



## OBTENCION DE Co-27Cr-6Mo MEDIANTE ALEADO MECANICO PARA POSIBLES APLICACIONES BIOMÉDICAS

Betancourt-Cantera J.A.<sup>1</sup>, Sánchez-De Jesús F.<sup>1</sup>, Bolarín-Miró A. M.<sup>1</sup>, Torres-Villaseñor G.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo-CIMyM. Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Pachuca, Hidalgo, 42184, México. e-mail: fsanchez@uaeh.reduaeh.mx Tel. +7717172000 ext. 2286.

<sup>2</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM, Apdo. Postal 70-360, 04510 México D.F., México.

### RESUMEN

En este trabajo se propone una ruta alternativa para la síntesis de la aleación Co-27Cr-6Mo para posibles aplicaciones biomédicas, empleando la técnica de la molienda de alta energía o aleado mecánico. El objetivo de este trabajo fue descubrir la metodología del proceso de aleado mecánico, para ello se analizó el efecto del tiempo de molienda sobre mezclas binarias de los elementos metálicos de la aleación. Se usaron polvos elementales de Co, Cr y Mo como precursores, mezclados en proporciones en peso de acuerdo a la norma ASTM F79. El aleado mecánico se llevó a cabo a temperatura ambiente, empleando una relación en peso bolas:polvo de 7:1. Los resultados permiten afirmar que después de 7 horas de molienda se obtiene exitosamente la aleación Co-27Cr-6Mo, con una distribución de tamaños de partícula entre 10-100  $\mu\text{m}$ , con estructura cristalina cúbica y morfología irregular. Adicionalmente se encontró que la pre-molienda de polvos Cr-Mo promueven la síntesis de la aleación, y permite obtener materiales nanoestructurados, mientras que pre-moliendas de polvos Co-Mo y Co-Cr y posterior adición de Cr y Mo respectivamente, impiden la formación de una solución sólida.

### 1. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones base cobalto son de gran interés por sus aplicaciones biomédicas, debido a su elevada resistencia a la corrosión, su excelente resistencia a las cargas mecánicas, y por ser materiales biocompatibles en el interior cuerpo humano, además de que el cobalto es un metal que puede ser desechado muy fácilmente del cuerpo humano por las vías urinarias en caso de degradación [1-4]. La obtención de estas aleaciones, generalmente se realiza mediante técnicas convencionales tales como: fundición, colada por método de la cera perdida y forjado en caliente, sin embargo, estos procesos son muy costosos debido a los altos puntos de fusión [5]. Estos costos elevados podrían reducirse con la ayuda de la técnica del aleado mecánico, el cual es un proceso que involucra la deformación, fractura y soldadura continua de partículas al ser sometidas a una molienda constante, obteniéndose aleaciones en por difusión en estado sólido a temperatura ambiente [6].

Este proceso de síntesis es una técnica novedosa que permiten obtener materiales avanzados con propiedades inusuales, debido al mecanismo a través del cual se lleva el proceso de difusión atómica en estado sólido en condiciones fuera de equilibrio [7-8], pudiendo generar materiales con propiedades muy singulares e interesantes [9].

El objetivo de este trabajo es sintetizar una aleación biocompatible, de composición Co-27Cr-6Mn, mediante aleado mecánico, modificando el método experimental de mezclado y tiempos de pre-molienda y molienda, para ver el modo en que afecta en la síntesis.



## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se emplearon como precursores polvos elementales de Co (Sigma-Aldrich, >99.8%), Cr (Sigma-Aldrich, >99.8%) y Mo (Sigma-Aldrich, >99.9%). Los precursores se mezclaron en proporciones adecuadas a la norma ASTM F-79, para su posible aplicación como biomaterial. Un total de 3.9 g de mezcla de polvos, se introdujeron en un vial de acero junto con 6 bolas de acero endurecido de 12.7 mm de diámetro. El aleado mecánico se llevó a cabo en un molido Spex 800D, a temperatura ambiente, en atmósfera oxidante (aire) y empleando una relación en peso polvo:bolas de 1:8. El tiempo de molienda fue una variable a estudiar. El máximo tiempo de molienda fue de 12 h. Con el objetivo de conocer el mecanismo de reacción, se realizaron ensayos pre-moliendo dos de los elementos de aleación, durante un período de 2 horas y posterior molienda del último de los elementos. Los métodos experimentales estudiados se presentan en la Tabla I.

**Tabla I.** Descripción de los métodos experimentales empleados.

Método	Pre-molienda (durante 2 horas)	Molienda final (diferente tiempo)
A	--	Co-Cr-Mo
B	Co-Cr	
C	Co-Mo	
D	Cr-Mo	

La transformación de la estructura cristalina en función del tiempo de molienda se determinó mediante el empleo de difracción de R-X, para lo cual se usó un difractómetro Philips X'Pert. Los parámetros de trabajo empleados en todos los experimentos fueron  $2\theta$  de 30–90°, velocidad de paso de 0.02 ( $2\theta$ ). Y fuente de Cu, con  $K\alpha$  ( $\lambda = 1.5418$  Å). El nivel de contaminación por hierro se cuantificó mediante ICP, por sus siglas en inglés, inductively coupled plasma.

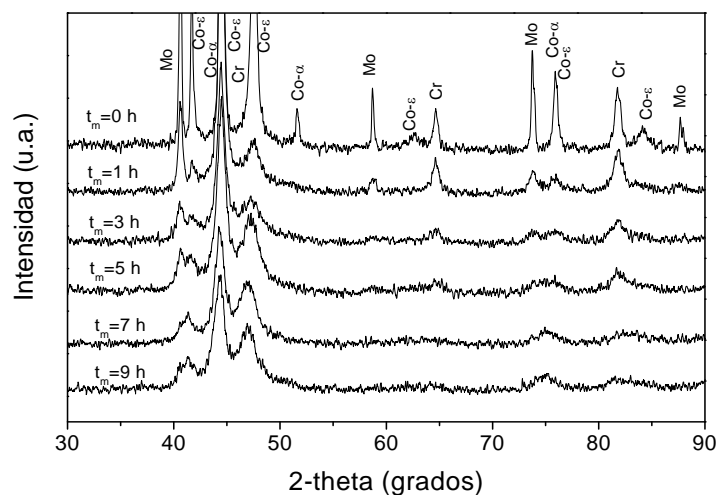
## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestran los patrones de difracción de la mezcla de polvos molido según el método A (sin pre-molienda). Del análisis del patrón de difracción que corresponde a tiempo 0, sin molienda, se extrae que los polvos de partida estructuralmente están formados por Cr-cúbico (ICDS 44731), Mo-cúbico (ICDS 76279) y una mezcla de Co con dos estructuras cristalinas, una cúbica, Co-alpha (ICDS 76632) y otra hexagonal, Co-épsilon (ICDS 76633). En general, es posible apreciar en la Figura 1 que al incrementar el tiempo se aprecia claramente un ensanchamiento de los picos, asociados a un proceso de disminución del tamaño de cristal, lo cual dificulta la identificación de las fases presentes.

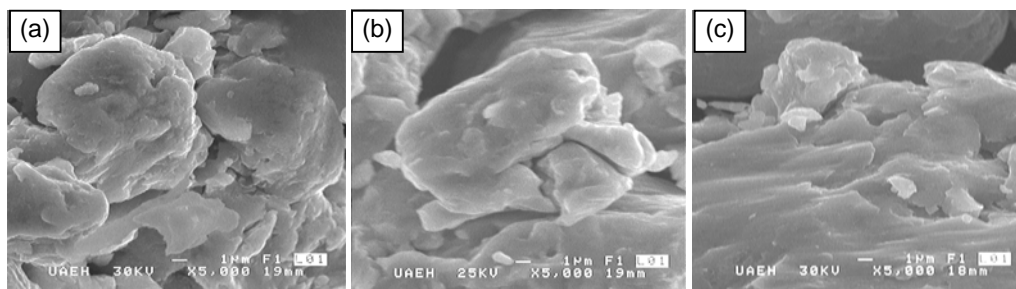
Después de 1 hora de molienda, no es posible distinguir los picos correspondientes al Co-alpha, lo cual indica que estabilizó la fase-épsilon. Lo anterior es lógico ya que de acuerdo al diagrama Co-Cr la fase alpha es una fase metaestable, mientras que la fase épsilon es estable a temperatura ambiente. Respecto al Mo, después de 7 h de molienda, su pico principal ubicado a  $2\theta$  de 41° pierde identidad, debido posiblemente a que se ha incorporado a la estructura cristalina del Co-hexagonal. Algo similar le ocurre al Cr, del cual no es posible distinguir claramente su presencia después de 9 h de molienda, pero debido al gran ensanchamiento de los picos asociados a la molienda mecánica, no es posible asegurar que éste haya formado una solución sólida total con el Co.

Adicionalmente se observa en la Figura 1 que los picos de difracción del Co-épsilon han modificado sus intensidades relativas después de la primera hora de molienda; ahora el pico

mas intenso corresponde a  $2\theta$  de  $44^\circ$ . Lo anterior se puede justificar entendiendo el proceso mecanoquímico, que tiene la característica de provocar una deformación plástica permanente, lo cual le da al materia mucha direccionalidad en los planos, y por lo tanto, pueden generar una modificación en los planos de difracción de mayor intensidad. Lo anterior se muestra en la micrografía obtenida en MEB (Figura 2), donde se aprecia la drástica deformación que han sufrido las partículas de polvo.

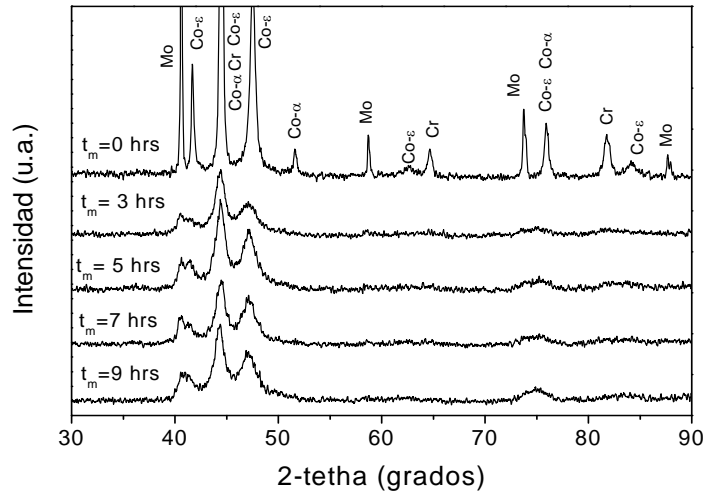


**Figura 1.** Patrones de difracción de RX mezclas de Co-Cr-Mo sin premolienda (método A).



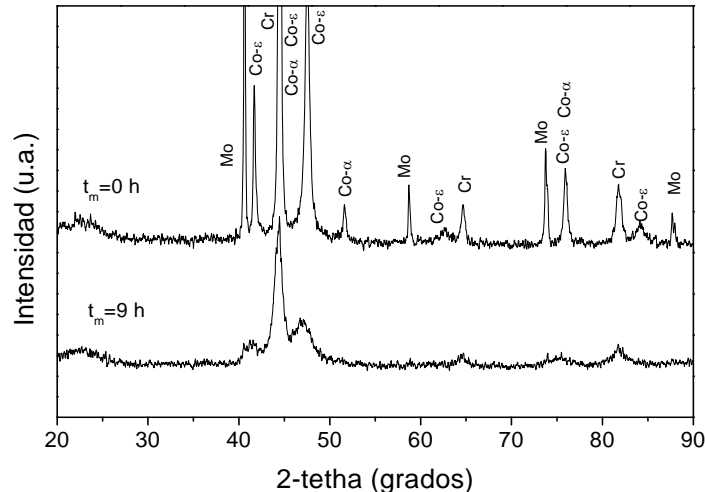
**Figura 2.** Micrografía de partículas de Co-30Cr-6Mo después: (a) 1 h, (b) 3 h y (c) 7 h de molienda.

Se observa un comportamiento muy similar cuando se utiliza el método de síntesis B, cuyos resultados se muestran en la Figura 3. En este caso se lleva a cabo una premolienda Co-Cr y posteriormente se adiciona el Mo. Nuevamente el Co- $\alpha$  desaparece en los primeros tiempos de molienda y el Mo inicia la difusión en estado sólido hacia el interior de la estructura de Co- $\epsilon$ , pero se distingue claramente, que después de 9 horas de molienda aún se distinguen los picos de éste elemento, por lo tanto no ha completado la difusión. El caso del Cr es diferente, en éste método aparentemente forma una solución sólida con el Co- $\epsilon$ , pero para poder asegurarlo, sería necesario realizar un refinamiento de las señales y unos patrones de difracción a velocidad de paso menor.



**Figura 3.** Patrones de difracción de RX mezclas de Co-Cr premolido+Mo (método B).

Para el caso del método C se realizó una premolienda de Co-Mo para luego agregarle Cr para un total de molienda de 9 horas, apreciándose en la Figura 4, en la que se presentan los patrones de difracción, que este método no es adecuado porque el Cr no se encuentra integrado a la estructura del Co y por lo tanto no forman una solución sólida.

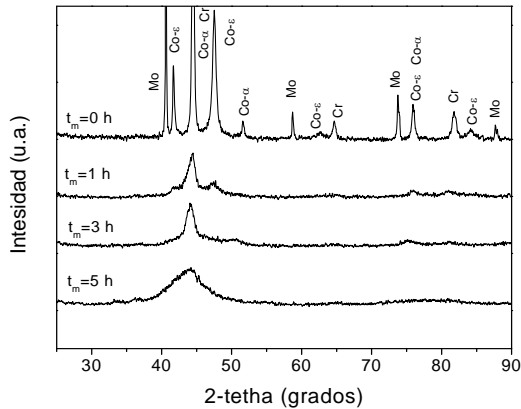


**Figura 4.** Patrones de difracción de RX mezclas de Co-Mo premolido +Cr (método C).

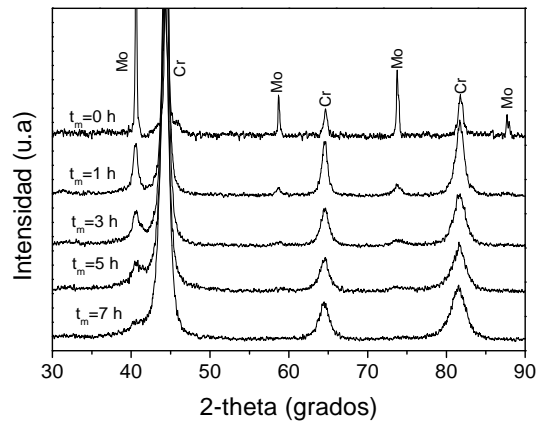
Para el caso del método D, en el cual se realiza una premolienda de Cr-Mo adicionando Co después de 2 horas de premolienda, se puede apreciar en la Figura 5, en la que se presentan los patrones de difracción de los polvos molidos a diferentes tiempos, la formación de una aleación (solución sólida) nanoestructurada debido a dos aspectos: no aparecen los picos individuales de los elementos de partida y los picos son muy anchos, típicos de materiales con estructura nanométrica. Este es un aspecto de suma importancia, debido a que como es sabido, los materiales nanoestructurados pueden presentar propiedades excepcionalmente interesantes. Adicionalmente se muestra en la Figura 6 se muestra la efectividad del proceso de



síntesis durante la premolienda de Cr-Mo, el cual después de 7 h de molienda ha formado una solución sólida total, incorporándose los átomos de Mo en la estructura cristalina del Cr.



**Figura 5.** Patrones de difracción de RX mezclas de Cr-Mo premolido +Co (método D)



**Figura 6.** Patrones de difracción de RX premolienda de Cr-Mo (método D)

La determinación de hierro en las muestras permitió cuantificar los niveles de contaminación en función del tiempo de molienda, típico de este tipo de síntesis, el cual oscila entre 0.25% en peso a 1 hora de molienda y 1.54 después de 12 horas de molienda.

#### 4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos muestran que es posible obtener una solución sólida o aleación, biocompatible de composición Co-27Cr-6Mo, empleando como técnica de síntesis el aleado mecánicos de polvos metálicos elementales. A pesar de lo anterior, es sumamente importante el modo en que se lleva a cabo la mecano-síntesis, siendo únicamente exitoso el proceso de síntesis cuando se realiza una pre-molienda de Cr-Mo y posteriormente se adiciona el Co al proceso mecanoquímico. Lo anterior se debe a cuestiones de difusión en estado sólido entre los elementos que intervienen, lo cual depende de tamaños atómico, electronegatividad y el aspecto mas relevante, la afinidad estructural entre los elementos precursores. El resto de métodos de síntesis no concluyen con la obtención exitosa de la aleación. Adicionalmente se cuantificó el porcentaje de contaminación por hierro, dando en todos los casos inferior al 1.54% en peso, lo cual lo hace viable como biomaterial, de acuerdo a la norma ASTM F-79.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. O. Ozturk, U. Turkan, A. E. Eroglu, Surf. Coat. Tech., 200, 7, (2006) 5687.
2. Ozols, Andrés, Aleaciones Ortopédicas, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires (2003).
3. L. Z. Zhuang, E. W. Langer J. Mat. Sci. 24 (12) (1989) 4324-4330
4. N.L. Peterson, W.K. Chen. J. Phys. Chem. Sol. 43-1 (1982):29-38.
5. A.M. Bolarin, F. Sanchez, Mat Sci Eng A, 454-455 (2007) 69-74.
6. A.M. Bolarin, F. Sanchez, S. Palomares et al., J. Alloys Comp. 436 (2007) 335-340.
7. C. Suryanarayana, Prog. Mat. Sci. 46 (2001) 1-184.
8. M. Chase, J. Curnutt, J. Downey, R. McDonald, A. Syverud, E. Valenzuela, JANAF Thermochemical Tables, 1982 Supplement: J. Phys. Chem. Reference Data, Volume 11-3, (1982) 695-940.
9. Amigo V, Vicente A, Romero F, et al., Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y vidrio 43-2 (2004) 573-577.