

METALURGIA FÍSICA DA LIGA F-75 DE Co-Cr-Mo PARA IMPLANTES ORTOPÉDICOS¹

Bruno Reis Cardoso²
Ivani de Souza Bott³
Ruben Rosenthal⁴

Resumo

O atual trabalho teve como objetivo caracterizar a microestrutura da liga de fabricação nacional Co-28Cr-6Mo, conhecida como F-75, que é utilizada em próteses ortopédicas permanentes de joelho e da junta coxo-femoral. A liga foi investigada no estado de bruta de fusão, sendo que o trabalho se insere em projeto mais amplo que investiga o desempenho das próteses de cobalto que estão disponibilizadas no país. Na metodologia empregada, a caracterização microestrutural incluiu as técnicas de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, microanálise e difração de raios-x. As amostras examinadas foram provenientes da parte da prótese correspondente ao acetábulo. Os resultados obtidos revelaram que a microestrutura resultante do processo de fundição apresentou segregação do cromo e do molibdênio. Foi identificada a presença, nos contornos de grão, de um constituinte lamelar formado por reação descontínua, além de partículas interligadas formando um invólucro quase contínuo nos grãos. Na região interdendrítica foi observada a formação de constituintes massivos de provável origem eutética. Os resultados obtidos, quando comparados aos da literatura, levam à conclusão que diferenças nas condições de solidificação adotadas pelos fabricantes podem explicar as diferenças nas características microestruturais da liga F-75 que tem sido relatadas.

Palavras-chave: Implantes ortopédicos; Ligas de cobalto; F-75; Microestrutura

¹60º Congresso Anual da ABM, 25 a 28 de julho de 2005, Belo Horizonte, MG

² Engenheiro Metalúrgico e de Materiais, ex-aluno de graduação, Universidade Estadual do Norte Fluminense,

³ Física, PhD, professora da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, bott@dcmm.puc-rio.br

⁴ Engenheiro Metalúrgico, PhD, Professor da Universidade Estadual do Norte Fluminense, Laboratório de Materiais Avançados, ruben@uenf.br

1 INTRODUÇÃO

Desde a década de 50 a liga Co- 28Cr- 6Mo tem sido usada como implante ortopédico para joelho, ombro e quadril, principalmente por sua bio-compatibilidade com o tecido do corpo, resistência à corrosão e propriedades mecânicas adequadas, como ductilidade, resistência mecânica, limite de escoamento, resistência à fadiga e à abrasão. A liga é mais conhecida como F-75, em referência à norma ASTM que estabelece as especificações sobre o desempenho exigido da liga fabricada por fundição.

Os principais relatos da literatura indicam que a liga, na condição de bruta de fusão, satisfaz apenas parcialmente aos níveis de propriedades mecânicas requeridos pela norma ASTM F-75, falhando principalmente em alcançar os valores mínimos de ductilidade (8% de alongamento) exigidos,^(1, 2) requerendo, portanto, a aplicação de tratamento térmico posterior. Os estudos de caracterização microestrutural da liga F-75 no estado de bruta de fusão já mostraram alguns resultados conflitantes para a liga proveniente de diferentes fabricantes. É, portanto, oportuno que a liga de cobalto produzida por fabricante nacional seja perfeitamente caracterizada em sua microestrutura inicial, considerando que esta terá influência nas propriedades mecânicas da liga, após a mesma ser submetida ao ciclo térmico completo de obtenção da prótese final. Os objetivos do trabalho são de identificar a microestrutura da liga no estado de bruta de fusão e compará-la com os resultados da literatura.

Microestrutura da liga bruta de fusão: A liga F-75 apresenta, após solidificação, uma matriz à base de cobalto de estrutura cúbica de face centrada com forte segregação, sendo que para a região interdendrítica foram verificados⁽³⁾ níveis de cromo e molibdênio de 35% e 6%, respectivamente, enquanto que para a região central das dendritas, os níveis encontrados foram de 19% e 4%. Dentre as fases secundárias foi relatada a presença de morfologias diversas de carbonetos de cromo do tipo $M_{23}C_6$, os quais, de acordo com Youdelis e Kwon⁽⁴⁾ (1983, p.379), admitem substituição parcial do cromo pelo cobalto e pelo molibdênio, tendo sido obtida como composição média $(Cr_{0,77}Co_{0,15}Mo_{0,08})_{23}C_6$. Nas regiões interdendríticas, este carboneto se apresentou com morfologia “blocky”⁽³⁾ e de tamanho acima do indicado para produzir endurecimento por dispersão, mas, de dimensões adequadas para atuar na geração de falhas de empilhamento, se constituindo em importante fator de endurecimento da liga.⁽⁵⁾

Outras morfologias deste carboneto que podem ser encontradas na liga no estado bruto de fusão incluem a formação de colônias lamelares de carboneto-matriz nos contornos de grão,^(1,6,8) bem como a ocorrência de um filme contínuo ao longo dos contornos,^(2,6,8) favorecidas por condições de resfriamento lento na fundição.^(1,2,7,8,9) Ambas as morfologias são consideradas prejudiciais às propriedades mecânicas.⁽⁶⁾ Ao utilizar a técnica de interrupção por têmpera de uma solidificação direcional, Ramírez et al.⁽⁹⁾ (2002, p. 811) observaram que a formação de colônias lamelares ocorria para condições de velocidade resfriamento de $GR < 35^{\circ}min^{-1}$ (G é o gradiente de temperatura e R, a taxa de solidificação). A origem do constituinte lamelar nas ligas de cobalto é pouco discutida na literatura, tendo sido relatada como sendo de origem eutética.^(1,10) Entretanto, uma formação lamelar na liga Co-Cr-Mo resultante de tratamento térmico em temperaturas na faixa de 650 a 900°C teve sua origem comprovada⁽¹¹⁾ como sendo por meio de uma reação do tipo descontínuo.

A microestrutura da liga pode incluir ainda nas regiões interdendríticas um eutético ternário $M_{23}C_6$ - σ -Co cfc.⁽¹²⁾ Mais recentemente, verificou-se⁽⁹⁾ que o eutético ternário seria em verdade binário, com constituição σ -Co, ocorrendo a transformação parcial da fase σ em $M_{23}C_6$ em temperatura da ordem de 990°C, durante o resfriamento após a solidificação ter se completado. Também foi observada na liga, quando no estado de bruta de fusão, a presença de partículas individuais do tipo “blocky” da fase sigma (σ) tetragonal.^(8,9,10)

2 METODOLOGIA

Peças de prótese da liga correspondendo ao acetábulo, apresentando para os principais elementos a composição Co- 28%Cr- 6%Mo- 0,25-0,30%C foram fornecidas pela Microsteel S.A., empresa nacional fabricante de implantes ortopédicos, na condição de bruta de fusão. Na Figura 1 são mostradas uma peça completa do acetábulo e uma seccionada. Para exame no microscópio ótico e no microscópio eletrônico de varredura (MEV) a liga foi submetida à preparação metalográfica e ataque eletrolítico em solução de 1% de ácido cítrico e 1% de sulfato de amônia. A extração de fases para análise por difração de raios-x (DRX) foi realizada pelo método eletrolítico, utilizando-se uma solução de HCl-metanol, tendo sido utilizada ultracentrifugação para possibilitar a coleta dos precipitados mais finos. A microanálise semi-quantitativa no MEV foi realizada com o método de dispersão de energia (EDS) em amostras seccionadas da prótese, após a preparação metalográfica.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise microestrutural por microscopia ótica revelou um padrão dendrítico da matriz da liga, como pode ser visto na Figura 2. A análise da matriz por EDS indicou a ocorrência de segregação preferencial de cromo e de molibdênio para as regiões interdendríticas (% em massa), sendo que para o cromo os valores encontrados ficaram



Figura 1. Prótese de acetábulo da liga F-75.

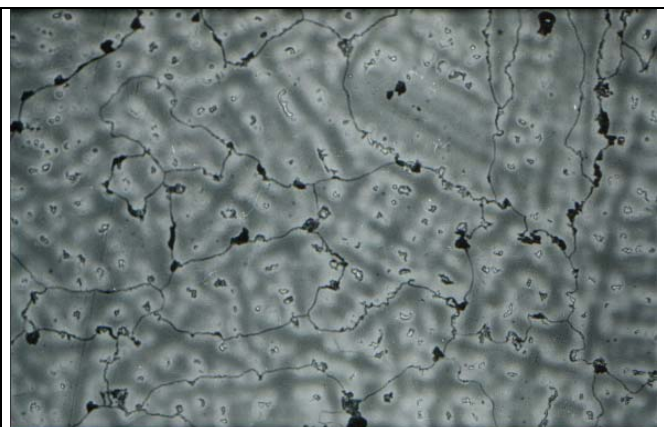


Figura 2. Estrutura dendrítica (M.O. 200X).

situados na faixa com 30,0-32,0% comparados a 24,0-28,0% para o núcleo das dendritas, enquanto que para o molibdênio, a composição interdendrítica foi de 8,5-10,0% e no núcleo, 4,0-5,5%.

O difratograma obtido com a análise por DRX das fases extraídas (Figura 3) revelou a presença de duas fases, sendo que uma destas resultou em reflexões de raios-x comparáveis, em grande parte, com as obtidas por Youdelis e Kwon⁽⁴⁾ (1983, p. 379) e que foram por eles associadas como sendo provenientes do carboneto do tipo $M_{23}C_6$ contendo os metais cromo, cobalto e molibdênio em sua composição. A outra fase resultou em reflexões de raios-x que podem ser em parte associadas à fase sigma (σ). A não exata coincidência com o difratograma padrão de sigma Cr-Co pode ser decorrente de diferenças de composição da fase nos dois casos.

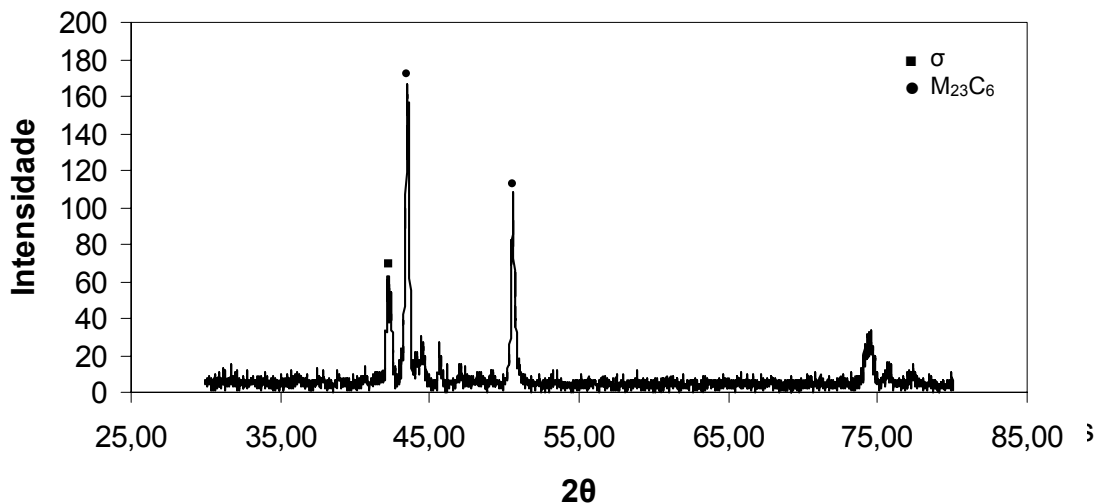
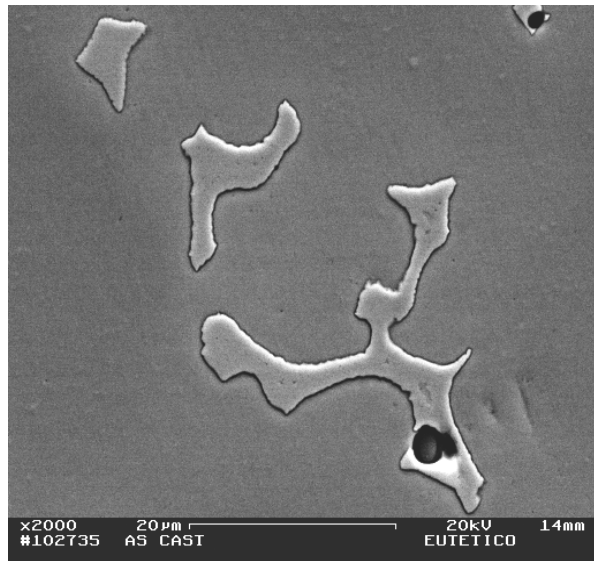


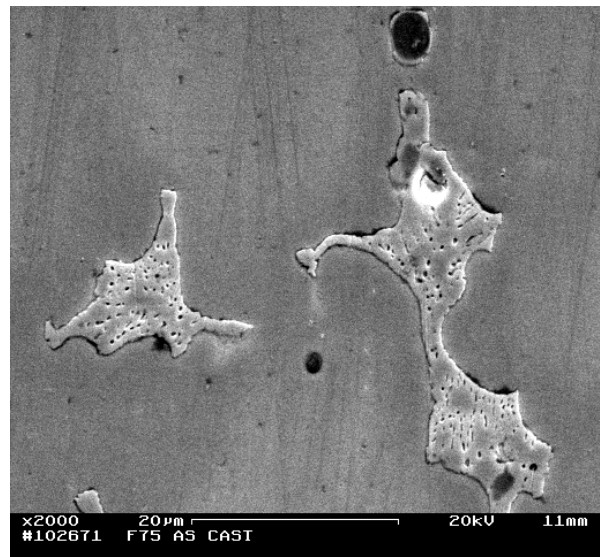
Figura 3. Difratograma a partir das fases extraídas por processo eletrolítico.

Nas regiões interdendríticas e junto aos contornos de grão foram observados constituintes massivos, que, embora apresentassem morfologia semelhante na microscopia ótica, um exame detalhado no MEV revelou que o aspecto interno apresentou variações. Para alguns destes, após o ataque metalográfico da amostra seccionada e polida, o aspecto observado foi monofásico (Figura 4a). Em outros, pequenos orifícios ou cavidades de aspecto arredondado estavam presentes (Figura 4b), indicando tratar-se de um constituinte bifásico, possivelmente de origem eutética; os orifícios surgiriam durante o ataque metalográfico, com a dissolução preferencial de uma fase, a qual provavelmente se trata do mesmo material da matriz à base de cobalto. A fase principal deve provavelmente tratar-se $M_{23}C_6$. Foi também observada uma aparência interna texturada (Figura 4c), indicando a existência de duas fases de provável formação eutética.

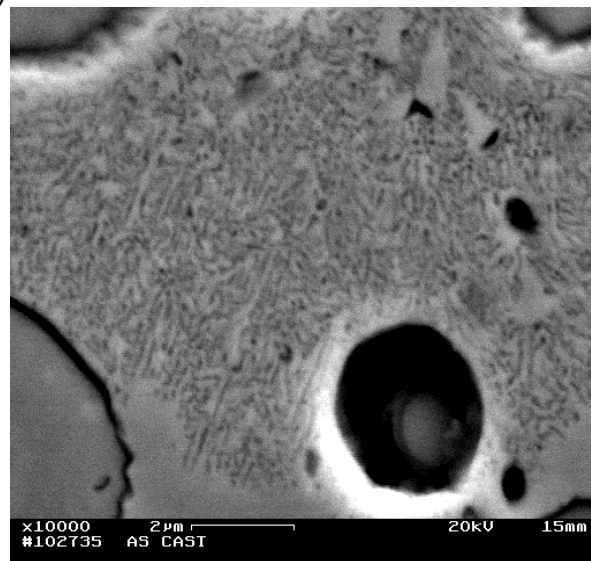
A análise de composição por EDS das regiões acima descritas revelou que, independente do aspecto interno, os constituintes massivos apresentaram valores de



(a)



(b)



(c)

Figura 4. Texturas do constituinte massivo. (a) Lisa; (b) Com cavidades; (c) texturada. Grandes inclusões circulares estão também presentes em (a), (b) e (c)

composição próximos, sendo a faixa obtida (% em massa) de 35,0-40,0%Co- 38,5-41,0%Cr- 19-26%Mo. Tendo a difração de raios-x das fases extraídas com a dissolução da matriz revelado a presença de apenas $M_{23}C_6$ e fase sigma, estas devem ser, além da matriz, as possíveis fases presentes nos constituintes massivos. No caso de aparência uniforme correspondendo à presença de uma única fase, esta deve tratar-se de $M_{23}C_6$. Quando da presença de pequenos orifícios visíveis internamente, estes possivelmente correspondem a regiões da matriz de cobalto austenítico que foram dissolvidas durante o ataque metalográfico e extração, enquanto que a fase principal seria $M_{23}C_6$. Acredita-se que no caso da formação da morfologia de aspecto texturado, as duas fases presentes seriam $M_{23}C_6$ e sigma. A literatura se refere à presença na liga

F-75 de carbonetos massivos $M_{23}C_6$, do eutético ternário $M_{23}C_6$ - σ -Co⁽¹²⁾ ou ainda do eutético binário σ -Co,⁽⁹⁾ ocorrendo, neste último, caso a transformação parcial de sigma em $M_{23}C_6$ no resfriamento subsequente, formando portanto um constituinte ternário a partir do eutético binário. Embora no presente caso o constituinte massivo não tenha sido completamente caracterizado, os resultados obtidos são inovadores em relação à literatura.

Nos contornos de grão foi observada a presença de colônias lamelares e também de partículas discretas adjacentes formando praticamente um filme contínuo ao redor dos contornos (Figura 5). Algumas das colônias lamelares apresentaram fino espaçamento (Figura 5), enquanto que outras se apresentaram mais grosseiras (Figura 6). As colônias mais grosseiras resultam provavelmente de reação descontínua, em que ocorre crescimento da colônia com a migração de um contorno de grão, dando origem a um crescimento acoplado de lamelas de precipitado e matriz por detrás do contorno migrante. Para as colônias de lamelas finas não ficou evidenciada na análise microestrutural se a origem das colônias foi por reação descontínua ou por formação eutética. Foi relatada⁽¹⁾ para a liga F-75 a existência de colônias de origem eutética constituídas de lamelas alternadas de carboneto do tipo $M_{23}C_6$ e de matriz de cobalto. No entanto, os resultados do experimento de Ramírez⁽⁹⁾ (2002, p. 811) com solidificação direcional interrompida por têmpera, estabeleceram que a formação lamelar em sua liga ocorreu em temperaturas da ordem de 990°C, portanto bem abaixo do final da solidificação da liga (1235°C), indicando que a formação das colônias lamelares ocorreu por meio de reação descontínua, embora o referido autor não tenha apresentado explicitamente esta conclusão a partir de seus resultados.

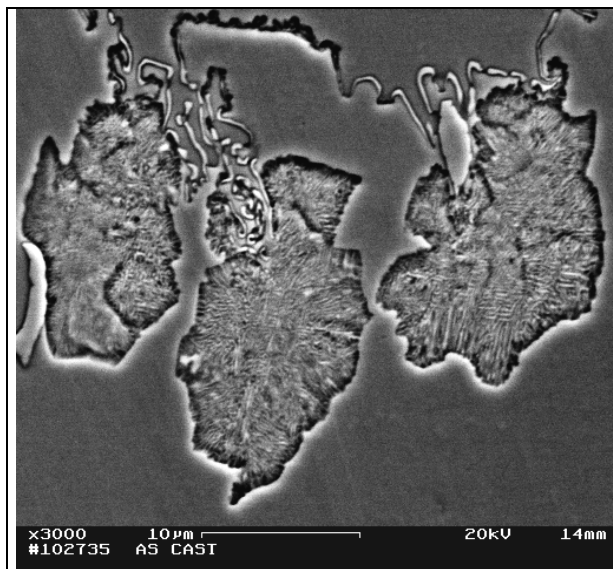


Figura 5. Partículas de carbonetos nos contornos e colônias de lamelas finas.

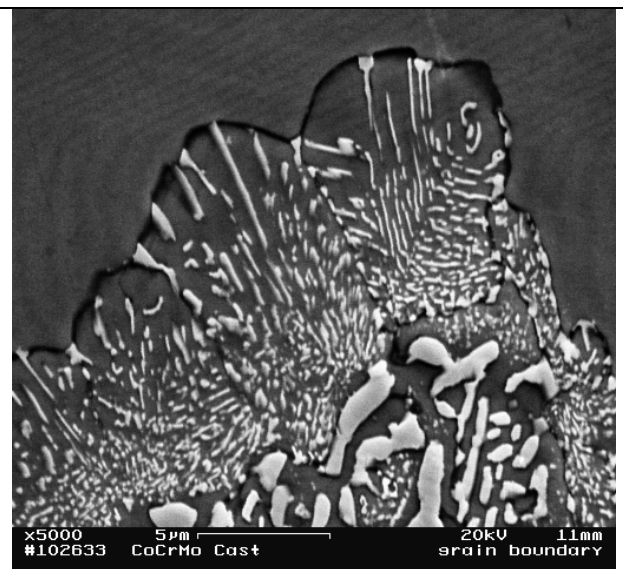


Figura 6. Formação lamelar grosseira por reação descontínua.

4 CONCLUSÕES

A caracterização microestrutural da liga F-75 no estado de bruta de fusão mostrou segregação do cromo e do molibdênio para as regiões interdendríticas. As principais fases secundárias formadas foram o carboneto do tipo $(Cr, Co, Mo)_{23}C_6$ com diversas morfologias e sigma. Foram observadas nos contornos de grão colônias lamelares de formação descontínua, além de uma rede de partículas próximas formando um invólucro quase contínuo do grão. Nas regiões interdendríticas, e por conseqüência, em regiões junto aos contornos de grão foram observados constituintes massivos de provável origem eutética. Estes constituintes podem apresentar, além de carboneto do tipo $M_{23}C_6$, a fase sigma e/ou a fase de cobalto cúbico. Os resultados obtidos apresentam concordância parcial com os da literatura; algumas das divergências verificadas podem ser atribuídas à diferenças na microestrutura resultantes das diferentes condições de fundição das próteses.

5 Agradecimentos

À empresa Microsteel S.A., pela cessão da peça de prótese examinada no projeto e pelos contatos profícuos no decorrer do trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 GÓMEZ, M., MANCHA, H., SALINAS, A., RODRÍGUEZ, J.L., ESCOBEDO, J., CASTRO, M., MÉNDEZ, M., Relationship between microstructure and ductility of investment cast ASTM F-75 implant alloy, **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 34, p. 157-163, 1997.
- 2 MONTERO-OCAMPO, C., TALAVERA, M., LOPEZ, H., Effect of alloy preheating on the mechanical properties of as-cast Co-Cr-Mo-C alloys, **Metallurgical and Materials Transactions**, v. 30A, p. 611-620, 1999.
- 3 CLEMOW, A.T.J., DANIELL, B.L., Solution Treatment behavior of Co-Cr-Mo alloy, **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 13, p.265-279, 1979.
- 4 YOUDELIS, W.V., KWON, O., Carbide phases in cobalt base superalloy: role of nucleation entropy in refinement, **Metal Science**, v. 17, p. 379-384, 1983.
- 5 COHEN, J., ROSE, R.M., WULFF, J., Recommended heat treatment and alloy additions for cast Co-Cr surgical implants, **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 12, p. 935-937, 1978.
- 6 ASGAR, K., PEYTON, F., Effect of casting conditions on some mechanical properties of cobalt base alloys, **Journal of Dental Research**, v. 40, p. 73-86, 1961.
- 7 ASGAR, K., PEYTON, F., Effect of microstructure on the physical properties of cobalt base alloys, **Journal of Dental Research**, p. 63-72, 1961.
- 8 CAUDILLO, M., HERRERA-TREJO, M., CASTRO, M.R., RAMÍREZ, E., GONZÁLES, C.R., JUÁREZ, J.I., On carbide dissolution in an cast ASTM F-75 alloy, **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 59 , p. 378-385, 2001.
- 9 RAMÍREZ, L.E., CASTRO, M., MÉNDEZ, M., LACAZE, J., HERRERA, M., LESOULT, G., Precipitation path of secondary phases during solidification of the Co-25% Cr-5,5% Mo-0,26% C alloy, **Scripta Materialia**, v. 47, p. 811-816, 2002.

- 10 KILNER, T., PILLIAR, R.M., WEATHERLY, G.C., ALLIBERT, C., Phase identification and incipient melting in a cast Co-Cr surgical implant alloy, **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 16, p. 63-79, 1982.
- 11 TAYLOR, R.N.J., WATERHOUSE, R.B., A study of the ageing behavior of a cobalt based implant alloy, **Journal of Materials Science**, v. 18, p. 3265-3280, 1983.
- 12 KILNER, T., LAANEMAE, W.M., PILLAR, R., WEATHERLY, G.C., MACEWEN, **Journal of Materials Science**, v.21, p.1349-1356, 1986.

PHYSICAL METALLURGY OF F-75 Co-Cr-Mo Alloy FOR ORTHOPAEDIC IMPLANTS

*Bruno Reis Cardoso²
Ivani de Souza Bott³
Ruben Rosenthal⁴*

Abstracts

The microstructure of F-75 Co-28%Cr-6%Mo alloy has been investigated in the as cast condition. Optical microscopy, scanning electron microscopy, energy dispersive microanalysis and x-ray diffraction of electrochemically extracted phases were the main techniques employed. X-ray diffraction analysis revealed the presence of $M_{23}C_6$ and σ secondary phases, where the carbide phase includes chromium, cobalt and molybdenum in the composition. The microstructural characterization revealed the presence at the grain boundaries of lamellar colonies, discrete particles and continuous film formation. All of these features are different morphologies of the $M_{23}C_6$ carbide. At the interdendritic regions bulk features comprised of two phases have been observed and are probably of eutectic origin.

Key-words: Orthopaedic implants; Cobalt alloys; Microstructure.

¹ 60th Annual Congress of ABM, 25 a 28 of July, 2005, Belo Horizonte, MG

² Metallurgical and Materials Engineer, former undergraduate student, Universidade Estadual do Norte Fluminense,

³ Physicist, PhD, Lecturer at Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, bott@dcmm.puc-rio.br

⁴ Metallurgical Engineer, PhD, Lecturer at Universidade Estadual do Norte Fluminense, Laboratório de Materiais Avançados, ruben@uenf.br