

ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL DE ALEACIONES Co-Cr-Mo PARA IMPLANTES.

MICROSTRUCTURAL ANALYSIS OF AS-CAST Co-Cr-Mo ALLOYS FOR IMPLANTS.

J. Giacchi⁽¹⁾, C. Morando⁽²⁾, O. Fornaro⁽³⁾ and H. Palacio⁽⁴⁾

IFIMAT – Instituto de Física de Materiales Tandil (FCE – CICPBA – MT)
Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires
Pinto 399 – (7000) Tandil – Argentina

(1) Becaria PICT - ANPCyT

(2) IFIMAT

(3) CONICET

(4) CICPBA

E-mail: jgiacchi@exa.unicen.edu.ar

La aleación ASTM F75 es una de las aleaciones utilizadas en la fabricación de prótesis e implantes quirúrgicos con técnicas de "investment casting", debido a su gran tenacidad, alta resistencia a la corrosión y excelente biocompatibilidad. En estado as-cast posee una microestructura formada por una matriz dendrítica FCC rica en cobalto con presencia de segundas fases, como carburos $M_{23}C_6$, en zonas interdendríticas y bordes de grano, lo que conforma el principal mecanismo de endurecimiento en este tipo de aleaciones. El objetivo del presente trabajo es proveer información acerca de las estructuras de las fases presentes y las posibles transformaciones que pudieran ocurrir durante la solidificación y comparar con el comportamiento que presenta la aleación certificada ASTM F75, a fin de poder optimizar procesos térmicos posteriores.

Palabras Claves: biocompatible, microestructura, solidificación, Co-Cr-Mo, carburos.

Cobalt based alloys (Co-Cr-Mo) are widely used in the manufacture of orthopedic implants by investment-casting techniques, due to their high strength, good corrosion resistance and their excellent biocompatibility. The as-cast microstructure is mainly formed by a Co-fcc dendritic matrix with the presence of second phases such as $M_{23}C_6$ carbides at grain boundaries and interdendritic zones, which is the main strength mechanism in this type of alloys. The aim of this work is to provide information about the structures that can be formed, phases, morphology and transformations that might happen during solidification and to compare with an ASTM certificate alloy, to optimize posterior thermal treatments.

Key Word: biocompatible, microstructure, solidification, Co-Cr-Mo, carbides.

I. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones Co-Cr-Mo (ASTM F75) son utilizadas para la manufactura de implantes mediante técnicas de investment casting, siendo difíciles de mecanizar este proceso de fabricación permite alcanzar dimensiones cercanas a las finales. Aunque las propiedades mecánicas son menores comparadas con procesos de pulvimetalurgia, se reducen en forma considerable los costos de fabricación⁽¹⁾.

Los principales defectos que se encuentran en estado as-cast son: la baja ductilidad y resistencia a la fatiga, porosidad, inhomogeneidad química, tamaño de grano grande y microestructura con precipitados duros interdendríticos que las hace frágiles al promover la iniciación y crecimiento de fisuras. Estas propiedades dependen directamente de la morfología y distribución de los carburos que, a su vez, son función de la composición química de la aleación y del procedimiento de colada. Éstas pueden ser mejoradas con tratamientos térmicos posteriores cuyo objetivo es remover la extensa red de precipitados y desarrollar una estructura

homogénea y equiaxial al disolver la estructura dendrítica^(2,3).

La mayoría de los trabajos reportados en la literatura, han sido realizados con el objetivo de caracterizar el comportamiento de la aleación ASTM F75 y aleaciones de composición similar, y analizando la respuesta a los tratamientos térmicos, entendiéndose que el conocimiento sobre la formación de segundas fases durante la solidificación y subsiguiente enfriamiento puede proveer alternativas apropiadas para optimizar el proceso⁽⁴⁾.

Aunque el cobalto tiene una estructura cristalográfica (hcp) a temperatura ambiente, a temperaturas mayores de 400°C se transforma a estructura centrada en las caras (fcc). La adición de aleantes como cromo (Cr) y tungsteno (W) elevan dicha temperatura de transformación, mientras que el molibdeno (Mo) aumenta el rango de solidificación, alterando la morfología de los carburos⁽⁵⁾.

Debido a la naturaleza compleja de la transformación fcc \rightarrow hcp⁽⁶⁾, la microestructura característica del estado

as-cast consiste en una matriz dendrítica α -fcc rica en cobalto en estado metaestable, más un precipitado eutéctico interdendrítico compuesto principalmente por carburos $M_{23}C_6$, fase σ y fase α -fcc⁽⁴⁾. El principal mecanismo de endurecimiento para el estado as-cast es la precipitación de carburos, que se forman en una reacción eutéctica y precipitan normalmente en regiones interdendríticas y borde de grano. Debido a las bajas velocidades de enfriamiento asociadas al método de fabricación, se presentan dos morfologías principales: una “tipo bloque” y otra “tipo perlita” producto de la reacción eutéctica, mezcla de finas láminas de carburo $M_{23}C_6$ intercaladas con fase α -fcc⁽⁷⁾. Se encontró también que la densidad y tamaño de los precipitados aumentan con el contenido de carbono, mientras que la ductilidad no se ve significativamente alterada⁽⁸⁾. Por otro lado, los análisis metalográficos demostraron que el contenido de nitrógeno afecta levemente el tamaño de grano, además, al incrementar su contenido se promueve por un lado, la formación de carburos M_6C más finos, en lugar del tipo $M_{23}C_6$ que tienden a acumularse en el borde de grano y, por otro lado, una mejoría en las propiedades mecánicas al actuar como endurecedor por solución sólida⁽¹⁾, aunque también actúa en detrimento de otras propiedades mecánicas, resultando a menudo menores a las especificadas en las normas.

Kilner et.al.⁽⁹⁾, sugirió la posible precipitación de carburos M_7C_3 durante la solidificación de estas aleaciones y asumió su desaparición por difusión en estado sólido durante su posterior enfriamiento debido a que no se observó su presencia en la microestructura a temperatura ambiente en estado as-cast. En cambio, Clemow y Daniell et.al.⁽¹⁰⁾ encontraron que las reacciones que se producen durante el tratamiento térmico de solución, que son realizados a más alta temperatura, incluyen la formación de lagunas a partir de los carburos derretidos y una transformación de los carburos $M_{23}C_6$ en M_6C y fase σ . Es importante mencionar que este tipo de tratamiento térmico, requiere un control exhaustivo de las variables del mismo, debido a que el rango de temperaturas disponible para disolver la mayoría de los carburos es muy angosto⁽¹¹⁾.

Por otro lado, Opris et. al., confirmaron la presencia de combinaciones complejas de carburos Co_3Mo/W_3C embebidas en la matriz rica en cobalto⁽⁶⁾ junto a carburos $M_{23}C_6$ y Cr_7C_3 .

Además de las fases que precipitan interdendríticamente, algunas de las cuales deben ser evitadas por afectar negativamente las propiedades mecánicas, se produce microsegregación, que es la distribución inhomogénea de los elementos en solución sólida, lo que puede derivar en la formación de fases de no-equilibrio que provocan propiedades indeseables. La mayoría de los modelos de microsegregación, predicen los perfiles de composición, fracciones de fases y curvas de enfriamiento, información importante en el diseño de procesos de post-solidificación como por ejemplo, los tratamientos térmicos. Éstos se efectúan con el objetivo de modificar la microestructura de forma tal de hallar la combinación óptima que provea excelente resistencia al

desgaste con elevadas propiedades mecánicas.

Otra forma de modificar la estructura de colada es modificando los elementos de aleación. Al reemplazar el tungsteno por iguales cantidades de molibdeno se mejora la ductilidad, este elemento acerca las líneas de *solidus* y *liquidus* y cuando segrega, altera la morfología de los precipitados generando cantidades adicionales de carburos eutécticos⁽²⁾, de igual forma, el aumento del contenido de tungsteno hace disminuir la concentración de fallas de apilamiento y aumenta la fracción en volumen del compuesto intermetálico σ en aleaciones Co-Cr. Igual comportamiento provoca la adición de níquel en las aleaciones Co-Cr-Mo⁽¹²⁾. Agregando estabilizadores de fase fcc, tales como Fe, Ni, Mn y C, se facilita su retención a temperatura ambiente debido a que la transformación fcc \rightarrow hcp requiere una alta energía para producirse⁽²⁾.

El presente trabajo fue realizado con el objetivo de proveer información acerca de las estructuras que pueden formarse en una aleación con composición de acuerdo a la norma ASTM F75, obtenida a partir de distintos materiales base, detectando fases y morfologías presentes y además, las transformaciones que pudieran ocurrir durante la solidificación en cada caso, como así también, los defectos microestructurales que se producen. Las microestructuras fueron comparadas con la correspondiente a una aleación certificada ASTM F75.

II – PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Tres aleaciones Co-Cr-Mo-C obtenidas a partir de distintos elementos, todas de acuerdo a la composición química indicada en la norma ASTM F75, fueron utilizadas. La colada número uno (C1) se realizó a partir de materiales de pureza industrial aleados tal que se obtuviera la composición deseada, la colada número dos (C2) se realizó con el material refundido de la primer colada, corrigiendo la composición química en el momento y, la colada número tres (C3) se obtuvo a partir de material comercial provisto por Cannon Muskegon para una aleación ASTM F75.

Las coladas fueron realizadas con un horno de inducción de 100kW, fundidas a 1530°C y coladas dentro de moldes cerámicos precalentados a 1200°C en un autoclave de gas, bajo atmósfera generada por goteo líquido de argón. Los análisis químicos de las aleaciones resultantes son mostrados en la Tabla 1.

Tabla 1 – Composición química de las coladas, (% wt)

Colada	Co	Cr	Mo	C
C1	60.75	30.60	6.14	0.13
C2	62.99	28.93	5.83	<0.021
C3	64.13	27.01	6.30	<0.021
F75	59.0/69.0	27.0/30.0	5.0/7.0	Max 0.35

Los moldes utilizados constaban de un racimo con tres cilindros previstos para obtener probetas de ensayos de tracción mecanizadas y tres prótesis de cadera tipo Charnley para el estudio de la estructura de solidificación en esta geometría particular. Ante la

sospecha de que pueda existir una segregación importante, se cortaron secciones de aproximadamente 6mm de espesor en las regiones superior e inferior de dichos cilindros colados, a fin de analizar la microestructura sobre los cortes, reservándose el resto para la obtención de probetas de tracción que se utilizarán en estudios posteriores.

Las muestras fueron pulidas con técnicas metalográficas convencionales, partiendo con papel de SiC hasta grado 600 y después con alúmina hasta granulometría 0,05 μ m. Luego se limpiaron con ultrasonido en acetona, a fin de eliminar cualquier residuo de pulido. Para el revelado de la microestructura se probaron diferentes reactivos, optándose finalmente por una combinación de ataques que en primera instancia revela la matriz dendrítica con un ataque electrolítico suave con ácido crómico y luego se colorean los carburos para su identificación⁽¹³⁾.

Las micrografías ópticas de bajas magnificaciones (80x) fueron utilizadas para tener un amplio campo visual. Las altas magnificaciones (400x y 800x), fueron utilizadas para identificar las fases presentes. Para una mejor identificación de las fases, se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM) y se realizó el análisis EDAX de las mismas.

III – DISCUSIÓN

Se realizó el estudio metalográfico correspondiente a cada colada, analizando tres pares de muestras para cada una de ellas, indicándose si pertenecían a la sección superior o inferior. Primero realizamos las comparaciones de las secciones superior e inferior para cada uno de los cilindros de una misma colada.

III – 1) Colada C1

En la Figura 1 se puede apreciar la microestructura de C1 para las secciones de los cortes superior e inferior con magnificaciones a) y d) 80x, b) y e) 160x y c) y f) 400x. Las mismas presentan una microestructura dendrítica característica del estado as-cast, con partículas de carburos dispersas en las regiones interdendríticas de la matriz fcc de cobalto. Las dendritas con estructura α -fcc se han formado durante el enfriamiento desde el líquido, precipitando posteriormente una fase eutéctica “tipo perlita” consistente en una mezcla de fase α -fcc y algunos carburos, más fase σ . Si bien las microestructuras presentan una morfología similar, se puede apreciar que en la región inferior, Fig. 1d)-f), los carburos forman una red continua además de presentar dendritas engrosadas, mientras que en la región superior, Fig. 1a)-c), las dendritas se han vuelto más pequeñas, evidenciando una mayor velocidad de enfriamiento. Este comportamiento es similar en los tres cilindros pertenecientes a esta colada, por lo que las fotografías presentadas son las más representativas en todos los casos.

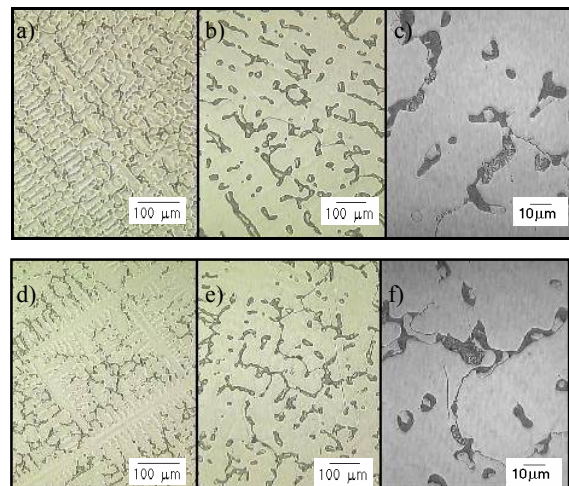


Figura 1- Micrografías de colada C1 a-c) sección superior del cilindro d-f) sección inferior del cilindro.

III – 1.1) Características Salientes

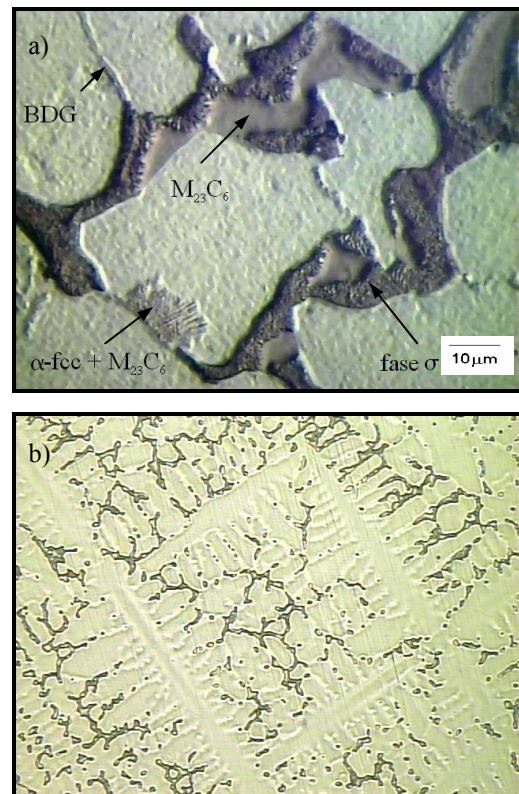


Figura 2 – Detalles de la Microestructura correspondiente a C1 a) fases $M_{23}C_6$ y σ b) estructura equiaxial en el centro de la probeta.

La colada C1 fue obtenida a partir de materiales de pureza industrial, aleados de forma tal de alcanzar las especificaciones de la norma ASTM F75, el contenido de silicio excedió los límites especificados en casi un 30%, por lo que su segregación hacia los bordes de grano permite su clara visualización. La microestructura hallada es coincidente con la reportada en la bibliografía para este tipo de aleaciones en estado as-cast. En las Figuras 2a) y 2b) se muestra un detalle de la misma, donde claramente puede observarse el borde de grano y las fases precipitadas en él.

En la Figura 3 se puede apreciar con mayor detalle la morfología de las principales fases halladas en C1, las que fueron identificadas mediante análisis EDAX como carburos ricos en cromo $M_{23}C_6$ y fase tetragonal σ .

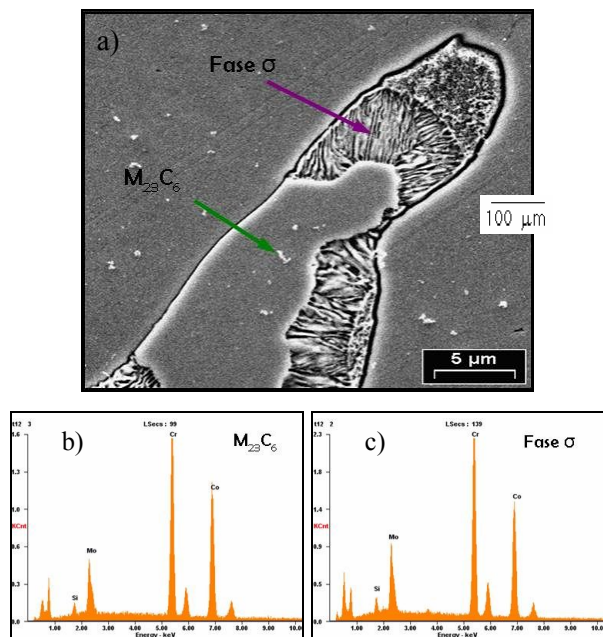


Figura 3 – a) Micrografía electrónica (SEM) de C1, b) y c) análisis EDAX de las principales fases presentes.

III – 2) Colada C2

En la Figura 4 se observa la microestructura presente en la colada C2 para las secciones superior e inferior de los cilindros, con magnificaciones a) y d) 80x, b) y e) 160x y c) y f) 400x. La misma está compuesta por una matriz dendrítica y precipitados interdendríticos, de igual forma que C1, pero a diferencia de ésta se puede apreciar por un lado, la ausencia de fase σ y por otro lado, la coexistencia de dos tipos distintos de carburos. Uno fue identificado como $M_{23}C_6$ y el otro como M_6C según la coloración que presentaban luego del ataque realizado con permanganato de potasio y la diferente morfología. También pudo apreciarse una leve diferencia en el tamaño de las dendritas que conforman la matriz, donde aquellas que pertenecen a la región inferior del cilindro, Fig. 1d)-f) tienen un tamaño mayor, lo que denota una velocidad de extracción de calor menor y una cantidad importante de inclusiones distribuidas en los precipitados interdendríticos.

III – 2.1) Características Salientes

La colada C2 fue obtenida por refusión del material remanente de la primer colada y ajustada la composición en el momento. Como se mencionó anteriormente, una característica distintiva de esta colada fue la abundante presencia de inclusiones. Éstas se encontraban alojadas mayoritariamente en medio de los carburos. Debido a que sólo se encuentran presentes en esta colada, su presencia es atribuida a la forma en que se obtuvo la misma. Surge como tema de futura

discusión, develar si estas inclusiones son sitios que propician la nucleación de estas fases duras o si son arrastradas a las últimas zonas en solidificar.

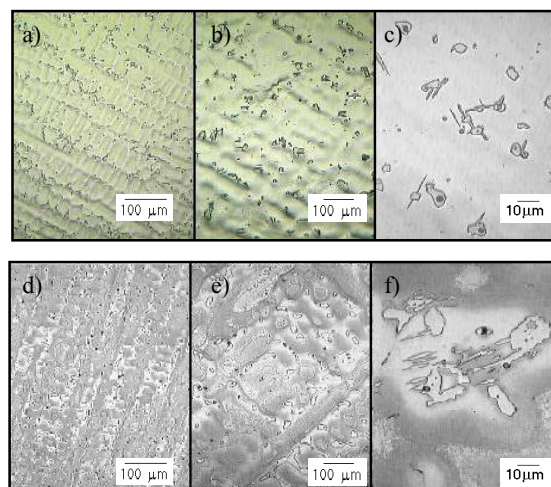


Figura 4 – Micrografías de colada C2 a-c) sección superior del cilindro d-f) sección inferior del cilindro.

Puede notarse también, la falta de bordes de grano claramente definidos, indicando que las impurezas como el manganeso y el silicio, están en solución dentro de los granos y no segregadas hacia los bordes de los mismos. Esto puede deberse también a que, si bien el nivel de silicio excede por poco el límite impuesto por la norma, no toma valores importantes.

Cabe mencionar que las aleaciones Co-Cr-Mo de medio y bajo carbono, como es en este caso, muestran típicamente muy poco ataque en el borde de grano, a menos que las partículas de segundas fases se encuentren alojadas allí. En algunas zonas puede inferirse la formación de límites de grano, pero solo son visibles a altas magnificaciones. En la Figura 5a) se observan carburos con las inclusiones precipitados en zonas interdendríticas y un incipiente borde de grano, mientras que en la Figura 5b) se pueden ver las inclusiones ubicadas en los carburos interdendríticos. En la figura 6 se puede apreciar con mayor detalle, la morfología de las principales fases halladas en C2, identificadas mediante análisis EDAX como inclusiones y carburos ricos en cromo M_6C y $M_{23}C_6$.

III – 3) Colada C3

En la Figura 7 se observan las microestructuras correspondientes a la colada C3, en las secciones superior e inferior del cilindro, con magnificaciones a) y d) 80x, b) y e) 160x y c) y f) 400x. La misma se encuentra formada por una matriz dendrítica α -fcc de cobalto, con precipitados interdendríticos como en las anteriores, pero con un tamaño mucho más pequeño. Por su morfología y por el color que presentaban luego del teñido, fueron identificados como carburos $M_{23}C_6$ y no se registra la presencia de ninguna otra fase interdendrítica por microscopía óptica. Análogamente a lo sucedido en las coladas anteriores, puede verse que el espaciado interdendrítico secundario es menor en el

corte superior, Fig. 6a)-c), lo que sugiere diferente velocidad de enfriamiento.

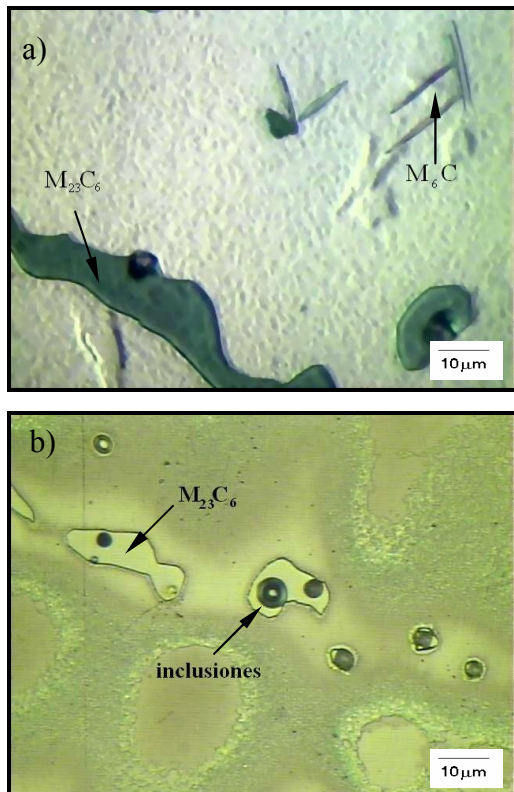


Figura 5 – Detalles de la Microestructura correspondiente a C2 a) fases M_6C + inclusiones b) carburos $M_{23}C_6$ + inclusiones.

de detectar, pudiéndose atribuir el fenómeno a la baja cantidad de impurezas, debido a que nuevamente el nivel de silicio excede los valores máximos previstos en la norma, aunque en un valor escaso. También se encontraron algunas inclusiones, de tamaño muy pequeño que no pudieron revelarse o identificarse pues la magnificación requerida a tal efecto, superaba la disponible. Los precipitados se encuentran distribuidos uniformemente y su tamaño es menor que en las anteriores coladas, como se puede apreciar en la Figura 8.

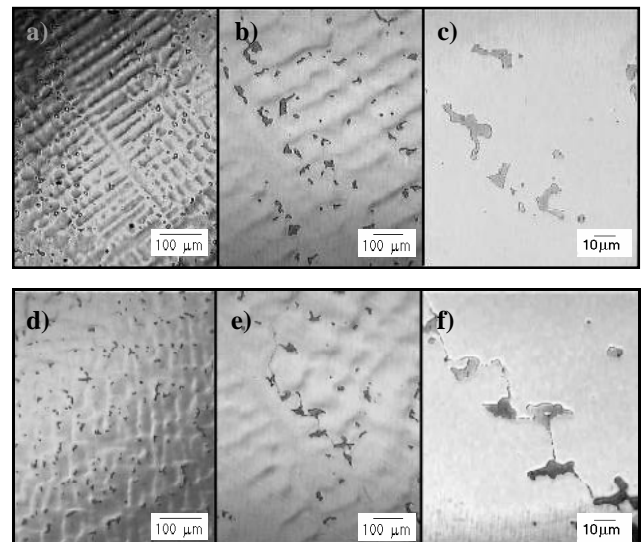


Figura 7 – Micrografías de colada C3 a-c) sección superior del cilindro d-f) sección inferior del cilindro.

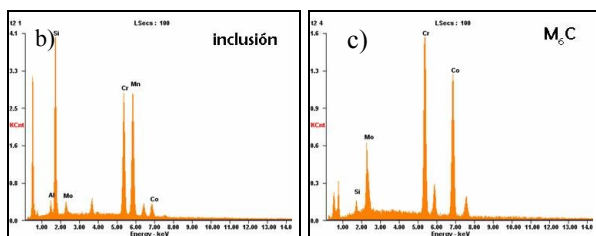
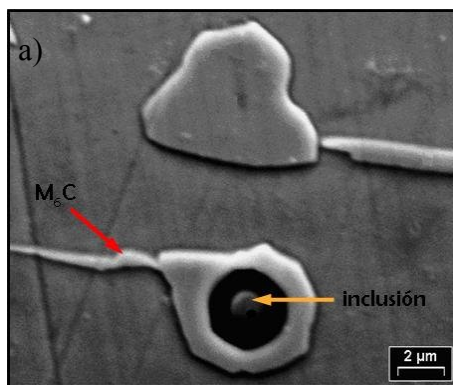


Figura 6 – Micrografía electrónica (SEM) de C2, b) y c) análisis EDAX de las principales fases presentes.

III – 3.1) Características Salientes

La colada C3 fue obtenida a partir de material certificado provisto por la empresa Cannon Muskegon para una aleación ASTM F75. De igual forma que sucedió con C2, los bordes de grano resultaron difíciles

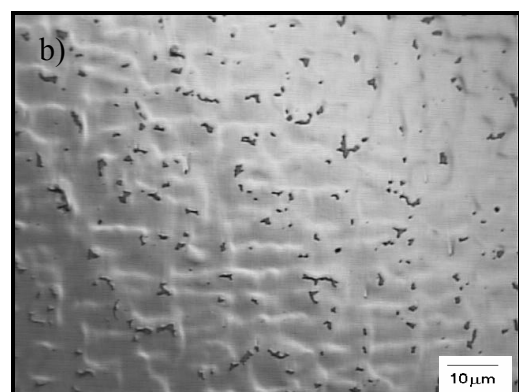
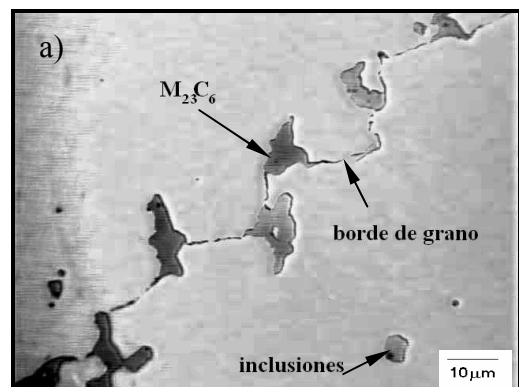


Figura 8 – Detalle de la microestructura de C3 a) fase $M_{23}C_6$ en borde de grano b) distribución homogénea de carburos

En la Figura 9 se puede observar con mayor detalle, la morfología de las principales fases halladas en C3, identificadas mediante análisis EDAX como carburos ricos en cromo $M_{23}C_6$ embebidos en una matriz rica en Co-Cr-Mo.

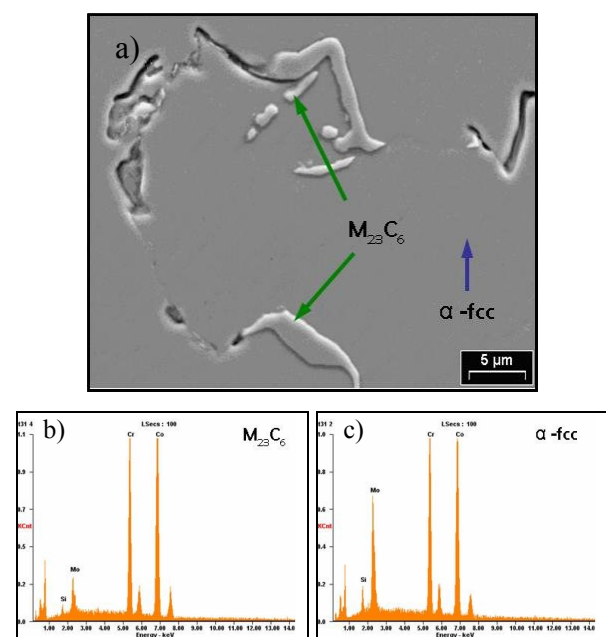


Figura 9 a) Micrografía electrónica (SEM) de C3, b) y c) análisis EDAX de las principales fases presentes

IV – CONCLUSIONES

Utilizando diferentes técnicas metalográficas de microscopía óptica y electrónica, se logró identificar las principales fases halladas en las regiones interdendríticas, para una aleación biocompatible con composición química de acuerdo a la norma ASTM F75 colada por investment casting. Presenta fundamentalmente carburos $M_{23}C_6$ y fase σ , presentes en los bordes de grano y zonas interdendríticas, en forma de conglomerados o carburo “tipo bloque” y colonias de una fase “tipo perlita” compuesta de α -fcc y $M_{23}C_6$; por otro lado se encontró en C2, la coexistencia de dos tipos de carburos dispersos en zonas interdendríticas, éstos son $M_{23}C_6$ y M_6C , atribuibles a un cambio en la velocidad de enfriamiento. Esto concuerda con lo reportado por Clemow y Daniell⁽⁹⁾, se halló además una importante cantidad de inclusiones contenidas en ellos, presumiblemente por ser material refundido en planta. Esta diferencia puede deberse también a la forma de obtención de la colada. Los precipitados hallados en la colada C3, estaban homogéneamente distribuidos y eran de un tamaño mucho menor que los encontrados en coladas previas. Esto puede ser debido al bajo contenido de carbono en solución que presentaba la muestra, como así también a que el contenido de cromo, principal elemento formador de carburos en estas aleaciones, resultó ser el más bajo de las tres muestras evaluadas. Esta diferencia también puede ser atribuida al procedimiento de obtención de la aleación madre, por la empresa Cannon Muskegon.

V – AGRADECIMIENTOS.

Este Trabajo ha sido desarrollado en el IFIMAT (Instituto de Física de Materiales de Tandil) y subsidiado por la CICPBA, CONICET, ANPCyT y SECAT-UNCPBA.

VI – REFERENCIAS.

1. J. Escobedo, J. Méndez, D. Cortés, J. Gómez, M. Méndez y H. Mancha, “Effect of nitrogen on the microstructure and mechanical properties of a Co-Cr-Mo alloy”, *Materials & Design*, Vol.17(1996), p.79-83.
2. V. Amigo Borrás, A. Paolini, J.F Moreno Ballester, A. Vicente Escuder y F. Romero Sanchis, “Estudio de la influencia de los tratamientos térmicos en la microdureza y microestructura de aleaciones Co-Cr-Mo”, *Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos*, Gandia 2002, p. 487-496.
3. C. Montero Ocampo, M. Talavera and H. Lopez, “Effect of Alloy Preheating on the Mechanical Properties of As-Cast Co-Cr-Mo-C Alloys”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 30 (1999), p. 611-620.
4. L.E. Ramírez, M. Castro, M. Méndez, J. Lacaze, M. Herrera, G. Lesoult, “Precipitation path of secondary phases during solidification of the Co-25.5%Cr-5.5%Mo-0.26%C alloy”, *Scripta Materialia*, Vol. 47 (2002), p.811-816.
5. V. Amigó, A. Vicente, F. Romero, Y. Paolini, “Influencia del tratamiento HIP en la distribución de los carburos en prótesis Co-Cr-Mo”, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. Vol. 43 (2004), p.573-577.
6. C.D. Opris, R. Liu, M.X. Yao, X.J. Wu, “Development of Stellite alloy composites with sintering/HIPing techniques for wear-resistant applications”, *Materials & Design*. Vol 28 (2007), p.581-591.
7. C. Montero Ocampo y A. Salinas, “Effect of carbon content on the resistance to localized corrosion of as-cast cobalt based alloys in an aqueous chloride solution”, *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol.29, (1995) p.441-453.
8. M. Herrera Trejo, A Espinoza, J. Méndez, M.Castro, J. López, J. Rendón, “Effect of C content on the mechanical properties of solution treated as-cast ASTM F75 alloys”, *Journal of Materials Science. Materials in Medicine.*, Vol. 16 (2005), p. 607-611.
9. T. Kilner, R.M. Pilliar, G.C. Weatherly, C. Alibert, “Phase identification and incipient melting in as-cast Co-Cr surgical implant alloy”, *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 16 (1982), p. 63-79.
10. A.J. Clemow and B.L. Daniell, “Solution treatment behaviour of Co-Cr-Mo alloy”, *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol.13(1979), p.265-279.
11. H. Mancha, E. Carranza, J.I. Escalante, G. Mendoza, M. Méndez, F. Cepeda y E. Valdéz, “ $M_{23}C_6$ Carbide Dissolution Mechanisms during Heat Treatment of ASTM F-75 Implant Alloys”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 32A, (2001), p.979-984.
12. A. Karaali, K. Mirouh, S. Hamamda, P. Guiraldenq, “Microstructural study of tungsten influence on Co-Cr alloys”, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 390 (2005), p.255-299.
13. G. Vander Voort, “Metallography and Microstructures”, 2004, ASM Handbook.