

AValiação DA SUPERfície TEXTURIZADA EM COMPÓSITOS DE ALUMINA -ZIRCONIA PELA UTILIZAÇÃO DE LASER FEMTOSEGUNDO

Amanda Abati Aguiar¹, Wagner de Rossi¹, Francisco Jose Correa Braga¹, Antônio Augusto Couto¹, Nelson Batista de Lima¹

¹Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais, 1. IPEN, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo (SP) Brasil
E-mail: mandaabati@hotmail.com

Resumo. *Materiais cerâmicos bioinertes têm sido utilizados em aplicações ortopédicas por serem relativamente inertes em relação à reação que provocam no tecido e por apresentarem boa resistência ao desgaste. Em 1991, propôs-se que para um material artificial aderir ao osso é necessário a formação de uma apatita parecida com o osso em sua superfície quando implantado no corpo. Isso significa que a bioatividade de um material pode ser avaliada a partir da formação da apatita em sua superfície em SBF. A vertente da utilização de um processo prévio de ativação da superfície se apoia no fato de assegurar uma adequada união interfacial entre o componente bioinerte e o bioativo a ser depositado. Por essa razão, a inclusão da rugosidade é uma das alternativas que se tem buscado na obtenção de biomateriais. A rugosidade superficial influencia no alinhamento, orientação e migração celular, demonstrando um aumento na aposição óssea quando comparada com superfícies polidas. Nesse trabalho foram produzidas amostras de alumina (100A) e 15% zircônia estabilizada com ítria adicionada à alumina (15TZP85A), preparadas pelo método de co-precipitação, calcinadas e sinterizadas. Os pós calcinados foram analisados por difração de raios X (DRX), microscopia de varredura (MEV), análise de superfície específica (BET) e análise de distribuição granulométrica (CILAS). Os resultados por DRX indicam que as amostras possuem baixa cristalinidade. Observou-se que por BET as amostras apresentam alta área de superfície específica. Os resultados de CILAS e MEV mostraram que os pós encontram-se na forma de aglomerados. As amostras sinterizadas foram texturizadas com laser femtosegundo variando o número de pulsos e energia, sendo analisadas por difração de raios x (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), apresentando em torno de 94% da densidade teórica. Os resultados de DRX mostraram que não houve modificação de fase quando as superfícies das amostras são modificadas por laser e a rugosidade pode ser controlado pelo controle de potencia e número de pulsos laser.*

Palavras-chave: Alumina-zirconia, Laser Femtosegundo, Rugosidade

1. INTRODUÇÃO

As cerâmicas, de um modo geral, apresentam algumas vantagens quanto à utilização na área biomédica, devido a algumas características como: estética, biocompatibilidade e resistência química. Quando comparada aos materiais metálicos, um aspecto problemático de materiais cerâmicos é sua baixa resistência mecânica e tenacidade à fratura (Moraes et.al., 2004). Em função disto, tem sido proposto o uso do compósito de alumina-zircônia de alta densidade como biomaterial, como alternativa. A alumina apresenta uma excelente biocompatibilidade e resistência ao desgaste, entretanto exibe baixa resistência à flexão e tenacidade (Moraes, 2004). Por sua vez, cerâmica de zircônia estabilizada na fase tetragonal apresenta um bom aspecto estético após o polimento e são inertes em ambiente fisiológico, apresentando melhor resistência à flexão e tenacidade, possuindo um baixo módulo de elasticidade (rigidez) quando comparado com a alumina pura (Moraes et.al., 2004).

A zircônia pura não costuma ser utilizada sem adição de agentes de estabilização da estrutura cristalina, uma vez que a transformação da fase tetragonal para monoclínica durante o resfriamento subsequente à etapa de sinterização provoca expansão volumétrica e conseqüente ruptura da cerâmica. Quando estabilizada com 3 mol% de ítria, a zircônia pode manter sua estrutura tetragonal a altas temperaturas e ser metaestável a temperatura ambiente. Este material, designado Y-TZP (yttria tetragonal zirconia polycrystals) tem sido uma alternativa para a alumina como biomaterial, tanto para aplicações odontológicas como em implantes ortopédicos (Moraes, 2004).

A preocupação maior referente ao uso da zircônia é a sua degradação a baixas temperaturas (< 300°C) em presença de umidade. O envelhecimento ocorre por uma lenta transformação na superfície, na presença de água ou vapor de água, para a fase monoclínica estável. A transformação inicia-se na superfície por corrosão sob tensão, em grãos isolados. A transformação inicial de grãos específicos pode ser devido ao estado de desequilíbrio microestrutural ocasionado por diferentes fatores: tamanho maior de grãos, menor quantidade de ítria, orientação específica da superfície, presença de tensão residual ou presença de fase cúbica. Essa transformação induz a uma série de eventos ocorrendo de grão vizinho para grão vizinho. A transformação de um grão conduz para um aumento de volume, tensionando grãos vizinhos e formando micro trincas. Este mecanismo oferece um caminho para a penetração da água no volume da amostra. Essa transformação ocorre por nucleação e processo de crescimento do grão. É difícil falar em ausência de envelhecimento, já que a fase monoclínica é seu estado de equilíbrio. Sabe-se, da literatura, que a questão do envelhecimento da zircônia é manter a ítria como dopante. Dada à moderada tenacidade da alumina e a questão do envelhecimento da zircônia, há uma tendência em desenvolver compósitos de alumina-zircônia. Este pode ser o caminho para se beneficiar da tenacidade gerada pela zircônia sem o maior obstáculo associado à sua transformação sob água ou sob ação de fluidos corpóreos. A adição de alumina à zircônia retarda o envelhecimento, reduzindo drasticamente sua cinética (Chevalier, 2004).

Em aplicações práticas, a superfície de um material é sujeita a influência de vários estímulos externos. Frequentemente os fenômenos relacionados à superfície do material levam a desempenho ruim. Corrosão, oxidação, desgaste e fadiga são alguns fenômenos de degradação de materiais que se inicia na superfície. Afrouxamento de implante devido ao desgaste, associado a fraca adesão, troca iônica e corrosão são algumas das razões atribuídas ao fracasso de implantes dentro do ambiente biológico (Park, Bronzino, 2003). A engenharia de superfície parece oferecer soluções para melhora da funcionalidade e biocompatibilidade de implantes.

A adesão da hidroxiapatita é essencial para interação com o substrato. A qualidade desta adesão influenciará sua morfologia e a capacidade futura de osseointegração. A adesão da hidroxiapatita depositada em materiais, bem como sua morfologia, depende das propriedades de superfície de materiais. Estudos prévios mostram que estas características de superfície dependem da química de superfície (Sioshansi, 1996), energia de superfície (Piconi, 1999) e topografia de superfície (Chevalier, 2004). Dentre os poucos trabalhos publicados sobre tratamento de superfície em materiais cerâmicos a base de zircônia e alumina para aplicação como biomaterial podemos destacar os trabalhos de Aguiar (Aguiar, 2007), Uchida (Uchida, 2002) que pesquisaram o efeito do tratamento químico na superfície de compósitos de alumina-zircônia e Hao (Hao, 2004) que utilizou laser de CO₂ para modificar a rugosidade e energia de superfície de zircônia estabilizada com magnésia. Uchida (2002) determinou que materiais submetidos a ataque químico de ácido fosfórico e hidróxido de sódio geram grupos funcionais de Zr-OH na superfície do compósito. Aguiar (2007) mostrou que estes ataques químicos causam a transformação da zircônia tetragonal em monoclínica, reduzindo a tenacidade à fratura destes materiais, inviabilizando sua aplicação

como biomaterial. Além disto, verificou que a deposição biomimética da apatita no substrato de alumina-zircônia foi efetiva em materiais rugosos sem tratamentos químicos de superfície. Hao (2004) mostrou que a molhabilidade, que é um parâmetro importante para a adesão da célula, foi mais influenciada pelas mudanças microestruturais e pelo teor de oxigênio na superfície do que pela rugosidade. Vale ressaltar que ele utilizou laser de CO₂, que causa a fusão da superfície quando tratadas com potência superior a 1,6 kW/cm², não permitindo o controle de obtenção de superfícies muito rugosas. Nesta potência a rugosidade encontrada é de 0,717 µm. Variando a potência ocorrem mudanças estruturais de ordem cristalina: reordenação cristalina (0,6 kW/cm²), estrutura hexagonal (0,9 kW/cm²), formação de células (1,6 kW/cm²), estrutura celular uniforme (1,9 kW/cm²) e corais e dendritas (2,5 kW/cm²).

Klopcic et al (2007) estudaram a formação de apatita em cerâmicas de alumina e de zircônia imersas em solução supersaturadas de Ca/P. Eles mostraram que a formação da apatita é independente do substrato para amostras polidas. Aguiar (Aguiar, 2007) concluiu que a formação da apatita é independente do substrato em amostras não polidas. A taxa de crescimento da apatita em superfícies não polidas é superior àquelas com superfícies polidas. O propósito de modificar a superfície para melhorar a biocompatibilidade é também manter as propriedades fundamentais do interior do material. Tipicamente, modificações na superfície podem alterar os átomos, combinações ou moléculas na superfície existente quimicamente ou fisicamente ou cobrir a superfície existente com um material diferente.

Engenharia de superfície a laser é um método de processamento de material que utiliza alta densidade de energia de luz focalizada para derreter, aquecer ou modificar materiais na parte externa ou próxima à superfície (Semak, 1998). Dependendo do material e dos parâmetros de processo podem ocorrer mudanças microestruturais, refinamento de grão, transformações de fase, formação de ligas, mistura de materiais e formação de compósitos na superfície, sem afetar de fato o material no seu interior. A focalização e a curta duração do pulso do laser em uma pequena região da amostra estabelecem altos gradientes térmicos entre a fase líquida formada e o substrato que permanece relativamente frio abaixo da região afetada pelo laser. O alto gradiente térmico junto com o modo de condução de transferência de calor pode estabelecer taxas de resfriamento da ordem de 1000 K/s. Devido a taxa de resfriamento quase sempre alta (geralmente >10³ K/s), ocorre frequentemente o congelamento da microestrutura em estado de não-equilíbrio (Agarwal, 2000), que podem afetar o comportamento mecânico e reatividade química do material. Baseado nestas premissas, a aplicação do laser em biomateriais está evoluindo rapidamente em duas frentes em diferentes áreas. A primeira é usada para deposição de filmes finos; a outra área de interesse é a de texturização com laser de superfície de biomateriais procurando obter estruturas micrométricas e submicrométricas. Para aplicações de texturização, vários lasers são usados dependendo das características do material a ser processado.

O tempo de duração do pulso da ordem de 10⁻¹³ a 10⁻¹⁴ s (10⁻¹⁵ s = 1 femtosegundo) faz com que duas características sejam muito diferentes daquelas encontradas com outros pulsos laser: o tempo de deposição da energia pode ser menor que o tempo de relaxação elétron-fóton e a intensidade pode chegar a 10¹⁸ W/cm². Assim, é possível a remoção de material de maneira inteiramente não-térmica, ou seja, um processo onde não ocorre uma fusão com posterior re-solidificação e nem mesmo uma zona afetada pelo calor. A potência extremamente alta implica em campos elétricos com amplitude capaz de causar fenômenos ainda pouco conhecidos. Assim, a sua utilização em materiais como os propostos vai levar a obtenção de superfícies cuja ablação não envolve material re-solidificado, maior controle da zona afetada e cuja estrutura de distribuição de cargas e íons será certamente muito diferente daquela obtida com os lasers tradicionais, além do preciso controle de potência e tempo de interação do feixe, de modo a controlar a morfologia, profundidade e volume das crateras, com subseqüentes pequenos danos térmicos ao material.

Neste trabalho foi realizado um estudo da texturização da superfície do compósito de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ e de Al_2O_3 utilizando laser de femtosegundo visando alterar a rugosidade sem induzir transformações de fases deletérias ao uso destes materiais como implante.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Síntese e processamento dos substratos cerâmicos à base de alumina e zircônia

Os pós à base de alumina e zircônia são preparados pela rota de co-precipitação de hidróxidos, em meio amoniacal, empregando-se as seguintes matérias-primas: solução de oxicloreto de zircônio, obtida pela dissolução do hidróxido de zircônio com pureza 99,5% em massa de $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$, produzido na Usina Piloto de Produção de Zircônio do IPEN; cloreto de ítrio obtido por dissolução do respectivo óxido, com pureza superior a 99,9% em massa de procedência Aldrich; cloreto de alumínio grau PA.

Os precipitados obtidos são submetidos a duas etapas de lavagem: com água para eliminação de íons cloreto (teste realizado com AgNO_3) e com etanol para eliminação de aglomerados fortes. Para esta última finalidade também foi realizado um tratamento por destilação azeotrópica, utilizando-se butanol como solvente orgânico. Após secagem a 80°C por 24 horas e calcinação a 800°C por 1 hora, os pós foram submetidos à moagem em etanol por 17 horas, em moinho de bolas, e secagem em roto-evaporador, com o intuito de obter a homogeneidade do material. O processamento cerâmico engloba etapas de conformação de pastilhas por prensagem uniaxial e sinterização na faixa de temperatura entre 1620 e 1650°C . As composições dos compósitos cerâmicos de alumina e zircônia estudados estão apresentadas na Tabela 1. As amostras têm acabamento final com polimento nas pastas de diamante de $15\ \mu\text{m}$, $6\ \mu\text{m}$ e $1\ \mu\text{m}$.

Tabela 1: Composição dos compósitos à base de alumina e zircônia a serem estudados.

Código da amostra	Composição (% em massa)	
	Alumina	Y-TZP
100A	100	—
85A15TZP	85	15

2.2. Texturização com laser de femtosegundo

Todos os trabalhos de utilização do laser de femtosegundo foram realizadas no Centro de Laser e Aplicações de IPEN-CNEN/SP. Foram efetuados estudos das condições de operação (intensidade, taxa de repetição e energia do pulso) do feixe a laser para ablação adequada das amostras de alumina-zircônia, com o intuito de obter diferentes texturizações da superfície do substrato e provocando a menor quantidade de danos superficiais na estrutura cristalina da zircônia. As avaliações dos danos superficiais foram realizadas com microscopia eletrônica de varredura (MEV), rugosímetro e difratometria de raios X.

O sistema utilizado de aplicação de laser de femtosegundo é mostrado na figura 1. O laser é pulsado com taxa de repetição controlada de 1 a 4.000 Hz, energia por pulso de até 1 mJ, largura temporal controlada a partir de 30 fs e comprimento de onda centrado em 790 nm.

O sistema a ser utilizado também conta com a possibilidade de controle computadorizado (CNC) da varredura do feixe laser e de obtenção de ponto focal com diâmetro de até $1\ \mu\text{m}$. Isto possibilita a criação de topografias com estrutura controlada de acordo com projeto previamente desenhado. O feixe foi focalizado sobre a superfície da amostra com uma lente de comprimento focal de $f=38\ \text{mm}$. Foram utilizadas malhas em

forma de trilhas com energia variando de 5 a 30 μ J e número de pulsos sobrepostos variando entre 1 e 1024.

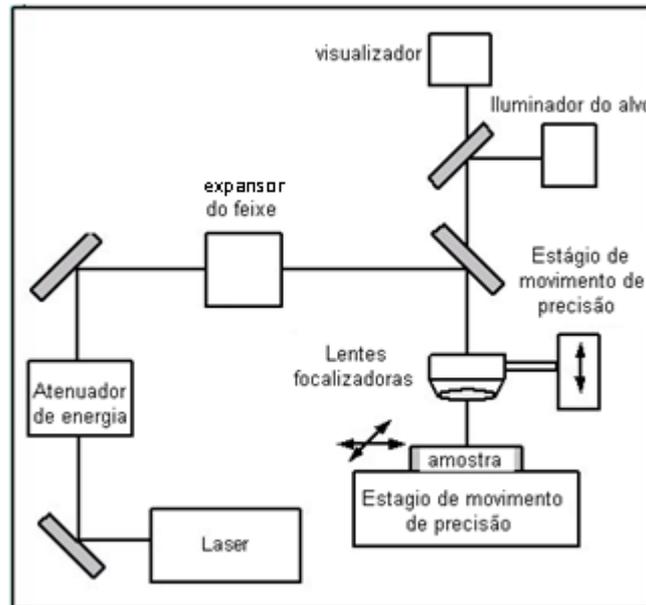


Figura 1: Diagrama esquemático do funcionamento do laser de femtosegundo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização das cerâmicas após sintetização

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras 100A e 85A15TZP apresentadas na Figura 2, indicam que os pós apresentam-se na forma de aglomerados, sendo que as partículas que compõe esses aglomerados apresentam dimensões nanométricas (Garcia et.al., 2006; Garcia et.al., 2005). Este fato é evidenciado pelos elevados valores de área superficial específica relacionado na Tabela 2.

Tabela 2: Valores de área superficial específica dos pós sintetizados: 100A e 85A15TZP

Amostras	Sw (m ² /g)
100A	175
85A15TZP	183

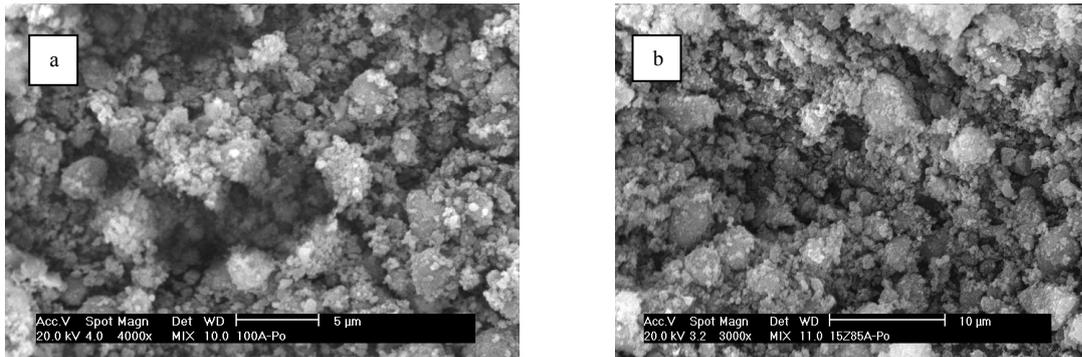


Figura 2: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos pós cerâmicos sintetizados. a)100A e b) 85A15TZP

Os resultados de distribuição granulométrica mostram que a alumina pura (100A) apresenta uma distribuição bimodal, sendo que aproximadamente 75% das partículas apresentam tamanho médio de $4\mu\text{m}$ e 25% das partículas apresentam tamanho médio de $23\mu\text{m}$.

A amostra 85A15TZP apresenta distribuição granulométrica semelhante ao pó 100A, onde aproximadamente 65% das partículas apresentam tamanho médio de $3,4\mu\text{m}$ e 35% apresentam tamanho médio de $22\mu\text{m}$.

Os difratogramas dos pós calcinados a 800°C por 1 hora, são apresentados nas Figuras 3 e 4.

Considerando que o alargamento do perfil de DRX indica o grau de cristalinidade, pode-se afirmar que as amostras 100A e 85A15TZP apresentam-se pouco cristalinas. Para a amostra 100A foi identificada a fase gama da alumina; e para o compósito, além da fase gama, foi identificada a fase tetragonal da zircônia.

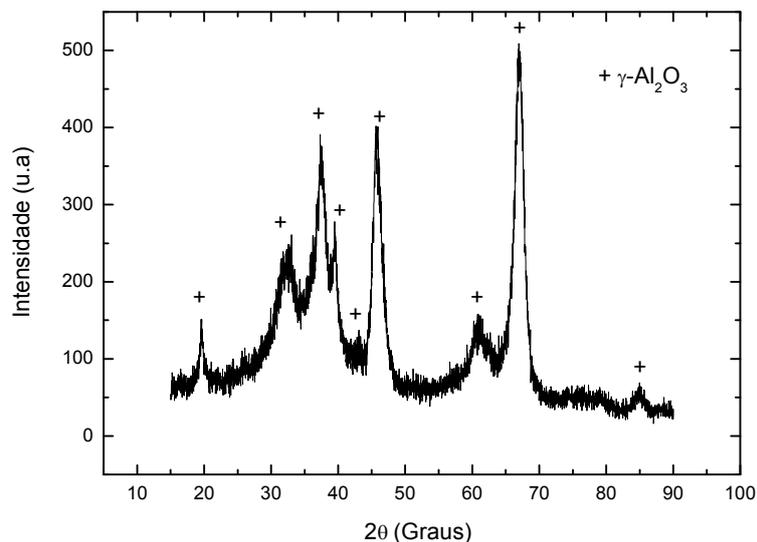


Figura 3: Difratograma do pó sintetizado (100A) onde foi identificado à presença de fase gama da alumina

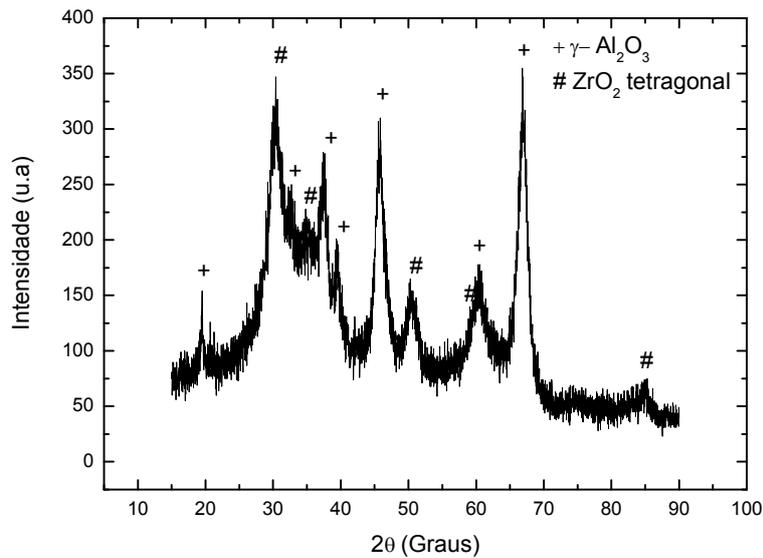


Figura 4: Difratoograma do pó sintetizado (85A15TZP) foi identificado à presença de fase gama da alumina e fase tetragonal da zircônia.

3.2. Caracterização das cerâmicas após sinterização

De acordo com os difratogramas obtidos por difração de raios X e apresentados nas Figuras 5 e 6, para as amostras sinterizadas, foram observadas as fases alfa da alumina, as fases tetragonal, monoclínica e cúbica da zircônia. Para a amostra 85A15TZP as fases foram quantificadas pelo método de Rietveld (Young, 1995; Young et.al., 1982), conforme apresentado na Tabela 3.

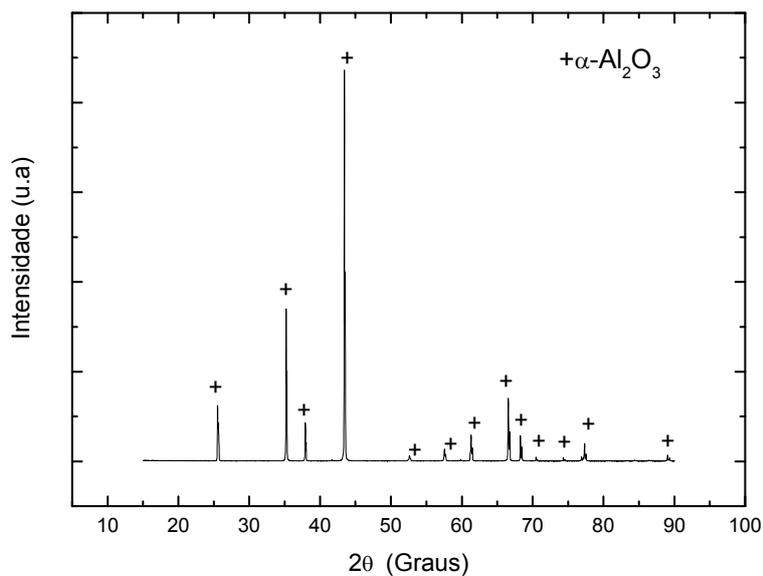


Figura 5: Difratoograma da amostra 100A

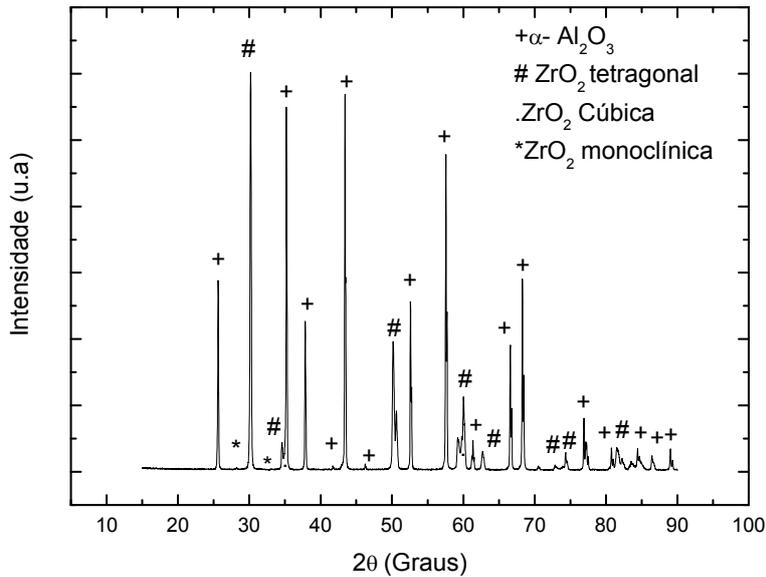


Figura 6: Difratograma da amostra 85A15TZP

Tabela 3: Quantificação de fases da cerâmica à base de alumina e zircônia

Amostras	Composição das fases (%em massa)			
	α-alumina	Tetragonal da Zircônia	Monoclinica da Zircônia	Cúbica da Zircônia
85A15TZP	85,42	10,85	0,15	3,6

O resultado de refinamento utilizando o programa GSAS para a amostra 85A15TZP é $S=2,06$ e $R_{wp}=9,75\%$. Segundo Young, (Young, 1995), valores típicos de S (raiz quadrada do índice de qualidade do refinamento) menores que 2 e valores de resíduos (R_{wp}) em torno de 10%, são aceitos como bons resultados.

3.3. Caracterização das cerâmicas sinterizadas texturizadas com laser femtosegundo

As cerâmicas sinterizadas texturizadas com laser foram caracterizadas por MEV e DRX.

Foram realizadas diversas texturizações com laser femtosegundo nas superfícies das amostras, com o intuito de assegurar as melhores condições para obter uma superfície rugosa, sem que haja modificações nas estruturas cristalinas desses materiais.

Na Figura 7 são apresentadas algumas micrografias da amostra 85A15TZP que foram obtidas variando a energia (E) e o número de pulsos (N). Os furos de alumina-zircônia aparecem como materiais que foram removidos camada por camada, através de rachaduras ou esfoliação; as camadas revelam as características estruturais associadas com a síntese da cerâmica em particular. As bordas não circulares desses furos ocorrem devido à ruptura, sugerindo que o material foi ablado sob intensa pressão. Embora sinais de fusão possam ser observados no centro do furo, há pouca fusão nas bordas, implicando que este não é o mecanismo principal na formação desses furos. A baixa condutividade térmica da alumina-zircônia resulta em uma maior localização de aquecimento do laser e uma maior temperatura, sendo acompanhada por uma maior pressão local. O alto coeficiente de expansão térmica da

cerâmica induz uma maior tensão térmica, levando a esfoliação da cratera. Esses resultados estão de acordo com aqueles observados por Kim, Sohn e Jeong (2008) em alumina.

De acordo com os difratogramas das Figuras 8 a 11 obtidos para as amostras texturizadas com laser, foi observada a fase alfa da alumina, as fases tetragonal, monoclinica e cúbica da zircônia com concentrações praticamente iguais às amostras após a sinterização.

A tabela 4 obtida com o refinamento de Rietveld para os compostos mostram as pequenas variações em composições obtidas.

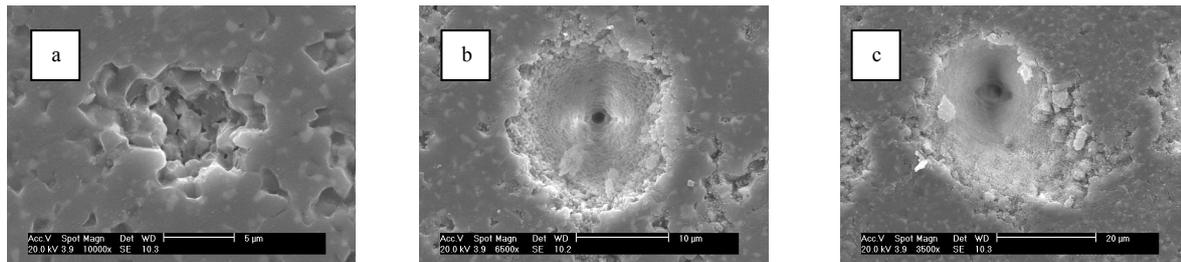


Figura 7: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra 85A15TZP tratada superficialmente com laser femtosegundo. a) $E=5\mu\text{J} / N=1$ b) $E=7\mu\text{J} / N=1024$ c) $E=40\mu\text{J} / N=1024$

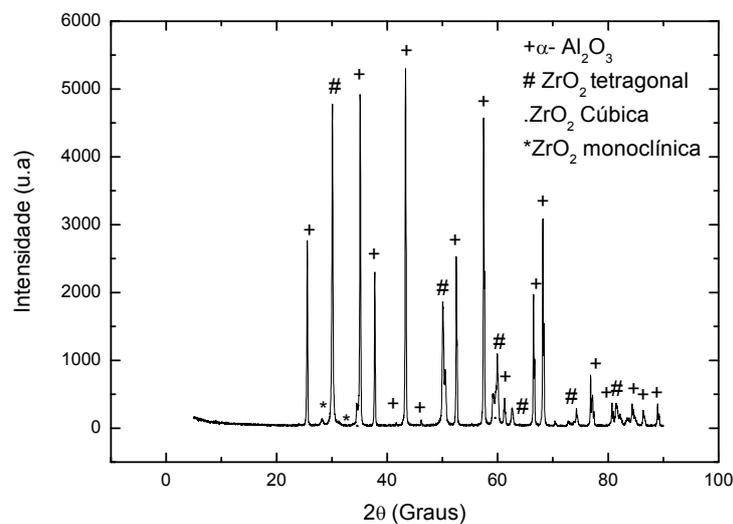


Figura 8: Difratoograma da amostra 85A15TZP texturizada com laser femtosegundo ($E=7\mu\text{J} / N=1$)

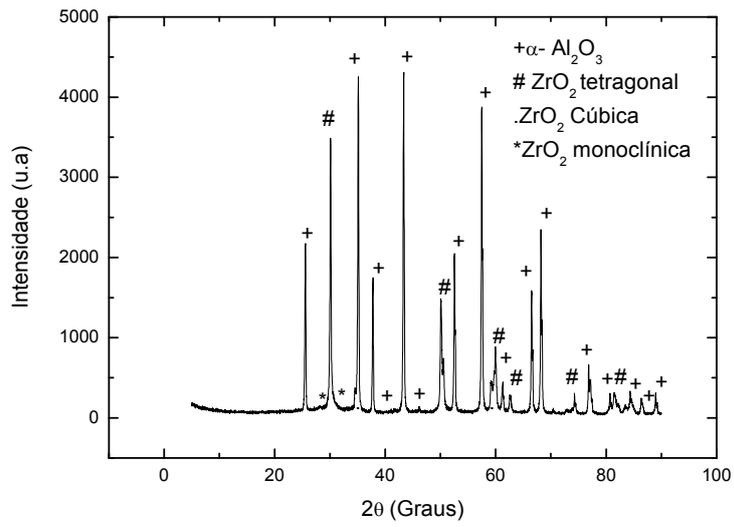


Figura 9: Difratoograma da amostra 85A15TZP texturizada com laser femtosegundo (E= 13μJ/ N=1024)

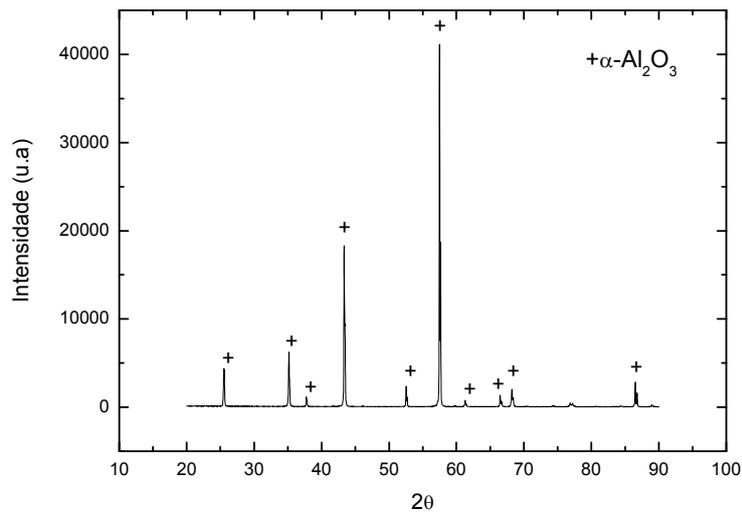


Figura 10: Difratoograma da amostra 100A texturizada com laser femtosegundo (E= 20μJ/ N=1)

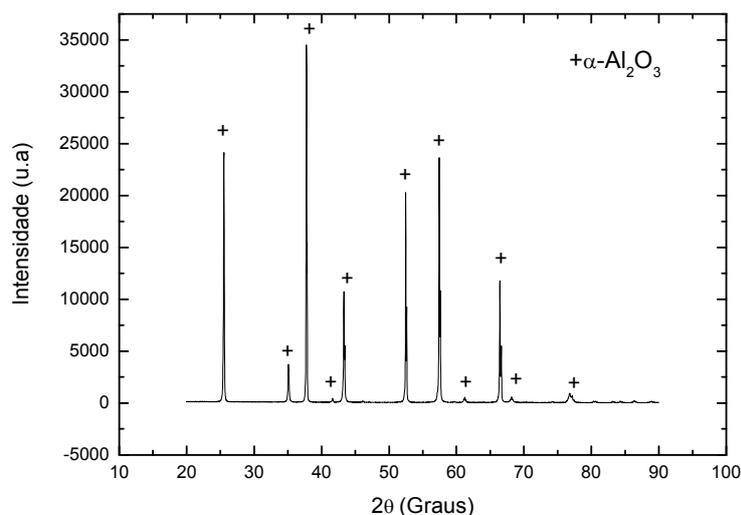


Figura 11: Difratograma da amostra 100A texturizada com laser femtosegundo (E= 32μJ/ N=32)

Tabela 4: Quantificação de fases das cerâmicas à base de alumina e zircônia tratadas com laser femtosegundo

Amostras	Composição das fases (%em massa)			
	α-alumina	Tetragonal da Zircônia	Monoclínica da Zircônia	Cúbica da Zircônia
85A15TZP (E=7μJ/N=1)	85,18	12,07	1,22	1,53
85A15TZP (E=13μJ/N=1024)	87,02	12,66	0,40	0,92

As rugosidades apresentadas nas Figuras 12 e 13 indicam a texturização com malhas em forma de trilhas, feitas por laser femtosegundo, variando a energia (E) e o número de pulsos (N).

As condições utilizadas para a amostra de alumina foram E= 20μJ/ N=1 e E= 32μJ/ N=32. Já para a amostra 85A15TZP, as condições foram E= 7μJ/ N=1 e E= 13μJ/ N=1024. Observa-se que tanto para a amostra de alumina quanto para a amostra de alumina-zircônia, as rugosidades aumentam com a energia e o número de pulsos. Para a amostra 100A não tratada, tratada com E=20 μJ/ N=1 e tratada com E= 32μJ/ N=32, as rugosidades foram respectivamente: 0,33μm; 0,53μm e 1,43μm. Para a amostra 85A15TZP não tratada, tratada com E=7 μJ/ N=1 e tratada com E= 13μJ/ N=1024, as rugosidades foram respectivamente: 0,06 μm; 0,33μm e 1,92 μm.

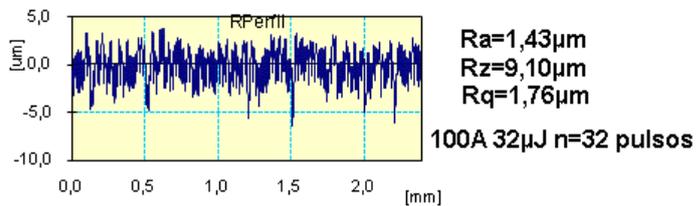
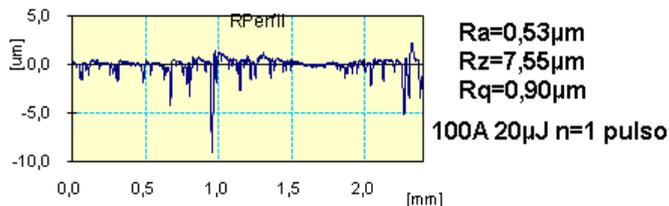
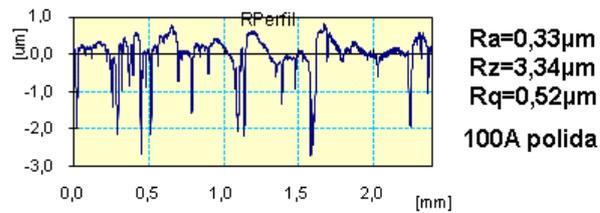


Figura 12: Perfil de rugosidade da amostra 100A polida; tratada com $E=20\mu\text{J}/N=1$ e tratada com $E=32\mu\text{J}/N=32$ respectivamente com laser de femtosegundo.

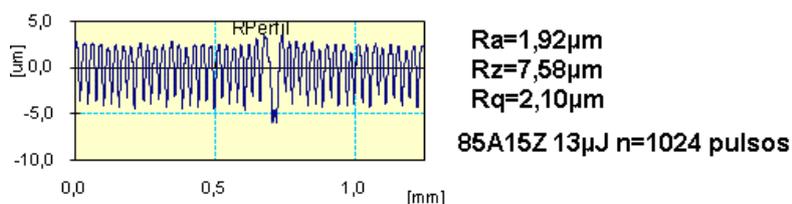
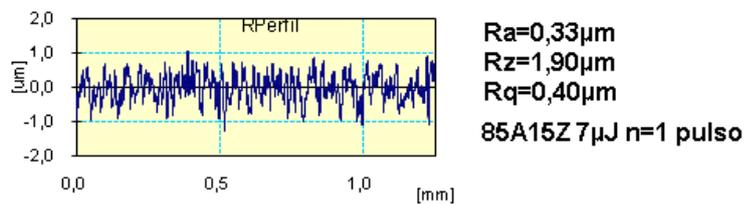
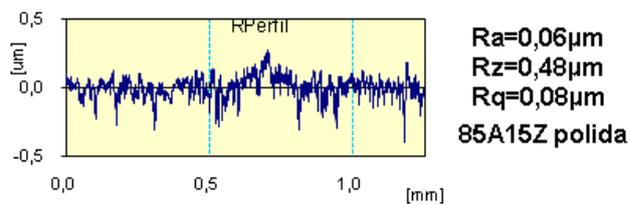


Figura 13: Perfil de rugosidade da amostra 85A15TZP polida; tratada com $E= 7\mu\text{J}/ N=1$ e tratada com $E= 13\mu\text{J}/ N=1024$ respectivamente com laser de femtosegundo.

A Figura 14 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de superfícies texturizadas com laser de femtosegundo da amostra sinterizada 85A15TZP com $E= 13\mu\text{J}/ N=1024$ a) aumento de 800x; b) aumento de 3500x mostrando detalhes das trilhas criadas.

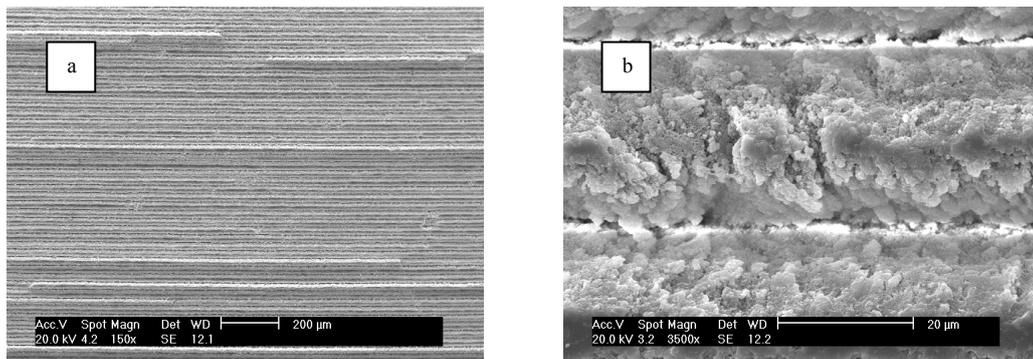


Figura 14: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de superfícies texturizadas da amostra sinterizada 85A15TZP com $E= 13\mu\text{J}/ N=1024$ a) aumento de 800x; b) aumento de 3500x.

4. CONCLUSÕES

O método de co-precipitação fornece pós com granulometria fina e distribuição bimodal.

A calcinação fornece pós com baixa cristalinidade.

A aplicação de laser femtosegundo na região de ablação do material não provoca transformação de fase dos compostos iniciais e provoca refinamento de grãos levando-os a tamanhos nanométricos.

A utilização de laser femtosegundo permite controlar a rugosidade das amostras de alumina e alumina/zircônia. Conforme aumenta a energia e o número de pulsos, aumenta a rugosidade da superfície do material.

REFERÊNCIAS

- Agarwal, A., e Dahotre, N.B.(2000), Mechanical Properties of Laser Engineered Composite Boride Coating on Steel: A Nanoindentation Engineered Composite Boride Coating on Steel: A Nanoindentation Approach, *Metall. Mater. Trans. A*, 31A: 401–407, 2000.
- Aguiar, A.A.(2007) Avaliação dos tratamentos químicos e recobrimento biomimético em cerâmicas de alumina-zircônia. *Dissertação de mestrado. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares*, São Paulo, Brasil, 2007.
- Chevalier, J.J., Deville, S., Münch, E., Jullian, R. AND Lair, F.(2004), Critical Effect of Cubic Phase on Aging in 3mol% Ytria-stabilized Zirconia Ceramics for Hip Replacement Prosthesis, *Biomaterials*, 25: 5539–5545, 2004.
- Garcia, R. H. L. ; Lazar, D. R. R. ; Ussui, V. ; Lima, N. B. ; Bressiani, A. H. A. (2006) Síntese por coprecipitação e caracterização microestrutural do compósito cerâmico 3YTZP- Al_2O_3 . In: *50 Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 2006, Blumenau. Anais do 50 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2006.
- Garcia, R. H. L. ; Ussui, V. ; Lima, N. B. ; Lazar, D. R. R. (2005) 3Y-TZP- Al_2O_3 powders synthesized by the coprecipitation route. In: *Fifth International Latin-American Conference on Powder Technology- PTECH 2005*, Costa do Saúpe. Proceedings of the Fifth International Latin-American Conference on Powder Technology, 2005.
- Hao, L.; Lawrence, J.; Chian, K.S.; Low, D.K.Y.; Lim, G.C.; Zheng, H.Y.(2004), The formation of a hydroxyl bond and the effects thereof on bone-like apatite formation on a magnesia partially stabilized zirconia (MgO-PSZ) bioceramic following CO_2 laser irradiation. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, v.15, p. 967-975, 2004.
- Kim, S.H.; Sohn, I.B.; Jeong, S. Ablation characteristics of aluminum oxide and nitride ceramics during femtosecond laser micromachining. *Applied Surface Science*, 2008.
- Klopcic, S.B.; Kovac, J.; Kosmac, T. (2007), Apatite-forming ability of alumina and zirconia ceramics in a supersaturated Ca/P solution. *Biomolecular Engineering* 24 467–471, 2007
- Moraes, M.C.C.S.B.; Elias, C.N.; Filho, J.D.; Oliveira, L.G. Mechanical properties of alumina-zirconia composites for ceramic abutments. *Materials Research*, v.7, n°4, p. 643-649, 2004.
- Park, J.B., Bronzino, J.D. AND Kim, Y.K.(2003), Metallic Biomaterials Ceramic Biomaterials, In: Park, J.B. and Bronzino, J.D. (eds), *Biomaterials Principles and Applications*, pp. 1–45, CRC Press, Boca Raton, USA, 2003.
- Piconi, C.; Maccauro, G. Zirconia as a ceramic biomaterial, *Biomaterials*, v.20, p.1-25, 1999.
- Sioshansi, P. AND Tobin, E.J. (1996), Surface Treatment of Biomaterials by Ion Beam Process, *Surf. Coat. Technol.*, 83: 175–182, 1996.
- Semak, V.V. AND Dahotre, N.B.(1998), Laser Surface Texturing, In: Dahotre, N.B. (ed.), *Lasers in Surface Engineering, Surface Engineering Series*, pp. 35–67, ASM International, Materials Park, OH, USA, 1998.
- Uchida, M.; Kim, H.-M.; Kokubo, T.; Nawa, M.; Asano, T.; Tanaka, K.; Nakamura, T.(2002) Apatite-forming ability of a zirconia/alumina nano-compos induced by chemical treatment. *J. Biomed. Mater. Res.*, v.60, n.2, p.277-282, 2002.
- Young, R. A.:(1995), The Rietveld Method. Oxford: New York, 1995.
- Young, R.A.; Sakthivel, A.; Moss, T.S.; Paiva Santos, C.O.; *User's Guide to Program DBWS9411 for Rietveld Analysis of x ray and Neutron Powder Diffraction Patterns*; Scholl of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, 1995.
- Young, R. A.; Wiles, B.D.; Profile shape functions in Rietveld Refinements. *J. Appl. Cryst.*, v.15, p.430-438, 1982

EVALUATION OF TEXTURIZED SURFACE BY FEMTOSECOND LASER IN ALUMINA AND ALUMINA ZIRCONIA COMPOSITE ALUMINA –ZIRCONIA.

Amanda Abati Aguiar¹, Wagner de Rossi¹, Francisco Jose Correa Braga¹, Antônio Augusto Couto¹, Nelson Batista de Lima¹

¹Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais, 1. IPEN, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo (SP) Brasil
E-mail: mandaabati@hotmail.com

Abstract. Bioinerts ceramic materials have been used in orthopedical applications because they are relatively inert in relation to reaction in the tissue and present good resistance to the wear. In 1991, was proposed that for an artificial material implanted in the body to adhere to the bone, is necessary the formation of an apatite similar to the bone in its surface. That means that the bioactivity of a material can be evaluated by the formation of the apatite on its surface when immersed in SBF. To assure an appropriate interfacial union between the component bioinert and the bioactive to be deposited, the use of a previous process of activation of the surface is necessary. For this reason, the inclusion of the roughness in the surface is one of the alternatives for the biomaterials production. The superficial roughness influences the alignment, orientation and cellular migration, demonstrating an increase in the bone apposition when compared with polished surfaces. In this work alumina samples (100A) and 15% zirconia stabilized with yttria added to the alumina (15TZP85A) were produced, prepared for the co-precipitation method, calcinating and sintering. The calcinated powders were analyzed by X rays diffraction (DRX), scanning electron microscopy (SEM), specific surface analysis (BET) and distribution grain size (CILAS). The results for DRX indicate that the samples possess low crystallinity. It was observed by BET analysis that the samples present high specific surface area. The results of CILAS and MEV showed that the powders are in the form of agglomerates. The sinterized samples (94% TD) were texturized with femtosecond varying the pulses number and energy. The results of DRX showed that there was no phase modification and the roughness can be controlled when the surfaces of the samples are modified by laser by controlling the energy and number of laser pulses.

Palavras-chave: Alumina-zirconia, Laser Femtosecond, Roughness