

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS, TRIBOLÓGICAS Y
ELECTROQUÍMICAS DE ALEACIONES CoCrMoC CON ADICIONES DE
BORO

POR

YANETH BEDOLLA GIL

T E S I S

EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES

CIUDAD UNIVERSITARIA

JUNIO DE 2014

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS, TRIBOLÓGICAS Y
ELECTROQUÍMICAS DE ALEACIONES CoCrMoC CON ADICIONES DE
BORO

POR

YANETH BEDOLLA GIL

T E S I S

EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES

CIUDAD UNIVERSITARIA

JUNIO DE 2014

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO

Los miembros del comité de la tesis recomendamos que la tesis “**Estudio de las Propiedades Mecánicas, Tribológicas y Electroquímicas de Aleaciones CoCrMoC con Adiciones de Boro**” realizada por la **MC Yaneth Bedolla Gil** con número de matrícula **1437992** sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

El Comité de Tesis

Dr. Marco A.L. Hernández Rodríguez

Asesor

Dr. Rafael David Mercado Solís

Coasesor

Dr. Arturo Juárez Hernández

Coasesor

Dr. Manuel de Jesús Castro Román

Coasesor

Dr. Felipe Arturo Reyes Valdés

Coasesor

Dr. Simón Martínez Martínez

Vo. Bo.

San Nicolás de los Garza, N. L., Junio de 2014

DEDICATORIA

Especialmente a mis padres Victor Bedolla y Josefina Gil

A mis hermanos Victor, Alonso y Maricruz

A mis sobrinos.

Sin ustedes esto no habría sido posible.

AGRADECIMIENTOS

A mi familia que incondicionalmente me ha apoyado, me ha brindado su confianza y me ha alentado a seguir adelante y alcanzar la superación personal y profesional.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico otorgado.

A la FIME de la UANL por los recursos técnicos y humanos.

A CINVESTAV por prestar su infraestructura en el desarrollo experimental.

A mi asesor, el Dr. Marco Antonio L. Hernández Rodríguez agradezco el apoyo, consejos, confianza, y sobre todo, su amistad.

Al Dr. Dr. Rafael Mercado por su activa participación en el proyecto, su ayuda y consejos fueron de gran valor.

Al Dr. Arturo Juárez quien con sus consejos y orientación fue una guía a lo largo del desarrollo de mi doctorado.

Al Dr. Manuel Castro por facilitar el uso de instalaciones en el CINVESTAV y su valiosa participación en el desarrollo de este proyecto.

Al Dr. Felipe Arturo Reyes por sus consejos, colaboración y su gran ayuda en diferentes etapas de mi formación profesional.

A la Dra. Martha Guerrero por su gran apoyo en el desarrollo de este proyecto.

A mis compañeros que de una u otra forma colaboraron para que el proyecto se llevara a cabo, pero ante todo gracias por su amistad y apoyo moral incondicional.

PRÓLOGO

El ser humano con su admirable capacidad de ingenio, se ha distinguido por la característica de innovación en diferentes áreas del conocimiento a través del tiempo, tal ha sido el caso de la bio-ingeniería en donde se han desarrollado una gran cantidad de aplicaciones biomédicas con el objeto de acrecentar la calidad de vida de muchos pacientes. Una de las aplicaciones biomédicas catalogadas como uno de los avances médicos más importantes del siglo XX, fue el éxito del implante total de la cadera. Actualmente los materiales de contacto utilizados para este sistema protésico no cuentan con la suficiente resistencia al desgaste para pacientes activos (jóvenes), las partículas de desgaste acumuladas en los alrededores del implante promueven respuestas inflamatorias de rechazo al implante teniendo que re-intervenir hasta tres veces durante la vida del paciente.

El presente trabajo está enfocado en un estudio tribológico en diferentes microestructuras de la aleación Co-Cr la cual ha sido ampliamente utilizada y aceptada en la manufactura de implantes quirúrgicos articulares. Este trabajo, además de contribuir con la formación de un tecnólogo, sin duda deja huella en las líneas de investigación y desarrollo tecnológico de biomateriales y biotribología para la humanidad dado a que con los resultados de este estudio, se podrán plantear nuevas alternativas de contacto y nuevos estudios biotribológicos en simuladores de cadera a fin de incrementar la durabilidad de implantes quirúrgicos articulares para una creciente y cada vez más longeva población.

MALHR

CONTENIDO

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	10
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	14
2.1 Reemplazo de articulaciones	15
2.2 Problemática en reemplazos articulares	16
2.3 Características de la aleación ASTM F 75	18
2.4 Tribología	20
2.4.1 Contacto elástico	22
2.4.2 Mecanismos de desgaste en contacto deslizante	23
2.4.3 Desgaste en prótesis articulares	25
2.5 Fatiga	26
2.6 Corrosión (34)	31
2.6.1 Corrosión en biomateriales	37
2.7 Estudios previos en aleaciones CoCrMo	39
2.7.1 Tratamientos térmicos	39
2.7.2 Análisis de resistencia al desgaste	40
2.7.3 Análisis de resistencia a la fatiga	42
2.8 Boro en aleaciones metálicas	44
CAPÍTULO 3. EXPERIMENTACIÓN	48

	8
3.1 Plan experimental	48
3.2 Obtención de muestras	49
3.3 Análisis químico	50
3.4 Análisis microestructural	50
3.5 Pruebas de tensión	51
3.6 Medición de durezas	53
3.7 Análisis de superficies	54
3.7.1 Medición de rugosidades	54
3.7.2 Pruebas de desgaste	54
3.7.3 Medición de desgaste	56
3.8 Ensayos de fatiga	57
3.9 Corrosión	61
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	63
4.1 Análisis químico	63
4.2 Análisis microestructural	64
4.2.1 Difracción de rayos X	64
4.2.2 Microestructura	67
4.2.3 Análisis de imágenes	81
4.3 Dureza y microdureza	85
4.4 Resultados de tensión	87

	9
4.4.1 UTS y ductilidad	88
4.4.2 Superficies de fractura en tensión	91
4.5 Resultados de análisis de superficie	96
4.6 Resultados de fatiga	107
4.6.1 Curvas S-N	107
4.6.2 Superficies de fractura de fatiga	112
4.7 Resultados de corrosión	121
4.8 Resumen de resultados	127
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES	128
REFERENCIAS	131
LISTA DE FIGURAS	140
LISTA DE TABLAS	144
APÉNDICE A. FUNDICIÓN POR COLADA DE PRECISIÓN	145
APÉNDICE B. SIMULACIÓN ANSYS	151
APÉNDICE C. RESUMEN DE EVOLUCIÓN MICROESTRUCTURAL	153
APÉNDICE D. GRÁFICAS σ vs ϵ	155
APÉNDICE E. DEFECTOS DE FUNDICIÓN	158
APÉNDICE F. TABLAS DE IMÁGENES COMPARATIVAS DE SUPERFICIE DE DESGASTE	162
APÉNDICE G. TABLA COMPARATIVA DE IMÁGENES A BAJA MAGNIFICACIÓN EN FRACTURA DE FATIGA	164

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Los materiales metálicos son ampliamente utilizados en el área médica, rama en la que se les ha llegado a considerar indispensables ya que además de material quirúrgico con éstos se fabrican implantes ortopédicos, dentales y dispositivos cardiovasculares; sin embargo, no reemplazan a los tejidos naturales que tienen como ventaja su habilidad para reparar daño y ajustarse a nuevas circunstancias; a menos que una enfermedad inhiba el proceso de curación o que sean sobre cargados más allá de su habilidad para sanar [1].

Actualmente, las cirugías de remplazo de cadera y rodilla son el tratamiento estándar para tratar padecimientos degenerativos de articulaciones alrededor del mundo, la implementación de prótesis de cadera y rodilla, ha incrementado considerablemente en los últimos años y se espera que siga creciendo aún más como lo muestran las gráficas estadísticas de la Figura 1.1, la está basada en un estudio hecho en USA [2].

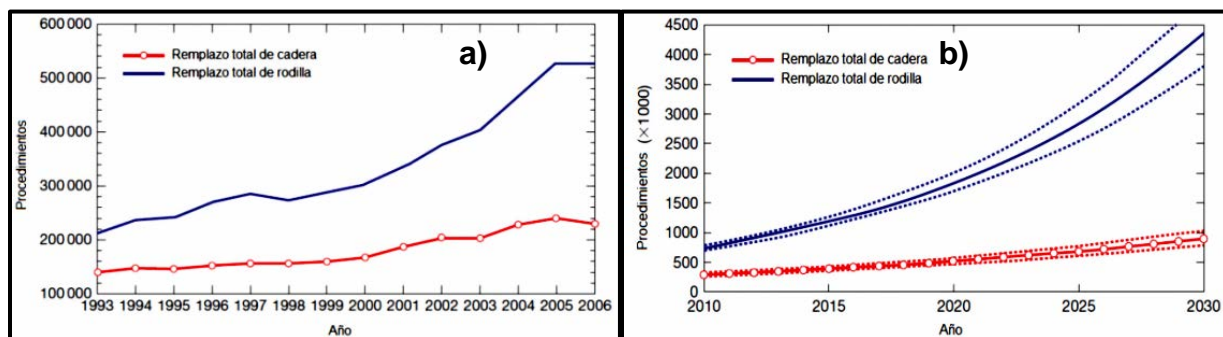


Figura 1.1 Remplazos de cadera y rodilla en USA, a) artroplastias anuales 1993-2006 y b) proyección de demanda anual 2010-2030 [2].

Considerando lo anterior, se ha buscado diseñar y fabricar aleaciones metálicas que además de cumplir con sus funciones lo hagan por el mayor tiempo posible y de esta manera incrementar la calidad de vida de los pacientes. El actual trabajo presenta el desarrollo de una nueva aleación base cobalto para uso médico en remplazo de articulaciones dañadas por traumas severos y artritis.

Con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas de la aleación ASTM F75 que actualmente es utilizada en fabricación de prótesis articulares, se adicionó boro hasta un máximo de 1% peso. Esta aleación fue caracterizada en los principales aspectos que debe cumplir para ser considerada en el diseño de prótesis, por lo que se le realizaron ensayos de resistencia mecánica, desgaste, corrosión, vida en fatiga y citotoxicidad.

OBJETIVO

Por medio de adiciones de boro y tratamientos térmicos que propicien cambios microestructurales importantes mejorar las propiedades mecánicas y tribológicas de la aleación ASTM F75.

HIPÓTESIS

Se mejorará la resistencia mecánica, al desgaste y a la fatiga de la aleación ASTM F75 por medio de adiciones de boro y tratamientos térmicos que propiciarán refinamiento de grano y precipitados que incrementen las propiedades señaladas sin afectar la resistencia a la corrosión de la aleación.

METODOLOGÍA

Se realizó una exhaustiva revisión del estado del arte en cuanto los aspectos que gobiernan el comportamiento mecánico de la aleación ASTM F75, así como las formas de mejorar dicho comportamiento. Una vez definida la variación en composición química se procedió a la obtención de material por medio de fusión y vaciado de precisión, obteniendo aleaciones con 4 contenidos diferentes de boro y una referencia (ASTM F75). Las muestras fueron maquinadas a dimensiones finales y preparadas para su evaluación en las pruebas mecánicas y tribológicas.

Alcances y limitaciones

Las aleaciones Co-Cr-Mo-C son complejas por la cantidad de aleantes y la afinidad que existe entre ellos. Además, se ha encontrado que son muy sensibles a las variables de procesamiento y no se ha logrado entender por completo las transformaciones relacionadas a la temperatura, calentamiento y enfriamiento; lo que aunado a la falta de diagramas de fases ternarios y cuaternarios que ofrezcan un panorama más claro se convierte en una limitación de estudios que busques mejorar su caracterización.

Por lo tanto, el presente estudio busca caracterizar el efecto del boro en las aleaciones Co-Cr-Mo-C y sentar las bases en los aspectos más relevantes que debe cumplir dicho material para ser implantado. Sin embargo, la comparación de resultados es principalmente cualitativa entre las aleaciones estudiadas ya que las pruebas realizadas no representan las condiciones reales en las que se desempeña un implante; por lo que los resultados obtenidos no pueden ser utilizados directamente en el análisis de integridad estructural de materiales implantados, sino que representan una etapa inicial necesaria para el desarrollo de nuevas aleaciones biocompatibles.

Para acercarse a las condiciones de trabajo reales de los implantes, sería necesario realizar pruebas en un simulador que replique los movimientos de la articulación donde será implantado (por ejemplo un simulador de cadera) donde además de estar sometido a esfuerzos mecánicos cíclicos, también está sujeto al efecto simulado de fluidos corporales. Esto sería objetivo de otro estudio.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

Un biomaterial se define como un material sintético usado para fabricar dispositivos que replacen una parte o una función del cuerpo de una manera segura, confiable y fisiológicamente aceptable. El desarrollo de prótesis para sustituir articulaciones está relacionado al conocimiento de la biomecánica de la articulación y a los desarrollos tecnológicos en el campo de biomateriales ya que estos replazos además de cumplir con las características de biocompatibilidad también enfrentan problemas adicionales de bioingeniería que incluyen desgaste y corrosión de sus productos, así como una complicada dinámica de transferencia de carga [1] [3].

Los metales y sus aleaciones son ampliamente utilizados como biomateriales; en el área de implantes ortopédicos son esenciales ya que son más convenientes para aplicaciones donde hay carga e impacto, sustituyen la función de tejidos duros y dada su confiabilidad mecánica no pueden ser reemplazados por cerámicos o polímeros pues combinan alta resistencia mecánica y resistencia a la fractura [4] [5]. Las tres mayores familias de aleaciones empleadas son:

- Aleaciones de Cobalto-Cromo-Molibdeno (Co-Cr-Mo)
- Aleaciones Ti-Al-V, Ti-Al-Nb y Ti casi puro
- Aceros inoxidables tipo AISI 316LQ

Las aleaciones de titanio gozan de una excelente biocompatibilidad, pero su costo es elevado. El acero inoxidable tiene buena tenacidad, aunque su resistencia al desgaste es pobre y es el más limitado en resistencia a la corrosión en ambiente fisiológico. Las aleaciones base cobalto son usadas por su buena combinación de propiedades mecánicas, biocompatibilidad y resistencia a la corrosión [3].

2.1 Reemplazo de articulaciones

El reemplazo de articulaciones se puede dar después de una fractura o en caso de un paciente que sufre de artritis grave. En las siguientes figuras se muestran imágenes de artroplastias; la Figura 2.1 muestra una cadera, a) sana, b) con osteoartritis y c) con un implante; en la Figura 2.2 se muestran reemplazos de rodilla, codo y hombro.

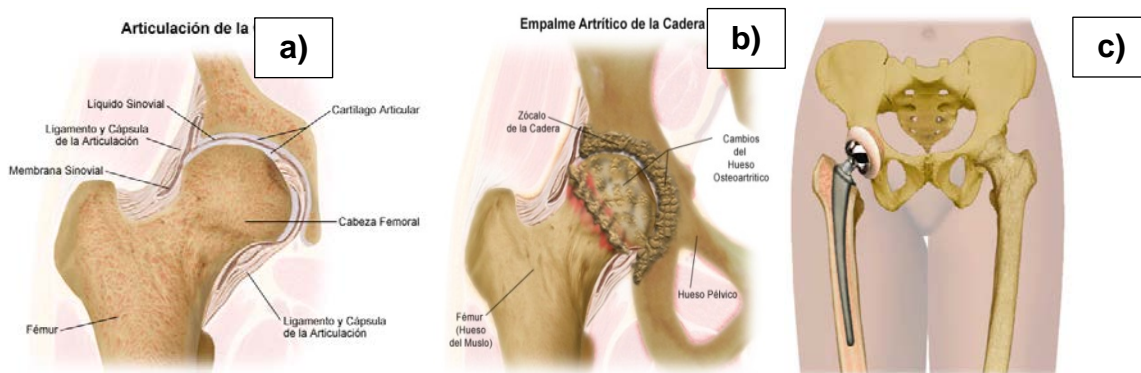


Figura 2.1 Articulación de la cadera, a) sana, b) con osteoartritis y c) con un implante [6].

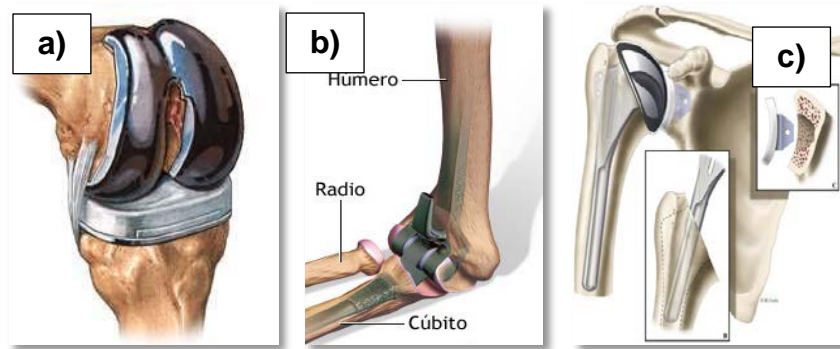


Figura 2.2 Prótesis articulares de a) rodilla, b) codo y c) hombro [7] [8].

2.2 Problemática en reemplazos articulares

La falla temprana de implantes articulares (1 o 2 años después de la implantación) puede ser resultado de una fijación inadecuada o infección, mientras que una falla tardía (aunque también puede ser por infección) puede ser debida a fractura por fatiga o desgaste de superficies [9]; su promedio de vida útil es alrededor de 15 años.

Los mecanismos in vivo son complejos e involucran el ambiente hostil del cuerpo por lo que la respuesta del tejido a las partículas generadas por desgaste con frecuencia es inflamatoria e inmunológica, que a su vez causa coagulación de la sangre, leucocitos (glóbulos blancos), macrófagos y en casos severos células gigantes para mover las partículas de desgaste resultando en problemas interfaciales entre el implante y el tejido [10]. Se ha encontrado que a largo plazo existe un deterioro gradual en reemplazos de cadera que provoca pérdida de asepsia y osteólisis; la osteólisis también puede ser asociada con aflojamiento de la prótesis debido a que unos tejidos fibrosos pobremente organizados llenan las lesiones del hueso [11].

El par más ampliamente utilizado en el remplazo de articulaciones es el constituido por metal-UHWMPE (Ultra High Molecular Weight Polyethylene), el cual posee una alta tasa de desgaste ($10-100 \text{ mm}^3/10^6$ ciclos) con partículas que van de $1 \mu\text{m}$ de espesor y de 4 a $10 \mu\text{m}$ de longitud; estas partículas presentan efectos nocivos que pueden llevar a aflojamiento y falla del implante [11]. La Figura 2.3 muestra la reacción de tejido suave debido al excesivo desgaste de polietileno.

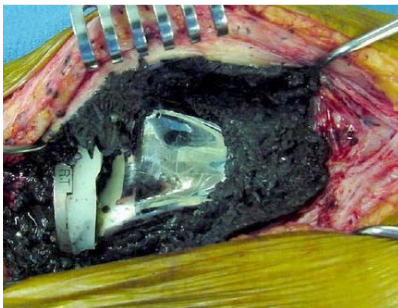


Figura 2.3 Artroplastia total de rodilla, falla del polietileno y aflojamiento de componentes [9].

Por otro lado, se ha reportado que la fatiga inicia comúnmente en sitios de concentración de esfuerzos y defectos de manufactura como huecos, redondeos, soldaduras, muescas, picaduras e imperfecciones superficiales luego de maquinado. Si los factores anteriores no están presentes, entonces la grieta puede iniciar en defectos microestructurales como límites de grano e inclusiones no metálicas [12]. Como ejemplo, un caso reportado de falla combinó el aflojamiento del implante con esfuerzos de flexión y resultaron en fractura de vástago de una prótesis CoCrMo. Este implante no cementado y modular (adaptador y cuerpo) tenía una superficie esponjosa tridimensional con tamaño de poros de $800-1500 \mu\text{m}$, Figura 2.4, [13].

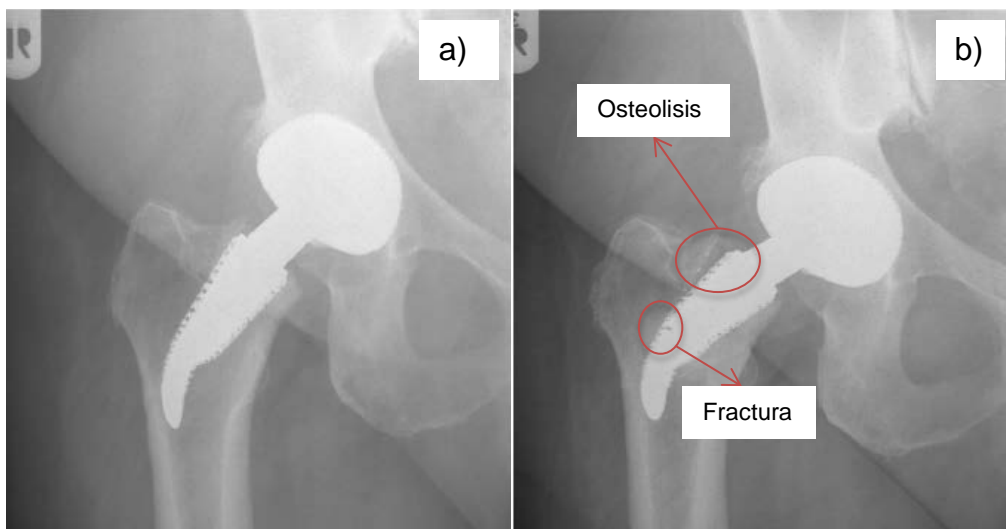


Figura 2.4 a) Radiografía posoperativa de una artroplastia total de cadera y b) radiografía 4 años después mostrando osteólisis y una grieta.

2.3 Características de la aleación ASTM F 75

La norma ASTM establece que la aleación F75 cumpla con los requisitos de composición química y propiedades mecánicas mostrados en las Tablas 2.1 y 2.2 [14].

Tabla 2.1 Composición química de la aleación ASTM F75-07.

Elemento	Cr	Mo	C	B	Si	Mn	Ni	W	Fe
% peso	27-30	5-7	0.35	0.01	1	1 máx.	0.5	0.2	0.75
			máx.	máx.	máx.		máx.	máx.	máx.

Tabla 2.2 Propiedades mecánicas de la aleación ASTM F75-01, valores mínimos.

Resistencia a cedencia	Resistencia a tensión	Elongación	HRC
450 MPa	655 MPa	8 %	25-35

La microestructura típica en condición de colada de una aleación base cobalto presenta una matriz dendrítica α -FCC metaestable a temperatura ambiente y precipitados compuestos principalmente de carburos de bloque $M_{23}C_6$ ($M = Cr, Co, Mo$) que aparecen en regiones interdendríticas y límites de grano. También se observa una fase laminar en los límites de grano; además, pueden estar presentes una fase intermetálica sigma (σ) y carburos M_6C como constituyentes menores de fases secundarias agregadas [15] [16] [12]. Se muestra un ejemplo en la Figura 2.5.

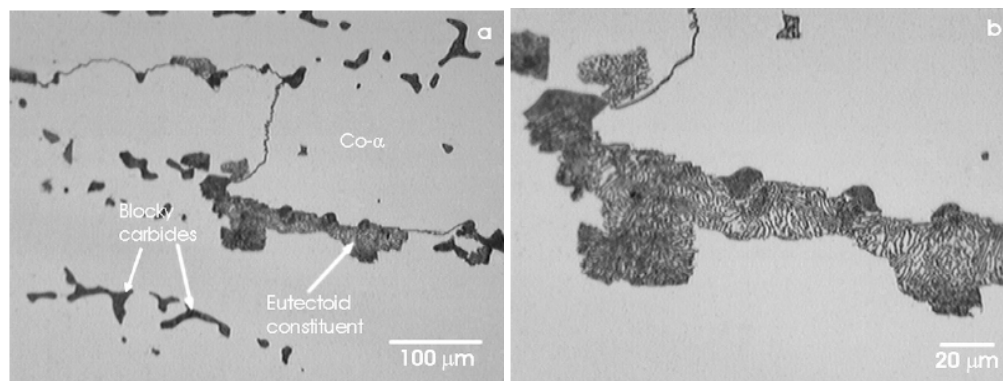


Figura 2.5 Microestructura de la aleación ASTM F75 [12].

En condición de colada los carburos son el principal mecanismo de resistencia de la aleación; por lo tanto el tamaño, distribución, morfología y extensión de ésta fase es de gran importancia por su efecto en las propiedades mecánicas. Los carburos de bloque gruesos actúan como anclajes de dislocaciones y fallas de apilamiento cuando el material está sujeto a cargas mecánicas; pero también pueden llevar a fragilidad los que se forman a lo largo del límite de grano [16] [17] [18] [19] [20] [21]. Por otro lado, las investigaciones han buscado mejorar las propiedades mecánicas y la resistencia al desgaste de la aleación ASTM F75, encontrado que esto se puede alcanzar por medio

de refinamiento de grano y transformación inducida por deformación de la fase metaestable a martensita [4].

2.4 Tribología

La tribología se enfoca en la fricción, desgaste y lubricación de superficies en movimiento relativo. Dichas superficies representan una muy compleja forma geométrica ya que hay una gran variedad de defectos y distorsiones que ejercen una fuerte influencia en la fricción y el desgaste afectando en los resultados de muchos tipos de análisis. Esta característica puede ser cuantificada con mediciones de rugosidad que se encargan de tipificar esas irregularidades [22].

Fricción

La fricción es la resistencia al movimiento tangencial experimentada cuando un cuerpo sólido se desliza sobre otro. La fuerza de resistencia, que es paralela a la dirección del movimiento es llamada “fuerza de fricción” F . La fuerza de fricción F es proporcional a la carga normal W , así se tiene la Ecuación 2.1, donde μ es el “coeficiente de fricción”; dicha constante es diferente para cada situación, es decir que es única para cada par de materiales deslizándose bajo ciertas condiciones [23]. De acuerdo con la teoría mecánica de fricción, los valores de μ varían de 0.1 a 1 dependiendo de las condiciones del sistema [24].

$$F = \mu W \quad \text{Ec. 2.1}$$

Lubricación

La lubricación se presenta cuando se interpone entre superficies en contacto una capa de gas, líquido o sólido que generalmente es de 1 a 100 μm de espesor; ésta sirve para mejorar la fluidez de movimiento de una superficie sobre otra y prevenir daño reduciendo la fricción.

Desgaste

El desgaste resulta de contacto directo entre las asperezas individuales en las interfaces deslizantes, puede ser provocado por fallas en la película lubricante que resultan en daño a las superficies en contacto [25]. La razón de desgaste es reportada en la literatura de diferentes maneras, lo más común es el volumen desgastado (m^3) por distancia recorrida o ciclos.

Hoy se sabe que la buena resistencia al desgaste de algunos implantes metal-metal está relacionada con la capa de lubricación parcial o total de naturaleza micro-elastohidrodinámica o de límite generada por líquido sinovial durante el ciclo de articulación [26] [27]. En una articulación natural, el líquido sinovial es un fluido viscoso y durante el movimiento de las articulaciones se extrae mecánicamente del cartílago a fin de mantener una capa de aproximadamente 50 μm de líquido sobre la superficie y disminuir la fricción entre las superficies articulares.

2.4.1 Contacto elástico

Considerando superficies de un material elástico y una esfera presionada contra una superficie plana bajo una carga normal W , el contacto ocurrirá en un área circular de radio a , Figura 2.6.

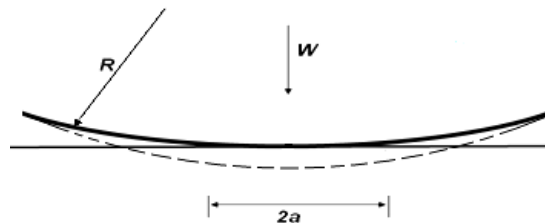


Figura 2.6 Deformación elástica de una esfera de radio R presionada contra la superficie plana bajo una carga normal W . El radio del área de contacto es a [24].

Dicho radio de contacto se expresa por la siguiente ecuación de Hertz:

$$a = \left(\frac{3WR}{4E^*} \right)^{1/3} \quad \text{Ec. 2.2}$$

Donde R es el radio de la esfera y E^* es un módulo elástico que depende de los módulos de Young y la razón Poisson de las superficies en contacto según:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{(1-\nu_1^2)}{E_1} + \frac{(1-\nu_2^2)}{E_2} \quad \text{Ec. 2.3}$$

Así, el área de contacto entre una esfera y un plano, πa^2 , está dada por:

$$\pi a^2 \approx 0.83\pi \left(\frac{WR}{E^*}\right)^{2/3} \quad \text{Ec. 2.4}$$

Pero debe tenerse en cuenta que la presión no es uniforme sobre el área circular de contacto, tiene un valor máximo en el centro que va disminuyendo a cero hacia las orillas. La distribución de la presión normal se muestra en la Figura 2.7, el máximo valor en el centro del círculo de contacto es 3/2 la presión media [24].

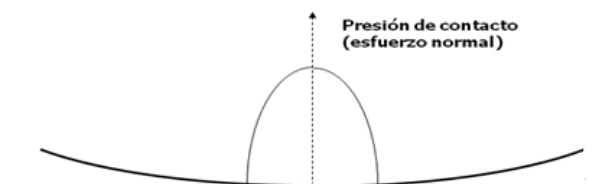


Figura 2.7 La distribución de la presión normal bajo una esfera cargada elásticamente contra una superficie plana [24].

Entonces, la presión en el centro se define por la siguiente Ecuación 2.5, donde P_0 es la presión máxima en el centro y P_m la presión de contacto media.

$$p_0 = \frac{3}{2} p_m = \frac{3W}{2\pi a^2} = \left(\frac{6WE^{*2}}{\pi^3 R^2}\right)^{1/3} \quad \text{Ec. 2.5}$$

2.4.2 Mecanismos de desgaste en contacto deslizante

El daño superficial generado por contacto deslizante está relacionado a la adhesión de las superficies en contacto, ésta adhesión es la mayor contribución en resistencia al

deslizamiento y causa daño ya sea con o sin pérdida de material en la superficie. Los tipos de daño superficial causado por deslizamiento incluyen desgarramiento (*galling*), fretting y desgaste adhesivo. El *galling* se presenta cuando el deslizamiento es a baja velocidad con una gran carga, el *fretting* cuando hay movimiento oscilatorio de amplitud relativamente corta y el adhesivo se presenta por transferencia de material de una superficie a otra cuando no hay sustancias abrasivas [28]. El *fretting* es usualmente el resultado de un movimiento de vibración externa, pero también ocurre por tensiones de contacto cíclico (fatiga) entre las partes acopladas. Este hecho incrementa otro aspecto del fretting usualmente más dañino; la temprana iniciación de grietas por fatiga; fenómeno denominado “fatiga por *fretting*” o “fatiga por contacto”. Las grietas de fatiga también inician donde las superficies de contacto están bajo altas cargas normales o donde hay un esfuerzo de tensión estático en una superficie [29].

Se han propuesto muchos mecanismos para describir la separación de fragmentos de material, pero uno muy aceptado sugiere que el corte por deformación plástica de capas sucesivas basado en un campo de líneas de deslizamiento (planos AC) ocurre en conjunto con la propagación de las grietas de corte (AD) a lo largo lo cual separa el fragmento, ver Figura 2.8. Este proceso resulta en la separación de fragmentos delgados transferidos de una superficie a otra debido a adhesión. Los fragmentos transferidos aumentan conforme aumenta el deslizamiento por uno u otro mecanismo.

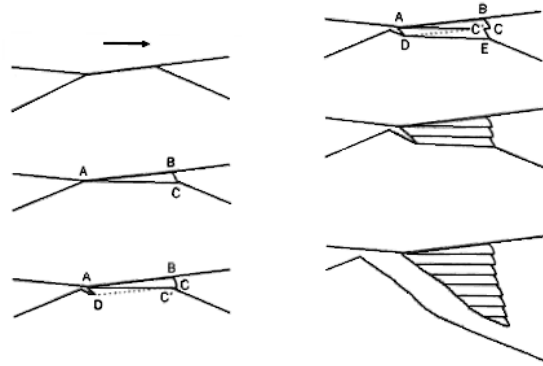


Figura 2.8 Ilustración de una forma de separación de un fragmento de material por deformación plástica de la punta de una aspereza [24].

2.4.3 Desgaste en prótesis articulares

El desgaste en prótesis de cadera de contacto metal-metal en ASTM F75 es de aproximadamente $1 \text{ mm}^3/10^6$ ciclos, esto es mucho menor que el más usado polietileno-metal ($10\text{-}20 \text{ mm}^3/10^6$), sin embargo las partículas metálicas son generalmente muy pequeñas (aprox. 30 nm) y en conjunto proveen una gran área superficial que puede facilitar la reacción con el medio [30] [11]. Una vez liberados los iones metálicos en los fluidos biológicos, su comportamiento es gobernado por reglas electroquímicas; de esta forma, no siempre se combinan con biomoléculas para generar toxicidad porque el ion activo se combina inmediatamente con una molécula de agua o un anión cercano para formar óxido, hidróxido o sal inorgánica. Aun así, existe la posibilidad de que el ion se combine con biomoléculas y genere citotoxicidad, alergia y otras afecciones biológicas [31].

En general, asumiendo que las partículas de desgaste no son tóxicas, hay tres escenarios: i) las células trataran de digerir las partículas extrañas liberando químicos y enzimas para disolverlas y después absorberlas, los productos derivados de este proceso pueden ser eliminados a través de la circulación de sangre y el sistema linfático en varios órganos como los riñones y el hígado; si esto falla entonces ii) el cuerpo tratara de excretarlas (en el caso de desgaste en la cavidad oral de biomateriales dentales son fácilmente limpiados a través del sistema digestivo) sin embargo si i) y ii) no se logran, entonces iii) unas paredes celulares fibrosas devoraran los cuerpos extraños para mantenerlos aislados del tejido huésped que los rodea. El último escenario es de gran preocupación ya que la resistencia interfacial entre el implante y el tejido huésped caerá drásticamente dando lugar a micromovimiento en los vástagos y a su vez falla de fatiga por corrosión y *fretting* [10].

2.5 Fatiga

La fatiga es el proceso de cambio estructural progresivo, localizado y permanente que ocurre en un material sujeto a condiciones que producen esfuerzos y deformaciones fluctuantes que pueden culminar en grietas o fractura completa después de un número suficiente de oscilaciones. Dichas grietas son causadas por la acción simultánea de esfuerzos cíclicos, esfuerzos tensiles y deformación plástica. Los esfuerzos cíclicos y deformación inician la grieta y los esfuerzos tensiles propician que crezca [32]. La microestructura, los tratamientos térmicos, la deformación plástica, el acabado superficial y los recubrimientos tienen una marcada influencia en los mecanismos de

nucleación y crecimiento de grietas por fatiga. Asimismo, con frecuencia está presente el desgaste el cual contribuye al proceso de falla [12].

El inicio de grietas es el resultado de deformación plástica localizada durante el proceso cíclico de deslizamiento. La deformación plástica puede estar altamente concentrada en algunas regiones mientras que los alrededores todavía se encuentran en la elasticidad. Las regiones plásticamente deformadas son llamadas bandas de deslizamiento persistente (Persistent Slip Bands, PSB por sus siglas en inglés). Este proceso es típico en monocristales metálicos de estructura cúbica centrada en las caras (FCC). Una PSB consiste en un gran número de planos de deslizamiento formando una estructura laminar plana dividida en canales por un arreglo periódico de dislocaciones. Las grietas de fatiga iniciadas por el mecanismo de intrusión-extrusión de PSBs son llamadas grietas en etapa I. Conforme esas grietas se propagan y crecen alcanzan la etapa II. En la etapa I la grieta y la zona de deformación plástica que rodea la punta de la grieta están restringidas sólo a algunos diámetros de grano. Esto es llamado la etapa de propagación de grieta corta. Conforme los esfuerzos incrementan, la zona plástica en la punta de la grieta involucra un gran número de granos; esta etapa guía a la formación de las estrías que aparecen como ondulaciones en la superficie de fractura [12].

En este contexto, es importante describir como puede ser evaluada la vida en fatiga de un componente metálico. La predicción de vida en fatiga puede seguir dos aproximaciones diferentes: daño por fatiga acumulativa (Cumulative Fatigue Damage,

CFD por sus siglas en inglés) y propagación de grieta de fatiga (FCP). CFD está relacionada a la vida total a fatiga, vida segura o diseño de vida a daño intolerante. En este diseño de vida virtualmente infinito, los datos de fatiga se presentan en la forma de curvas de Wöhler (S-N), las cuales trazan los esfuerzos S vs el número de ciclos N a las falla; estas curvas se determinan para condiciones de altos ciclos de fatiga, p.ej. $N > 10^5$ ciclos. El nivel de esfuerzos es relativamente bajo y en general las deformaciones son principalmente elásticas, aun cuando el material experimenta deformación plástica localizada. Esta es una aproximación común para evaluar la resistencia a fatiga de implantes metálicos. En la Figura 2.9 hay una representación esquemática de una curva S-N, se trazó en escalas log-log el rango de esfuerzos cíclicos ($\Delta\sigma = \sigma_{\max} - \sigma_{\min}$) contra el número de ciclos a falla [12].

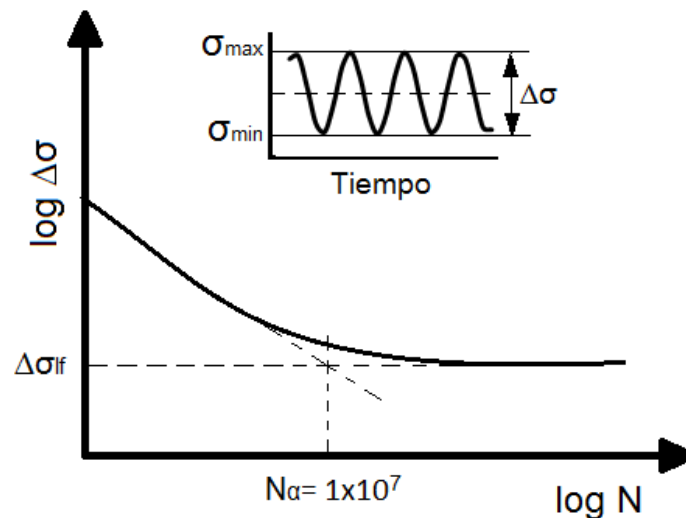


Figura 2.9 Representación esquemática de una curva S-N [12].

La resistencia o límite de fatiga (σ_{if}) se define como el rango de esfuerzos debajo del cual no hay crecimiento de grieta, el material estaría sujeto a un número infinito de

ciclos de esfuerzo sin que haya fractura por fatiga. El número de ciclos correspondiente al límite de fatiga con frecuencia se considera en 1×10^7 ; este representa una vida a la fatiga infinita [12].

Los métodos de evaluación de fatiga en biomateriales más utilizados son:

1. Esfuerzo/vida (S/N)
2. Mecánica de fractura
3. Fatiga-desgaste usando carga multi-axial fisiológica simulada

Los primeros dos métodos son utilizados para un proceso de comprobación de materiales y son útiles para la etapa inicial de selección de materiales que estarán sujetos a condiciones cíclicas con cargas elevadas (por ejemplo, en aplicaciones de implantes ortopédicos). El tercer método es considerado para hacer una evaluación in vitro que determine el desempeño en fatiga en un ambiente cercano al fisiológico; ésta prueba generalmente es la previa a experimentos en animales [10].

El diseño de fatiga acumulativa tiene limitaciones bien establecidas; la precisión de la predicción está fuertemente influenciada por la geometría del componente que se está analizando (factores de concentración de esfuerzos), el proceso y la carga, resultando en una amplia dispersión de datos de vida a la fatiga. Además, este ignora la presencia de defectos y la propagación de grieta sobrelleva esos impedimentos [12].

En el estudio de fatiga, la flexión rotativa se ha convertido en una herramienta útil ya que proporciona un buen parámetro en la comparación de resistencia entre materiales. No obstante; a altas cargas y bajo número de ciclos se han encontrado limitaciones para medir y controlar los esfuerzos y deformaciones, especialmente cuando se presenta deformación plástica. Lo anterior debido a que la flexión somete al espécimen a una amplia variación de condiciones esfuerzo-deformación a través de la sección transversal pero sólo un pequeño volumen del material experimenta los máximos valores [33].

En la Figura 2.10 se presenta un comparativo de la resistencia a fatiga de las principales aleaciones metálicas utilizadas en implantes ortopédicos; allí se observa que el acero inoxidable 316L forjado y la forja de Co-Cr tienen una resistencia a la fatiga significativamente mayor a la de los componentes en condición de colada. El uso de presión isostática en caliente (HIP) además de generar una microestructura fina, también genera un claro mejoramiento en la resistencia a la fatiga. La mayoría de esas aleaciones (especialmente la Co-Cr con HIP y las aleaciones de Ti) tienen resistencia a la fatiga superior a 500 MPa en aire por lo que han sido consideradas apropiadas para aplicaciones en implantes ortopédicos. Las aproximaciones en S/N se hicieron en ambientes que simulan los fluidos del cuerpo y el *fretting* por medio de dispositivos electroquímicos incorporados ya que los procesos mecánicos y químicos combinados juegan un rol vital en la iniciación de grietas [10].

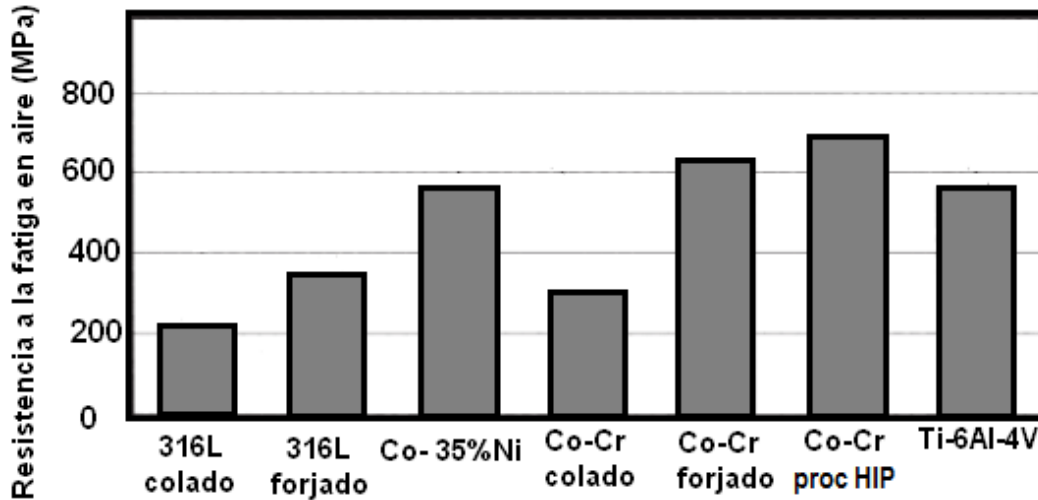


Figura 2.10 Resistencia a la fatiga de algunas aleaciones usadas en implantes [10].

2.6 Corrosión [34]

La cinética de electrodo es el estudio de velocidad de reacción en la interface entre un electrodo y un líquido, gracias a esta han sido posibles muchos avances en el entendimiento de corrosión y la medición práctica de velocidades de corrosión. La velocidad de corrosión por unidad de área puede expresarse como la densidad de corriente ya que por medio de la ley de Faraday se sabe que en las áreas anódicas en la superficie de un metal es proporcional a la corriente de corrosión (I_{corr}).

El flujo de corriente neto en una celda se puede representar dibujando un diagrama de polarización que es una gráfica mostrando el potencial E de los electrodos con la corriente total, Figura 2.11 celda Cu-Zn; en este caso el electrodo de Zn se polariza a lo largo de la línea abc , mientras que el Cu lo hace en def , los potenciales termodinámicos están dados por E_{Zn} y E_{Cu} .

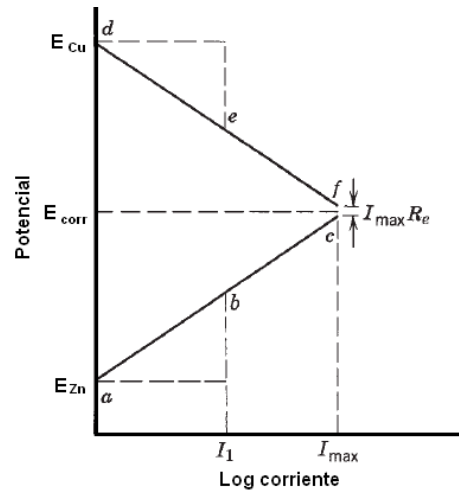


Figura 2.11 Diagrama de polarización para una celda Cu-Zn.

Diagramas de polarización de metales en corrosión

Estos diagramas llamados diagramas Evans, son gráficas de potencial vs el log de la corriente o log de la densidad de corriente y son de utilidad para predecir el comportamiento en corrosión. Al establecer experimentalmente un diagrama de polarización, la primera medición es la del potencial de corrosión, E_{corr} , cuando la corriente aplicada es cero, I_{apl} . Entonces, el electrodo de trabajo se polariza ya sea anódica o catódicamente para establecer una de las líneas punteadas de la Figura 2.12. El procedimiento de polarización se repite pero con la I_{apl} al reverso para obtener la segunda línea punteada. Una vez establecido el potencial de corrosión vs log I_{apl} en el sentido más noble y el más activo, se construye por completo el diagrama de polarización como se muestra en la Figura 2.12 para un metal M. En este sistema la reacción de oxidación puede ser la disolución del metal $M \rightarrow M^{Z+} + ze^{-}$ y la reducción puede ser simbolizada por $R^{n+} + ne^{-} \rightarrow R$.

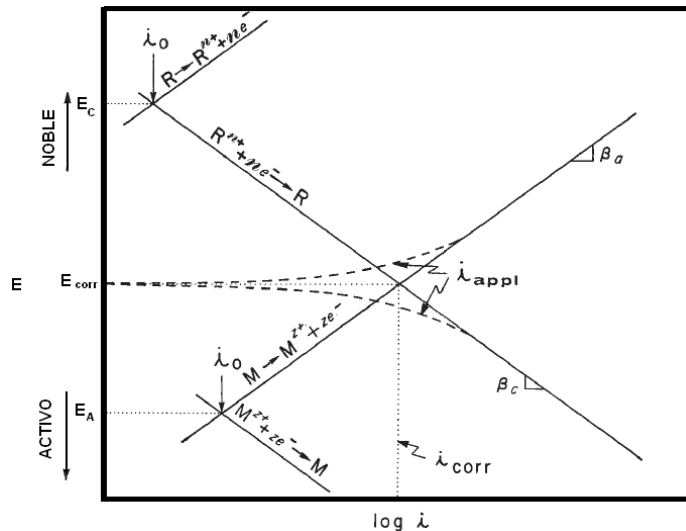


Figura 2.12 Diagrama de polarización.

Cuando el electrodo se polariza a densidades de corriente suficientemente altas para cambiar el potencial más de aproximadamente 100 mV del potencial de corrosión, la reacción reversiva es comúnmente despreciable; por lo que dependiendo de la dirección de corriente aplicada la superficie del metal actúa como ya sea como ánodo o como cátodo. En consecuencia se pueden determinar las pendientes de Tafel ya que para polarización anódica $i_{apl} \approx i_a$ y de forma similar para polarización catódica $i_{apl} \approx i_c$. Al extrapolar ya sea de la región anódica o catódica de Tafel el potencial de corrosión E_{corr} , donde $i_c = i_a$, la tasa de corrosión i_{corr} se puede determinar para la condición $A_a = A_c$ (relación de área ánodo-cátodo = 1), condición cercana a la situación real.

La corriente de corrosión se puede calcular si se conocen los datos de potencial de corrosión, el comportamiento en polarización, potencial termodinámico ya sea del ánodo o del cátodo y si se puede estimar la relación relativa de áreas ánodo-cátodo. Stern y Geary derivaron una importante y práctica ecuación que lleva su nombre,

$$i_{corr} = \frac{I_{apl}}{2.3\Delta E} \left[\frac{b_a b_c}{(b_a + b_c)} \right] \quad \text{ó} \quad i_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.3 R_p (b_a + b_c)} \quad \text{Ec. 2.6}$$

donde b_a y b_c son los valores de las pendientes anódica y catódica respectivamente y $I_{apl}/\Delta E$ es la pendiente de polarización, el recíproco de la resistencia a la polarización $R_p = \Delta E/I_{apl}$ en la región cercana al potencial de corrosión para el cual el cambio de potencial con la corriente aplicada es esencialmente lineal.

Espectroscopia de impedancia electroquímica

En un circuito de corriente alterna, la impedancia determina la amplitud de corriente para un voltaje dado; esta es el factor de proporcionalidad entre el voltaje y la corriente. En espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), la respuesta de un electrodo a señales de potencial alterno de frecuencia variable se interpreta en base a modelos de circuito de interface electrodo/electrolito, la Figura 2.13 muestra dos modelos de circuito que se pueden usar para analizar el espectro EIS. El modelo más simple para caracterizar la interface metal-solución presentado en la Figura 2.13 a) incluye tres parámetros esenciales, R_s (resistencia de la solución), C_{dl} (capacitancia de la doble capa) y R_p (resistencia a polarización). Cuando se llevan a cabo mediciones en corriente directa (frecuencia= 0) la impedancia del capacitor tiende a infinito. En circuitos eléctricos paralelos, el circuito con la menor impedancia domina y bajo esas condiciones se mide la suma de R_s y R_p . Si R_s es significativo, se minimiza la

velocidad de corrosión. Cuando el control de difusión es importante, se adiciona en serie con R_p el elemento ZD, algunas veces llamado la impedancia de Warburg, Figura 2.13 b).

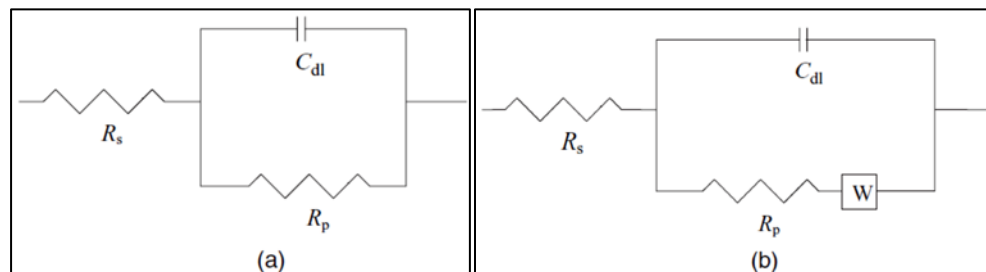


Figura 2.13 a) Circuito eléctrico equivalente de una interface electroquímica sin de control de difusión y b) Modelo de circuito eléctrico equivalente con control de difusión.

En EIS, el metal en corrosión se analiza al aplicarse un cambio de potencial sinusoidal con cierta frecuencia (ω) donde la corriente resultante esta fuera de fase con la señal de potencial aplicado por una cantidad; el ángulo de fase θ que depende de los parámetros del circuito. La amplitud de corriente es inversamente proporcional a la impedancia de la interface y la impedancia electroquímica $Z(\omega)$ es la frecuencia dependiente del factor de proporcionalidad en la relación existente entre la señal de voltaje y la corriente de respuesta,

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{i(\omega)} \quad \text{Ec. 2.7}$$

donde E es las señal de voltaje, $E = E_0 \sin(\omega t)$, i es la densidad de corriente, $i = i_0 \sin(\omega t + \theta)$, Z es la impedancia (ohm-cm^2) y t es el tiempo en segundos.

La impedancia es un numero complejo descrito por el modulo dependiente de la frecuencia $|Z|$ y por el ángulo de fase θ , o alternativamente por el componente real Z' y el componente imaginario Z'' . La convención matemática para separar los componentes real e imaginario es multiplicar la magnitud del componente imaginario por j [$=\sqrt{-1}$] y reportar los valores real e imaginario como un numero complejo. Las ecuaciones para impedancia electroquímica son:

$$E = E_{\text{real}} + E_{\text{imaginario}} = E' + jE'' \quad \text{Ec. 2.8}$$

$$I = I_{\text{real}} + I_{\text{imaginario}} = I' + jI'' \quad \text{Ec. 2.9}$$

$$Z = Z' + jZ'' = \frac{E' + jE''}{I' + jI''} \quad \text{Ec. 2.10}$$

$$\tan\theta = \frac{Z''}{Z'} \quad \text{Ec. 2.11}$$

$$|Z|^2 = (Z')^2 + (Z'')^2 \quad \text{Ec. 2.12}$$

En el análisis de impedancia electroquímica comúnmente se utilizan tres diferentes tipos de gráficas: curvas de Nysquist (plano complejo mostrando $-Z''$ vs Z') y dos diferentes curvas de Bode mostrando la magnitud de impedancia vs el log de la frecuencia y mostrando el ángulo de fase vs el logaritmo de frecuencia. Un ejemplo de cada tipo se muestra en las Figuras 2.14 y 2.15. La Figura 2.14 ilustra datos de impedancia electroquímica de una fundición 99.9% Mg en borato de sodio con pH 9.2 en formato Nysquist. Esta figura muestra un semicírculo capacitivo único indicando que el único proceso que está ocurriendo es la transferencia de carga.

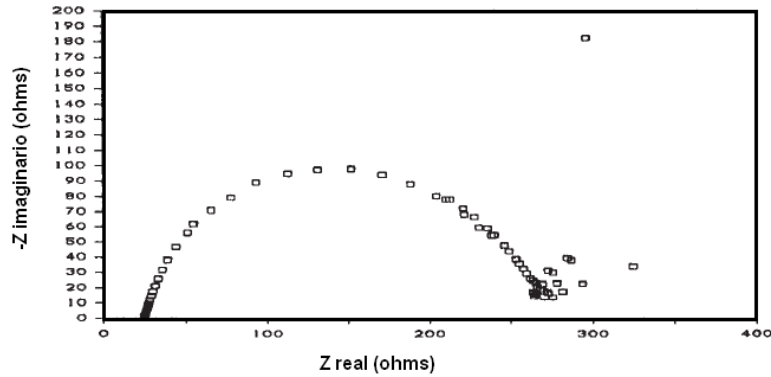


Figura 2.14 Datos de impedancia electroquímica para fundición 99.9% Mg en borato de sodio pH 9.2 en formato Nysquist.

Figura 2.15 muestra curvas de la magnitud de Bode y ángulo de fase para un sistema con el circuito equivalente mostrado en Figura 2.13 a). En la gráfica se puede observar que a muy bajas frecuencias $Z=R_s+R_p \rightarrow Z= R_s$.

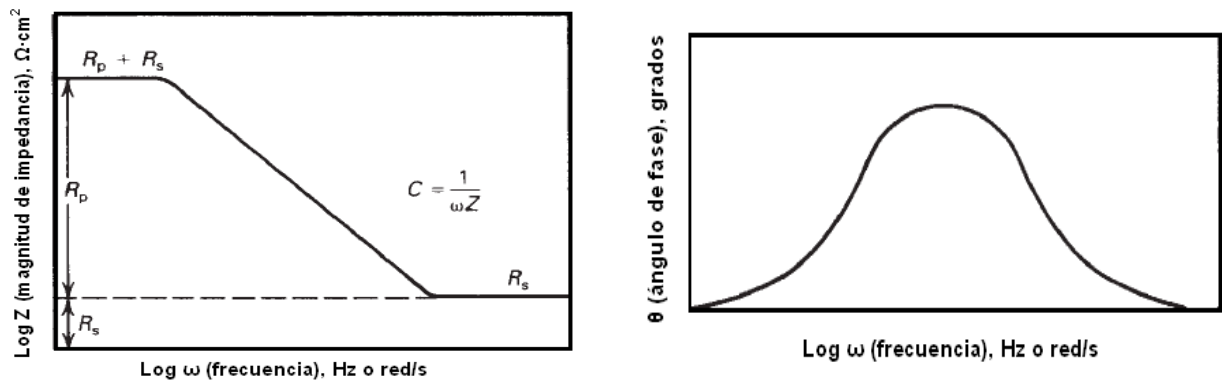


Figura 2.15 Curvas de magnitud de Bode y ángulo de fase mostrando la dependencia de la frecuencia a la impedancia electroquímica.

2.6.1 Corrosión en biomateriales

La resistencia a la corrosión es una de las propiedades más significativas para determinar la biocompatibilidad de materiales. Cuando se implantan materiales metálicos en el cuerpo humano, la etapa inicial se caracteriza por reacciones entre la

superficie metálica y los tejidos vivos. La compatibilidad con los tejidos está gobernada por las reacciones en esta primera etapa, por lo que la superficie del material desarrolla un papel muy importante [4].

Las capas de óxido superficial en biomateriales metálicos funcionan como inhibidoras de liberación de iones, cuando esta capa se rompe la cantidad de iones liberados estará controlada por el tiempo que tarde su regeneración. Pero la liberación de iones también se puede acelerar con la concentración de oxígeno disuelto, iones inorgánicos, proteínas y células [31]. La célula es una especie de cuerpo de carga que puede influir la corrosión; además, al combinarse con productos de corrosión y partículas de desgaste pueden mostrar toxicidad por lo que en el desarrollo de nuevos materiales con biocompatibilidad superior es necesario evaluar su afinidad con células [35].

La capa de óxido superficial de una aleación CoCrMo pulida mecánicamente en agua desionizada consiste de óxidos de cobalto, cromo y molibdeno, y su espesor es de 2.5 nm. Sin embargo, aunque macroscópicamente dicha capa es estable, la composición cambia ya que las superficies pasivas coexisten en contacto con electrolitos experimentando un proceso continuo de disolución parcial y reprecipitación desde el punto de vista microscópico [4].

Los fluidos corporales contienen varios aminoácidos y proteínas que influyen la corrosión metálica. Las concentraciones de iones cloruro en el suero y el líquido intersticial son de 113 y 117 mEq/L respectivamente, lo cual es cerca de 1/3 de la

concentración de la salmuera; además, la concentración de oxígeno disuelto en la sangre es $\frac{1}{4}$ la del aire y de $\frac{1}{80}$ a $\frac{1}{4}$ en espacios intercelulares por lo que el ambiente es seriamente corrosivo para materiales metálicos. Los cambios en pH en fluidos corporales son pequeños dado que estos fluidos son soluciones buffer y el pH se mantiene entre 7.0 y 7.35; pero cuando se implanta un material el pH en el tejido duro disminuye hasta aproximadamente 5.2 y se recupera a 7.4 en el transcurso de dos semanas [35]. Lo anterior aunado a que la película también puede ser dañada debido a desgaste pues genera partículas que aceleran la liberación de iones.

2.7 Estudios previos en aleaciones CoCrMo

Con el objetivo de mejorar el desempeño mecánico de las aleaciones base cobalto de uso quirúrgico se han hecho estudios variando contenido de carbono, cambiando fases por medio de tratamientos térmicos, procesados mecánicos, etc. A continuación se presenta un resumen de esas investigaciones y los resultados sobresalientes.

2.7.1 Tratamientos térmicos

Los tratamientos térmicos promueven alteraciones microestructurales específicas que repercuten en el comportamiento mecánico del material bajo esfuerzos estáticos y cíclicos [12]. Dobbs y Robertson [36] encontraron que es posible mejorar el comportamiento en fatiga de implantes base cobalto a través de un cuidadoso control en la composición y operaciones de tratamientos térmicos. Estos autores concluyeron

que los carburos laminares son la fase que más perjudica a la aleación y al removerlos también incrementó la resistencia a la tensión y ductilidad.

Clemow y Daniell [15] mostraron que a 1210 °C tanto el contenido de carburos como el tamaño tuvieron una rápida tasa de disolución durante las primeras 2 horas de tratamiento que fue seguido por un periodo de reducción en la velocidad de disolución de estos. Lo anterior también fue hallado en otras investigaciones [36] [37] [38], donde además se encontró que un cambio morfológico en los carburos de condición de colada a globular por medio de tratamientos térmicos mejora de manera significativa las propiedades mecánicas de la aleación. Tales tratamientos por cortos periodos de tiempo (aprox. 1 hr.) producen disolución parcial de los carburos permitiendo mantener una buena cantidad de esta fase y con ello la resistencia que le proporciona al material mientras reducen la concentración de esfuerzos que provoca una fase dura con una morfología irregular dentro de fase una más blanda como la de la matriz base Co FCC.

2.7.2 Análisis de resistencia al desgaste

En trabajos previos se ha encontrado que un bajo contenido de carburos no mejora la resistencia al desgaste y se ha observado un mejor comportamiento en aleaciones con alto contenido de carbono [26] [39] [40] [41]. Además, se ha reportado que el desempeño en desgaste se ve mejorado por una fina distribución de carburos y tamaño de grano fino [39]. Chiba [41] también reconoció la importancia del tamaño de grano en el comportamiento en desgaste y encontró mejores resultados en muestras

endurecidas por carburos. Así mismo, Chiba analizó la resistencia al desgaste de aleaciones de colada y forja con 0.26 y 0.067% de carbono respectivamente en pruebas pin on disk. Él encontró que el desgaste en colada fue mucho mayor que en la forja y lo atribuyó a la precipitación de carburos gruesos formados durante la solidificación ya que estos elevan el desgaste por abrasión. Por otro lado, la forja sin carburos y tamaños de grano más finos mostró mejor resistencia, sobre todo al desgaste por fatiga de la superficie.

Hernández [37] utilizó un simulador de cadera para evaluar la resistencia al desgaste de este tipo de aleaciones variando la proporción de carburos mediante el cambio del contenido de carbono y de tratamientos; en ésta investigación se encontró que en las muestras con tratamientos de solución y menor porcentaje de carburos presentó un mayor desgaste. Esto es similar a lo reportado por Duncan y colaboradores [26] [27] donde se utilizaron aleaciones de forja y de fundición (ASTM F 1537 y ASTM F 75 respectivamente) con alto y bajo carbono; ellos obtuvieron alto desgaste en las aleaciones con bajo contenido de carbono tanto en forja como en fundición, mientras que las aleaciones con alto carbono no mostraron diferencia significativa en desgaste entre forja y fundición. Bedolla y Hernandez [42] también observaron este comportamiento en estudios de desgaste pin on disk en piezas tratadas térmicamente en solución y envejecido donde se encontró que la mejor resistencia al desgaste era proporcionada por una microestructura con menor tamaño de grano sin mayor influencia de estructura FCC o HCP. St. John [43] quien investigó la resistencia al desgaste in vitro de dos aleaciones CoCrMo con diferente contenido de carbono

encontró por medio de pruebas pin on disk que la aleación con mayor contenido de carbono (0.25%) presentó la mejor resistencia. Por otro lado, en un estudio médico se encontró que las reacciones del tejido son similares con respecto al desgaste en aleaciones con alto y bajo carbono [44]; lo que indicaría que el nivel de desgaste respecto al porcentaje carbono o carburos no es tan influyente en las reacciones adversas como otros factores del par protésico.

Varano y colaboradores [45] encontraron que las muestras con carburos más grandes en ASMT F75 fueron las más dañadas ya que los carburos fueron arrancados y generaron desgaste abrasivo. Así, ellos proponen que los carburos, podrían no ser efectivos protegiendo contra el desgaste abrasivo y en aplicaciones donde hay formación de una capa de óxido del mismo material, como en estas aleaciones. Por lo que han considerado probable que la clave para reducir el desgaste es simplemente la cantidad de carbono disuelto en la matriz FCC suprimiendo la transición a HCP.

2.7.3 Análisis de resistencia a la fatiga

La resistencia a fatiga de componentes de aleaciones base cobalto fabricadas por HIP y forja pueden exceder la de aleaciones de titanio y aceros austeníticos inoxidables dependiendo del método empleado en la manufactura; sin embargo, se han reportado fallas por fatiga en dispositivos CoCrMo frecuentemente asociadas a procesos de corrosión [12]. Gilbert analizó las causas de fractura de dos prótesis modulares de cadera totales que consistían en forja de cobalto (ASTM F799), se concluyó que las

fallas fueron debido a ataque corrosivo intergranular y fatiga por cargas cíclicas en la región del cuello del vástago femoral [46]. La modularidad es conocida por favorecer el inicio corrosión de grietas (o hendidura) en implantes metálicos. De hecho, Collier y colaboradores [47] observaron varias picaduras en la superficie de fractura de las prótesis que son creadas dentro de las hendiduras entre la esfera y el vástago. Los defectos de manufactura como porosidades y segregación también contribuyen a la falla de fatiga por corrosión [12].

Sudhakar y colaboradores [48] estudiaron la falla de fatiga por corrosión de una aleación Vitallium 2000 Plus usada en aplicaciones ortopédicas. Encontraron que la fractura ocurre en una interface entre tornillos y placa, un sitio típico para el inicio de corrosión por cavitación; también mostró que la corrosión por picaduras estaba presente en la superficie de la fractura al igual que las estriaciones de fatiga. En otra investigación, Sudhakar y colaboradores [49] estudiaron el comportamiento en fatiga de la misma aleación (muy parecida a la ASTM F75 excepto por el contenido de níquel, las aleaciones de ese estudio contenían 1.2 y 2.5% de dicho elemento) y encontraron que la resistencia incrementó por presencia de nitrógeno adicionado durante la fundición, 0.1% en peso; también concluyeron que el mecanismo de fractura principal se debió a la nucleación de microporos y coalescencia típica de materiales dúctiles, lo que es muy significativo para una aleación en condición de colada.

En un estudio realizado por Kilner y colaboradores [50] llevaron a cabo tratamientos térmicos a 1200°C por varios periodos de tiempo en atmósfera de nitrógeno con lo que

lograron difundir este elemento hasta 30 mm (tiempo de TT?) de la superficie, el nitrógeno entró en solución sólida intersticial formando nitruros y carbonitruros. Los resultados de pruebas mecánicas indicaron que las adiciones de nitrógeno intersticiales en aleaciones con 0.14 %C incrementaron su resistencia a la cedencia manteniendo una buena ductilidad; sin embargo este efecto benéfico no fue evidente en fatiga, posiblemente debido a la influencia de defectos inherentes de las piezas probadas [51].

2.8 Boro en aleaciones metálicas

Aceros

Estudios en varios tipos de aleaciones han reportado los efectos benéficos de las adiciones de boro en ciertos aspectos. En aceros colados se ha reportado que las adiciones de boro pueden formar borocarburos que mejoran la resistencia al desgaste, dichos borocarburos sólo se disuelven parcialmente a altas temperaturas [52].

Aleaciones base níquel

En una súper aleación base níquel M951 con varios contenidos de boro se realizaron pruebas de ruptura a altas temperaturas (1100 °C). Se encontró que porcentajes entre 0.003 y 0.024% de boro es benéfico para resistencia a la ruptura (tiempo que tarda en fracturar), pero esta disminuye a mayores contenidos de B. En las pruebas de tensión se reportó que a esas temperaturas se incrementaba la elongación, no obstante la resistencia a la tensión disminuyó. Los autores explicaron que estos efectos se dan por

una fácil transferencia de límite de grano entre los granos adyacentes por lo que es menos probable una colisión grande de dislocaciones en las cercanías [53].

Diabb y colaboradores [54] estudiaron la resistencia al desgaste en pin on disk de aleaciones Ni-B-Si donde las concentraciones del boro se situaron de 0.4 a 3%. Estos autores encontraron que la aleación con mayor contenido de boro presentó 10 veces menos desgaste que la aleación con menor contenido de este elemento; esto se debió a la presencia del intermetálico Ni_3B que incrementó con el contenido boro y se reflejó también en las durezas que pasaron de 26 a 53 HRC.

Aleaciones base titanio

Un estudio donde se realizaron adiciones de boro (0.2 y 0.5%) en aleaciones de titanio encontró que a temperatura ambiente hay un incremento ligero en la resistencia a la cedencia, aunque la ductilidad disminuyó; posiblemente por la fractura de la fase TiB. Por otro lado, la resistencia al creep incremento significativamente [55]. Otro estudio de adiciones de boro en una aleación Ti6Al4V encontró que pequeñas cantidades de este elemento (0.02%) mejoró en 20% la resistencia y rigidez manteniendo propiedades de fatiga y fractura aceptables [56]. Lo anterior también fue reportado en otra investigación del mismo autor pero ahora en aleaciones base titanio de uso aeroespacial donde se agregó 0.1% de boro y se mejoró la resistencia y rigidez en un 5% manteniendo una buena ductilidad, estas propiedades se mantuvieron a temperaturas de 400 °C [57].

Aleaciones base cobalto

Por otra parte, Opiekun [58] hizo adiciones de boro (0.09-1.48%) en aleaciones base cobalto resistentes al calor y se encontró una significativa disminución en el tiempo de incubación para la formación de núcleos de carburos. En menores adiciones causó reducción de tamaño de fases primarias mientras que los altos contenidos crearon fases boruros del tipo MB.

Zhuang y Langer investigaron el efecto de modificar aleaciones CoCrMo con adiciones de níquel (4.2-9.4% en peso) y algunos rastros de Al (0.1%), Ti (0.1%) y boro (0.01%); encontraron que hubo un considerable mejoramiento en las propiedades mecánicas, en especial en la ductilidad [59]. En investigaciones complementarias, también observaron que la resistencia al crecimiento de grietas en fatiga mejoró notablemente y aunque lo atribuyeron principalmente a la presencia de níquel, sugirieron que el Al, Ti y B también mejoran esta característica debido a la reducción o eliminación de algunos defectos de fundición [60].

Con referencia en los resultados observados en diversos tipos de aleaciones por la influencia del boro en la microestructura y a su vez en las propiedades mecánicas, se decidió realizar adiciones de este elemento en la aleación ASTM F75 con un máximo de 1% en peso y evaluar su efecto en la resistencia del material. Según los diagramas binarios de B con Co, Cr, Mo y C existe afinidad con estos elementos que constituyen la aleación; en los casos de los tres principales aleantes hay formación de eutéctico en cierta proporción aun sin segregación en los rangos de contenido de boro que se manejarán en este estudio, Figura 2.16.

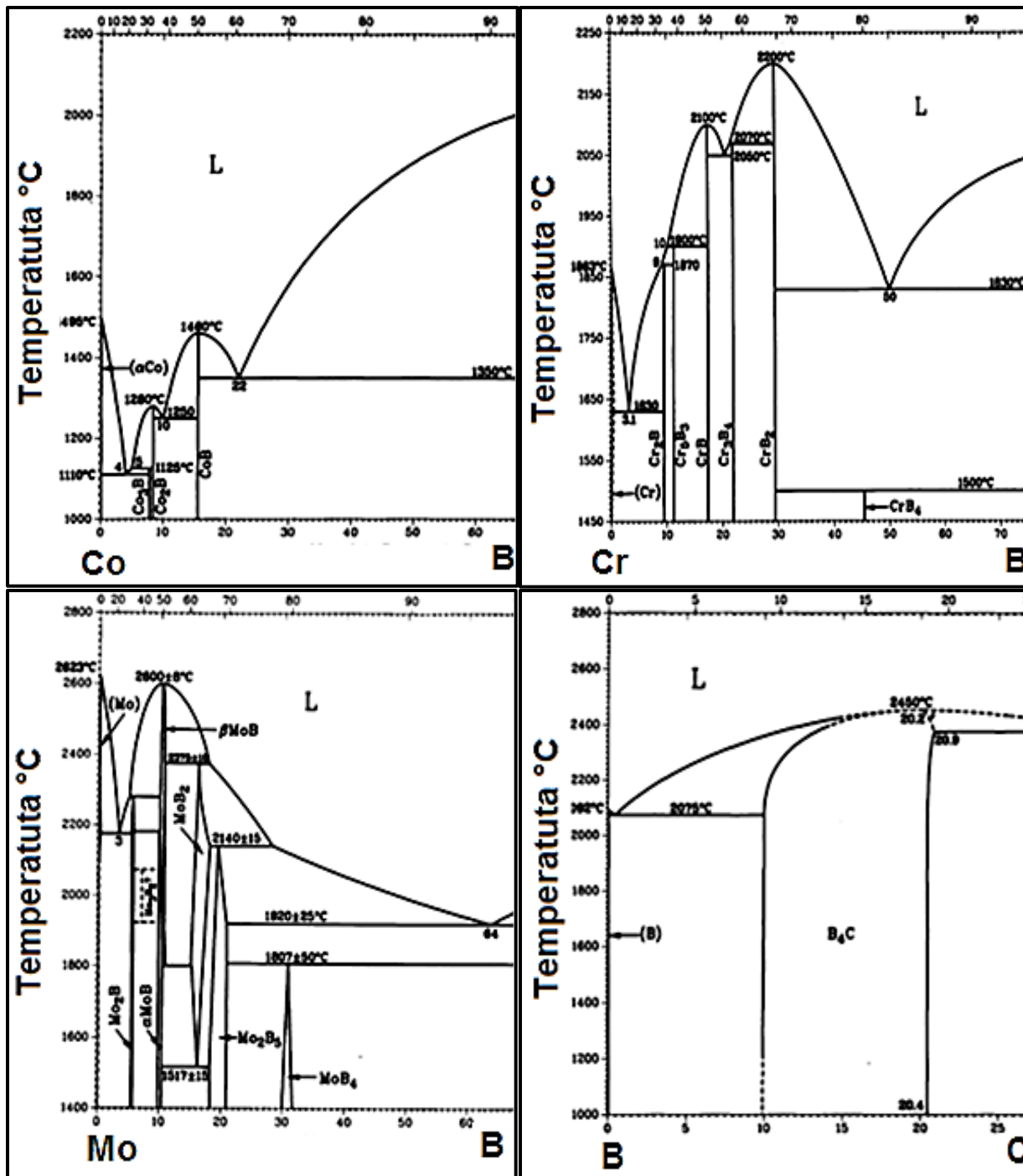


Figura 2.16 Diagramas binarios de los elementos de aleación con el boro (% en peso) [61].

CAPÍTULO 3. EXPERIMENTACIÓN

En el presente trabajo de investigación se evaluaron aleaciones base cobalto con adiciones de boro a las que se les realizaron estudios para determinar su comportamiento en tensión, fatiga, desgaste y corrosión. Los resultados obtenidos fueron correlacionados con la microestructura obtenida según el nivel de boro adicionado en condición de colada o tratamiento térmico.

3.1 Plan experimental

La Figura 3.1 presenta esquemáticamente el desarrollo de la investigación.

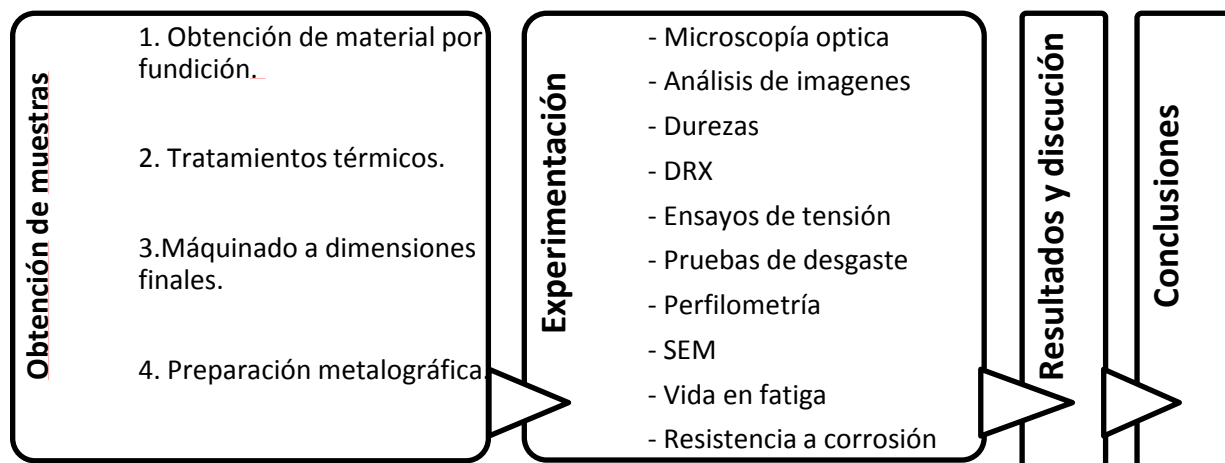


Figura 3.1 Desarrollo experimental

3.2 Obtención de muestras

La obtención de material consistió en fusión y vaciado de precisión que permite la fabricación de muestras semiterminadas a través de moldes cerámicos con la forma geométrica de las piezas finales; los detalles se muestran en el apéndice A. Se procesó la aleación especificada en la norma ASTM F75 (usada como referencia) y partiendo de esta, se hicieron adiciones de 0.06, 0.25, 0.5 y 1% en peso de boro.

Todos los análisis en este trabajo se realizaron a piezas en condición de colada y con tratamiento térmico. El tratamiento consistió en 1.5 horas de calentamiento, 1 hora a 1200 °C y enfriamiento en agua. La velocidad del calentamiento no fue constante debido a la capacidad del horno que alcanzó los primeros 850°C en media hora y a partir de esa temperatura pasó una hora más antes de lograr a los 1200°C. Este proceso se realizó en un horno THERMO SCIENTIFIC LINDBERG BLUE M modelo PF5143C-1. El esquema del tratamiento se muestra en la Figura 3.2.

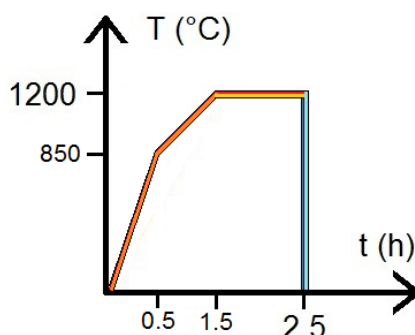


Figura 3.2 Esquema de tratamiento térmico.

Así, las condiciones de material estudiadas fueron las que se muestran en la tabla 3.1. Se utilizó CC para denotar condición de colada y TT para condición de tratamiento térmico.

Tabla 3.1 Identificación de condiciones de material.

CC		TT	
1	ASTMF75	2	ASTMF75
3	0.06%B	4	0.06%B
5	0.25%B	6	0.25%B
7	0.5%B	8	0.5%B
9	1%B	10	1%B

3.3 Análisis químico

El análisis de composición química se hizo por medio de espectroscopia de vía húmeda. Los contenidos de boro que se manejan son el porcentaje en peso nominal (lo que se agregó durante las fundiciones) dadas dificultades presentadas por la presencia del este elemento no fue posible determinar su contenido por los medios que convencionalmente manejan los laboratorios.

3.4 Análisis microestructural

Este análisis se efectuó con el objetivo de estudiar el efecto de las adiciones de boro y los tratamientos térmicos en la microestructura. Previo a la evaluación se realizó preparación metalográfica, el desbaste y pulido fue en lijas de carburo de silicio con tamaños de grano 100, 220, 320, 500, 1000, 1200 y 2400 y paño con alúmina de 1, 0.3

y 0.05 μm . El ataque electrolítico para revelar la microestructura se llevó a cabo con ácido clorhídrico disuelto al 10% en agua, se aplicaron 10 volts y 4 amperes por 15 segundos usando grafito como cátodo. La caracterización microestructural se realizó utilizando las siguientes técnicas:

- Microscopio óptico. Se usó un Nikon Epiphot, las imágenes obtenidas fueron evaluadas con el analizador de imágenes IMAGEJ.
- Microscopía electrónica de barrido en un JEOL JSM-6510LV.
- Difracción de rayos X en un BRUKER D8 ADVANCE con tubo de cobre ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). La DRX se efectuó con rotación de 3rpm, voltaje de 40kV, corriente de 30mA, time de 0.35s, rango 2θ de 20-90° e incremento de 0.01.

3.5 Pruebas de tensión

Los ensayos de tensión se realizaron en una máquina universal SHIMADZU AG-X con capacidad de 300kN. En la Figura 3.3a) se muestra una fotografía representativa de las muestras ensayadas, en la Figura 3.3b) se presentan las dimensiones de las probetas mediante un esquema.

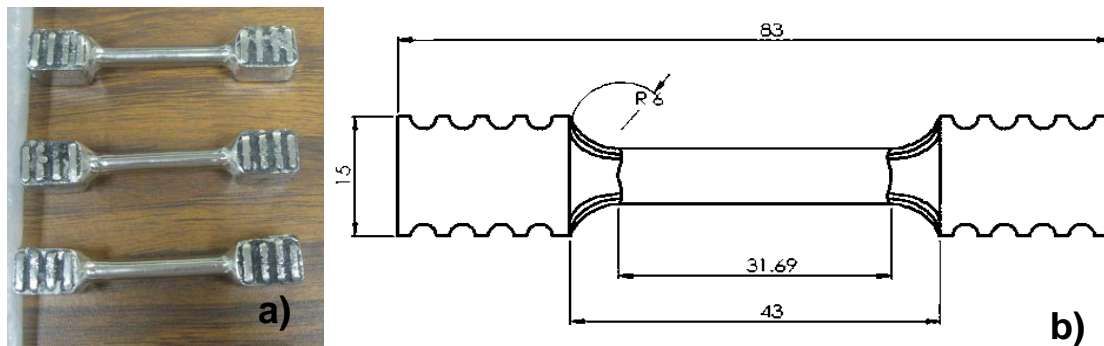


Figura 3.3 a) Piezas para ensayos de tensión y b) dimensiones (mm).

Debido a las elevadas durezas de las aleaciones fue necesario elaborar unos insertos especiales para las mordazas de la máquina universal que facilitarían el realizar los ensayos; Figura 3.4. Estas piezas se maquinaron en la sección de sujeción con la forma de las probetas a ensayar utilizando acero 4140 con un tratamiento térmico de temple que les confirió una dureza de 50 HRC.



Figura 3.4 Insertos para las mordazas de la máquina universal.

Las pruebas de tensión se realizaron a una velocidad de deformación de 3.5 mm/min, con 5 repeticiones para cada condición de material obteniendo un promedio de los resultados. En el desarrollo de la experimentación no se utilizó extensómetro por lo que no fue posible calcular valores de módulo de Young. La ductilidad se calculó mediante la reducción de área. La Figura 3.5 muestra una pieza montada para una prueba.

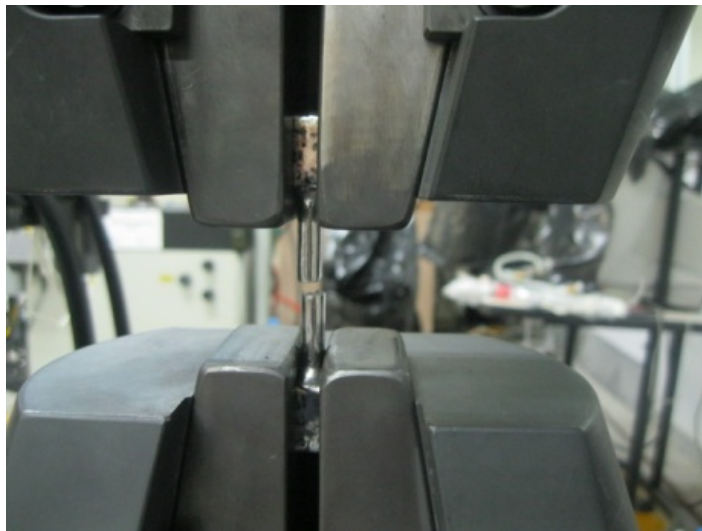


Figura 3.5 Prueba de tensión.

3.6 Medición de durezas

Los ensayos de dureza se efectuaron en un durómetro INCOR TH320 con indentador de diamante y una carga de 150 kg para obtener valores en la escala HRC, el valor final se promedió de 7 mediciones tomadas en cada condición de material. Por otro lado, también se midió la microdureza en un microdurometro SHIMADZU HMV. Para la matriz se utilizó una carga de 1kg; en los precipitados en de las aleaciones con 0 y 0.06%B se aplicaron 300 g, en 0.25%B se usaron 500 g y en 0.5 y 1%B la carga fue de 1kg, en todos los casos durante 10 segundos. Se realizaron 10 indentaciones en cada fase y en cada condición del material para obtener el valor promedio.

3.7 Análisis de superficies

3.7.1 Medición de rugosidades

La rugosidad de las muestras pulidas en acabado espejo se midió empleando un rugosímetro SURFCOM 1500SD2 en escala Ra (μm) que es la media aritmética del perfil de rugosidad [62]. En cada pieza se realizaron 5 recorridos de 3 mm cada uno, Figura 3.6, la rugosidad final se obtuvo promediando los valores obtenidos en cada recorrido.



Figura 3.6 Medición de rugosidades.

3.7.2 Pruebas de desgaste

Las pruebas tribológicas se realizaron en una máquina de desgaste Pin on Disk, Figura 3.7. Se utilizaron muestras con la preparación metalográfica descrita anteriormente en forma de disco con un diámetro de 35 mm y espesor de 10 mm, se aplicó una carga de 60 N sobre el pin, a 200 rpm. Como lubricante se utilizó solución

Ringer; 8.6 gr de NaCl, 0.3 gr KCl y 0.33 gr de CaCl_2 por litro de agua destilada, esta es la concentración de esas sales en fluidos corporales.

Los pines fueron bolas con diámetro de 10 mm hechas en óxido zirconio de 95% de pureza estabilizado con Y_2O_3 ; esta combinación permite a la zirconia mantener a temperatura ambiente una estructura tetragonal que le otorga propiedades mecánicas adecuadas para la manufactura de dispositivos médicos. Además, este material posee la característica de que cuando se presenta un esfuerzo en la superficie hay una modificación cristalina de tetragonal a monoclinica que se opone a la propagación de grietas ya que la expansión que se genera las sella. Por otro lado, no se han encontrado respuestas adversas en estudios de biocompatibilidad [63]. Las características mecánicas de este cerámico son:

- Densidad relativa= 6
- Dureza en escala Mohs= 9
- Módulo de Young= 200 GPa
- Razón de Poisson= 0.32
- $H_v = 1280 \text{ kg/mm}^2$

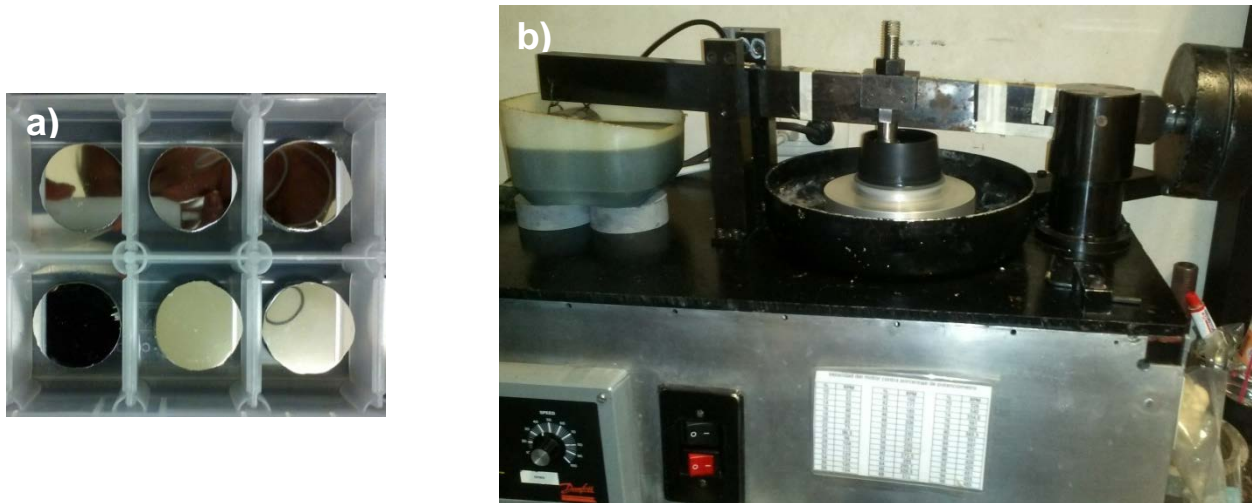


Figura 3.7 Pruebas de desgaste a) piezas utilizadas y b) máquina pin on disk.

El diámetro externo de la huella circular que las bolas dejaron en los discos después del desgaste fue de 30 mm, siendo así el perímetro de 94.2 mm. Ese valor se utilizó en la estimación de la velocidad tangencial a la que se corrieron las pruebas la cual fue de 314 mm/s. La presión en el área de contacto nominal fue obtenida por medio de la Ecuación 2.5, para el metal la razón de Poisson fue 0.3 y el módulo de Young 210 GPa [64]; resolviendo la Ecuación 2.3 se tuvo que $E^* = 113.3$ GPa y así P_0 fue de 1.81 GPa. Se recorrieron distancias de 4, 8 y 12km, equivalentes a 42800, 86000 y 129000 ciclos respectivamente.

3.7.3 Medición de desgaste

Para cuantificar la pérdida de material generada por las pruebas tribológicas se realizaron mediciones a la huella de desgaste con ayuda del rugosímetro. Se obtuvieron 5 perfiles en diferentes zonas y se promediaron las mediciones de

profundidad, ancho total y ancho al medio radio de profundidad; de esta forma se consiguió un solo perfil que sirvió para reproducir la huella en un dibujo del disco en SOLIDWORKS. En este software de dibujo se calculó el volumen de la huella, éste representó el desgaste de la muestra, Figura 3.8.

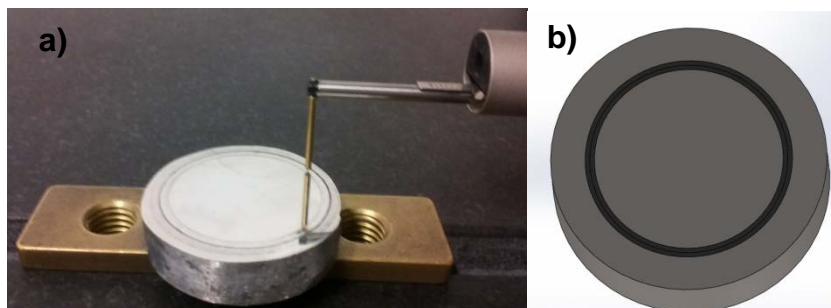


Figura 3.8 Huella de desgaste, a) Obtención del perfil y b) dibujo de huella en SOLIDWORKS.

3.8 Ensayos de fatiga

Las piezas utilizadas en fatiga se muestran en la Figura 3.9. Como se puede observar, la zona del cambio de sección presenta una significativa reducción de diámetro; ésta se hizo con el objetivo de minimizar efecto negativo de los posibles defectos de fundición y así propiciar que la fractura se ocasionara en esa zona.

Las pruebas se realizaron en la máquina de flexión rotativa que se presenta en la Figura 3.10. En este equipo se empotra la pieza y se pone a girar mientras mediante un dinamómetro se le aplica carga en el otro extremo, se uso una frecuencia de 20Hz. El

dinamómetro SHIMPO que se utilizó estuvo conectado a una computadora para adquisición valores de carga a través del software TORIEMON.

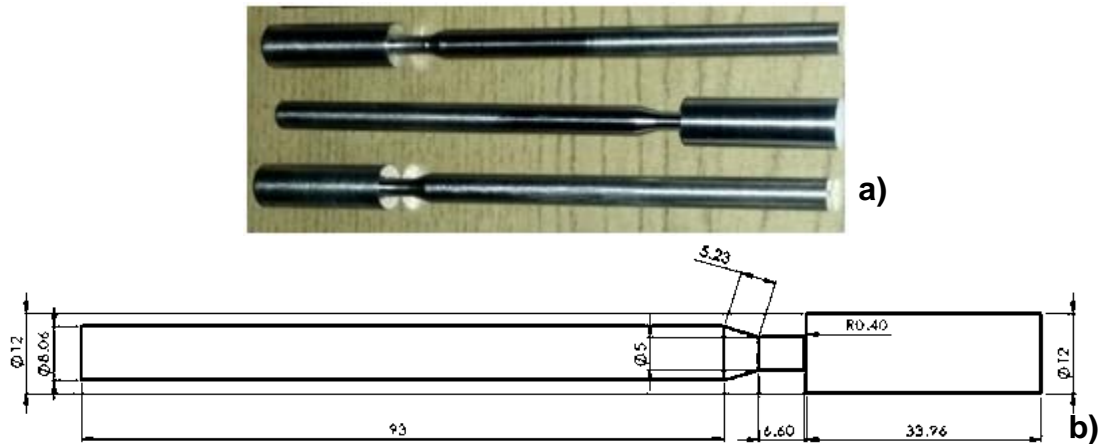


Figura 3.9 a) Muestras utilizadas en pruebas de fatiga y b) dimensiones de probetas (mm).



Figura 3.10 Máquina de fatiga por flexión rotativa.

Se evaluaron 12 piezas en cada condición de material a 4 cargas diferentes con 3 repeticiones por carga y se contó el número de ciclos transcurridos hasta que la pieza se fracturó. En la aleación 1%B-TT sólo se probaron 6 muestras debido a que las otras 6

se perdieron durante el tratamiento térmico; dentro del horno a elevadas temperaturas las piezas se movieron y buena parte de su longitud quedo sin soporte, lo que ocasionó una deformación excesiva que no se pudo corregir para lograr los especímenes concéntricos que se requieren en la máquina de fatiga. En este caso se usaron 3 cargas y dos repeticiones en cada una.

De los cuatro esfuerzos utilizados durante la prueba de fatiga, dos fueron iguales para todas las aleaciones y los dos restantes fueron diferentes para cada condición de material; a continuación se describen los criterios utilizados para la selección:

1. Se aplicó el esfuerzo correspondiente al 80% de la cedencia de cada aleación.
2. En todas las aleaciones se emplearon 800 MPa como esfuerzo máximo; este valor fue el 80% del YTS de la aleación que más resistió en tensión, 1%B-CC (para esta aleación se utilizaron 900MPa en este caso).
3. También, en todas las condiciones de material se aplicaron 615 MPa.
4. Y por último, el cuarto esfuerzo estuvo en función de la respuesta del material a los tres anteriores buscando tener piezas con vida infinita en todas las condiciones y cuando este objetivo ya se había cumplido, se complementó la curva S-N con esfuerzos intermedios entre el mínimo y el máximo.

En la tabla 3.2 se presentan los dos valores de esfuerzo que fueron diferentes para cada condición en cada aleación, el esfuerzo 1 es el dependiente a la cedencia.

Tabla 3.2 Esfuerzos dependientes del material (CC-condición colada, TT-tratamiento térmico).

	Esfuerzo 1	Esfuerzo 4
ASTMF75-CC	454MPa	541MPa
ASTMF75-TT	270	444
0.06%B-CC	433	541
0.06%B-TT	433	541
0.25%B-CC	487	541
0.25%B-TT	314	465
0.5%B-CC	692	433
0.5%B-TT	379	270
1%B-CC	800	703
1%B-TT	584	692

Los esfuerzos generados durante las pruebas se obtuvieron con las Ecuaciones 3.1 y 3.2, donde σ_{nom} es el esfuerzo nominal y K_t el concentrador de esfuerzos.

$$\sigma_{max} = \sigma_{nom}K_t \quad \text{Ec. 3.1}$$

$$\sigma_{nom} = \frac{32M}{\pi d^3} \quad \text{Ec. 3.2}$$

Donde M es el momento (M= fuerza·distancia) y d es el diámetro menor de la pieza. Debido a la reducción generada en la zona del cambio de sección, no fue posible obtener un K_t de la literatura ya que esta forma geométrica no está considerada entre las más comunes y dicho valor no se puede establecer con las gráficas existentes; por lo anterior y para calcular un valor aproximado se realizaron simulaciones en ANSYS. El K_t fue estimado en 5.4; los resultados de la simulación se encuentran en el APÉNDICE B.

3.9 Corrosión

Para conocer la resistencia a corrosión de las aleaciones en estudio se utilizaron técnicas electroquímicas de Resistencia a la Polarización Lineal (RPL), Curvas Potenciodinámicas, Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) y Voltamperometría Cíclica. La experimentación se realizó en un potenciostato GAMRY 750 con software de adquisición de datos también GAMRY, el electrodo de referencia utilizado fue Ag/AgCl y como contraelectrodo se usó grafito. El desarrollo de las pruebas de corrosión fue llevado a cabo por el Grupo de Investigación en Corrosión de la Universidad Industrial de Santander en Bucaramanga Colombia como parte de una colaboración con FIME-UANL. Todas las pruebas se realizaron de acuerdo a las normas estándar [65] [66] [67] [68].

Las probetas evaluadas por estas técnicas fueron discos con la misma geometría y preparación superficial (acabado espejo) que las utilizadas en pruebas de desgaste; antes de realizar los ensayos se limpiaron empleando alcohol en un baño de ultrasonido e inmediatamente se llevaron a los contenedores con el medio corrosivo donde permanecieron durante 21 días a 37°C con variación de $\pm 1^\circ\text{C}$, este tiempo fue para permitir la ruptura de la capa pasiva. El medio utilizado durante la experimentación fue solución PBS (Phosphate Buffered Saline), cuya concentración fue 8g de NaCl, 0.2g de KCl y 0.91g de KH_2PO_4 en 1lt de agua destilada, similar a la del fluido humano.

Previo a la experimentación en corrosión, se desarrollaron pruebas de potencial de circuito abierto con el objetivo de establecer la estabilidad del sistema en cuanto a una variación inferior a 3 mV durante 1 hora; además las curvas obtenidas permitieron definir el comportamiento termodinámico de las aleaciones.

La RPL se llevó a cabo con un potencial inicial de -20 a 20 mV respecto al potencial de circuito abierto, con una velocidad de barrido de 0,5 mV/s. La EIS fue aplicada por medio de un potencial sinusoidal entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia con amplitud de 10 mV, frecuencias de barrido de 30000 a 0.01 Hz y velocidad de barrido de 0,5 mV/s. La voltamperometría cíclica se desarrolló a velocidades de barrido de 50 mV para cuatro ciclos con $E_i = 1$ V y $E_f = -1$ V, una ventana de potencial entre 0,8 V y -1 V, trabajando todos los potenciales con respecto al electrodo de referencia. Y las curvas de polarización potenciodinámicas se desarrollaron con un $E_i = -0.25$ V y $E_f = 1.5$ V, potenciales con respecto al electrodo de referencia y una velocidad de barrido de 5 mV/s.

La resistencia a la polarización lineal se obtuvo identificando los valores de las curvas a través de ajuste por mínimos cuadrados en la región de $i \approx 0$ (A) y alrededor de los ± 10 (mV), se calcularon los valores de i_{corr} por medio de la ecuación de Stern y Geary. Los valores de las pendientes anódica y catódica se calcularon por medio de extrapolación directa de las zonas rectas de las curvas de Tafel con la Ecuación 2.6.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Análisis químico

Los resultados de análisis en composición química se muestran en la Tabla 4.1. Nótese que el contenido de carbono en las aleaciones con 0.5%B que se mantuvo después del proceso de fundición fue considerablemente mayor al resto de la aleaciones, esto debido a la forma en que se adicionó al caldo metálico; en estas se utilizó borocarburo (B_4C) mientras que en el resto de las aleaciones se agregaron por separado, grafito por un lado y boro puro por el otro. Al existir un enlace muy estable entre el boro y el carbono, se disminuyó la pérdida de este último en el metal líquido, aumentando así su contenido en las aleaciones solidificadas. El contenido de boro es el nominal.

Tabla 4.1 Composición química de aleaciones estudiadas (% peso), Co balance.

Muestra	Cr	Mo	C	Si	Fe	Co	B nom	Condición
1	27.395	9.598	0.084	0.270	0.606	61.995	0.000	CC
2	29.540	8.342	0.060	0.167	0.585	61.209	0.000	TT
3	26.814	9.375	0.098	0.738	0.727	62.105	0.062	CC
4	27.300	10.361	0.080	0.534	0.562	61.111	0.062	TT
5	28.346	10.019	0.125	0.569	0.364	60.525	0.250	CC
6	27.876	10.163	0.065	0.188	0.789	60.867	0.250	TT
7	28.358	10.716	0.223	0.733	0.613	59.305	0.500	CC
8	27.715	8.970	0.260	0.578	0.566	61.859	0.500	TT
9	26.930	9.020	0.078	0.214	0.453	63.253	1.000	CC
10	27.475	9.713	0.087	0.495	0.617	61.549	1.000	TT

4.2 Análisis microestructural

4.2.1 Difracción de rayos X

En las Figuras 4.1 y 4.2 se presentan los resultados de difracción de rayos X para aleaciones en condición de colada y con tratamiento térmico respectivamente. Los difractogramas muestran presencia de fases FCC y HCP, en condición de tratamiento térmico también se observaron picos de lo que podrían ser compuestos intermetálicos σ ; sin embargo, sería necesario realizar extracción de fases para corroborarlo. La segregación de la fase sigma desapareció con el incremento en boro, en contenidos de este elemento de 0.25, 0.5 y 1% ya no se presentaron sus difracciones, esto debido a que a mayor concentración de boro los elementos que forman el intermetálico (Co-Cr-Mo) formaron boruros.

Se observa también que las difracciones de las aleaciones ASTM F75 y 0.06%B son muy parecidas; la adición de boro es tan pequeña este caso que no logra modificar la estructura cristalina, pero sí lo hace a mayor contenido de este elemento. Las muestras en condición de colada con más boro, 0.5%B-CC 1%B-CC, mostraron una disminución en la intensidad del pico a 41° que difracta en el plano $(10\bar{1}0)$ mientras que la muestra 1%B-CC presenta un aumento en la difracción a 51° correspondiente al plano FCC (200) lo que indicaría que hay disminución de fase HCP y tendencia a estabilizar la FCC a mayor presencia de boro.

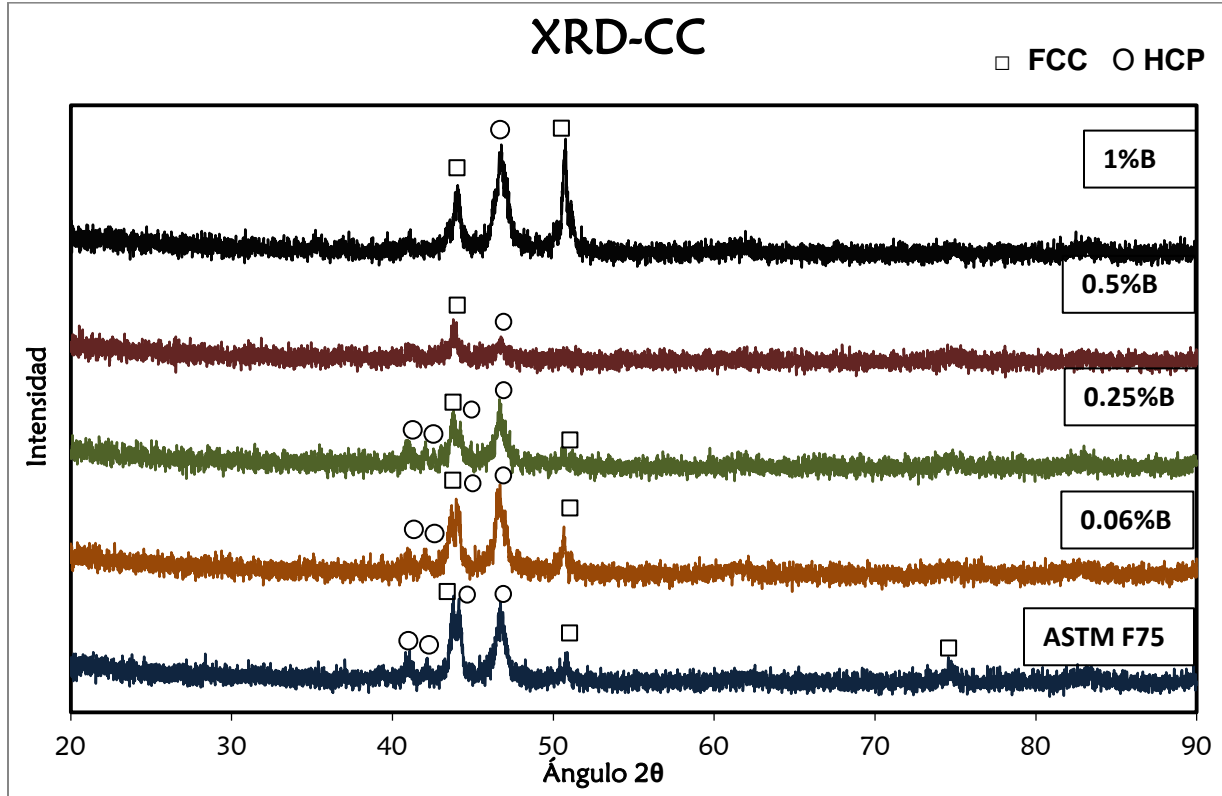


Figura 4.1 Difractogramas de aleaciones en condición de colada.

Después del tratamiento térmico, Figura 4.2, el pico a 41° se vuelve intensificar y con mayor fuerza en 1%B-TT. El incremento en la difracción de este pico HCP puede estar relacionado con la velocidad de calentamiento durante el tratamiento térmico dado el tiempo que paso en el rango de temperaturas propenso a transformación martensítica. Aunque este efecto también pudo ser ocasionado por el aumento de precipitados que tuvo lugar con el TT ya que se identificó en ese pico Mo_2B ; además, la formación de precipitados implica una disminución de carbono en la matriz y es bien conocido su efecto precursor de la fase FCC [69] [70] que sumado al bajo contenido de este elemento en las aleaciones pudo facilitar la formación de HCP.

De igual forma, con el tratamiento térmico se intensifica la difracción del pico a 51° y el de 75° del plano (220) que apenas era notoria en CC crece, en 1%B-TT no aumenta la intensidad en 51° pero tiene la difracción más marcada en 75° . El incremento en intensidad de estos picos después del TT también obedece al incremento de precipitados del tipo $M_{23}C_6$ y M_2C , donde el carbono puede cambiar por boro e incluso puede haber una combinación de ambos en las aleaciones con este último elemento.

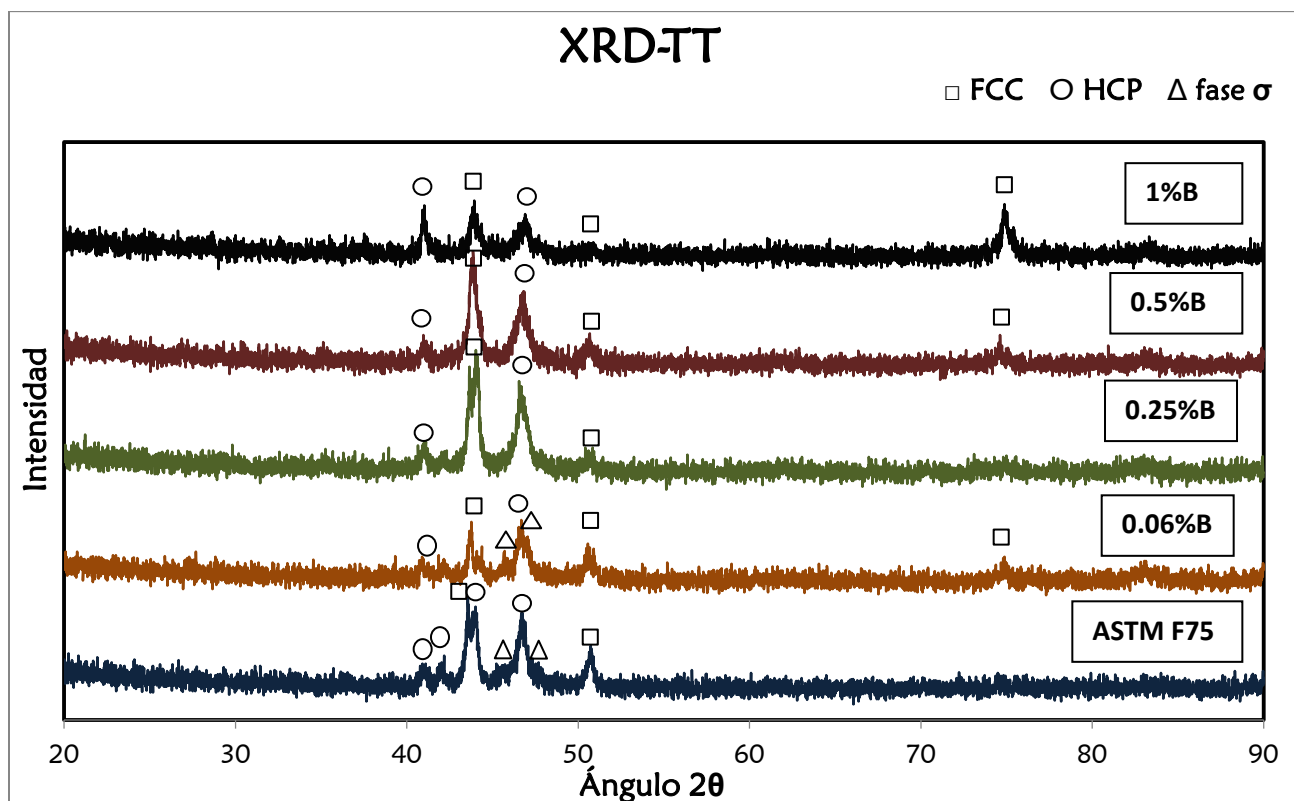


Figura 4.2 Difractogramas de aleaciones con tratamiento térmico.

El común denominador en estas aleaciones fueron los picos observados en 43° y 47° que se presentaron en todos los difractogramas con buena intensidad. En estos se identificaron varios de los compuestos que podían formarse con los elementos

aleantes; MB, M_2B , $M_{23}C_6$, M_2C , M_4B , $M_{23}B_6$, MBC, $M_{23}(BC)_6$, así como la matriz base cobalto con sustitución sólida de los elementos aleantes.

4.2.2 Microestructura

En las siguientes figuras se presentan las microestructuras de las diferentes aleaciones estudiadas tanto en condición de colada como en condición de tratamiento térmico. Las imágenes fueron tomadas de diferentes posiciones en los árboles de colada buscando minimizar el efecto de la velocidad de enfriamiento en el posterior análisis de imágenes ya que las zonas enfriadas más rápidamente presentaron precipitados de menor tamaño que en las zonas con enfriamiento más lento. Para efectos comparativos, las microestructuras presentadas a 200X en microscopía óptica se obtuvieron de la misma área en todos los casos; en el centro del alimentador principal, donde la velocidad de enfriamiento fue más lenta.

En la Figura 4.3 se observa la microestructura de la aleación ASTM F75 en condición de colada. Como se ha reportado [17] [15] [71], la microestructura se basa en una matriz dendrítica Co- α FCC con carburos ubicados preferencialmente en los brazos dendríticos secundarios y límites de grano. Los EDS realizados en la matriz y un carburo corroboran que la composición química típica de la aleación; el carburo de bloque es $M_{23}C_6$ rico en Mo. Las dendritas se producen durante la solidificación cuando el coeficiente de partición es menor a uno; la fase sólida crece a través del líquido expulsando hacia éste el exceso de soluto, lo que genera que la zona interdendrítica

sea rica en elementos de aleación, condición propicia para que en esas áreas se encuentren carburos. Esto puede observarse mejor en las imágenes a 50X.

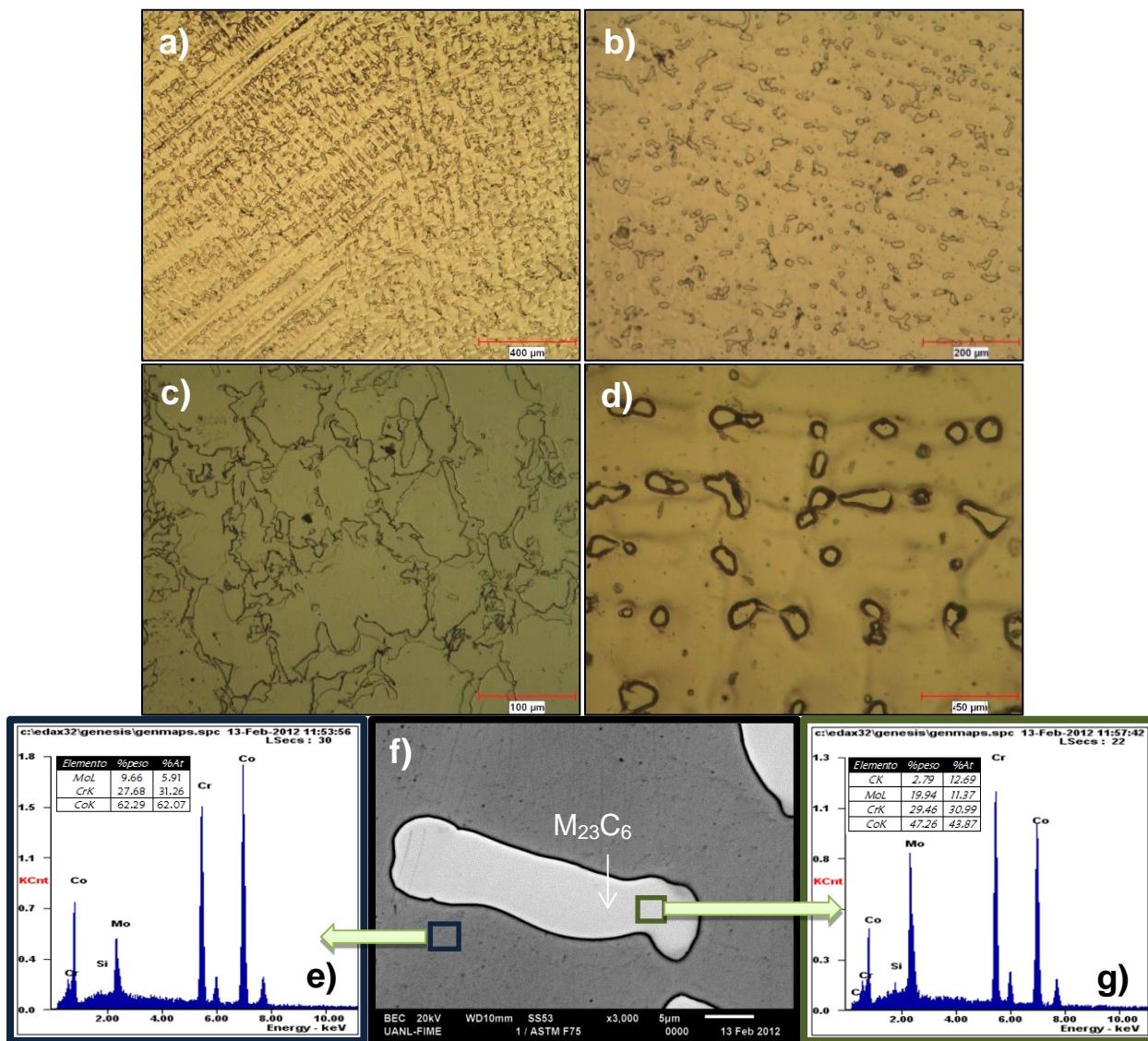


Figura 4.3 Microestructura de la aleación ASTM F75-CC. Microscopía óptica, a) 50X, b) 100X, c) 200X, d) 400X; f) SEM con EDS's de composición en e) fase matriz y g) precipitado.

En la Figura 4.4 se muestra la microestructura de la aleación ASTM F75 con tratamiento térmico. Al igual que en condición de colada, la microestructura es rica en carburos del tipo $M_{23}C_6$ con alto contenido de Mo.

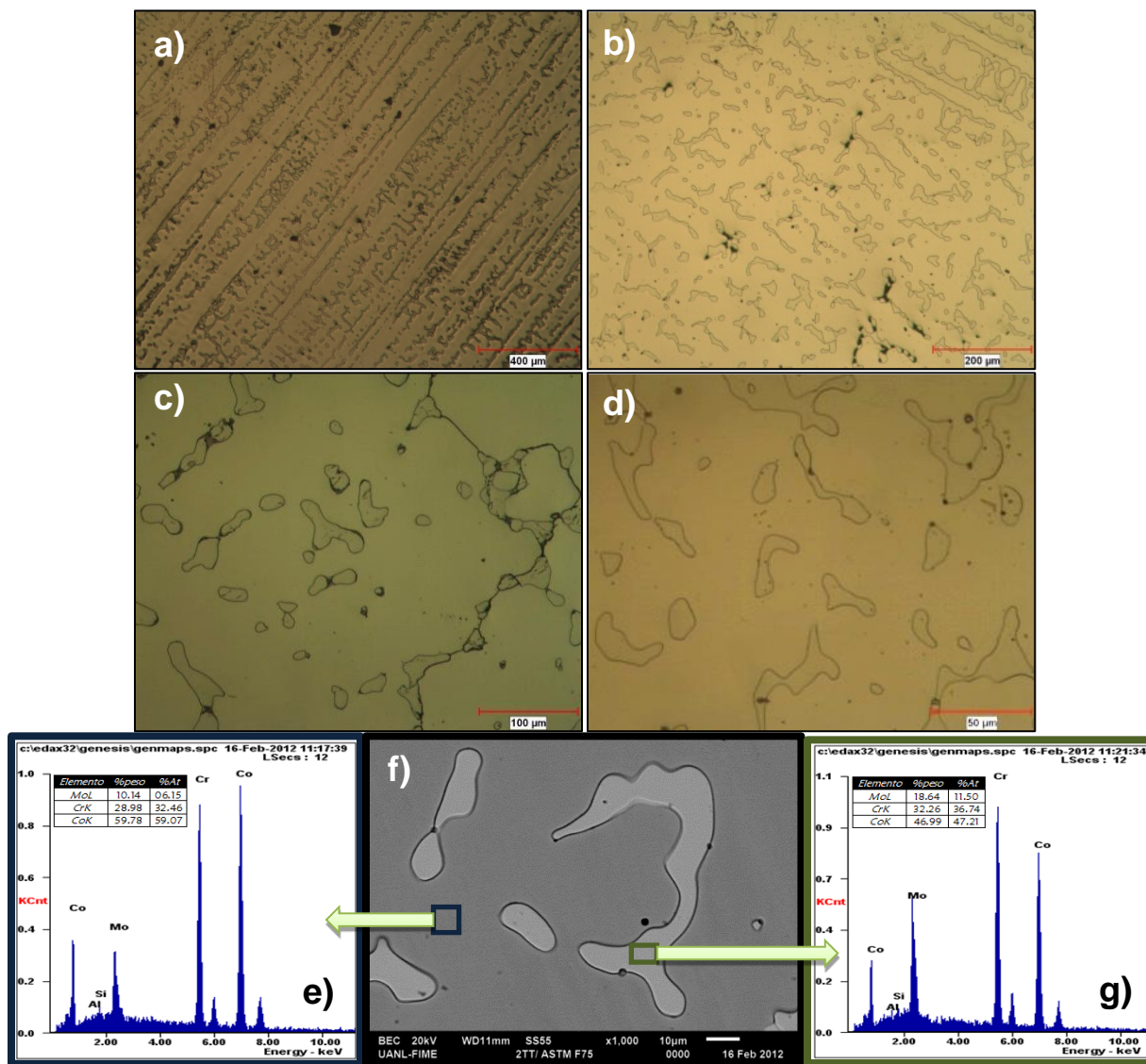


Figura 4.4 Microestructura de ASTM F75-TT. Microscopía óptica a) 50X, b) 100X, c) 200X, d) 400X; f) SEM con EDS de composición en e) fase matriz y g) precipitado.

Las imágenes de la Figura 4.5 presentan la microestructura en microscopía óptica y SEM de la aleación con 0.06%B en condición de colada. Puede observarse que no hay grandes cambios con respecto a la aleación ASTM F75, esto dado a que este contenido de boro esta debajo del límite de solubilidad del elemento en solución sólida y la microsegregación no fue suficiente para la aparición del constituyente eutéctico.

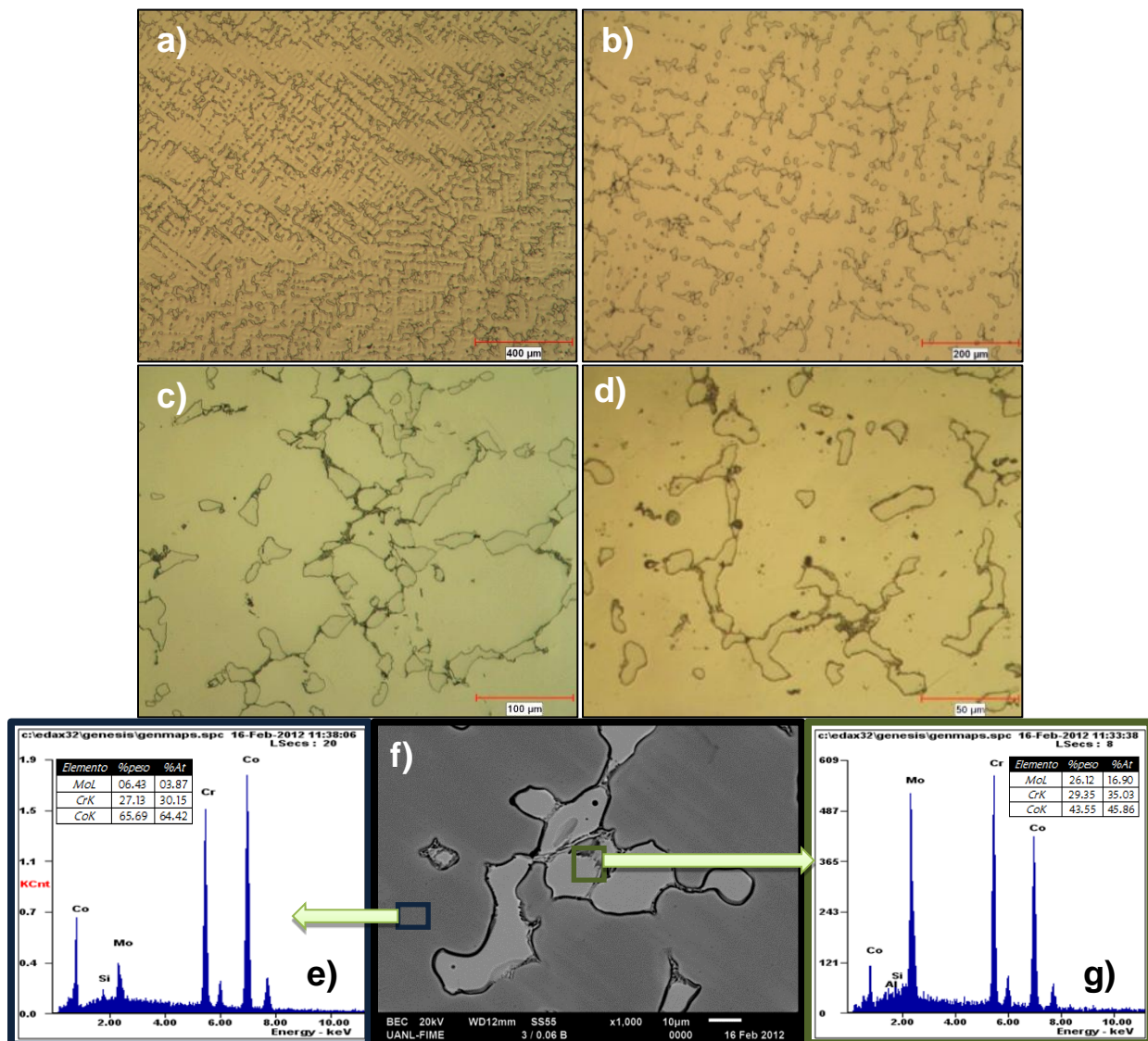


Figura 4.5 Microestructura de aleación con 0.06%B en condición de colada. Microscopía óptica a) 50X, b) 100X, c) 200X, d) 400X; f) SEM con EDS's en: e) fase matriz y g) precipitado.

La Figura 4.6 presenta la microestructura de la aleación con 0.06%B y tratamiento térmico. En esta condición de material el de boro en combinación con el tratamiento tuvo efecto principalmente en la morfología de fases; es posible apreciar que con respecto a la condición de colada los carburos se aprecian de una forma redondeada mejor definida, separación de conglomerados y mejor distribución en la matriz.

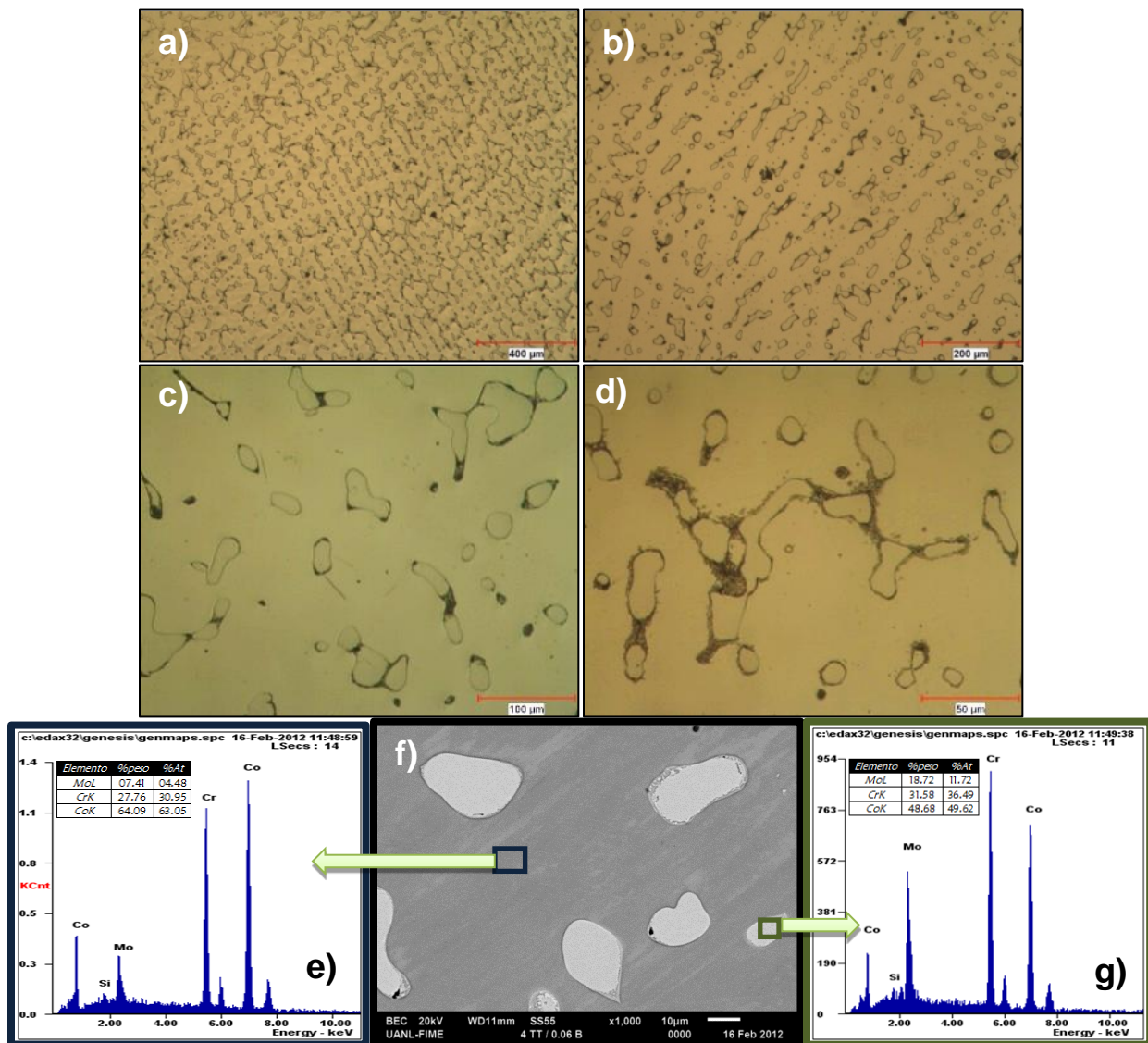


Figura 4.6 Microestructura de aleación con 0.06%B-TT. Microscopía óptica a) 50X, b) 100X, c) 200X, d) 400X; f) SEM con EDS's en e) fase matriz y g) eutético.

En la Figura 4.7 se presenta la microestructura de la aleación con 0.25%B-CC. La cantidad y tamaño de precipitados no aumentó en gran medida con respecto a las aleaciones anteriores; se destaca que los precipitados cambian su morfología a una tipo “coral” formada durante la solidificación del constituyente eutéctico con boro, ésta se observó en menor medida en los bordes de carburos en la aleación con 0.06%B-TT.

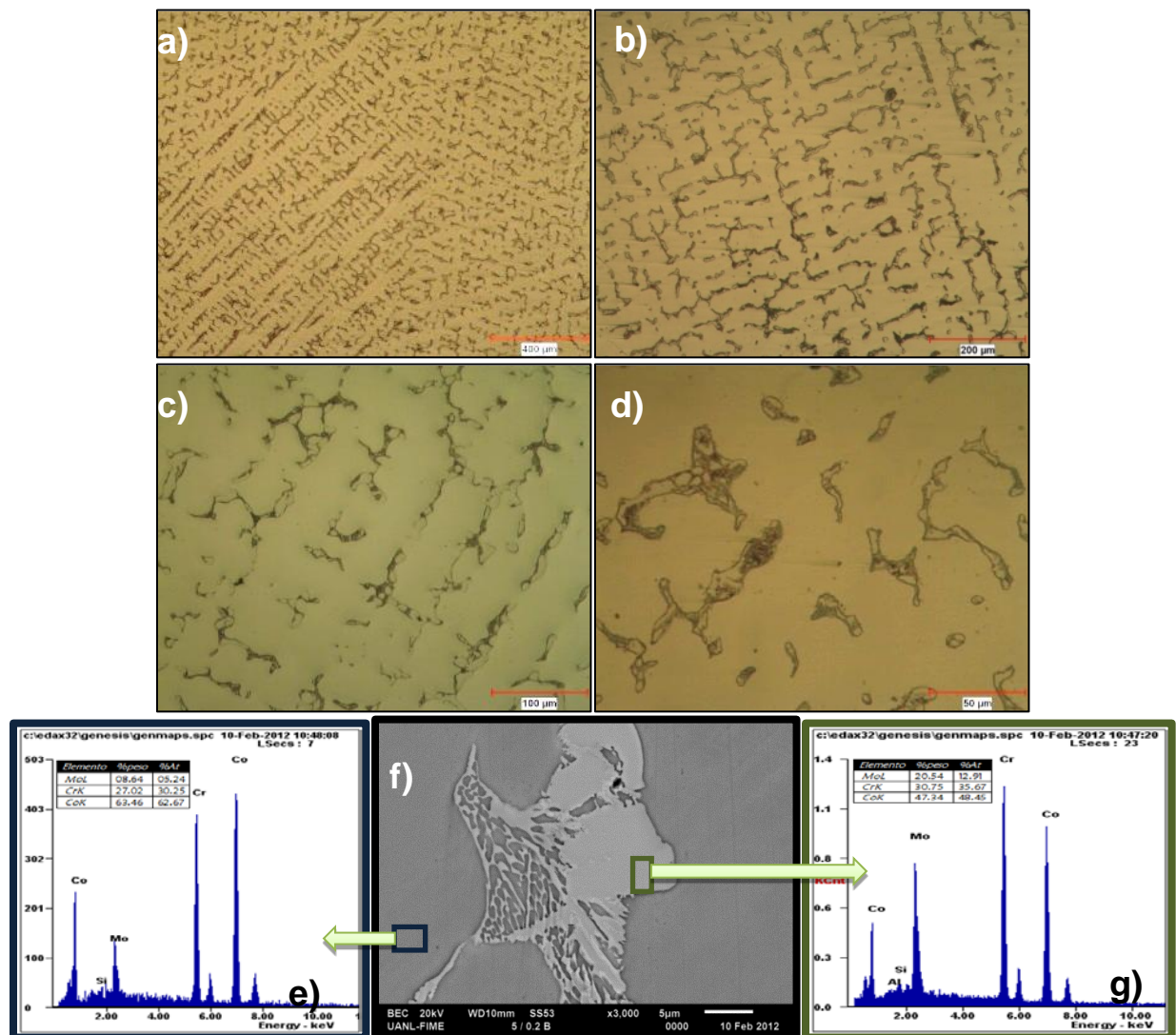


Figura 4.7 Microestructura de aleación con 0.25%B-CC. Microscopía óptica a) 50X, b) 100X, c) 200X, d) 400X; f) SEM con EDS´s en e) fase matriz y g) eutéctico.

La Figura 4.8 muestra la microestructura de la aleación con 0.25%B y tratamiento térmico. Se nota la influencia del boro al hacerse más marcado el efecto de redondeamiento de fases secundarias y la forma de coral se hace más fina y notoria.

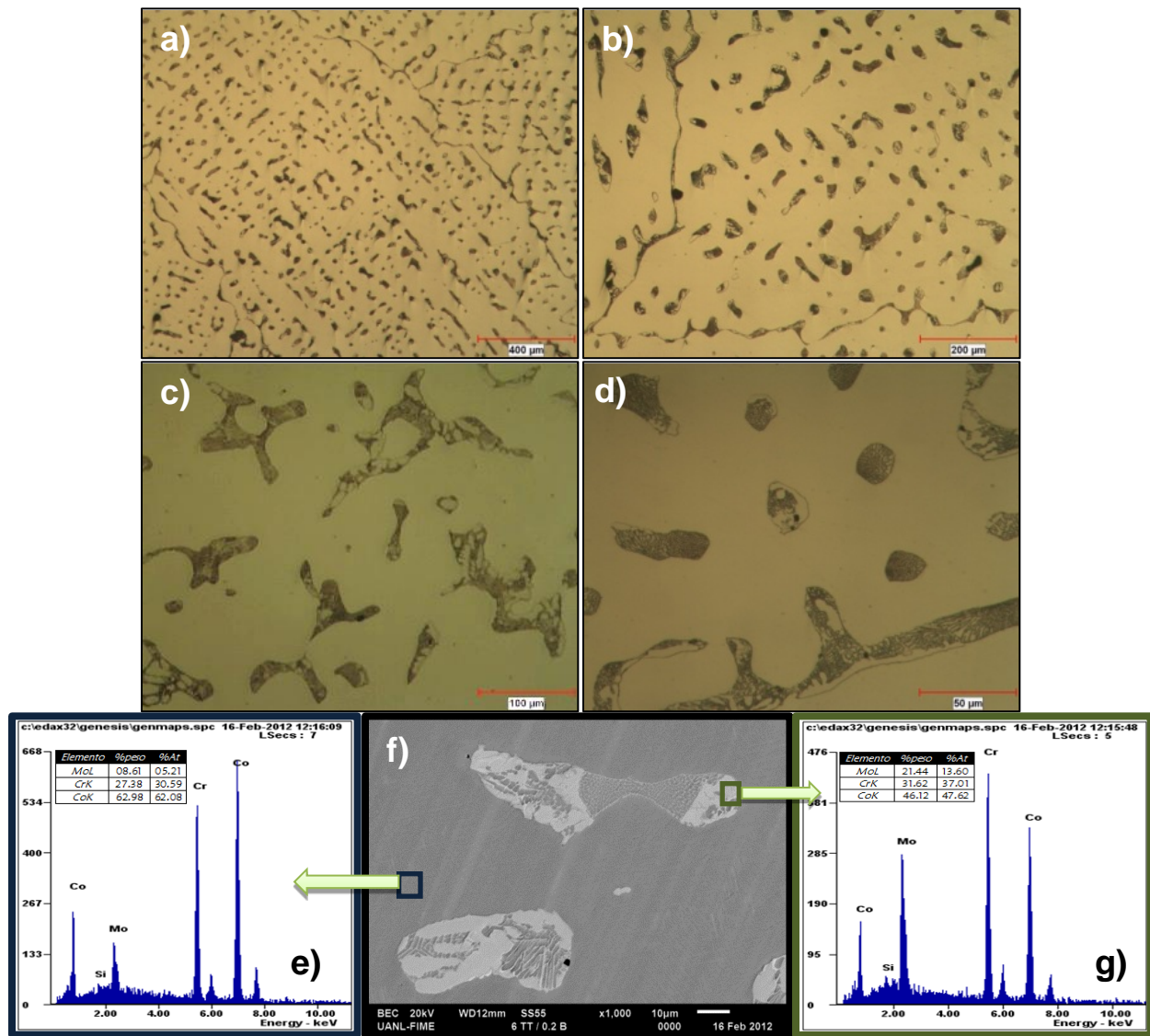


Figura 4.8 Microestructura de aleación con 0.25%B-TT. Microscopía óptica a) 50X, b) 100X, c) 200X, d) 400X; f) SEM con EDS's en e) fase matriz y g) eutético.

En las Figuras 4.9 y 4.10 se observa la microestructura en condición de colada de la aleación con 0.5%B. En esta composición fue evidente el efecto del boro en la microestructura y a pesar de que para este elemento la técnica EDS es más cualitativa que cuantitativa, se determinó que la fase secundaria son borocarburos por el conocimiento de las adiciones de dicho elemento y su marcado efecto en fases secundarias.

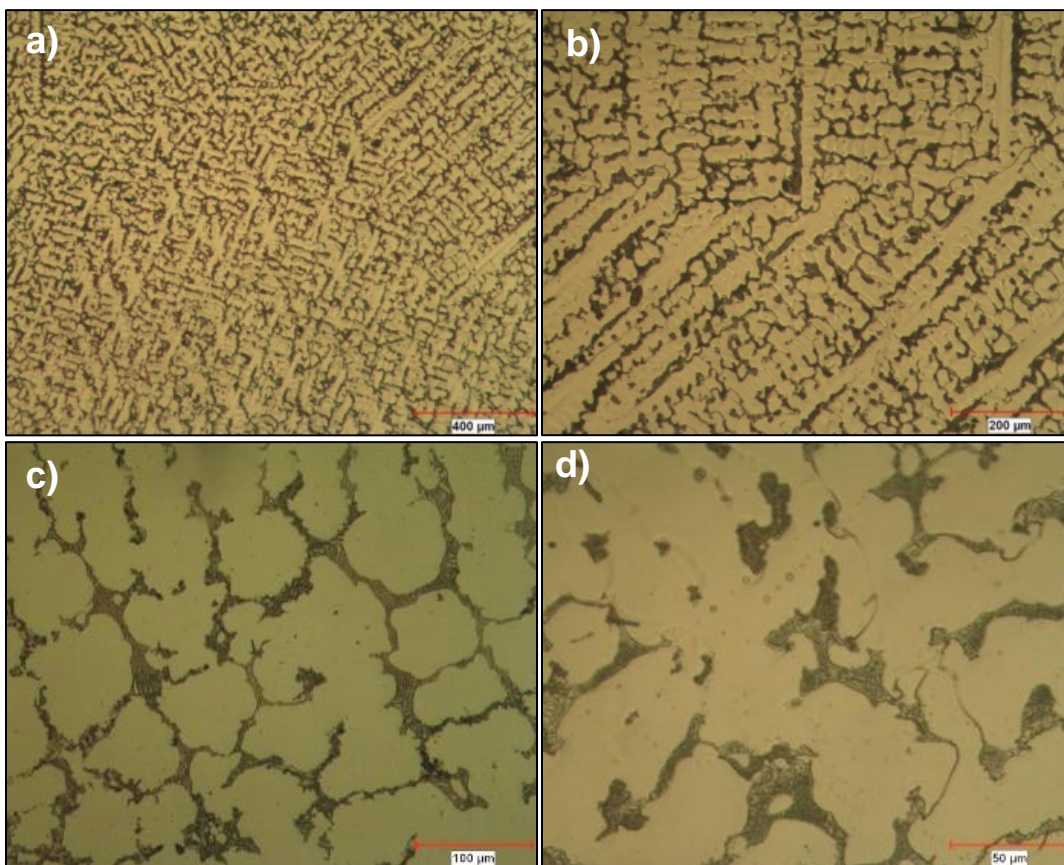


Figura 4.9 Microestructura de aleación con 0.5%B-CC. Microscopía óptica a) 50X, b) 100X, c) 200X, d) 400X.

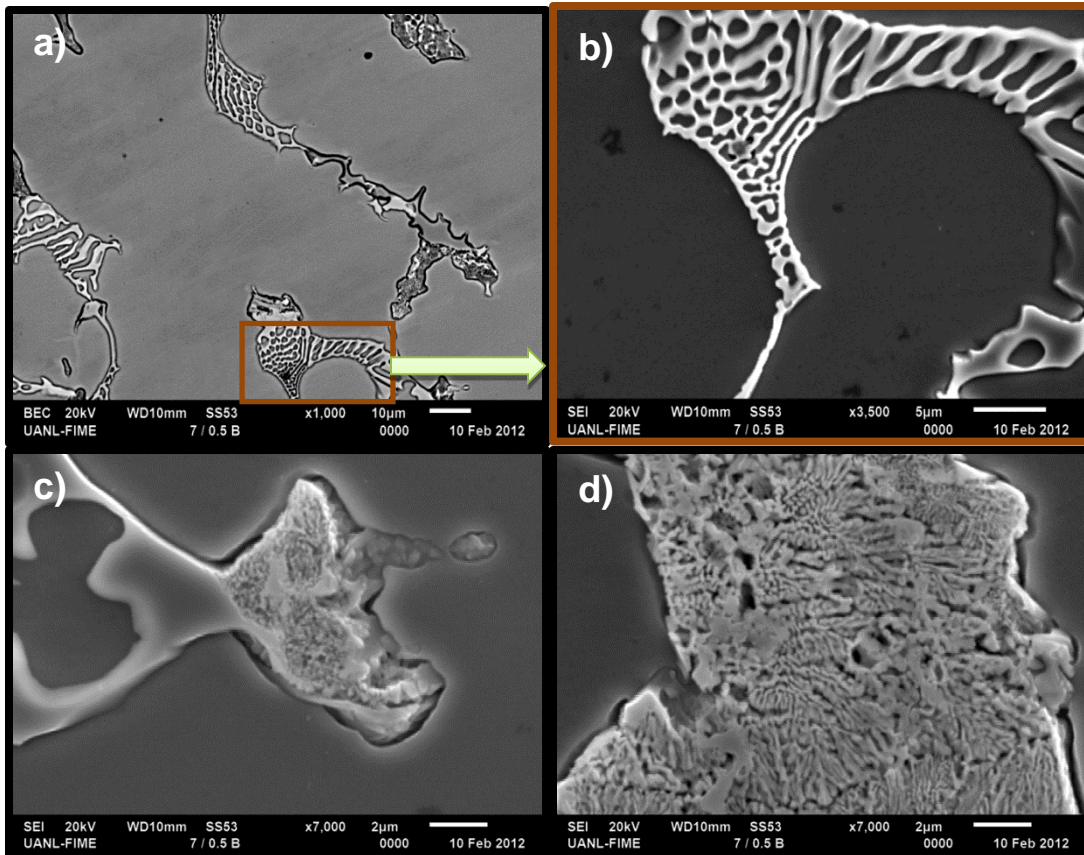


Figura 4.10 Microestructura 0.5%B-CC en SEM, a) 1000X, b) 3500X, c) y d) 7000X.

La microestructura de la aleación con 0.5%B-TT se presenta en la Figura 4.11. En esta condición se observan formaciones complejas dentro de los borocarburos propiciadas por el TT. El EDS arrojó un enriquecimiento de B y C en la fase secundaria; también, en estas microestructuras es muy marcado el engrosamiento del constituyente eutéctico. Este crecimiento con el tratamiento térmico se debe al efecto Gibbs-Thomson o efecto de capilaridad que describe como una alta densidad de pequeños precipitados con una alta energía interfacial tiende a engrosarse para formar partículas más grandes de menor densidad y menor área interfacial total. Tanto el crecimiento de grano como la velocidad a la que crece incrementan con la temperatura [72].

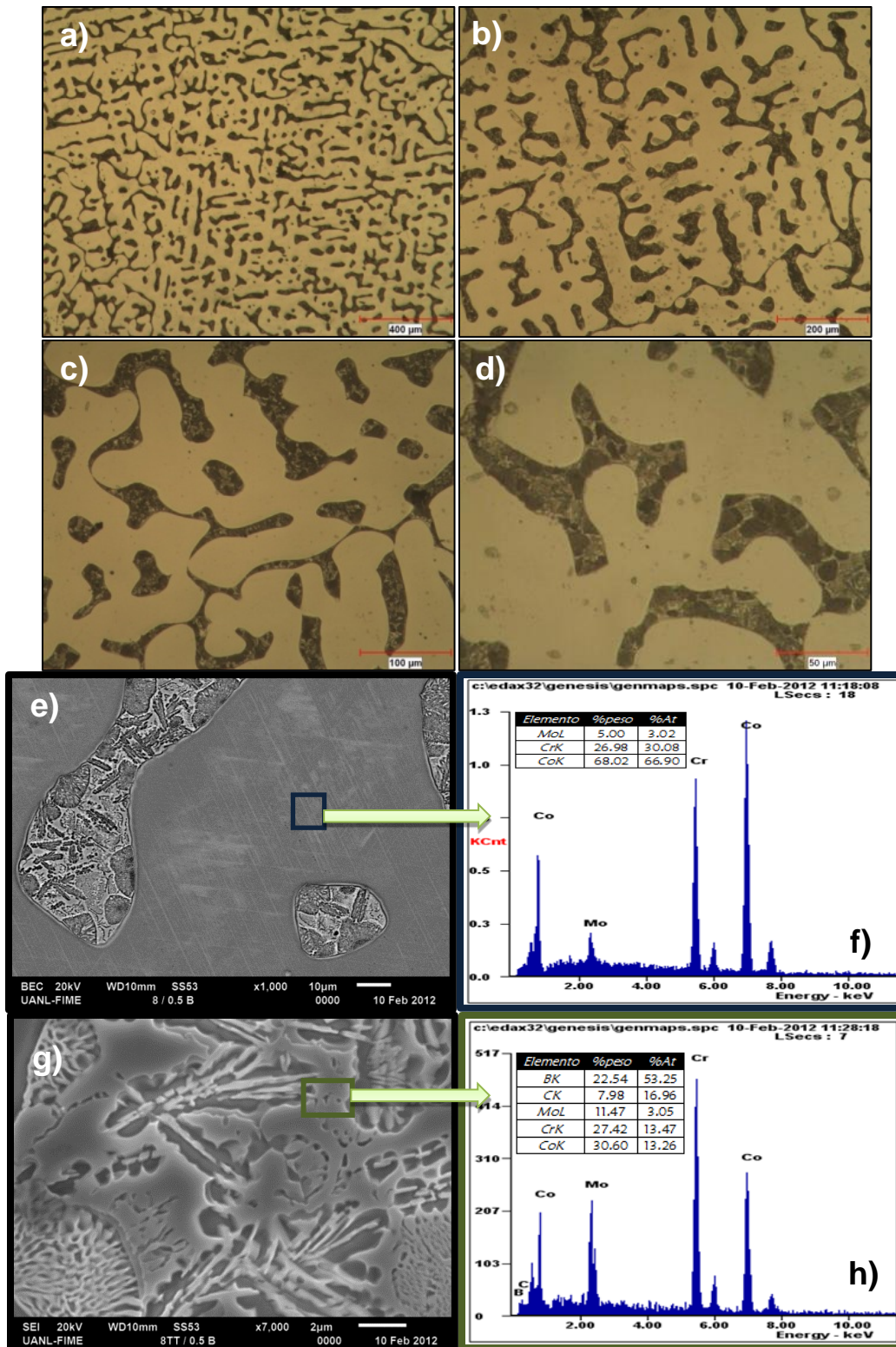


Figura 4.11 Microestructuras en 0.5%B-TT. Microscopía óptica a) 50X, b) 100X, c) 200X, d) 400X. SEM e) y f) con EDS en fase matriz, g) y h) análisis del eutético.

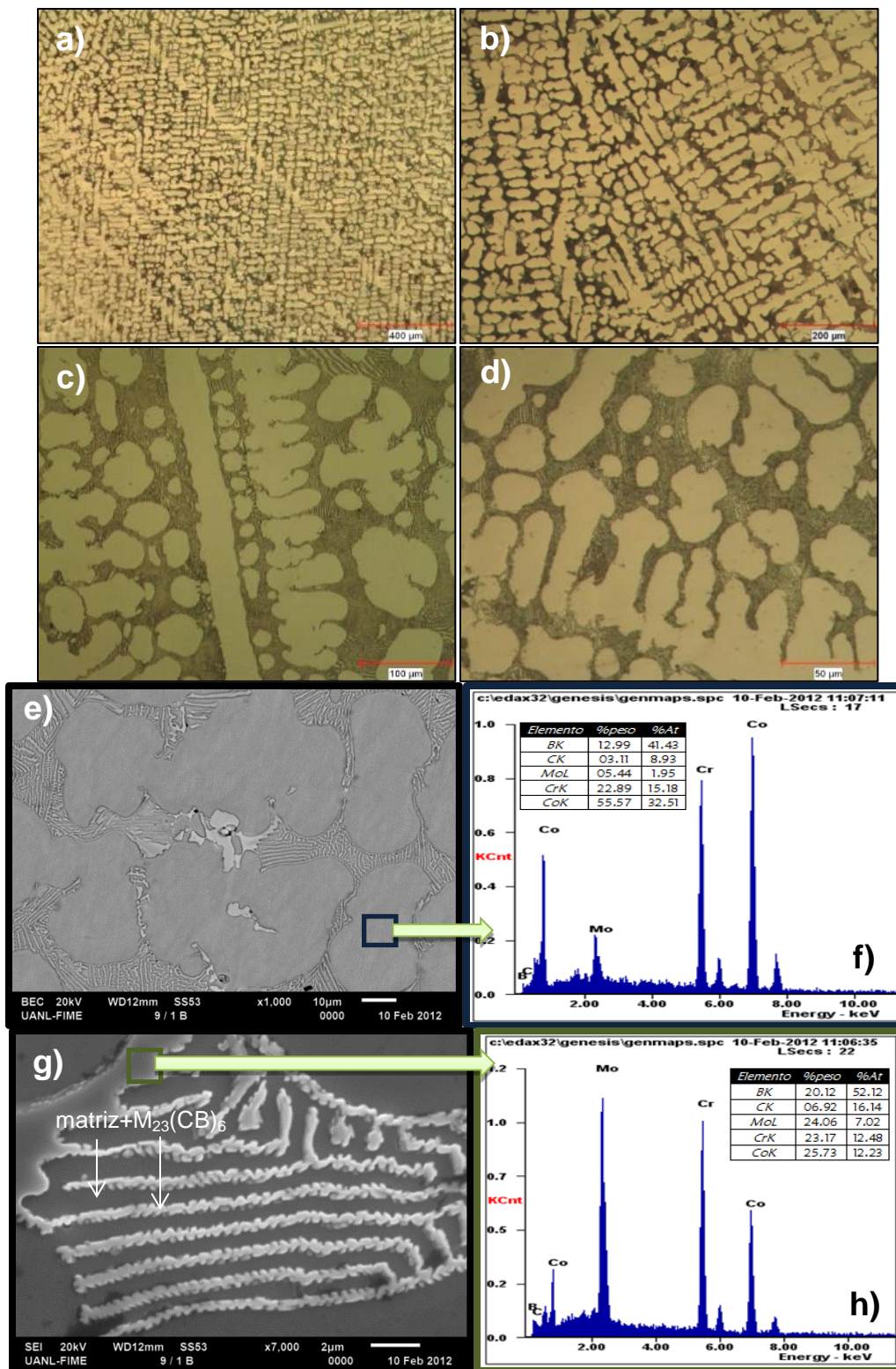


Figura 4.12 Microestructura de aleación con 1%B-CC. Microscopía óptica a) 50X, b) 100X, c) 200X, d) 400X. SEM e) y f) EDS en fase matriz, g) y h) en eutético.

En la Figura 4.12 se presenta las fases de la aleación con 1%B en condición de colada. A mayores contenidos de boro persistió la formación de precipitados en forma de coral, en esta aleación el espaciamiento dentro de esta fase fue más fino.

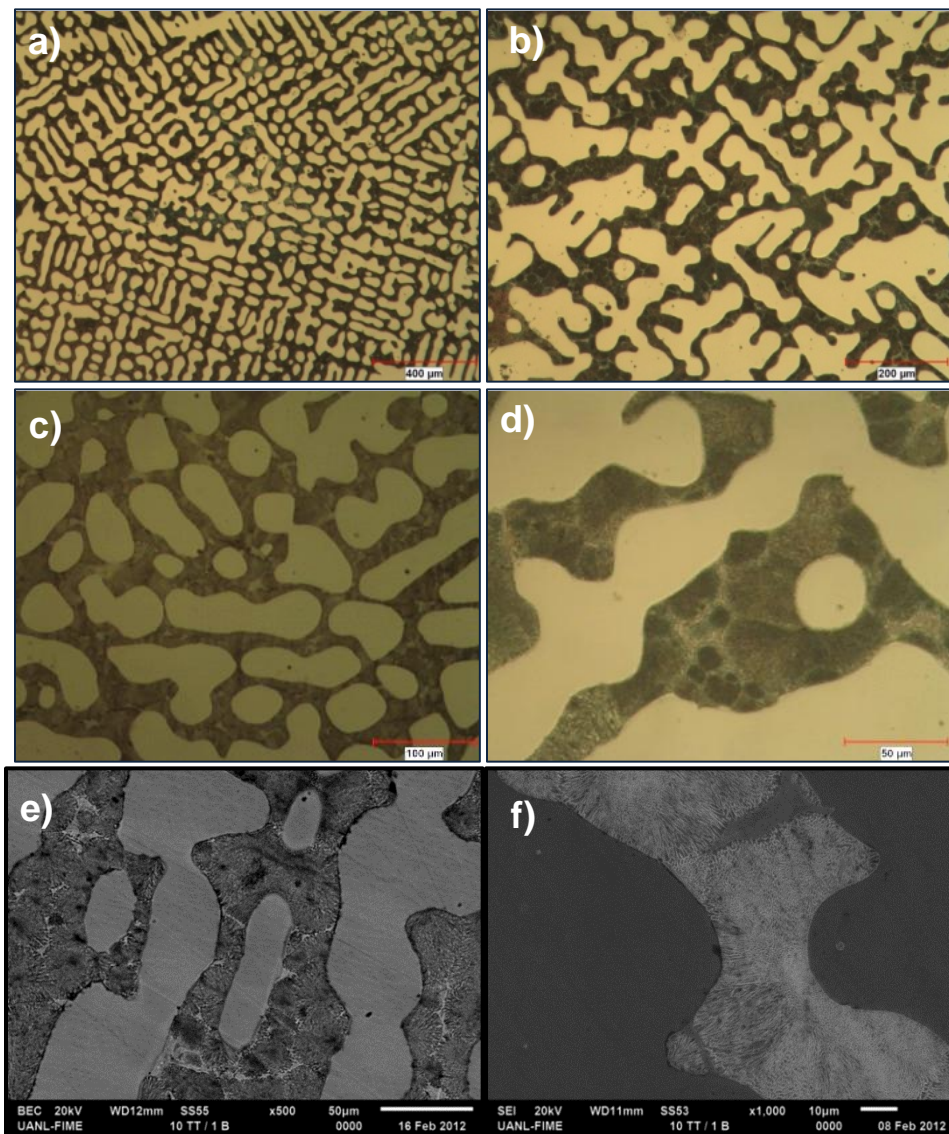


Figura 4.13 Microestructura de aleación con 1%B y tratamiento térmico. Microscopía óptica a) 50X, b) 100X, c) 200X, d) 400X y SEM e) y f).

En la Figura 4.13 se muestra la microestructura de la aleación con 1%B-TT. En esta condición se aprecia que la formación interna de los borocarburos se refina después

del tratamiento, los boruros eutécticos tipo coral de condición de colada cambian a conglomerados laminares y aumentan considerablemente su tamaño; el efecto se dio al grado de que el eutéctico se convirtió en el constituyente continuo del material.

En la Figura 4.14 se presentan imágenes tomadas con SEM y sus EDS's en zonas de matriz y precipitados. En la composición del boruro se observa un alto contenido de Mo al igual que en los carburos de las aleaciones sin boro, en este caso se puede tratar de un precipitado M23B6 ya que el %C es menor que el de boro.

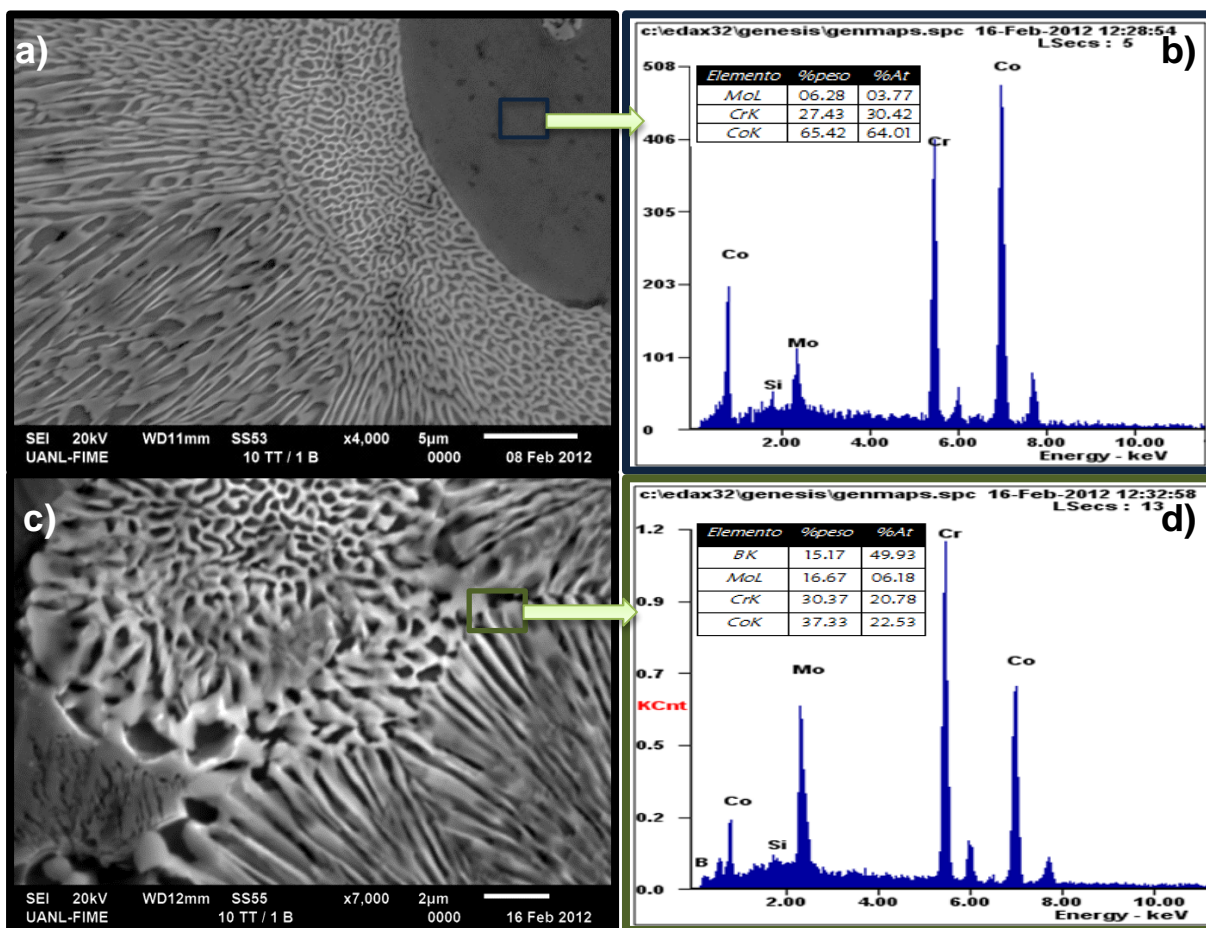


Figura 4.14 SEM y EDS en microestructura de aleación con 1%B y tratamiento térmico.

Las cantidades de 0.5 y 1% de boro exceden el límite de solubilidad de este elemento en el metal base lo que lleva por un lado a la formación de una gran cantidad de precipitados y por el otro al abatimiento de temperaturas que se vio reflejado durante los tratamientos térmicos donde dichos precipitados alcanzaron su punto de fusión. Los precipitados observados en las aleaciones con esas cantidades de boro están compuestos por placas de borocarburos complejos de los elementos de aleación Co, Cr y Mo y placas la fase α -fcc. Durante la solidificación el enfriamiento se dio de forma natural hasta temperatura ambiente y dichas placas tuvieron suficiente tiempo para crecer, por lo tanto en condición colada se nota un espaciado mayor entre ellas que el observado después del tratamiento térmico donde el enfriamiento en agua fue rápido y el tiempo para solidificar fue mucho menor, propiciando la formación de placas más finas y delgadas. Esto puede observarse con mayor claridad en las imágenes de SEM, allí se ve un espacio aproximado entre placas de 2.5 μm y 1 μm en las aleaciones en condición de colada con 0.5 y 1%B respectivamente, mientras que en condición de tratamiento térmico tal espaciado se aprecia de 1 μm para 0.5%B y 0.5 μm para 1%B; en el apéndice C se agregaron imágenes de los precipitados a altas magnificaciones con el objetivo de observarlo más claramente.

Estudios previos [15] [73] [74] [75] [76] realizados en aleaciones Co-Cr también han reportado la fusión de fase interdendrítica en los rangos de temperatura en que se realizan tratamientos térmicos. Mancha y colaboradores [74] encontraron que periodos de tratamiento mayores a 1000 segundos generaron fusión de carburos a partir de

1250°C. Montero y colaboradores [75] reportaron la menor temperatura a la que se ha observado esta característica, fue a 1225°C. Aunque la máxima temperatura alcanzada durante los tratamientos térmicos de la presente investigación fue 1200°C, cabe recordar que el punto eutéctico observado en el diagrama binario Co-B está a 1110°C. En un sistema multicomponente como el de las presentes aleaciones se esperaría que ese eutéctico se presentara a temperaturas incluso menores, por lo que los precipitados formados con boro estuvieron a mayor temperatura que la de su punto de fusión. Por otro lado, en una extensa revisión del estado del arte en precipitados de aleaciones biomédicas Co-Cr realizada por Narushima y colaboradores [77] se evidenció el efecto que tiene en la estabilidad de los precipitados la adición de elementos de aleación menores (similar al caso del boro en el actual estudio); en esos casos se refirieron sobre todo al C, N, Si y Mn. Investigaciones futuras con ayuda de técnicas como DTA (differential thermal analysis) son recomendables para verificar las transformaciones que tuvieron lugar y a que temperatura ocurrieron.

Con el objetivo de observar de forma más concisa la evolución microestructural de las aleaciones con el contenido de boro y el tratamiento térmico, en el apéndice C se presenta una microestructura de cada condición del material a la misma magnificación.

4.2.3 Análisis de imágenes

Las Figuras 4.15 y 4.16 presentan los resultados del análisis de imágenes realizado en la evaluación microestructural. Se calculó la cantidad de precipitados así como la

variación en tamaños de grano para la matriz y los precipitados en las aleaciones en función de la cantidad de boro y de la condición, colada o tratamiento térmico.

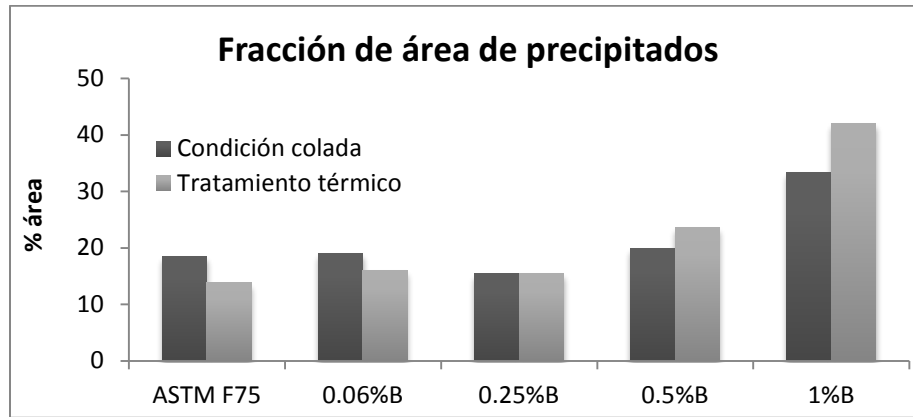


Figura 4.15 Cantidad de precipitados en aleaciones en función del contenido de boro y condición del material.

Como puede observarse en la Figura 4.15, el porcentaje en área ocupado por la fase secundaria disminuye con el tratamiento térmico en las aleaciones ASTM F75 y 0.06%B; en la literatura esto ha sido ampliamente reportado para aleaciones CoCrMoC y como se mencionó previamente, el 0.06%B no modificó en gran medida la microestructura con respecto a la aleación sin boro. Investigaciones hechas en aleaciones base cobalto por Opiekun [58] y Zhuang [59] también reportaron que adiciones pequeñas de boro, 0.09 y 0.01%B respectivamente, no modificaron la naturaleza de la microestructura aunque sí reportaron una pequeña reducción de tamaño de grano. En el presente estudio, con 0.06%B no se encontró disminución en el tamaño de grano con respecto a la aleación ASTM F75 pero sí se observó una distribución más homogénea de los precipitados (ver microestructuras).

Con 0.25%B-CC no se aprecia incremento en la fracción de área de la fase secundaria; por el contrario, se midió una menor cantidad que en las aleaciones previas. Es posible que esa cantidad de boro este cercana al límite de solubilidad en la matriz y que el elemento se encuentre en solución sólida. También llama la atención que con este contenido de boro no disminuyó el porcentaje de área de los precipitados con el tratamiento térmico y aunque tampoco incrementó, la forma y tamaño de los borocarburos sí siguen el patrón de cuando se aumenta el contenido de boro. Parece claro que en esta composición existe un punto de inflexión y sería recomendable realizar una investigación más extensa para conocer el límite de la solubilidad y cinética de formación de fases durante la solidificación y transformación a altas temperaturas.

En las aleaciones con 0.5 y 1%B incrementa el porcentaje del constituyente eutéctico conforme aumenta el contenido de boro y se extiende incluso más con el tratamiento térmico, el máximo alcanzado fue 42% en la aleación 1%B-TT.

En la aleación ASTM F75 ha sido ampliamente reportado [38] [15] [36] [20] la disolución de precipitados con la aplicación de tratamiento térmico en el rango de temperaturas de 1200-1325°C; pero también se ha encontrado que la cinética de disolución es menor cuando disminuye la velocidad de calentamiento [20] [75]. Montero y colaboradores [75] que realizaron tratamientos de solución a 1225°C con previo precalentamiento a 850, 950 y 1100°C observaron que los precalentamientos a 950 y 1100°C promovieron precipitación en los límites de grano, engrosamiento de carburos y crecimiento de grano. Una explicación posible es que el coeficiente de partición del boro (o de un

elemento que lo fije en alguna fase) cambie de -1 a +1, de forma que en contenidos de 0.25% o menos se tenga una microsegregación positiva y para cantidades mayores a éste porcentaje se tenga una microsegregación negativa (de la matriz a los precipitados).

Con base en lo anterior se explica el crecimiento de la fracción del constituyente eutéctico observado después del tratamiento térmico; por un lado el material estuvo expuesto a temperaturas donde se da precipitación durante el calentamiento y por el otro dichos precipitados alcanzaron su punto de fusión, así la fase líquida consumió la matriz sólida a su alrededor por un efecto de disolución.

En la Figura 4.16 se presentan los tamaños de grano promedio de la matriz y los precipitados. En estas gráficas se aprecia que el tamaño de grano de la matriz disminuye con el aumento de boro y con el tratamiento térmico; en condición de colada esto se da porque el boro refina la matriz y amplifica la precipitación de fase secundarias, en el TT decrece para dar paso al engrosamiento de precipitados. El tamaño de precipitados presenta un crecimiento exponencial en las aleaciones con 1%B que se acentúa incluso más con el tratamiento donde los precipitados se convirtieron en el constituyente continuo del material.

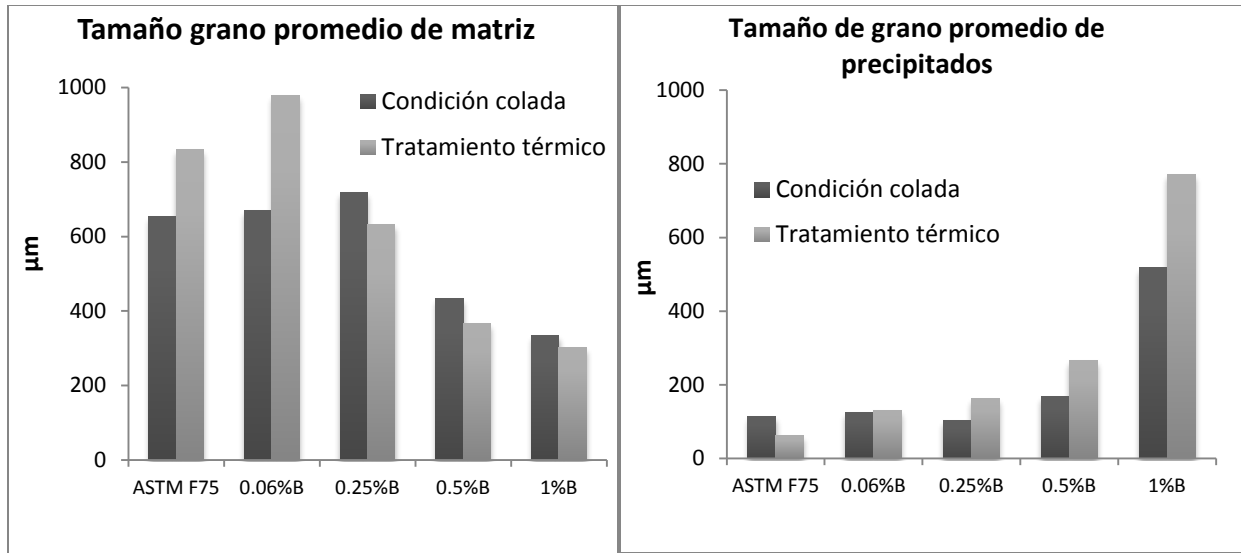


Figura 4.16 Variación del tamaño de grano en matriz y precipitados con respecto al contenido de boro y condición del material.

4.3 Dureza y microdureza

En la Figura 4.17 se encuentran los valores de dureza HRC de cada aleación estudiada, se encontró que estos incrementaron tanto con el contenido de boro como con el tratamiento térmico debido al refinamiento de grano y al aumento en la precipitación de fases duras. Se ha reportado [42] [36] [15] que al realizar tratamiento térmico a temperaturas altas (1200-1350°C) los carburos tienden a disolverse en la matriz disminuyendo así la dureza del material; pero como ya se explicó, en el presente estudio no sucedió de esa forma en las aleaciones con $B > 0.06\%$ pues los precipitados en lugar de disminuir se enriquecieron a costa de la matriz. Incluso la aleación ASTM F75 que presentó disminución en la fracción de área de precipitados con el tratamiento y de dureza general (HRC), incrementó un poco la dureza de los carburos como lo

demuestran los resultados de dureza Vickers, Figura 4.18, donde se aprecia que la dureza de la matriz baja con el TT mientras la de los precipitados hace lo contrario.

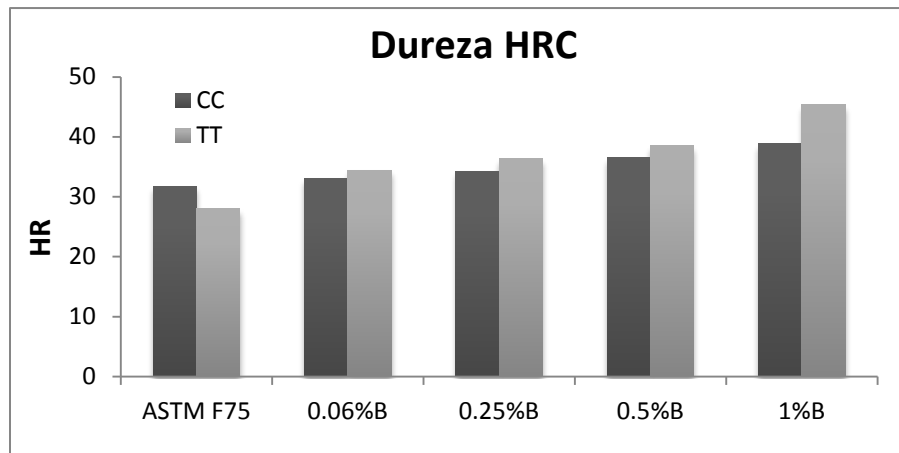


Figura 4.17 Valores de dureza según el contenido de boro y condición del material.

En los resultados de dureza Vickers de los precipitados puede observarse que aunque la dureza de los carburos en ASTM F75-TT subió, es menor que en las aleaciones con boro. Incluso el material con 0.06%B que en un inicio pareció no generar grandes modificaciones presentó una dureza mayor, por lo que la adición de este elemento en aun en muy pequeñas cantidades tuvo efecto.

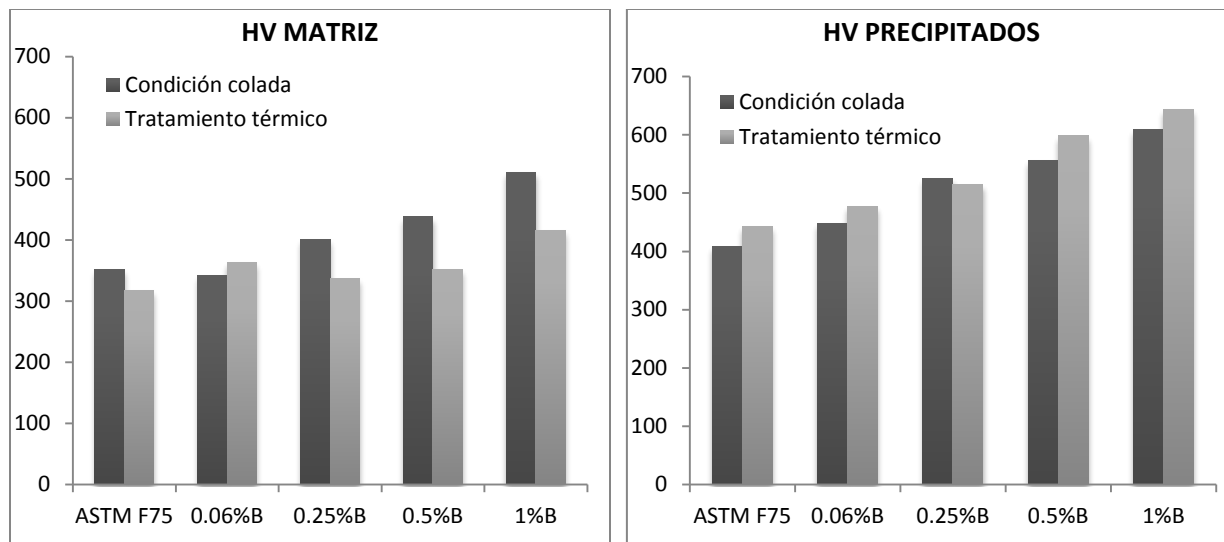


Figura 4.18 Dureza Vickers en matriz y precipitados.

4.4 Resultados de tensión

En la Figura 4.19 se presenta una curva σ vs ϵ distintiva de cada material estudiado, excepto los de 0.06%B ya que las piezas para tensión de estas aleaciones presentaron defectos de fundición y sus resultados fueron omitidos. En el apéndice D se encuentran todas las gráficas de tensión para cada aleación.

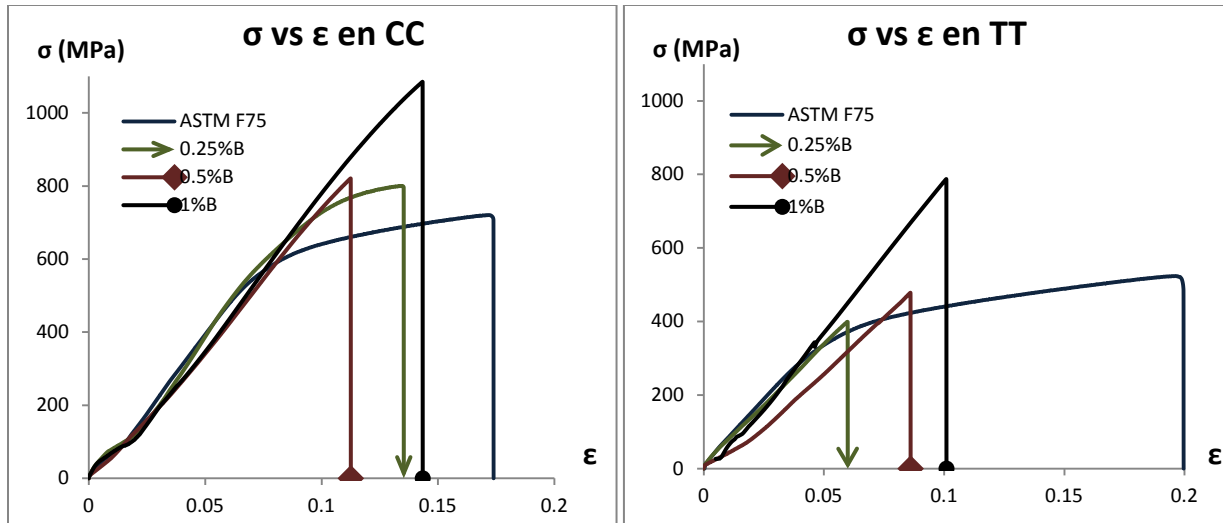


Figura 4.19 Curvas esfuerzo-deformación representativas de cada condición de material.

Todas las aleaciones con adiciones de boro exhibieron un comportamiento frágil y sus curvas esfuerzo-deformación fueron lineales, es decir, sin deformación plástica por lo que se puede inferir que su resistencia a la cedencia fue la misma que la resistencia a la tensión. En el caso de las aleaciones sin boro, el YTS fue de 480 MPa en condición de colada y 280 MPa con tratamiento térmico.

4.4.1 UTS y ductilidad

En las Figuras 4.20 y 4.21 se presentan los resultados obtenidos en UTS y ductilidad para cada condición de material. En resistencia a la tensión se encontró que las adiciones de boro mejoran el comportamiento del material en condición de colada, a mayor contenido de boro mayor resistencia. Todas las aleaciones de colada cumplieron y excedieron el mínimo de 655 MPa especificado en la norma ASTM F75, la que contenía 1%B incluso alcanzó valores que se presentan en aleaciones forjadas. Sin

embargo, con el tratamiento térmico esta propiedad mecánica disminuyó debido al incremento de precipitados que se detalló en el análisis microestructural. Así, las grietas crecieron y se propagaron a través de una red de fases frágiles y duras conformada por los carburos y borocarburos que le transfirieron esta característica al material. Aun así, el UTS de la aleación 1%B-TT presentó una resistencia de 721 MPa.

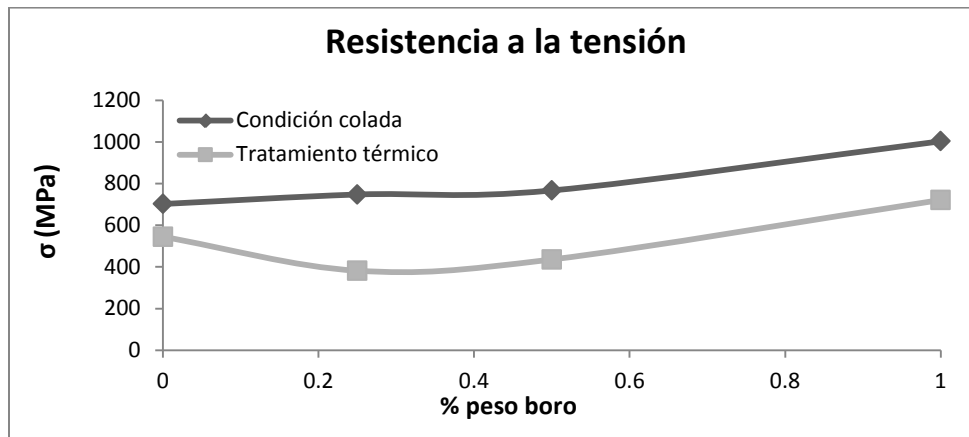


Figura 4.20 Resultados de resistencia a la tensión de aleaciones en condición de colada y tratamiento térmico en función del contenido de boro.

Con el ensayo de tensión también se encontró que la ductilidad se vio muy disminuida por la presencia de boro y sus precipitados. Las aleaciones ASTM F75 presentaron buenos valores con 15% de reducción de área en CC y 18% en TT, a partir de eso la ductilidad bajo hasta un mínimo del 2% en 1%B-CC. Chandravanshi [55] y colaboradores también observaron una considerable caída en la ductilidad de aleaciones base Ti al adicionar boro, ellos reportaron que tal disminución se debió a la fractura de TiB. El tratamiento mejoró un poco esta propiedad con respecto a la condición de colada excluyendo la aleación con 0.5%B que se comportó mejor en CC, 8.4%, suficiente para satisfacer la norma. Pero aun con la baja ductilidad, es de resaltar

la gran resiliencia demostrada con la amplia deformación elástica que experimentaron las piezas con boro en el presente estudio, Figura 4.19 y apéndice D.

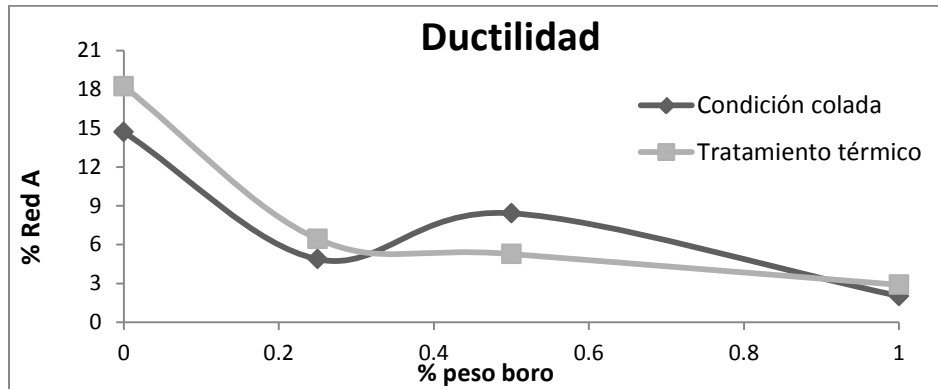


Figura 4.21 Resultados de ductilidad de aleaciones en condición de colada y tratamiento térmico en función del contenido de boro.

Los estudios que reportaron disolución de carburos en tratamientos térmicos alrededor de 1200 °C encontraron también que por tiempos no mayores a 2 horas esa disolución ayuda a mejorar la ductilidad y permiten una adecuada combinación con la resistencia a la tensión [38] [15] [36] [16]. En la presente investigación se corroboró que lo anterior se cumple para la aleación en cuanto a ductilidad, pero el UTS se vio afectado por las condiciones en que se realizó el tratamiento. En las aleaciones con boro ganancia en ductilidad generada por el TT fue mínima y no es suficiente para compensar la gran pérdida en UTS ya que la mayoría de las muestras quedó por debajo de la expectativa. Este fenómeno ya había sido descrito por Montero y colaboradores [75] quienes encontraron una disminución en resistencia y ductilidad ocasionada por precalentamientos a 950 y 1100°C debido a la presencia de capas de carburos continuas rodeando los granos dendríticos.

4.4.2 Superficies de fractura en tensión

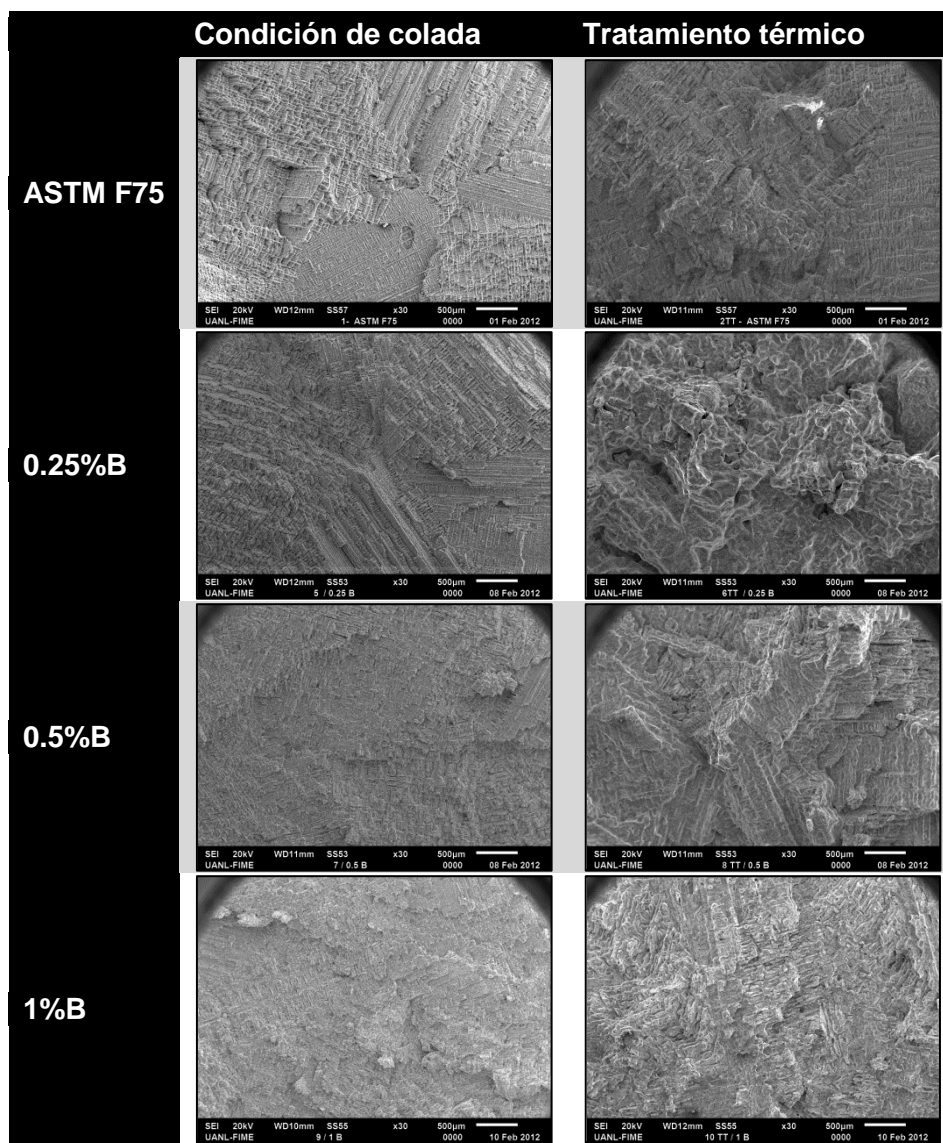
En general, las fracturas producidas por ensayos de tensión resultaron ser de carácter frágil; la Tabla 4.2 muestra imágenes de las fracturas a simple vista. Como puede observarse, en las piezas con 0.06%B se presentaron defectos de fundición que impidieron evaluar la resistencia de las piezas correctamente; en el apéndice E se encuentra una descripción detallada de estos defectos.

Tabla 4.2 Figuras a simple vista de fractura de tensión.



En las primeras adiciones de boro (0.06 y 0.25%) la superficie de fractura se nota más irregular que la de la aleación ASTM F75. Sin embargo existe un punto de inflexión entre el 0.25 y el 0.5%B ya que este efecto disminuye a mayores contenidos de boro donde la superficie se observa “plana”, esto pudo estar relacionado con la alta resiliencia mencionada. Lo anterior también se muestra en la Tabla 4.3 que presenta las superficies de fractura a baja magnificación.

Tabla 4.3 Figuras a baja magnificación de fractura de tensión.



En la Figura 4.22 se observan ampliaciones de la fractura de tensión de las aleaciones en condición de colada. Se aprecia que la falla fue inter y transgranular, a menores magnificaciones se nota separación del material entre dendritas y a mayor ampliación se observan grietas dentro de los granos. Según lo encontrado en el EDS realizado a la muestra con 1%B-CC, Figura 4.22d), la porción de material que se está

separando es un precipitado rico en boro; por lo que se plantea que la fractura intergranular se da en la matriz mientras transgranular en la fase secundaria.

La Figura 4.23 presenta las fracturas en tensión de las aleaciones con tratamiento térmico. En estas imágenes se nota con mayor claridad la dualidad en la fractura, los EDS mostraron que la fractura transgranular se dió en los precipitados en donde incluso se distigue clivaje por el deslizamiento en planos preferenciales mientras en la matriz se observa fractura intergranular. Además, con estas magnificaciones fue posible observar que el tratamiento térmico generó que algunas zonas de la superficie de fractura presentaran una apariencia dúctil, esta se indicó con flechas que señalan algunas ondulaciones u hoyuelos característicos en ductilidad. Así, la fractura de tensión en piezas tratadas termicamente fue también una mezcla de fractura dúctil y frágil. Cabe mencionar que en materiales con mayor ductilidad dichos hoyuelos se presentan de forma más continua y de menor tamaño.

Zhuang y Langer [59] también observaron fractura frágil con separación interdendrítica en aleaciones base cobalto donde una incluía pequeñas cantidades residuales de boro; de igual manera reportaron fracturas con una mezcla de ductilidad y fragilidad en aleaciones con adiciones de Ni alrededor del 4% y elementos residuales (incluido B).

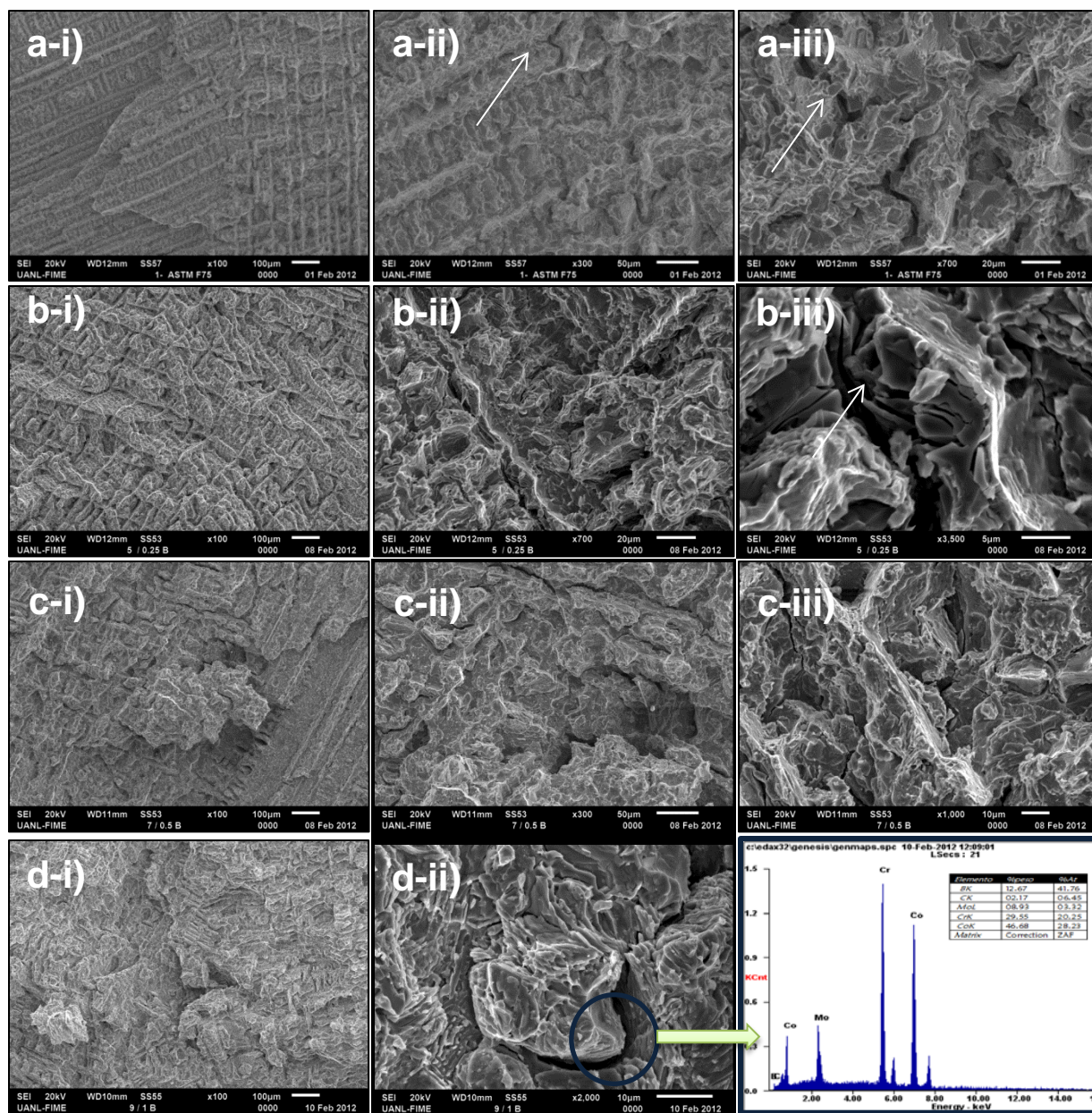


Figura 4.22 Fracturas de tensión en condición de colada, a) ASTM F75, b) 0.25%B, c) 0.5%B y d)1%B.

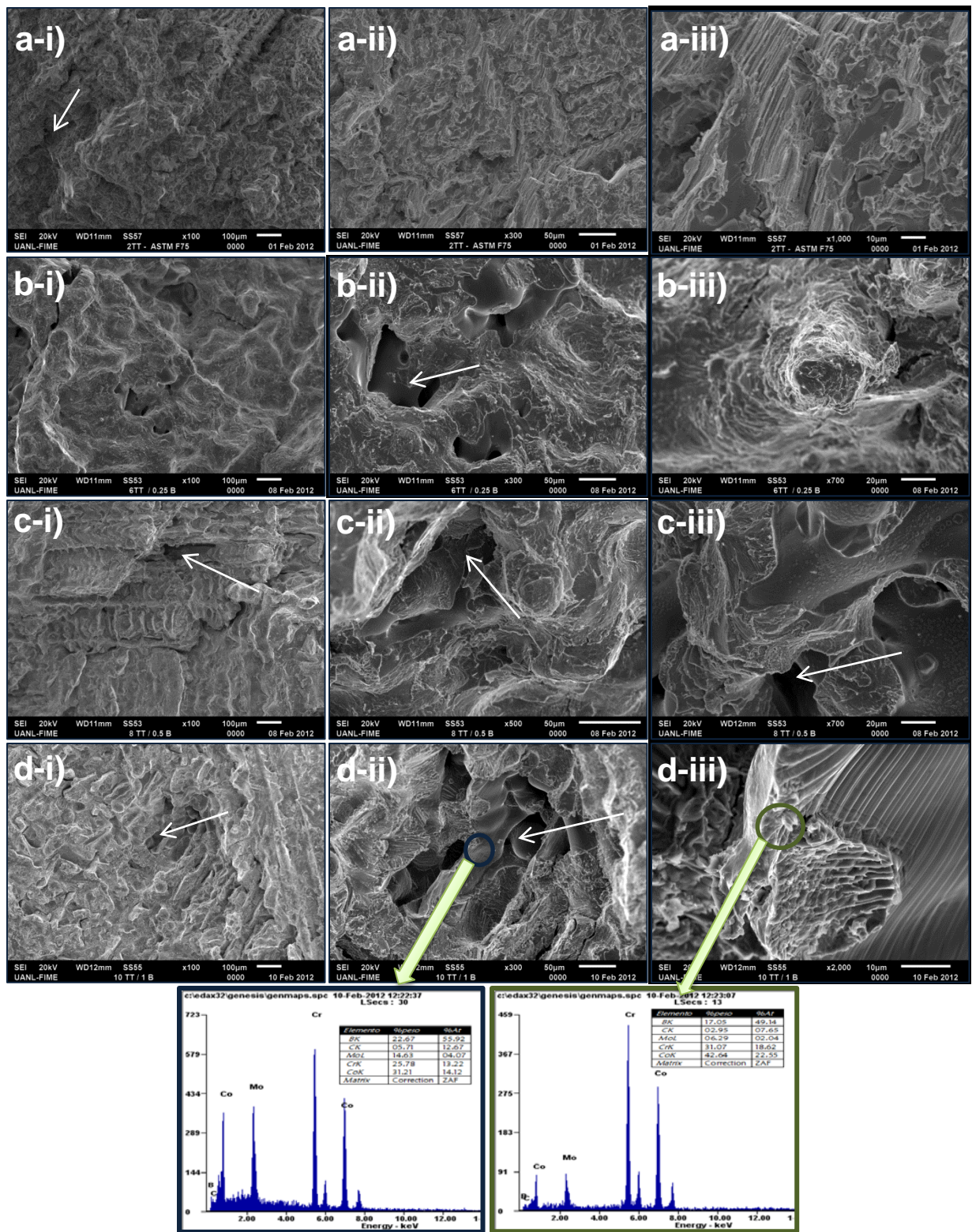


Figura 4.23 Fracturas de tensión en piezas con tratamiento térmico, a) ASTM F75, b) 0.25%B, c) 0.5%B y d) 1%B.

4.5 Resultados de análisis de superficie

En la Figura 4.24 se presenta una gráfica de la rugosidad Ra exhibida por cada una de las aleaciones estudiadas, estas mediciones se llevaron a cabo en la superficie pulida a acabado espejo. Se encontró que la microestructura sí tuvo influencia en esta característica del material ya que con los precipitados producidos por la adición de boro alcanzaron valores muy altos para lo comúnmente observado en metales pulidos; después, la rugosidad disminuyó en el tratamiento térmico dado la homogenización que experimentó dicha fase. En 0.06%B no hubo gran cambio microestructural con relación a las aleaciones sin boro por lo que la rugosidad fue muy parecida.

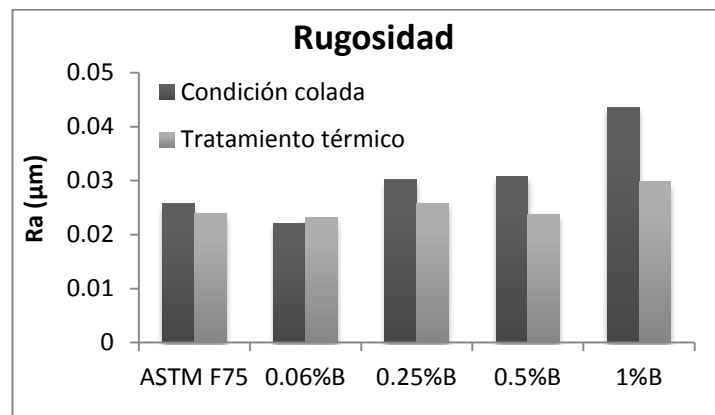


Figura 4.24 Rugosidad de aleaciones en superficies acabado espejo.

En la Figura 4.25 se presentan los valores de coeficiente de fricción obtenidos durante las pruebas de desgaste. Con el análisis de estas gráficas se encontró que no hay una relación directa entre los valores de rugosidad y la fricción; por ejemplo, la aleación 0.06%B-CC que tuvo la menor rugosidad fue de las que exhibió mayor fricción, también

se observa que las aleaciones con 0.25 y 0.5%B en condición de colada presentaron una Ra muy parecida pero no tuvieron un comportamiento similar en fricción. En las piezas con TT tampoco se distinguió un patrón, la aleación 0.5%B que en condición de colada demostró el menor coeficiente de fricción, en este caso presentó el mayor. Por otro lado, hay que exponer que los coeficientes de fricción obtenidos en este estudio son mucho menores que lo reportado previamente en condiciones similares [42] [41], donde el coeficiente había variado de 0.25 a 0.45.

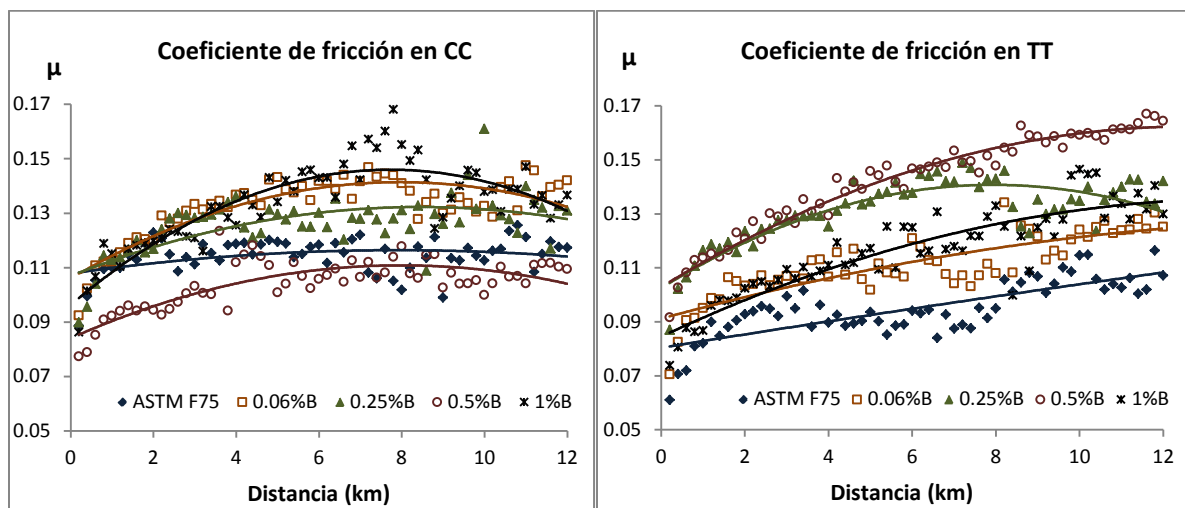


Figura 4.25 Coeficiente de fricción durante pruebas ball on disk.

La Figura 4.26 presenta el desgaste de las piezas en pruebas ball on disk según el contenido de boro y la distancia recorrida. La Figura 4.27 es una gráfica que promedia el desgaste total por condición de material, para calcularlo se sumaron los valores promedio de las tres repeticiones que se llevaron a cabo en cada distancia. En condición de colada estas gráficas muestran claramente en el alto desgaste generado en la aleación ASTM F75 y como disminuye considerablemente con el incremento en la

cantidad de boro. Por otro lado, se aprecia que el tratamiento térmico benefició sobre todo al material sin boro, mientras que las aleaciones en las que estuvo presente este elemento no hubo gran diferencia.

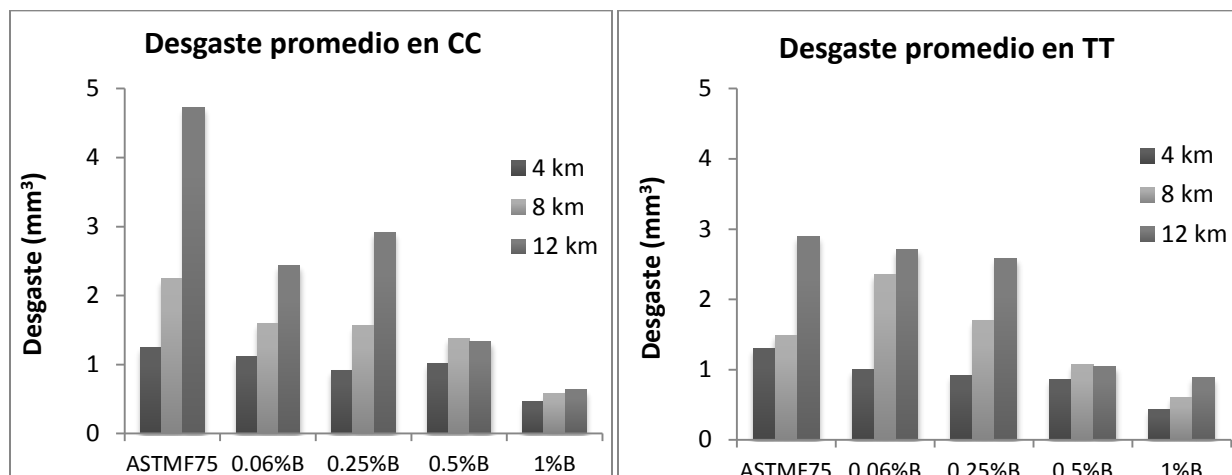


Figura 4.26 Desgaste en discos de las aleaciones con diferente contenido de boro según la distancia de deslizamiento.

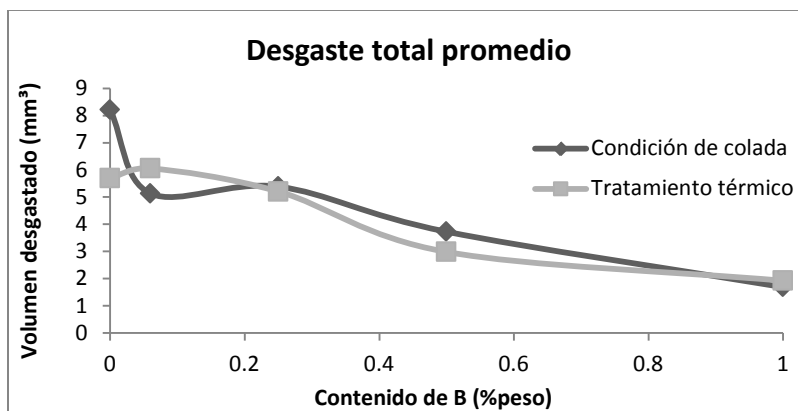


Figura 4.27 Desgaste total de cada aleación, promedio de las tres repeticiones por distancia. En esta evaluación se observó que en el comportamiento en desgaste de los materiales no se vio influenciado por la rugosidad ni el coeficiente de fricción, pues las aleaciones con 1%B presentaron altos valores en ambas características y fueron también las que presentaron mayor resistencia, mientras que ASTM F75-CC donde se

observó baja rugosidad y fricción intermedia o baja fueron las más desgastadas. Tipper [39] también observó buena resistencia al desgaste en las piezas con alta rugosidad.

En la Figura 4.28 puede observarse a simple vista el desgaste producido en condiciones de material opuestas en esta prueba, la ASTM F75-CC con gran desgaste y la 1%B-TT con la mayor resistencia; ambas piezas fueron sometidas a 12 km de recorrido. En estas muestras, la aleación ASTM F75 presentó una huella de desgaste de 2.3 mm de ancho y 48 μm de profundidad, mientras que en el material con boro la huella fue de 1.24 mm de ancho y 13.2 μm de profundidad. Las bolas de zirconia no sufrieron gran desgaste, en esta figura se puede observar claramente que incluso la aleación más dura no le generó mayor daño.

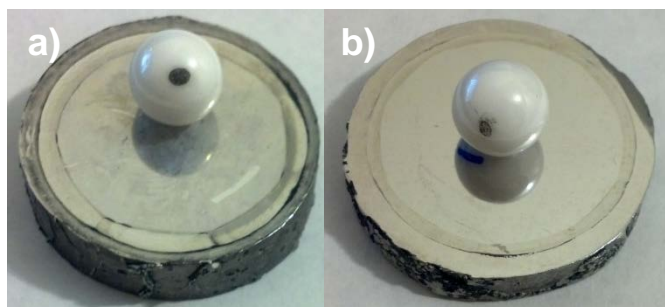


Figura 4.28 Desgaste en a) ASTM F75-CC 12 km y 1%B-TT 12 km

Diversos estudios [41] [42] [39] [69] al igual que en este se ha encontrado un mayor desgaste en condición de colada con respecto a otras muestras con variaciones microestructurales, estos han reportado que la microestructura es la que principalmente afecta el desempeño en desgaste; tales investigaciones recomiendan un refinamiento en el tamaño de grano con carburos uniformemente distribuidos para mejorar la resistencia. De esa forma, se entiende el bajo desgaste de las piezas con adiciones de

boro pues este elemento logró homogenizar la microestructura refinando el grano y con precipitados duros bien distribuidos. Lo anterior es contrario a lo reportado por Varano [45] donde se concluyó que la alta dureza de los carburos genera un alto desgaste abrasivo y que se presenta una mayor resistencia al desgaste en aleaciones con carbono disuelto en la matriz.

En las Figuras 4.29 a 4.34 se presentan las huellas de desgaste generadas en cada aleación y condición en las diferentes distancias recorridas; con fines comparativos, todas las imágenes se presentan a 35X. La mayoría de las figuras fueron tomadas con electrones retrodispersados que ayudan a evaluar mejor la superficie de desgaste en el contexto de la microestructura, aunque hubo algunas excepciones en las que la huella no se apreciaba correctamente y se cambió el modo a electrones secundarios. Puede observarse en las figuras tomadas en electrones retrodispersados los precipitados y los huecos que estos dejaron en la superficie de desgaste al desprenderse durante de las pruebas. Las imágenes muestran que el tamaño de huella disminuye en función del contenido de boro en correspondencia con la disminución en desgaste descrita.

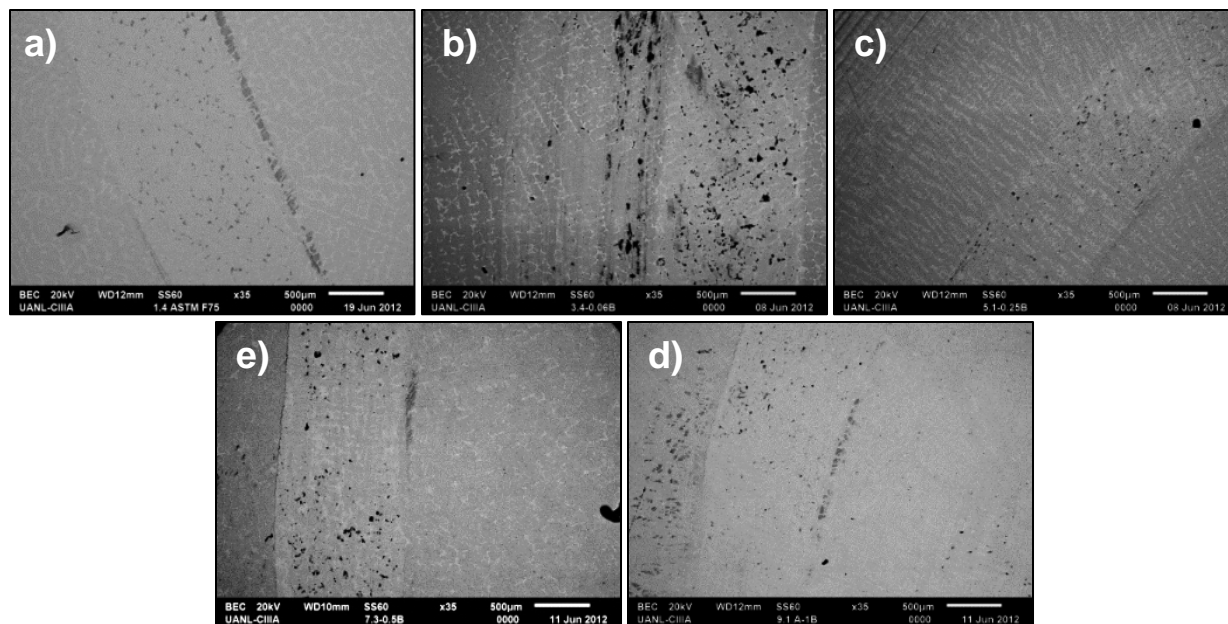


Figura 4.29 Huellas de desgaste en condición de colada después de 4 km de prueba, a) ASTM F75, b) 0.06%, c) 0.25%B, d) 0.5%B y e)1%B.

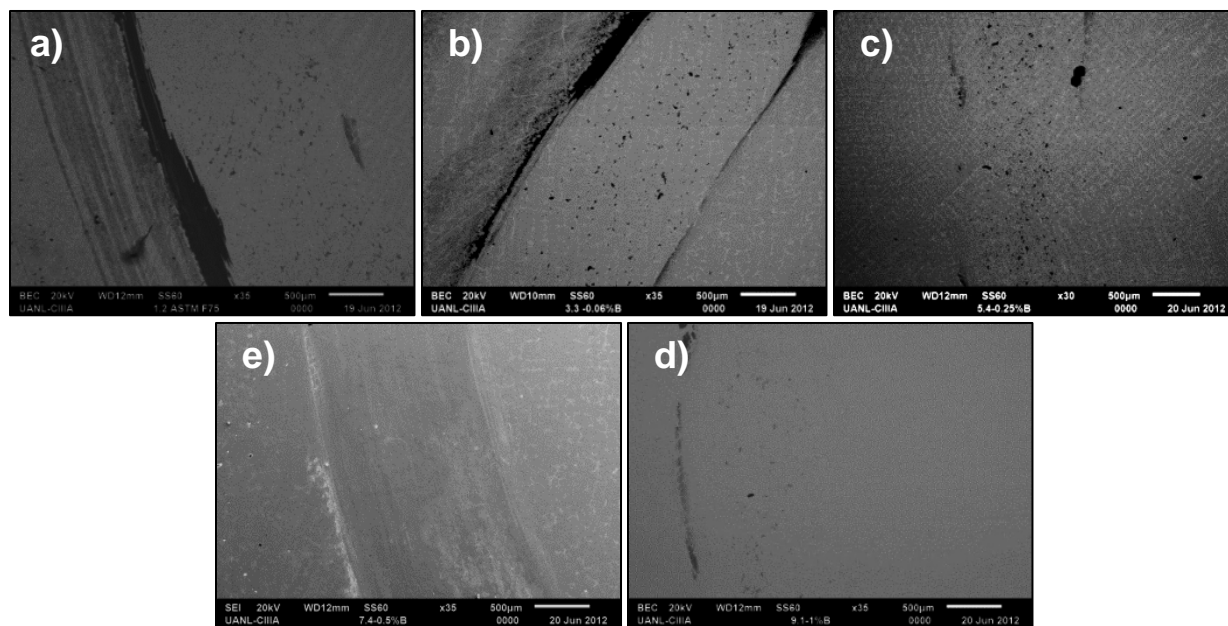


Figura 4.30 Huellas de desgaste en piezas en condición de colada luego de 8 km, a) ASTM F75, b) 0.06%, c) 0.25%B, d) 0.5%B y e)1%B.

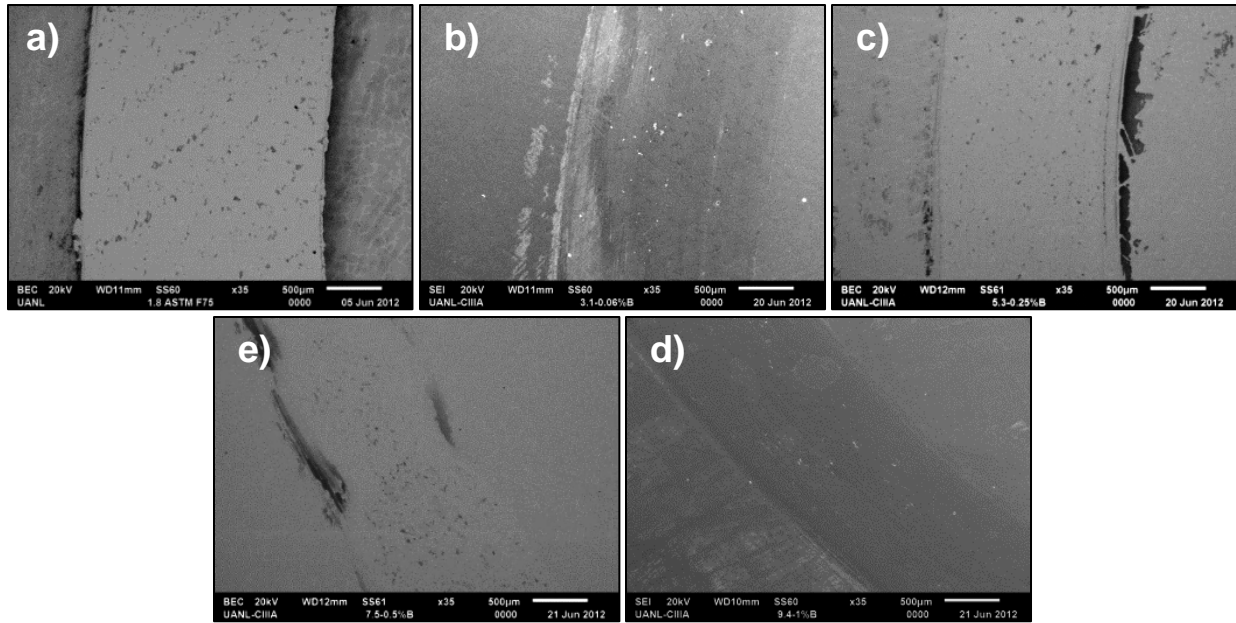


Figura 4.31 Huellas de desgaste después de 12 km en muestras en condición de colada, a) ASTM F75, b) 0.06%, c) 0.25%B, d) 0.5%B y e)1%B.

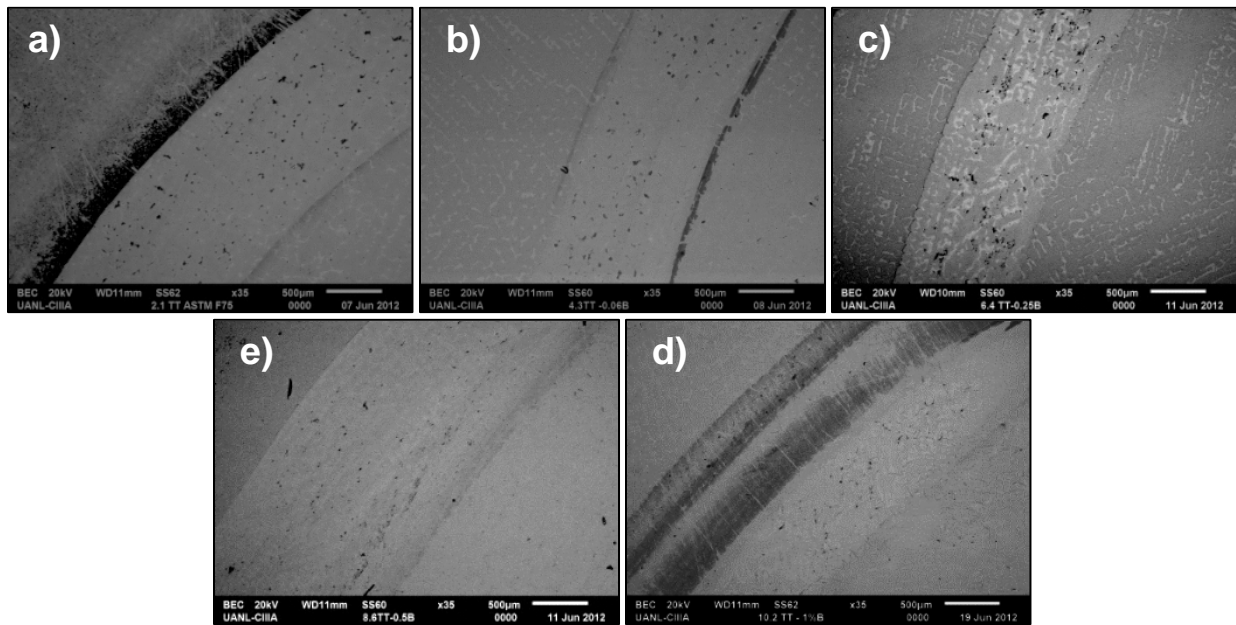


Figura 4.32 Huellas de desgaste en después de 4 km de recorrido en piezas con tratamiento térmico, a) ASTM F75, b) 0.06%, c) 0.25%B, d) 0.5%B y e)1%B.

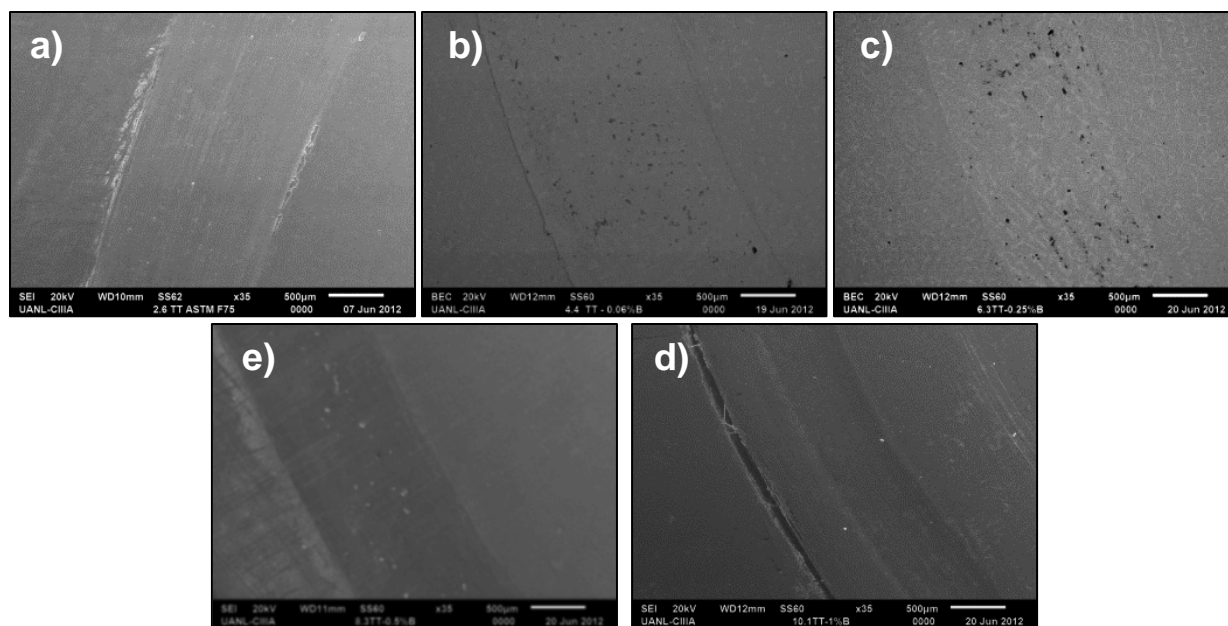


Figura 4.33 Huellas de desgaste generadas en 8 km en material con tratamiento térmico, a) ASTM F75, b) 0.06%, c) 0.25%B, d) 0.5%B y e)1%B.

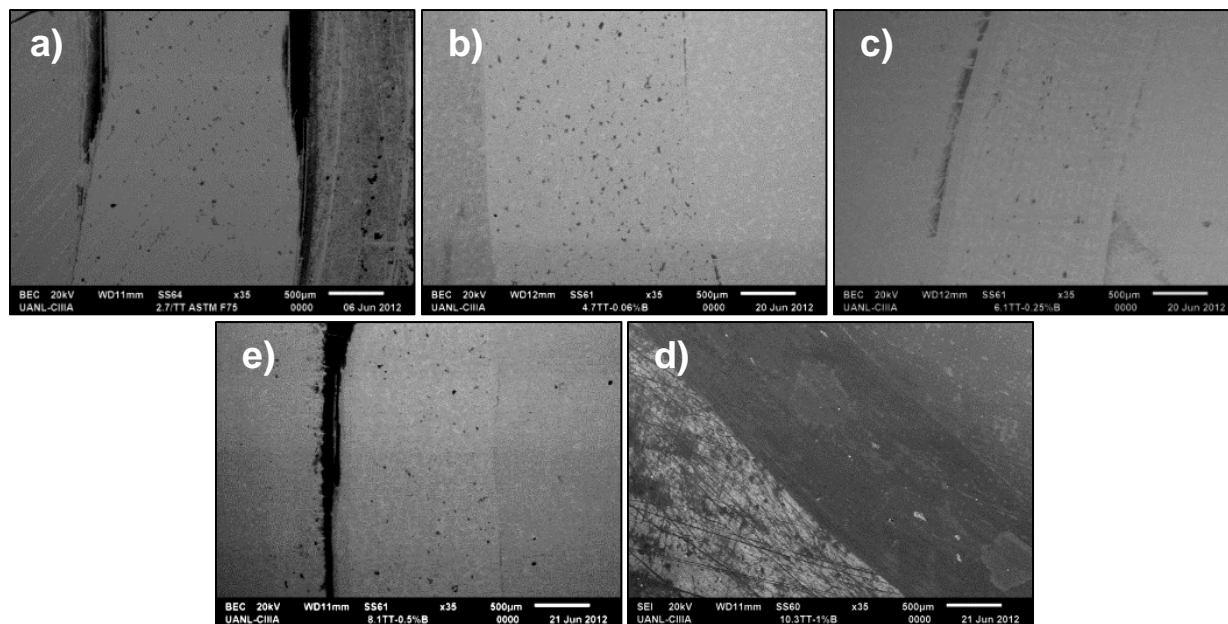


Figura 4.34 Huellas de desgaste después de 12 km en muestras con tratamiento térmico, a) ASTM F75, b) 0.06%, c) 0.25%B, d) 0.5%B y e)1%B.

Las Figuras 4.35 y 4.36 presentan las superficies de desgaste de aleaciones en condición de colada y con tratamiento térmico respectivamente. En el apéndice F se

encuentran tablas con más imágenes del desgaste en cada condición de material. Las imágenes de superficies desgastadas mostraron que durante el ensayo ball on disk los precipitados se fracturan y dada la alta dureza de esta fase generan desgaste abrasivo, conforme sigue avanzando la prueba las partes fracturadas se desprenden del material y se produce también abrasión por tercer cuerpo. La abrasión puede identificarse claramente por los surcos observados en la superficie, en muchos de ellos se distingue su origen en las áreas donde aún se encuentran los precipitados fracturados y otros en los huecos dejados.

También se identificaron zonas con delaminación producida por fatiga superficial o *fretting*, de igual forma ésta dejó huecos en la superficie sólo que de mayor tamaño. Se encontraron algunas imágenes en las que se sobresale que este delaminado se detuvo al encontrarse con precipitados bajo la superficie.

Los espacios huecos que quedan por la separación de precipitados y la delaminación siguieron creciendo a la vez que la prueba continuó; algunos de estos se rellenaron con las sales del lubricante y partículas de las bolas de zirconia identificadas por medio de análisis de composición. En las zonas de delaminación se observaron tales componentes residuales incrustados en las láminas que no habían terminado de desprenderse.

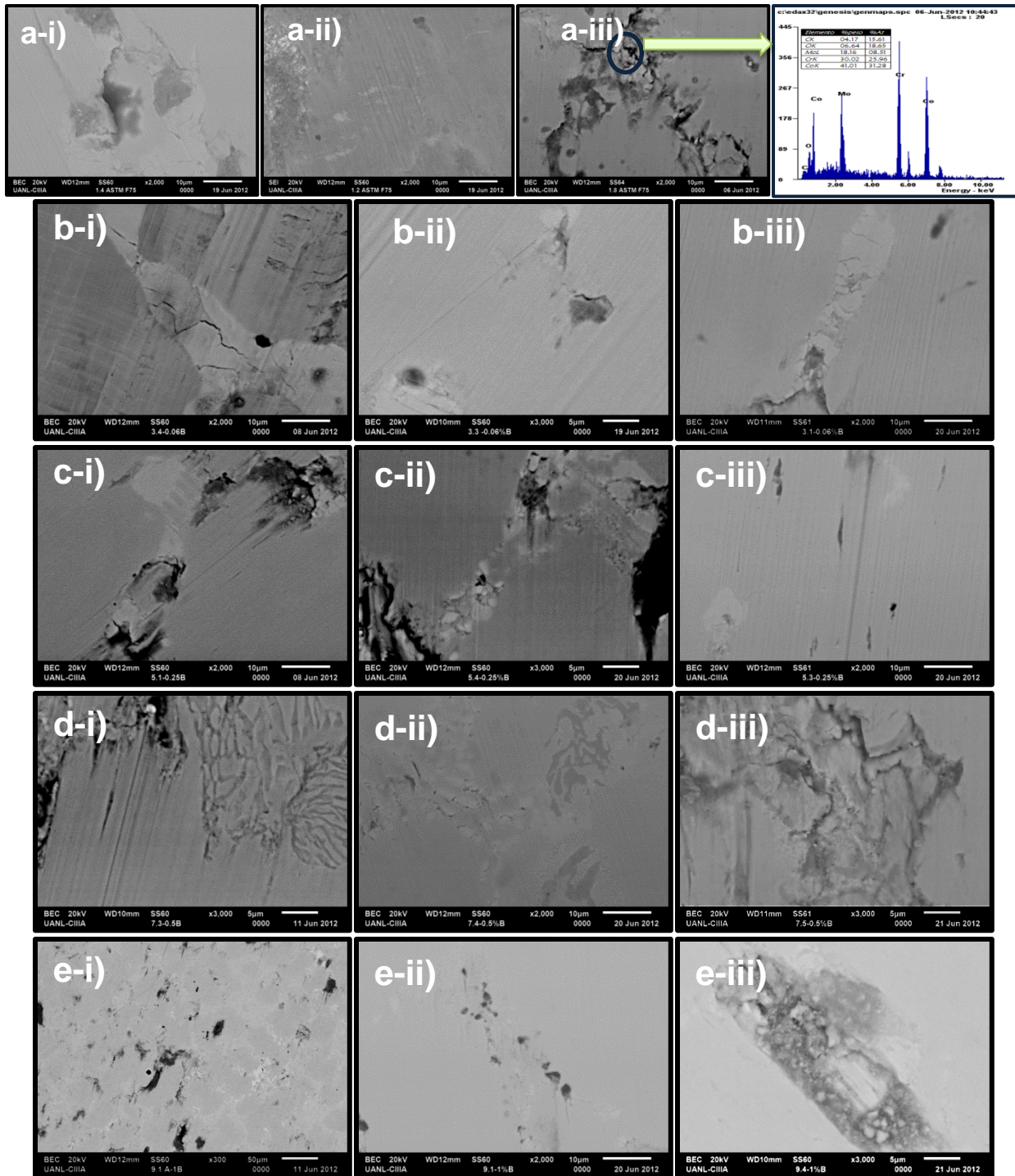


Figura 4.35 Superficie de desgaste en condición de colada; a) ASTM F75, b) 0.06%, c) 0.25%B, d) 0.5%B y e) 1%B; i) después de 4km de recorrido, ii) después de 8km y, iii) 12km.

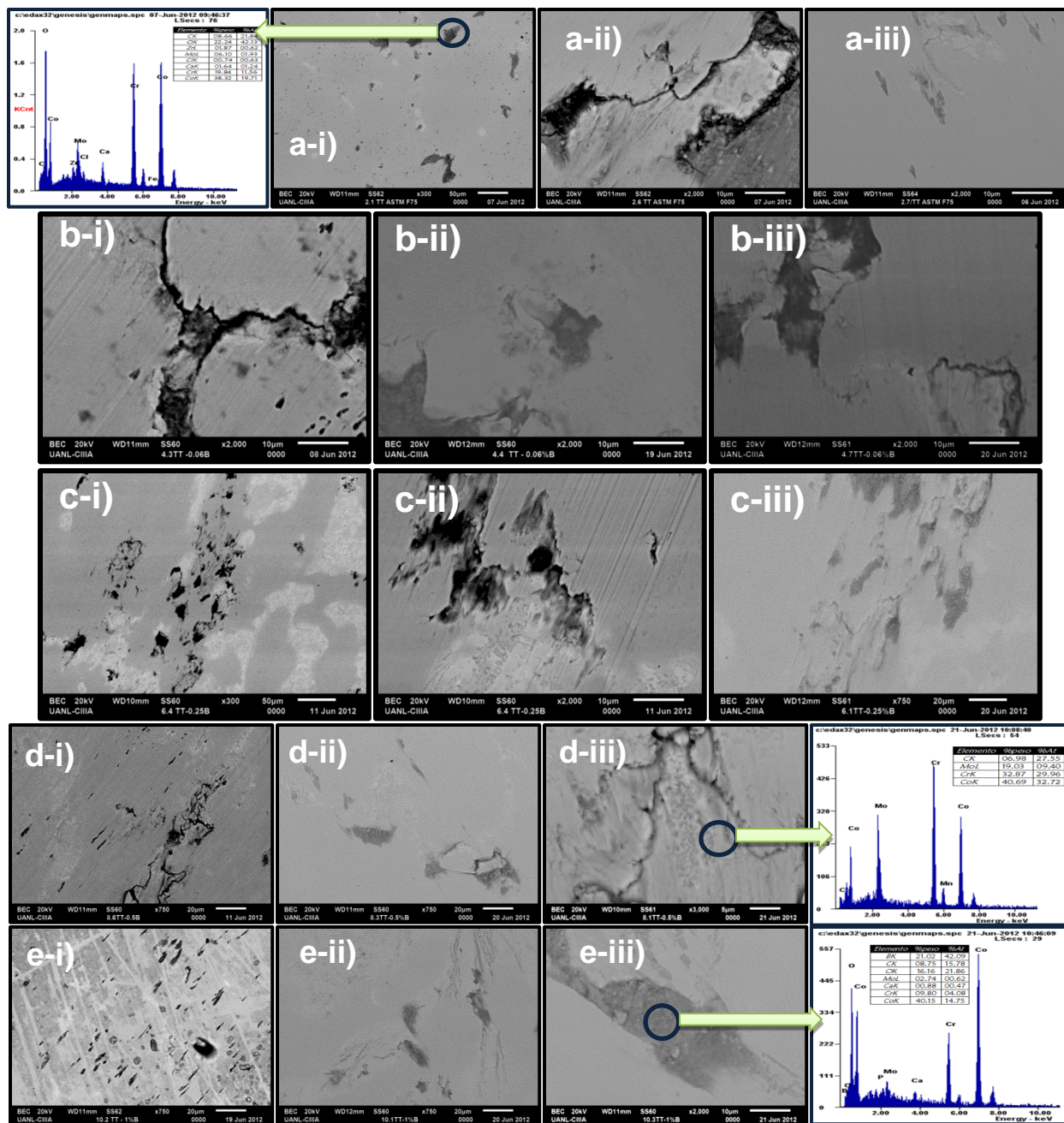


Figura 4.36 Superficie de desgaste en con tratamiento térmico; a) ASTM F75, b) 0.06%, c) 0.25%B, d) 0.5%B y e) 1%B; i) después de 4km de recorrido, ii) después de 8km y, iii) 12km.

4.6 Resultados de fatiga

4.6.1 Curvas S-N

La Figura 4.37 presenta las curvas esfuerzo vs número de ciclos (S-N) obtenidas en todas las condiciones de material probadas en fatiga por flexión rotativa. Cada rombo en las gráficas representa una pieza evaluada, los que tienen una flecha indican que la prueba se detuvo a ese número de ciclos (10^7) porque la muestra no se fracturó; el caso de un rombo dentro de otro representa dos piezas que no fallaron después de los 10 millones de ciclos con el mismo esfuerzo. Los resultados mostraron en varios casos una amplia dispersión de resultados en cuanto a las repeticiones en las mismas condiciones, esto en gran medida debido a defectos de fundición que fueron evidenciados durante el análisis de superficies de fractura en SEM.

Aun con efecto nocivo de los defectos de fundición, quedó clara la alta resistencia a fatiga de estas aleaciones que mostraron un gran desempeño con cargas media-altas. Por ejemplo, una pieza sin adiciones de boro en condición de colada que resistió 10 millones de ciclos con de 380 MPa, después sólo tardó 231 mil ciclos en fracturarse a 455 MPa (sólo se consideró los 10 millones a la carga más baja); de igual forma, se encontraron piezas con defectos que fallaron después de 1, 3, o casi 10 millones de ciclos. Al menos una pieza en cada condición de material superó la prueba sin fracturarse, salvo la aleación con 1%B-TT, donde la muestra que más se acercó se quedó a 150 mil ciclos de alcanzar el límite con un esfuerzo de 615 MPa.

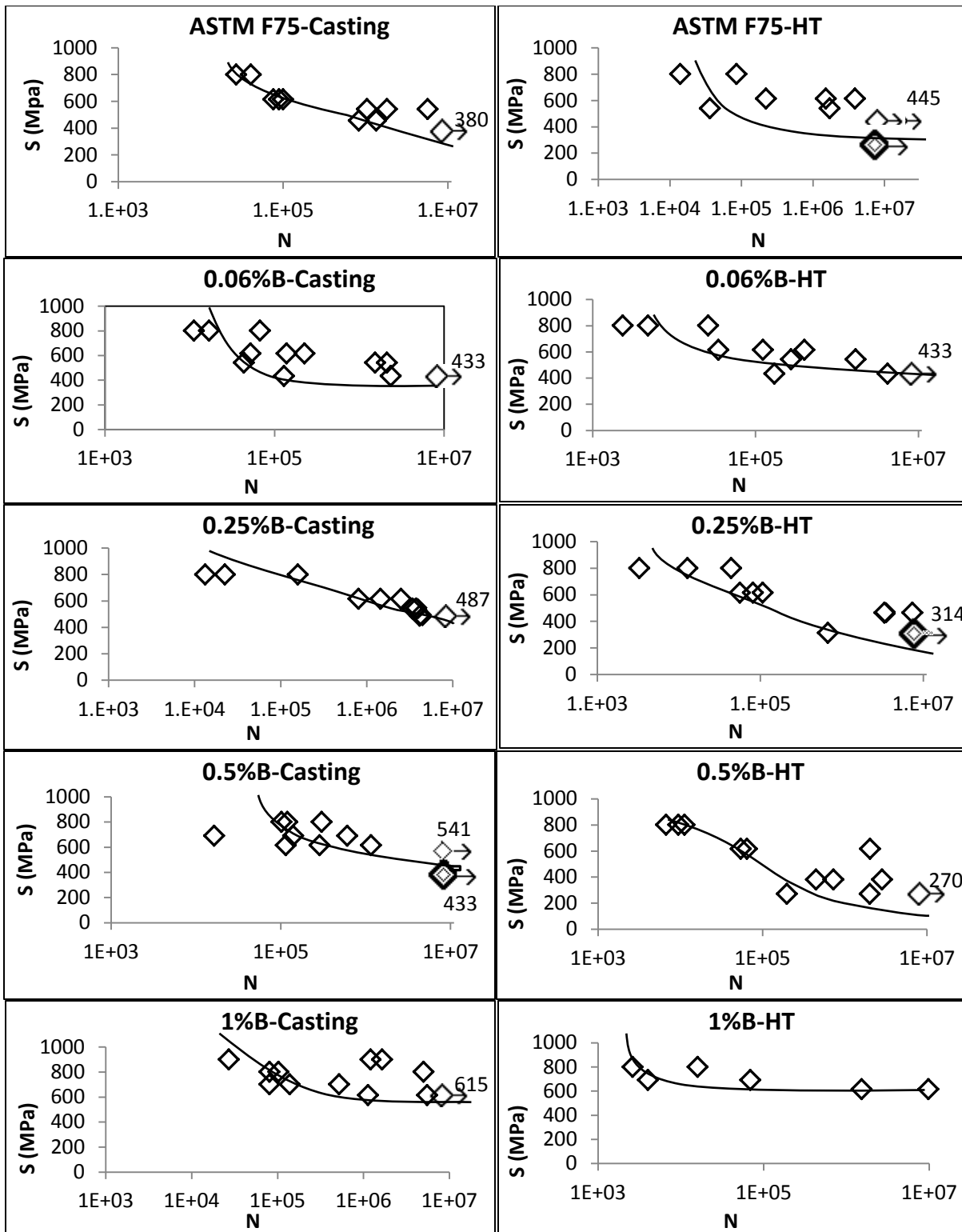


Figura 4.37 Resistencia a la fatiga, curvas S-N.

Se encontró que en condición de colada la resistencia a la fatiga mejoró con las adiciones de boro, el tratamiento térmico aumentó la resistencia en algunos casos y la disminuyó en otros. El promedio de los límites de fatiga variaron de 433 a 541 MPa, los esfuerzos más bajos se presentaron en 0.25%B-TT y 0.5%BTT con 314 y 270 MPa respectivamente; mientras que el límite mayor se encontró en la aleación con 1%B-CC que soportó 10 millones de ciclos sin fracturarse a 615 MPa. Este esfuerzo está muy por encima de los 380 MPa que resistió la ASTM F75-CC, de los de 300 MPa que Dobbs [36] y Teoh [10] reportaron en una aleación Co-Cr colada (Figura 2.10) y por encima también de los 387 MPa que Sudhakar y Wang [48] encontraron. La diferencia con respecto a dichas investigaciones donde hubo contenidos de níquel de hasta 1.2% es que las aleaciones aquí estudiadas no presentaron ese elemento que mejora las propiedades mecánicas pero que también está relacionado con reacciones alérgicas, por lo que en la ASTM F75 se limita su contenido a 0.5%.

Durante el monitoreo de carga en las pruebas de fatiga se observó que esta no varió a lo largo del ensayo, se mantuvo de forma constante hasta que la pieza estuvo a punto de fracturarse; una vez generado el inicio de grieta la carga comenzó a disminuir y se propagó rápidamente llevando a la falla final en muy pocos ciclos. En la Figura 4.38 se presenta la disminución de carga con respecto al número de ciclos una vez iniciada la grieta. Las curvas presentadas son del esfuerzo de 615 MPa para el que se aplicaron 57N, este esfuerzo fue uno de los que se aplicó en todas las condiciones del material. Cada gráfica representa una pieza de cada de las condiciones evaluadas; la oscilación de la carga estuvo dada por la excentricidad de las muestras al estar girando.

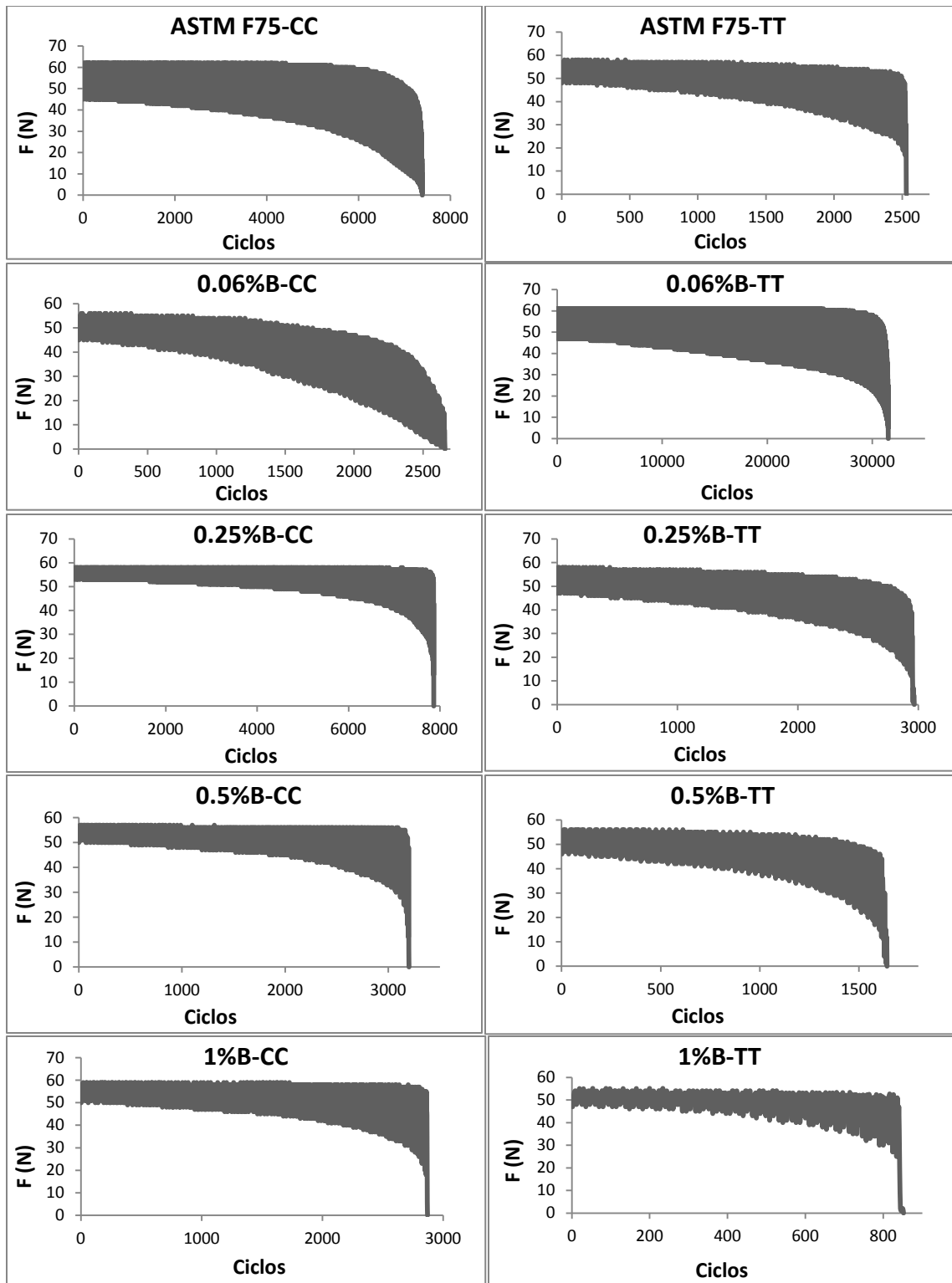


Figura 4.38 Variación de carga durante el proceso de fractura a 615MPa.

En estas gráficas se aprecia la alta velocidad de propagación de grieta y como incrementa con el tratamiento térmico. A la mayoría de las muestras les tomó cerca de tres mil ciclos entre inicio y fin de fractura; la aleación ASTM F75-CC fue de las que exhibió mejor comportamiento con más de 7 mil ciclos, parecido a lo que presentó la 0.25%B-CC. Con el TT la única condición que mejoró y a su vez fue la que mostró por mucho la mejor resistencia a la propagación fue la 0.06%B-TT que soportó más de 30 mil ciclos antes de completar la fractura, esto también se observó en sus repeticiones.

Por otro lado, la propagación más rápida fue encontrada en la aleación 1%B-TT ocurrida en tan sólo 844 ciclos; no obstante el aumento en la resistencia a la fatiga, el B y sus compuestos afectan negativamente la tenacidad en fractura. Cabe mencionar que esta pieza fracturó a los 9849976 ciclos, de esta forma, la muestra corrió 9849132 ciclos bajo la misma carga y sin presentar indicios de grieta para después fallar súbitamente. Además, esta aleación presentó un límite de fatiga de 433 MPa, 50MPa más que la ASTM F75-CC aquí estudiada y 50% más que lo reportado en la literatura.

Es posible que como lo reportó Zhuang [60], la aleación 0.06%B-TT haya mejorado su tenacidad por la cantidad de boro que redujo defectos de fundición como porosidades y homogenizó la microestructura. También cabe comentar que Zhou y colaboradores [53] observaron mejor resistencia a la propagación de grietas en ensayos de tensión a altas temperaturas en una aleación base níquel con pequeñas adiciones de boro (0.003-0.024%), esto debido a que el boro impidió grandes apilamientos de dislocaciones,

efecto que se revierte a mayores contenidos del elemento. Por otro lado, el TT generó globularización de precipitados y se ha reportado [38] que esto mejora las propiedades.

4.6.2 Superficies de fractura de fatiga

Las siguientes imágenes muestran un caso de fractura por fatiga generada a diferentes esfuerzos y número ciclos. El apéndice G presenta un compendio con las imágenes en baja ampliación de la fractura en cada condición del material.

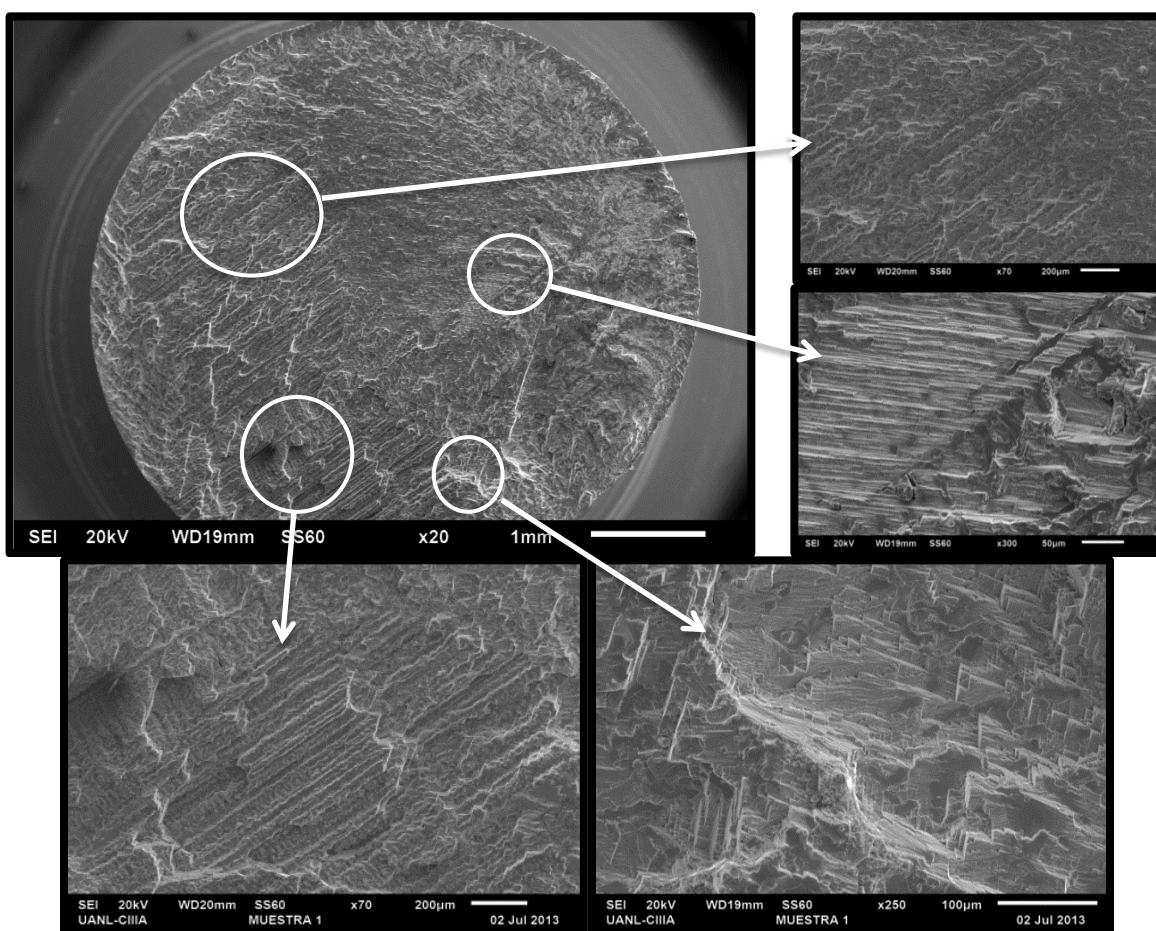


Figura 4.39 Fractura en ASTM F75-CC. 1041310 ciclos a 541 MPa.

En la Figura 4.39 se presenta una pieza ASTM F75-CC que muestra una fractura en facetas tipo escalera con una relativamente lenta propagación de grieta; Zhuang y colaboradores [60] reportaron que estas fracturas se originan por planos (111) alternados en la estructura FCC. La Figura 4.40 muestra una pieza ASTM F75-TT que presentó el origen de fractura en una zona con alta concentración de impurezas, donde además se presentó la fractura tipo escalera; análisis realizados en estas partículas revelaron altos contenidos de C, Mg, Si y O, una posible conjugación de partículas del molde cerámico y el grafito adicionado durante la fundición, ver apéndice E.

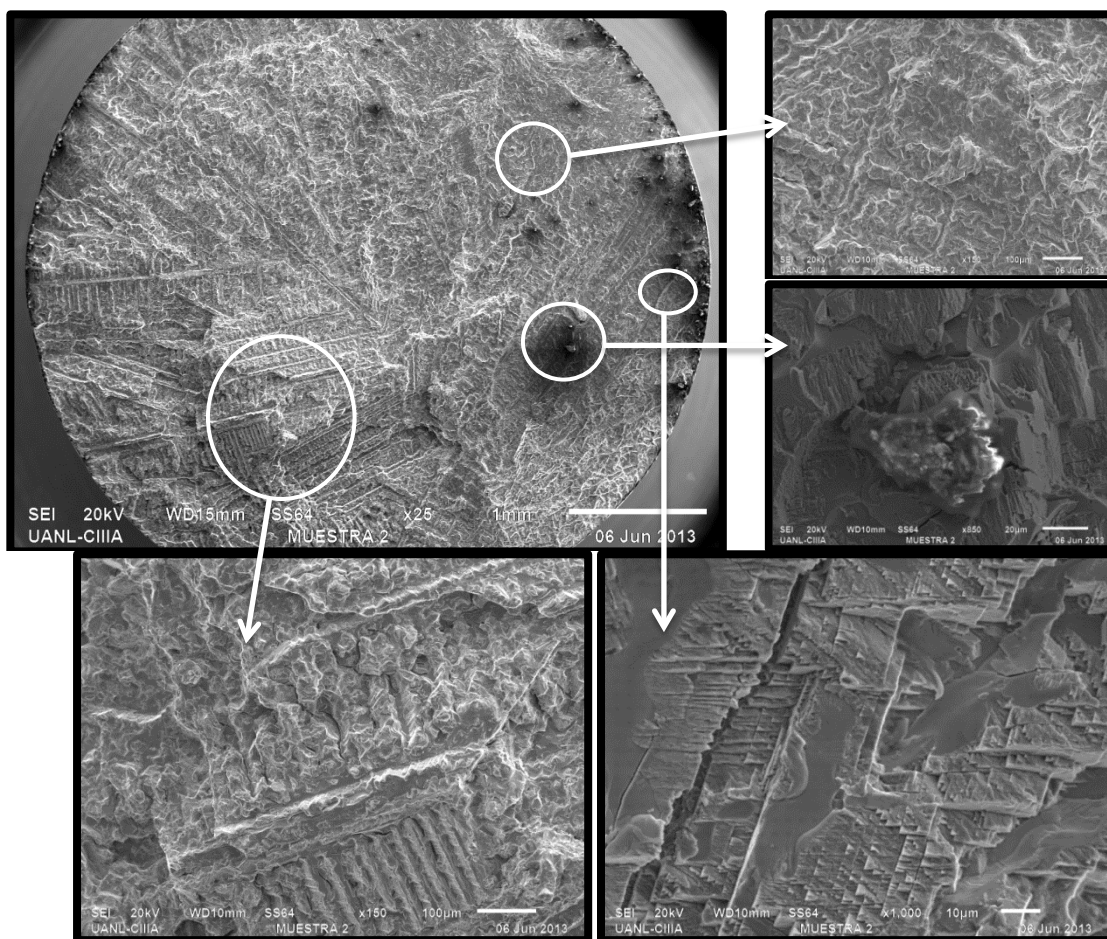


Figura 4.40 Superficie de fractura en ASTM F75-TT. 3879407 ciclos a 615 MPa.

En la Figura 4.41 se presenta la fractura en fatiga de una pieza con 0.06%B-CC. La mancha opaca en la esquina inferior izquierda de la imagen en poca ampliación fue una hecha con pintura de plata utilizada para identificar la muestra durante el análisis en SEM. Esta muestra exhibe los cambios de relieve un poco más suavizados y microgrietas en la superficie, no se encontraron marcas de fractura tipo escalera.

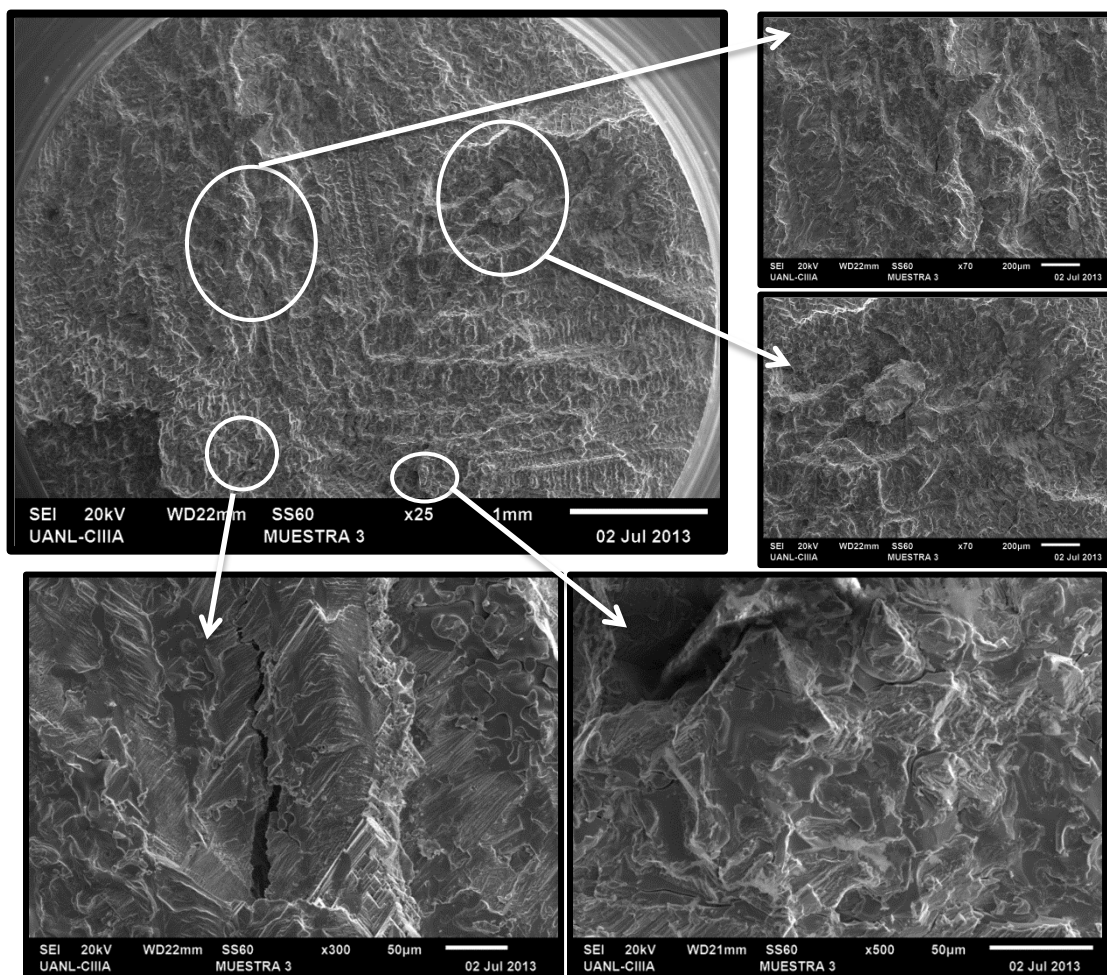


Figura 4.41 Fractura a 51888 ciclos con esfuerzo de 615 MPa en 0.06%B-CC.

La Figura 4.42 muestra la fractura en 0.06%B-TT; esta pieza exhibió alta deformación plástica y formación de microvacíos (dimples), además de presentar un reborde en la región de fractura final.

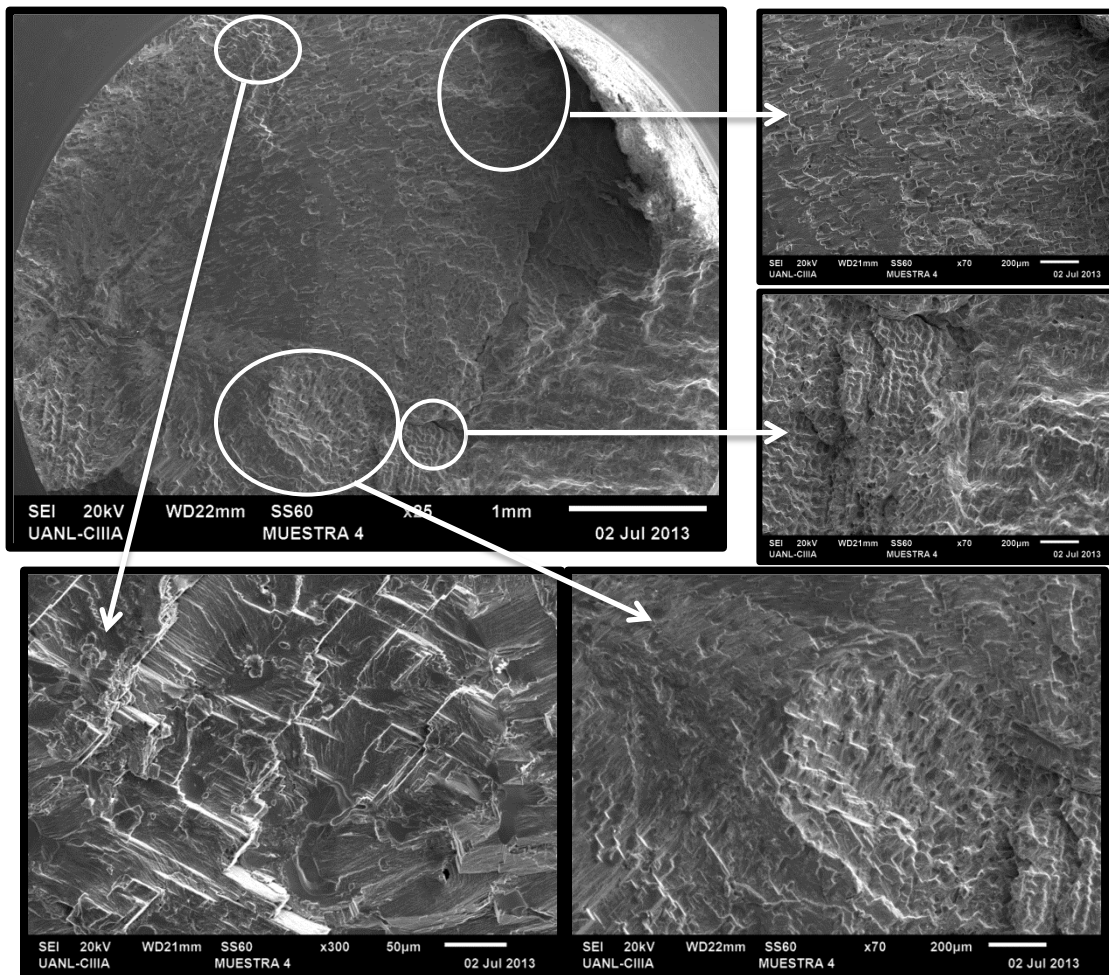


Figura 4.42 Superficie de fractura a 398440 ciclos y 615 MPa en 0.06%B-TT.

En la Figura 4.43 se observa una pieza de la aleación 0.25%B-CC; presentó un inicio de fractura transgranular con final intergranular. Se encontró deformación plástica con microvacíos durante la propagación de la grieta que fue radial, el reborde observado marcó el inicio y fin de la fractura. Como se indicó, las manchas oscuras fueron marcas hechas para identificación.

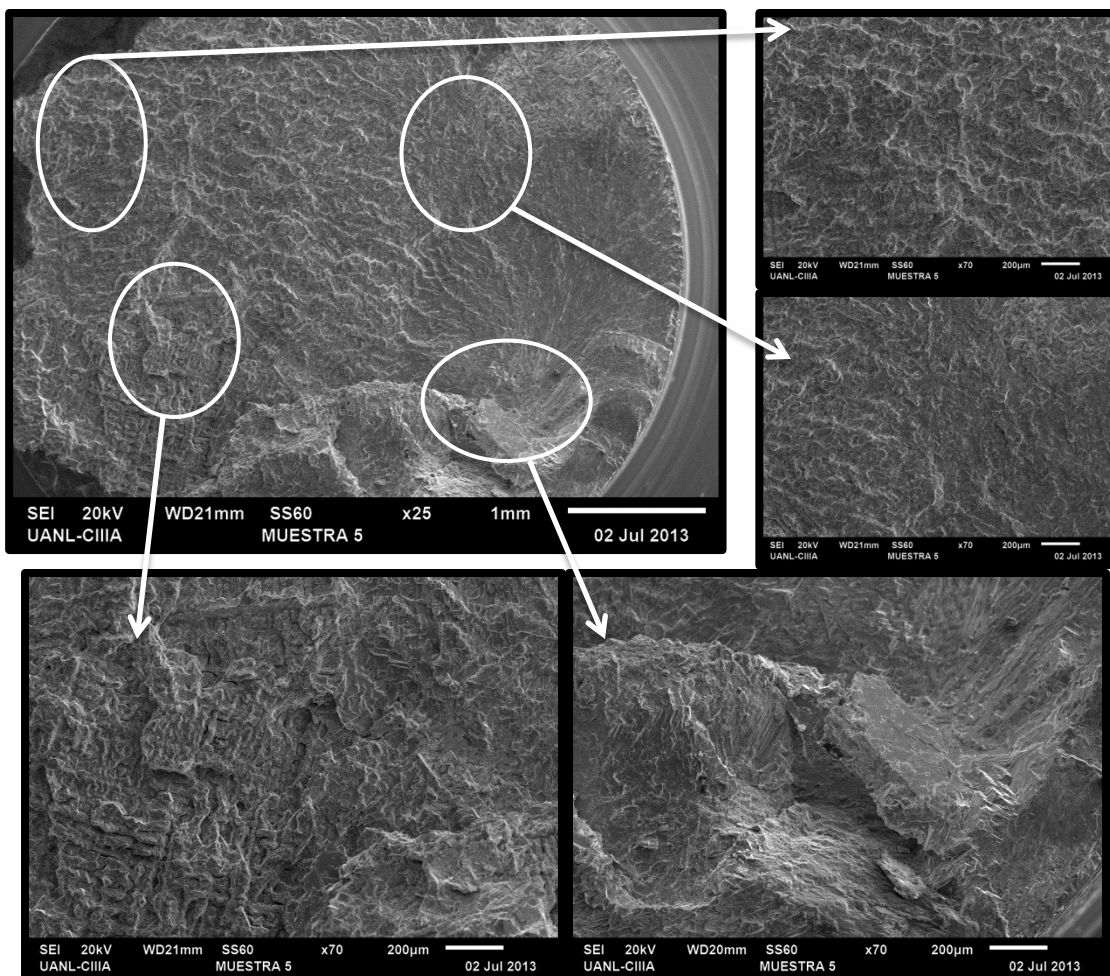


Figura 4.43 Fractura a 3738217 con 541 MPa en 0.25%B-CC.

En la muestra con 0.25%B-TT, Figura 4.44, se observa una vez más que la grieta fue iniciada por inclusiones en las orillas de la pieza, se observa el reborde de la etapa final de la grieta en el centro. También se aprecia una mezcla en la deformación, en algunas zonas la fractura es frágil con deformación tipo escalera y en otras zonas presenta mayor deformación con microvacíos y microgrietas.

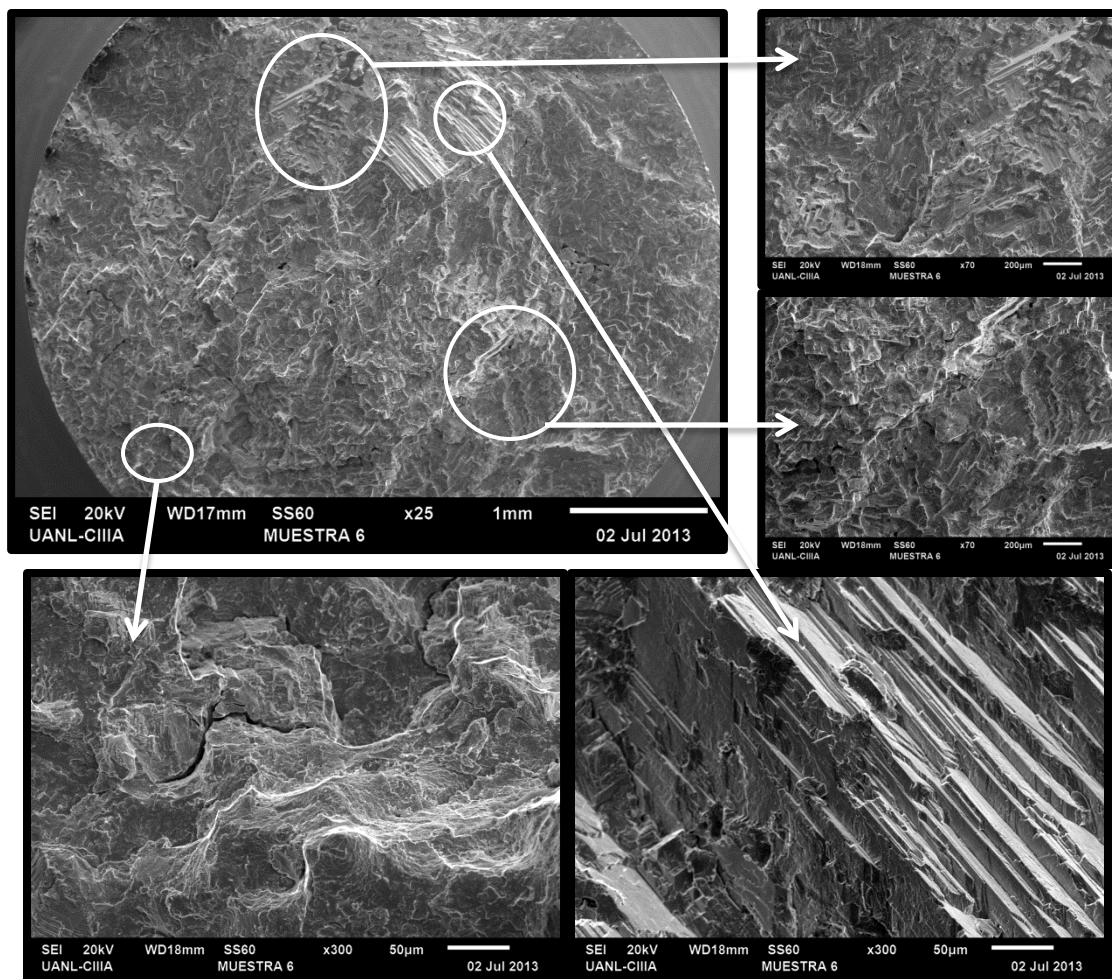


Figura 4.44 Superficie de fractura después de 7376315 ciclos y 465 MPa en 0.25%B-TT.

En la Figura 4.45 se observa la superficie de fractura en 0.5%B-CC. En esta pieza la apariencia de la fractura se observa con estriaciones frágiles como las reportadas por Zhuang [60], dicho autor sugirió que pueden ser por transformación martensítica inducida por deformación cíclica a una alta velocidad de crecimiento de grieta.

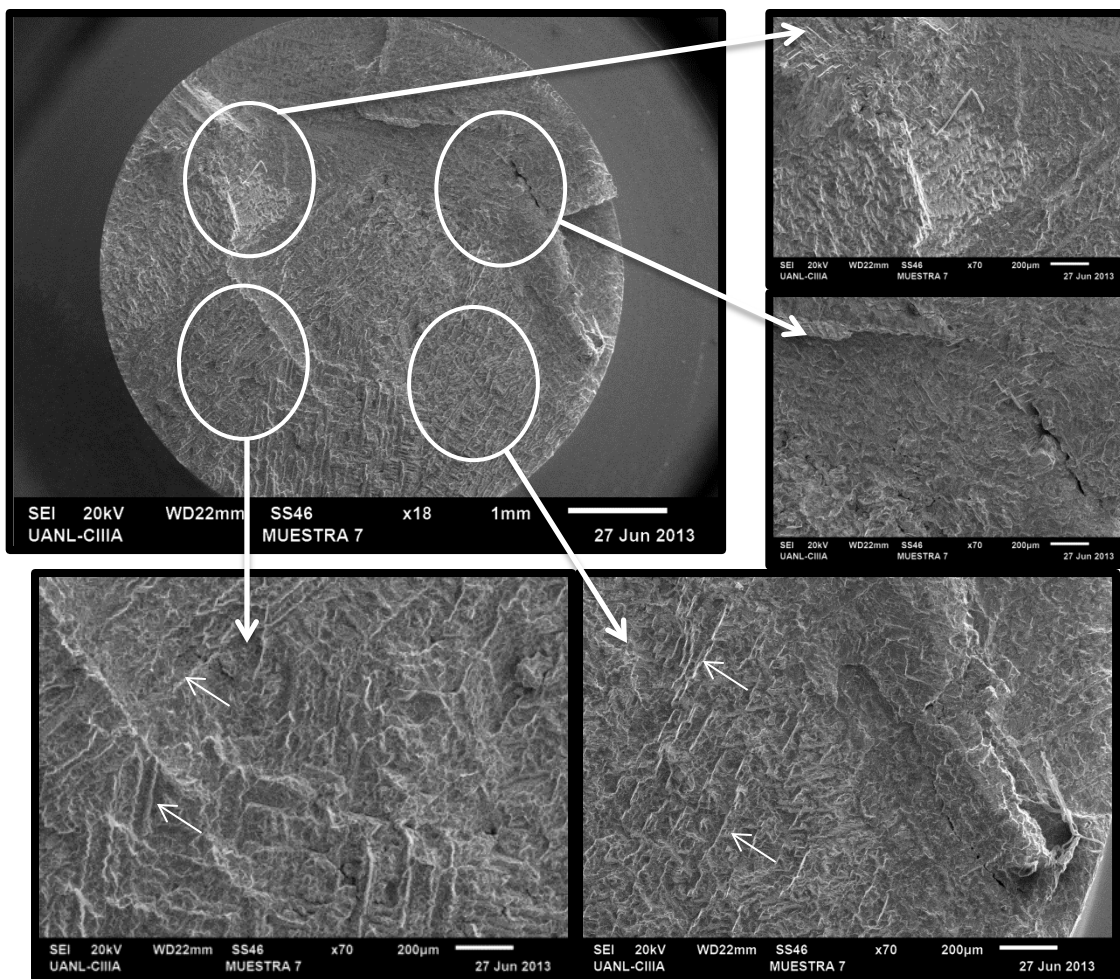


Figura 4.45 Superficie de fractura de fatiga en 4196143 ciclos a 433 MPa en 0.5%B-CC.

En la Figura 4.46 se presenta una muestra de la aleación 0.5%B-TT. En esta pieza se aprecian microvacíos y una amplia zona donde ocurrió el final de la fractura pero no se observa un reborde marcado. La zona de inicio de grieta y sus alrededores indican que el inicio y propagación fue intergranular, mientras que el final de la fractura se dio forma transgranular.

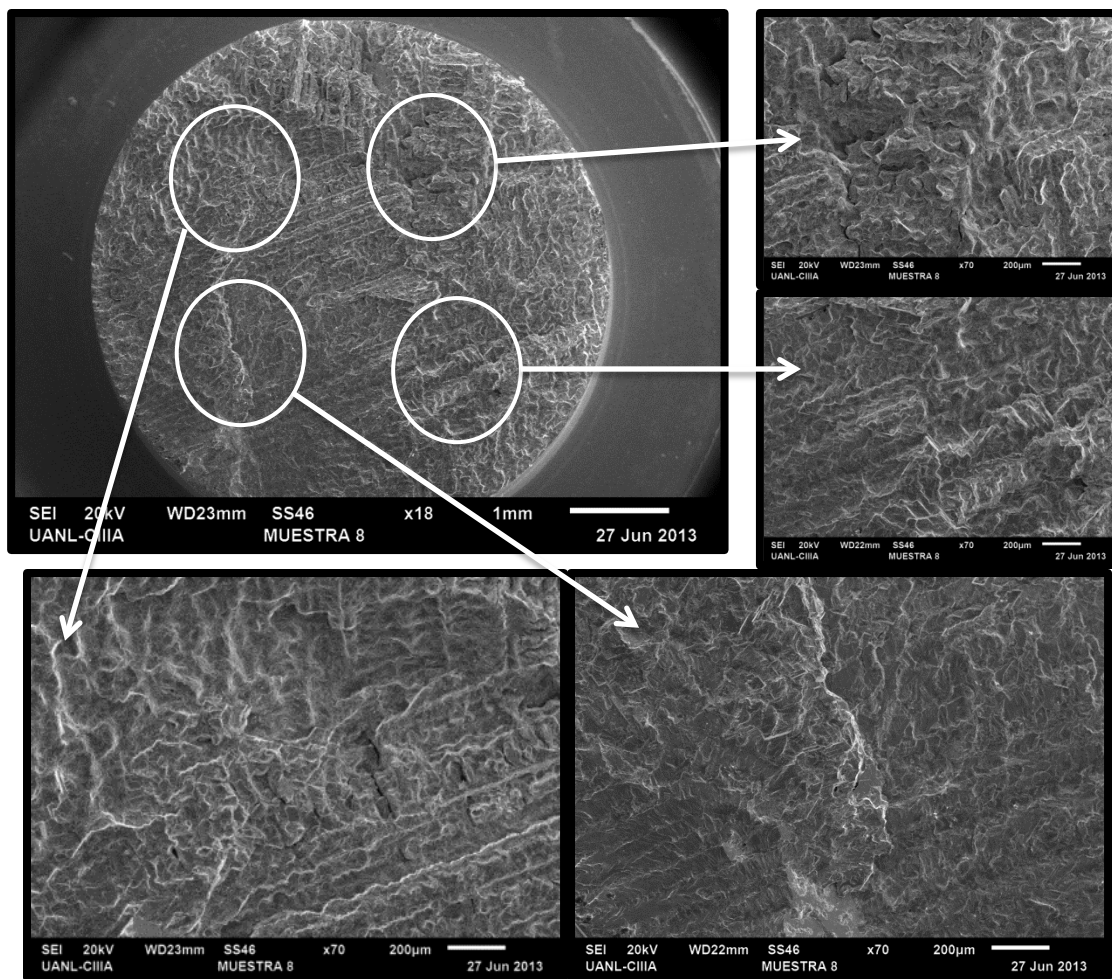


Figura 4.46 Fatiga a 2033481 ciclos y 615 MPa en 0.5%B-TT.

La Figura 4.47 muestra una superficie de fractura en 1%B-CC. Se encontraron múltiples zonas de inicio de grieta debido a impurezas, en este caso también se observó un inicio y propagación de grieta transgranular mientras que en la etapa final fue intergranular. No se observó reborde, la superficie de fractura se aprecia “plana” al igual que en la fractura por tensión.

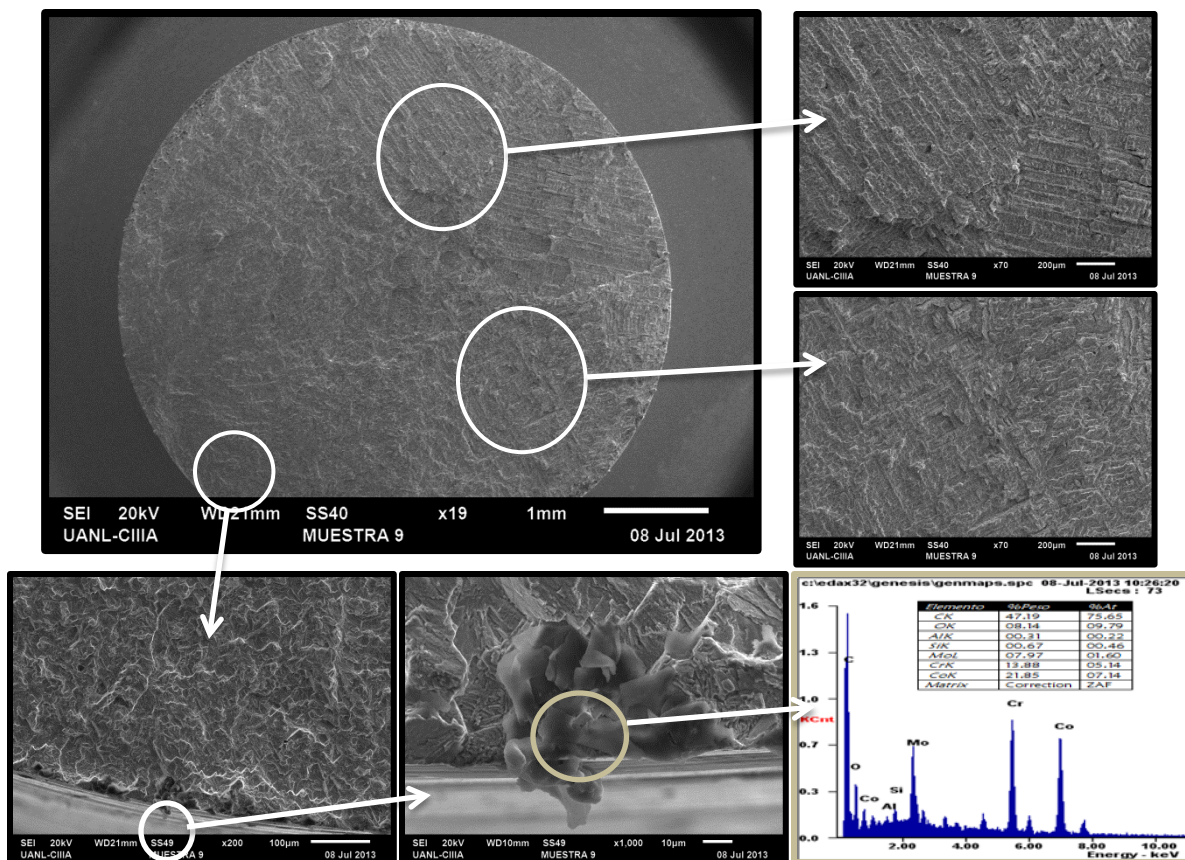


Figura 4.47 Fractura en 1%B-CC a 522944 ciclos con 700 MPa.

En la Figura 4.48 se presenta la fractura por fatiga en una pieza de la aleación 1%B-TT. Una vez más se encontraron inclusiones que generaron el inicio de grieta en los extremos, la fractura final se dio en el centro. Aun así, la pieza resistió casi 10 millones de ciclos a un esfuerzo alto. Se observó clivaje y áreas con fractura tipo escalera y pirámides; según describió Ahmad [78], las pirámides se forman con la participación de tres planos en agrietamiento por clivaje secundario al intersectarse unos con otros forman la distintiva pirámide.

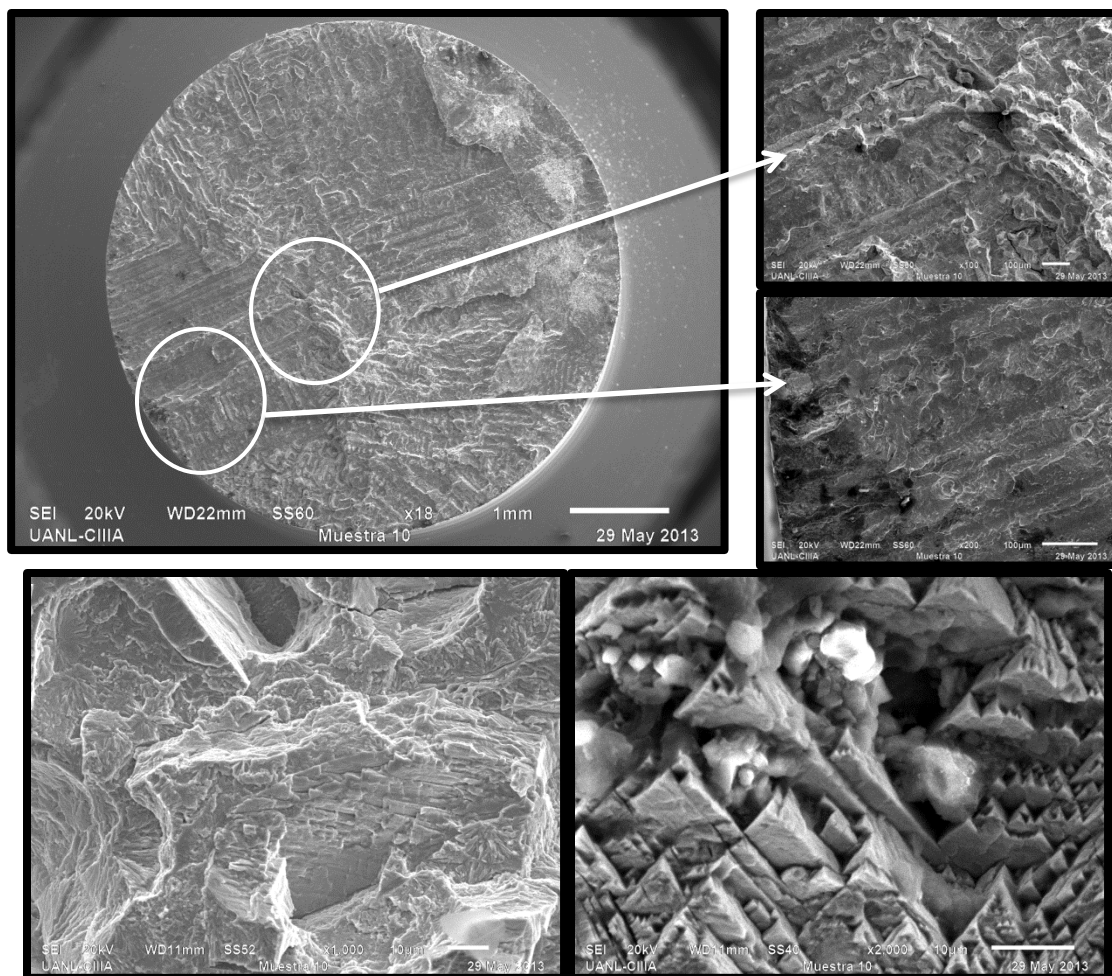


Figura 4.48 Fractura a 9849976 ciclos y 615 MPa en 1%B-TT.

4.7 Resultados de corrosión

La Figura 4.49 presenta los potenciales de circuito abierto en las muestras antes de la inmersión y después de 21 días en el medio corrosivo, se representan con d0 y d21 respectivamente. En esas gráficas se observa que la microestructura también afectó la comportamiento ya que tanto antes como después de la inmersión, aleaciones con la misma composición presentaron potenciales diferentes. En el d0 coincidió que la

aleación con 0.5%B presentó mayor resistencia en ambas condiciones, aunque con una ligera tendencia negativa que pudiera representar disolución de la capa pasiva.

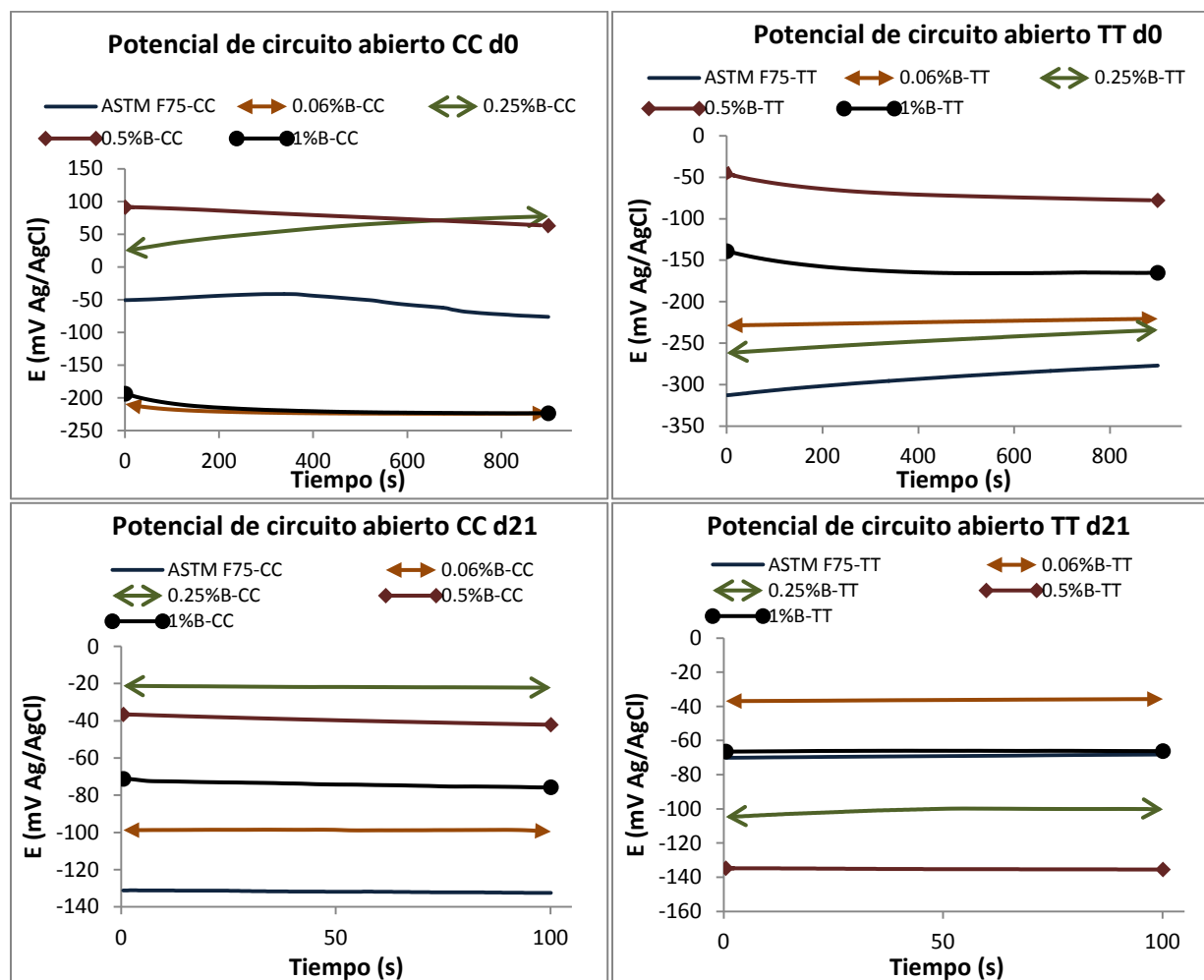


Figura 4.49 Gráficas potencial de circuito abierto.

Como se mencionó antes, es necesario un tiempo de exposición prolongado para romper la capa pasiva y evaluar de mejor manera el desempeño de las aleaciones y en ese sentido se encontró que después del periodo en contacto con el corrosivo las aleaciones con potencial de corrosión más positivo en condición de colada fueron las 0.25 y 0.5%B y condición de tratamiento térmico la 0.06%B. Aunque el potencial más

positivo se observó en 0.25%B-CC, se determinó que la aleación que exhibe mayor estabilidad termodinámica con respecto al tiempo fue la 0.06%B-TT ya que su potencial se hace más noble y no tiene comportamiento oscilante entre valores a medida que transcurre el tiempo, a diferencia de lo observado en las otras aleaciones.

Resolviendo la Ecuación 2.6, se encontraron los valores de i_{corr} que se muestran en la Tabla 4.6, también se presentan resultados intermedios hechos a los 7 y 15 días. De acuerdo con estos resultados la aleación con menor corriente de corrosión respecto al tiempo es la 0.06%B-TT que muestra una tendencia a la baja con el paso de los días y por lo tanto una menor velocidad de corrosión. Esto pudo ser debido a que la pequeña adición de boro homogenizó la microestructura y no fue suficiente para formar boruros que pudieran generar ataque localizado. La siguiente aleación con buena resistencia fue la 0.25%B-TT, aunque la cantidad de precipitados es mayor, el contenido de boro parece estar en solución sólida.

Tabla 4.4 Densidad de corriente vs tiempo.

Aleación	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) Condición Colada				i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) Tratamiento Térmico			
	Día 0	Día 7	Día 15	Día 21	Día 0	Día 7	Día 15	Día 21
ASTM F75	104.00	92.050	87.310	95.090	0.2904	0.13563	0.7500	1.2030
0.06%B	0.5364	9.1480	0.5248	2.4350	1.6800	1.0750	1.0590	0.7009
0.25%B	5.6500	11.800	26.400	16.150	1.6150	0.6849	0.2168	0.9385
0.5%B	484.80	13.350	369.60	342.50	18.960	64.800	2.6050	8.6190
1%B	0.2399	0.12660	0.4086	1.5410	0.3571	0.7900	0.9614	1.9960

En la Figura 4.50 se presentan los diagramas de Nyquist donde después de 21 días una vez más la aleación 0.06%B-TT presentó un buen desempeño al mostrar la mayor resistencia a la polarización y por ende menor densidad de corriente de corrosión.

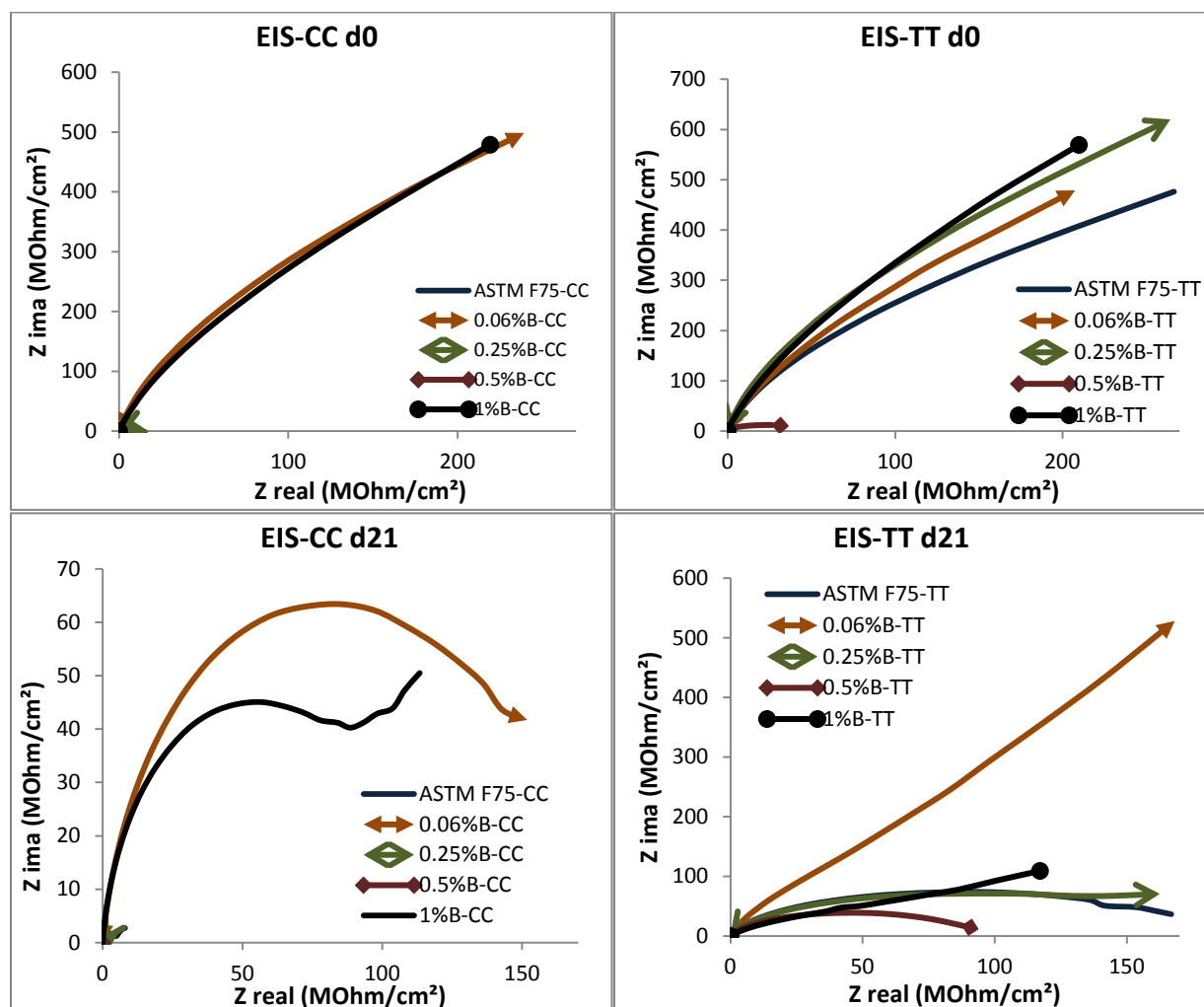


Figura 4.50 Diagramas de Nyquist.

Las curvas de polarización potenciodinámicas se muestran en la Figura 4.51. Se puede apreciar que tanto en el d0 como en el d21 se presenta una zona pasiva comprendida en potenciales aproximadamente de -0.2 a 0.6V en la rama anódica, lo que da evidencia de la formación de la película pasiva. Se observa la aparición de un pico

transpasivo a los 0.73V que puede ser atribuido a la formación de complejos fosfocromo que activan la disolución transpasiva.

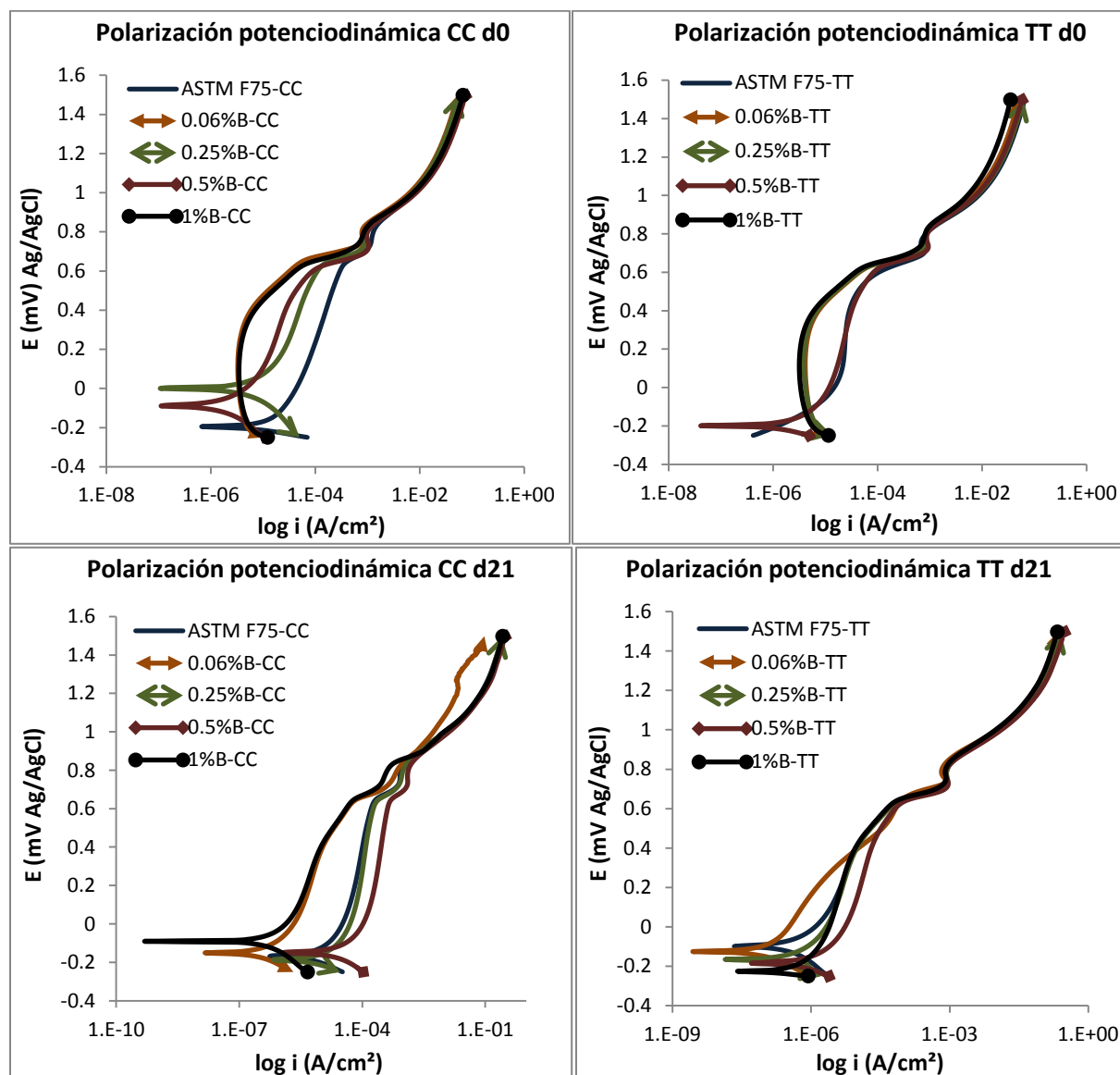


Figura 4.51 Gráficas de polarización potenciodinámica.

La Figura 4.52 muestra los resultados de voltamperometría cíclica. En estos voltamperogramas se observa un mejor comportamiento en las piezas tratadas térmicamente cuyo comportamiento es muy similar entre sí; más fácilmente se

repasivaron y mostraron una amplia región en esta zona, algo que en condición de colada también se observó en las aleaciones 0.06 y 1%B después de los 21 días. Mientras tanto, la aleación ASTM F75-CC presentó amplio rango de densidad de corriente en el d0 y se estabilizó un poco con el paso del tiempo; así mismo en condición colada se observó gran dispersión en las aleaciones 0.25 y 0.5%B al d21.

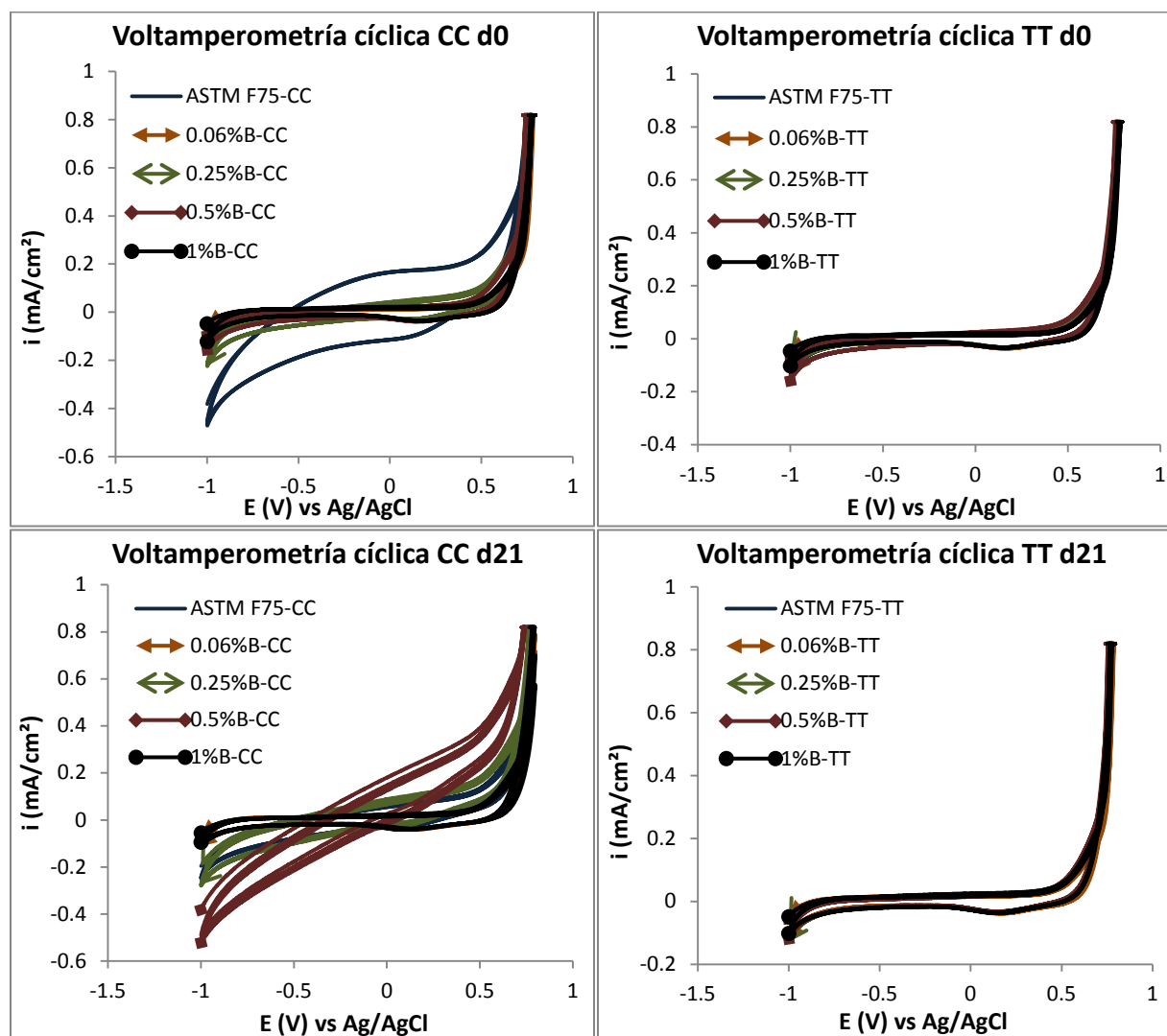


Figura 4.52 Voltamperogramas.

4.8 Resumen de resultados

La Figura 4.53 y Tabla 4.5 presentan un compilado de los resultados en las diferentes pruebas; en la tabla se presentan sombreados los mejores resultados de cada una de ellas. Con esto observa que la aleación con 1%B-CC presentó el mejor desempeño en tensión, desgaste y límite a la fatiga; mientras que en corrosión y tenacidad a la fractura de fatiga se comportó mejor la aleación 0.06%B-TT, desafortunadamente ésta no se pudo ensayar en tensión.

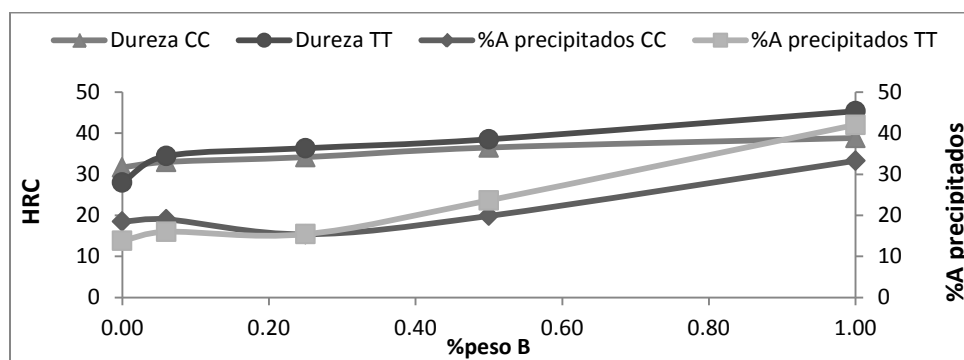


Figura 4.53 Fracción de área de precipitados y dureza con respecto al %B.

Tabla 4.5 Resultados en pruebas mecánicas.

	UTS (MPa)		Desgaste (mm ³)		Lim fatiga (MPa)		Tenac fatiga		i _{corr} (μA/cm ²)	
	CC	TT	CC	TT	CC	TT	CC	TT	CC	TT
ASTM F75	700	540	8.21	5.69	380	445	7058	2530	95.090	1.2030
0.06%B	x	x	5.13	6.05	433	433	2564	31368	2.4350	0.7009
0.25%B	750	380	5.38	5.20	487	314	7856	2934	16.150	0.9385
0.5%B	770	440	3.72	2.98	541	270	3194	1624	342.50	8.6190
1%B	1000	720	1.69	1.92	615	~615	2858	844	1.5410	1.9960

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

1. Se encontró que a bajo contenido de boro (0.06%) se nuclearon carburos y se distribuyeron uniformemente en la microestructura sin elevar su proporción con respecto al de la aleación ASTM F75; mientras que altos contenidos del elemento (0.5 y 1%) excedieron el límite de solución en la matriz y propiciaron precipitación del constituyente eutéctico incrementando en gran medida su contenido en el material.
2. Esos eutécticos estuvieron compuestos por placas de precipitados-matriz, donde los precipitados eran carburos, boruros y borocarburos tipo coral en condición de colada. Con el tratamiento térmico alcanzaron su punto de fusión y por el enfriamiento rápido en agua cambiaron su forma a placas muy delgadas.
3. Los precipitados elevaron el UTS y límite de fatiga en condición de colada; sin embargo con el tratamiento térmico se presentó un exceso de estas fases de naturaleza dura y frágil que transmitieron al material sus características generando baja ductilidad y disminución en el UTS.
4. No obstante la baja ductilidad, las adiciones de boro generaron alta resiliencia.
5. Con la presencia del boro mejoró la resistencia al desgaste por el refinamiento en tamaño de grano y distribución homogénea de precipitados duros a lo largo de la matriz. No se encontró relación entre rugosidad, fricción y desgaste.
6. La resistencia a fatiga en piezas con tratamiento térmico mejoró sólo en material sin boro o con un bajo contenido de éste. El límite de fatiga disminuyó en las aleaciones donde la cantidad de precipitados incrementó considerablemente.

7. En todas las aleaciones se observó una resistencia muy alta a la iniciación de grietas; sin embargo, una vez formadas se propagaron rápidamente. En este aspecto, la aleación 0.06%B-TT mostró una tenacidad a la propagación de grietas muy superior al de las otras aleaciones al ser la que más resistió una vez iniciada la falla antes de la fractura final.
8. La resistencia a la corrosión mejoró con el boro, sobre todo en las piezas con tratamiento térmico. El mejor comportamiento se presentó en la aleación 0.06%B-TT; esto debido a la homogenización que generó en su microestructura.
9. En general, las adiciones de boro mejoraron las propiedades mecánicas, tribológicas y electroquímicas de las aleaciones en condición de colada con respecto a la ASTM F75. En aleaciones con tratamiento térmico mejoró la resistencia a la corrosión y la tenacidad en fatiga con bajo boro; no obstante, en tensión y límite de fatiga se observaron serias disminuciones.
10. En el balance general, la aleación con 1%B en condición de colada mostró el mejor desempeño. La aleación con 0.06% de boro presentó buenas características en las pruebas en que se evaluó, sin embargo no fue posible caracterizarla en tensión.

RECOMENDACIONES PARA TRABAJO FUTURO

- Reducir el efecto del negativo del proceso de obtención de material; esto es, mejorar la calidad de los moldes, controlar de mejor manera los parámetros de función, utilizar atmosfera inerte, etc.
- Realizar los estudios en condición colada y condición tratamiento térmico en una sola composición química para ambas.
- Llevar a cabo diversos tratamientos térmicos buscando encontrar la optimización entre la cantidad de precipitados y propiedades mecánicas. También, evitando periodos prolongados en el rango de temperaturas de 900-1100°C para evaluar como afectó en la ductilidad.
- Realizar pruebas en DTA para conocer las transformaciones que tienen lugar a altas temperaturas.
- Extraer los precipitados del material y evaluarlos por separado para conocer su composición, estequiometria, etc.
- Realizar pruebas de tensión en aleaciones con 0.06%B para conocer el efecto de bajo contenido de este elemento en la ductilidad, YTS y UTS.
- Con las mejoras en la obtención de material, producir muestras de fatiga y evaluar la repetitividad de resultados en un mayor número de piezas.
- Corroborar que la biocompatibilidad no se vio afectada.

REFERENCIAS

- [1] Joon Park and R.S. Lakes, *Biomaterials an introduction.*: Springer, 2007.
- [2] S M Kurtz, K L Ong, E Lau, and M T Manley, "Current and Projected Utilization of Total Joint Replacements," *Orthopedic Surgery – Joint Replacement*, pp. 1-9, 2011.
- [3] Rolando Barbucci, *Integrated Biomaterials Science*. New York: Kluwer Academic/Plenun Publishers, 2002.
- [4] Mitsu Niinomi, Takao Hanawa, and Takayuki Narushima, "Japanese Research and Development on Metallic Biomedical, Dental, and Healthcare Materials," *Journal of Materials*, pp. 18-24, Abril 2005.
- [5] Mirjana Metikoš-Huković, Zora Pilic, Ranko Babić, and Dario Omanović, "Influence of alloying elements on the corrosion stability of CoCrMo implant alloy in Hank's solution," *Acta Biomaterialia vol. 2*, pp. 693–700, 2006.
- [6] (2012) Yale Medical Group. [Online].
<http://www.yalemedicalgroup.org/stw/Page.asp?PageID=STW025413>
- [7] Reconstructive Orthopaedic Center-Houston. [Online].
<http://www.rocmd.com/es/conditions-treated/shoulder/shoulder-fractures>
- [8] (2011) University of Maryland Medical Center. [Online].
http://www.umm.edu/esp_imagepages/9494.htm
- [9] Thomas J. Otto and Coles E. L'Hommedieu, *The Bionic Human.*: Humana Press, 2006.
- [10] S.H. Teoh, "Fatigue of biomaterials: a review," *International Journal of Fatigue*, vol. 22, pp. 825-837, 2000.
- [11] Philip H. Long, "Medical Devices in Orthopedic Applications," *Toxicologic Pathology*, vol. 36, pp. 85-91, 2008.
- [12] Renato Altobelli Antunes and Mara Cristina Lopes de Oliveira, "Corrosion fatigue of biomedical metallic alloys: Mechanisms and mitigation," *Acta Biomaterialia*, vol. 8, pp. 937-962, 2012.
- [13] Bernd A. Ishaque, Henning Stürz, and Erhan Basad, "Fatigue Fracture of a Short Stem Hip Replacement: A Failure Analysis With Electron Microscopy and Review of the Literature," *The Journal of Arthroplasty*, vol. 26, no. 4, 2011.

- [14] ASTM, ASTM F 75-07, 2007.
- [15] A. J. T Clemow and B. L. Daniell, "Solution Treatment Behaviour of Co-Cr-Mo-C Alloy," *Journal of Biomedical Materials Reserch Vol. 13*, pp. 265-279, 1979.
- [16] M. Herrera et al., "Effect of C content on the mechanical properties of solution treated as-cast ASTM F-75," *Journal of Materials Science: Materials in Medicine, vol 15*, pp. 1-5, 2004.
- [17] L. E. Ramírez et al., "Precipitation path of secondary phases during solidification of the Co- 25.5% Cr- 5.5% Mo- 0.26% C alloy," *Scripta Materiala, vol 47*, pp. 811-816, 2002.
- [18] R. N, J, Taylor and B. Waterhouse, "A study of the ageing behaviour of a Cobalt based implant alloy," *Journal of Materials Science, vol. 18*, pp. 3265-3280, 1983.
- [19] J. R. Lane and N. D. Grant, "Carbide reactions in high temperature alloys," *Transactions of the A.S.M. vol 44*, pp. 113-137, 1952.
- [20] M. Caudillo et al., "On carbide dissolution in as-cast ASTM F-75 alloy," *Biomedic Materials Reserch, vol. 59*, pp. 378-385, 2002.
- [21] Z. de la Garza et al., "Effect of Zr additions on mechanical properties of an ASTM F-75 alloy," *Journal of Materials Engineering and Performance, vol 10*, pp. 153-156, 2001.
- [22] C. Richard Brundle, Charles A. Jr Evans, and Shaun Wilson, *Encyclopedia of Materials Characterization*. USA: Butterworth-Heinemann, 1992.
- [23] J. Halling, *Principles of Tribology*. Londres: Macmillan, 1975.
- [24] I. M. Hutchings, *Tribology Friction and Wear of Engineering Materials*. Londres: Edward Arnold, 1992.
- [25] Gwindon W. Satachowiak and Andrew W. Batchelor, *Engineering Tribology*. Australia: Butterworth-Heinemann.
- [26] Duncan Dowson, Cath Hardaker, Magnus Flett, and Graham H. Isaac, "A Hip Joint Simulator Study of the Performance of Metal-on-Metal Joints Part I: The Role of Materials," *The Journal of Arthroplasty Vol. 19 No. 8 Suppl. 3*, pp. 118-123, 2004.
- [27] Duncan Dowson, Cath Hardaker, Magnus Flett, and Graham H. Isaac, "A Hip Joint Simulator Study of the Performance of Metal-on-Metal Joints Part II: Design," *The Journal of Arthroplasty Vol. 19 No. 8 Suppl. 3*, pp. 124-130, 2004.
- [28] *ASM Handbook Volume 8: Mechanical Testing and Evaluation.*: ASM International, 2000.
- [29] *ASM Handbook Volume 8, Mechanical Testing and Evaluation.*: ASM International, 2000.

- [30] J.K. Lord, D.J. Langton, A.V.F. Nargol, and T.J. Joyce, "Volumetric wear assessment of failed metal-on-metal hip resurfacing prostheses," *Wear*, vol. 272, pp. 79-87, 2011.
- [31] T. Hanawa, "Metal ion release from metal implants," *Materials Science and Engineering C*, vol. 24, pp. 745-752, 2004.
- [32] *ASM Handbook Volume 11: Failure Analysis and Prevention.*: ASM International, 2002.
- [33] S.S Manson and G.R. Halford, *Fatigue and Durability of Structural Materials.*: ASM International, 2006.
- [34] R. Winston Revie and Herbert H. Uhlig, *Corrosion and Corrosion Control An Introduction to corrosion Science and Engineering.*: Wiley-International, 2008.
- [35] Takao Hanawa, "Evaluation techniques of metallic biomaterials in vitro," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 3, pp. 289-295, 2002.
- [36] H. S. Dobbs and L. M. Robertson, "Heat treatment of cast Co-Cr-Mo for orthopaedic implant use," *Journal of Materials Science*, vol 18, pp. 391-401, 1983.
- [37] Marco Antonio Loudovic Hernández Rodríguez, Influencia Microestructural y Dimensional en el Desgaste de Prototipos de Protesis de Cadera Metal-Matal Fabricados en Co-Cr-Mo-C, Diciembre 2004.
- [38] Y. Bedolla-Gil et al., "Influence of heat treatments on mechanical properties of a biocompatibility alloy ASTM F75," vol. 55 (1) pags. 1–5, 2009.
- [39] J. L. TIPPER, P. J. FIRKINS, E. INGHAM, and J. FISHE, "Quantitative analysis of the wear and wear debris from low and high carbon content cobalt chrome alloys used in metal on metal total hip replacements.," vol. 10, no. p. 353-362, 1999.
- [40] S. C SCHOLES and A. UNSWORTH, "Pin-on-plate studies on the effect of rotation on the wear of metal-on-metal samples," vol. 12, no. p. 299-303, 2001.
- [41] Akihiko Chiba, Kazushige Kumagai, Naoyuki Nomura, and Satoru Miyakawa, "Pin-on-disk wear behavior in a like-on-like configuration in a biological environment of high carbon cast and low carbon forged Co–29Cr–6Mo alloys," *Acta Materialia*, vol. 55, pp. 1309-1318, 2007.
- [42] Y. Bedolla-Gil and M.A.L. Hernandez-Rodriguez, "Tribological Behavior of a Heat-Treated Cobalt-Based Alloy," *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2012.
- [43] Kenneth R. St. John, Lyle D. Zardiackas, and Robert A. Poggie, "Wear Evaluation of Cobalt–Chromium Alloy for Use in a Metal-on-Metal Hip Prosthesis," *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater*, vol. 64B, pp. 1-14, 2004.
- [44] C. H, Lohmann, "Can Metal-Metal Total Hip Arthroplasty Induce Hypersensitivity reactions? ," *New Developments in the Basic Science of Ceramics and Other Alternative*

Bearings, Session 1.4.

- [45] R Varano, J D Bobyn, J B Medley, and S Yue, "The effect of microstructure on the wear of cobalt-based alloys used in metal-on-metal hip implants," *Proc. IMechE Vol. 220 Part H: J. Engineering in Medicine*, pp. 145-159, 2005.
- [46] JL. Gilbert, CA. Buckley, JJ. Jacobs, KcC Bertin, and MR. Zernich, "Intergranular corrosion fatigue failure of cobalt-alloy femoral stems," *J Bone Joint Surg Am*, vol. 76, pp. 110-115, 1994.
- [47] JP. Collier, VA. Surprenant, RE. Jensen, and Mayor MB., "Corrosion at the interface of cobalt alloy heads on titanium-alloy stems," *Clin Orthop Relat Res*, vol. 271, pp. 305-312, 1991.
- [48] KV. Sudhakar, "Investigation of failure mechanism in vitallium 2000 implant," *Engineering Failure Analysis*, vol. 12, pp. 257-262, 2005.
- [49] K.V. Sudhakar and Jyhwen Wang, "Fatigue Behavior of Vitallium-2000 Plus Alloy for Orthopedic Applications," *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 20(6), pp. 1023-1027, 2011.
- [50] T. Kilner, A.J. Dempsey, R.M. Pilliar, and G.C. Weatherly, "The effects of nitrogen additions to a cobalt-chromium surgical implant alloy. Part 1 Processing and microstructure," *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, vol. 22, pp. 565-574, 1987.
- [51] T. Kilner, A.J. Dempsey, R.M. Pilliar, and G.C. Weatherly, "The effects of nitrogen additions to a cobalt-chromium surgical implant alloy. Part 2 Mechanical properties," *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, vol. 22, pp. 575-581, 1987.
- [52] Fu Hanguang et al., "Effect of Homogenization Temperature on Microstructure and Mechanical Properties of Low-Carbon High-Boron Cast Steel," *Met. Mater. Int.*, vol. 15, no. 3, pp. 345-352, 2009.
- [53] P.J Zhou, J.J. Yu, X.F. Sun, H.R. Guan, and Z.Q. Hu, "The role of boron on a conventional nickel-based superalloy," *Materials Science and Engineering A*, vol. 491, pp. 159-163, 2008.
- [54] J. Diabb et al., "Boron influence on wear resistance in nickel-based alloys," *Wear*, vol. 267, pp. 550-555, 2009.
- [55] V.K. CHANDRAVANSI, R. SARKAR, P. GHOSAL, S. V. KAMAT, and T.K. NANDY, "Effect of Minor Additions of Boron on Microstructure and Mechanical Properties of As-Cast Near alfa Titanium Alloy," *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A*, vol. 41A, pp. 936-946, 2010.
- [56] S. Tamirisakandala and D.B. Miracle, "Microstructure engineering of titanium alloys via small boron additions," *Int J Adv Eng Sci Appl Math*, vol. 2, no. 4, pp. 168-180, 2010.

- [57] Seshacharyulu Tamirisakandala, Radhakrishna B. Bhat, Jaimie S. Tiley, and Daniel B. Miracle, "Processing, Microstructure, and Properties of beta Titanium Alloys Modified With Boron," *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 14, pp. 741-746, 2005.
- [58] Z. Opiekun, "Kinetics of secondary carbide precipitation in boron-modified cobalt alloys of MAR-M509 type," *JOURNAL O.F MATERIALS SCIENCE*, vol. 26, pp. 3386-3391, 1991.
- [59] L.Z. Zhuang and E.W. Langer, "Effects of alloy additions on the microstructures and tensile properties of cast Co-Cr-Mo alloy used for surgical implants," *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, vol. 24, pp. 4324-4330, 1989.
- [60] L.Z. Zhuang and E.W. Langer, "Effects of alloy additions on the fatigue properties of cast Co-Cr-Mo alloy used for surgical implants," *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, vol. 25, pp. 683-689, 1990.
- [61] ASM International, "ASM Handbook Volume 3: Alloy Phase Diagrams," 1992.
- [62] ASM International, "ASM Handbook Volume 5: Surface Engineering," 1994.
- [63] Paolo Francesco Manicone, Pierfrancesco Rossi Iommetti, and Luca Raffaelli, "An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications," *Journal of Dentistry*, vol. 35, pp. 819-826, 2007.
- [64] ASM International,.: ASM, 2003.
- [65] ASTM International, "ASTM G106-89: Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements," 2010.
- [66] ASTM International, "ASTM G5-94: Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements," 2011.
- [67] ASTM International, "ASTM G59-97: Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements," 2003.
- [68] ASTM International, "ASTM G9-89: Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing," 2010.
- [69] A. J. Saldívar-García and H. F. López, "Microstructural effects on the wear resistance of wrought and as-cast Co-Cr-Mo-C implant alloys," *Biomedical Materials Research vol. 74A*, pp. 269-274, 2005.
- [70] K. Rajan, "Phase transformations in a wrought Co-Cr-Mo-C alloy," vol. 13A, no. p. 1161–1166, 1982.
- [71] J.V. Giacchi, C.N. Morando, O. Fornaro, and H.A. Palacio, "Microstructural characterization of as-cast biocompatible Co-Cr-Mo alloys," *Materials Characterization*, vol. 62, pp. 53-61, 2011.

- [72] D.A. Porter and K.E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Second edition ed.: Chapman & Hall, 1992.
- [73] T. Kilner, R.M. Pilliar, G.C. Weatherly, and C. Allibert, "Phase identification and incipient melting in a cast Co-Cr surgical implant alloy," *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 16, pp. 63-79, 1982.
- [74] H. Mancha et al., "M₂₃C₆ Carbide Dissolution Mechanisms during Heat Treatment of ASTM F-75 Implant Alloys," *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A*, vol. 32A, pp. 979-984, April 2001.
- [75] 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. 30A, pp. 611-620, 1999.
- [76] Alfirano et al., "Precipitates in As-Cast and Heat-Treated ASTM F75 Co-Cr-Mo-C Alloys Containing Si and/or Mn," *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A*, vol. 42A, pp. 1941-1949, 2011.
- [77] Takayuki Narushima, Shingo Mineta, Yuto Kurihara, and Kyosuke Ueda, "Precipitates in Biomedical Co-Cr Alloys," *Journal of Materials*, vol. 65, no. 4, 2013.
- [78] M. Ahmad, Y.B. Xu, GE. Yao, and Z.Q. Hu, "Fatigue crack growth of DSX40M alloy at ambient and elevated temperatures," *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, vol. 37, pp. 2279-2292, 2002.
- [79] L. Jiang et al., "Low-Cycle Fatigue Behavior of ULTIMET® Alloy," *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A*, vol. 35A, pp. 785-796, 2004.
- [80] Kenta Yamanakaa, Manami Mori, and Akihiko Chiba, "Mechanical properties of as-forged Ni-free Co–29Cr–6Mo alloys with ultrafine-grained microstructure," *Materials Science and Engineering A*, vol. 528, pp. 5961-5966, 2011.
- [81] A.J. Dempsey, R.M. Pilliar, G.C. Weatherly, and T. Kilner, "The effects of nitrogen additions to a cobalt-chromium surgical implant alloy. Part 2 Mechanical properties," *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, vol. 22, pp. 575-581, 1987.
- [82] A. Balamurugan, S. Rajeswari, G. Balossier, A.H.S. Rebelo, and J.M.F. Ferreira, "Corrosion aspects of metallic implants — An overview," *Materials and Corrosion*, vol. 59, no. 11, pp. 855-869, 2008.
- [83] Marco S. Caicedo et al., "Soluble and Particulate Co-Cr-Mo Alloy Implant Metals Activate the Inflammasome Danger Signaling Pathway in Human Macrophages: A Novel Mechanism for Implant Debris Reactivity," *J Orthop Res*, vol. 27, pp. 847-854, 2009.
- [84] Stuart B. Goodman, Enrique Gómez Barrena, Michiaki Takagi, and Yrjo T. Konttinen, "Biocompatibility of total joint replacements: A review," *J Biomed Mater Res*, vol. 90:A, pp.

603-618, 2009.

- [85] P. Edward Purdue, Panagiotis Koulouvaris, Bryan J. Nestor, and Thomas P. Sculco, "The Central Role of Wear Debris in Periprosthetic Osteolysis," *Hospital for Special Surgery Journal*, vol. 2, pp. 102-113, 2006.
- [86] M.I.S.T Faria, T. Leonardi, G.C. Coelho, C.A. Nunes, and R.R. Aveliz, "Microstructural characterization of as-cast Co–B alloys," *Materials Characterization*, vol. 58, pp. 358-362, 2007.
- [87] Domimik Kotzott, Martin Ade, and Harald Hillerbrecht, "Single crystal studies on Co-containing t-borides $\text{Co}_{23-x}\text{M}_x\text{B}_6$ (M $\frac{1}{4}$ Al, Ga, Sn, Ti, V, Ir) and the boron-rich t-boride $\text{Co}_{12.3}\text{Ir}_{8.9}\text{B}_{10.5}$," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 182, pp. 538-546, 2009.
- [88] J.C.J. Giogolotti et al., "Microstructural characterization of as-cast Cr–B alloys," *Materials Characterization*, vol. 59, pp. 47-52, 2008.
- [89] Hasan Erdem C, amurlu, "Preparation of single phase molybdenum boride," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, pp. 5431-5436, 2011.
- [90] C.L. Yeh and W.S. Hsu, "Preparation of molybdenum borides by combustion synthesis involving solid-phase displacement reactions," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 457, pp. 191-197, 2008.
- [91] Shengquiang Ma, Jiandong Xing, Hanguang Fu, Yimin Gao, and Jianjun Zhanh, "Microstructure and crystallography of borides and secondary precipitation in 18 wt.% Cr–4 wt.% Ni–1 wt.% Mo–3.5 wt.% B–0.27 wt.% C steel," *Acta Materialia*, vol. 60, pp. 831-843, 2012.
- [92] Juan Ramon Valentí, Javier Del Rio, and Santiago Armillo, "Catastrophic Wear in a Metal-On-Ceramic Total Hip Arthroplasty," *The Journal of Arthroplasty*, vol. 22, no. 6, pp. 920-922, 2007.
- [93] Marcus Oldenburg, Ralf Wegner, and Xaver Baur, "Severe Cobalt Intoxication Due to Prosthesis Wear in Repeated Total Hip Arthroplasty," *The Journal of Arthroplasty*, 2008.
- [94] Akihiko Chiba, Naoyuki Nomura, and Yoshiki Ono, "Microstructure and mechanical properties of biomedical Co–29Cr–8Mo alloy wire fabricated by a modified melt-spinning process," vol. 55, 2007.
- [95] P.J. Firkins et al., "A novel low wearing differential hardness, ceramic-on-metal hip joint prosthesis," *Journal of Biomechanics* vol. 34, pp. 1291–1298, 2001.
- [96] H Peter Jost, *Whither Tribology*.
- [97] ASM International, *ASM Handbook Volume 8, Mechanical Testing and Evaluation.*, 2000.

- [98] Cambize Shahrदार, Pat Campbell, Joseph Mirra, and Lawrence D. Dorr, "Painful Metal-on-Metal Total Hip Arthroplasty," *The Journal of Arthroplasty*, vol. 21, no. 2, 2006.
- [99] Mitsuo Niinomi, "Recent Metallic Materials for Biomedical Applications," *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A*, vol. 33A, pp. 477-486, Marzo 2002.
- [100] J. Gallo, M. Raška, F. Mrázek, and M. Petřek, "Bone Remodeling, Particle Disease and Individual Susceptibility to Periprosthetic Osteolysis," *Physiological Research* vol. 57, pp. 339-349, 2008.
- [101] Walter D. Pilkey and Deborah F. Pilkey, *Peterson's Stress Concentration Factors*.: John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- [102] S.Y. Lee et al., "Hold-time effects on elevated-temperature low-cycle-fatigue Hold-time effects on elevated-temperature low-cycle-fatigue," *Journal of Materials Science*, vol. 44, pp. 2945-2956, 2009.
- [103] Yukitaka Murakami, *Metal Fatigue: Effects of Small Defects and Nonmetallic Inclusions*.: Elsevier, 2002.
- [104] ASM International, *ASM Handbook Volume 11: Failure Analysis and Prevention*.: ASM International, 2002.
- [105] ASM, *ASM Handbook Volume 11: Failure Analysis and Prevention*.: ASM International, 2002.
- [106] Benjamin D. Craig, "Material Failure Modes, Part II: A Brief Tutorial on Impact, Spalling, Wear, Brinelling, Thermal Shock, and Radiation Damage," *Journal of Failure Analysis and Prevention*, vol. 6, pp. 7-12, 2005.
- [107] Patrik J. Prendergast, Jonhn R. Britton, Paul T. Scannell, and Alexander B. Lennon, *Fracture of Nano and Engineering Materials and Structures*.: Springer, 2006.
- [108] M. Tabur, M. Izciler, F. Gul, and I. Karacan, "Abrasive wear behavior of boronized AISI 8620 steel," *Wear*, vol. 266, pp. 1106-1112, 2009.
- [109] C. Martini, G. Palombarini, and M. Carbuicchio, "Mechanism of thermochemical growth of iron borides on iron," *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, vol. 39, pp. 933-937, 2004.
- [110] C. Yang, D. Hu, X. Wu, A. Huang, and M. Dixon, "Microstructures and tensile properties of hot isostatic pressed Ti4522XD powders," *Materials Science and Engineering A*, vol. 534, pp. 268-276.
- [111] J. Diabb, A. Juárez-Hernandez, R. Colas, A.G. Castillo, and E. García-Sánchez, "Boron influence on wear resistance in nickel-based alloys," *Wear*, vol. 267, pp. 550-555.

- [112] *ASM Handbook Volume 2: Properties and selection--- nonferrous alloys and special-purpose materials.*: ASM International, 1990.
- [113] J.B. Vander Sande, J.R. Coke, and J. Wulff, "A transmission electron microscopy study of the mechanisms of strengthening in heat treated Co-Cr-Mo-C alloys," *Metallurgical Transactions A*, vol. 7, no. 3, pp. 389-397, 1976.
- [114] W.H. Jiang, X.D. Yao, H.R. Guan, and Z.Q. Hu, "Secondary M₆C precipitation in a cobalt±base superalloy," *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS*, vol. 18, pp. 303-305, 1999.
- [115] J.V. Giacchi, O. Fornaro, and H. Palacio, "Microstructural evolution during solution treatment of Co–Cr–Mo–C biocompatible alloys," *Materials Characterization*, vol. 68, pp. 49-57, 2012.
- [116] ASM International, "ASM Handbook Volume 13: Corrosion," 1987.
- [117] M.R. Ghomashchi, "Quantitative microstructural analysis of M2 grade high speed steel during high temperature treatment," *Acta Materialia*, vol. 46, pp. 5207-5220, 1998.
- [118] Winston R. Revie and Herbert H. Uhlig, *Corrosion and corrosion control.*: Wiley-Interscience, 2008.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Reemplazos de cadera y rodilla en USA, a) artroplastias anuales 1993-2006 y b) proyección de demanda anual 2010-2030 [2].	10
Figura 2.1 Articulación de la cadera, a) sana, b) con osteoartritis y c) con un implante [6].	15
Figura 2.2 Prótesis articulares de a) rodilla, b) codo y c) hombro [7] [8].	16
Figura 2.3 Artroplastia total de rodilla, falla del polietileno y aflojamiento de componentes [9].	17
Figura 2.4 a) Radiografía posoperativa de una artroplastia total de cadera y b) radiografía 4 años después mostrando osteólisis y una grieta.	18
Figura 2.5 Microestructura de la aleación ASTM F75 [12].	19
Figura 2.6 Deformación elástica de una esfera de radio R presionada contra la superficie plana bajo una carga normal W . El radio del área de contacto es a [24].	22
Figura 2.7 La distribución de la presión normal bajo una esfera cargada elásticamente contra una superficie plana [24].	23
Figura 2.8 Ilustración de una forma de separación de un fragmento de material por deformación plástica de la punta de una aspereza [24].	25
Figura 2.9 Representación esquemática de una curva S-N [12].	28
Figura 2.10 Resistencia a la fatiga de algunas aleaciones usadas en implantes [10].	31
Figura 2.11 Diagrama de polarización para una celda Cu-Zn.	32
Figura 2.12 Diagrama de polarización.	33
Figura 2.13 a) Circuito eléctrico equivalente de una interface electroquímica sin de control de difusión y b) Modelo de circuito eléctrico equivalente con control de difusión.	35
Figura 2.14 Datos de impedancia electroquímica para fundición 99.9% Mg en borato de sodio pH 9.2 en formato Nysquist.	37
Figura 2.15 Curvas de magnitud de Bode y ángulo de fase mostrando la dependencia de la frecuencia a la impedancia electroquímica.	37
Figura 2.16 Diagramas binarios de los elementos de aleación con el boro (% en peso) [61].	47
Figura 3.1 Desarrollo experimental	48
Figura 3.2 Esquema de tratamiento térmico.	49
Figura 3.3 a) Piezas para ensayos de tensión y b) dimensiones (mm).	52

Figura 3.4 Insertos para las mordazas de la máquina universal.	52
Figura 3.5 Prueba de tensión.	53
Figura 3.6 Medición de rugosidades.	54
Figura 3.7 Pruebas de desgaste a) piezas utilizadas y b) máquina pin on disk.	56
Figura 3.8 Huella de desgaste, a) Obtención del perfil y b) dibujo de huella en SOLIDWORKS.	57
Figura 3.9 a) Muestras utilizadas en pruebas de fatiga y b) dimensiones de probetas (mm).	58
Figura 3.10 Máquina de fatiga por flexión rotativa.	58
Figura 4.1 Difractogramas de aleaciones en condición de colada.	65
Figura 4.2 Difractogramas de aleaciones con tratamiento térmico.	66
Figura 4.3 Microestructura de la aleación ASTM F75-CC. Microscopía óptica, a) 50X, b) 100X, c) 200X, d) 400X; f) SEM con EDS's de composición en e) fase matriz y g) precipitado.	68
Figura 4.4 Microestructura de ASTM F75-TT. Microscopía óptica a) 50X, b) 100X, c) 200X, d) 400X; f) SEM con EDS's de composición en e) fase matriz y g) precipitado.	69
Figura 4.5 Microestructura de aleación con 0.06%B en condición de colada. Microscopía óptica a) 50X, b) 100X, c) 200X, d) 400X; f) SEM con EDS's en: e) fase matriz y g) precipitado.	70
Figura 4.6 Microestructura de aleación con 0.06%B-TT. Microscopía óptica a) 50X, b) 100X, c) 200X, d) 400X; f) SEM con EDS's en e) fase matriz y g) eutéctico.	71
Figura 4.7 Microestructura de aleación con 0.25%B-CC. Microscopía óptica a) 50X, b) 100X, c) 200X, d) 400X; f) SEM con EDS's en e) fase matriz y g) eutéctico.	72
Figura 4.8 Microestructura de aleación con 0.25%B-TT. Microscopía óptica a) 50X, b) 100X, c) 200X, d) 400X; f) SEM con EDS's en e) fase matriz y g) eutéctico.	73
Figura 4.9 Microestructura de aleación con 0.5%B-CC. Microscopía óptica a) 50X, b) 100X, c) 200X, d) 400X.	74
Figura 4.10 Microestructura 0.5%B-CC en SEM, a) 1000X, b) 3500X, c) y d) 7000X.	75
Figura 4.11 Microestructuras en 0.5%B-TT. Microscopía óptica a) 50X, b) 100X, c) 200X, d) 400X. SEM e) y f) con EDS en fase matriz, g) y h) análisis del eutéctico.	76
Figura 4.12 Microestructura de aleación con 1%B-CC. Microscopía óptica a) 50X, b) 100X, c) 200X, d) 400X. SEM e y f) EDS en fase matriz, g) y h) en eutéctico.	77

Figura 4.13 Microestructura de aleación con 1%B y tratamiento térmico. Microscopía óptica a) 50X, b) 100X, c) 200X, d) 400X y SEM e) y f).	78
Figura 4.14 SEM y EDS en microestructura de aleación con 1%B y tratamiento térmico.	79
Figura 4.15 Cantidad de precipitados en aleaciones en función del contenido de boro y condición del material.	82
Figura 4.16 Variación del tamaño de grano en matriz y precipitados con respecto al contenido de boro y condición del material.	85
Figura 4.17 Valores de dureza según el contenido de boro y condición del material.	86
Figura 4.18 Dureza Vickers en matriz y precipitados.	87
Figura 4.19 Curvas esfuerzo-deformación representativas de cada condición de material.	88
Figura 4.20 Resultados de resistencia a la tensión de aleaciones en condición de colada y tratamiento térmico en función del contenido de boro.	89
Figura 4.21 Resultados de ductilidad de aleaciones en condición de colada y tratamiento térmico en función del contenido de boro.	90
Figura 4.22 Fracturas de tensión en condición de colada, a) ASTM F75, b) 0.25%B, c) 0.5%B y d)1%B.	94
Figura 4.23 Fracturas de tensión en piezas con tratamiento térmico, a) ASTM F75, b) 0.25%B, c) 0.5%B y d)1%B.	95
Figura 4.24 Rugosidad de aleaciones en superficies acabado espejo.	96
Figura 4.25 Coeficiente de fricción durante pruebas ball on disk.	97
Figura 4.26 Desgaste en discos de las aleaciones con diferente contenido de boro según la distancia de deslizamiento.	98
Figura 4.27 Desgaste total de cada aleación, promedio de las tres repeticiones por distancia.	98
Figura 4.28 Desgaste en a) ASTM F75-CC 12 km y 1%B-TT 12 km	99
Figura 4.29 Huellas de desgaste en condición de colada después de 4 km de prueba, a) ASTM F75, b) 0.06%, c) 0.25%B, d) 0.5%B y e)1%B.	101
Figura 4.30 Huellas de desgaste en piezas en condición de colada luego de 8 km, a) ASTM F75, b) 0.06%, c) 0.25%B, d) 0.5%B y e)1%B.	101
Figura 4.31 Huellas de desgaste después de 12 km en muestras en condición de colada, a) ASTM F75, b) 0.06%, c) 0.25%B, d) 0.5%B y e)1%B.	102

Figura 4.32 Huellas de desgaste en después de 4 km de recorrido en piezas con tratamiento térmico, a) ASTM F75, b) 0.06%, c) 0.25%B, d) 0.5%B y e)1%B.	102
Figura 4.33 Huellas de desgaste generadas en 8 km en material con tratamiento térmico, a) ASTM F75, b) 0.06%, c) 0.25%B, d) 0.5%B y e)1%B.	103
Figura 4.34 Huellas de desgaste después de 12 km en muestras con tratamiento térmico, a) ASTM F75, b) 0.06%, c) 0.25%B, d) 0.5%B y e)1%B.	103
Figura 4.35 Superficie de desgaste en condición de colada; a) ASTM F75, b) 0.06%, c) 0.25%B, d) 0.5%B y e)1%B; i) después de 4km de recorrido, ii) después de 8km y, iii) 12km.	105
Figura 4.36 Superficie de desgaste en con tratamiento térmico; a) ASTM F75, b) 0.06%, c) 0.25%B, d) 0.5%B y e)1%B; i) después de 4km de recorrido, ii) después de 8km y, iii) 12km.	106
Figura 4.37 Resistencia a la fatiga, curvas S-N.	108
Figura 4.38 Variación de carga durante el proceso de fractura a 615MPa.	110
Figura 4.39 Fractura en ASTM F75-CC. 1041310 ciclos a 541 MPa.	112
Figura 4.40 Superficie de fractura en ASTM F75-TT. 3879407 ciclos a 615 MPa.	113
Figura 4.41 Fractura a 51888 ciclos con esfuerzo de 615 MPa en 0.06%B-CC.	114
Figura 4.42 Superficie de fractura a 398440 ciclos y 615 MPa en 0.06%B-TT.	115
Figura 4.43 Fractura a 3738217 con 541 MPa en 0.25%B-CC.	116
Figura 4.44 Superficie de fractura después de 7376315 ciclos y 465 MPa en 0.25%B-TT.	117
Figura 4.45 Superficie de fractura de fatiga en 4196143 ciclos a 433 MPa en 0.5%B-CC.	118
Figura 4.46 Fatiga a 2033481 ciclos y 615 MPa en 0.5%B-TT.	119
Figura 4.47 Fractura en 1%B-CC a 522944 ciclos con 700 MPa.	120
Figura 4.48 Fractura a 9849976 ciclos y 615 MPa en 1%B-TT.	121
Figura 4.49 Gráficas potencial de circuito abierto.	122
Figura 4.50 Diagramas de Nyquist.	124
Figura 4.51 Gráficas de polarización potenciodinámica.	125
Figura 4.52 Voltamperogramas.	126
Figura 4.53 Fracción de área de precipitados y dureza con respecto al %B.	127

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1 Composición química de la aleación ASTM F75-07.	18
Tabla 2.2 Propiedades mecánicas de la aleación ASTM F75-01, valores mínimos.	18
Tabla 3.1 Identificación de condiciones de material.	50
Tabla 3.2 Esfuerzos dependientes del material (CC-condición colada, TT-tratamiento térmico).	60
Tabla 4.1 Composición química de aleaciones estudiadas (% peso), Co balance.	63
Tabla 4.2 Figuras a simple vista de fractura de tensión.	91
Tabla 4.3 Figuras a baja magnificación de fractura de tensión.	92
Tabla 4.4 Densidad de corriente vs tiempo.	123
Tabla 4.5 Resultados en pruebas mecánicas.	127

APÉNDICE A. FUNDICIÓN POR COLADA DE PRECISIÓN

El material analizado en el presente estudio se obtuvo a través de fundición por colada de precisión; de esta forma se produjeron piezas con la forma geométrica apropiada para ser evaluadas en tensión, fatiga y desgaste, figura A1. Cabe mencionar que a las piezas de fatiga que se muestran en este apéndice posteriormente se les maquina una muesca en el cambio de sección.

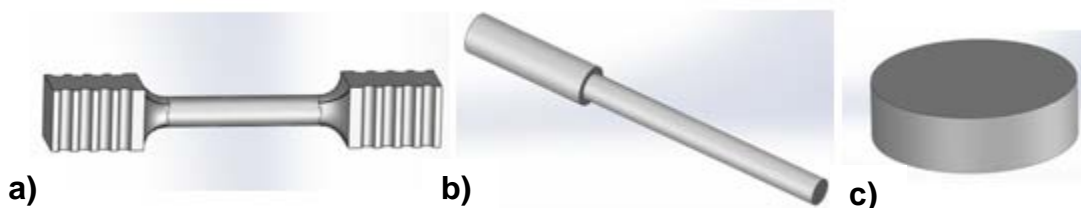


Figura A1. Diseño de piezas para pruebas mecánicas, a) tensión, b) fatiga y c) desgaste.

Obtención de moldes cerámicos

La fabricación de muestras comenzó con la obtención de patrones de cera en moldes de aluminio. Para el diseño de los moldes se consideraron las contracciones al solidificar tanto de la cera como del metal que resultó ser un 2.95% de las dimensiones finales de las piezas.

La cera se fundió en un recipiente calentador y se vació por gravedad en los moldes de aluminio previamente rociados con desmoldeante, se dejó enfriar un minuto y se

procedió al desmoldeo con las precauciones debidas para no deformar las piezas. En la figura A2 se observan los moldes fabricados en aluminio con las piezas en cera de las muestras para evaluar en tensión y fatiga.



Figura A2. Moldes de aluminio para cera, a) piezas tensión y, b) piezas fatiga.

Una vez obtenidas las piezas en cera se realizó el diseño de colada que es la configuración geométrica de los patrones ensamblados a los alimentadores y juega un papel importante en el proceso de fundición a la cera perdida ya que un buen diseño de colada puede evitar rechupes, porosidad por gases atrapados, puntos fríos y choques de frentes de solidificación entre otros defectos. Además, el diseño debe ser eficiente y factible para su posterior manejo.

Antes de ensamblar los arboles de colada se realizaron simulaciones en el software ProCast para optimizar el diseño. En la figura A3 se observa una imagen de dichas simulaciones que presenta la posible ubicación de rechupes y porosidades; se puede apreciar que esos defectos se presentan en algunas zonas de los alimentadores por lo que las piezas estarían sanas.

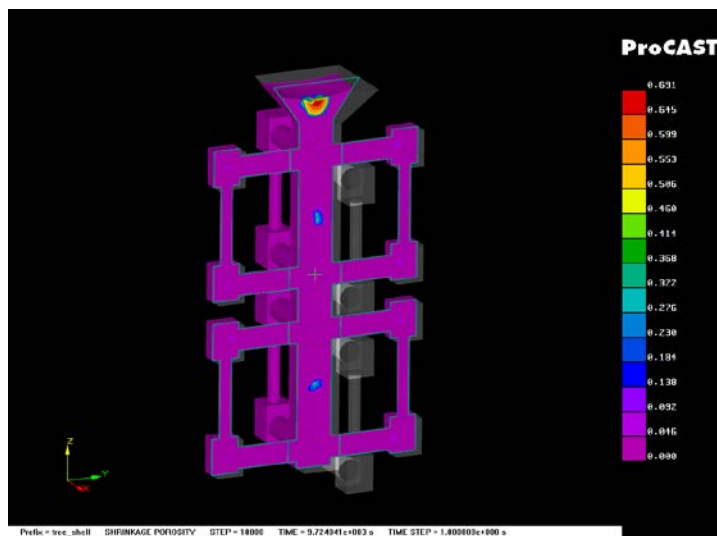


Figura A3. Simulación en ProCast pronosticando la ubicación de porosidades y rechupes.

El arreglo comúnmente llamado árbol de colada se realizó con 6 patrones de cera de las piezas de tensión y 12 en las piezas de fatiga. Para el armado de estos árboles se utilizaron como alimentadores piezas cilíndricas de cera con diámetro de 35 mm, de dichos alimentadores se obtuvieron los discos para desgaste. Pevio al recubrimiento cerámico, se limpiaron a los árboles de colada con acetona al 50% en agua para eliminar impurezas y favorecer la adhesión del recubrimiento. La figura A4 muestra los arboles en cera de las piezas de fatiga antes del recubrimiento.



Figura A4. Arboles de piezas de fatiga en cera.

El recubrimiento cerámico consistió en 10 capas equivalente a aproximadamente 10 mm de espesor. Cada capa se desarrolló en dos pasos, el primero es la inmersión del árbol en sílica coloidal (lodo), este lodo fungirá como aglutinante proveyendo una superficie en la cual se adhiera la arena que se aplicada en el segundo paso.

En las dos primeras capas se utilizó una mezcla de 70% de zirconia malla -350 y 30% de arena sílica malla 325, de la tercera capa en adelante la mezcla de zirconia y arena fue de malla 80+100 y en las mismas proporciones. El tiempo de secado fue de aproximadamente 2 horas entre capas y al final las piezas se sumergieron en el lodo creando así un sello para evitar el desprendimiento de la arena. En la figura A5 se observa la configuración de arboles de colada que se utilizó.



Figura A5. Diseño de arboles de colada.

La extracción de cera se logró mediante su fusión utilizando un horno de microondas después de lo cual se procedió a la sinterización que se llevó a cabo en un horno de gas a 950 °C durante tres horas. Los moldes se dejaron enfriar dentro del horno y se retiraron de éste 15 horas después.

Para la fusión y vaciado se utilizó un horno de inducción con crisol de alta alúmina con una capacidad para fundir 10 Kg de aleación base cobalto. El material para fundir consistió de una mezcla de 25% en peso de aleación ya hecha para iniciar la fusión y 75% de elementos puros, Co, Cr, Mo, C y B (en el caso de 0.5%B se utilizó B_4C). Todo el boro puro se uso en la fabricación de las aleaciones con 1%, del material con esta composición se usaron los alimentadores para las concentraciones menores; en tales aleaciones con menor contenido de boro osos alimentadores también fungieron como aleación para iniciar las fundiciones. En las fundiciones En la figura A6 se puede ver el horno durante la fundición, temperatura de vaciado y el llenado de moldes.

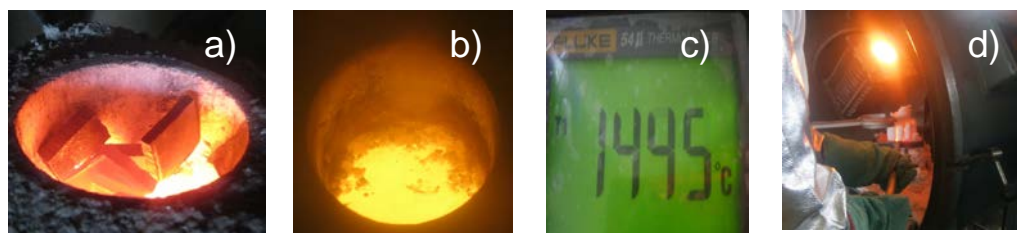


Figura A6. Fundición, a) material a fundir, b) metal fundido, c) temperatura de vaciado y d) llenado de moldes.

Las temperaturas óptimas de fusión y vaciado están en un rango de $1460^{\circ}C$ - $1480^{\circ}C$ y moldes precalentados a $900^{\circ}C$. Sin embargo, cabe mencionar que conforme se incremento el contenido de boro la temperatura de vaciado fue disminuyendo hasta alcanzar $1350^{\circ}C$. La figura A7 muestra el precalentamiento de los moldes cerámicos.



Figura A7. Pre calentamiento de moldes cerámicos.

Después de la solidificación fueron removidos los moldes cerámicos por medio de golpeteo con martillos, al final quedaron los moldes como se muestra en la figura A8.



Figura A8. Extracción de piezas de moles cerámicos.

Posteriormente se cortaron las muestras y se limpiaron para ser llevadas a maquinado donde quedaron con las características finales para ser evaluadas.

APÉNDICE B. SIMULACIÓN ANSYS

La simulación en ANSYS se hizo sobre el dibujo que se muestra en la figura B1. La pieza se empotró al igual que sería en las pruebas reales, se malló y se le aplicó una carga de 50N en el extremo contrario al que se fijó.

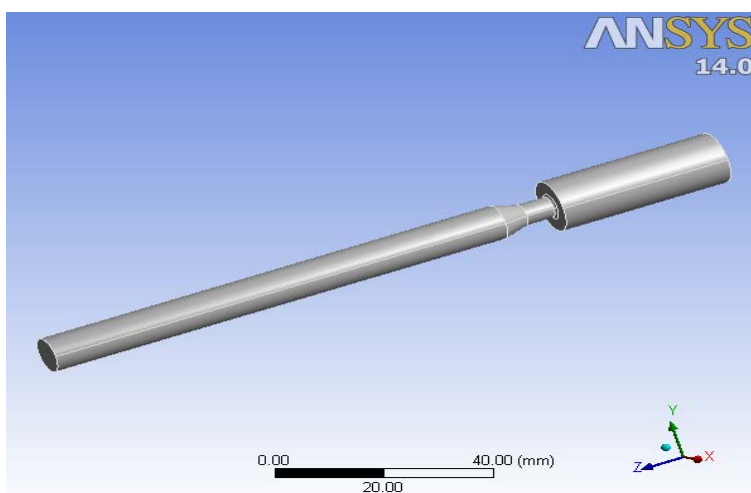


Figura B1. Dibujo de pieza para simulación.

Los resultados obtenidos se muestran en la figura B2. Allí se puede observar los esfuerzos máximos y mínimos y la distribución de estos esfuerzos en la probeta; las tonalidades rojo-amarillo indican tensión mientras que las azules señalan la compresión. La figura B3 presenta los resultados obtenidos cuando se aplicó una carga de 100N. Los esfuerzos que se generaron son prácticamente proporcionales a los de 50N, por lo que no se hicieron más simulaciones con otras cargas.

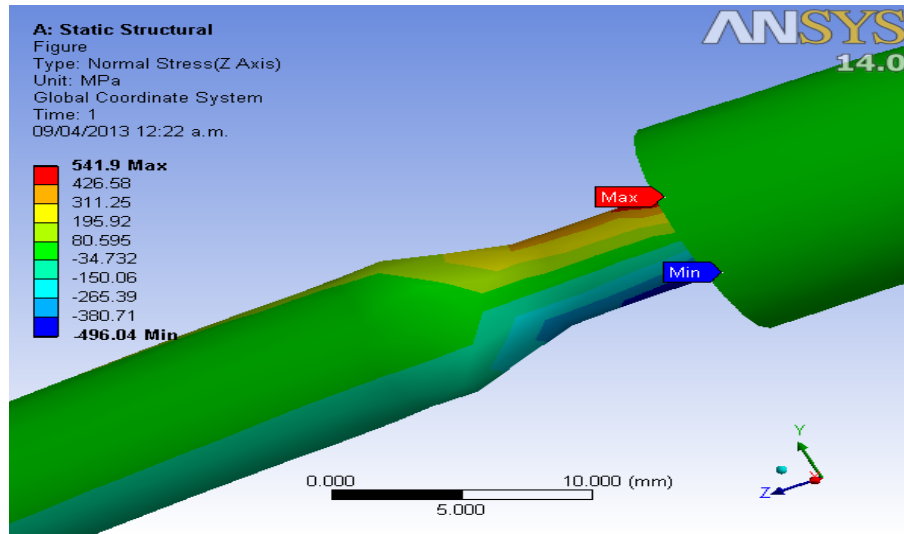


Figura B2. Resultados de simulación con carga de 50N.

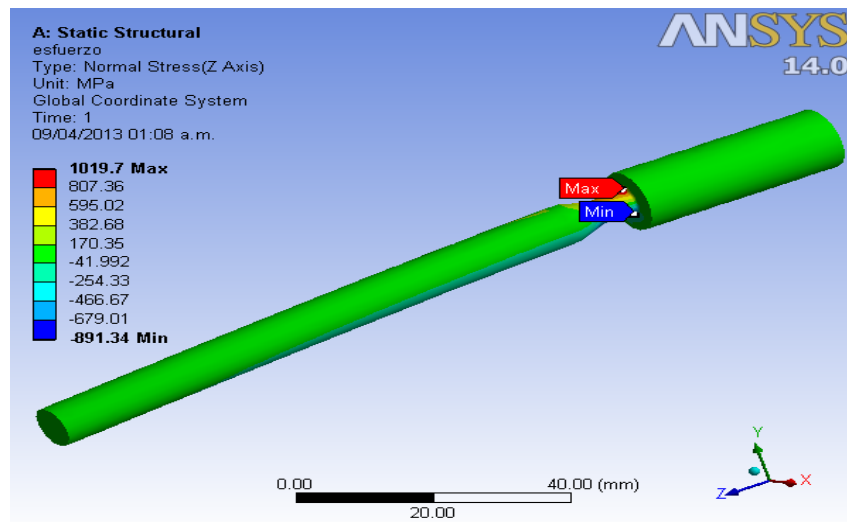


Figura B3. Resultados de simulación con carga de 100N.

De esta forma, al resolver la Ecuación 3.2 y comparar con los resultados de la simulación, se estableció el valor K_t de 5.4.

APÉNDICE C. RESUMEN DE EVOLUCIÓN MICROESTRUCTURAL

Tabla C1. Evolución microestructural conforme al %B en CC o TT, imágenes a 500X.

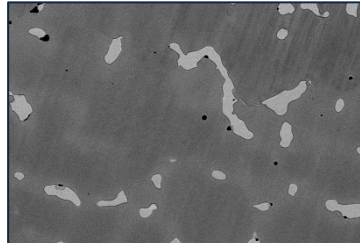
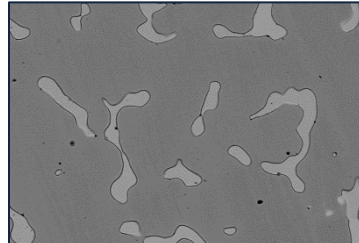
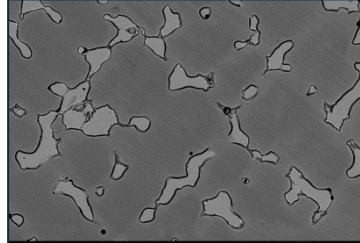
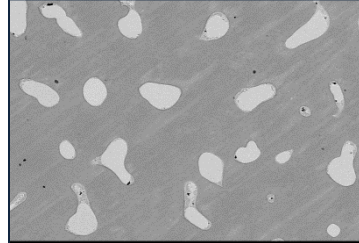
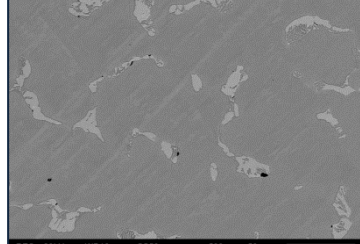
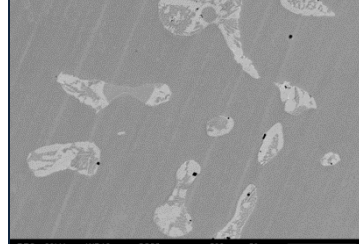
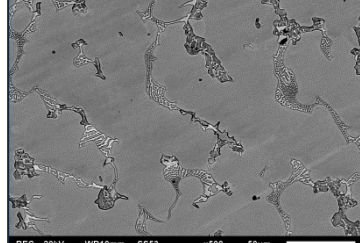
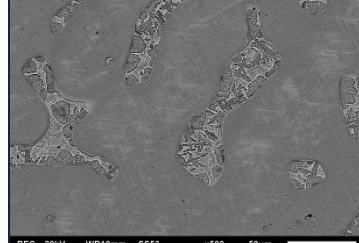
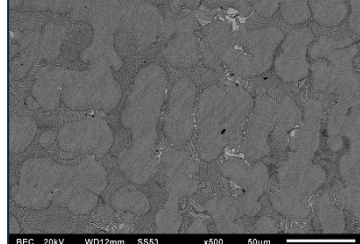
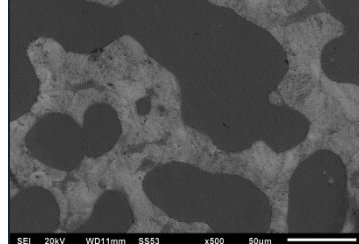
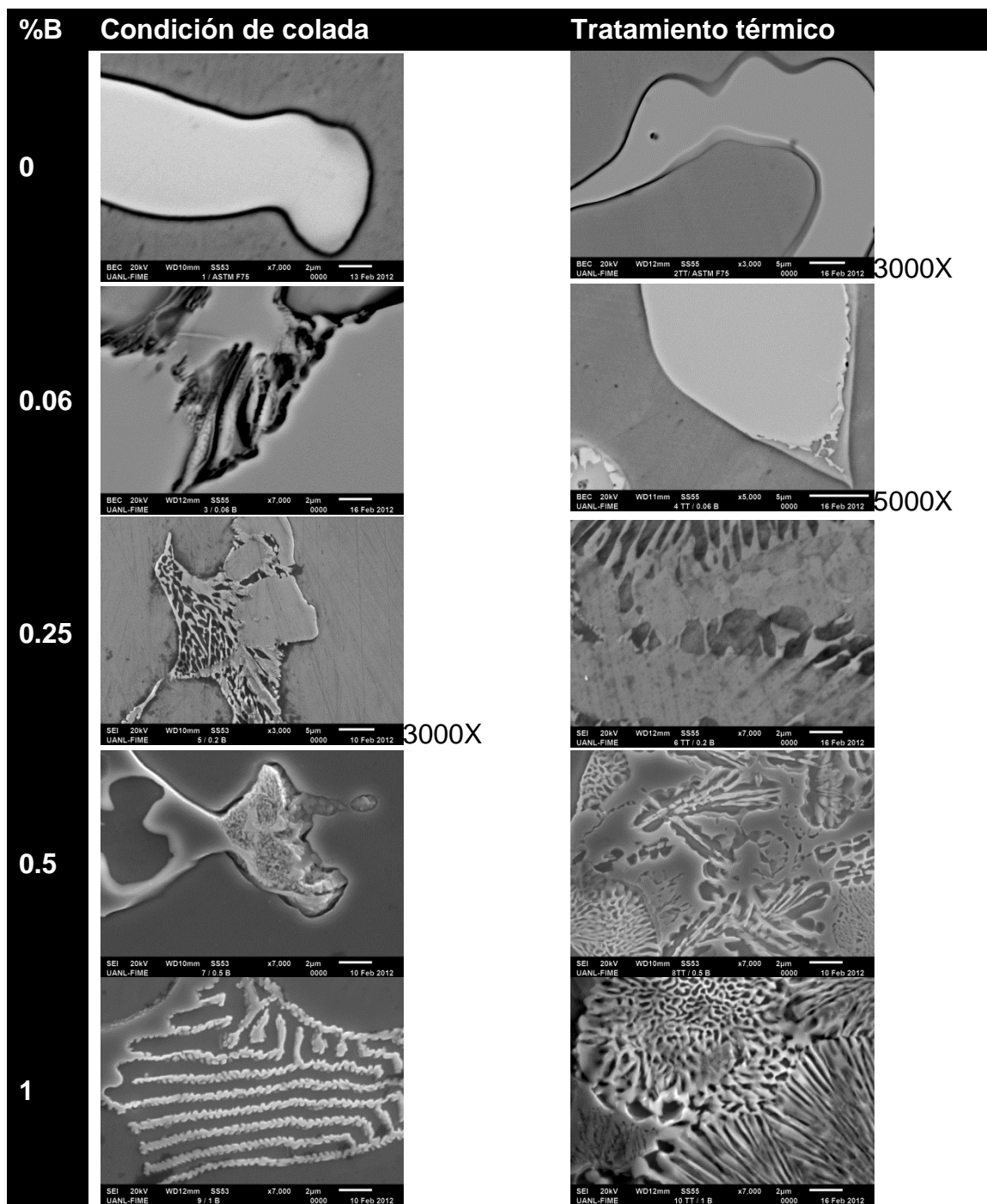
%B	Condición de colada	Tratamiento térmico
0	 <p>BEC 20kV WD10mm SS53 x500 50µm UANL-FIME 1 / ASTM F75 0000 13 Feb 2012</p>	 <p>BEC 20kV WD12mm SS53 x500 50µm UANL-FIME 2TT / ASTM F75 0000 16 Feb 2012</p>
0.06	 <p>BEC 20kV WD12mm SS53 x500 50µm UANL-FIME 3 / 0.06 B 0000 16 Feb 2012</p>	 <p>BEC 20kV WD11mm SS53 x500 50µm UANL-FIME 4 TT / 0.06 B 0000 16 Feb 2012</p>
0.25	 <p>BEC 20kV WD10mm SS53 x500 50µm UANL-FIME 5 / 0.2 B 0000 10 Feb 2012</p>	 <p>BEC 20kV WD12mm SS53 x500 50µm UANL-FIME 6 TT / 0.2 B 0000 16 Feb 2012</p>
0.5	 <p>BEC 20kV WD10mm SS53 x500 50µm UANL-FIME 7 / 0.5 B 0000 10 Feb 2012</p>	 <p>BEC 20kV WD10mm SS53 x500 50µm UANL-FIME 8 / 0.5 B 0000 10 Feb 2012</p>
1	 <p>BEC 20kV WD12mm SS53 x500 50µm UANL-FIME 9 / 1 B 0000 10 Feb 2012</p>	 <p>SEI 20kV WD11mm SS53 x500 50µm UANL-FIME 10 TT / 1 B 0000 08 Feb 2012</p>

Tabla C2. Evolución de los precipitados conforme al %B en CC o TT, imágenes que no indican magnificación son a 7000X.



APÉNDICE D. GRÁFICAS σ vs ϵ

Las siguientes figuras presentan todas las gráficas de σ vs ϵ obtenidas en cada aleación. Se realizaron 5 ensayos en cada condición de material, algunos de los cuales se descartaron al dar resultados “anormales” en comparación con el resto de piezas del mismo lote.

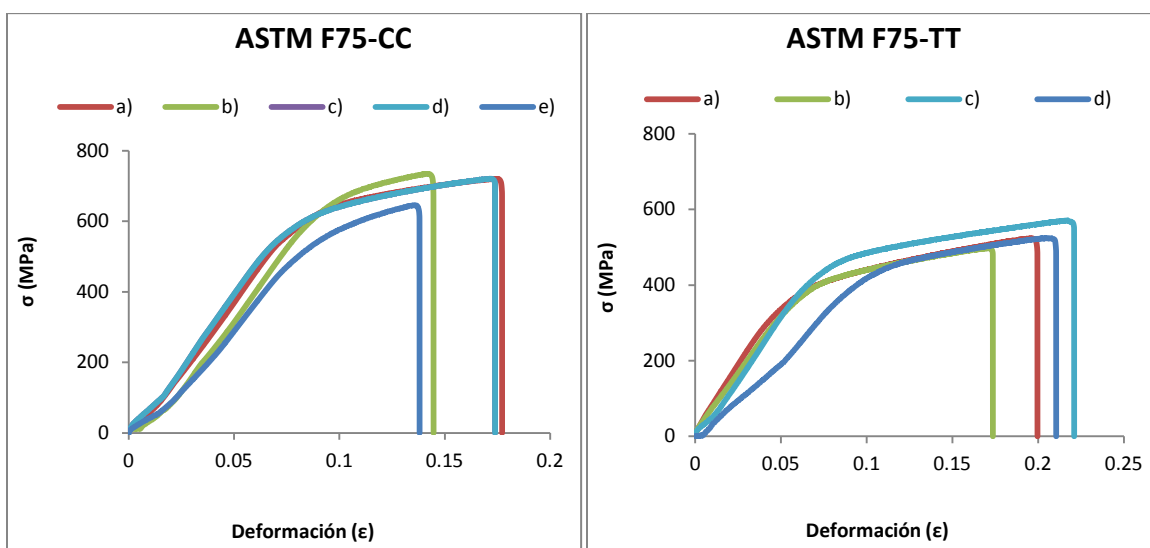


Figura D1. Resultados de pruebas de tensión en las aleaciones ASTM F75.

Las piezas de la aleación con 0.06%B presentaron defectos de fundición tanto en condición de colada como en tratamiento térmico, estos se vieron reflejados al realizar la tensión ya que se fracturaron al apenas comenzar a aplicar la carga.

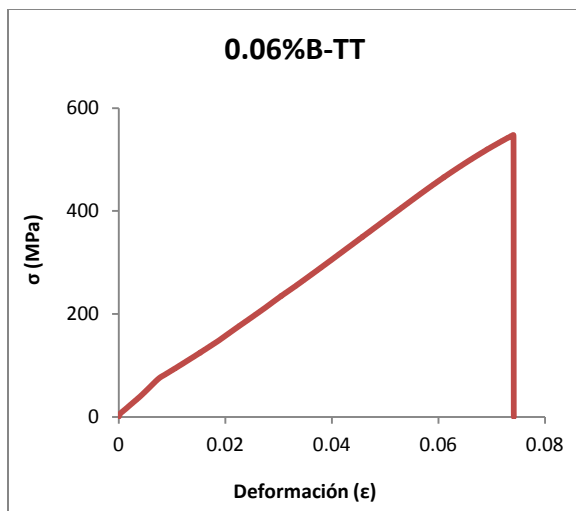


Figura D2. Resultado de una prueba de tensión la aleación con 0.06%B-TT.

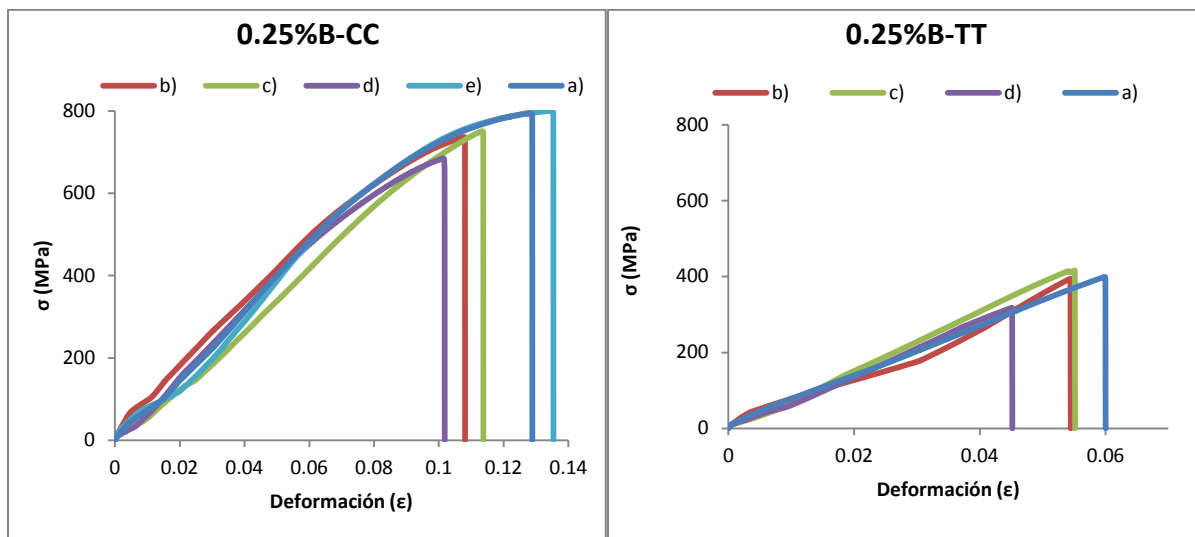


Figura D3. Resultados de pruebas de tensión en las aleaciones con 0.25%B.

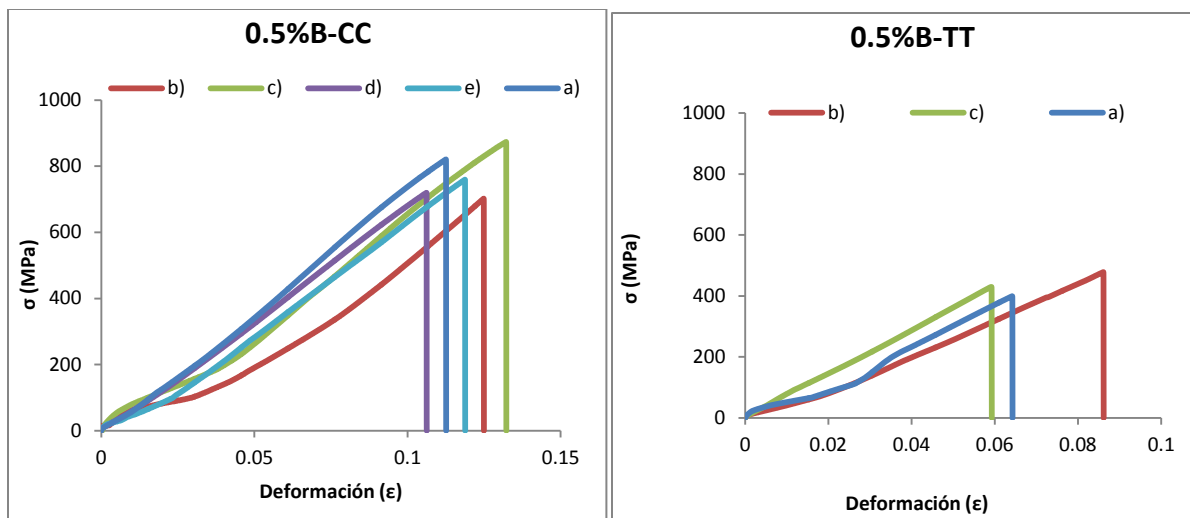


Figura D4. Resultados de pruebas de tensión en las aleaciones con 0.5%B.

En la figura D5 se aprecia como dos de las curvas 1%B-TT se desplazaron por una mala sujeción de las mordazas a las probetas, entonces se decidió fabricar unas más apropiadas; esos de deformación fueron desechados y sólo se utilizó el UTS.

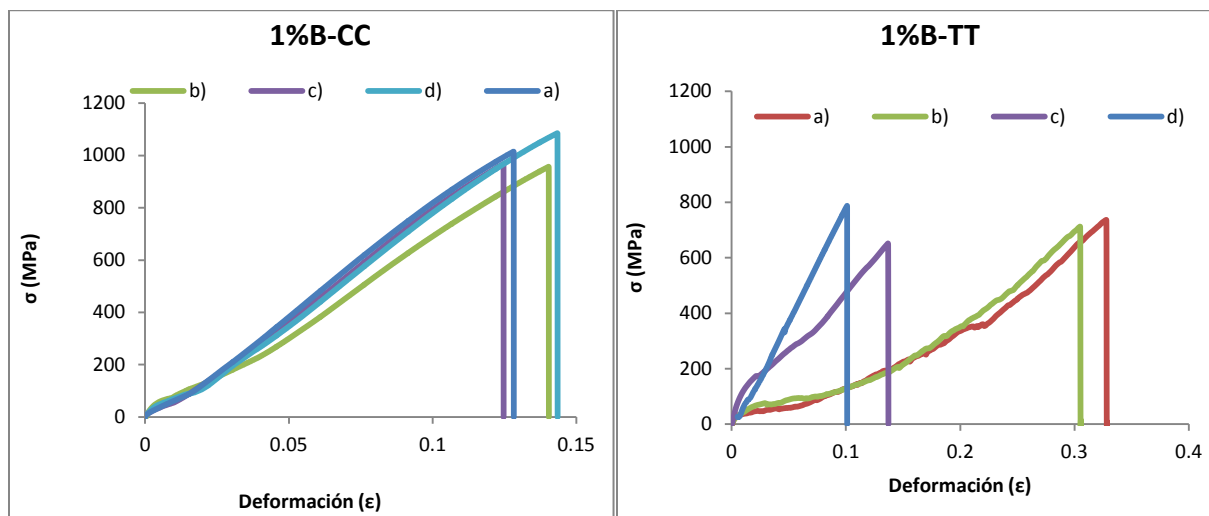


Figura D5. Resultados de pruebas de tensión en las aleaciones con 1%B.

APÉNDICE E. DEFECTOS DE FUNDICIÓN

Como se mencionó anteriormente, las piezas para evaluar en tensión con 0.06%B resultaron con defectos de fundición por lo que esos resultados no fueron considerados. También se encontraron estos defectos en otras muestras de tensión y fatiga con otras composiciones. En este apéndice se estudió una pieza que conjugó los principales desperfectos apreciados a simple vista en las piezas defectuosas.

La figura E1 presenta la superficie de fractura de una pieza con defectos; a simple vista pueden observarse dos coloraciones diferentes, verde típico del óxido de cobalto y dorado. También se presenta una imagen a bajas magnificaciones en SEM que además exhibe partículas en la superficie de fractura.

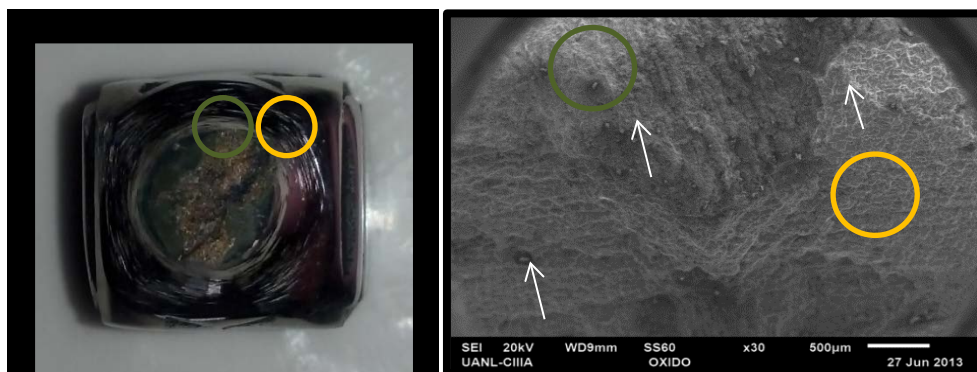


Figura E1. Superficie de fractura a simple vista y bajas magnificaciones con defectos de fundición.

En la figura E2 se observa el análisis elemental realizado con EDS en las zonas con los dos colores observados. Se encontró como se esperaba que la zona verde era óxido de los elementos de aleación. El área con coloración dorada también presentó una alta concentración de oxígeno con diferentes proporciones de los elementos aleantes y con la incorporación de aluminio, elemento que se utilizó para la desoxidación del caldo. En ambos análisis hay presencia de silicio por las partículas señaladas.

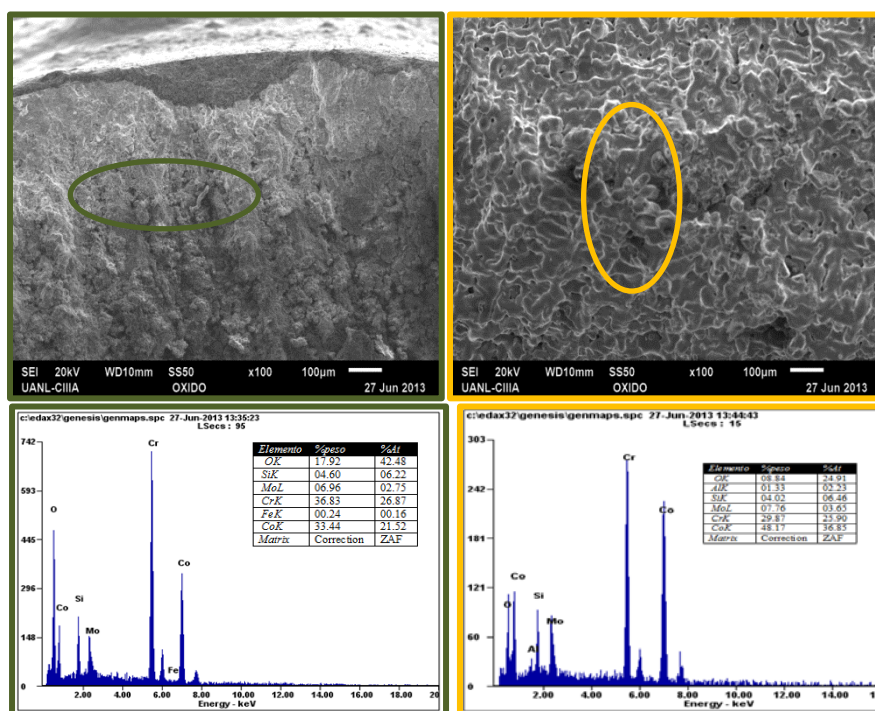


Figura E2. Análisis elemental en los defectos identificados con diferente color.

La figura E3 muestra el EDS que se hizo sobre una de las partículas; se encontró oxígeno, aluminio y silicio. Lo más probable es que se trata de residuos del molde mismo, aunque llama la atención que en ninguno de los análisis se encontró rastro de

zirconio que junto con el silicio fueron la base de los moldes cerámicos. Por otro lado, cabe la posibilidad de que los óxidos se presentaran por arrastre de escoria u oxidación del caldo metálico durante la fundición y vaciado ya que no se usó atmosfera inerte.

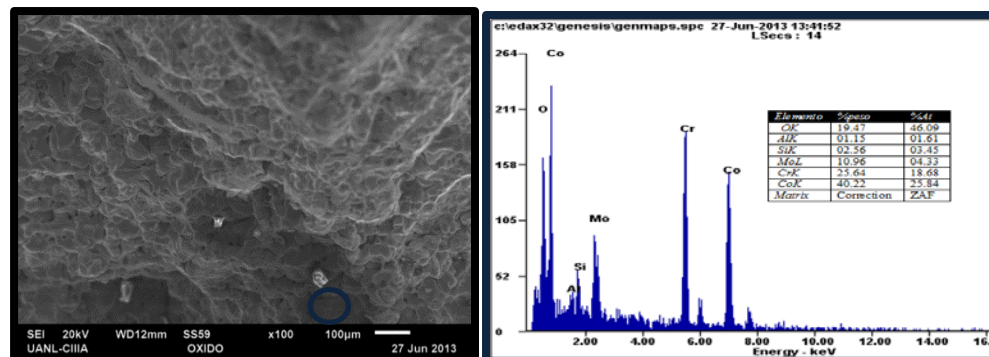


Figura E3. Análisis EDS a una de las partículas en la superficie.

En el caso de los arboles de tensión 0.06%B coincidió que ambos con esa composición presentaron el problema, lo que lleva a sugerir que pudo influir el número de veces que se refundió una parte de la carga dado que los alimentadores que sirvieron para adicionar boro en este caso (0.06%B) ya se habían fundido 2 veces previamente. Walkzak [1] estudió aleaciones de uso dental base cobalto con diferentes porcentajes de material de refundición y encontró que la resistencia mecánica de las aleaciones con material refundido eran peores que en la aleación sin refundir, también reportó incremento de heterogeneidad en la microestructura, además de que hubo precipitación de varios tipos de carburos y fases intermetálicas que tienen un efecto determinante en las propiedades. No obstante, las piezas de fatiga con esa composición no se vieron afectadas en la misma medida que las de tensión; cabe

mencionar que durante el vaciado del caldo metálico primero se llenaron los moldes de fatiga y después los de tensión, lo que incrementa la posibilidad de arrastre de escoria.

En la figura E4 se muestra una pieza ensayada en fatiga donde también se encontraron partículas no metálicas que ocasionaron el inicio de grieta. Análisis realizados en estas partículas revelaron una alta concentración de C, Mg, Si y O; si bien el Si y O pudieron ser debidos a arrastre del molde cerámico, llama la atención el contenido de Mg y C. Se sabe que el aglutinante usado en el slurry contiene Na_2O y otros compuestos no especificados que pueden ser el resto de elementos identificados. También puede ser que el magnesio provenga del crisol que a pesar de ser de alta alúmina suele contener este elemento como residual. Se cree que el alto contenido de carbono puede ser porque el grafito adicionado a la fundición se haya adherido a las partículas del molde.

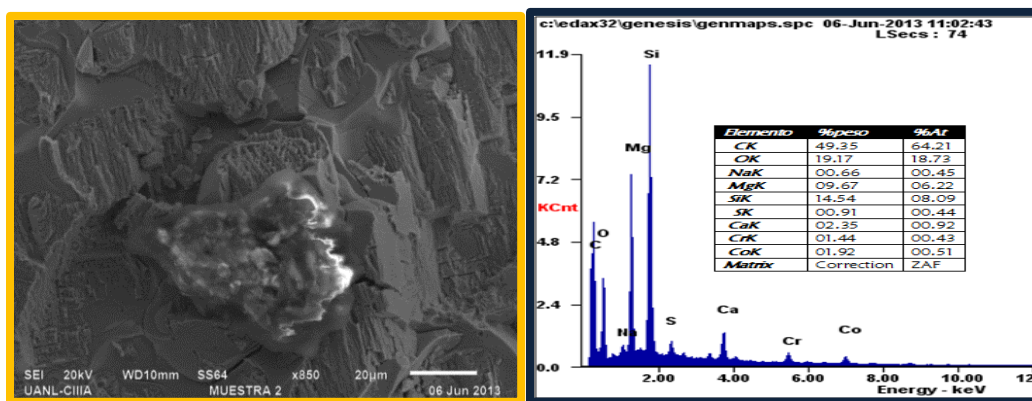


Figura E4. Impureza en pieza de fatiga ASTM F75-TT.

[1] Walczak M., Beer K., Surowska B., Borowicz J.; The issue of using remelted CoCrMo alloys in dental prosthetics. Archives of Civil and Mechanical Engineering 12 (2012) p. 171–177. Elsevier.

APÉNDICE F. TABLAS DE IMÁGENES COMPARATIVAS DE SUPERFICIE DE DESGASTE

Tabla F1. Imágenes comparativas de superficies de desgaste en aleaciones en condición de colada según la distancia recorrida.

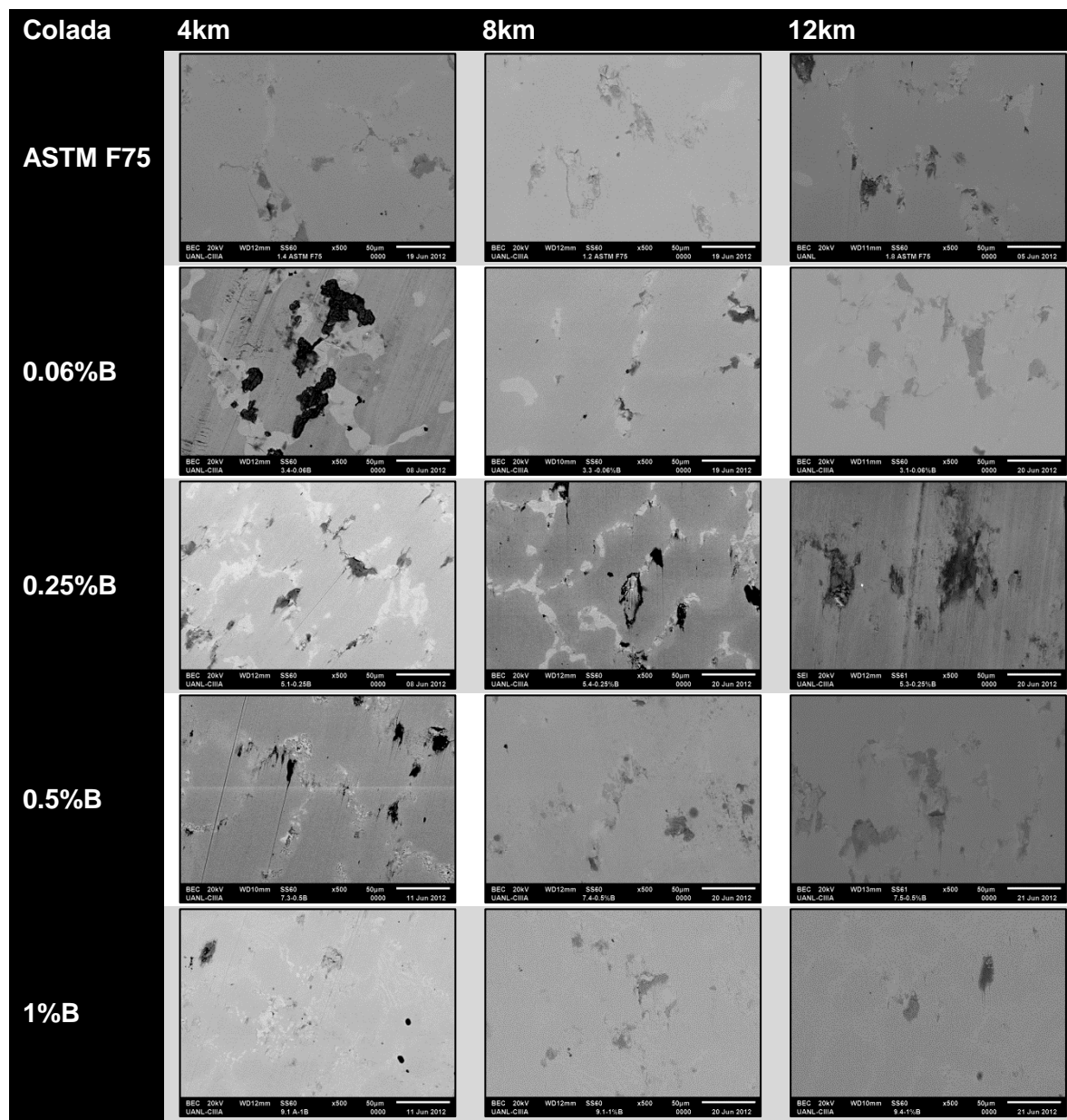
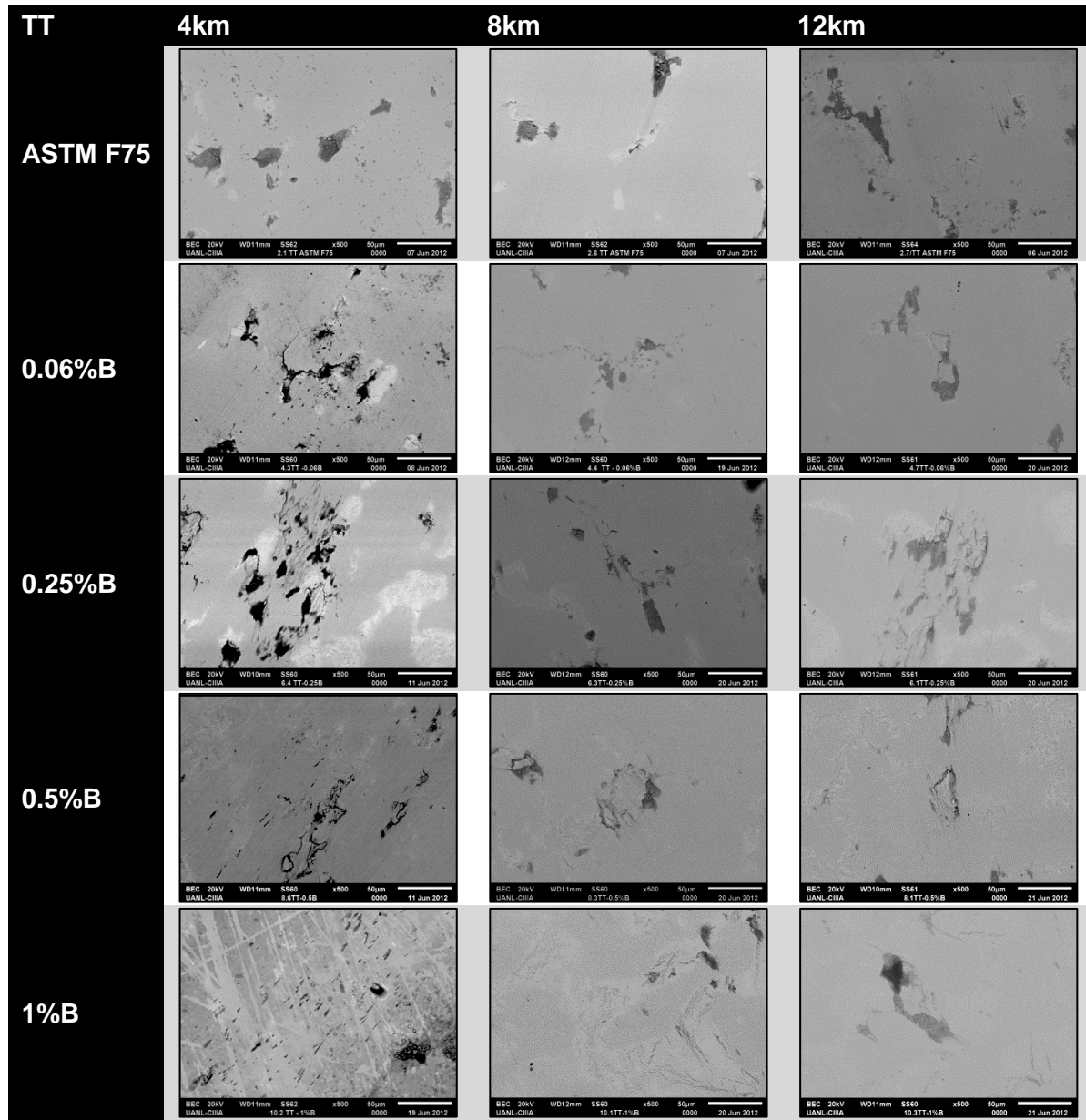
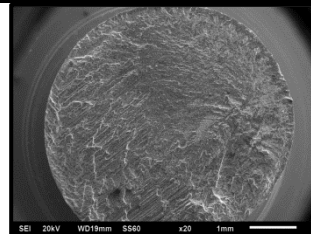
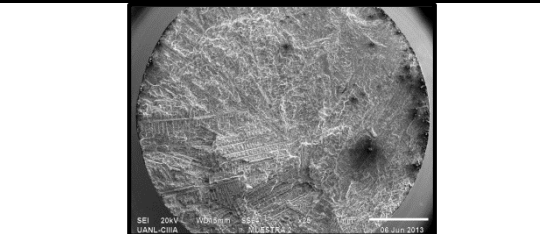
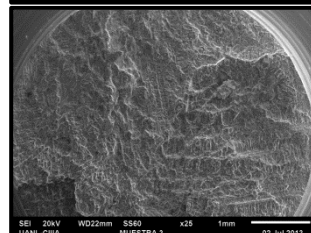
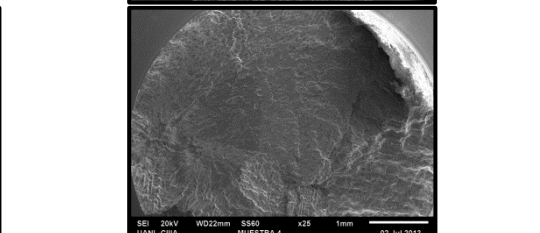
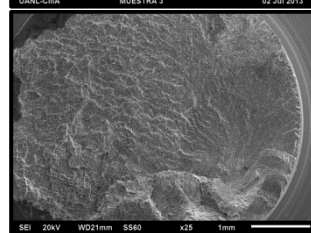
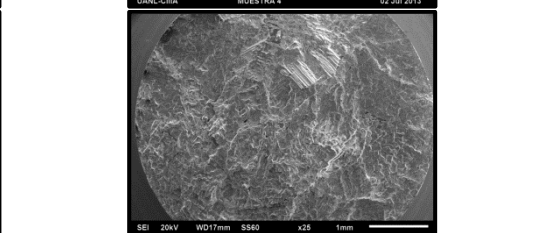
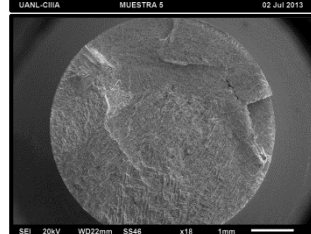
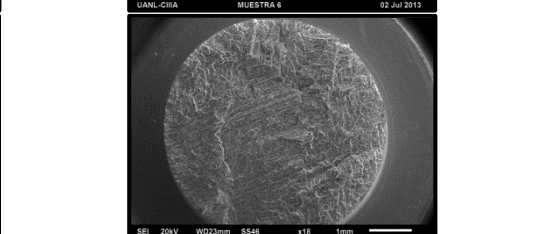
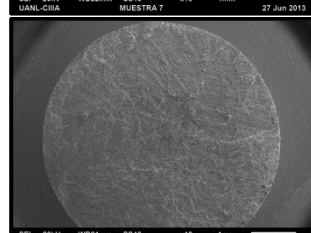
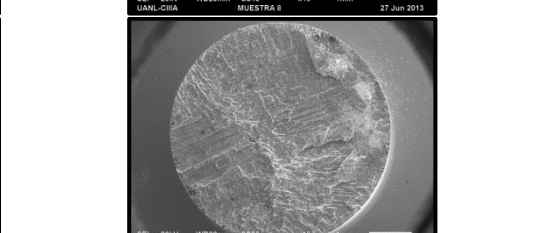


Tabla F2. Imágenes comparativas de superficies de desgaste en piezas con tratamiento térmico según la distancia recorrida.



APÉNDICE G. TABLA COMPARATIVA DE IMÁGENES A BAJA MAGNIFICACIÓN EN FRACTURA DE FATIGA

Tabla G1. Superficies de fractura en fatiga a baja magnificación.

%B	Condición de colada	Tratamiento térmico
0	 <p>SEI 20kV WD19mm S560 x20 1mm UANL-CIQA</p>	 <p>SEI 20kV WD20mm S560 x25 1mm UANL-CIQA MUESTRA 2 04 Jun 2013</p>
0.06%	 <p>SEI 20kV WD22mm S560 x25 1mm UANL-CIQA MUESTRA 3 02 Jul 2013</p>	 <p>SEI 20kV WD22mm S560 x25 1mm UANL-CIQA MUESTRA 4 02 Jul 2013</p>
0.25%	 <p>SEI 20kV WD21mm S560 x25 1mm UANL-CIQA MUESTRA 5 02 Jul 2013</p>	 <p>SEI 20kV WD17mm S560 x25 1mm UANL-CIQA MUESTRA 6 02 Jul 2013</p>
0.5%	 <p>SEI 20kV WD22mm S548 x18 1mm UANL-CIQA MUESTRA 7 27 Jun 2013</p>	 <p>SEI 20kV WD23mm S548 x18 1mm UANL-CIQA MUESTRA 8 27 Jun 2013</p>
1%	 <p>SEI 20kV WD21mm S540 x18 1mm UANL-CIQA MUESTRA 9 08 Jul 2013</p>	 <p>SEI 20kV WD22mm S560 x25 1mm UANL-CIQA MUESTRA 10 28 May 2013</p>