text{Ta}_{0,10}$	$\text{Ta}_{10}$
$\text{Co}_{0,72}\text{Cr}_{0,28}$	$\text{CoCr}$

Visando melhorar as propriedades de bioatividade das amostras em estudo, foi realizado um tratamento de superfície nas ligas com a finalidade de produzir uma camada superficial propícia a criar um ambiente mais adequado para favorecer trocas iônicas na superfície do material e proporcionar a osseointegração através do crescimento de uma camada de apatita. Neste processo as amostras, na forma de fatia fina, foram submetidas a um tratamento alcalino na qual foram embebidas em solução aquosa de NaOH a 5 M a 95 °C e mantida em banho maria durante 24 horas. Em seguida, foram submetidas ao banho em 0,1 M de  $\text{CaCl}_2$  em 40 °C por 24 horas também em banho maria. Posteriormente foram mantidas aquecidas em 600 °C por 1 hora e na sequência colocadas em água destilada a 80 °C por 24 horas em banho maria.<sup>[75]</sup>

A Figura 7 mostra a sequência do procedimento experimental realizado no tratamento de superfície das amostras.



**Figura 7:** Fluxograma mostrando as etapas do tratamento termoquímico na superfície das ligas para as análises de bioatividade *in vitro*.

Após o tratamento de superfície as amostras foram imersas em c-SBF (*Simulated Body Fluid*), fluido com concentrações iônicas próximas a do plasma de sangue humano, por um

período de 28 dias sob temperatura controlada de 36,5 °C. A habilidade de um material para se unir ao osso é frequentemente avaliada examinando a formação de apatita em sua superfície quando esta está submetida a condições similares às do corpo humano. A análise da formação de apatita na superfície de um material em SBF é útil para prever se há ou não bioatividade *in vivo* do material em estudo. Esse método ajuda de forma significativa o desenvolvimento de novos materiais bioativos.

### 3.2 Técnicas de caracterização

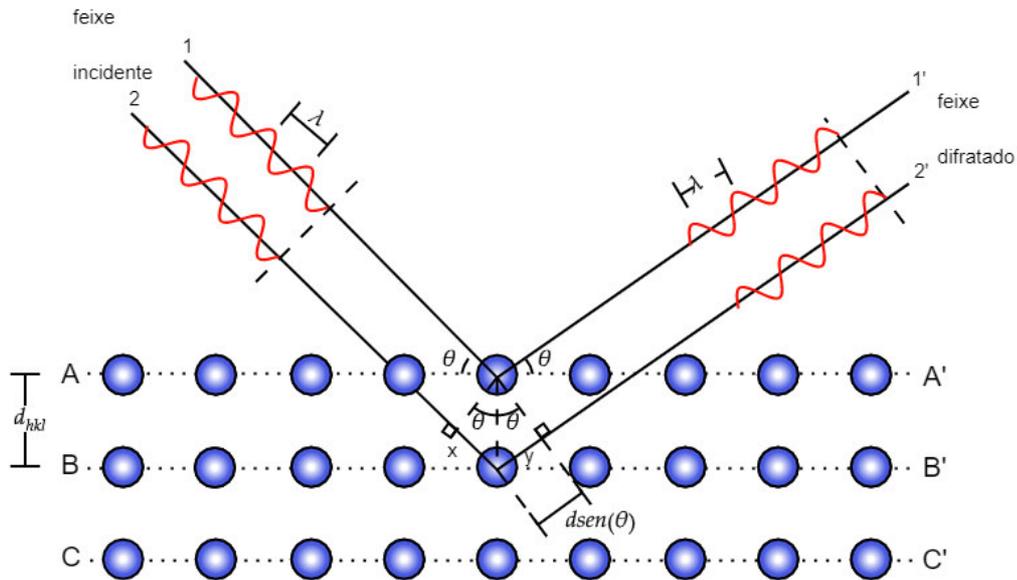
As técnicas de caracterizações usadas no estudo das amostras sintetizadas neste trabalho foram: difração de Raios-X (DRX), densidade volumétrica, dureza Vickers, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDS). Neste tópico serão abordados aspectos técnicos das respectivas técnicas de caracterização utilizadas.

#### 3.2.1 Caracterização por Difração de Raios X (DRX)

Para determinação das propriedades estruturais das amostras sintetizadas nesse trabalho foram realizadas medidas de difração de Raios X. A DRX é uma das principais técnicas de caracterização estrutural de materiais cristalinos, sendo aplicada nos mais diversos campos do conhecimento. Essa técnica é muito utilizada na caracterização de materiais devido ao comprimento de onda dos Raios X ( $10^{-10}$  a  $10^{-8}$  m) serem da mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas nos materiais cristalinos, permitindo dessa forma uma determinação precisa da estrutura cristalina e o fornecimento de informações únicas sobre essas estruturas.

[92]

Quando feixes de Raios X incidem sobre um material cristalino em um determinado ângulo, uma porção da radiação é espalhada, devido a interação entre a radiação incidente e os elétrons presentes na amostra, e a outra parte do feixe, não espalhada, penetra nas camadas interiores e assim sucessivamente. Uma representação geométrica do fenômeno é mostrada na Figura 8, na qual  $\theta$  é o ângulo de incidência, medido a partir do plano de átomos, e  $d$  é a distância interplanar.<sup>[93]</sup>



**Figura 8-** Representação da difração de Raios X por planos paralelos de átomos (A-A' e B-B') separados por  $d_{hkl}$  como distância interplanar  $d_{hkl}$ . Fonte adaptado da Ref. [15].

A difração de Raios X pela rede cristalina é regida segundo a Lei de Bragg.<sup>[94]</sup> Esta lei diz que, para haver a formação de um padrão de difração, é necessário que a diferença de caminho óptico entre o feixe incidente e o difratado seja proporcional ao comprimento de onda incidente, ou seja:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (01)$$

onde,  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, “ $n$ ” é a ordem de difração (número inteiro), “ $d$ ” é a distância interplanar para o conjunto de planos  $\{hkl\}$  (índice de Miller) da estrutura cristalina e  $\theta$  é o ângulo de incidência dos Raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).

As amostras sintetizadas neste estudo foram caracterizadas por meio da difração de Raios X na forma *bulk* (cortada como fatia) utilizando o difratômetro da *PANalytical* modelo *Empyrean*. Os difratogramas foram obtidos utilizando-se a radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), com tensão de 40kV e corrente de 30mA. As análises foram feitas a temperatura ambiente (27 °C), no intervalo angular ( $2\theta$ ) variando de 30° a 100° utilizando a velocidade de passo de 0,02, com o tempo de 2s/passos. Os difratogramas obtidos foram em seguida analisados a fim de identificar as fases presentes por comparações utilizando banco de dados cristalográficos JCPDS e o programa PowderCell. O refinamento dos dados para a identificação das fases

crystalinas das amostras foi feito usando o soft EXPEGUI (GSAS) <sup>[95]</sup> utilizando o método de Rietveld. <sup>[96]</sup>

### 3.2.2 O método Rietveld

O método de refinamento Rietveld foi desenvolvido por Hugo Rietveld em 1969, consiste em uma aproximação entre um difratograma calculado com base nos parâmetros da estrutura cristalina e o difratograma experimental. <sup>[96,97]</sup> A melhor aproximação entre os dois difratogramas (calculado e observado) indica que o conjunto de parâmetros refinados representa uma solução para o refinamento, ou seja, os valores atingidos no refinamento simulam a estrutura cristalina real, ou o mais próxima possível do real. <sup>[96]</sup>

O ajuste do padrão de difração calculado ao padrão medido é baseado na aplicação de um método estatístico que minimiza os erros durante os ciclos do refinamento. O método aplicado é o método dos mínimos quadrados, <sup>[92, 98]</sup> que é realizada até se obter a menor diferença entre o difratograma obtido experimentalmente e o calculado, que pode ser verificado através dos indicadores estatísticos numéricos, para estimar a qualidade do ajuste. Para um melhor entendimento, estes indicadores estatísticos são denominados como fator residual do perfil ponderado ( $R_{wp}$ ), fator residual do perfil ( $R_p$ ), fator esperado ( $R_{exp}$ ) e *goodness-of-fit* (GOF), que são definidos pelas seguintes equações. <sup>[94]</sup>

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_{iobs} - y_{icalc})^2}{\sum w_i (y_{iobs})^2}} \quad (02)$$

$$R_p = \frac{\sum |y_{iobs} - y_{icalc}|}{\sum y_{iobs}} \quad (03)$$

$$R_{exp} = \quad (04)$$

$$GOF = \quad (05)$$

onde  $y_{iobs}$  é a intensidade observada,  $y_{icalc}$  é a intensidade calculada,  $w_i$  é a fração ponderada das intensidades, N é o número total de pontos experimentais, e P é o número de parâmetros ajustados. <sup>[94]</sup>

### 3.2.3 Densidade volumétrica

A densidade de massa volumétrica é uma propriedade que pode trazer informações importantes sobre as propriedades do material, sendo este também um parâmetro importante para avaliar a aplicabilidade de um determinado biomaterial.

As medidas de densidade foram realizadas utilizando o método baseado no princípio de Arquimedes, que consiste em medir as massas da amostra quando esta está exposta ao ar e quando está imersa em um líquido cuja densidade seja conhecida. A densidade das amostras foi determinada por meio da seguinte relação:

$$(06)$$

onde, o  $m_s$  corresponde a massa da amostra,  $m_1$  corresponde as massas da amostra somada a massa do picnômetro cheio de líquido e  $m_2$  corresponde a massa do picnômetro contendo a amostra mais o líquido e  $\rho_l$  é a densidade do líquido na temperatura de realização da medida. O líquido utilizado para a realização das medidas foi a água destilada em  $\sim 25$  °C, na qual apresenta uma densidade de  $0,9971 \text{ g/cm}^3$ . As massas foram medidas em uma balança analítica da SHIMADZU AUW220D com precisão de  $0,01\text{mg}$ . A incerteza no valor da densidade foi estimada usando-se propagação de erros obtidos com o desvio padrão nas medidas das massas.

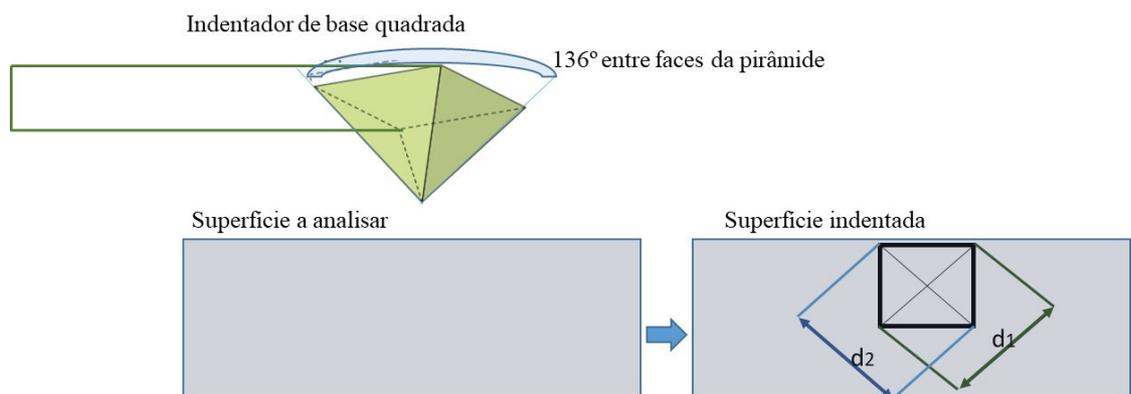
### 3.2.4 Microdureza Vickers

A dureza é uma propriedade mecânica de um material sólido que permite a ele resistir à deformação plástica (permanente), usualmente por penetração. <sup>[99,100]</sup> Esta pode ser avaliada por diferentes metodologias que geram escalas diferentes, e uma das escalas mais utilizadas é a Vickers. Os ensaios de microdureza Vickers tem como base a medida da resistência que o material oferece à penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo entre as faces de  $136^\circ$ , utilizando-se uma determinada carga que pode variar de  $0,1$  a  $100 \text{ Kgf}$ . Essa carga é aplicada normalmente durante um determinado tempo (da ordem de segundo), podendo variar de acordo com a resistência do material analisado. <sup>[101,102]</sup>

O valor da microdureza Vickers ( $HV$ ) corresponde a razão entre a carga aplicada ( $F$ ) pela área de impressão ( $A$ ) deixada no corpo ensaiado. Essa relação é expressa por meio da equação abaixo:

(07)

Nas medidas de microdureza Vickers o ensaio consiste em imprimir na amostra um penetrador padronizado de diamante em forma de uma pirâmide regular com base quadrada e ângulo de vértice de  $136^\circ$ , com uma força de ensaio  $F$  e duração previamente escolhida. A medida da dureza é obtida através da razão entre a força aplicada e a área impressa na amostra, sendo a área determinada com a medidas das diagonais da impressão produzida na amostra, como mostrado na Figura 9 abaixo.



**Figura 9**-Representação esquemática da indentação formada com a medida de microdureza Vickers e medição das diagonais. Fonte: próprio autor.

A partir das medidas das diagonais da indentação ( $d$ ), é possível calcular a área da pirâmide de base quadrada ( $A$ ), por meio da expressão:

(08)

substituindo a equação (08) em (07), temos:

(09)

onde a carga  $F$  é dada em unidades de Kgf e o comprimento médio da diagonal da impressão (d) é dado em mm.

Para realização das medidas de ensaio de microdureza Vickers das amostras em estudo foi utilizado um Microdurômetro *Microhardness Tester* modelo HV 1000B. Foram realizadas 5 medições de microdureza Vickers por amostra com tempo de indentação de 3 segundos aplicando uma força de 0,5Kgf. O tamanho das indentações produzidas na superfície do material foi medida utilizando um microscópio acoplado ao microdurômetro, utilizando-se uma lente objetiva de 40 x.

### ***3.2.5 Microscopia de força atômica***

A invenção e o desenvolvimento da microscopia de sonda de varredura (MVS – Scanning Probe Microscopes) possibilitaram a obtenção de imagens para investigar as propriedades das superfícies de materiais desde a escala atômica a micro, abrindo perspectivas de pesquisa, que vão desde os semicondutores às biomoléculas. A microscopia de força atômica (AFM - Atomic Force Microscope) é uma das técnicas MVS.

Desde o desenvolvimento da AFM em 1986 por Gerd Binnig, Calvin Quate e Christoph Gerber, muitos estudos experimentais vêm sendo desenvolvidos usando esta técnica. Um AFM constrói um mapa da superfície do material através da interação da superfície com uma sonda, diferente dos microscópios ótico e eletrônico que focalizam luz ou feixe de elétrons na superfície formando a imagem. Dentre as vantagens de utilizar o AFM podemos destacar o fato de que as amostras não precisarem de preparação específica para realizar a medida. Esta técnica permite analisar em escala atômica amostras cristalinas, amorfas ou orgânicas e não fornecer apenas imagens da superfície e sim mapas topográficos em que pode ser estudado rugosidade, adesão, diferenciação de fases, elasticidade, medir espessura de coberturas sobre a amostra, propriedades elétricas e magnéticas, dentre outras, além de medidas em meio fluido que permite ver e medir estrutura de superfície. Ela produz imagens topográficas superficiais com resolução e precisão em escala nanométrica, usando forças de interação atrativas e repulsivas entre alguns átomos ligados em uma ponta de um cantilever e uma amostra. <sup>[103]</sup> Pode ainda operar em ambientes de ultra-alto vácuo ou fluidos e, portanto, abrange diversas áreas tais como: física, química, biologia e ciência de materiais. <sup>[104]</sup>

As medidas de AFM deste trabalho foram obtidas para obter informação sobre a rugosidade e adesão das amostras antes do tratamento termoquímico e as medidas cinéticas de adesão em fluido SBF nas amostras nos tempos: 0, 10, 30, 60 e 120 minutos, sobre as medidas cinéticas foram escolhidas duas amostras para a análise por apresentarem potenciais comportamentos bioativo. O Microscópio de Força Atômica usado foi modelo Multimode 8 da marca BRUKER. Foram feitas varreduras nas amostras sob condições ambientais ao ar para as medidas de rugosidade e adesão e em modo fluido nas medidas cinéticas. Para a realização das análises as amostras foram todas polidas com lixas de 800, 1200, 1500, 2400 e pasta de diamante de 6, 3, 1 $\mu$ m.

### ***3.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)***

As técnicas de microscopias eletrônicas são ferramentas-padrão para caracterizações de microestruturas dos materiais. Dentre as possibilidades a microscopia eletrônica de varredura (MEV), fornece imagens tridimensionais de alta resolução da superfície da amostra analisada, sendo muito útil para avaliar a morfologia superficial do material.<sup>[104]</sup>

A imagem de MEV é formada pela incidência de um feixe de elétrons na amostra, sob vácuo. A interação do feixe incidente com os átomos das estruturas presentes na amostra promove, dentre outros efeitos, a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, auger, Raios X característicos e de catodo luminescência. A imagem eletrônica de varredura representa em tons de cinza o mapeamento e a contagem de elétrons secundários e retroespalhados emitidos pelo material analisado. A resolução das imagens de MEV depende de fatores tais como: diâmetro e intensidade do feixe de elétrons incidente, das condições de calibração do equipamento e condições de vácuo.

As medidas das amostras em estudo foram realizadas em um microscópio eletrônico da Philips modelo, XL30 operando com uma tensão de 20 kV. Para melhorar as condições experimentais durante a realização das medidas, as amostras foram recobertas (via *sputtering*) com uma fina camada de carbono. Isso é necessário para melhorar a condutividade da corrente elétrica na superfície da amostra e conseqüentemente evitar um efeito indesejado, chamado de “carregamento”,<sup>[105]</sup> que pode ocorrer onde há o acúmulo de elétrons na superfície do material prejudicando a formação da imagem.

### ***3.2.7 Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDS)***

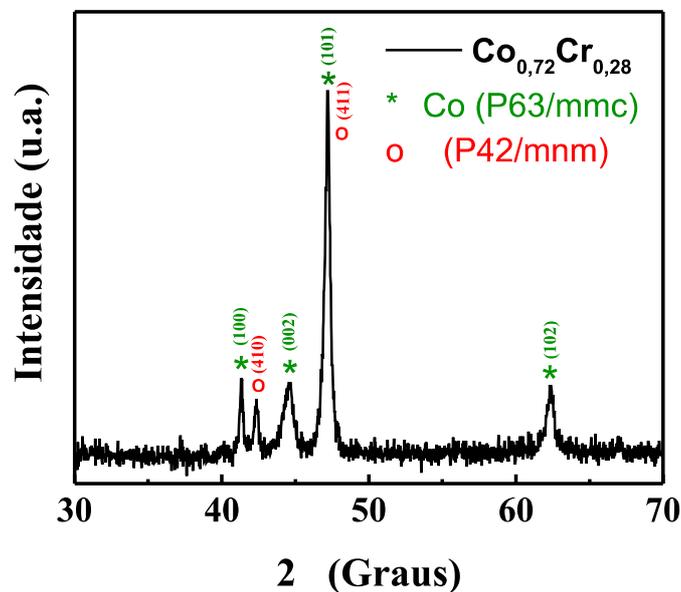
Espectroscopia de Raios X por dispersão em energia (EDS) é uma técnica analítica usada para a análise elementar dos materiais, composição de elementos químicos em uma amostra. A técnica baseia na investigação de uma amostra através de interações entre partículas ou radiação eletromagnética e o material, analisando os Raios X emitidos pela amostra em resposta à incidência de partículas carregadas. As caracterizações resultam em grande parte do princípio fundamental que cada elemento tem uma estrutura atômica única, de modo que os Raios X emitidos são característicos desta estrutura, que identificam o elemento. O equipamento contém um sistema de detecção dos Raios X característicos emitidos pelo feixe de elétrons incidente. A técnica de EDS considera o princípio de que a energia de um fóton ( $E$ ) está relacionada com a frequência eletromagnética ( $\nu$ ) pela relação  $E = h\nu$ , onde “ $h$ ” é a constante de Planck. O detector é capaz de determinar a energia dos fótons que ele recebe. A medida de EDS consiste, portanto em um histograma com a abscissa sendo a energia dos fótons (keV) e a ordenada o número de fótons recebidos (contagens). Desta forma, a técnica de EDS possibilita identificar, de forma qualitativa e semi-quantitativa, a composição elementar do material em estudo. <sup>[105,106]</sup>

A interpretação dos espectros de EDS é realizada por comparação com uma base de dados que contém, para cada elemento, as energias e a intensidade das raias que as produziu. Para cada energia do espectro localiza-se os elementos que possuem uma raia neste domínio energético. A identificação qualitativa dos constituintes da amostra é feita através de um diagrama em barras representando a posição e as energias das raias de cada elemento, sobreposta ao espectro experimental. As medidas de EDS, das amostras em estudo, foram realizadas simultaneamente com as medidas de MEV, descritas no item anterior.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

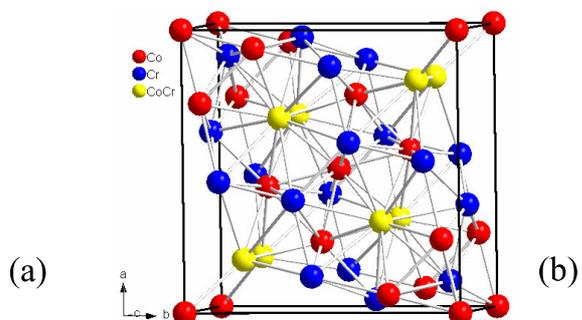
### 4.1 Medidas de difração de Raios X

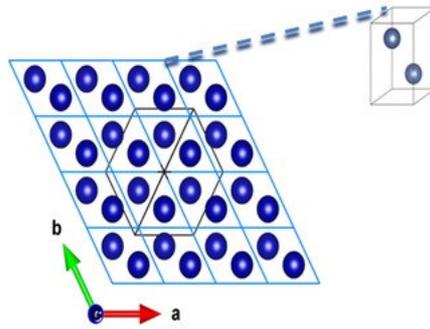
As propriedades estruturais das amostras sintetizadas foram caracterizadas por medidas de difração de Raios X. A Figura 10 mostra o padrão de difração de Raios X da amostra  $\text{Co}_{0,72}\text{Cr}_{0,28}$  em bulk, denominada de amostra padrão, em que observa-se picos de difração correspondentes à duas fases cristalinas distintas: uma é a hexagonal compacta de grupo espacial P63/mmc e a outra é uma fase tetragonal de grupo espacial P42/mnm.



**Figura 10**-Difratograma de raios X obtido para a amostra  $\text{Co}_{0,72}\text{Cr}_{0,28}$  em temperatura ambiente com a amostra em pedaço. Os símbolos \* e o, correspondem, respectivamente às reflexões da estrutura hexagonal P63/mmc e tetragonal P42/mnm.

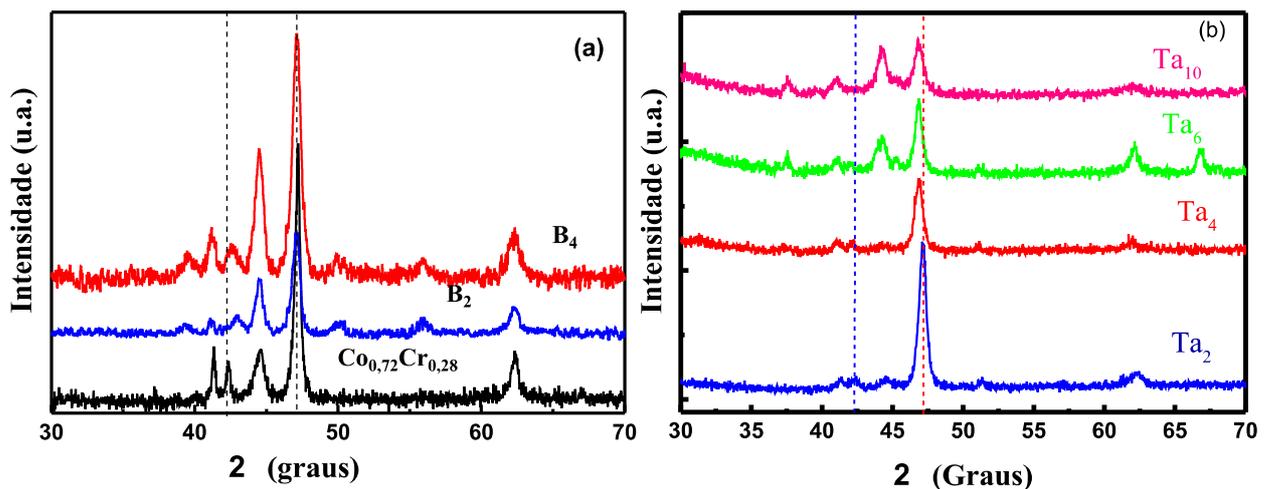
A fase hexagonal corresponde à estrutura cristalográfica do Co (denominada de fase  $\epsilon\text{Co}$ ) cuja célula unitária é mostrada Figura 11(a) enquanto que a fase tetragonal corresponde a estrutura cristalográfica da liga com estequiometria  $\text{Co}_{0,23}\text{Cr}_{0,77}$  denominada de fase  $\sigma$  (célula unitária mostrada na Figura 11(b)). Os parâmetros de rede das fases constituintes das amostras foram determinado usando o refinamento dos difratogramas usando o método de Rietveld.





**Figura 11**-Célula unitária hexagonal compacta do Co (grupo espacial P63/mmc – fase  $\epsilon\text{Co}$ ) e (b) célula unitária tetragonal da liga  $\text{Co}_{0,23}\text{Cr}_{0,77}$  (grupo espacial P42/mmm).

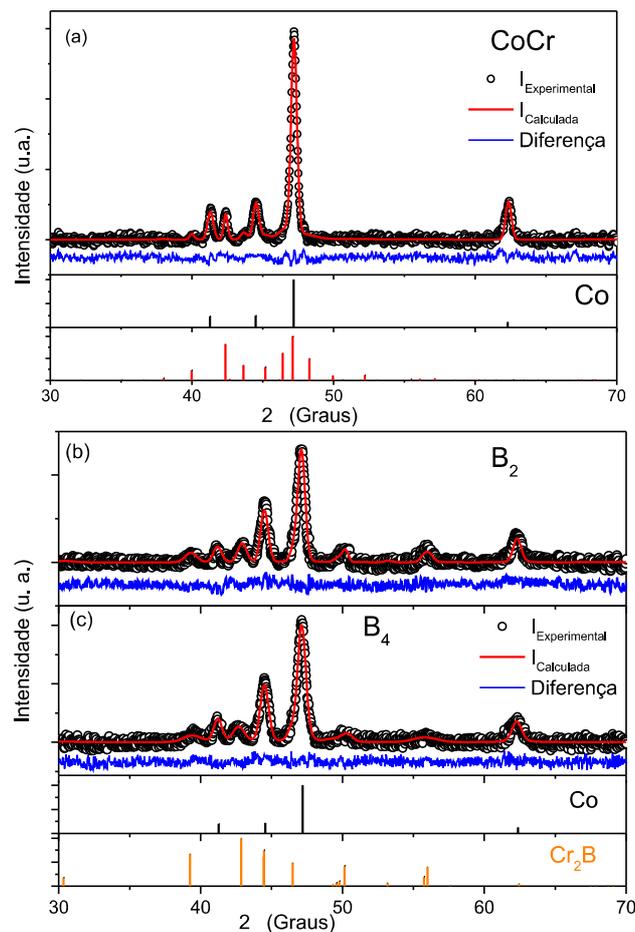
Os difratogramas de Raios X das amostras com boro e tântalo são mostrados, respectivamente, na Figura 12(a) e 12(b). Estes dados são comparados com o respectivo difratograma da amostra padrão  $\text{Co}_{0,72}\text{Cr}_{0,28}$ . As medidas foram feitas com as amostra na forma bulk. Para ambos os conjuntos de dados, observa-se um deslocamento gradativo dos picos de difração da fase hexagonal para menores valores de  $2\theta$  à medida que se insere átomos do dopante na rede (veja linha pontilhada em vermelho). Isso indica que a inserção de átomos de B ou Ta provoca um aumento na distância interplanar dos arranjos cristalográficos da amostra. O pico correspondente a fase tetragonal perde intensidade nas amostras dopadas, como pode ser visualizado na linha pontilhada em azul na Figura 12



**Figura 12**-Difratogramas de Raios X obtido para: (a) amostras B<sub>2</sub> e B<sub>4</sub> e (b) amostras com tântalo Ta<sub>2</sub>, Ta<sub>4</sub>, Ta<sub>6</sub> e Ta<sub>10</sub>, juntamente com o respectivo difratograma da liga CoCr, para proposta de comparação.

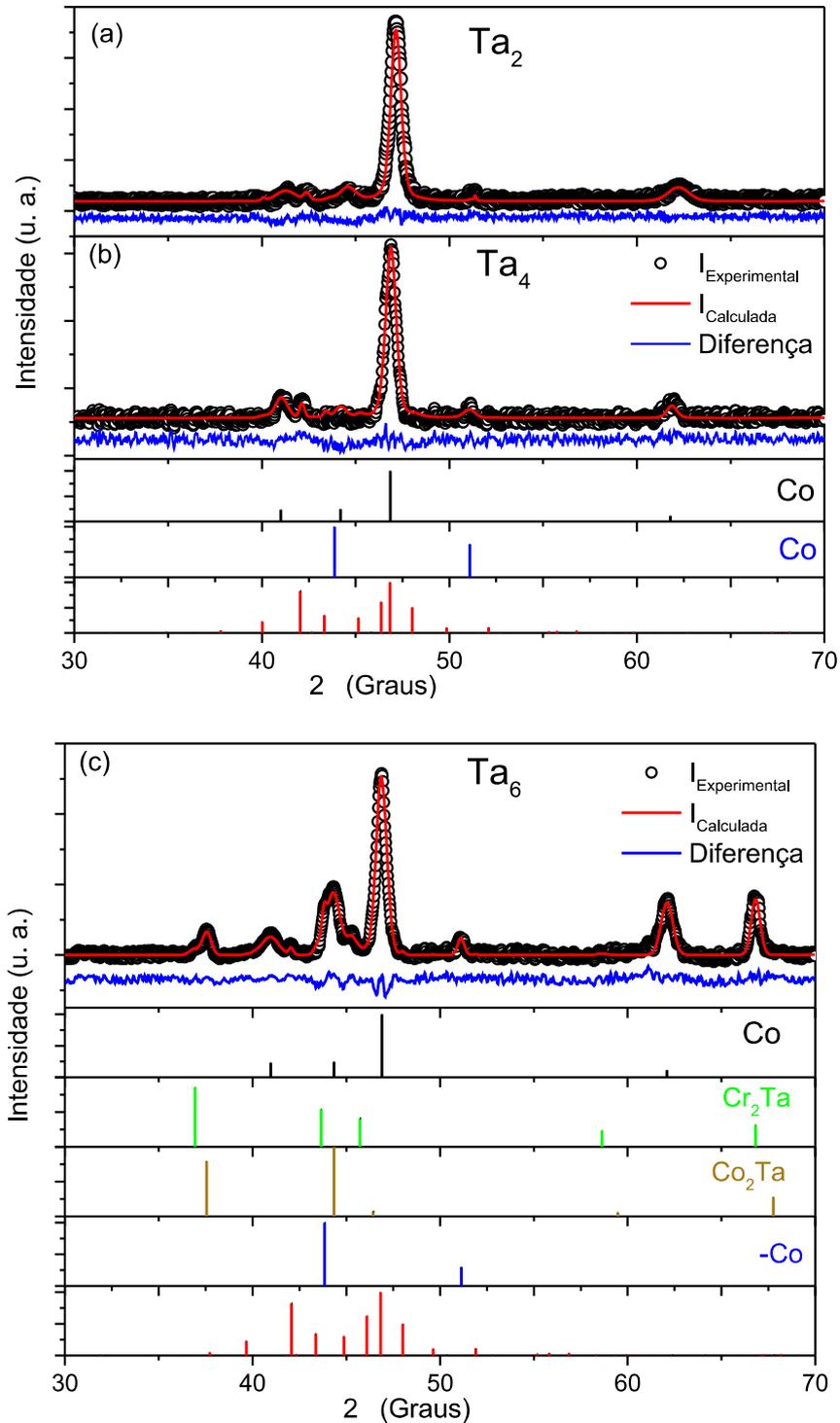
Esses difratogramas demonstram também que tanto as amostras com B quanto as amostras com Ta apresentam os mesmos picos principais característicos da fase  $\epsilon\text{Co}$  e picos extras de fases secundárias. Nas amostras dopadas observa-se que a reflexão (410) característica da fase tetragonal é reduzida com o aumento da concentração de B ou Ta na liga e surgem picos em outras posições indicando o surgimento de outras fases secundárias.

As Figuras 13, 14 e 15 mostram, respectivamente, os difratogramas experimentais e calculados pelo método de Rietveld para as amostras  $\text{Co}_{0,72}\text{Cr}_{0,28}$ ,  $\text{B}_2$ ,  $\text{B}_4$  e para as amostras com tântalo. Os círculos em preto são os dados experimentais ( $I_{\text{exp}}$ ), a linha em vermelho representa o difratograma calculado pelo método de Rietveld ( $I_{\text{cal}}$ ), e a linha em azul mostra a diferença entre os difratogramas experimental e calculado ( $I_{\text{exp}} - I_{\text{cal}}$ ). O refinamento rietveld confirma a presença das fases  $\epsilon\text{Co}$  e  $\sigma$  na amostra  $\text{Co}_{0,72}\text{Cr}_{0,28}$ . Enquanto nas amostras com boro (amostras  $\text{B}_2$  e  $\text{B}_4$ ) é possível notar a presença das fases  $\epsilon\text{Co}$  e  $\text{Cr}_2\text{B}$  (de estrutura ortorrômbica com grupo espacial Fddd) como pode ser visto na Figura 13(b) e (c).



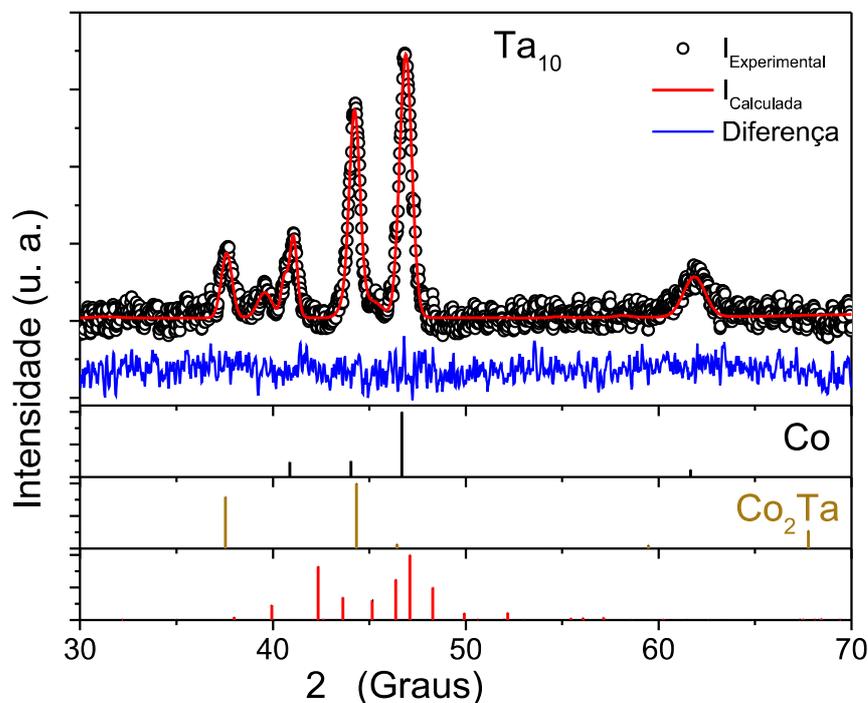
**Figura 13**-Difratogramas de raios X obtido para as amostras  $\text{Co}_{0,72}\text{Cr}_{0,28}$  (a),  $\text{B}_2$  (b) e  $\text{B}_4$  (c), juntamente com difratograma calculado usando o método de Rietveld. Em azul mostra-se a diferença dos

espectros experimental e calculado. O padrão ICDD dos picos de DRX e cada fase usada no refinamento é representado com os gráficos de barra.



**Figura 14**-Difratogramas de raios X obtido para as amostras  $Ta_2$ ,  $Ta_4$  e  $Ta_6$  juntamente com difratograma calculado usando o método de Rietveld. Em azul mostra-se a diferença dos espectros experimental e calculado. O padrão ICDD dos picos de DRX de cada fase usada no refinamento são representadas com os gráficos de barra.

Nas amostras dopadas com 2% e 4% Ta, observa-se a presença de pequena proporção da fase cúbica  $\alpha\text{Co}$  (grupo espacial Fm-3m) juntamente com a fase majoritária  $\epsilon\text{Co}$  e a fase secundária  $\sigma$ . Duas fases adicionais, identificadas como  $\text{Co}_2\text{Ta}$  e  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  foram observadas na amostra  $\text{Ta}_6$ , como pode ser visualizado na Figura 14 (c). Já na amostra com 10% de Ta (Figura 15), além das fases  $\epsilon\text{Co}$ ,  $\alpha\text{Co}$  e  $\sigma$ , observa-se apenas a fase adicional  $\text{Co}_2\text{Ta}$ . As fases  $\text{Co}_2\text{Ta}$  e  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  possuem estrutura cúbica de grupo espacial Fd3m. No conjunto de amostras em estudo observa-se que a fase majoritária é a  $\epsilon\text{Co}$  com concentração variando entre 70 e 95%, as demais fases estão presentes em baixa concentração o que dificulta a quantificação das mesmas.



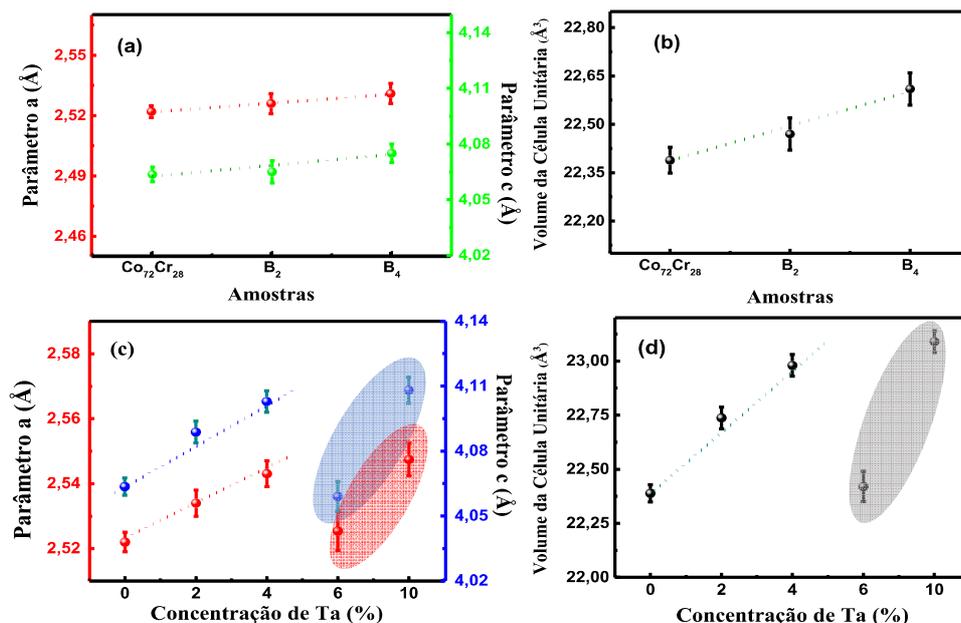
**Figura 15**-Difratograma de raios X obtido para a amostra  $\text{Ta}_{10}$  juntamente com difratograma calculado usando o método de Rietveld. Em azul mostra-se a diferença dos espectros experimental e calculado. O padrão ICDD dos picos de DRX de cada fase usada são representadas com os gráficos de barra.

A Tabela 5 mostra os parâmetros de rede, volume da célula unitária obtidos para a fase  $\epsilon\text{Co}$ , majoritária, e os índices estatísticos obtidos a partir do refinamento Rietveld. Pode-se observar que os parâmetros estatísticos do refinamento Rietveld das amostras estão abaixo de 10% e o  $\chi^2$  entre 1 e 2, como recomendado para um ajuste aceitável. Estes dados mostram uma boa concordância entre as intensidades observadas com as intensidades calculadas, bem como a qualidade no refinamento dos dados das amostras em estudo.

**Tabela 5-**Parâmetros de rede, volume da célula unitária e parâmetros de confiança do ajuste usando o método de Rietveld (fase  $\epsilon$ Co), obtidos para as ligas  $\text{Co}_{0,72}\text{Cr}_{0,28}$ ,  $\text{B}_2$ ,  $\text{B}_4$ ,  $\text{Ta}_2$ ,  $\text{Ta}_4$ ,  $\text{Ta}_6$  e  $\text{Ta}_{10}$

Amostras	a(Å)	c(Å)	V(Å <sup>3</sup> )	Rwp	Rp	X
$\text{B}_2$	2,526(3)	4,5(6)	22,47(5)	4,86	3,84	1,023
$\text{B}_4$	2,531(5)	4,075(5)	22,61(5)	5,18	4,10	1,277
$\text{Co}_{0,72}\text{Cr}_{0,28}$	2,522(3)	4,4(4)	22,39(4)	5,73	4,31	1,442
$\text{Ta}_2$	2,3(4)	4,89(5)	22,74(5)	5,96	4,71	1,182
$\text{T}_4$	2,43(4)	4,103(5)	22,98(5)	4,05	3,20	1,839
$\text{Ta}_6$	2,525(6)	4,059(7)	22,42(7)	5,55	4,26	1,208
$\text{Ta}_{10}$	2,547(5)	4,108(6)	23,09(5)	3,91	3,06	1,101

A partir dos valores da Tabela 5 é possível perceber um aumento nos valores dos parâmetros de rede e no volume da célula unitária das amostras dopadas com B e Ta à medida que a porcentagem em massa destes elementos aumenta nas ligas. Esse comportamento pode ser mais bem visualizado na Figura 16, onde estão mostrados os parâmetros de rede e o volume da célula unitária da fase majoritária das amostras em função da quantidade do dopante.



**Figura 16-** Parâmetros de rede (a) e (c) e volume da célula unitária (b) e (d) das amostras  $\text{B}_2$  e  $\text{B}_4$  comparando-se com a amostra  $\text{Co}_{0,72}\text{Cr}_{0,28}$  e das amostras de tântalo:  $\text{Ta}_2$ ,  $\text{Ta}_4$ ,  $\text{Ta}_6$  e  $\text{Ta}_{10}$  comparando-se com a amostra  $\text{Co}_{0,72}\text{Cr}_{0,28}$ , respectivamente.

No caso das amostras com boro,  $\text{Co}_{0,71}\text{Cr}_{0,29}\text{B}_{0,02}$  e  $\text{Co}_{0,71}\text{Cr}_{0,29}\text{B}_{0,04}$ , mesmo considerando a diferença de 1% na proporção mássica do Co em relação ao Cr, quando comparado com a liga  $\text{Co}_{0,72}\text{Cr}_{0,28}$ , nota-se expansão nos parâmetros estruturais das ligas, que pode ser atribuído principalmente a inserção de boro na liga. Como mencionado anteriormente, o boro possui raio atômico bem menor que do Co ( $\sim 0,42r_{\text{Co}}$ ) e do Cr ( $\sim 0,66r_{\text{Cr}}$ ), portanto acredita-se que este deva entrar nos interstícios da célula unitária provocando a expansão dela.

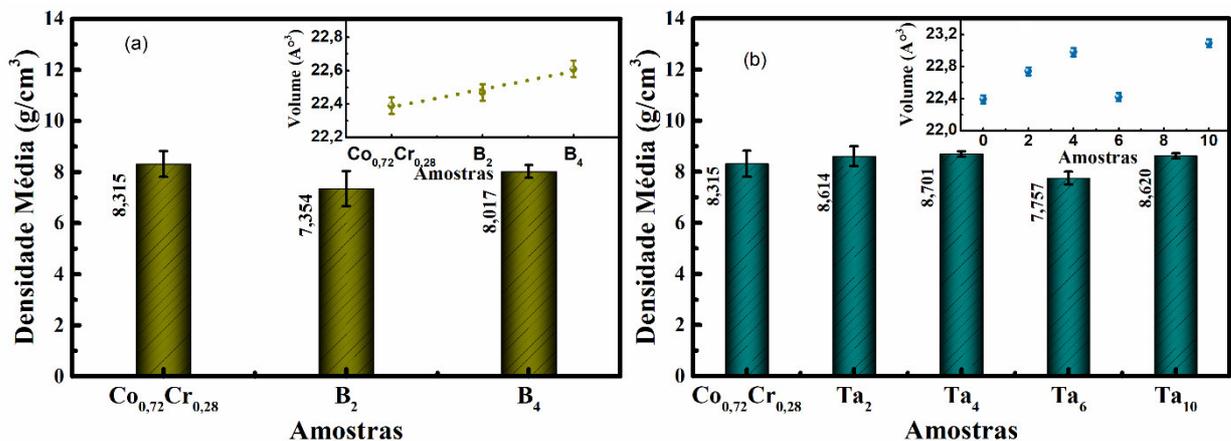
Porém as análises por Rietveld mostram que esta expansão é relativamente pequena, da ordem de 1% no volume da célula unitária na amostra com 4% de Boro. Dado que o fator de ocupação da célula unitária hexagonal compacta do Co é de 0,74 e que o átomo de B possui aproximadamente a metade do tamanho do átomo Co pode se esperar que B ocupe interstícios na célula unitária  $\epsilon\text{Co}$ . Entretanto é de se esperar que o limite para esta ocupação seja bem pequeno, a exemplo do que ocorre na dopagem do ferro com carbono <sup>[18]</sup>. E de fato observa-se que parte do Boro inserido na amostra é usado para formar a liga  $\text{Cr}_2\text{B}$ , o que justifica a expansão de apenas 1% no volume.

Na substituição parcial de Co por até 4% tântalo expansão dos parâmetros de rede da fase  $\epsilon\text{Co}$ , sendo que o volume de célula unitária aumenta em aproximadamente 3.1%. Neste caso, espera-se que o Ta ocupe, de forma substitucional, as posições do Co na célula unitária e, portanto, o aumento nos parâmetros de rede e consequentemente no volume ocorre possivelmente devido a diferença de raios atômicos, visto que os átomos de tântalo possuem raio atômico (1,45 Å) maior que o do raio do cobalto (1,26 Å) e do cromo (1,40 Å). <sup>[19]</sup> Particularmente nas amostras  $\text{Ta}_2$  e  $\text{Ta}_4$  a fase  $\epsilon\text{Co}$  possui concentração superior a 90% do material. Por outro lado, na amostra  $\text{Ta}_6$  observou-se a presença das fases extras  $\text{Co}_2\text{Ta}$  e  $\text{Cr}_2\text{Ta}$ , redução na concentração da fase  $\epsilon\text{Co}$  ( $\sim 71\%$ ) no material bem como os valores dos parâmetros de rede e volume da célula unitária mostraram valores similares aos observados para a amostra não dopada.

As análises mostram que o Ta inserido nesta amostra foi usado na formação das fases extras  $\text{Co}_2\text{Ta}$  e  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  indicando que esta pode ser possivelmente uma concentração crítica no diagrama de fases ternário Co-Cr-Ta, porém este fato precisa ser melhor investigado a fim de se confirmar esta hipótese. Isso deve ser feito em trabalhos futuros por meio de um estudo sistemático com diferentes amostras variando-se a concentração de Ta de forma controlada. Já na amostra  $\text{Ta}_{10}$  observa-se a presença da fase  $\text{Co}_2\text{Ta}$  enquanto os parâmetros de rede e volume da célula unitária da fase majoritária (superior a 80% nesta amostra) valores próximos da linha de tendência observada para as amostras  $\text{Ta}_2$  e  $\text{Ta}_4$ .

## 4.2 Densidade

A Figura 17 mostra os valores médios da densidade obtidos para as amostras em estudo. Observa-se que a densidade das amostras B<sub>2</sub> e B<sub>4</sub> [mostrada na Figura 17(a)] apresenta uma flutuação em comparação com a amostra Co<sub>0,72</sub>Cr<sub>0,28</sub>. Esta flutuação é influenciada por fatores tais como: variação de 1% na proporção Co:Cr em relação a amostra padrão, inserção do elemento B, mudanças na microestrutura da amostra (alteração das frações de fase e surgimento de fase extra) e pela imprecisão na medida.



**Figura 17**– Densidade das amostras B<sub>2</sub> e B<sub>4</sub> (a) e das amostras Ta<sub>2</sub>, Ta<sub>4</sub>, Ta<sub>6</sub> e Ta<sub>10</sub> (b) comparando-se com a amostra Co<sub>0,72</sub>Cr<sub>0,28</sub>. No detalhe volume da célula unitária da fase εCo para as respectivas amostras.

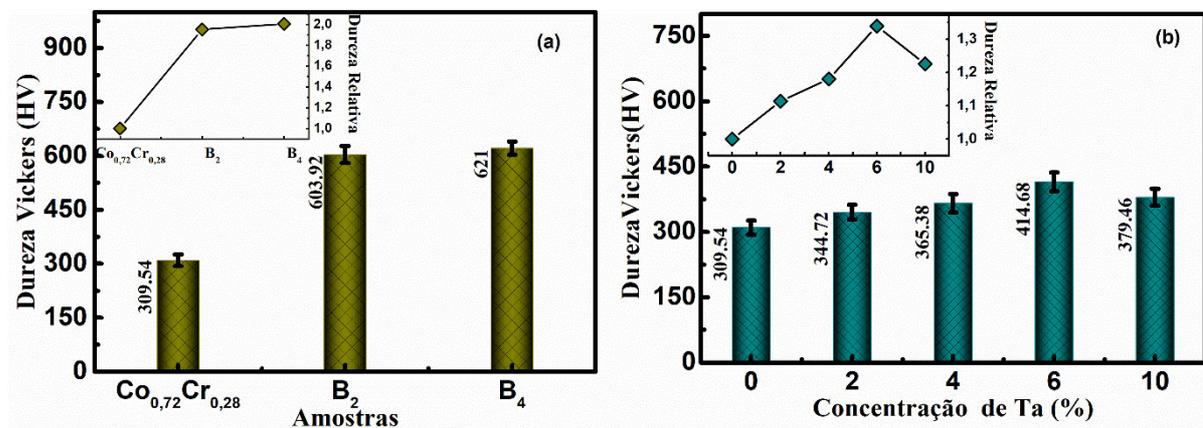
Para as amostras de tântalo observou-se uma pequena tendência de aumento da densidade (exceto para a amostra Ta<sub>6</sub>) como mostrado na Figura 17(b). Particularmente a amostra Ta<sub>6</sub> apresentou valor de densidade menor que as demais amostras. Como o tântalo é um metal mais denso que o Co, é de se esperar um aumento na densidade das ligas na medida em que o Ta substitui o Co. Porém, a densidade global da amostra depende fortemente das densidades das fases presentes na liga.

Considerando-se os dados de difração de raios X podemos verificar que o volume da célula unitária da amostra Ta<sub>6</sub> apresentou um desvio da linha de tendência de acréscimo do volume, indicando uma porcentagem de Ta bem menor que o esperado na célula εCo além da presença das fases Co<sub>2</sub>Ta e Cr<sub>2</sub>Ta, isso pode ter contribuído com este desvio na linha de tendência observado.

Em comparação com densidades de ligas comerciais as ligas fundidas de CoCr dopadas com boro e tântalo estudadas neste trabalho apresentam densidades com valores entre os já reportados para bioligas comercialmente usadas como: a liga de Co-28Cr-6Mo que apresenta densidade de 7,8 g/cm<sup>3</sup> e a liga forjada Co-28Cr-6Mo com densidade de 9,15 g/cm<sup>3</sup> [48]. Esses valores se encontram acima dos valores de densidade dos tecidos ósseos, que em média apresentam valores de densidade de 1,9 g/cm<sup>3</sup>. No entanto, as ligas em estudo neste trabalho apresentam valores de densidades similares às ligas comerciais, sendo assim, viáveis para uso como biomateriais.

### 4.3 Microdureza Vickers

Os valores de microdureza Vickers obtidos para as amostras em estudo, estão mostrados na Figura 18. No detalhe são mostrados os valores de dureza relativa, normalizados em termos da amostra base Co<sub>0,72</sub>Cr<sub>0,28</sub>.



**Figura 18-**Dureza Vickers das ligas B<sub>2</sub> e B<sub>4</sub> comparando-se com a amostra Co<sub>0,72</sub>Cr<sub>0,28</sub>, (a) e das amostras de tântalo: Ta<sub>2</sub>, Ta<sub>4</sub>, Ta<sub>6</sub> e Ta<sub>10</sub> comparando-se com a amostra Co<sub>0,72</sub>Cr<sub>0,28</sub> (b).

Os resultados mostram aumento da dureza de todas as amostras dopadas, sendo que este aumento foi significativamente maior nas amostras com B. Nas amostras dopada com boro o aumento foi próximo de 100% (de 309,54HV na amostra CoCr para 603,92HV na amostra B<sub>2</sub> e 621HV na amostra B<sub>4</sub>). Tal aumento de dureza pode ser devido ao fato de que a fração de átomos de B que entra na estrutura εCo de forma intersticial induz um aumento na quantidade de defeitos da matriz cristalina o que dificulta o movimento de discordâncias e leva a um aumento na dureza das amostras B<sub>2</sub> e B<sub>4</sub> quando comparadas com a liga sem B.

Além disso, a presença da fase  $\text{Cr}_2\text{B}$  pode influenciar na microestrutura da amostra bem como nas propriedades mecânicas.

Já nas amostras dopadas com tântalo é possível notar um aumento quase linear nos valores de dureza com a adição de Ta, exceto o caso da amostra  $\text{Ta}_6$  que apresenta valor de dureza acima da linha de tendência. A formação da solução sólida substitucional na fase hexagonal compacta do cobalto e o aumento na quantidade de defeitos na fase majoritária ( $\epsilon\text{Co}$ ) originados pela troca parcial do Co pelo Ta (de maior raio atômico), que se distribui aleatoriamente na matriz cristalina (o que é corroborado pelos picos de DRX mais alargados) possivelmente é fator principal no aumento na dureza destas amostras. Por outro lado, na amostra com 6% de Ta observa-se redução significativa na fração da fase  $\epsilon\text{Co}$  bem como a presença das fases  $\text{Co}_2\text{Ta}$  e  $\text{Cr}_2\text{Ta}$ . Essa mudança na microestrutura do material, possivelmente pode estar contribuindo para o valor mais elevado na dureza dessa amostra quando comparado com a linha de tendência observada para as demais amostras da série.

Comparando-se os valores de dureza obtidos para as amostras em estudo com os respectivos valores da dureza de ligas comerciais baseadas em Ti ( $\text{Ti-6Al-4V} = 337\text{-}357 \text{ HV}$ ) e das ligas de Co ( $\text{Co-28Cr-6Mo} = 363 - 402 \text{ HV}$  <sup>[48,46,48]</sup>) observa-se que algumas das ligas estudadas neste trabalho (principalmente as amostras com B) apresentam valores mais elevados. Isso indica um aumento da resistência ao desgaste das ligas aqui estudadas em especial as ligas com boro, cuja dureza chega a ser duas vezes maior que a  $\text{CoCr}$ . <sup>[85,101]</sup>

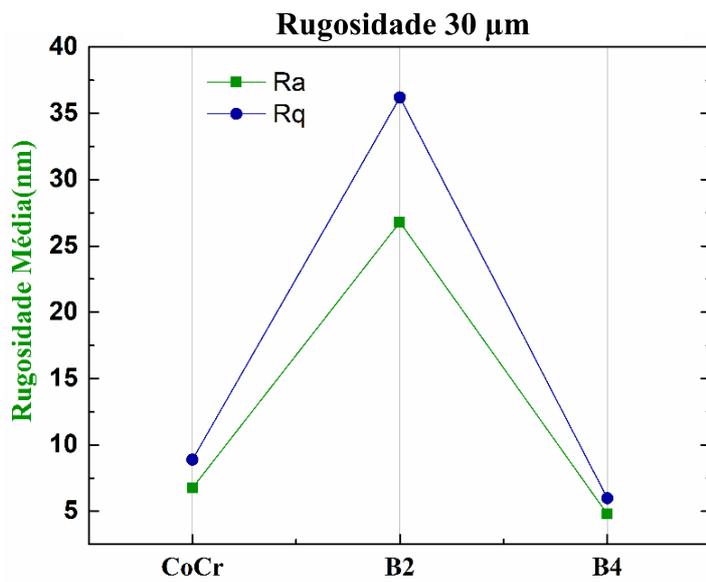
#### **4.4 Medidas de Microscopia de Força Atômica -(AFM)**

##### ***4.4.1 Estudo das superfícies das amostras com o AFM***

Com as medidas de AFM na superfície das amostras foi possível obter os valores de rugosidade média, rugosidade quadrática média e mapas topográficos 2D e 3D das amostras  $\text{CoCr}$ ,  $\text{B}_2$  e  $\text{B}_4$  antes do tratamento termoquímico e imersão em SBF. Estes dados são mostrados mostradas na Figura 19 onde, pode-se observar que a amostra  $\text{B}_2$  é mais rugosa que as amostras  $\text{B}_4$  e  $\text{CoCr}$ . Em termos de uniformidade os mapas 2D e 3D indicam que a amostra  $\text{B}_4$  apresenta uma superfície mais uniforme, as alturas máximas das amostras  $\text{B}_2$  e  $\text{B}_4$  são 234,1 nm e 138,3 nm respectivamente, comparando as três amostras a  $\text{B}_4$  exibe menor variação de altura. As imagens de superfície indicam que com a adição de boro aumento na área plana

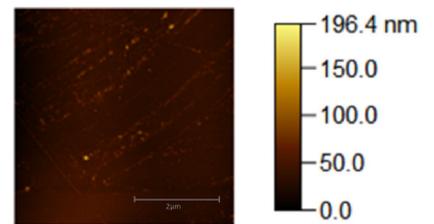
reduzindo os precipitados (identificado como sendo as estruturas que observa na superfície das amostras).

a)

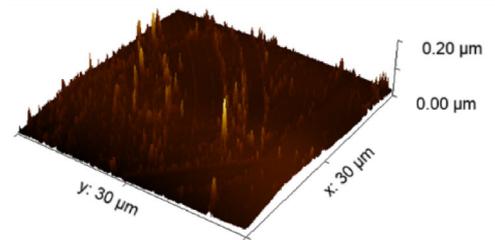


b)

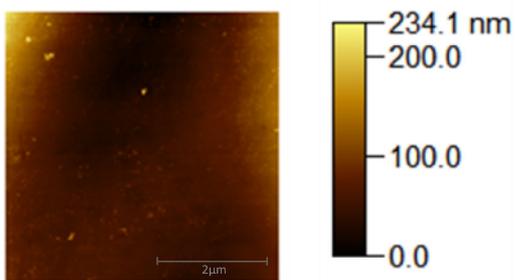
**Liga CoCr 30 $\mu\text{m}$ x30 $\mu\text{m}$**



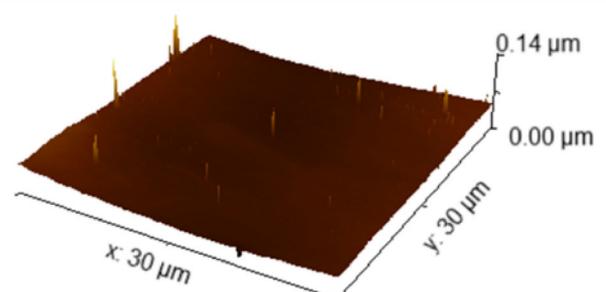
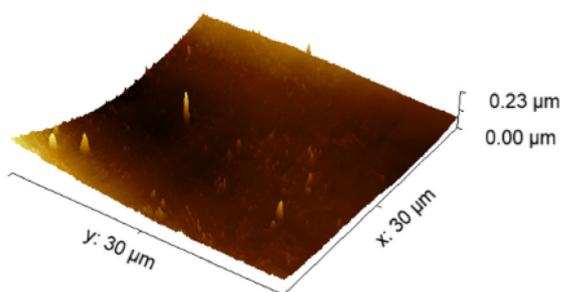
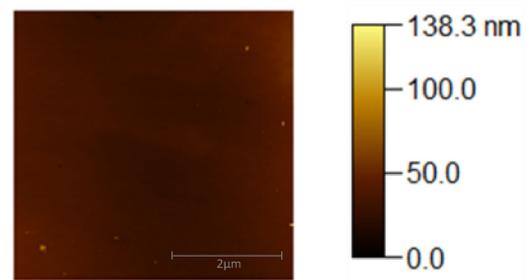
Rugosidade Média Quadrática (nm)



**Liga B2 30 $\mu\text{m}$ x30 $\mu\text{m}$**

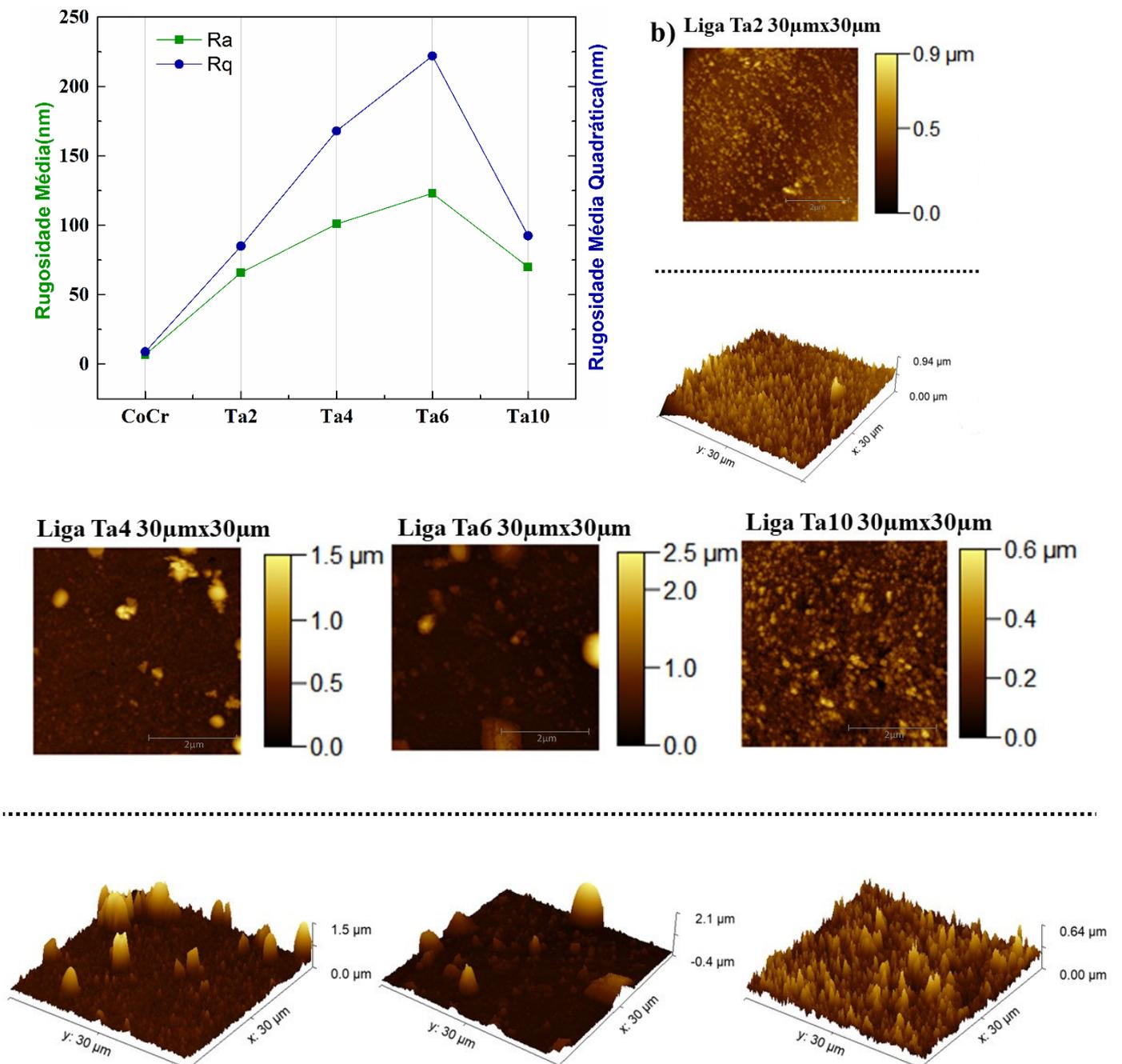


**Liga B4 30 $\mu\text{m}$ x30 $\mu\text{m}$**



**Figura 19:** a) Valores de rugosidade média e rugosidade quadrática média das amostras dopadas com B em comparação com a amostra CoCr b) Mapas de alturas (2D e 3D) superficial das ligas CoCr, B<sub>2</sub> e B<sub>4</sub> as medidas foram feitas com varredura de 30µm x 30 µm.

O estudo da superfície das amostras com a adição de tântalo apresenta precipitados com altura da ordem de micrometros (entre 0,6 e 2,5 µm), significativamente maiores que os observados nas amostras Co<sub>0,72</sub>Cr<sub>0,28</sub>, B<sub>2</sub> e B<sub>4</sub>, nestas amostras as alturas estão entre 100 e 250 nm. A amostra com maior valor de rugosidade é a Ta<sub>6</sub>, que também pode ser observada nas imagens 2D e 3D da Figura 20.

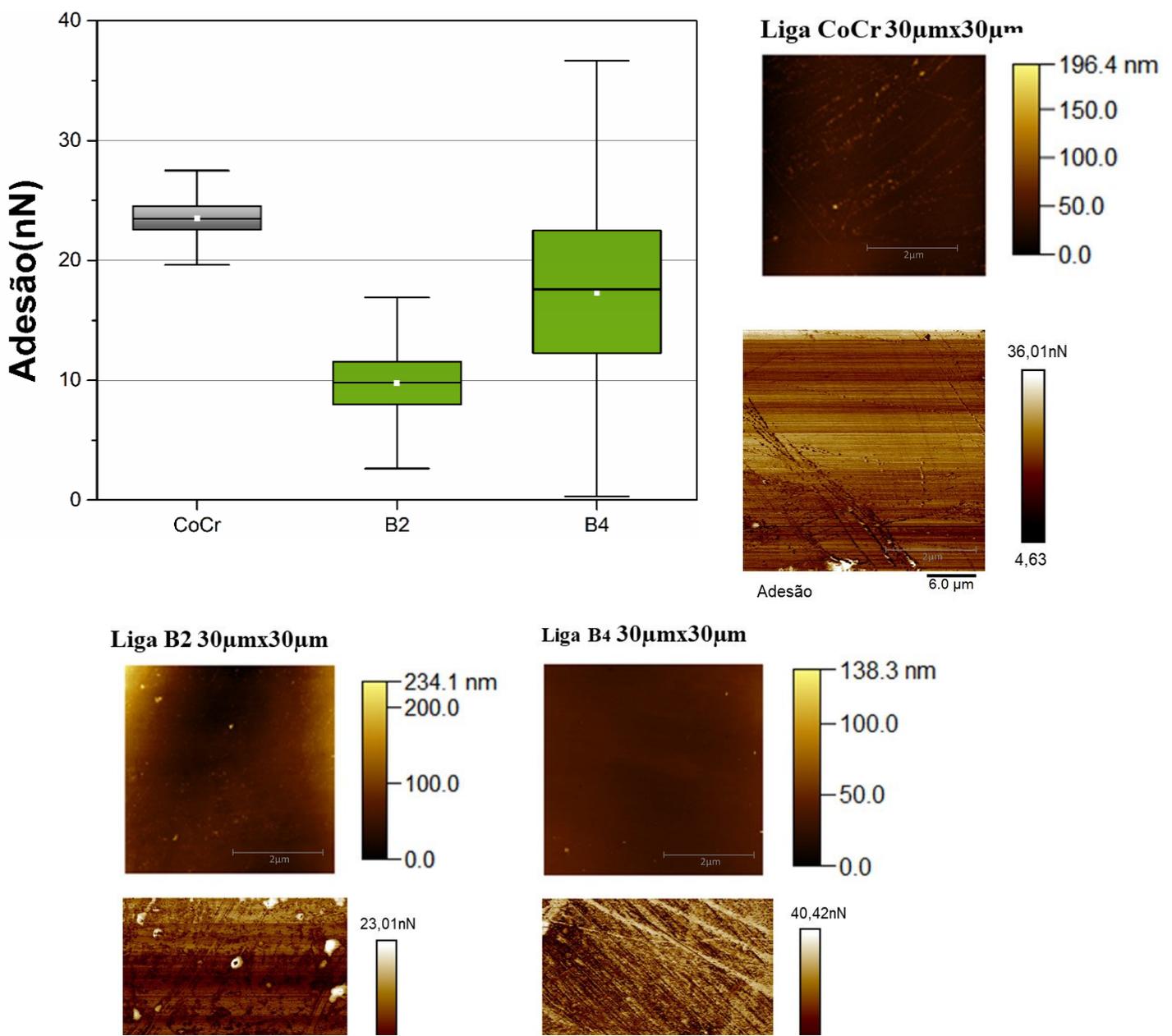


**Figura 20:** a) Valores de rugosidade média e média quadrática das amostras dopadas com Ta em comparação com a amostra CoCr b) Mapas de alturas (2D e 3D) da superficial com varredura de  $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$  das ligas  $\text{Ta}_2$ ,  $\text{Ta}_4$ ,  $\text{Ta}_6$  e  $\text{Ta}_{10}$ .

#### 4.4.2 Mapa de Adesão

b)

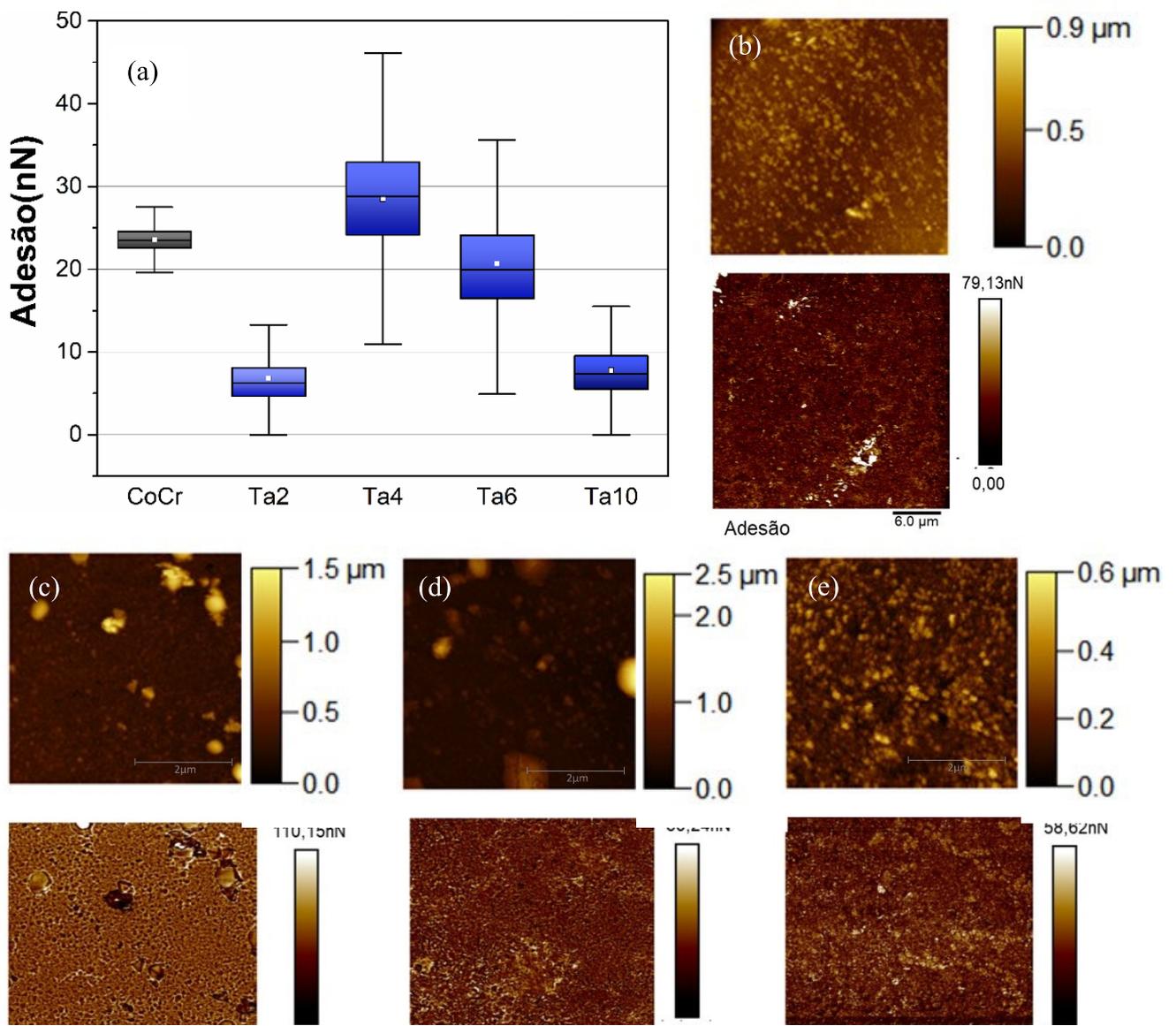
a)  
Os mapas de adesão mostram que as ligas  $\text{B}_2$  e  $\text{B}_4$  são menos adesivas que a amostra  $\text{Co}_{0,72}\text{Cr}_{0,68}$ . Sendo que a amostra  $\text{B}_4$  foi a que mostrou maior variação nos valores da adesão é isto porque a superfície desta amostra apresenta pontos mais claros de maior adesividade, como pode ser verificado na variação de tonalidade próximas ao branco da figura 21.





**Figura 21:** Gráfico de adesão (a), mapas de altura e os respectivos mapas de adesão 2D das ligas CoCr, B<sub>2</sub> e B<sub>4</sub>(b).

As ligas dopadas com tântalo apresentam uma redução na adesividade na amostra Ta<sub>2</sub> quando comparada com a amostra Co<sub>0,72</sub>Cr<sub>0,68</sub>. A amostra com concentração de 4% de Ta se mostra a mais adesiva desta série, no entanto as amostras com maior concentração, Ta<sub>6</sub> e Ta<sub>10</sub> indica tendência de redução na adesividade. Os dados de adesão indicam que as quantidades das fases cristalinas presentes nas amostras são diferentes entre si, semelhante ao que já foi observado com as medidas de DRX e refinamentos pelo método de Rietveld.





**Figura 22:** Gráfico de adesão (a), mapas de altura e os respectivos mapas de adesão 2D das ligas Ta<sub>2</sub> (b), Ta<sub>4</sub> (c), Ta<sub>6</sub> (d) e Ta<sub>10</sub> (e).

As tabelas 6 e 7 mostram dos dados estatísticos obtidos com o estudo de adesão das ligas dopadas com B e Ta. Elas reportam valores da média, desvio padrão, erro padrão da média, mediana, valores mínimos e máximos de adesão. Pode-se observa uma maior dispersão dos dados estatísticos para a amostra B<sub>4</sub>. O maior valor de adesão é obtido para a liga Ta<sub>4</sub>.

**Tabela 6-**Descrição dos dados estatísticos da adesão por AFM das ligas CoCr, B<sub>2</sub> e B<sub>4</sub> em fluido SBF.

Quantidade de boro	CoCr	B <sub>2</sub>	B <sub>4</sub>
N° de regiões	262.144	262.144	262.144
Adesão em (nN)			
Média	23,52	9,73	17,25
Desvio padrão	1,78	2,73	6,37
Erro padrão da Média	0,00	0,00	0,01
Mínimo	4,63	0,00	0,32
1° Quartil	22,57	7,99	12,27
Mediana	23,47	9,80	17,58
3° Quartil	24,54	11,55	22,50
Máximo	36,01	23,29	40,42

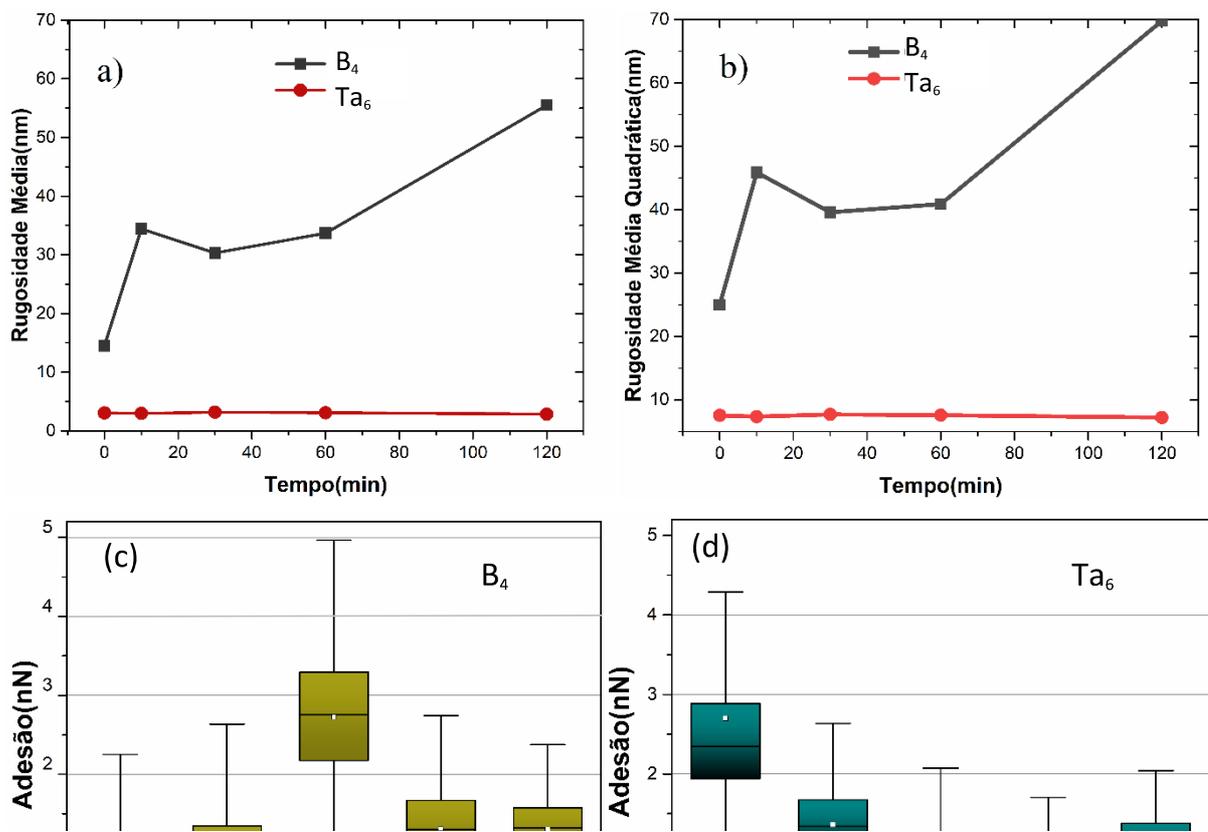
**Tabela 7-**Descrição dos dados estatísticos de adesão por AFM das ligas CoCr, Ta<sub>2</sub>, Ta<sub>4</sub>, Ta<sub>6</sub> e Ta<sub>10</sub> em SBF.

Quantidade de tântalo	CoCr	Ta <sub>2</sub>	Ta <sub>4</sub>	Ta <sub>6</sub>	Ta <sub>10</sub>
N° de regiões	262.14	262.144	262.144	262.144	262.144
	4				
Adesão em (nN)					
Média	23,52	6,82	28,47	20,66	7,78
Desvio padrão	1,78	4,40	7,18	5,98	3,26

Erro padrão da Média	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
Mínimo	4,63	0,00	0,00	1,37	0,00
1° Quartil	22,57	4,65	24,13	16,43	5,53
Mediana	23,47	6,27	28,77	19,92	7,33
3° Quartil	24,54	8,11	32,93	24,12	9,52
Máximo	36,01	79,13	110,15	60,24	58,62

#### 4.4.3 Estudo do Comportamento Cinético das amostras em SBF

Baseado nos dados de Microdureza Vickers e adesão as amostras  $B_4$  e  $Ta_6$  foram escolhidas para o estudo cinético da interação da ponta do AFM com as amostras em fluido SBF para tempos de 0, 10, 30, 60 e 120 min. A Figura 23 mostra os gráficos de rugosidade e adesão das superfícies das amostras em função do tempo. Os dados mostram um aumento nos valores de Rugosidades média ( $R_a$ ) e Rugosidade quadrática média ( $R_q$ ), com o passar do tempo, da liga  $B_4$ . Isso indica uma rápida interação da amostra  $B_4$  com o SBF, como pode ser observado pelo aumento da rugosidade média em aproximadamente 383% e aumento de 279% na rugosidade quadrática média em relação ao valor inicial no tempo zero. Já para a amostra  $Ta_6$  os dados de  $R_a$  e  $R_q$  permanecem aproximadamente constante nos primeiros 120 minutos, indicando que a interação da liga com o SBF é bem mais lenta do que o observado para a amostra  $B_4$ .



**Figura 23:** Valores da rugosidade média (a) e rugosidade quadrática média (b) das amostras B<sub>4</sub> e Ta<sub>6</sub> em função do tempo. Valores de adesão das amostras B<sub>4</sub> (c) e Ta<sub>6</sub> (d).

Os gráficos de adesão mostrados nas Figuras 23 (c) e (d) indicam que a máxima adesão ocorre em 30 minutos de exposição ao SBF para a amostra B<sub>4</sub> enquanto que na amostra T6 ocorre uma leve redução na adesão com a exposição da liga ao SBF e os valores de adesão permanecem aproximadamente constante em até 120 minutos desta exposição. Os dados estatísticos obtidos do estudo de adesão das ligas B<sub>4</sub> e Ta<sub>6</sub> são mostrados nas Tabelas 8 e 9.

**Tabela 8:** Descrição dos dados estatísticos da cinética de adesão por AFM da liga B<sub>4</sub> em SBF.

Valores estatísticos do estudo cinético da amostra B <sub>4</sub>	Tempo				
	0 (min)	10 (min)	30 (min)	60 (min)	120 (min)
N° de regiões	262.144	262.144	262.144	262.144	262.144
Adesão em (nN)					
Média	0,76	0,96	2,72	1,31	1,30
Desvio padrão	0,60	0,61	0,88	0,52	0,41
SE da Média	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mínimo	0	0	0	0	0
1° Quartil	0,31	0,49	2,17	0,95	1,042
Mediana	0,63	0,92	2,76	1,30	1,32
3° Quartil	1,09	1,35	3,29	1,67	1,58
Máximo	17,22	11,02	15,55	6,45	3,74

**Tabela 9:** Descrição dos dados estatísticos da cinética de adesão por AFM da liga Ta<sub>6</sub> em SBF.

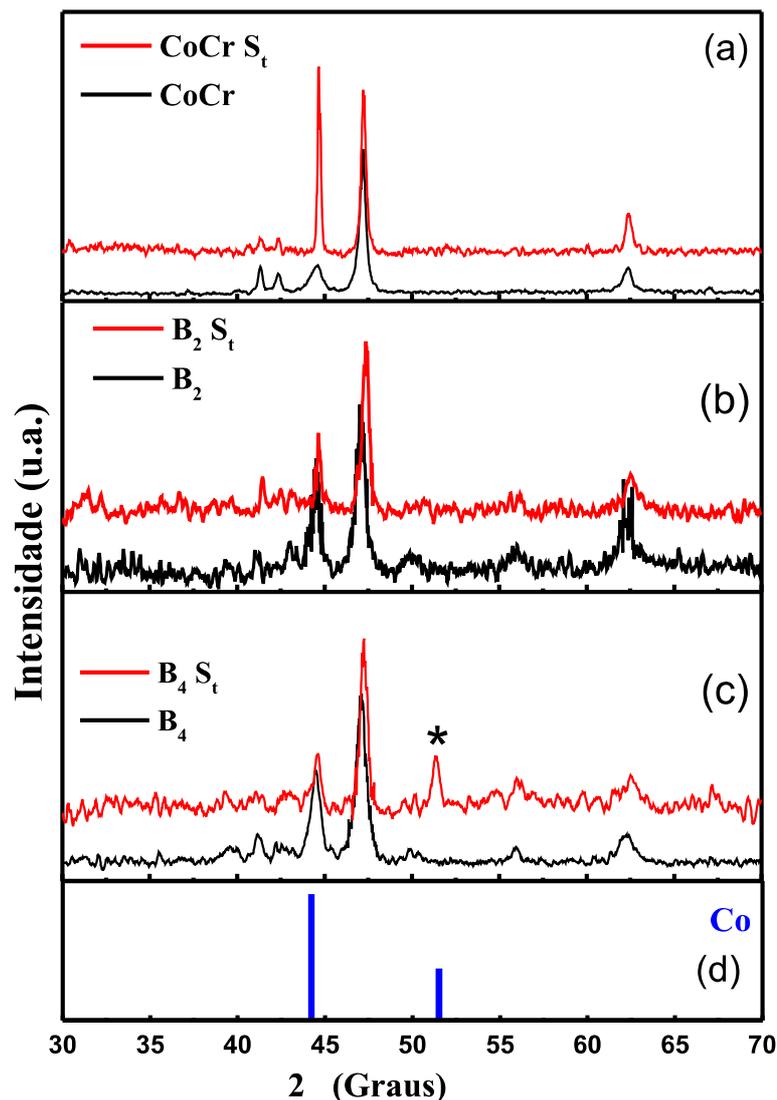
Valores estatísticos do estudo cinético da amostra Ta <sub>6</sub>	Tempo				
	0 (min)	10 (min)	30 (min)	60 (min)	120 (min)
N° de regiões	262.144	262.144	262.144	262.144	262.144
Adesão em (nN)					
Média	2,70	1,36	0,94	0,87	1,15

Desvio padrão	1,45	0,51	0,42	0,32	0,35
SE da Média	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01
Mínimo	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1° Quartil	1,94	1,03	0,65	0,66	0,94
Mediana	2,34	1,34	0,92	0,87	1,15
3° Quartil	2,88	1,67	1,22	1,08	1,38
Máximo	18,18	6,51	6,25	3,30	2,87

#### 4.5 Difração de Raios X após tratamento termoquímico de superfície

O protocolo realizado no tratamento de superfície foi descrito em detalhes na seção de metodologia deste trabalho. Após o tratamento de superfície foram realizadas medidas de difração de Raios X para avaliar eventuais alterações na superfície de cada amostra antes da imersão em SBF, os resultados obtidos nesta etapa são discutidos neste item.

As Figura 24 e 27 mostram os difratogramas obtidos para as ligas pós-fusão com tratamento térmico e para as ligas pós-tratamento termoquímico. Comparando-se os dados de DRX das amostras antes a após o tratamento observa-se que os difratogramas são similares. Particularmente para a amostra CoCr observa-se que o pico da reflexão (001) da fase  $\epsilon\text{Co}$  em 44,75 graus se apresenta bastante intenso e estreito o que pode ser atribuído a direção preferencial. Já na amostra com 4% de Boro, observa-se a presença de um pico em torno de 51,4 graus na medida pós-tratamento termoquímico que não foi observado anteriormente. Este pico coincide com a reflexão (002) da fase  $\alpha\text{Co}$ , indicando presença desta fase na amostra. A este pico é atribuído direção preferencial da fase  $\alpha\text{Co}$  também pelo fato de as medidas terem sido feitas no bulk.

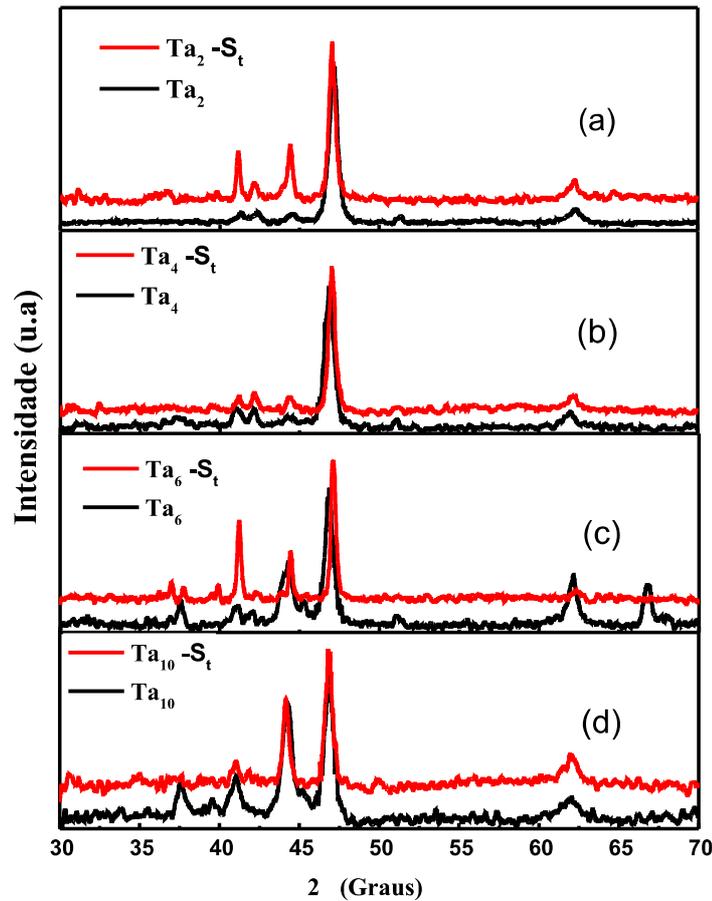


**Figura 24**-Difratogramas de raios X obtido para as amostras (a) CoCr, (b)  $B_2$  e (c)  $B_4$ . As medidas foram realizadas nas amostras pós-fusão (curvas em preto) e nas amostras após tratamento termoquímico (curvas em vermelho). (d) Padrão ICDD dos picos de DRX da fase  $\alpha$ Co, para comparação com respectivo difratogramas da amostra  $B_4$ .

No caso das amostras dopadas com Ta observam-se apenas pequenas alterações (mais acentuadas no caso das amostras  $Ta_2$  e  $Ta_6$ ) na intensidade de alguns picos de difração após o tratamento termoquímico que pode ser atribuída a direção preferencial. Além disso, na amostra  $Ta_6$  os picos de difração das fases  $Co_2Ta$  e  $Cr_2Ta$  são significativamente reduzidos. É importante mencionar que como a medida é feita na amostra em bulk, a detecção de pequenas proporções de fases extras presentes na amostra pode ser fortemente afetada por efeitos de direção preferencial.

Neste caso, pequenas alterações na posição da amostra podem orientar determinadas regiões promovendo aumento na intensidade dos picos equivalentes a determinada fase

secundária, sendo que podem ter sua intensidade drasticamente reduzida ao se deslocar levemente a amostra. Não foi possível detectar a presença de picos de eventuais óxidos cristalinos formados na superfície após o tratamento termoquímico, possivelmente porque a camada superficial destes óxidos é muito fina e não apresentando intensidade suficiente para que possa ser visualizada nos difratogramas das medidas de DRX.



**Figura 25-** Difratogramas de raios X obtido para as amostras (a) Ta2, (b) Ta4, (c) Ta6, (d) Ta10. As medidas foram realizadas nas amostras pós-fusão com tratamento térmico (curva em preto) e nas amostras após tratamento termoquímico (curva em vermelho).

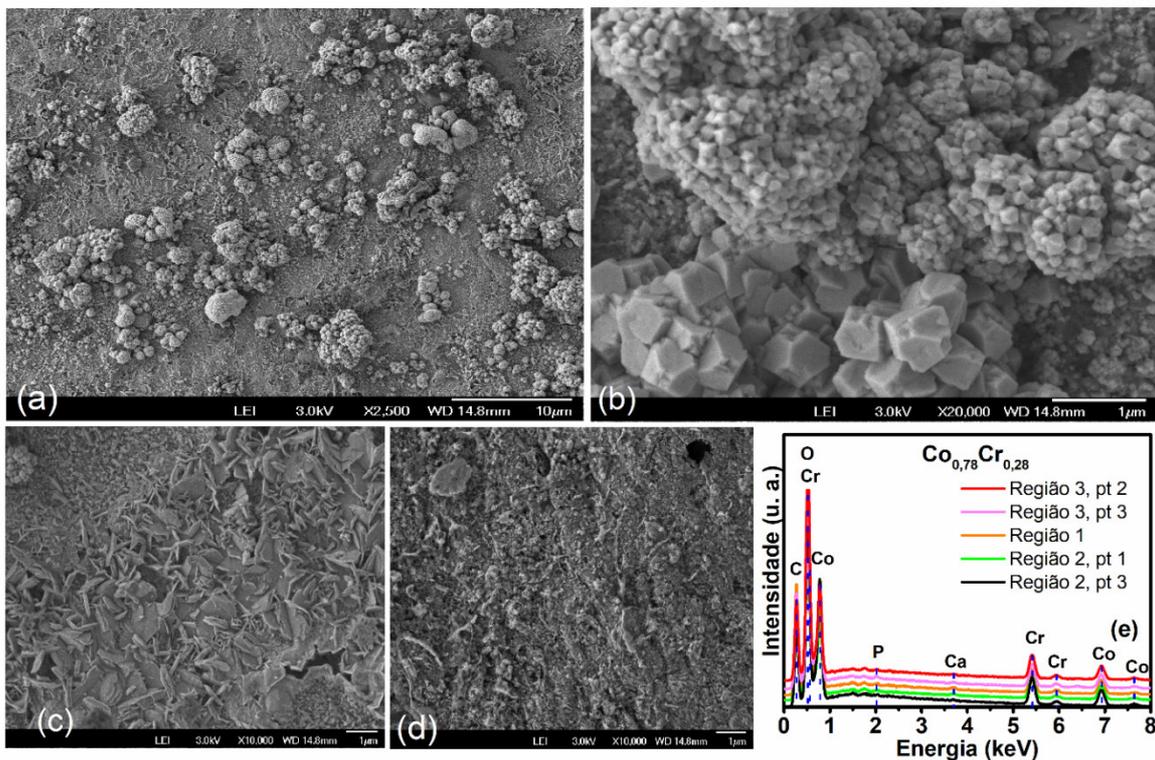
#### 4.6 Estudo da Bioatividade *in vitro*

Posteriormente ao tratamento termoquímico as amostras foram imersas em fluido SBF por 28 dias, sob temperatura controlada. Após a exposição ao SBF foram realizadas medidas de MEV, EDS e de difração de raios X para verificar presença de materiais bioativos na superfície das ligas.

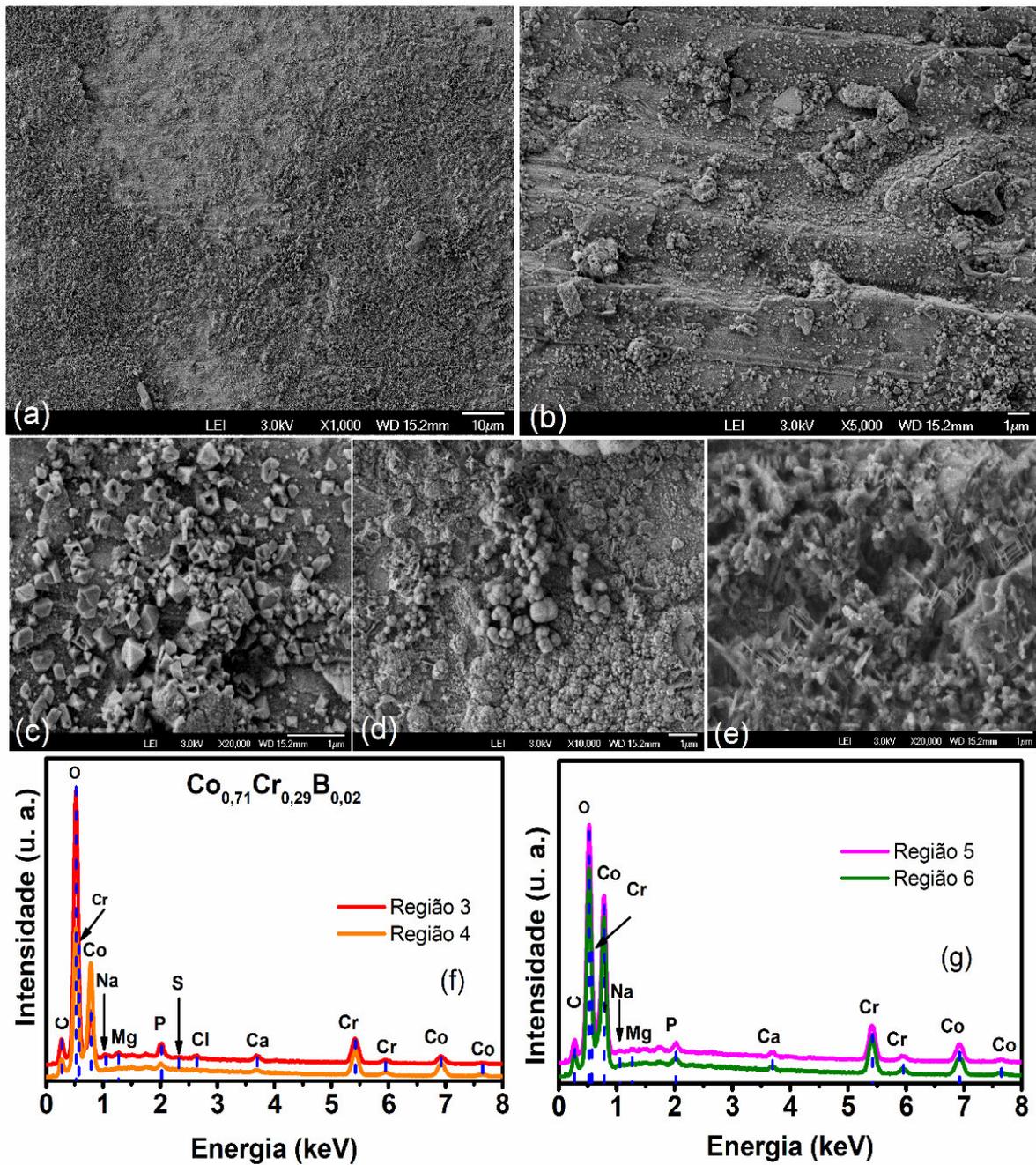
#### 4.6.1 Amostras tratadas termoquimicamente, medidas de MEV e EDS pós SBF por 28 dias

Para analisar a bioatividade, utilizamos medidas MEV e EDS na superfície das amostras em estudo. As ligas metálicas foram inicialmente submetidas a um tratamento termoquímico (descrito na seção anterior) e posteriormente submetidas ao teste de bioatividade *in vitro*. Nestes testes, inicialmente, as amostras foram imersas em SBF por 28 dias e mantidas sob temperatura de 36,5 °C e na sequência, foram realizadas as medidas de MEV, EDS e DRX.

As Figuras 26 a 34 mostram os dados de MEV e EDS obtido na superfície das amostras CoCr, B<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>, Ta<sub>2</sub>, Ta<sub>4</sub>, Ta<sub>6</sub> e Ta<sub>10</sub>, respectivamente. As imagens de MEV mostram de forma ampliada (escala da ordem de μm) a morfologia da superfície das amostras e os espectros de EDS fornecem uma avaliação qualitativa da composição dos constituintes presentes na microestrutura. Os espectros de EDS foram obtidos em diferentes pontos em cada amostra.



**Figura 26-**(a) Imagem da superfície da amostra CoCr obtida por Microscopia eletrônica de varredura-MEV. Ampliações das diferentes estruturas observadas em 20.000 vezes (b) e 10.000 vezes (c) e (d). Espectros de EDS obtidos em diferentes regiões da amostra (e).



**Figura 27-**(a) Imagem da superfície da amostra B<sub>2</sub> obtida por MEV. Ampliações das diferentes estruturas observadas em 5.000 vezes (b), 20.000 vezes (c) e (e) e 10.000 vezes (d). Espectros de EDS obtidos em diferentes regiões da amostra (f) e (g).

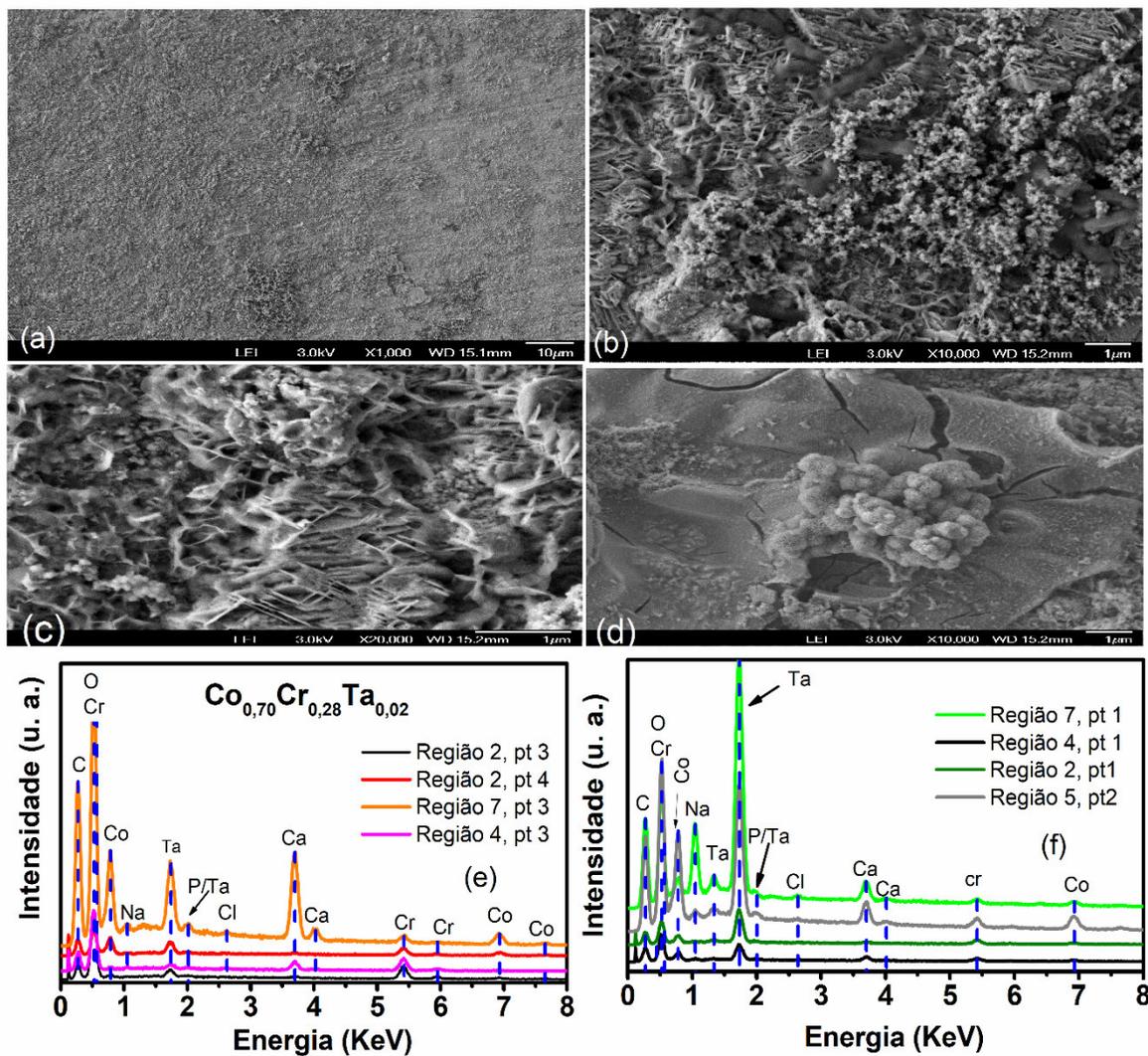
**Figura 28-**(a) Imagem da superfície da amostra B<sub>4</sub> obtida por MEV. Ampliações das diferentes estruturas observadas em 10.000 vezes (b), 5.000 vezes (c) e 20.000 vezes (d) e (e). Espectros de EDS obtidos em diferentes regiões da amostra (f), (g) e (h).

Analisando a superfície das amostras em estudo podemos observar a presença de depósitos superficiais com diferentes morfologias. Na amostra com CoCr observa-se regiões com presença de aglomerados de cristais e regiões com microestrutura na forma de placas relativamente espessas. As análises por EDS mostram a presença de Co, Cr e O indicando existência de óxidos de Co, Cr na superfície.

Nas amostras com 2 e 4% de boro, além de alguns cristais com geometria bem definida, observa-se aglomerados recoberto por placas muito finas sendo que estes aglomerados aparecem em maior quantidade e tamanho na amostra B<sub>4</sub>. As análises por EDS mostram regiões com a presença de Ca, P (em maior quantidade na amostra com 4% de B) Cl,

Na, Mg e S. Além disso, na amostra com B<sub>4</sub> também são observadas microrregiões com grandes concentrações de Ca ou de Cl.

A presença mais significativa dos elementos Ca, P juntamente com o O são fortes evidências da presença de hidroxiapatita na superfície da amostra. Particularmente o aumento nas intensidades de Ca e P com a concentração de 4% de B, sugere que o elemento boro favorece a bioatividade nas ligas em questão.

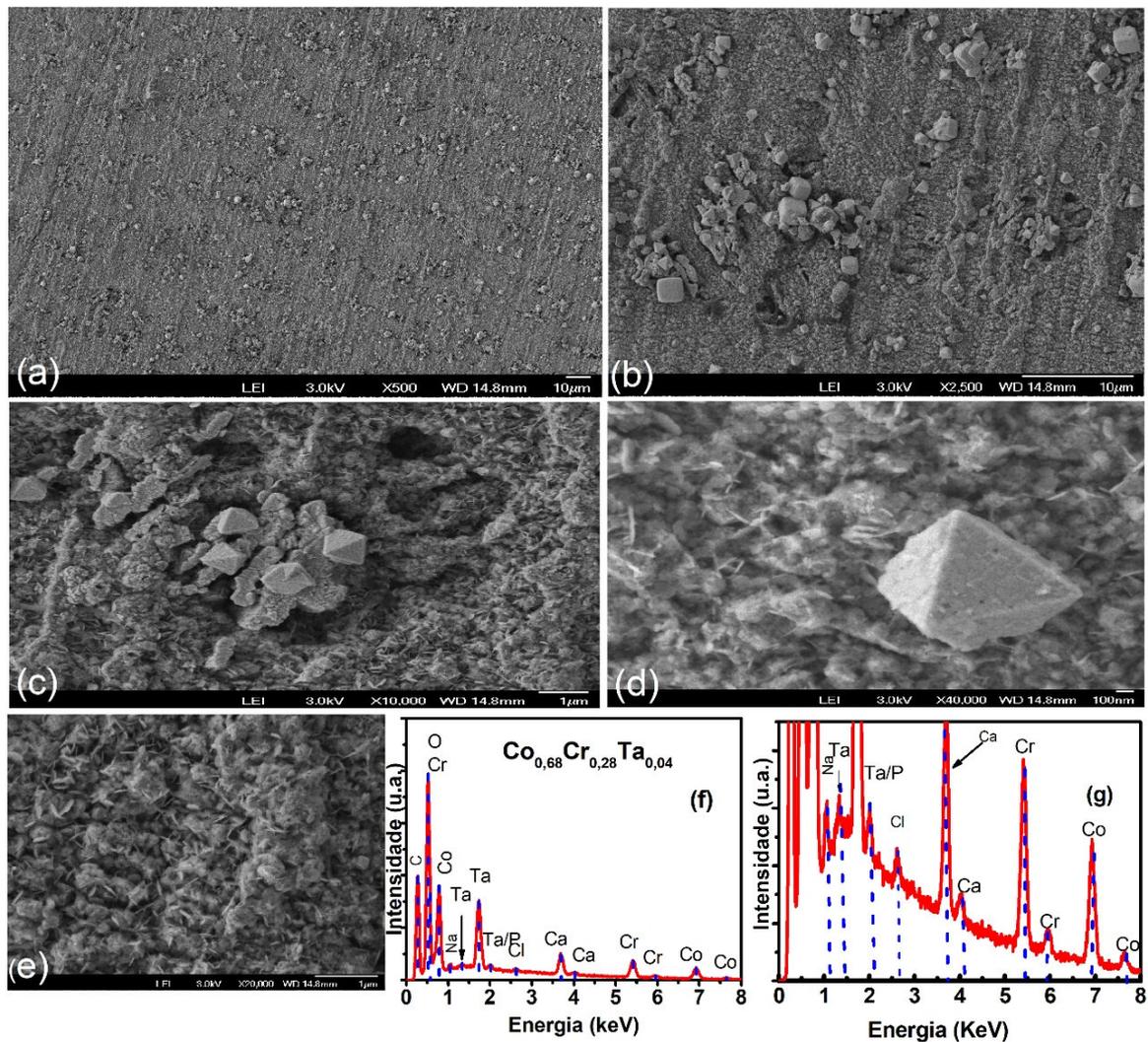


**Figura 29-**(a) Imagem da superfície da amostra Ta<sub>2</sub> obtida por MEV. Ampliações das diferentes estruturas observadas em 10.000 vezes(b) e (d) e em (c) 20.000 vezes. Espectros de EDS obtidos em diferentes regiões da amostra (e) e (f).

Analisando a morfologia superficial das amostras com as diferentes concentrações de Ta como elemento liga observa-se algumas semelhanças com as amostras com boro. A presença de alguns cristais com geometria bem definida nas amostras 4 e 6%, aglomerados

recobertos por placas muito finas estão presentes nas amostras 2 e 6%. As microplacas em meio aos depósitos são visíveis nas amostras com 2, 4 e 6%.

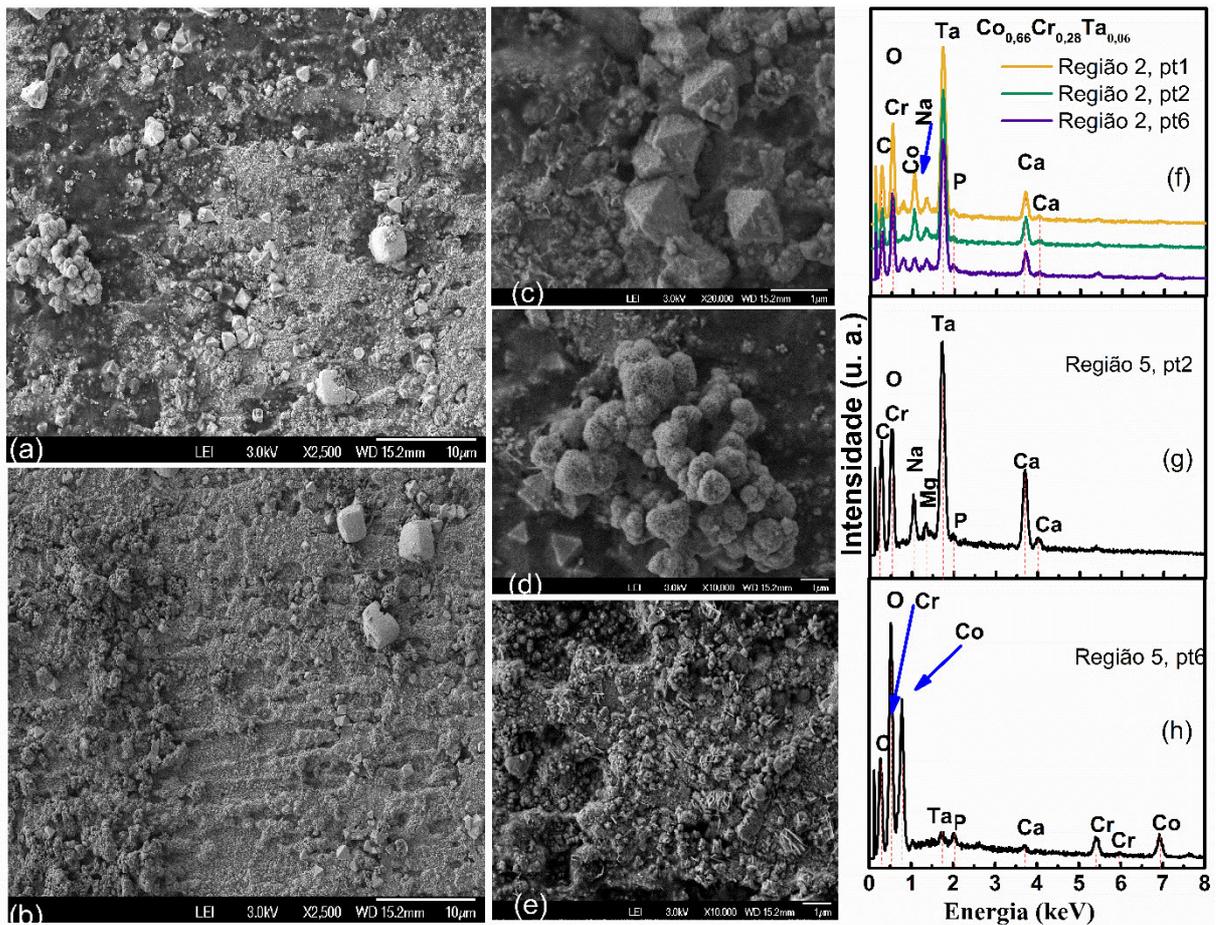
As medidas de EDS mostram regiões com a presença de Ca e P (na forma de picos com variação de intensidade indicando diferentes proporções Ca:P) e também constata a presença de Cl, Na, Mg e S em algumas regiões. Particularmente a amostra com 10% de Ta mostrou depósitos com grandes concentrações de Ca ou de Cl.



**Figura 30-**(a) Imagem da superfície da amostra Ta<sub>4</sub> obtida por MEV. Ampliações das diferentes estruturas observadas em 2.500 vezes (b), 10.000 vezes (c), 20.000 vezes (e) e 40.000 vezes (d). Espectros de EDS obtidos em diferentes regiões da amostra (f) e (g).

Em todas as amostras analisadas observa-se a presença de O em quantidades que variam de acordo com a amostra e a região analisada, sendo um componente dos óxidos metálicos e outros componentes provenientes do SBF. A presença de carbono se deve principalmente ao recobrimento das amostras, porém ele pode estar presente em carbonatos.

Usualmente, tanto os carbonatos quanto como os íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) podem se ligar a cátions tais como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ . Além disso, o fósforo e o oxigênio podem se ligar formando íons fosfatos que possivelmente podem interagir com os cátions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ . Tanto no meio biológico quanto em solução aquosa como o SBF, a formação de apatitas ocorre em meio contendo, além de íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  e íons-traços essenciais tais como:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , assim os resultados de EDS apotam a presença de íons esperados para constituições de apatitas biológicas.<sup>[81]</sup>



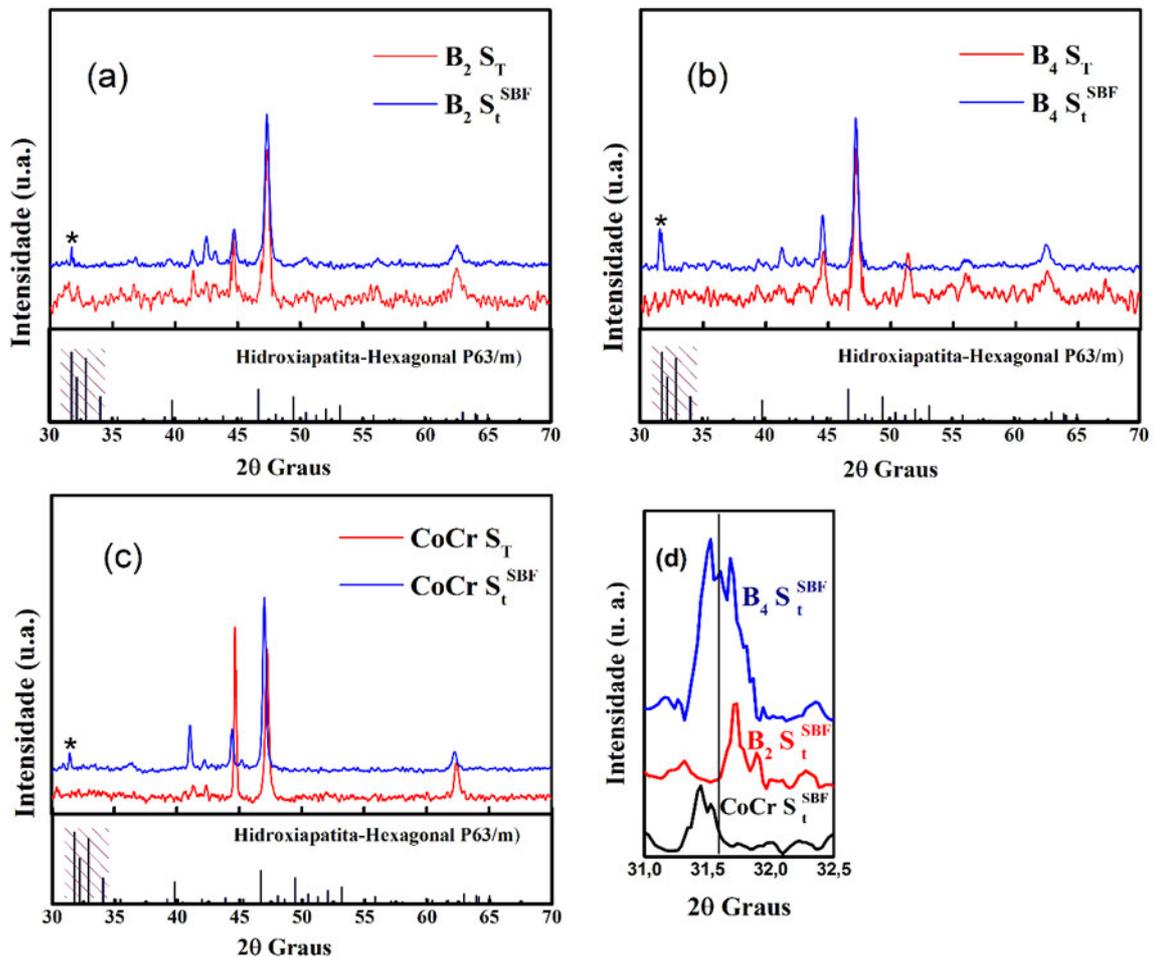
**Figura 31-**(a) e (b) Imagens da superfície da amostra  $\text{Ta}_6$  obtidas por MEV. Ampliações das diferentes estruturas observadas em 20.000 vezes (c) e 10.000 vezes (d) e (e). Espectros de EDS obtidos em diferentes regiões da amostra (f), (g) e (h).

**Figura 32-**(a) Imagem da superfície da amostra Ta<sub>0,1</sub> obtida por MEV. Ampliações das diferentes estruturas observadas em (b) e (c) 2.500 vezes, (d) 20.000 vezes e (e) 10.000 vezes. Espectros de EDS obtidos em diferentes regiões da amostra (f) a (j).

#### ***4.6.2 Difração de Raios X após a imersão em SBF***

As mudanças na superfície das amostras decorrentes da exposição delas ao SBF foram também avaliadas usando medidas de difração de raios X. As Figura 33 e 36 mostram para proposta de comparação, os difratogramas obtidos para as ligas após serem submetidas a tratamento termoquímico e após imersão em SBF por 28 dias. O símbolo \* indica posições  $2\theta$  em que surgiram picos de difração após a exposição ao SBF. Em todas as amostras em estudo destaca-se a presença de picos de difração em torno de  $31,5^\circ$ , observada na medida realizada após imersão em SBF. Esta região é mostrada de forma ampliada nas Figura 33(d). No caso das ligas Co-Cr e B<sub>2</sub> este pico está ligeiramente deslocado em relação a posição  $2\theta = 31,5$  graus. Já o difratograma da amostra B<sub>4</sub> mostra a sobreposição de três picos entorno desta região. Nas amostras com Ta também se observa a presença de picos de difração em torno de  $31,5$  graus, sendo que a amostra com 2% de Ta apresenta três picos de difração ligeiramente

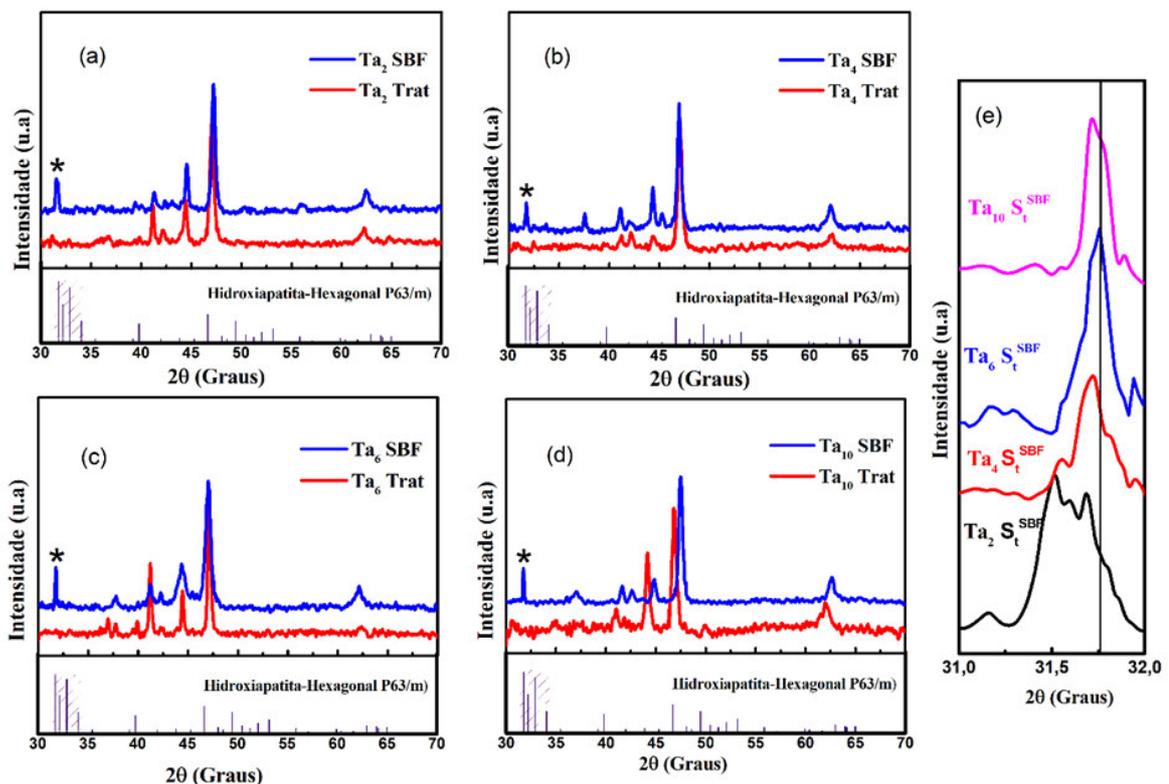
deslocados desta posição. Demais variações nos difratogramas observadas em outras regiões podem ser atribuídas a efeitos de direção preferencial já discutido anteriormente.



**Figura 33**-Difratogramas de raios X obtido para as amostras (a)  $B_2$ , (b)  $B_4$  e (c)  $CoCr$ , após tratamento termoquímico e após a imersão de 28 dias em SBF. Na parte inferior é mostrado o padrão ICDD dos picos de DRX da hidroxiapatita, para comparação com os respectivos difratogramas das amostras. (d) Comparação do pico de DRX na região em torno de 31,5 graus para as três amostras após imersão em SBF.

É importante mencionar que a hidroxiapatita tem seu pico de difração mais intenso em torno de  $2\theta = 31,55$  graus (veja o padrão ICDD dos picos de DRX na parte inferior das Figuras 28 e 29).<sup>[83]</sup> Por outro lado, cristais de NaCl (estrutura cúbica com grupo espacial Fm-3m) apresentam dois picos de difração com intensidade relevante no intervalo entre 30 e 70 graus sendo que o pico de maior intensidade ocorre em torno de 31,7 graus seguido de um pico de 45,7 graus ( $\sim 55\%$  da intensidade ao pico principal). Desta forma analisando os dados de DRX pós-SBF é possível inferir a presença Hidroxiapatita nas amostras cuja principal evidencia é a presença de picos de difração bem definidos em torno de 31,5 graus, sendo que pequeno deslocamento na posição do pico (ou alargamento de pico) nesta região podem ser

devido a variações na composição Ca:P da hidroxiapatita formada, o que é consistente com os dados de EDS. Estas alterações podem ainda ser devido a contribuição de outros fosfatos, por exemplo, o fosfato octacálcico, fosfato de Tricálcico.<sup>[70,81]</sup> Outra possibilidade seria a presença de defeitos na estrutura da hidroxiapatita. De fato, Li e colaboradores<sup>[78]</sup> reportam na literatura que a presença de picos de DRX largos indicam que a apatita formada possui um estrutura cristalina defeituosa e essa estrutura sugere a formação de hidroxiapatita contendo carbonatos em sua superfície. Por outro lado, devido à proximidade do pico principal de difração do NaCl nesta região é possível haver também a contribuição de microcristais de NaCl o que também é consistente com as medidas de EDS que mostram presença de Na e Cl em determinadas regiões da amostra. Além disso, algumas das microestruturas observadas nas medidas de MEV e EDS estão presentes na amostra em quantidades muito pequenas e, fora do limite de detecção da técnica de DRX.



**Figura 34**-Difratogramas de raios X obtido para as amostras (a)  $Ta_2$ , (b)  $Ta_4$ , (c)  $Ta_6$  e (d)  $Ta_{10}$  das ligas após tratamento termoquímico e após a imersão de 28 dias em SBF. Nas partes inferiores das figuras é mostrado o padrão ICDD dos picos de DRX da hidroxiapatita, para comparação com os respectivos difratogramas das amostras. (e) Comparação do pico de DRX na região em torno de 31,5 graus para as quatro amostras após imersão em SBF.

As amostras com picos mais alargados na região de 31,5 graus foram: B<sub>4</sub> e Ta<sub>2</sub> enquanto que as maiores intensidades nesta região foram observadas para as amostras B<sub>4</sub> e Ta<sub>6</sub>. Esse resultado indica que as dopagens propostas para as ligas CoCr influenciam positivamente na bioatividade da liga CoCr. Porém, são interessantes mais tempo de exposição ao SBF para acompanhar a evolução destas microestruturas superficiais onde espera-se que ocorra um aumento na quantidade de hidroxiapatita na superfície da amostra.

## 5 CONCLUSÕES

O desenvolvimento deste trabalho possibilitou a síntese de ligas Co-Cr dopadas com B e Ta por meio de fusão em forno a arco voltaico e a investigação das propriedades estruturais, densidade, dureza e bioatividade das amostras.

Com as análises estruturais por difração de raios X e refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld verificou-se que a liga CoCr cristaliza-se com a fase cristalográfica majoritária de estrutura hexagonal compacta do Co (fase  $\epsilon$ Co com grupo espacial P63/mmc) e uma fase cristalográfica secundária de estrutura tetragonal do CoCr (grupo espacial P42/mmm). Tanto a adição de boro na liga como a substituição parcial de Co por Ta provoca redução da fase tetragonal e o surgimento de outras fases como a  $\text{Cr}_2\text{B}$  para as amostras com B e, nas amostras com Ta observa-se a presença das fases  $\text{Co}_2\text{Ta}$ ,  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  (para amostra  $\text{Ta}_6$ ) e a fase cúbica do Co (fase  $\alpha$ Co) de alta temperatura.

Em ambos os grupos de amostras se observa um aumento dos parâmetros de rede e consequentemente do volume da célula unitária da fase  $\epsilon$ Co com a inserção do elemento de liga B ou Ta (exceto para a amostra  $\text{Ta}_6$ ). Sendo que esse aumento é da ordem de 1% nas amostras com B e ocorre possivelmente devido à presença de átomos de boro nos interstícios da rede  $\epsilon$ Co, provocando do volume. Já a expansão do volume nas amostras com Ta é da ordem de 3,1% e neste caso, ela ocorre porque o Ta é um átomo que possui raio atômico 19% maior que o raio atômico do Co e ao substituir posições do Co, este expande a rede localmente o que resulta em uma expansão global no valor médio do volume da célula unitária da amostra. Apesar de os dados de densidade não mostrarem variações significativas considerando-se os erros experimentais, as flutuações observadas podem estar relacionadas tanto com as alterações estruturais (expansão de volume da fase Co e alteração nas fases secundárias presente nas amostras) com o aumento no valor da massa dos constituintes (adição de átomos de B na rede ou devido a substituição do Co pelo Ta mais pesado).

A adição dos elementos liga B ou Ta promovem grandes alterações na dureza Vickers do material. Sendo que a inserção de Ta promove um aumento gradual na dureza das ligas; particularmente observa-se um aumento em torno de 33% na amostra  $\text{Ta}_6$ . O aumento de dureza é muito mais significativo nas amostras com B, sendo que a adição de apenas 4% de B na liga promove um aumento de dureza em torno de 100% em relação a amostra base  $\text{Co}_{0,72}\text{Cr}_{0,28}$ . Este resultado é particularmente interessante visto que as ligas de Co-Cr são as

mais utilizadas em situações em que é solicitado maior resistência mecânica por parte do biomaterial, como os casos de implantes em quadril e dentários.

Análise superficial usando AFM mostra presença de precipitados na superfície das amostras sendo que a maior rugosidade foi observada para as amostras B<sub>2</sub> e T<sub>6</sub>. A avaliação da cinética mostra que a liga B<sub>4</sub> apresenta maior interação com o SBF nos primeiros cento e vinte minutos de exposição, quando comparada com a liga T<sub>6</sub>. A maior adesão da amostra B<sub>4</sub> foi observada aos 30 minutos de exposição. As análises do nível de bioatividade das ligas em estudo, realizado por testes *in vitro* submetendo as amostras ao SBF por 28 dias, mostraram a presença de diferentes microestruturas na superfície das ligas. As medidas EDS mostraram presença de Co, Cr, P, Ca e O em todas as amostras analisadas, além da presença de Ta, nas ligas da série (Co<sub>0,72-x</sub>Ta<sub>x</sub>)Cr<sub>0,28</sub>. Além disso, mostraram regiões com a presença de Ca e P (na forma de picos com variação na intensidade indicando diferentes proporções Ca:P) e foi constatada a presença de Cl, Na, Mg e S em algumas regiões, sendo os dois últimos em quantidades bem pequenas. As análises destes dados indicam a presença de íons esperados para constituições de apatitas biológicas.

Com os dados de DRX foi possível observar a presença de picos de difração induzidos pela exposição ao SBF por 28 dias. Os picos de difração em torno de 31,5 graus, coincide com a região onde a hidroxiapatita tem seu pico de difração mais intenso, mas também pode ter contribuição de microcristais de NaCl. As variações observadas no perfil (presença de picos largos ou sobreposição de picos) e na posição dos picos de DRX em torno de  $2\theta = 31,5$  graus podem ser indicativos da contribuição do NaCl ou de outros fosfatos, ou ainda possivelmente devido a hidroxiapatita com estrutura cristalina defeituosa.

## 6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Como perspectivas futuras destacam-se a continuação deste estudo alterando-se o tratamento termoquímico visando diminuir a presença de depósitos superficiais que aparecem quando a liga é exposta ao SBF por 28 dias. Com a alteração do tratamento superficial espera-se também promover um aumento na taxa de crescimento de hidroxiapatita. Estudos aumentando o tempo de exposição ao SBF também poderão ser realizados a fim de acompanhar a evolução das microestruturas formadas bem como verificar um aumento na quantidade de hidroxiapatita na superfície da amostra, para os tratamentos superficiais que não atingirem recobrimento em 28 dias, como o caso do presente estudo.

Realização de medidas do módulo de elasticidade a fim de verificar se o aumento de dureza pode estar afetando a elasticidade do material, bem como buscar uma proporção ideal entre os parâmetros dureza e elasticidade através da inserção controlada de B na liga.

Realização de medidas de citotoxicidade das amostras antes e após o tratamento termoquímico e exposição ao SBF.

Podem ainda ser realizados estudos sobre os efeitos da adição dos elementos liga Ta e B em outras ligas Co-Cr como, por exemplo, as ligas Co-Cr-W e Co-Cr-Mo e investigar o efeito de diferentes tratamentos termoquímicos na bioatividade destes biomateriais.

## REFERÊNCIAS

---

- [<sup>1</sup>] P.C.S. Faria-Tischer, C.A. Tischer, Nanobiotechnologia: plataforma tecnológica para biomateriais e aplicação biológica de nanoestruturas, *BBR - Biochem. Biotechnol. Reports*. 1 (2012) 32–53. <https://doi.org/10.5433/2316-5200.2012v1n1p32>.
- [<sup>2</sup>] C.C. Gomes, L.M. Moreira, V.J.S.V. Santos, A.S. Ramos, J.P. Lyon, C.P. Soares, F. V. Santos, Assessment of the genetic risks of a metallic alloy used in medical implants, *Genet. Mol. Biol.* 34 (2011) 116–121. <https://doi.org/10.1590/S1415-47572010005000118>.
- [<sup>3</sup>] J. HUBBELL, Bioactive biomaterials, *Curr. Opin. Biotechnol.* 10 (1999) 123–129. [https://doi.org/10.1016/S0958-1669\(99\)80021-4](https://doi.org/10.1016/S0958-1669(99)80021-4).
- [<sup>4</sup>] M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda, Development of new metallic alloys for biomedical applications, *Acta Biomater.* 8 (2012) 3888–3903. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.06.037>.
- [<sup>5</sup>] P.C. C. Charmetant, V. Phaner, I. Fayolle-Minon, B. Fernandez, A. Condemine, B. Le Quang, P. Giraux, Osteoporose, *Ann. Phys. Rehabil. Med.* 52 (2009) e18–e20. <https://doi.org/10.1016/j.rehab.2009.07.005>.
- [<sup>6</sup>] Q. Chen, G.A. Thouas, Metallic implant biomaterials, *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 87 (2015) 1–57. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.10.001>.
- [<sup>7</sup>] D.F. Williams, On the mechanisms of biocompatibility, *Biomaterials*. 29 (2008) 2941–2953. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.04.023>.
- [<sup>8</sup>] D.F. Williams, On the nature of biomaterials, *Biomaterials*. 30 (2009) 5897–5909. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.07.027>.
- [<sup>9</sup>] E.E. Hall, R.M. Meffert, J.S. Hermann, J.T. Mellonig, D.L. Cochran, Comparison of Bioactive Glass to Demineralized Freeze-Dried Bone Allograft in the Treatment of Intrabony Defects Around Implants in the Canine Mandible, *J. Periodontol.* 70 (1999) 526–535. <https://doi.org/10.1902/jop.1999.70.5.526>.
- [<sup>10</sup>] J. Charnley, ANCHORAGE OF THE FEMORAL HEAD PROSTHESIS TO THE SHAFT OF THE FEMUR, *J. Bone Joint Surg. Br.* 42-B (1960) 28–30. <https://doi.org/10.1302/0301-620X.42B1.28>.
- [<sup>11</sup>] B.D. Ratner, A.S. Hoffman, M.D. Frederick J. Schoen, Jack E. Lemons., *Biomaterials science*, 2nd ed., San Diego, 2004.
- [<sup>12</sup>] P.I. Brånemark, U. Breine, B. Johansson, P.J. Roylance, H. Röckert, J.M. Yoffey, REGENERATION OF BONE MARROW, *Cells Tissues Organs*. 59 (1964) 1–46. <https://doi.org/10.1159/000142601>.
- [<sup>13</sup>] W.J. Buehler, F.E. Wang, A summary of recent research on the nitinol alloys and their potential application in ocean engineering, *Ocean Eng.* 1 (1968) 105–120. [https://doi.org/10.1016/0029-8018\(68\)90019-X](https://doi.org/10.1016/0029-8018(68)90019-X).

- 
- [14] M. Long, H. Rack, Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective, *Biomaterials*. 19 (1998) 1621–1639. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(97\)00146-4](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(97)00146-4).
- [15] V. Friberg, L.; Nordberg, GF; Vouk, *Manual sobre toxicologia de metais.*, 1st ed., Amsterdã, 1979.
- [16] L.S. de A.F. Oliveira, C.S. Oliveira, A.P.L. Machado, F.P. Rosa, Biomateriais com aplicação na regeneração óssea – método de análise e perspectivas futuras, *Rev. Ciências Médicas e Biológicas*. 9 (2010) 37. <https://doi.org/10.9771/cmbio.v9i1.4730>.
- [17] J.W.D. Calister, D.G. Rethwisch, *Ciência e engenharia dos materiais*, 9th ed., Rio de Janeiro, 2016.
- [18] J. D. Lee, *Química inorgânica não tão concisa*, 5th ed., São Paulo, 1999.
- [19] Shackelford James F., *Ciência dos materiais*, 6th ed., São Paulo, 2006.
- [20] R. Huiskes, H. Weinans, B. Van Rietbergen, The Relationship Between Stress Shielding and Bone Resorption Around Total Hip Stems and the Effects of Flexible Materials, *Clin. Orthop. Relat. Res. NA*; (1992) 124–134. <https://doi.org/10.1097/00003086-199201000-00014>.
- [21] T. Albrektsson, P.-I. Brånemark, H.-A. Hansson, J. Lindström, Osseointegrated Titanium Implants: Requirements for Ensuring a Long-Lasting, Direct Bone-to-Implant Anchorage in Man, *Acta Orthop. Scand*. 52 (1981) 155–170. <https://doi.org/10.3109/17453678108991776>.
- [22] T. Kokubo, S. Yamaguchi, Growth of Novel Ceramic Layers on Metals via Chemical and Heat Treatments for Inducing Various Biological Functions, *Front. Bioeng. Biotechnol.* 3 (2015) 1–13. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2015.00176>.
- [23] L.H.M. Antunes, C.R.P. de Lima, Cobalt-Chromium Alloys – Properties and Applications ☆, in: *Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.*, Elsevier, 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.09386-3>.
- [24] T. Hanawa, In vivo metallic biomaterials and surface modification, *Mater. Sci. Eng. A*. 267 (1999) 260–266. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00101-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00101-X).
- [25] J.L. Ramirez, H. Quintana, G. Galicia, T. Hernandez, Electrochemical Evaluation of the Chitosan-Gelatin Biopolymer as a Detached Film with a Body Simulated Physiological Solution, *Port. Electrochim. Acta*. 38 (2020) 59–68. <https://doi.org/10.4152/pea.202001059>.
- [26] A. Mahajan, S.S. Sidhu, Surface modification of metallic biomaterials for enhanced functionality: a review, *Mater. Technol.* 33 (2018) 93–105. <https://doi.org/10.1080/10667857.2017.1377971>.
- [27] M.K. Sabra, F. Maksoud, Elastic constants of boron hydrogen chains in monoclinic crystal, *J. Alloys Compd.* 725 (2017) 1182–1187. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.250>.

- 
- [28] Q. Fu, M.N. Rahaman, H. Fu, X. Liu, Silicate, borosilicate, and borate bioactive glass scaffolds with controllable degradation rate for bone tissue engineering applications. I. Preparation and in vitro degradation, *J. Biomed. Mater. Res. Part A*. 95A (2010) 164–171. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.32824>.
- [29] A.A. Gorustovich, J.M.P. López, M.B. Guglielmotti, R.L. Cabrini, Biological performance of boron-modified bioactive glass particles implanted in rat tibia bone marrow, *Biomed. Mater.* 1 (2006) 100–105. <https://doi.org/10.1088/1748-6041/1/3/002>.
- [30] V.K. Balla, S. Bodhak, S. Bose, A. Bandyopadhyay, Porous tantalum structures for bone implants: Fabrication, mechanical and in vitro biological properties, *Acta Biomater.* 6 (2010) 3349–3359. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.01.046>.
- [31] H. Kato, T. Nakamura, S. Nishiguchi, Y. Matsusue, M. Kobayashi, T. Miyazaki, H.M. Kim, T. Kokubo, Bonding of alkali- and heat-treated tantalum implants to bone, *J. Biomed. Mater. Res.* 53 (2000) 28–35. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(2000\)53:1<28::AID-JBM4>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(2000)53:1<28::AID-JBM4>3.0.CO;2-F).
- [32] B.R. Levine, S. Sporer, R.A. Poggie, C.J. Della Valle, J.J. Jacobs, Experimental and clinical performance of porous tantalum in orthopedic surgery, *Biomaterials.* 27 (2006) 4671–4681. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.04.041>.
- [33] M.-D. Bermúdez, F.J. Carrión, G. Martínez-Nicolás, R. López, Erosion–corrosion of stainless steels, titanium, tantalum and zirconium, *Wear.* 258 (2005) 693–700. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2004.09.023>.
- [34] A. Robin, J.L. Rosa, Corrosion behavior of niobium, tantalum and their alloys in hot hydrochloric and phosphoric acid solutions, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 18 (2000) 13–21. [https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(99\)00034-7](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(99)00034-7).
- [35] D.M. Findlay, K. Welldon, G.J. Atkins, D.W. Howie, A.C.W. Zannettino, D. Bobyne, The proliferation and phenotypic expression of human osteoblasts on tantalum metal, *Biomaterials.* 25 (2004) 2215–2227. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.09.005>.
- [36] K.J. Welldon, G.J. Atkins, D.W. Howie, D.M. Findlay, Primary human osteoblasts grow into porous tantalum and maintain an osteoblastic phenotype, *J. Biomed. Mater. Res. Part A*. 84A (2008) 691–701. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.31336>.
- [37] C.M. Stanford, Surface modifications of implants, *Oral Maxillofac. Surg. Clin. North Am.* 14 (2002) 39–51. [https://doi.org/10.1016/S1042-3699\(02\)00016-X](https://doi.org/10.1016/S1042-3699(02)00016-X).
- [38] M. Niinomi, Recent progress in research and development of metallic structural biomaterials with mainly focusing on mechanical biocompatibility, *Mater. Trans.* 59 (2018) 1–13. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2017180>.
- [39] A.L.R. Pires, A.C.K. Bierhalz, Â.M. Moraes, BIOMATERIALS: TYPES, APPLICATIONS, AND MARKET, *Quim. Nova.* 38 (2015) 957–971. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150094>.

- 
- [40] L.L. Hench, The story of Bioglass®, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 17 (2006) 967–978. <https://doi.org/10.1007/s10856-006-0432-z>.
- [41] M. Niinomi, Recent metallic materials for biomedical applications, *Metall. Mater. Trans. A.* 33 (2002) 477–486. <https://doi.org/10.1007/s11661-002-0109-2>.
- [42] N. Patel, P. Gohil, A review on biomaterials: scope, applications & human anatomy significance, *Int. J. Emerg. Technol. Adv. Eng.* 2 (2012) 91–101.
- [43] S. Yadav, S. Gangwar, An Overview on Recent progresses and future perspective of biomaterials, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 404 (2018) 012013. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/404/1/012013>.
- [44] S. Bose, D. Banerjee, A. Bandyopadhyay, Introduction to Biomaterials and Devices for Bone Disorders, in: *Mater. Bone Disord.*, Elsevier, 2017: pp. 1–27. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802792-9.00001-X>.
- [45] M.M. Stevens, Biomaterials for bone tissue engineering, *Mater. Today.* 11 (2008) 18–25. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(08\)70086-5](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(08)70086-5).
- [46] H.A. Zaman, S. Sharif, D.-W. Kim, M.H. Idris, M.A. Suhaimi, Z. Tumurkhuyag, Machinability of Cobalt-based and Cobalt Chromium Molybdenum Alloys - A Review, *Procedia Manuf.* 11 (2017) 563–570. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2017.07.150>.
- [47] N.S. Manam, W.S.W. Harun, D.N.A. Shri, S.A.C. Ghani, T. Kurniawan, M.H. Ismail, M.H.I. Ibrahim, Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review, *J. Alloys Compd.* 701 (2017) 698–715. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.196>.
- [48] A. Aherwar, A. Singh, Cobalt Based Alloy: A Better Choice Biomaterial for Hip Implants Micro-electrical discharge machining ( $\mu$ -EDM) View project Analysis of wear properties of aluminium based journal bearing alloys with and without lubrication. View project, (2016). <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.2501.5284>.
- [49] K.C. Antony, Wear-Resistant Cobalt-Base Alloys, *JOM.* 35 (1983) 52–60. <https://doi.org/10.1007/BF03338205>.
- [50] NOVÁ, K., NOVÁK, P., DVORSKÝ, D., “Influence of alloying elements on the mechanical properties of a cobalt-based alloy produced with powder metallurgy,” **Materiali in tehnologije**, vol. 51, no. 3, p. 443–447, 2017. Doi:10.17222/mit.2016.054
- [51] J. Davis, Handbook of Materials for Medical Devices, ASM Int. (2003) 205–216. <https://doi.org/10.1361/hmmd2003p001>.
- [52] B.D. Ratner, A.S. Hoffman, M.D. Frederick J. Schoen, Jack E. Lemons., Biomaterials science, 2nd ed., San Diego, 2004.

- 
- [53] D. Mu, B. Shen, X. Zhao, Effects of boronizing on mechanical and dry-sliding wear properties of CoCrMo alloy, *Mater. Des.* 31 (2010) 3933–3936. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.03.024>.
- [54] K. Yamanaka, M. Mori, A. Chiba, Mechanical properties of as-forged Ni-free Co–29Cr–6Mo alloys with ultrafine-grained microstructure, *Mater. Sci. Eng. A.* 528 (2011) 5961–5966. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.04.027>.
- [55] B. Patel, G. Favaro, F. Inam, M.J. Reece, A. Angadji, W. Bonfield, J. Huang, M. Edirisinghe, Cobalt-based orthopaedic alloys: Relationship between forming route, microstructure and tribological performance, *Mater. Sci. Eng. C.* 32 (2012) 1222–1229. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.03.012>.
- [56] M.A.L. Hernandez-Rodriguez, R.D. Mercado-Solis, G. Presbítero, D.E. Lozano, G.M. Martinez-Cazares, Y. Bedolla-Gil, Influence of boron additions and heat treatments on the fatigue resistance of CoCrMo alloys, *Materials (Basel)*. 12 (2019) 1–9. <https://doi.org/10.3390/ma12071076>.
- [57] D. Klarstrom, P. Crook, A. Sharif, Cobalt Alloys: Alloying and Thermomechanical Processing, *Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.* (2017). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.09213-4>.
- [58] J. Gallo, E. Gibon, S.B. Goodman, Implants for Joint Replacement of the Hip and Knee, in: *Mater. Bone Disord.*, Elsevier, 2017: pp. 119–196. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802792-9.00004-5>.
- [59] K. Hokkirigawa, K. Kato, Z.Z. Li, The effect of hardness on the transition of the abrasive wear mechanism of steels, *Wear*. 123 (1988) 241–251. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(88\)90102-0](https://doi.org/10.1016/0043-1648(88)90102-0).
- [60] M. Wang, Developing bioactive composite materials for tissue replacement, *Biomaterials*. 24 (2003) 2133–2151. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00037-1](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00037-1).
- [61] T. Kokubo, Bioactive glass ceramics: properties and applications, *Biomaterials*. 12 (1991) 155–163. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(91\)90194-F](https://doi.org/10.1016/0142-9612(91)90194-F).
- [62] T. Kokubo, H.-M. Kim, M. Kawashita, Novel bioactive materials with different mechanical properties, *Biomaterials*. 24 (2003) 2161–2175. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00044-9](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00044-9).
- [63] T. Kokubo, H.-M. Kim, M. Kawashita, T. Nakamura, REVIEW Bioactive metals: preparation and properties, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 15 (2004) 99–107. <https://doi.org/10.1023/B:JMSM.0000011809.36275.0c>.
- [64] P.-I. Branemark, Osseointegration and its experimental background, *J. Prosthet. Dent.* 50 (1983) 399–410. [https://doi.org/10.1016/S0022-3913\(83\)80101-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3913(83)80101-2).

- 
- [65] X. Liu, P. Chu, C. Ding, Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications, *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 47 (2004) 49–121. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2004.11.001>.
- [66] D. Klarstrom, P. Crook, A. Sharif, Cobalt Alloys: Alloying and Thermomechanical Processing, in: *Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.*, Elsevier, 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.09213-4>.
- [67] C. Allibert, C. Bernard, N. Valignat, M. Dombre, Co–Cr binary system: experimental re-determination of the phase diagram and comparison with the diagram calculated from the thermodynamic data, *J. Less Common Met.* 59 (1978) 211–228. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(78\)90131-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(78)90131-5).
- [68] H.M. Tawancy, V.R. Ishwar, B.E. Lewis, On the fcc → hcp transformation in a cobalt-base superalloy (Haynes alloy No. 25), *J. Mater. Sci. Lett.* 5 (1986) 337–341. <https://doi.org/10.1007/BF01748098>.
- [69] F. Dalmolin, S.T.L. Pinto Filho, A.M. Cortes, M.V. Brun, C.R. Cauduro, J.E.W. Schossler, Biomecânica óssea e ensaios biomecânicos: fundamentos teóricos, *Ciência Rural*. 43 (2013) 1675–1682. <https://doi.org/10.1590/S0103-84782013000900022>.
- [70] H.-M. Kim, F. Miyaji, T. Kokubo, T. Nakamura, Preparation of bioactive Ti and its alloys via simple chemical surface treatment, *J. Biomed. Mater. Res.* 32 (1996) 409–417. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(199611\)32:3<409::AID-JBM14>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(199611)32:3<409::AID-JBM14>3.0.CO;2-B).
- [71] F.L. e Silva, F. Rodrigues, S. Pamato, J.R. Pereira, Tratamento de superfície em implantes dentários: uma revisão de literatura, *Rev. Da Fac. Odontol. - UPF*. 21 (2016) 136–142. <https://doi.org/10.5335/rfo.v21i1.5256>.
- [72] T.R. Rautray, R. Narayanan, T.-Y. Kwon, K.-H. Kim, Surface modification of titanium and titanium alloys by ion implantation, *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.* 93B (2010) 581–591. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.31596>.
- [73] S.N. Nayab, F.H. Jones, I. Olsen, Modulation of the human bone cell cycle by calcium ion-implantation of titanium, *Biomaterials*. 28 (2007) 38–44. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.08.032>.
- [74] S. V. Dorozhkin, Calcium orthophosphate-based biocomposites and hybrid biomaterials, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 2343–2387. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-3124-x>.
- [75] K. Akeda, S. Yamaguchi, T. Matsushita, T. Kokubo, K. Murata, N. Takegami, A. Matsumine, A. Sudo, Bioactive pedicle screws prepared by chemical and heat treatments improved biocompatibility and bone-bonding ability in canine lumbar spines, *PLoS One*. 13 (2018) e0196766. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0196766>.
- [76] S. Nishiguchi, T. Nakamura, M. Kobayashi, H.-M. Kim, F. Miyaji, T. Kokubo, The effect of heat treatment on bone-bonding ability of alkali-treated titanium, *Biomaterials*. 20 (1999) 491–500. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(98\)90203-4](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(98)90203-4).

- 
- [77] A. Shavandi, A.E.-D.A. Bekhit, Z.F. Sun, A. Ali, A Review of Synthesis Methods, Properties and Use of Hydroxyapatite as a Substitute of Bone, *J. Biomimetics, Biomater. Biomed. Eng.* 25 (2015) 98–117. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JBBBE.25.98>.
- [78] P. Li, C. Ohtsuki, T. Kokubo, K. Nakanishi, N. Soga, K. de Groot, The role of hydrated silica, titania, and alumina in inducing apatite on implants, *J. Biomed. Mater. Res.* 28 (1994) 7–15. <https://doi.org/10.1002/jbm.820280103>.
- [79] T. Kokubo, Apatite formation on surfaces of ceramics, metals and polymers in body environment, *Acta Mater.* 46 (1998) 2519–2527. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)80036-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)80036-0).
- [80] B. Yang, Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment, *Biomaterials.* 25 (2004) 1003–1010. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00626-4](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00626-4).
- [81] A.C. Guastaldi, A.H. Aparecida, Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos, *Quim. Nova.* 33 (2010) 1352–1358. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000600025>.
- [82] A.H. Aparecida, M.V.L. Fook, M.L. dos Santos, A.C. Guastaldi, Estudo da influência dos íons  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  e  $CO_3^{2-}$  na cristalização biomimética de fosfato de cálcio amorfo (ACP) e conversão a fosfato octacálcico (OCP), *Quim. Nova.* 30 (2007) 892–896. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000400024>.
- [83] K. Sudarsanan, R.A. Young, Significant precision in crystal structural details. Holly Springs hydroxyapatite, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 25 (1969) 1534–1543. <https://doi.org/10.1107/S0567740869004298>.
- [84] M. Mathew, L.W. Schroeder, B. Dickens, W.E. Brown, The crystal structure of  $\alpha$ - $Ca_3(PO_4)_2$ , *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 33 (1977) 1325–1333. <https://doi.org/10.1107/S0567740877006037>.
- [85] Y. Suetsugu, J. Tanaka, Crystal growth and structure analysis of twin-free monoclinic hydroxyapatite, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 13 (2002) 767–772. <https://doi.org/10.1023/A:1016170924138>.
- [86] C.A. Beevers, The crystal structure of dicalcium phosphate dihydrate,  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ , *Acta Crystallogr.* 11 (1958) 273–277. <https://doi.org/10.1107/S0365110X58000670>.
- [87] M. Mathew, W.E. Brown, L.W. Schroeder, B. Dickens, Crystal structure of octacalcium bis(hydrogenphosphate) tetrakis(phosphate)pentahydrate,  $Ca_8(HP_04)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$ , *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* 18 (1988) 235–250. <https://doi.org/10.1007/BF01194315>.
- [88] T. Kokubo, H. Takadama, How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?, *Biomaterials.* 27 (2006) 2907–2915. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.01.017>.
- [89] T. Kokubo, H. Takadama, Simulated Body Fluid (SBF) as a Standard Tool to Test the Bioactivity of Implants, in: *Handb. Biominer.*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2007: pp. 97–109. <https://doi.org/10.1002/9783527619443.ch51>.

---

<sup>[90]</sup>T. Kokubo, Apatite formation on surfaces of ceramics, metals and polymers in body environment, *Acta Mater.* 46 (1998) 2519–2527. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)80036-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)80036-0).

<sup>[91]</sup> B. Yang, Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment, *Biomaterials.* 25 (2004) 1003–1010. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00626-4](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00626-4).

<sup>[92]</sup> G.S. Pawley, Unit-cell refinement from powder diffraction scans, *J. Appl. Crystallogr.* 14 (1981) 357–361. <https://doi.org/10.1107/S0021889881009618>.

<sup>[93]</sup> A. Albinati, B.T.M. Willis, The Rietveld method, in: E. Prince (Ed.), *Int. Tables Crystallogr.*, First edit, International Union of Crystallography, Chester, England, England, 2006: pp. 710–712. <https://doi.org/10.1107/97809553602060000614>.

<sup>[94]</sup> V. Pecharsky, P. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, 2nd ed., Springer US, Boston, MA, 2009. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-09579-0>.

<sup>[95]</sup> B.H. Toby, EXPGUI, a graphical user interface for GSAS, *J. Appl. Crystallogr.* 34 (2001) 210–213. <https://doi.org/10.1107/S0021889801002242>.

<sup>[96]</sup> B.H. Toby, R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?, *Powder Diffr.* 21 (2006) 67–70. <https://doi.org/10.1154/1.2179804>.

<sup>[97]</sup> G.S. Pawley, Unit-cell refinement from powder diffraction scans, *J. Appl. Crystallogr.* 14 (1981) 357–361. <https://doi.org/10.1107/S0021889881009618>.

<sup>[98]</sup> A. Albinati, B.T.M. Willis, The Rietveld method, in: E. Prince (Ed.), *Int. Tables Crystallogr.*, First edit, International Union of Crystallography, Chester, England, England, 2006: pp. 710–712. <https://doi.org/10.1107/97809553602060000614>.

<sup>[99]</sup> G.A. Rodríguez-Castro, C.D. Reséndiz-Calderon, L.F. Jiménez-Tinoco, A. Meneses-Amador, E.A. Gallardo-Hernández, I.E. Campos-Silva, Micro-abrasive wear resistance of CoB/Co<sub>2</sub>B coatings formed in CoCrMo alloy, *Surf. Coatings Technol.* 284 (2015) 258–263. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.06.081>.

<sup>[100]</sup> H. Berns, R. Bochum, L. Werkstofftechnik, S.D. Franco, Caracterização in Situ de Propriedades Mecânicas de Materiais Resistentes ao Desgaste Abrasivo Usando o Método da Indentação (In Situ Determination of Mechanical Properties of Abrasive Wear Resistant Materials Using the Indentation Method), *Cerâmica.* 43 (1997) 127–131.

<sup>[101]</sup> M.A. Moore, The relationship between the abrasive wear resistance, hardness and microstructure of ferritic materials, *Wear.* 28 (1974) 59–68. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(74\)90101-X](https://doi.org/10.1016/0043-1648(74)90101-X).

---

[102] H. Berns, S.D. Franco, Caracterização in Situ de Propriedades Mecânicas de Materiais Resistentes ao Desgaste Abrasivo Usando o Método da Indentação, *Cerâmica*. 43 (1997) 128–132. <https://doi.org/10.1590/S0366-69131997000300006>.

[103] B. Voigtländer, *Atomic Force Microscopy*, Springer International Publishing, (2019). <https://doi.org/10.1007/978-3-030-13654-3>.

[104] W.A. MANNHEIMER, *Microscopia dos materiais: uma introdução*, 1st ed., Rio de janeiro, 2002.

[105] P.J. Beanland, R., Goodhew, J. Humphreys, *Electron Microscopy and Analysis*, 3rd ed., 2001.