

Complex heat-treatment effects on as-built CoCrMo alloy

Jung-Il Lee, Hung Giun Kim*, Kyung-Hwan Jung*, Kang Min Kim*, Yong Son** and Jeong Ho Ryu†

Department of Materials Science and Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 27469, Korea

*Korea Institute of Industrial Technology, Gangneung 25440, Korea

**Research Institute of Advanced Manufacturing Technology, Korea Institute of Industrial Technology, Incheon 21999, Korea

(Received October 24, 2018)

(Revised November 5, 2018)

(Accepted November 9, 2018)

Abstract The CoCrMo as-built alloys prepared by 3D-printing process are studied on tensile strength, wear resistance, crystal structure and microstructure after complex heat-treatment including HIP. In this study, HIP treatment for removing micropores, ambient heat-treatment for formation of metal carbides, and solution heat-treatment for homogenization of the created metal carbides were tried and characterized for applying to artificial joint. The complex heat-treatment effects of the CoCrMo as-built alloys prepared by 3D-printing process were owing to the densification during HIP, formation of metal carbides and homogenization of the created metal carbides. The effects of the complex heat-treatment were confirmed by XRD, FE-SEM and EDS.

Key words CoCrMo, Complex heat-treatment, 3D printing, HIP, Metal carbides

적층공정법으로 제작된 CoCrMo 합금의 복합열처리 효과

이정일, 김형균*, 정경환*, 김강민*, 손용**, 류정호†

한국교통대학교 신소재공학과, 충주, 27469

*한국생산기술연구원 강원지역본부, 강릉, 25440

**한국생산기술연구원 뿌리산업기술연구소 디지털제조공정그룹, 인천, 21999

(2018년 10월 24일 접수)

(2018년 11월 5일 심사완료)

(2018년 11월 9일 게재확정)

요약 본 연구에서는 3D-프린팅 적층 공정으로 제조한 인공관절용 CoCrMo 합금 소재의 HIP 처리를 포함한 복합열처리 후 소재의 인장특성, 내마모 특성 등의 기계적 특성과 결정구조 및 미세조직 등의 재료특성 변화를 고찰하였다. 내부마이크로 기공을 제거하기 위한 HIP 열처리와 금속탄화물 생성을 위한 상압열처리 및 금속탄화물의 균질화를 위한 용체화 열처리를 거치는 복합열처리 공정을 실시하여 인공관절 소재로서의 특성을 부여하고자 하였다. 3D-프린팅 적층 공정으로 제조한 인공관절용 CoCrMo 합금 소재의 복합열처리 효과는 HIP 공정중의 치밀화 과정, 상압열처리 중의 금속탄화물 생성 및 용체화 열처리 과정중의 금속탄화물의 균질화 효과임을 XRD, FE-SEM, EDS 분석으로 확인하였다.

1. 서론

CoCrMo(ASTM F75) 합금은 Ni의 신체 알레르기에 대한 문제를 해결할 수 있으며, 열간단조(열간햄머-단조, 열간압연)에 의해서 결정립을 미세화하여 고강도, 고연성, 내마모성, 고탄성률, 낮은 상자성률 및 내부식성의 합금으로 개량하였으므로, 향후 크게 각광을 받을 수 있는 생체재료로 부상되고 있다[1-3]. 특히 CoCrMo 합금

은 체내에 장기간 삽입되었을 때 세포 독성이 없고, 생체조직과 반응을 일으키지 않는 뛰어난 생체적합성과 인장강도, 연신율, 내마모성 등의 기계적 성질과 금속이온의 용출을 최소화시킬 수 있는 우수한 내식성을 보유하고 있는 것으로 알려져 있음. 또한 카본(C)과 같은 합금 원소를 첨가하여 고용체 강화와 탄화물에 의한 석출강화로 기계적 성질을 향상시키고, Cr₂O₃의 부동태 피막의 효과로 내식성을 크게 향상시킨 합금으로서 3D-프린팅 공정을 통하여 인공관절 및 임플란트 등의 생체소재로 활용되고 있다[4-6].

†Corresponding author
E-mail: jhryu@ut.ac.kr

금속계 생체재료가 적용되는 의료기기에는 외과계 임플란트(인공관절, 내부 고정재, 뇌동맥암 클립 등), 금속 스텐트, 수술기구, 가이드와이어, 치과용제품 등이 있으며, 응용범위는 급격히 증가하는 추세에 있음. 현재 이러한 용도에 사용되는 금속재료로서 스테인리스강, 티타늄합금이 주류를 이루고 있는데, 향후 다른 신제품인 CoCrMo 합금을 적용하기 위해서는 기존제품과 비교되는 우수한 장점을 지니고 있다는 충분한 비교자료를 갖추는 것이 무엇보다 중요하다[7-9].

3D-프린팅 공정(적층공정)은 복잡한 형상의 제품을 제작할 수 있는 설계상의 융통성을 부여하고, 개인의 신체 사이즈에 최적화된 정밀한 제품을 생산할 수 있으며, 인공슬관절형 시험편 제작의 경우 곡면이 많고 복잡한 구조를 가지고 있으며 체내에서 유격이 적은 정밀함을 요구하고, 제품의 재질 또한 마모특성과 강도가 높은 CoCrMo 합금을 사용하기 때문에 이러한 3D-프린팅 공정법이 최적의 제조법이다. 그러나 이 합금은 3D-프린팅 공정 중 발생하는 기공(porosity)이나 응고수축(shrinkage) 등의 결함과 합금원소의 편석 등으로 인하여 기계적 특성이 저하되고 내식성이 저하되기도 한다[10-12].

본 연구에서는 3D-프린팅 공정법으로 제작된(as-built) 인공슬관절용 CoCrMo 합금 시험편의 결정구조, 미세조직, 인장강도 등의 재료특성을 조사하고, 기계적 특성을 향상시키기 위한 복합열처리공정을 통하여 as-built Co-Cr-Mo 합금의 미세구조, 결정구조 등의 변화를 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 분석한 인공슬관절형 시험편은 Co-Cr-Mo (ASTM F75) 합금으로 3D-프린팅 적층 공정법으로 제작되었다. 3D-프린팅 적층 공정법으로 제작된 샘플(as-built)은 일반적으로 기공(porosity)이나 응고수축(shrinkage) 등의 결함이 존재하므로 이를 제거하기 위한 HIP(Hot Isostatic Press) 열처리 공정을 필수적으로 거쳐야 한다. 그러나 HIP 공정만을 거친 CoCrMo 합금은 내부응력 및 신율, 경도 등의 기계적 특성을 만족시킬 수 없으므로 복합적인 열처리 공정이 필요할 것으로 판단된다. 본 연구에서는 HIP 공정, 탄화물 생성을 위한 상압 열처리, 그리고 용체화 열처리(Solution Heat Treatment) 공정을 복합적으로 실시하여 기계적 특성을 확인하고자 하였다. HIP 공정은 100 기압(98 MPa)의 Ar 분위기 하에서 1150°C에서 4시간 동안 실시하고 로냉하였다. 상압 열처리 공정은 샘플내의 탄화물 생성을 위하여 700, 800, 900°C에서 4시간 실시하고 수냉하였으며, 용체화 열처리는 생성된 탄화물의 균질화를 위하여 1200°C에서 4시간

동안 실시하고 수냉하였다.

As-built 및 열처리된 샘플의 미세조직 변화를 관찰하기 위하여 시편을 SiC 연마지와 알루미나 서스펜션(Alumina suspension) 연마제를 이용하여 0.5 μm까지 연마하고, 이를 초음파로 세척한 후 Marble's Reagent(CuSO₄ 4 g, HCl 20 ml, H₂O 20 ml) 액으로 부식처리(etching)하였고, 이를 광학현미경(Optical Microscopy)과 주사전자현미경(FE-SEM, Field Emission Scanning Electron Microscopy), EDX(Energy Dispersive Spectroscopy)으로 관찰하였다. 그리고 미세조직에 나타나는 결정상(crystal phase)들의 분석을 위하여 XRD(X-ray Diffraction) 분석법을 이용하였다. As-built 샘플부터 각각의 열처리공정에 따른 합금원소들의 bulk 조성변화를 관찰하기 위해 WD-XRF(Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence) 장비를 이용하여 분석하였다. 또한, 만능시험기를 이용하여 각 열처리 시편들의 인장 강도, 신율, 탄성율 등의 기계적 특성을 측정하고, 마모시험기를 이용하여 내마모 특성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 HIP 공정, 탄화물 생성을 위한 상압 열처리, 그리고 용체화 열처리(Solution heat-treatment) 공정을 복합적으로 실시하여 기계적 특성을 확인하고자 하였으며, 각각의 열처리 조건에 따른 샘플명을 Table 1에 나타내었다. 3D-프린팅 적층 공정법으로 제작된 CoCrMo 소재의 응용에서 가장 중요한 특성인 샘플별 기계적 특성, 경도 및 마모 특성을 조사하고 각각의 특성변화를 재료분석을 통하여 설명하고자 하였다. 본 연구에서 3D-프린팅 적층 공정법으로 제조하여 열처리한 CoCrMo 소재 샘플들의 금속성분들의 변화양상을 bulk 정량분석장비인 XRF를 이용하여 분석한 결과를 Table 2에 나타내었으며, Table 2에서 살펴볼 수 있는 바와 같이 주요한 금속 성분인, Co, Cr, Mo 성분의 비율은 크게 변하지 않았음을 확인할 수 있다. 또한, CoCrMo 소재에서 주요한 화합물인 탄화물 생성에 관계되는 카본(C)의 함량도 크게 변하지 않았으며, 바이오소재 응용에 주요한 규격중에 하나인 질소(N) 함량도 장비의 측정한도 내에서는 측정되지 않아 슬관절 등의 인체 인공관절 응용에 문제없음을 확인하였다.

3D-프린팅 적층 공정법으로 제작된 CoCrMo 소재의 응용에서 가장 중요한 특성인 기계적 특성을 만능시험기를 이용하여 측정하였고 그중 인장강도(tensile strength)와 연신율(elongation rate)을 Fig. 1에 정리하였다. 먼저 인장강도 특성변화를 살펴보면, Fig. 1에서 확인할 수 있듯이, 내부 결함 제거를 위한 HIP 공정만을 거친 샘플

Table 1
Heat-treatment processes of CoCrMo alloy

Samples	Heat-treatment process
#1	As-built sample
#2	As-built + HIP ¹⁾
#3	As-built + HIP + heat-treatment (700°C) ²⁾
#4	As-built + HIP + heat-treatment (800°C) ²⁾
#5	As-built + HIP + heat-treatment (900°C) ²⁾
#6	As-built + HIP + heat-treatment (900°C) + solution heat-treatment ³⁾

¹⁾HIP: 1150°C, 4 hrs, Ar 100 atm, furnace-colling.

²⁾Heat-treatment: in air, 20 hrs, water-cooling.

³⁾Solution heat-treatment: 1200°C, Ar 1 atm, water-cooling.

Table 2
Atomic concentration of CoCrMo samples analyzed by WD-XRF

Samples	Co	Cr	Mo	C	Ni	Si	Mn	Fe	Lu	N
#1	63.40	28.80	5.38	0.77	0.16	0.47	0.45	0.27	0.28	-
#2	62.10	29.90	5.81	0.87	0.08	0.31	0.30	0.19	0.34	-
#3	62.90	29.00	5.80	1.07	0.11	0.30	0.33	0.15	-	-
#4	63.00	29.40	5.89	0.88	-	0.32	0.29	0.18	-	-
#5	62.90	29.50	6.01	0.79	-	0.31	0.30	0.14	-	-
#6	65.40	26.50	5.43	0.99	0.14	0.40	0.28	0.54	-	-

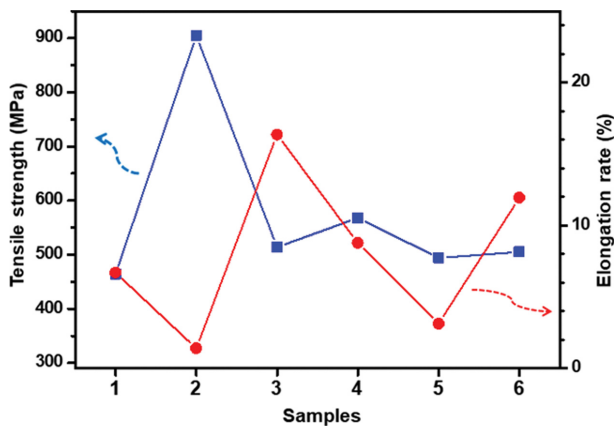


Fig. 1. Tensile strength and elongation rate of the CoCrMo alloy samples.

플의 경우 인장강도가 급격히 증가한 후 추가 열처리 샘플에서는 500 MPa 정도의 값으로 유지됨을 확인하였다. 인장강도의 측면에서만 보면 HIP 공정만을 거친 샘플 #2가 가장 우수하다고 볼 수 있으나, CoCrMo 소재를 실제 인공관절 등의 소재로 활용하기 위해서는 연신율, 경도, 마모특성 등의 전반적인 특성을 고려해야 한다.

특히 HIP 공정만을 거친 샘플 #2의 경우 인장강도의 증가와 함께 연신율이 2% 미만으로 급격히 감소하였음을 확인하였으며, 일반적으로 CoCrMo 소재의 응용측면에서 현재 규격이 최소 8% 이상임을 감안하면 추가적인 열처리를 통한 연신율 향상이 필요하다는 것을 확인할 수 있었다. HIP 공정 이후 추가적인 열처리를 거친 샘플 #3부터 #6까지의 샘플들은 인장강도가 500 MPa 이

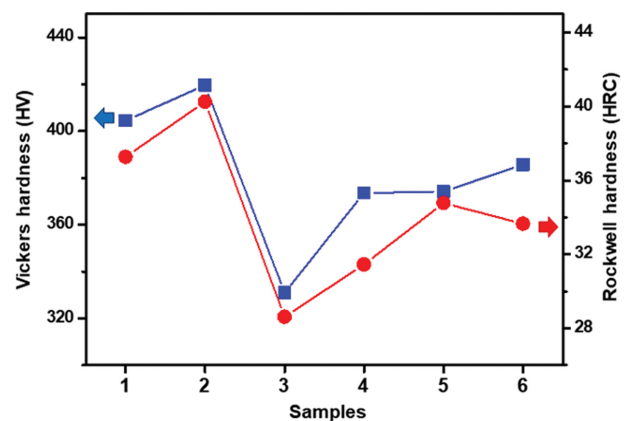


Fig. 2. Vickers and Rockwell hardness of the CoCrMo alloy samples.

상을 유지하였고, 연신율의 경우에도 최종적인 용체화 열처리를 거친 #6 샘플의 경우에는 10% 이상의 값을 나타내어 인장강도와 연신율의 측면에서 가장 최적화된 특성을 보여주고 있음을 확인하였다.

인장강도 및 연신율과 함께 CoCrMo 소재의 인공관절 적용에 가장 중요하다고 판단되는 경도와 내마모 특성을 조사하였으며, Fig. 2에 샘플별 비커스 경도(HV) 결과와 이를 이용하여 환산한 로크웰 경도(HRC) 결과를 보여주고 있다. Fig. 2에서 확인할 수 있듯이, 샘플들의 경도값은 3D-프린팅 적층 공정법으로 제작했을 때 보다 HIP 공정을 거치면서 다소 상승하고, 연속적인 열처리 과정을 통하여 HV 값이 380 이상, HRC 값이 33 이상의 수치를 보여주고 있으며, 이러한 경도는 앞의 서론에서

Table 3
Wear resistance properties of the CoCrMo alloy samples

Samples	Weight (g) before	Weight (g) after	Weight loss (mg)	Wear factor
#1	23.57182	23.57181	1.0×10^{-5}	-
#2	26.70814	26.70782	3.2×10^{-4}	3.2×10^{-9}
#3	26.73937	26.73909	2.8×10^{-4}	2.7×10^{-9}
#4	26.26751	26.26748	3.0×10^{-5}	3.0×10^{-10}
#5	28.28205	28.28201	4.0×10^{-5}	3.5×10^{-10}
#6	24.36986	24.36983	3.0×10^{-5}	3.9×10^{-10}

살펴본 바와 같이 인체 인공관절에 충분히 사용할 수 있는 특성치임을 알 수 있었다.

일반적으로 CoCrMo 소재는 다른 금속소재에 비해 내마모성이 매우 우수한 것으로 알려져 있다. 그러나, 인공관절 등의 인체에 적용되기 위해서는 관절의 지속적인 움직임에 따른 내마모 특성이 특히 중요하다고 판단되며 일반적으로 마모율(wear factor) 값이 1.5×10^{-9} 정도 이하의 값을 가져야 하는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서 HIP 및 추가적인 열처리 과정을 거친 샘플들의 내마모 특성을 조사한 결과, Table 3과 같이 대체적으로 마모가 거의 일어나지 않은 것을 확인할 수 있었으며, #1, #4, #5, #6번 샘플의 경우 wear factor가 $\times 10^{-10}$ 수준임을 감안하면 인공슬관절 등의 인체내 적용에 문제가 없음을 확인하였다.

HIP을 포함한 복합열처리 샘플들의 기계적 특성 변화를 설명하기 위하여 각 샘플들의 결정구조를 XRD로 분석하여 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 확인할 수 있듯이 #1부터 #6까지 모든 열처리 조건의 샘플의 경우에 기본적인 α -Co(FCC) 구조로 형성되어 있음을 확인하였다. 먼저, 가장 기본적인 3D-프린팅 적층 공정법으로 제조된 #1 샘플의 경우 미량의 금속탄화물($M_{23}C_6$)이 포함된 전형적인 α -Co(FCC)의 결정구조를 보여주고 있으나, #2부터 #5까지 열처리 샘플의 경우에 비해 비정질(amorphous) 형태의 broad한 peak 특성을 나타내었으며, 이러한 비정질 형태의 경정상은 3D-프린팅 적층 공정법의 특성상 분말의 용해 이후에 금속냉각에 의한 결정화에 필요한 절대 시간의 부족에 의한 것으로 판단되었다.

HIP 공정 샘플인 #2의 경우에는 CoCrMo 소재에서의 대표적인 화합물인 금속탄화물($M_{23}C_6$)의 양이 급격히 증가한 것을 확인할 수 있었으며, 이러한 금속탄화물($M_{23}C_6$)의 급격한 증가로 인해 기계적 특성 중 연신율이 급격히 저하되는 현상으로 나타났음을 확인할 수 있었다. HIP 공정 후 복합열처리를 실시한 #3부터 #5까지 열처리 샘플의 경우에는 결정화 시간의 확보로 인해 α -Co(FCC) 결정 peak이 sharp해 졌음을 확인할 수 있었고, #2보다는 적으나 일정한 정도의 금속탄화물($M_{23}C_6$)이 존재함을 확인할 수 있었다.

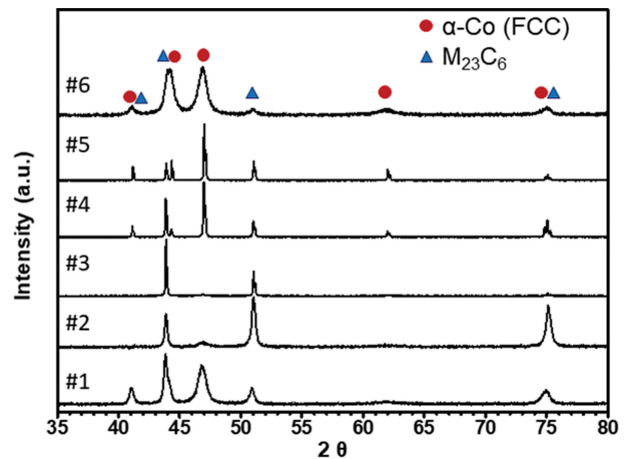


Fig. 3. XRD results of the CoCrMo alloy samples.

용체화 열처리(solution heat-treatment)를 최종적으로 거친 #6의 경우에는 전반적으로 용체화 열처리 공정전에 비해 금속탄화물($M_{23}C_6$)의 양이 감소하였음을 확인할 수 있고, 결정립의 크기가 #1과 유사하게 되었음을 FWHM 측정을 통하여 확인하였다. 이러한 결과를 통하여 열처리 공정중에 생성된 금속탄화물($M_{23}C_6$)을 용체화 열처리 과정 중에 균질화되었음을 예상할 수 있었으며, 이러한 최종적인 복합열처리 과정을 통하여 슬관절 등의 생체소재로 활용 가능한 기계적 특성이 부여되었음을 확인할 수 있었다.

HIP을 포함한 복합열처리 샘플들의 기계적 특성 변화를 설명하기 위하여 각 샘플들의 미세구조를 광학현미경(Optical microscopy, OM)을 이용하여 관찰하고 샘플별 대표적인 사진을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 HIP 공정 후에 어두운 명암의 금속탄화물 생성이 급격히 증가하였음을 확인할 수 있었다. 또한 HIP 공정 후에 복합 열처리 과정을 거친 샘플들에는 금속탄화물들이 다량 관찰되었으며, 700~900°C에서 열처리한 #3부터 #5까지의 샘플들은 유사한 미세구조 형상을 보여주었다. 그러나, 용체화 열처리 과정을 거친 #6의 경우는 Fig. 4에서 확인할 수 있듯이, #2 및 #4의 광학현미경 사진과는 다르게 금속탄화물의 비율이 급격히 감소하였음이 확인되었다. 이러한 현상은 HIP 및 열처리 과정 중에 생성된 금속탄화물이 용체화 열처리 과정 중 균질화되었음을 확인시켜 주는 결과이며, 이러한 용체화 열처리를 통하여 기계적 특성이 최적화되었음을 재확인할 수 있었다.

3D-프린팅 적층 공정법으로 제조된 #1 샘플과 HIP 열처리한 #2 샘플의 FE-SEM 및 EDS 분석을 실시한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 확인할 수 있듯이, as-built 샘플의 경우에는 마이크로 미세기공이 잔존함을 확인할 수 있었고, HIP 공정을 거친 뒤에는 마이크로기

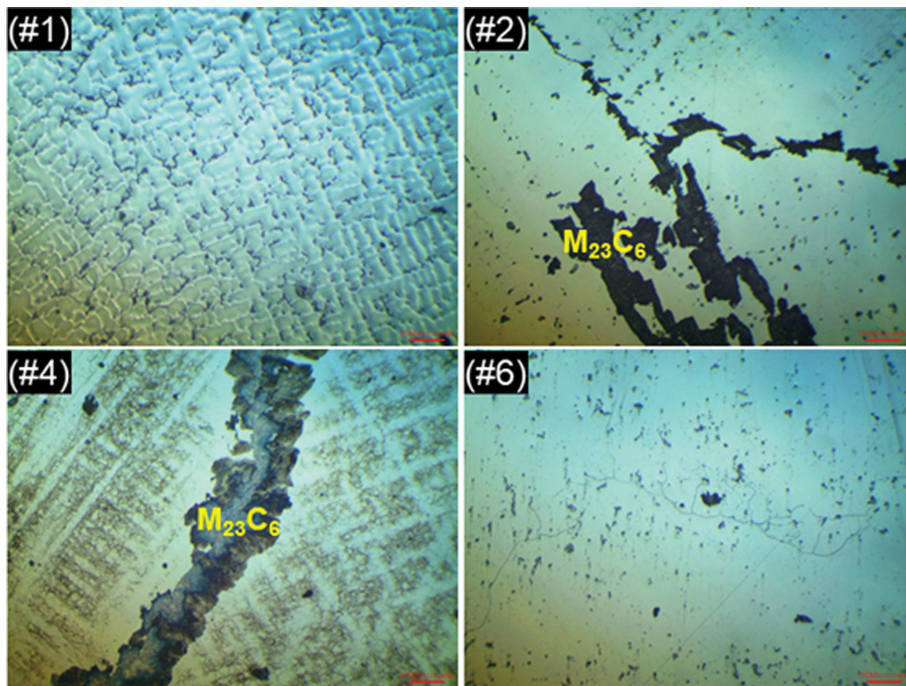


Fig. 4. Optical microscopy pictures of the CoCrMo alloy samples.

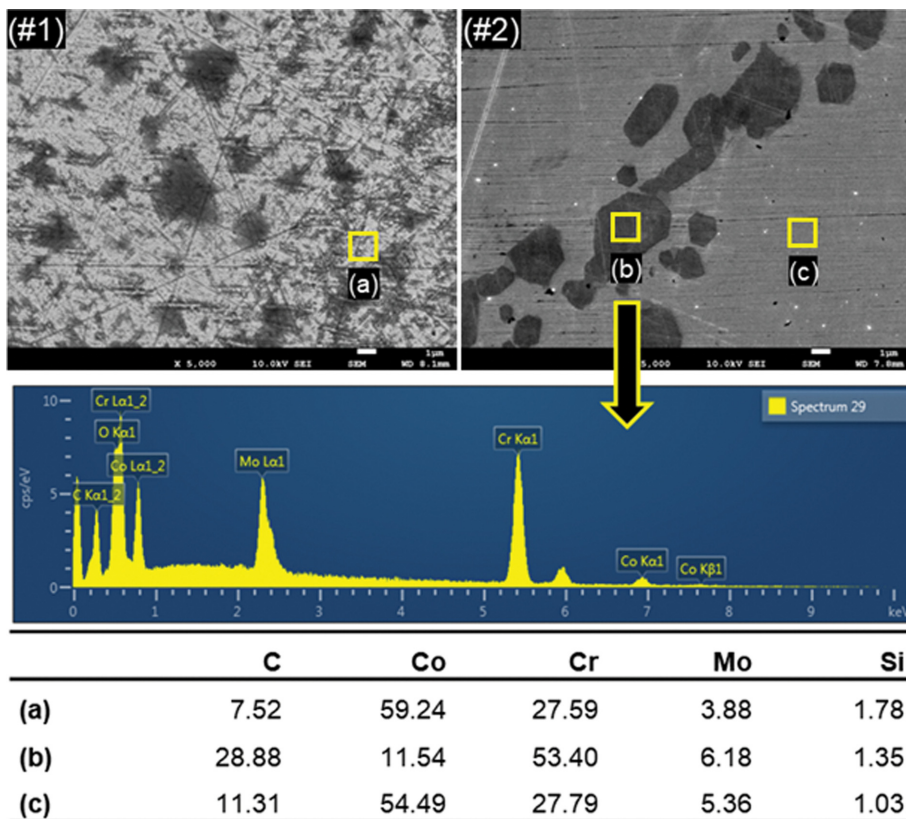


Fig. 5. FE-SEM and EDS results of the CoCrMo alloy sample #1 and #2.

공들의 생성은 현격하게 감소하여, 결과적으로 아주 치밀한 구조가 되었음을 확인하였다. 특히, Fig. 5의 #2 샘플의 경우 어두운 명암 부분의 화합물 생성을 확인하였

으며, EDS 분석 결과를 통하여 Cr 성분이 주요한 금속 탄화물($M_{23}C_6$) 결정임을 확인하였으며, 이와 같은 FE-SEM 이미지는 OM에서의 관찰 결과와 유사하다고 판단

된다. 특히, 이러한 분석을 통하여 HIP 공정 후 as-built 시편에 비해 전체적으로 금속탄화물($M_{23}C_6$)상의 비율이 증가한 것을 확인할 수 있었으며, 이것은 XRD, OM 분석결과와 일치하는 결과이다.

4. 결 론

3D-프린팅 적층 공정으로 제조한 인공관절용 Co-Cr-Mo 합금 소재는 내부마이크로 기공을 제거하기 위한 HIP 열처리와 금속탄화물 생성을 위한 900°C에서의 상압열처리 및 금속탄화물의 균질화를 위한 1200°C에서의 용체화 열처리를 거치는 복합열처리 공정을 실시하여 인공관절 소재로서의 특성을 확인하였다. HIP 공정 이후 추가적인 열처리를 거친 샘플들은 인장강도가 500 MPa 이상을 유지하였고, 연신율의 경우에도 최종적인 용체화 열처리를 거친 샘플의 경우에는 10% 이상의 값을 나타내어 인장강도와 연신율의 측면에서 가장 최적화된 특성을 보여주고 있음을 확인하였다. HIP 및 추가적인 열처리 과정을 거친 샘플들의 내마모 특성을 조사한 결과, 대체적으로 마모가 거의 일어나지 않았으며 wear factor가 $\times 10^{-10}$ 수준임을 감안하면 인공관절 등의 인체내 적용에 문제가 없음을 확인하였다. 3D-프린팅 적층 공정으로 제조한 인공관절용 CoCrMo 합금 소재의 복합열처리 효과는 HIP 공정중의 치밀화 과정, 상압열처리 중의 금속탄화물 생성 및 용체화 열처리 과정중의 금속탄화물의 균질화 효과임을 XRD, FE-SEM, EDS 분석으로 확인하였다. 따라서 종합적으로 감안할 때, CoCrMo 합금 조성의 기계적 특성의 최적화를 위해서는 HIP, 상압열처리 및 용체화 열처리를 포함하는 복합열처리 공정이 필수적으로 수반되어야 할 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 한국생산기술연구원 연구과제 “Development of in-situ thermal residual stress reduction system and

technology for metal additive manufacturing(KITECH UR-18-0013)” 및 중소기업청에서 지원하는 2018년도 기술개발사업(C06372270100486795)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

References

- [1] R. Rosenthal, B.R. Cardoso, I.S. Bott, R.P.R. Paranhos and E.A. Carvalho, “Phase characterization in as-cast F-75 Co-Cr-Mo-C alloy”, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 4021.
- [2] S. Kurosu, H. Matsumoto and A. Chiba, “Grain refinement of biomedical Co-27Cr-5Mo-0.16N alloy by reverse transformation”, *Mater. Lett.* 64 (2010) 49.
- [3] K. Hagihara, T. Nakano and K. Sasaki, “Anomalous strengthening behavior of Co-Cr-Mo alloy single crystals for biomedical applications”, *Scripta Mater.* 123 (2016) 149.
- [4] R. Rosenthal, B.R. Cardoso, I.S. Bott, R.P.R. Paranhos and E.A. Carvalho, “Phase characterization in as-cast F-75 Co-Cr-Mo-C alloy”, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 4021.
- [5] M. Podrez-Radziszewska, K. Haimann, W. Dudzinski and M. Morawska-Soltysik, “Characteristic of intermetallic phases in cast dental CoCrMo alloy”, *Archives of Foundry Engineering* 10 (2010) 51.
- [6] M. Niinomi, M. Nakai and J. Hieda, “Development of new metallic alloys for biomedical applications”, *Acta Biomater.* 8 (2012) 3888.
- [7] Y. Okazaki, “Effects of heat treatment and hot forging on microstructure and mechanical properties of Co-Cr-Mo alloy for surgical implants”, *Mater. Trans.* 49 (2008) 817.
- [8] K. Rajan, “Thermodynamic assessment of heat treatment for a Co-Cr-Mo alloy”, *J. Mater. Sci.* 18 (1983) 257.
- [9] H.S. Dobbs and J.L.M. Robertson, “Heat treatment of cast Co-Cr-Mo for orthopaedic implant use”, *J. Mater. Sci.* 18 (1983) 391.
- [10] K.P. Gupta, “The Co-Cr-Mo (Cobalt-Chromium-Molybdenum) system”, *J. Phase Equilib. Diff.* 26 (2005) 87.
- [11] J.V. Giacchi, C.N. Morando, O. Fornaro and H.A. Palacio, “Microstructural characterization of as-cast biocompatible Co-Cr-Mo alloys”, *Mater. Charact.* 62 (2011) 53.
- [12] J.V. Giacchi, O. Fornaro and H.A. Palacio, “Microstructural characterization during solution treatment of Co-Cr-Mo-C biocompatible alloys”, *Mater. Charact.* 68 (2012) 49.