

Influencia del tratamiento HIP en la distribución de los carburos en prótesis Co-Cr-Mo

V. AMIGÓ¹, A. VICENTE¹, F. ROMERO¹, Y A. PAOLINI²

¹ Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales. Universidad Politécnica de Valencia.

² Instituto Prof. "Jorge A. Sábato"-Comisión Nacional de Energía Atómica. Buenos Aires, Argentina

El desarrollo de recubrimientos porosos por sinterizado de microesferas en prótesis de cobalto precisa de una sinterización a temperaturas elevadas, a las que se producen cambios microestructurales notables e incluso fusiones parciales al superar la temperatura de transformación eutéctica de estas aleaciones Co-Cr-Mo. Las temperaturas tan elevadas de tratamiento de sinterización vienen condicionadas por la difusividad en estas aleaciones y la necesidad de crear los cuellos necesarios entre las bolas y éstas con el material base, de manera que permitan unas características mecánicas adecuadas a la aplicación de las prótesis. Estos cambios microestructurales, desde la microestructura de colada de la aleación, pueden ser controlados mediante los tratamientos complementarios de solubilización. Además, es frecuente someter al material de colada, para reducir la porosidad residual y modificar la distribución de los poros, a prensado isostático en caliente, HIP, a temperaturas alrededor de los 1200°C. Este nuevo tratamiento permite una redisolución de parte de los carburos con una modificación importante del lugar de precipitación de los mismos durante el enfriamiento lento que los lleva hacia borde de grano, con un notable aumento del tamaño de grano. Se analiza por tanto la influencia del tratamiento HIP en la distribución de los carburos metálicos cuando se suministra el tratamiento previamente a la sinterización o tras la misma. De la misma manera se analiza la influencia del tratamiento de solubilización sobre todo de la velocidad de enfriamiento tras el citado tratamiento de solubilización.

Palabras clave: Aleaciones Co-Cr-Mo, prensado isostático en caliente, precipitación de carburos, biomateriales.

Influence of hip treatment in the evolution of Co-Cr-Mo prosthesis carbides

The development of porous coatings by microspheres sintering is made on cobalt alloys at high temperatures. These temperatures modify the base alloy microstructure, and some partial fusions can appear if temperatures are about eutectic temperature.

High temperature is conditioned by diffusion in these alloy, needed to form adequate bonds between beads and substrate

Solution annealing and hot isostatic pressing process (HIP) modify the casting microstructure and reduce the porosity. These treatments involve high temperatures like 1200°C, dissolving carbides and modifying its morphology and distribution.

The influence of HIP treatment in the evolution of distribution and morphology of carbides is studied.

Key words: Co alloys, hot isostatic press, carbides precipitates, biomaterials

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los biomateriales metálicos empleados en la actualidad en las prótesis ortopédicas, fundamentalmente de rodillas, según las normas ASTM F-75 [1] e ISO-5832-4 [2] es la aleación Co-Cr-Mo, que se obtiene principalmente por el proceso de colada (Figura 1).

Debido a los defectos inherentes a la colada como porosidad, falta de homogeneidad y su particular microestructura, las empresas fundidoras se encargan de dar un tratamiento posterior de solubilización, con el que se busca mejorar la estructura de colada provocando la rotura de los granos dendríticos y una redisolución de los carburos. Posteriormente a la solubilización el proceso se completa por algunas empresas fundidoras con un tratamiento de prensado isostático en caliente (hot isostatic press, HIP) con el fin de disminuir la porosidad característica proveniente del proceso de colada [3].

El proceso de obtención de la prótesis viene seguido de una etapa de tratamiento superficial [4], con el cual se busca favorecer la mayor osteointegración de la misma [5]. En la actualidad se aplican diferentes tipos de tratamientos, como son recubrimientos porosos poliméricos, recubrimiento poroso por sinterizado de alambres sobre la prótesis, recubrimiento rugoso por proyección por plasma, y el caso que se ha estudiado, que es el recubrimiento poroso generado por la sinterización de microesferas sobre la superficie del implante [6] y [7].

Durante el proceso de sinterización se ha observado un nuevo



Figura 1. Componente femoral de una prótesis de rodilla

cambio microestructural debido a las altas temperaturas a las que se ve sometido el material para lograr una difusividad adecuada, necesaria para la formación de los llamados cuellos entre las esferas y entre las esferas y la prótesis. En este cambio microestructural se observa una coalescencia de los poros residuales todavía en la prótesis, por ello se ha estudiado la posibilidad de posponer el tratamiento de HIP al de sinterización, y eliminar la porosidad final de un modo más eficaz. Es precisamente este cambio el que justifica la presente investigación, en la que se ha evaluado la influencia del tratamiento de HIP en la distribución de los carburos en las prótesis de Co-Cr-Mo.

Finalmente, el proceso de obtención de implantes quirúrgicos termina con una última etapa de solubilización con enfriamiento rápido posterior, con el objetivo de reducir el tamaño de grano y redissolver los carburos formados durante el tratamiento HIP, en el cual la prótesis se ve sometida a un enfriamiento muy lento debido a la despresurización necesaria. Este tipo de aleaciones es bifásica, compuesta por una matriz de Co (CCC) y precipitados de carburos [8]. La cantidad, distribución, tamaño y morfología de las fases precipitadas depende de los tratamientos térmicos a los que se somete la aleación.

La adición de cromo entre un 20 y 30 % le da principalmente resistencia a la corrosión y produce endurecimiento por precipitación. El molibdeno produce endurecimiento por solución sólida y en menor medida por precipitación colaborando en la formación de carburos, que en general son carburos complejos de cromo y molibdeno. Sin embargo, el molibdeno aumenta además el rango de solidificación de la aleación, alterando de esta manera la morfología de los carburos y generando cantidades adicionales de carburos eutécticos

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La investigación se ha realizado a partir de prótesis de componente femoral de rodilla de Co-Cr-Mo, suministradas por la empresa Implant Cas. Éstas se obtuvieron mediante colada a la cera perdida, y posteriormente fueron sometidas a una solubilización para modificar la estructura de colada. Las prótesis cumplen con la norma ASTM F-75 e ISO-5832-4, y en la Tabla I se indica su composición química.

TABLA I. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS PRÓTESIS OBTENIDAS POR COLADA

Elemento	Análisis del implante	ASTM F-75	ISO 5832-4
Cromo	28.10 %	27.0-30.0	26.5-30.0
Molibdeno	6.08 %	5.0-7.0	4.5-7.0
Níquel	0.17 %	1.0 máx	1.0 máx
Oro	0.40 %	1.0 máx	2.0 máx
Carbono	0.23 %	0.35 máx	0.35 máx
Manganeso	0.47 %	1.0 máx	2.0 máx
Silicio	0.67 %	1.0 máx	2.0 máx
Cobalto	Balance	Balance	Balance

Las microsferas aplicadas para el recubrimiento poroso son de aleación Co-Cr-Mo y 600 μm de diámetro y cumplen con la norma ASTM F-1377 [9] y ASTM F-75. En el proceso de sinterizado se han adherido las microsferas a la prótesis mediante un adhesivo y se han sinterizado durante 90 minutos a 1285 $^{\circ}\text{C}$ en un horno eléctrico de resistencias de molibdeno en atmósfera de argón a una presión de 10^2 atm. Tras el proceso de sinterizado la prótesis es sometida a un tratamiento de prensado isostático en caliente, HIP, llevado a cabo durante 240 minutos a una temperatura de 1200 $^{\circ}\text{C}$ y a una presión de 103 MPa. El enfriamiento al final del tratamiento HIP es muy lento, debido a que como el sistema está presurizado, no se puede insuflar gas para enfriar como en el caso anterior, esto da lugar a una abundante precipitación de carburos que son el objeto de nuestro estudio. Por último el ciclo

termina con una última solubilización en un horno similar al de la etapa de sinterizado. Las prótesis se introducen en el horno durante 240 minutos a una temperatura de 1190 $^{\circ}\text{C}$, enfriándose posteriormente en argón asegurando una velocidad de 24 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. al menos hasta los 760 $^{\circ}\text{C}$.

El estudio y la caracterización microestructural se ha realizado mediante técnicas metalográficas convencionales. Para revelar la microestructura las muestras se atacaron químicamente con reactivo Murakami y con una mezcla de HCl, HNO₃ y metanol. La observación microscópica se realizó mediante un microscopio óptico, Nikon Microphot FX, y mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM), con microanálisis para energías dispersivas de rayos X Link Isis.Link

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tras el proceso de colada se obtiene una estructura dendrítica (Figura 2.a) en la que los carburos precipitan en la zona interdendrítica, estos carburos presentan una pared compacta fracturada en algunas zonas (Figura 2.b) [10]. Con la primera solubilización se logra una primera redisolución de carburos y una destrucción de la estructura de colada (Figura 3.a y b).

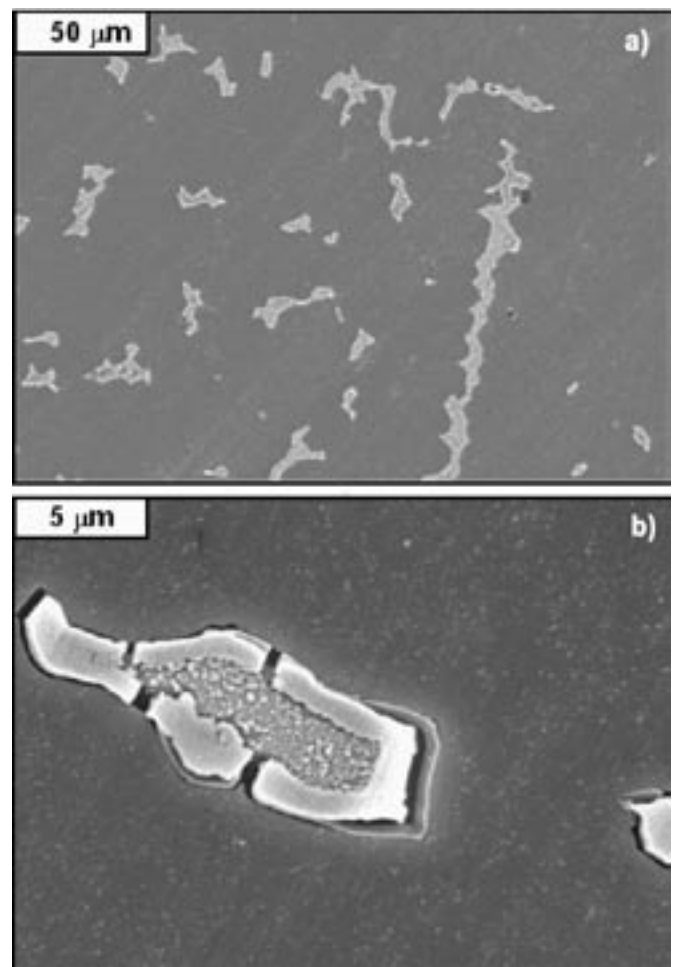


Figura 2. a) Imagen de electrones secundarios de la microestructura tras el proceso de colada. b) Detalle de los carburos

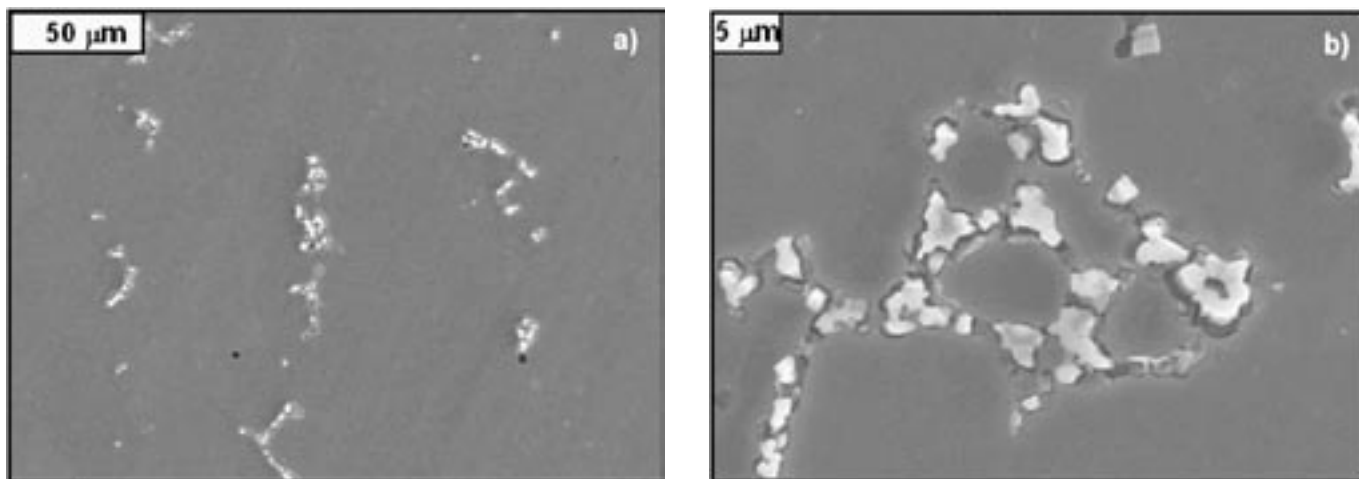


Figura 3. a) Imagen de electrones secundarios de la microestructura tras la primera solubilización. b) Detalle de los carburos

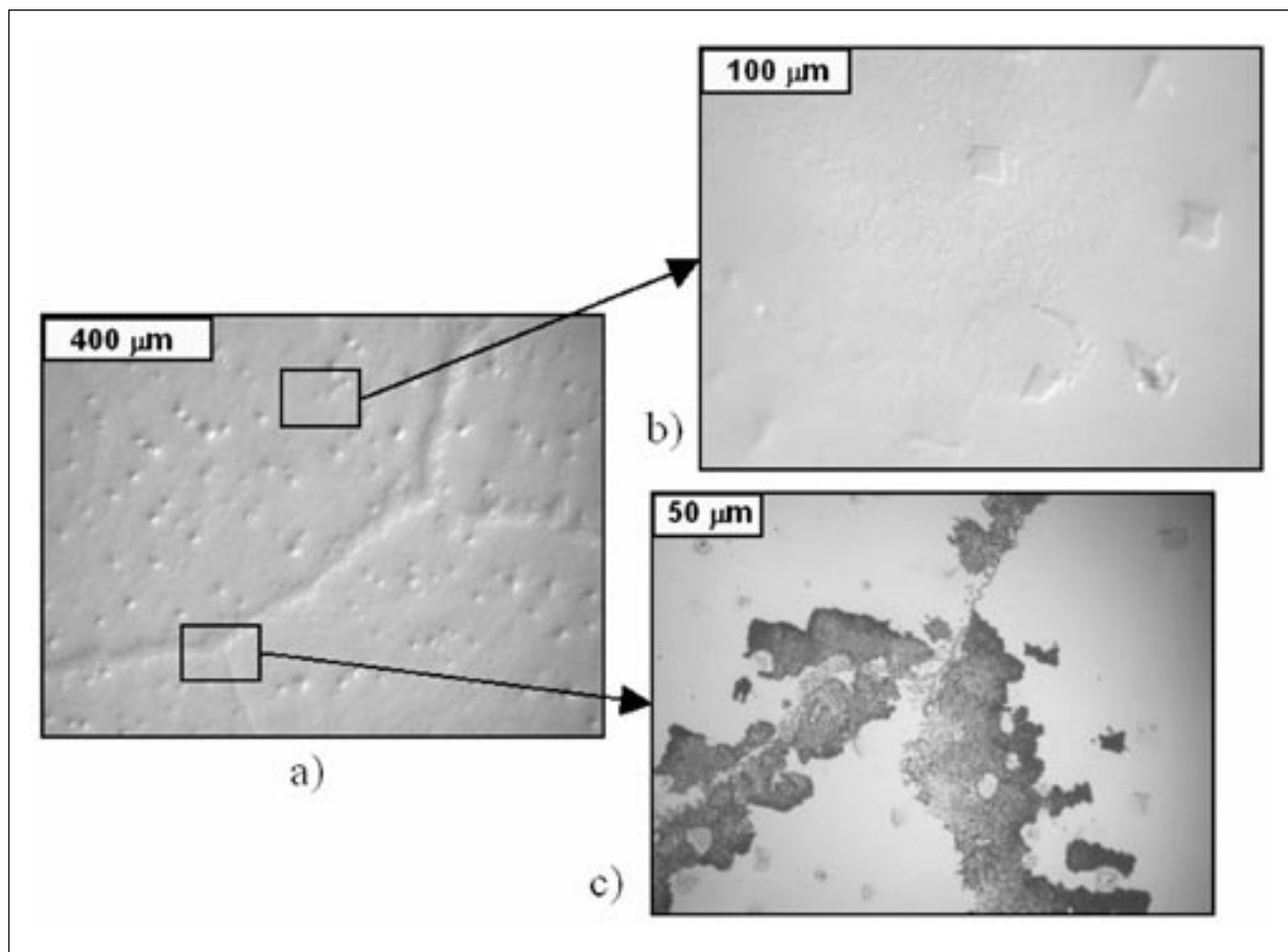


Figura 4. a) Imagen de microscopía óptica de la distribución de carburos tras la etapa de sinterización. b) Morfología de los carburos precipitados en el interior del grano. c) Morfología de los carburos precipitados en borde de grano

Tras la etapa de sinterización (Figura 4.a) se logra de nuevo por un lado una precipitación uniforme de carburos finos (Figura 4.b), y por otro lado una precipitación de carburos en borde de grano de tipo "plumoso" o de formas laminares (Figura 4.c) [11]. Esta morfología es modificada de nuevo con el posterior tratamiento HIP a estudio.

Después del HIP, y debido básicamente a la etapa de enfriamiento lento, se obtiene un aumento en la precipitación de los carburos en borde de grano (Figura 5.a), y además se consigue un aumento en el tamaño de los carburos precipitados en el interior de los granos (Figura 5.b).

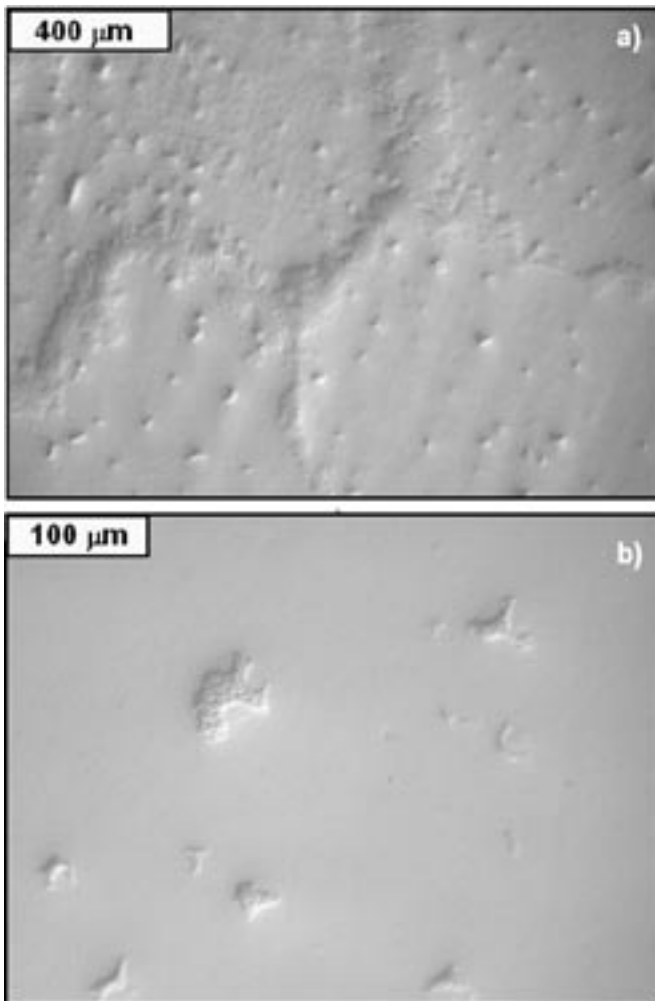


Figura 5. a) Imagen de la distribución de los carburos en el interior y en borde de los granos después del HIP. b) Detalle de la morfología de los carburos en el interior de los granos.

Mediante microscopía óptica se observa un cambio en la morfología de los carburos dispersos por el interior del grano antes y después del HIP. Tras el proceso de sinterizado los carburos tienen una morfología compacta, mientras que después del HIP se observan carburos con una textura aparentemente rugosa.

El hecho de comparar los carburos de morfología compacta procedentes de la sinterización con los de morfología rugosa que aparecen tras el tratamiento de HIP, sugiere que durante el HIP se produce una mayor difusión del molibdeno que significa una segregación del mismo en el interior del carburo.

Estos últimos carburos se han estudiado mediante microanálisis por energía dispersiva de rayos X, observándose mapas de distribución de elementos a los que se sometieron los carburos tras las diferentes etapas (Figura 6.a). En las figuras 6.b y 6.c se observan algunos de los carburos observados tras las etapas de HIP para comparación de los mismos.

Se puede observar que después de la etapa de HIP existe una mayor presencia de carburos formados con Mo. Este fenómeno se puede deber a la elevada temperatura que se alcanza durante el HIP y a la lenta velocidad de enfriamiento a que se ve sometido el material, lo que podría permitir una mayor difusión de este elemento.

En la Tabla II se reflejan las diferentes composiciones de los carburos aparecidos tras las diferentes etapas.

TABLA II. TIPOS DE CARBUROS PRESENTES EN LA ALEACIÓN

Tipo de carburo	Composición	Presencia
Tipo 1	M_7C_3	Presentes en todas las etapas
Tipo 2	Cr_7C_3	Presentes en todas las etapas
Tipo 3	$M_{23}C_6$	Presentes tras tratamiento HIP

A partir del análisis realizado mediante energías dispersivas de rayos X, se ha obtenido aproximadamente cual es la composición de estos carburos. Por un lado el carburo Tipo 1 es un carburo complejo M_7C_3 formado mayoritariamente por cobalto, en torno a un 58% en masa, y por cromo y molibdeno en un 30% y 7% respectivamente. El carburo Tipo 2 es un carburo de cromo, 53% en masa, con un 28% y 14% de cobalto y molibdeno respectivamente. De igual manera es el carburo Tipo 3 un carburo complejo $M_{23}C_6$ cuya composición finalmente corresponde a un 31% en masa de Cr, 50% de cobalto, 7% de molibdeno.

La dureza del material ha sido estudiada a lo largo de las diferentes etapas. Se han realizado estudios de la evolución de la microdureza en el interior de los granos observando que en el estado de colada la dureza es relativamente elevada, debido a la gran precipitación de carburos, disminuyendo tras la primera solubilización. Se observa que la dureza máxima se alcanza después de la etapa de sinterizado, pero que estas propiedades se pierden tras el proceso de HIP y solubilización final, debido en parte a que las elevadas temperaturas provocan un crecimiento del tamaño de grano que reduce las propiedades mecánicas.

4. CONCLUSIONES

Del estudio realizado se observa como las diferentes temperaturas y tratamientos térmicos, a que se ve sometido el material a lo largo de las diferentes etapas, influyen en los carburos presentes en el mismo.

Tras la colada se ha obtenido una precipitación de carburos interdendríticos que se han redissuelto en la etapa de solubilización para volver a precipitar de manera significativa en la sinterización tanto como precipitación fina en el interior de los granos, como en borde grano. Con el tratamiento de HIP los carburos en borde de grano aumentan y la cantidad de carburos distribuidos uniformemente aumenta. También con el HIP aparece un nuevo tipo de carburo por la difusión y segregación del molibdeno a partir de los carburos del sinterizado, cambiando de esta manera la morfología de los mismos.

El tratamiento HIP favorece pues la aparición de nuevos carburos y aumenta la cantidad y tamaño de los ya existentes, debido a las altas temperaturas a que se somete al material y a la velocidad de enfriamiento lenta a que obliga el proceso.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. ASTM F 75 – 98 a. Standard specification for Cobalt-28 Chromium-6 Molybdenum casting alloy and casting products for surgical implants.
2. International standard ISO 5832-4: 1996. Implants for surgery – Metallic materials. Part 4: Cobalt-Chromium-Molybdenum casting alloy.
3. B.J. D. Bohn, C. A. Engh - Biologic fixation of hip prostheses: review of the clinical status and current concepts - *Advances in Orthopaedic Surgery* 1983, 137-150
4. Simmons-CA Meguid-SA Pilliar-RM - Differences in osseointegration rate due to implant surface geometry can be explained by local tissue strains - *Journal of Orthopaedic Research* 2001, Vol 19, Iss 2, pp 187-194
5. Authors: Bauer-TW Schils-J - The pathology of total joint arthroplasty I - mechanisms of implant fixation - *Skeletal Radiology* 1999, Vol 28, Iss 8, pp 423-432
6. Simmons-CA Valiquette-N Pilliar-RM - Osseointegration of sintered porous-surfaced and plasma spray-coated implants - An Animal-model study of early postimplantation healing response and mechanical stability - *Journal of Biomedical Materials Research* 1999, Vol 47, Iss 2, pp 127-138
7. The effect of porous surface configuration on the tensile strength of fixation of implants by bone ingrowth. J.D. Bohn et al. *Clinical Orthopaedics and*

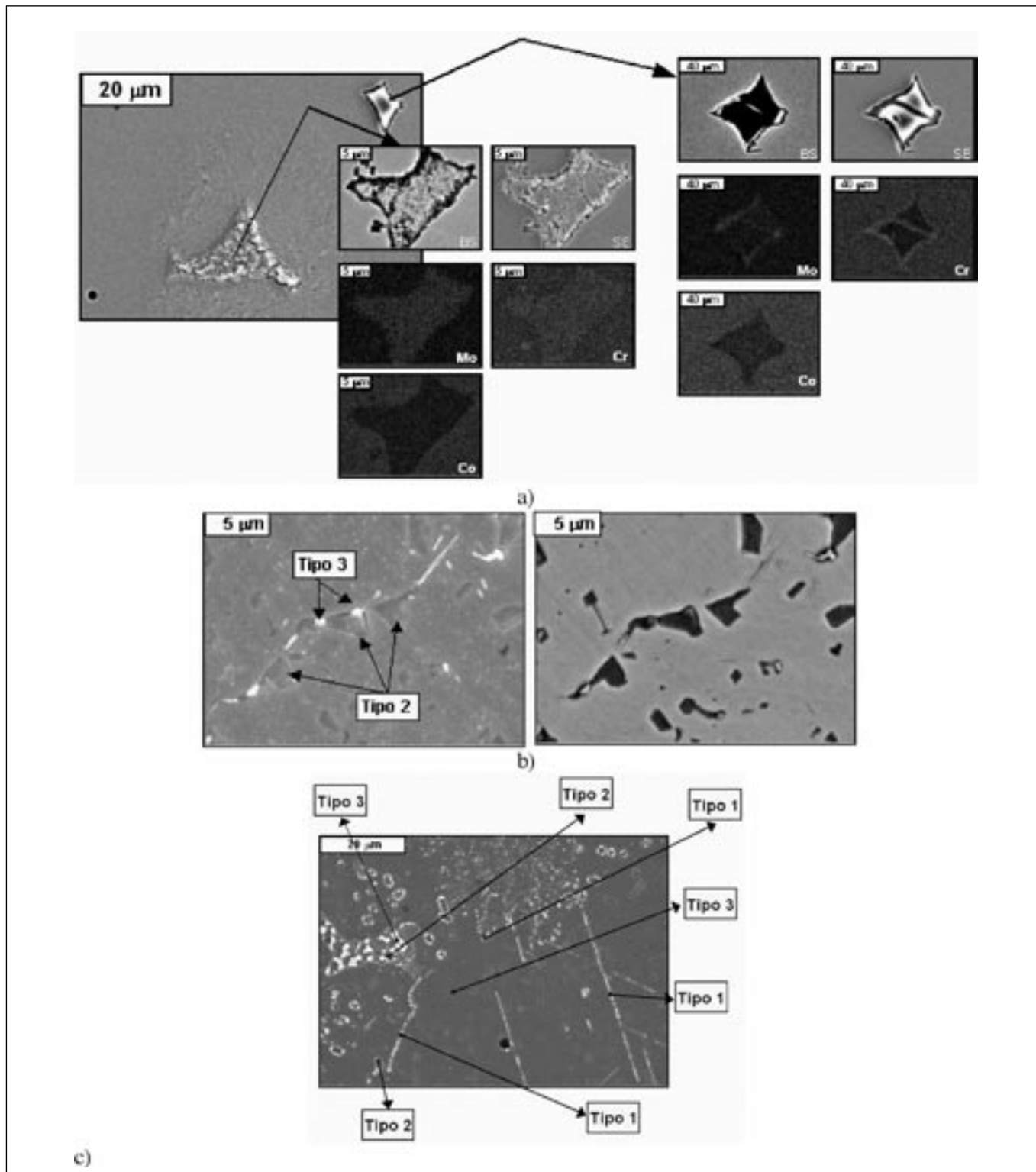


Figura 6. a) Mapas de distribución de elementos de dos tipos de carburos tras la etapa de sinterizado. b) Imagen de carburos en electrones secundarios y retrodispersados después del HIP. c) Algunos de los diferentes tipos de carburos que se encuentran tras el HIP

Related Research. Jun'80. 149: 291-298

8. L. Z. Zhuang, E. W. Langer - Effect of alloy additions on the microstructures and tensile properties of cast Co-Cr-Mo alloy used for surgical implants - Journal of Materials Science 1989, 24 (12), 4324-4330

9. ASTM F 1377 - 98 a. Standard specification for Cobalt-28 Chromium-6 Molybdenum powder for coating of orthopaedic implants.

10. A.Kulmburg, G.Kvas, G.Wiedner, P.Golob, P.Warbachler M.Schmied and R.O.Bratschko - The Microstructure of Co-Cr-Mo-(Nb) Dental Alloys - Prakt.

Metallogr. 9 (2001), 514-531

11. J. W. Weeton and R. A. Signorelli - Effect of heat treatment upon microstructure, microconstituents, and hardness of a wrought cobalt base alloy - Transactions of the ASM 1955,47, 815-852

Recibido: 1.2.03
Aceptado: 30.11.03