



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**Efecto de los tratamientos isotérmicos sobre la  
microestructura y propiedades mecánicas de una aleación  
Co - Cr solidificada rápidamente para aplicaciones  
biomédicas.**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

**P R E S E N T A**

**SEBASTIAN LAGAR QUINTO**

**ASESORA:**

**DRA. ANA LAURA RAMÍREZ LEDESMA**

Ciudad Universitaria, CDMX, 8 de Junio del 2022.





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

PRESIDENTE: Mtra. Balbina Ojeda Ramírez (FQ)

VOCAL: Dra. Ana Laura Ramírez Ledesma (FQ)

SECRETARIO: Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas (FQ)

1er. SUPLENTE: I.Q.M. Claudia Flores Vargas (FQ)

2do. SUPLENTE: I.Q.M. Leopoldo Arzate Ortega (FQ)

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, Edificio “D”, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Circuito de la investigación Científica s/n, Ciudad Universitaria, Coyoacán, C.P. 04510, México, Ciudad de México.

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Laboratorio L-B-007 edificio “B”, Departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos, Ciudad Universitaria, C.P. 04510, México, Ciudad de México.

**Asesor de tema:**

\_\_\_\_\_

Dra. Ana Laura Ramírez Ledesma

**Supervisor técnico:**

\_\_\_\_\_

Dr. Julio Alberto Juárez Islas

**SUSTENTANTE:**

\_\_\_\_\_

Lagar Quinto Sebastian

*“Dentro de cada uno de nosotros se encuentran las semillas de una grandeza indefinida. Somos los padres de nuestro propio futuro. Ese futuro debe ser elegido, nutrido, guiado. Debe ser conducido con convicción para que la naturaleza menor no la deje perder en la sombra.”*

## Agradecimientos

En primer lugar, agradezco a mis asesores, la Dra. Ana Laura Ramírez Ledesma y el Dr. Julio Alberto Juárez Islas, por darme la oportunidad de formar parte de su equipo de trabajo, por sus valiosas enseñanzas, lecciones y excelente tutoría en la elaboración de esta tesis de licenciatura. Además del apoyo del Dr. Hugo López de la Universidad de Wisconsin (Milwaukee, EUA).

A la Facultad de Química de la UNAM por seleccionarme en el Subprograma 127 “Formación Básica en Investigación” y darme el nombramiento de Ayudante de profesor A durante el periodo 2020 – 2021 para poder realizar este proyecto.

A los miembros del jurado: la Maestra Balbina Ojeda Ramírez (Presidenta), la Dra. Ana Laura Ramírez Ledesma (Vocal), el Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas (Secretario), la M. Claudia Flores Vargas (1 er. Suplente) y Leopoldo Arzete Ortega (2 do. Suplente) por sus acertadas observaciones y valiosas aportaciones al escrito de esta tesis.

Al Departamento de Ingeniería Metalúrgica y cada uno de los profesores que me compartieron su conocimiento de sus correspondientes áreas. Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM por abrirme las puertas para realizar este proyecto de investigación. Al personal técnico del Instituto: el M. en C. Eliezer Hernández Mecinas del laboratorio de ensayos mecánicos; la M. en C. Adriana Tejada Cruz del laboratorio de difracción de rayos – X; el Fis. Josué Esau Romero Ibarra, el Dr. Omar Novelo Peralta y la Dra. Lourdes Soledad Bazán Díaz de microscopía electrónica.

A mis compañeros y equipo de trabajo “Vanguard Metals Development” del Instituto de Investigaciones en Materiales: Luis Ángel Domínguez Contreras, Juan Carlos Luna Manuel, Gerardo Adrián Cruz Herrera, Helios Miranda López, Pedro Brayan Hernández García, Alberto Durán Núñez, Alfonso Acosta Vargas y Esteban Aburto Perdomo, por todo su apoyo brindado en la parte experimental del estudio.

A mis padres: Alfredo Lagar González y Maria Elena Quinto Flores, por siempre motivarme a ser una mejor versión de mí, por cada una de sus enseñanzas de vida y su incondicional apoyo. Gracias por creer en mí y apostar en mi futuro, siempre les estaré infinitamente agradecido por brindarme todo, los amo.

A mi hermana, Frida Lagar Quinto, por apoyarme en los momentos más difíciles de mi carrera, por siempre cuidar de mí, orientarme y ser una inspiración y ejemplo de logro a seguir, eres la mejor hermana que puede tener.

A los miembros de mi familia que estuvieron al pendiente de mi desarrollo y brindaron mis metas: a mi tío José Luis Lagar y su muy apreciada familia, a mi tía la M. Delia Delfina Lagar González y a mis abuelas Gloria Herminia Flores Pérez y Catalina González Jurado.

A ti mi amor, Nayeli Liprandi Cortes, por compartir este momento de nuestras vidas, por tu genuino cariño, tu incondicional apoyo, tu inexplicable comprensión, por cambiar mi manera de ver al mundo, por tu confianza, por cada aventura que compartimos juntos y por las que aún nos falta, por elegirme.

Por los buenos y malos momentos, por las lecciones que hemos aprendido. Por decidir quedarte y planear una vida juntos. Gracias por los que serán los mejores años de mi vida, te amo. *Pack yourself a toothbrush dear, pack yourself a favorite blouse, take a withdrawal slip, take all your savings out, 'cause if we don't leave this town, we might never make it out...*

A cada una de las personas que conocí durante mi estancia en la universidad: profesores, compañeros (en especial Ximena Segura Galván), técnicos, operadores y líderes de operación. Cada uno de ustedes fueron importantes. Gracias por mostrar que el desarrollo va más allá de números, calificaciones, que inspirar, tratar correctamente, promover la disciplina e influir positivamente en las personas es el motor más grande del potencial humano.

## Índice

1. Siglas y abreviaturas.....	12
2. Resumen .....	13
3. Justificación .....	14
4. Hipótesis .....	14
5. Objetivos.....	14
5.1 General .....	14
5.2 Específicos.....	14
6. Marco teórico .....	15
6.1 Biomateriales .....	15
6.2 Aleaciones base cobalto - cromo .....	15
6.3 Principales modos cinéticos de la transformación martensítica en las aleaciones Co - Cr .....	16
6.3.1 Modo cinético atómico .....	18
6.3.2 Modo cinético isotérmico.....	18
6.3.3 Modo cinético inducido por deformación .....	19
6.4 Efectos de la solidificación rápida en las aleaciones Co - Cr .....	19
6.5 Fenómeno de recuperación, recristalización y crecimiento de grano.....	21
6.6 Tratamientos térmicos en aleaciones Co - Cr solidificadas convencionalmente.....	22
6.7 Tratamientos térmicos en aleaciones Co - Cr solidificadas rápidamente.....	26
6.7.1 Fusión selectiva por láser - Selective Laser Melting (SLM).....	26
6.7.2 Fusión por haz de electrones - Electron Beam Melting (EBM).....	30
7. Metodología de trabajo .....	32
7.1 Fabricación de la aleación Co - 25 wt. % Cr .....	32
7.2 Implementación de tratamientos isotérmicos para la aleación Co - 25 % wt. Cr.....	32
7.3 Caracterización microestructural.....	33
7.4 Caracterización mecánica.....	34
8 Análisis y discusión de los resultados.....	35
8.1 Difracción de rayos X.....	35
8.2 Parámetro de red .....	38
8.3 Microscopía electrónica de barrido .....	43
8.3.1 Condición de colada.....	43
8.3.2 Condiciones con tratamiento isotérmicos.....	43

8.3.3 Cinética de transformación y recristalización estática.....	48
8.4 Caracterización mecánica.....	50
8.4.1 Ensayo de dureza Vickers.....	50
8.4.2 Ensayo de tensión.....	51
8.4.3 Fractografía.....	54
9 Conclusiones .....	55
10 Referencias.....	56
11 Anexo.....	60
11.1 Análisis estadísticos empleados para las propiedades mecánicas. ....	60
11.2 Datos estadísticos de las propiedades mecánicas.....	60



## Índice de figuras

Figura 1. Aplicaciones cotidianas de dispositivos biomédicos metálicos; (a) placas de fractura, (b) remplazo de cadera (hueso), (c) stents, (d) prótesis de rodilla, (e) implantes dentales, (f) tornillos.

Figura 2. (a) Microestructura de una aleación Co - Cr - Mo en condición de colada con enfriamiento lento observada por microscopía electrónica de barrido (MEB), donde se observan dendritas columnares altamente segregadas y una distribución homogénea de carburos localizados en regiones interdendríticas<sup>[9]</sup>; (b) microestructura típica de una aleación ASTM F75 solidificada convencionalmente observada por microscopía óptica (MO). Los precipitados tipo bloque ( $M_{23}C_6$ ) son observados en la matriz FCC <sup>[10]</sup>.

Figura 3. Efecto de los elementos aleantes sobre la temperatura de transformación  $\gamma$  - FCC  $\leftrightarrow$   $\epsilon$  - HCP como función de la solubilidad de elementos en la fase  $\gamma$  - FCC <sup>[13]</sup>.

Figura 4. Micrografías por (MEB) mostrando la morfología de la martensita en sus modos: a) atérmica <sup>[2]</sup>; b) isotérmica <sup>[2]</sup> y c) inducida por deformación <sup>[15]</sup>. La figura (c) muestra el resultado de realizar un tratamiento de homogenización, seguido de una laminación con una reducción del 10% seguido de un recocido sobre una aleación Co - Cr - Mo.

Figura 5. Micrografías por microscopía electrónica de barrido (MEB): (a) morfología laminar-perlítica localizada en las cercanías de un precipitado de tipo  $M_{23}C_6$  <sup>[10]</sup>, (b) morfología de banda transgranular localiza en la matriz dendrítica <sup>[10]</sup>. (c) grano recristalizado de fase HCP formado en los límites de grano <sup>[17]</sup>.

Figura 6. Técnicas de solidificación rápida: (a) atomización por doble flujo - Twin Fluid Atomization (TFA) <sup>[26]</sup>, (b) fusión selectiva por láser - Selective Laser Melting (SLM) <sup>[23]</sup>, (c) métodos de enfriamiento - Chill method <sup>[25]</sup>.

Figura 7. Diagrama de fases para el sistema binario Co - Cr <sup>[32]</sup>.

Figura 8. Secuencia de transformación durante la etapa de recuperación, recristalización y crecimiento de grano: (a) red de dislocaciones, (b) formación de celdas, (c) eliminación de dislocaciones en las celdas, (d) formación de subgranos y (e) crecimiento de subgranos <sup>[38]</sup>.

Figura 9. Cambio en las propiedades mecánicas y microestructurales a través del proceso recuperación, recristalización y crecimiento de grano <sup>[38]</sup>.

Figura 10. Efecto del envejecimiento isotérmico a 850° C sobre la microestructura de la aleación F75 observada con microscopía óptica (MO): (a) 3 h, (b) 10 h, y (c) 120 h <sup>[10]</sup>.

Figura 11. Patrones de difracción de rayos X para muestras envejecidas isotérmicamente a 850° C durante 0, 20 y 50 hrs. Las muestras fueron previamente homogenizadas a 1150° C durante una con un posterior tratamiento de temple <sup>[10]</sup>.

Figura 12. (a) Curvas de cinética de transformación isotérmica para la formación de la fase HCP a 800 ° C en aleaciones F75: (negra) forjada y (azul) condición de colada. Las muestras fueron previamente homogeneizadas durante 1 hora a 1150° C; (b) Diagrama TTT de la transformación cinética para la aleación F75<sup>[10]</sup>.

Figura 13. Imágenes obtenidas por EBSD; (a) condición a 900° C por 30 minutos; la flecha negra señala el crecimiento de un nuevo grano de fase HCP, (b) mapa de fases, donde se observa mayoritariamente la presencia de la fase HCP, (c) fracción de área de un nuevo grano HCP en función del tiempo de envejecimiento logarítmico en la aleación Co-29Cr-6Mo obtenido a 900 °C; (d) gráfico

de Avrami de  $\ln \ln (1 / (1-Y))$  frente a  $\ln (t)$  para los nuevos granos de martensita HCP de la aleación Co-29Cr-6Mo envejecida a 900° C [42].

Figura 14. Imágenes de microscopía óptica (MO): (a) condición de fabricación de aleación de Co - Cr-Mo por LSM; Condición de tratamiento térmico por 6 hrs a; (b) 750 °C, (c) 900 ° C (d) 1050° C, (e) 1150° C [51]. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB): (f) condición de fabricación de aleación de Co - Cr- Mo por LSM; Condición de tratamiento térmico por 6 hrs a; (g) 750 °C, (h) 900 ° C (i) 1050° C, (j) 1150° C [51].

Figura 15. Mapas de EBSD. (a-e) Mapas de fronteras de grano, (f-J) Mapas KAM que señala la tensión residual: (a,f) Condición de fabricación de aleación de Co - Cr- Mo por LSM; condición de tratamiento térmico por 6 hrs a; (b,g) 750 °C, (c,h) 900 ° C (d,i) 1050° C, (e,j) 1150° C [51].

Figura 16. Evolución de la fracción de fase HCP a distintas temperaturas de tratamiento isotérmico aplicado a una aleación Co - Cr- Mo obtenida por LSM [51].

Figura 17. Mapas de EBSD de fronteras de grano y fase presente en aleación Co-28Cr-6Mo-0.23C-0.2. fabricada por EBM en condición de: (a) fabricación, (b)tratamiento de envejecido a 750° / 12 hrs + T. y (c) tratamiento de envejecido a 750°C / 12 hrs. + T+ recocido a 1000°C por 10 min. Nota: T: Temple [57].

Figura 18. Variación del tamaño de grano y fracción de fase FCC en las rutas de tratamiento térmico implementadas sobre una aleación Co-28Cr-6Mo-0.23C-0.2. fabricada por EBM [57].

Figura 19. Esquema del proceso de fusión y solidificación.

Figura 20. Esquema del proceso de tratamientos isotérmicos.

Figura 21. Difractograma de las muestras de Co - 25 %Cr tratadas isotérmicamente a 750° C por; 30 minutos, 60 minutos y 120 minutos. Se incluye el correspondiente a la condición de colada.

Figura 22. Difractograma de las muestras de Co - 25 %Cr tratadas isotérmicamente a 800° C por; 30 minutos, 60 minutos y 120 minutos. Se incluye el correspondiente a la condición de colada.

Figura 23. Difractograma de las muestras de Co - 25 %Cr tratadas isotérmicamente a 900° C por; 30 minutos, 60 minutos y 120 minutos. Se incluye el correspondiente a la condición de colada.

Figura 24 Variación del porcentaje en volumen de la fase HCP a lo largo del tiempo en las 3 temperaturas implementadas; 750° C, 800° C y 900° C. La condición de colada registro un 99.92 % en volumen.

Figura 25. Variación del parámetro de red  $a_{FCC}$  a lo largo del tiempo en las 3 temperaturas implementadas; 750° C, 800° C y 900° C. La condición de colada registro un valor de 3.452 Å.

Figura 26. Variación del parámetro de red  $a_{HCP}$  a lo largo del tiempo en las 3 temperaturas implementadas; 750° C, 800° C y 900° C. La condición de colada registro un valor de 2.519 Å.

Figura 27. Variación del parámetro de red  $c_{HCP}$  a lo largo del tiempo en las 3 temperaturas implementadas; 750° C, 800° C y 900° C. La condición de colada registro un valor de 4.055 Å.

Figura 28. Variación de la relación  $c_{HCP}/a_{FCC}$  a lo largo del tiempo en las 3 temperaturas implementadas; 750° C, 800° C y 900° C. La condición de colada registro un valor de 1.1747.

Figura 29. Variación de la energía de falla de apilamiento ( $\gamma_{SFE}$ ) a lo largo del tiempo en las 3 temperaturas implementadas; 750° C, 800° C y 900° C. La condición de colada registro un valor de 48.098 mJ/m<sup>2</sup>.

Figura 30. Microestructura de la aleación Co-25% Cr solidificada rápidamente en condición de colada. (a) dendritas columnares que evidencian la dirección de solidificación. (b) placas de martensita atérmica dentro del brazo dendrítico primario.

Figura 31. Evolución microestructural progresiva de la aleación Co-25% Cr solidificada rápidamente a 750° C por: (a) 30 minutos, (b) 60 minutos y (c) 120 minutos. El cuadro blanco señala la proporción de área tomada de la imagen para contabilizar la fracción recristalizada.

Figura 32. Evolución microestructural progresiva de la aleación Co-25% Cr solidificada rápidamente a 800° C por: (a) 30 minutos, (b) 60 minutos y (c) 120 minutos. El cuadro blanco señala la proporción de área tomada de la imagen para contabilizar la fracción recristalizada.

Figura 33. Evolución microestructural progresiva de la aleación Co-25% Cr solidificada rápidamente a 900° C por: (a) 30 minutos, (b) 60 minutos y (c) 120 minutos. El cuadro blanco señala la proporción de área tomada de la imagen para contabilizar la fracción recristalizada.

Figura 34. Variación de la fracción recristalizada total con respecto a tiempo y temperatura aplicado.

Figura 35. Gráfico de la ecuación JMAK de  $\ln \ln (1 / (1-Y))$  frente a  $\ln (t)$  para los nuevos granos de martensita HCP formados en las temperaturas de trabajo.

Figura 36. Variación de la dureza Vickers a lo largo del tiempo en las 3 temperaturas implementadas; 750° C, 800° C y 900° C. La condición de colada registro un valor de 320.3 HV.

Figura 37. Curvas esfuerzo – deformaciones ingenieriles obtenidas mediante ensayos de tensión uniaxial para las condiciones de tiempo a; 30, 60 y 120 min. sometidas a 750° C.

Figura 38. Curvas esfuerzo – deformaciones ingenieriles obtenidas mediante ensayos de tensión uniaxial para las condiciones de tiempo a; 30, 60 y 120 min. sometidas a 800° C.

Figura 39. Curvas esfuerzo – deformaciones ingenieriles obtenidas mediante ensayos de tensión uniaxial para las condiciones de tiempo a; 30, 60 y 120 min. sometidas a 900° C.

Figura 40. Fractografías de la zona central de las probetas de tensión de las distintas condiciones (a) colada y (b) 800° C por 60 minutos.

## Índice de tablas

Tabla 1. Comparación de propiedades mecánicas de biomateriales biomédicos [7].

Tabla 2. Resultados en las propiedades mecánicas de algunas aleaciones base Co-Cr sometidas a tratamientos isotérmicos. Nota; C: Condición de colada, T: Temple, PIC: Proceso Isostático en Caliente (4 hrs. a 1200° C con una presión de 102 MPa en atmósfera de Ar).

Tabla 3. Propiedades mecánicas de la aleación fabricada por LSM y tratada térmica a diferentes temperaturas durante 6 hrs [51].

Tabla 4. Descripción de las rutas térmicas empleadas en la aleación Co-28Cr-6Mo-0.23C-0.2 [57].

Tabla 5. Propiedades termodinámicas de la aleación Co - 25 % Cr. necesarias para determinar la energía de falla de apilamiento ( $\gamma_{SFE}$ ). En dónde:  $\sigma$  es la energía de interfase entre las fases FCC y HCP; N es el número de Avogadro y  $\Delta G^{\gamma \leftrightarrow \epsilon}$  es la diferencia en la energía libre de Gibbs asociada a la transformación martensítica.

Tabla 6. Intensidades relativas de los picos  $(10\bar{1}1)_{HCP}$ ,  $(200)_{FCC}$  y % en volumen de la fase HCP.

Tabla 7. Parámetros de red a y c de los sistemas cristalinos FCC y HCP, relación  $c_{HCP}/a_{FCC}$ , distancia interplanar en el plano (111) (p) y energía de apilamiento ( $\gamma_{SFE}$ ) para cada una de las condiciones de tratamiento térmico implementadas.

Tabla 8. Tamaño de grano primario y secundario determinado para cada una de las condiciones de tratamiento isotérmico aplicado.

Tabla 9. Valores del % de recristalización total, primaria y secundaria de cada una de las condiciones estudiadas.

Tabla 10. Resultados de las durezas Vickers obtenidas en las condiciones de tiempo y temperatura implementadas.

Tabla 11. Resumen de propiedades mecánicas alcanzadas bajo las distintas condiciones de tratamiento térmico implementadas.

## 1. Siglas y abreviaturas

ASTM	American Society for Testing and Materials
BCC	Estructura cúbica centrada en las caras, de sus siglas en inglés “Body Centered Cubic”
%E	Porcentaje de elongación
EBM	Fusión por haz de electrones , de sus siglas en inglés “Electron Beam Melting”
EBSD	Difracción de electrones por retrodispersión, ingles “Electron Backscatter Diffraction”
FCC	Estructura cúbica centrada en las caras, de sus siglas en inglés “Face Centered Cubic”
HCP	Estructura hexagonal compacta, de sus siglas en inglés “Hexagonal Close Packed”
JMAK	Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogov
KAM	Desorientación promedio del Kernel, de sus siglas en inglés “Kernel Average M.”
MEB	Microscopía electrónica de barrido
MO	Microscopia óptica
PIC	Proceso isostático en caliente
SFE	Energía de falla de apilamiento, de sus siglas en inglés “Stacking Fault Energy”
SLM	Fusión selectiva por láser, de sus siglas en inglés “Selective Laser Melting”
TFA	Atomización de doble flujo, de sus siglas en ingles “ Twin Fluid Atomization”
UTS	Esfuerzo máximo de tensión, de sus siglas en inglés “Ultimate Tensile Strength”
YS	Esfuerzo de cedencia, de sus siglas en inglés “Yield Strength”

## 2. Resumen

Las aleaciones base Co – Cr son ampliamente utilizadas en aplicaciones biomédicas debido a su excelente resistencia a la corrosión, desgaste y propiedades mecánicas. Estas propiedades están íntimamente ligadas a las cantidades relativas de fase  $\gamma$  – FCC (cúbica centrada en las caras) y  $\epsilon$  – HCP (hexagonal compacta) presentes en la aleación.

Sin embargo, la transformación de fase  $\gamma \leftrightarrow \epsilon$  está severamente limitada por eventos de nucleación, lo que da como consecuencia que en las aleaciones Co – Cr solidificadas convencionalmente la fase  $\gamma$  – Co (FCC) esté presente de manera metaestable. Trabajos recientes demuestran que la solidificación rápida promueve la formación de una gran cantidad de defectos cristalinos que, a su vez, son sitios de nucleación efectivos que dan lugar a la formación de embriones de martensita –  $\epsilon$  facilitando dicha transformación de fase.

Por otro lado, se ha establecido que la transformación martensítica en las aleaciones base Co – Cr puede ser inducida en tres modos cinéticos: atérmico, isotérmico e inducido por deformación. Sin embargo, a pesar del gran número de publicaciones, existe información muy limitada sobre la evolución de la martensita durante los tratamientos isotérmicos en aleaciones base Co – Cr solidificadas rápidamente.

El presente proyecto de tesis tiene como principal objetivo determinar el efecto de distintos tratamientos isotérmicos sobre los eventos microestructurales y las propiedades mecánicas en una aleación base Co – Cr solidificada rápidamente. Para dicho propósito se contempló la fabricación de placas de la aleación Co - 25 wt. % Cr mediante el uso de un horno de inducción con sistema de vacío. Cabe mencionar que durante el proceso se implementó la refinación del baño líquido mediante el control de escoria y desgasificado según la patente MX/a/2017/008625. Para realizar la colada de la aleación se utilizó un molde rectangular de cobre acoplado a un sistema de enfriamiento con recirculación de agua a una temperatura constante de 25° C. Las dimensiones finales de las placas producidas fueron de 10 cm de largo, 5 cm de ancho por 7 mm de espesor. Secciones de muestras, cortadas de la placa en condición de colada, fueron encapsuladas en argón y tratadas isotérmicamente a temperaturas de: 750° C, 800° C y 900° C por tiempos de 30, 60 y 120 minutos. La caracterización microestructural de todas las condiciones fue llevada a cabo empleado la técnica de difracción de rayos X, con el objetivo de determinar las fases presentes. El uso de la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) se usaron para revelar la microestructura y estudiar su cambio a lo largo de las diferentes condiciones de tiempo y temperatura. Finalmente, las propiedades mecánicas fueron determinadas mediante ensayos de dureza Vickers y de tensión.

Los resultados obtenidos mostraron la evolución de una estructura dendrítica columnar, libre de segregación interdendrítica, sin presencia de precipitados y con la morfología característica de martensitas atérmicas en la condición de colada a granos equiaxiales sumamente definidos derivados de la recristalización estática provocada por los tratamientos isotérmicos. En cuanto a las propiedades mecánicas estas se ven mayormente favorecidas en la condición de 800° C por 60 minutos, en donde se alcanzan valores de 634.71 MPa para el último esfuerzo de cedencia y 50.94 % de ductilidad. Aspecto respaldado por los cambios en los parámetros de red de las fases FCC y HCP, cociente de

la relación  $c/a$  y fractografía, en donde en esta última se observa un cambio de comportamiento frágil a completamente dúctil del material.

### 3. Justificación

Dado los requerimientos en términos de propiedades mecánicas para las aleaciones base cobalto que se aplican en la industria biomédica tales como: prótesis de cadera, rodilla, “stents” coronarios entre otros. Se necesitan diseñar materiales desde su composición química y tratamientos térmicos que logren una relación de microestructura – propiedades mecánicas únicas, permitiendo de esta manera la obtención de aleaciones base cobalto con un desempeño excepcional.

Convencionalmente las aleaciones base Co - Cr están compuestas de dos fases:  $\gamma$  – FCC (Cúbica centrada en las caras) y  $\epsilon$  – HCP (Hexagonal compacta) estables a alta y temperatura ambiente respectivamente. Para incrementar sus propiedades, los tratamientos térmicos han sido implementados con la finalidad de variar la fracción de volumen de las fases mencionadas, generar un cambio microestructural y obtener una mejora significativa en las propiedades mecánicas, de corrosión, desgaste y biocompatibilidad. Sin embargo, existe muy poca información sobre los tratamientos isotérmicos aplicados a aleaciones base Co - Cr solidificadas rápidamente y su relación con los beneficios microestructurales derivados por las altas tasas de enfriamiento durante la solidificación.

El presente trabajo de tesis está enfocado a reportar los hallazgos más sobresalientes resultados de la implementación de tratamientos isotérmicos en una aleación Co - 25% Cr solidificada rápidamente.

### 4. Hipótesis

El análisis de la evolución microestructural y de propiedades mecánicas obtenidas para distintos tratamientos isotérmicos permitirán estudiar y comprender la transformación martensítica en su modo cinético isotérmico en la aleación Co - 25% Cr solidificada rápidamente. Además, de determinar los parámetros (temperatura y tiempo) que permitan alcanzar las mejores propiedades mecánicas para su aplicación en dispositivos biomédicos.

### 5. Objetivos

#### 5.1 General

Determinar el efecto de distintos tratamientos isotérmicos sobre los eventos microestructurales y propiedades mecánicas en una aleación Co - 25% Cr solidificada rápidamente.

#### 5.2 Específicos

- Relacionar los beneficios microestructurales obtenidos por la solidificación rápida con la progresión de la transformación martensítica isotérmica.
- Estudiar mediante la evolución microestructural, cambios en las propiedades mecánicas y la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov, la cinética de transformación martensítica en su modo isotérmico.
- Determinar los parámetros de temperatura y tiempo que permitan alcanzar las mejores propiedades mecánicas de la aleación para su aplicación en dispositivos biomédicos.

## 6. Introducción

### 6.1 Biomateriales

La ciencia de los biomateriales es una rama multidisciplinaria enfocada a hacer frente a las necesidades médicas mediante la implementación de dispositivos fabricados con diferentes materiales, reestableciendo con ello funciones biológicas del cuerpo humano [1], mejorando la calidad vida y contribuyendo, además, al desarrollo científico y tecnológico en el avance de la ciencia de los materiales, tomando siempre en consideración aspectos éticos y regulatorios [2]. En la actualidad, las clases más comunes de materiales empleados en la fabricación de dispositivos biomédicos son: los polímeros, cerámicos, compuestos y metálicos. Siendo estos últimos los más utilizados, entre un 70 y 80 % del total [3]. Esto debido a su buen desempeño mecánico (resistencia mecánica, ductilidad, tenacidad); alta resistencia a la corrosión y buenas características de biocompatibilidad [4]. Los principales grupos de materiales biomédicos metálicos son: a) aceros inoxidable, b) titanio y aleaciones base titanio y c) aleaciones cobalto - cromo. Algunas aplicaciones concretas de estos biomateriales metálicos son: mallas, placas y tornillos craneofaciales, stents cardiovasculares, implantes dentales; e implantes de fijación de hueso y soporte de carga empleados en ortopedia [5,6]. Algunos de estos ejemplos pueden observarse en la figura 1.

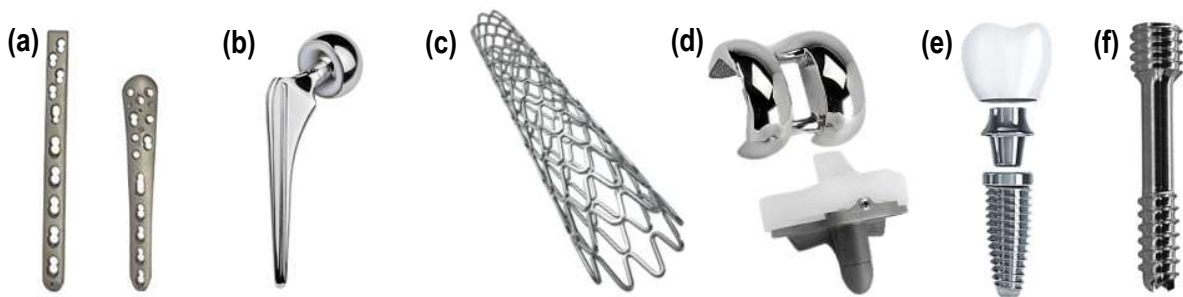


Figura 1. Aplicaciones cotidianas de dispositivos biomédicos metálicos; (a) placas de fractura, (b) replazo de cadera (hueso), (c) stents, (d) prótesis de rodilla, (e) implantes dentales, (f) tornillos [5,6].

### 6.2 Aleaciones base cobalto - cromo

Las aleaciones base Co – Cr son ampliamente utilizadas en aplicaciones biomédicas debido a su excelente resistencia a la corrosión, desgaste y propiedades mecánicas. Estas propiedades están íntimamente ligadas a las cantidades relativas de fase  $\gamma$  – FCC (cúbica centrada en las caras) y  $\epsilon$  – HCP (hexagonal compacta) presentes en la aleación.

Sin embargo, la transformación de fase  $\gamma \leftrightarrow \epsilon$  está severamente limitada por eventos de nucleación, lo que da como consecuencia que en las aleaciones Co – Cr solidificadas convencionalmente la fase  $\gamma$  – FCC esté presente de manera metaestable. Además, hay que tener en cuenta que el desempeño de cualquier aleación puede variar drásticamente dependiendo de su composición química y procesamiento. Por esta razón, las aleaciones Co - Cr están clasificadas dependiendo de estos dos factores principalmente [2]. En la tabla 1 podemos comparar de manera general algunas de las



propiedades mecánicas de las aleaciones Co - Cr en comparación con el resto de biomateriales metálicos más importantes.

Tabla 1. Comparación de propiedades mecánicas de biomateriales biomédicos [7].

Material	Módulo de Young (GPa)	$\sigma_{Cedencia}$ (MPa)	$\sigma_{Ult}$ (MPa)
Acero inoxidable	190	221-1213	586-1351
Titanio	110	485	760
Ti-6Al-4V	116	896-1034	965-1103
Aleaciones cobalto-cromo	210-253	448-1634	655-1896

Una de las principales aleaciones comerciales base Co - Cr es la ASTM F75, en donde el máximo contenido de carbono es de 0.25% en peso. La adición de este elemento es indispensable, ya que suprime la formación de la fase  $\sigma$  formando carburos, dando como resultado un material con mayor resistencia al desgaste. La microestructura típica en condición de colada presenta una matriz dendrítica donde la fase predominante es la  $\gamma$  - FCC con remanentes de martensita atérmica. Se identifican además carburos de tipo bloque  $M_{23}C_6$  (M: Cr, Co, Mo), observados comúnmente en aleaciones de composición química similar, que aparecen en las regiones con segregación interdendrítica y límites de grano [8].

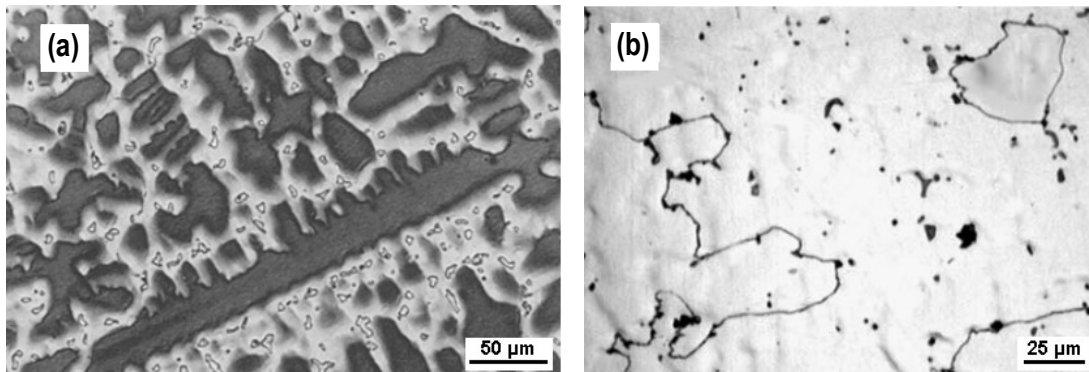


Figura 2. (a) Microestructura de una aleación Co - Cr - Mo en condición de colada con enfriamiento lento observada por microscopía electrónica de barrido (MEB), donde observan dendritas columnares altamente segregadas y una distribución homogénea de carburos localizados en regiones interdendríticas [9];(b) a) microestructura típica de una aleación ASTM F75 solidificada convencionalmente observada por microscopía óptica (MO). Los precipitados tipo bloque ( $M_{23}C_6$ ) son observados en la matriz FCC [10].

### 6.3 Principales modos cinéticos de la transformación martensítica en las aleaciones Co - Cr

Es importante establecer que la transformación martensítica no involucra procesos de difusión y, por consiguiente, la composición del producto es la misma que la de la fase original. En cambio, esta transformación de fase se produce por un proceso de deformación por corte resultando en un “re-arreglo” coordinado y ordenado de la configuración atómica, siendo su cinética y morfología dominadas por la energía de deformación, originada por los desplazamientos de tipo cortante [11,12].

Los elementos de aleación empleados comúnmente en las aleaciones base Co - Cr tienen un efecto significativo en la transformación martensítica. Este efecto estabilizador de la fase FCC o HCP está representada en la figura 3 [13]. El eje horizontal muestra el cambio en la temperatura de la transformación  $\gamma$ -Co $\leftrightarrow$   $\epsilon$ -Co para el cobalto puro con 1% atómico de elementos aleantes. El eje vertical muestra la solubilidad de los elementos aleantes en la fase  $\gamma$ -Co, FCC.

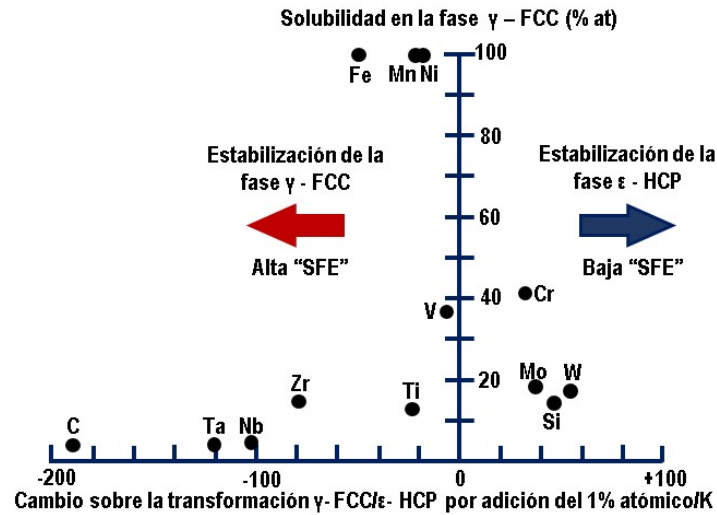


Figura 3. Efecto de los elementos aleantes sobre la temperatura de transformación  $\gamma$  - FCC  $\leftrightarrow$   $\epsilon$  - HCP como función de la solubilidad de elementos en la fase  $\gamma$  - FCC [13].

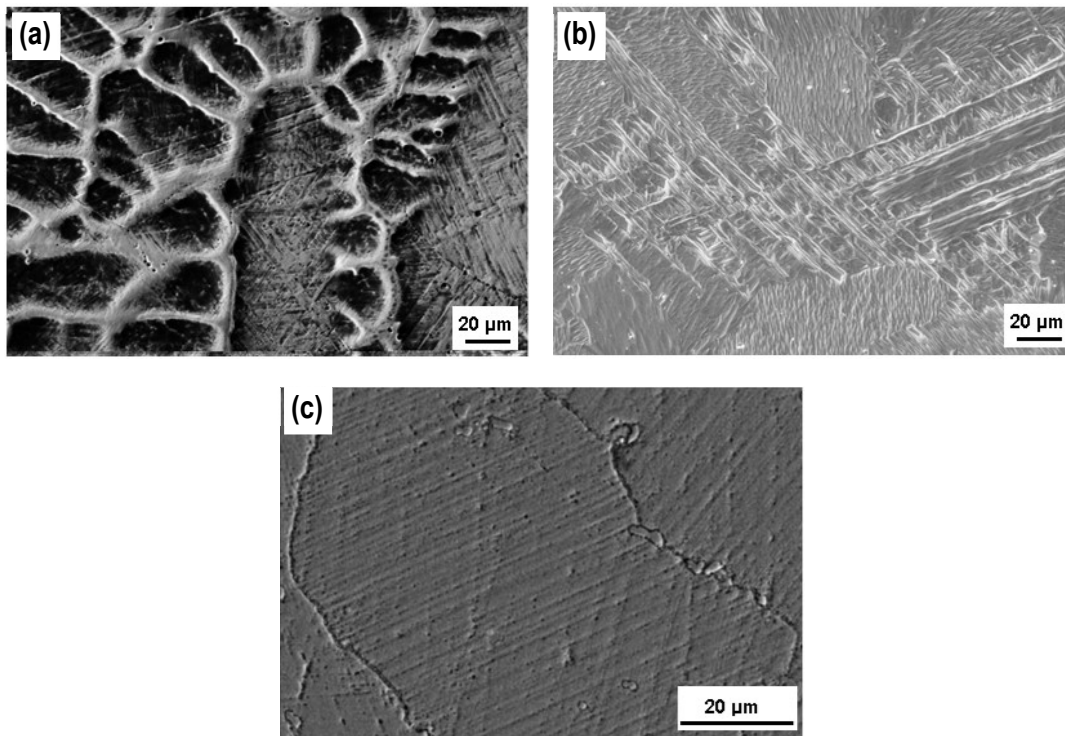


Figura 4. Micrografías por (MEB) mostrando la morfología de la martensita en sus modos: a) atérmica [2]; b) isotérmica [2] y c) inducida por deformación [15].

### 6.3.1 Modo cinético atérmico

La martensita atérmica se caracteriza morfológicamente por la presencia de un enrejado de finas marcas rectas transgranulares dentro de las dendritas FCC <sup>[10,16]</sup>. El desarrollo de este arreglo enrejado está relacionado con la formación de la  $\epsilon$  - martensita atérmica (HCP), a partir del plano habito (111) de la fase matriz con estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC).

### 6.3.2 Modo cinético isotérmico

En el modo isotérmico, se reporta que la secuencia comienza con eventos de nucleación autocatalítica localizada en los carburos secundarios más cercanos. Acompañado de un simultáneo desarrollo de las placas delgadas y largas de martensitas paralelas, las cuales se presentan en el centro de los brazos dendríticos <sup>[10]</sup>. Cabe mencionar, que las placas de martensita isotérmica siguen las direcciones paralelas de las estrías relacionadas con la martensita atérmica.

La cinética de este tipo de transformaciones, puede estudiarse mediante una expresión cinética (Ec. (1)) conocida como ecuación de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov:

$$Y = 1 - \exp(-kt^n) \quad \text{Ec. (1)}$$

Donde Y corresponde a la fracción transformada, k es el coeficiente de la temperatura dependiente de la velocidad de reacción, n la constante dependiente de la naturaleza del mecanismo del crecimiento implicado en la transformación y t el tiempo.

La transformación martensítica isotérmica involucra la formación de tres formas de la fase producto HCP, microestructuralmente diferentes entre sí las cuales son ejemplificadas en la figura 5. La morfología HCP<sub>1</sub> exhibe una morfología laminar - perlítica con una baja densidad de fallas de apilamiento, localizada generalmente en la periferia de precipitados del tipo M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>. Mientras que HCP<sub>2</sub> se caracteriza por una serie de bandas rectas y alargadas consistente de placas paralelas al plano (111)<sub>FCC</sub>. Y finalmente, HCP<sub>3</sub> muestra una morfología de grano equiaxiado.

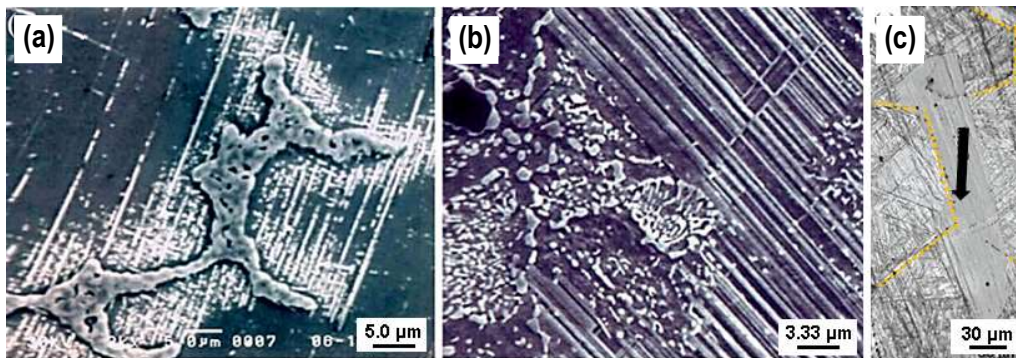


Figura 5. Micrografías por microscopía electrónica de barrido (MEB): (a) morfología laminar-perlítica localizada en las cercanías de un precipitado de tipo M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> <sup>[10]</sup>, (b) morfología de banda transgranular localiza en la matriz dendrítica <sup>[10]</sup>. (c) grano recrystalizado de fase HCP formado en los límites de grano <sup>[17]</sup>.

### 6.3.3 Modo cinético inducido por deformación

Se ha demostrado que la fase FCC se transforma en HCP durante la deformación plástica a temperatura ambiente. Esta transformación ocurre por corte de  $a/6 \langle 112 \rangle$  en el plano (111) y es referida como Transformación Martensítica Inducida por Deformación (SIMT por sus siglas en inglés) [18,19]

La SIMT ha sido observada en metales con una estructura cristalina FCC y que además poseen una baja energía de falla de apilamiento (SFE), tales como las aleaciones base cobalto [20,21] y los aceros austeníticos. Ya que a medida que disminuye la SFE, aumenta el ancho de las fallas de apilamiento (SF) entre las dislocaciones parciales de Shockley formadas por la disociación de las dislocaciones perfectas. Si las fallas de apilamiento se introducen en cada segundo plano atómico (111) de la estructura FCC, la secuencia de apilamiento en el plano cambia de ABCABC de una estructura FCC a ABAB para una HCP. Olson y Cohen [22] establecen que pueden ser de dos tipos, según el origen de los sitios donde la nucleación martensítica se lleva a cabo: asistida por esfuerzo e inducida por deformación.

### 6.4 Efectos de la solidificación rápida en las aleaciones Co - Cr

La solidificación rápida (SR) normalmente involucra una extracción de calor del líquido con velocidades de enfriamiento superiores a  $10^3$  K/s [23,24]. Las técnicas de solidificación se han clasificado en tres categorías [25]: a) Métodos de pulverización (Spray methods), b) Métodos de superficie (Weld methods) y c) Métodos de enfriamiento (Chill methods). La figura 6 muestra algunas de las técnicas aplicadas a las aleaciones base Co - Cr.

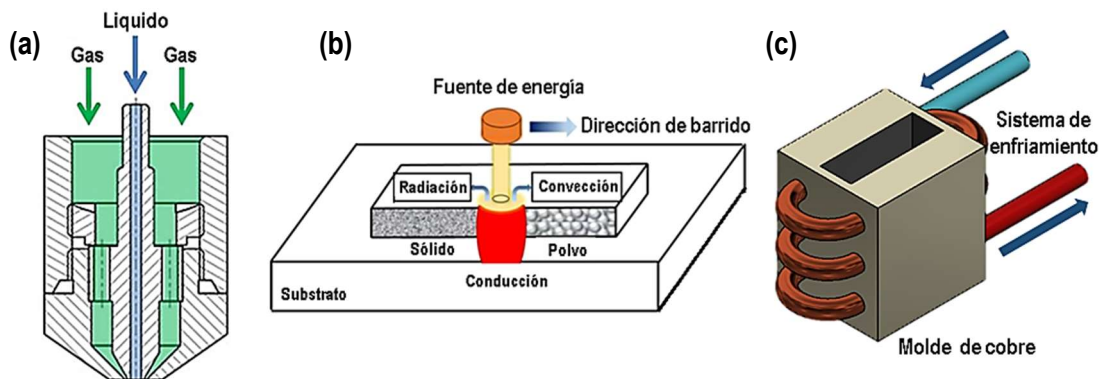


Figura 6. Técnicas de solidificación rápida: (a) atomización por doble flujo - Twin Fluid Atomization (TFA) [26], (b) fusión selectiva por láser - Selective Laser Melting (SLM) [23], (c) métodos de enfriamiento - Chill method [25].

Partiendo del diagrama binario del sistema Co - Cr, Figura 7, se observa que la temperatura de equilibrio entre las estructuras cristalinas FCC y HCP varía con respecto a la cantidad de Cr. Pero se espera que a bajas temperaturas la fase estable sea la hexagonal compacta [27,28]. Sin embargo, debido a que este tipo de aleaciones son solidificadas bajo técnicas convencionales, la fase abundante a temperatura ambiente es la cúbica centrada en las caras [29,30,31]. Con lo que, se presenta la

evidencia de que la transformación martensítica,  $\gamma - \text{Co} \leftrightarrow \varepsilon - \text{Co}$ , está severamente limitada bajo condiciones normales de solidificación.

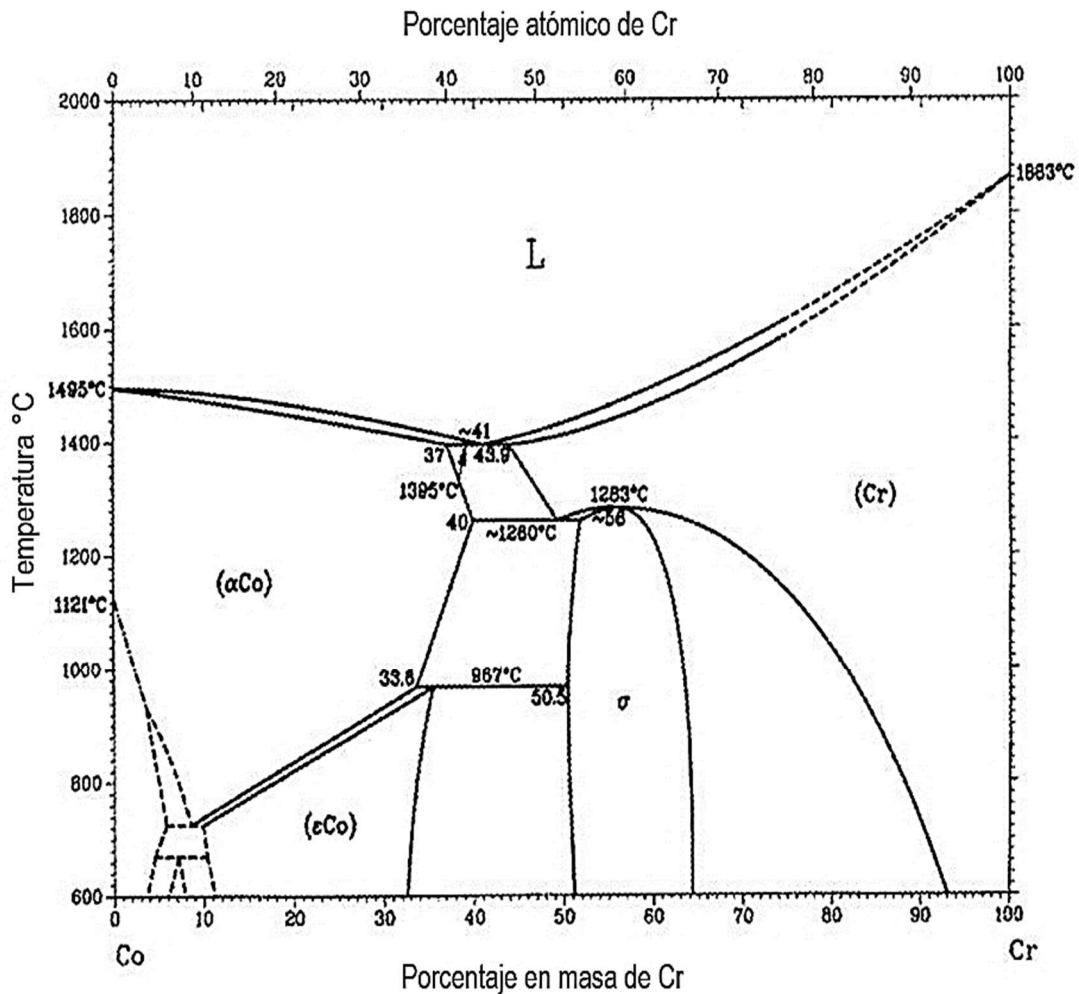


Figura 7. Diagrama de fases para el sistema binario Co-Cr [32].

Investigaciones recientes, han demostrado que un control adecuado durante el proceso de solidificación (fundición y posterior colada del metal líquido), como es la solidificación rápida con regímenes de enfriamiento superiores a los 300 k/s, promueven la formación de una gran cantidad de defectos cristalinos (vacancias, fallas de apilamiento, dislocaciones, etc.) que, a su vez, son sitios de nucleación efectivos que dan lugar a la formación de embriones de martensita -  $\varepsilon$  facilitando dicha transformación de fase [14]. Lo que también se traduce en el drástico incremento en la formación de la fase martensítica  $\varepsilon - \text{Co}_{\text{HCP}}$  inducida atómicamente con un valor mayor al 90% vol.

Otro efecto notable es el atrapamiento de soluto ("solute trapping") que experimentalmente se traduce en la extensión de la solubilidad de soluto en solución sólida y la eliminación de regiones segregadas en el material [33,34,35]. Además, con estas velocidades de enfriamiento elevadas, se logra también una disminución en la cantidad de precipitados presentes en este tipo de materiales y un refinamiento microestructural, orientando las dendritas en una dirección preferente a la extracción de calor.

## 6.5 Fenómeno de recuperación, recrystalización y crecimiento de grano

Durante la aplicación de procesamientos termomecánicos, la estructura interna de los materiales sufre una considerable deformación con lo que se alcanza un estado termodinámico inestable. La recuperación se refiere a los cambios microestructurales ocurridos anteriores a la recrystalización. Estos cambios en la estructura interna adoptan arreglos de dislocaciones con una configuración de menos energía [36].

Dentro de los mecanismos que operan durante la fase de recuperación estos pueden estar influidos por la temperatura a la cual ocurre. Por ejemplo, a bajas temperaturas los mecanismos predominantes son; la migración de defectos puntuales hacia límites de grano o dislocaciones y la combinación de defectos puntuales. A temperaturas intermedias puede darse la aniquilación de dislocaciones, crecimiento de subgranos o un rearrreglo de las dislocaciones. Por otro lado, a alta temperatura; el trepado de dislocaciones, formación de subgranos y polinización son los principales mecanismos [37].

La recrystalización en general se refiere al fenómeno de nucleación y crecimiento de granos libres de deformación. Los sitios preferenciales de nucleación son regiones donde la red presenta una elevada distorsión, siendo su dimensión de subestructura fina y el gradiente de orientación alto, por lo que el tamaño crítico para la formación de un núcleo estable es relativamente pequeño. Finalmente, el proceso denominado crecimiento de grano, es llevado a cabo por la migración y coalescencia de límites de grano [38].

Un resumen esquemático de la evolución de la microestructura durante las 3 etapas; recuperación, recrystalización y crecimiento de grano es presentado en la figura 8. Por otro lado, en la figura 9 se muestra el cambio ocasionado en las propiedades mecánicas, esfuerzos internos y tamaño de grano a lo largo de estas etapas.

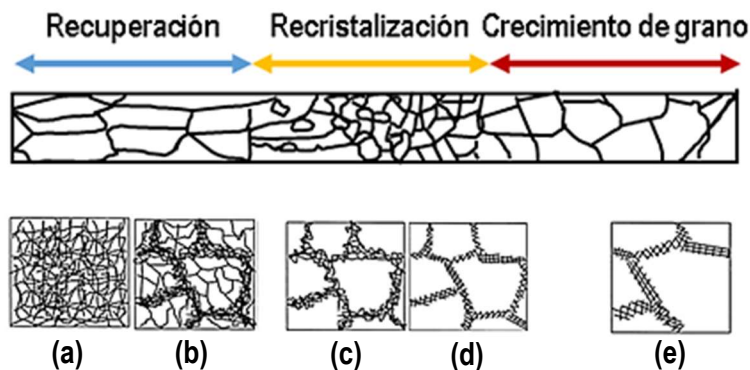


Figura 8. Secuencia de transformación durante la etapa de recuperación, recrystalización y crecimiento de grano: (a) red de dislocaciones, (b) formación de celdas, (c) eliminación de dislocaciones en las celdas, (d) formación de subgranos y (e) crecimiento de subgranos [38].

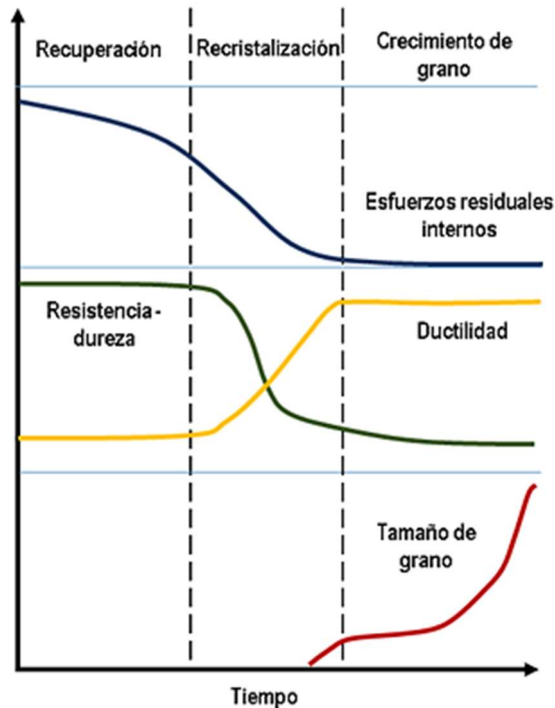


Figura 9. Cambio en las propiedades mecánicas y microestructurales a través del proceso recuperación, recristalización y crecimiento de grano [38].

La recristalización estática (SRX, por sus siglas en inglés) surge durante el tratamiento térmico de recocido efectuado habitualmente después de un trabajo de deformación plástica en frío [45]. Este proceso sigue las etapas de deformación en frío, recuperación, nucleación, recristalización y crecimiento de grano. En las primeras etapas de SRX, los núcleos se describen por límites de bajo ángulo, cuyas desorientaciones aumentan gradualmente hasta que alcanzan los valores típicos de los límites de alto ángulo. Durante el recocido, la microestructura se caracteriza por una mezcla de cantidades crecientes de granos recristalizados y cantidades decrecientes de microestructura con granos deformados. La recristalización dinámica (DRX, por sus siglas en inglés) consiste en la nucleación de nuevos granos durante la deformación a una temperatura por encima de la mitad del punto de fusión.

### 6.6 Tratamientos térmicos en aleaciones Co - Cr solidificadas convencionalmente.

H.F. López y A.J. Saldívar-G realizaron un estudio de la transformación martensítica isotérmica sobre una aleación F75. Esta aleación fue homogenizada durante 1 hora a 1150° C, templada y posteriormente sometida a diversos tratamientos de envejecido en un rango de 700 a 900° C durante intervalos de tiempo de 0 a 120 hrs. La evidencia microestructural encontrada por estos investigadores señala la formación de 2 morfologías distintas. Una ubicada en la periferia de los precipitados más gruesos, asemejando una “perlita” y otra en forma de placas en el interior de la matriz dendrítica [10].

La evolución microestructural de la martensita está representada en la figura 10. Aparentemente, la secuencia de transformación inicia con la nucleación auto catalítica de la martensita en la periferia de

los precipitados gruesos y el desarrollo paralelo de finas y dispersas placas predominantemente en los centros de los brazos dendríticos. Esto difiere de reportes donde se indica que la nucleación/transformación inicia en las fronteras de grano, lo que resulta en una apariencia de perlita laminar [40,41].

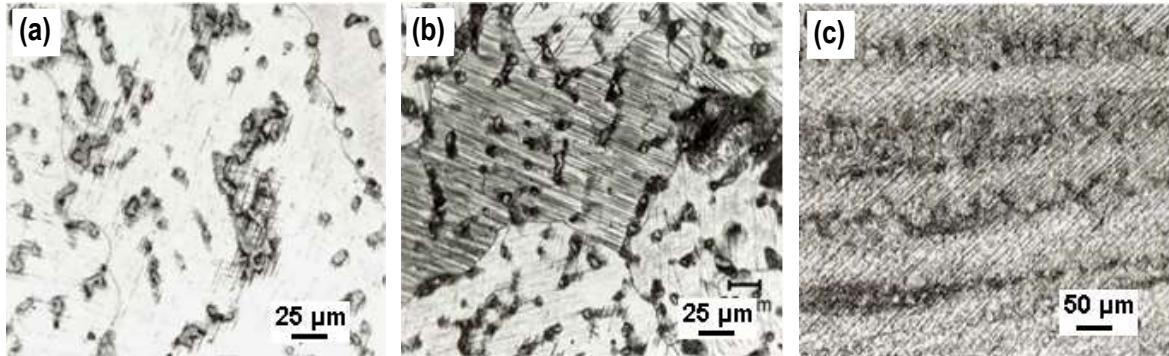


Figura 10. Efecto del envejecimiento isotérmico a  $850^{\circ}\text{C}$  sobre la microestructura de la aleación F75 observada con microscopía óptica (MO): (a) 3 h, (b) 10 h, y (c) 120 h [10].

En cuanto a la progresión de la transformación isotérmica con respecto al incremento del tiempo a la temperatura de  $850^{\circ}\text{C}$ , se observa que de acuerdo al difractograma de la figura 11, al aumentar el tiempo del tratamiento las intensidades relativas de los picos (200) y (100) de la fase FCC disminuyen, mientras que la de los picos  $(10\bar{1}0)$ , (0002) y  $(10\bar{1}1)$ , de la fase HCP aumentan.

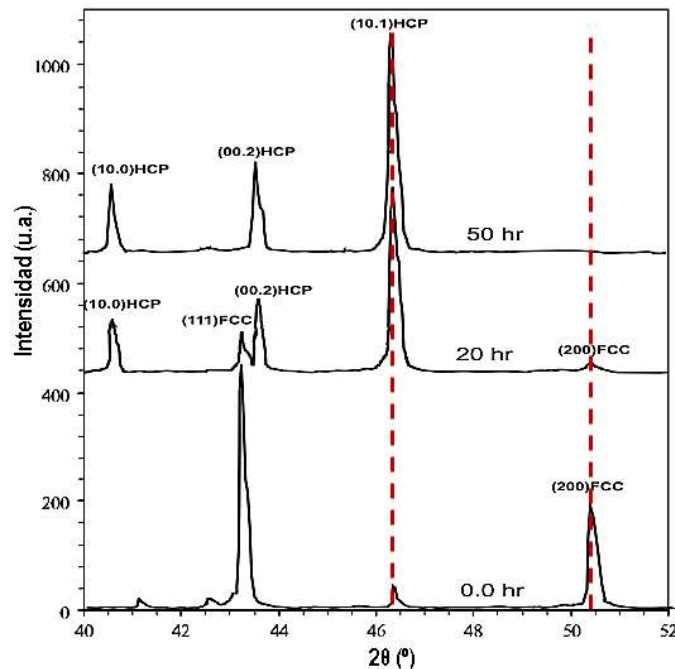


Figura 11. Patrones de difracción de rayos X para muestras envejecidas isotérmicamente a  $850^{\circ}\text{C}$  durante 0, 20 y 50 hrs. Las muestras fueron previamente homogenizadas a  $1150^{\circ}\text{C}$  durante una con un posterior tratamiento de temple [10].



Para determinar la cinética de transformación, se contabilizó la fracción en volumen de la fase HCP a diferentes temperaturas y tiempos empleando la ecuación de Sage y Gillaud [22], ( Ec. (2)). Al graficar la variación de la fracción en volumen de la fase HCP con respecto a una temperatura se obtuvieron como resultado gráficas de tipo S, como la que se muestra en la figura 12 (a). Mientras que al utilizar todos los valores obtenidos a las diferentes temperaturas y tiempos se construyó un diagrama TTT (Tiempo-Temperatura-Transformación) como el que se muestra en la figura 12 (b).

$$\text{HCP}(\text{wt.}\%) = \frac{I(10\bar{1}1)_{\text{HCP}}}{I(10\bar{1}1)_{\text{HCP}} + 1.5I(200)_{\text{FCC}}} \quad \text{Ec. (2)}$$

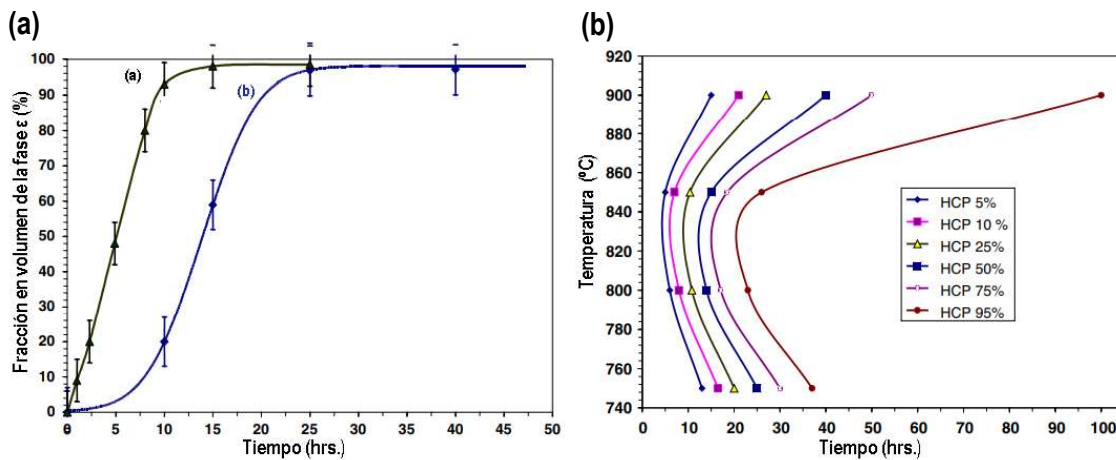


Figura 12. (a) Curvas de cinética de transformación isotérmica para la formación de la fase HCP a 800 ° C en aleaciones F75: (negra) forjada y (azul) condición de colada. Las muestras fueron previamente homogeneizadas durante 1 hora a 1150° C; (b) diagrama TTT de la transformación cinética para la aleación F75[10].

Otras investigaciones como las realizadas por Shingo Kurosu, Hiroaki Matsumoto y Akihiko Chiba [42] sobre la respuesta microestructural al aplicar tratamientos de envejecimiento a una variante de la F75 sin adición de N y C reportan la formación de granos particularmente a las temperaturas de 700 y 900 ° C. De acuerdo con figura 13 (a) la formación de los nuevos granos es predominante a la temperatura de 900° C y surge en las fronteras de grano de la fase FCC. Por lo que se trata de un fenómeno difusional, al no generarse dentro del grano original [42]. Al incrementar el tiempo del tratamiento, la transformación martensítica progresa, aspecto que es respaldado por la evidencia de rayos X que señala que la fase en mayor proporción es la HCP. En la figura 13 (c) se grafica el cambio de la fracción (área de granos formados determinada por microscopía óptica) con respecto al tiempo.

Estos autores aseguran que la transformación martensítica presenta dos tipos de comportamientos: a) difusional masivo de corto alcance; caracterizada morfológicamente por la formación de granos y b) adifusional; con la clásica morfología transgranular. Con la evidencia recopilada se estableció que el comportamiento difusional-masivo ocurre a altas temperaturas mientras que la martensita adifusional tiende a formarse a bajas temperaturas de tratamiento térmico [42].

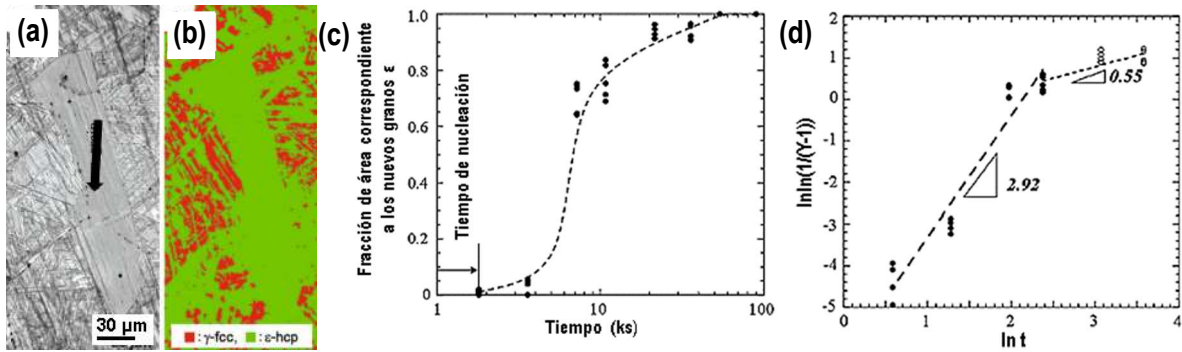


Figura 13. Imágenes obtenidas por EBSD; (a) condición a 900° C por 30 minutos; la flecha negra señala el crecimiento de un nuevo grano de fase HCP, (b) mapa de fases, donde se observa mayoritariamente la presencia de la fase HCP, (c) fracción de área de un nuevo grano HCP en función del tiempo de envejecimiento logarítmico en la aleación Co-29Cr-6Mo obtenido a 900 °C; (d) Gráfico de Avrami de  $\ln \ln (1 / (1-Y))$  frente a  $\ln (t)$  para los nuevos granos de martensita HCP de la aleación Co-29Cr-6Mo envejecida a 900° C [42].

La información recopilada de la fracción recristalizada en el tratamiento térmico de 900° C fue empleada para estudiar la cinética de formación de granos de martensita, empleado como base la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK, Ec. 1), abordada en la sección 6.3.2. Esta expresión puede reescribirse de la siguiente manera:

$$\ln \ln(1/(1 - Y)) = \ln k + n \ln t \quad \text{Ec. (3)}$$

En donde el valor de n puede ser determinado mediante el gráfico de la ecuación 3 (pendiente), deduciendo con esto el modelo del crecimiento de los nuevos granos de HCP. Tal como se observa en la figura 13 (d), existen 2 pendientes; una con un valor de 2.92 que indica que el mecanismo de crecimiento está dominado por una interfaz de crecimiento de partículas o crecimiento celular eutectoide [43]. El valor de 0.55 por otra parte no concuerda con ningún modelo establecido lo cual puede explicarse por la reducción de la tasa de transformación debido al impacto de los nuevos granos por interferencia recíproca.

Finalmente, en la siguiente página, un resumen del comportamiento de las propiedades mecánicas posterior a los tratamientos isotérmicos es resumido en la tabla 2. En general se observa un incremento de la elongación y una reducción en los esfuerzos de cedencia y última resistencia a la tensión.

Profundizando un poco más y considerando los valores de las propiedades mecánicas del acero inoxidable 316L como punto de referencia (YS = 190 MPa, UTS = 490 MPa y un % de elongación de 40). Tenemos que la aleación base cobalto con la resistencia a la cedencia más cercana a la óptima corresponde a la de una aleación HS-21 proveniente de un proceso isostático en caliente seguido de 2 ciclos isotérmicos con un temple intermedio. Sin embargo, a pesar de que la resistencia a la cedencia

puede considerarse dentro del rango para su uso como biomaterial, la ductilidad de esta condición es 2.3 veces más pequeña que la del 316L.

En el caso de la última resistencia a la tensión, todas las condiciones que aparecen en la tabla superan los 500 MPa. Esto no quiere decir que entre mayor sea el valor mejor será el material, ya que como vimos en el caso de la HS-21, hay una notable reducción en la ductilidad de los materiales. Siendo la aleación ASTM F562 la única excepción ya que alcanzó un valor de 40%.

*Tabla 2. Resultados en las propiedades mecánicas de algunas aleaciones base Co-Cr sometidas a tratamientos isotérmicos. Nota; C: Condición de colada, T: Temple, PIC: Proceso Isostático en Caliente (4 hrs. a 1200° C con una presión de 102 MPa en atmósfera de Ar).*

Referencia	Condición	$\sigma_{Cedencia}$ (MPa)	$\sigma_{Ult}$ (MPa)	% E
ASTM F75-67 <sup>[44]</sup>	C	477	851	11
	C + 815 ° C / 4 hrs. + 1225° C / 4 hrs. + T	498	1149	25
ASTM F1537 <sup>[2]</sup>	C + Recocido a 1050° C	517	1000	12
ASTM F562 <sup>[5]</sup>	C+ Recocido a 1050° C	300	800	40
Co-Cr-Mo-C <sup>[45]</sup>	C	461	741	6.25
	C + 1230° C / 1 hr. a + T	468	813	11.5
	C + 1230° C / 1 hr. + T + 650° C / 20 hrs.	477	852	11.75
	C+ PIC + 1230° C / 1 hr. + T+ 650 ° C / 20 hrs.	496	926	16
HS-21 <sup>[46]</sup>	C	547	650	5
	C + PIC + 1230° C / 2 hrs.	484	761	17
Co-Cr-Mo <sup>[47]</sup>	C	553	789	7.6
	C + 1230° C / 72 hr. + T	387	616	10.2
	C+ 1230° C / 72 hrs. + T + 700 ° C / 72 hrs.	540	664	3

## 6.7 Tratamientos térmicos en aleaciones Co - Cr solidificadas rápidamente

### 6.7.1 Fusión selectiva por láser - Selective Laser Melting (SLM)

Esta técnica consiste en fabricar piezas metálicas tridimensionales mediante la fusión capa por capa de polvos metálicos con un rayo láser de acuerdo con un diseño asistido por computadora <sup>[48]</sup>. Se le considera un proceso rápido, de bajo costo y alta precisión que en el área de las aleaciones Co-Cr ha sido usada para fabricar implantes dentales, coronas y puentes. Sin embargo, un inconveniente muy conocido relacionado al proceso de SLM es la gran cantidad de tensiones residuales acumuladas debido al rápido calentamiento y enfriamiento de las piezas fabricadas (bajo régimen de solidificación

rápida) [49], lo que es perjudicial para las propiedades mecánicas. Por lo que, usualmente las piezas metálicas requieren de un tratamiento térmico post fabricación para aliviar la tensión residual [50].

Yuka Kajima, Atsushi Takaichi y colaboradores [51] reportaron la fabricación de una aleación 62.5 Co - 28 Cr - 6 Mo (MP1), mediante la técnica de SLM. A la que posteriormente se les aplicaron tratamientos térmicos a las temperaturas de 750, 900, 1050 y 1150° C. Los resultados indicaron que el aumento de temperatura, a un tiempo constante de 6 hrs., mejoró las propiedades de ductilidad provocando a la vez una disminución en su límite elástico y dureza. Para las temperaturas entre 750 y 1050° C se hizo evidente la disminución de la fase HCP conforme se incrementa la temperatura, así como el progreso del proceso de recuperación. A la temperatura de 1150°C se observó la formación de granos equiaxidos y un significativo relevado de esfuerzos, acompañado de un incremento en la elongación indicando que bajo esta condición se llevó a cabo la recristalización.

La evolución microestructural entre la condición de fabricación en comparación con las sometidas a los diferentes tratamientos térmicos es que las muestras pasaron de tener una estructura donde se observaban la alineación de capa a capa de material construido y distancia de eclosión a una microestructura donde los granos incrementaban en tamaño conforme aumentaba la temperatura del tratamiento. Este fenómeno puede observarse en la figura 14, en donde la primera serie de figuras 14 (a-e) muestran el cambio observado bajo microscopía óptica (MO); mientras que 14 (f - j) lo hacen bajo microscopía electrónica de barrido (MEB). Por su parte, esta última técnica permite observar una reducción en los precipitados al interior de los granos conforme la temperatura del tratamiento térmico aumentaba. Lo que indicaba que estos se disolvieron en la matriz de fase gamma, aumentando la ductilidad y reduciendo su dureza [52].

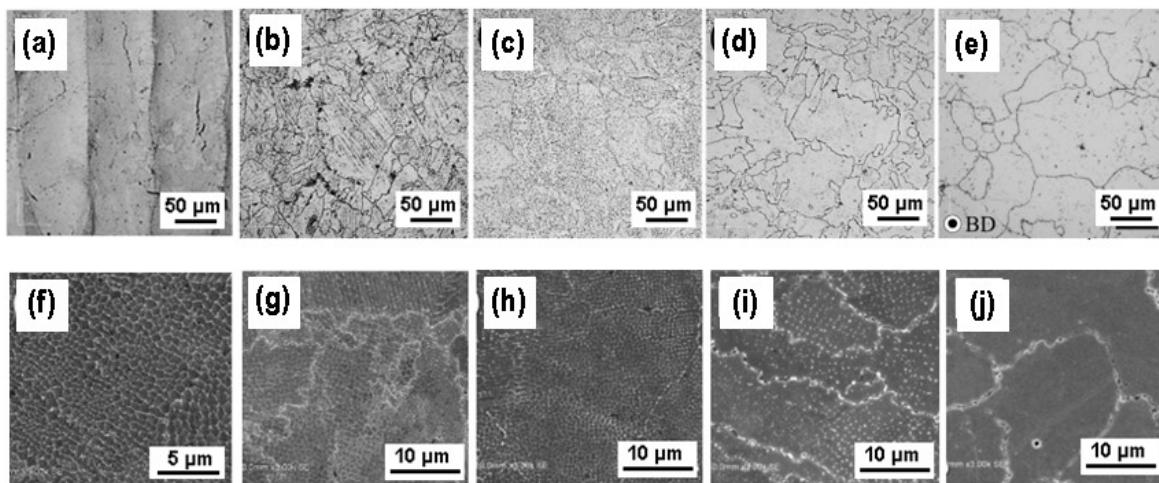


Figura 14. Imágenes de microscopía óptica (MO): (a) condición de fabricación de aleación de Co - Cr - Mo por LSM; Condición de tratamiento térmico por 6 hrs a; (b) 750 °C, (c) 900 ° C (d) 1050° C, (e) 1150° C [51]. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB): (f) condición de fabricación de aleación de Co - Cr - Mo por LSM; condición de tratamiento térmico por 6 hrs a; (g) 750 °C, (h) 900 ° C (i) 1050° C, (j) 1150° C [51].

La figura 15 contiene la información proporcionada por la difracción de electrones retrodispersados (EBSD) necesaria para señalar las fronteras de grano (GB) y la desorientación promedio del núcleo (kernel average misorientation - KAM). Se consideran valores de entre 2 a 15° como fronteras de grano de bajo ángulo (LABs, señaladas en rojo), de entre 15 a 180° fronteras de grano de alto ángulo (HABs, señaladas en negro) y de tipo  $\Sigma 3$  a las marcadas en azul.

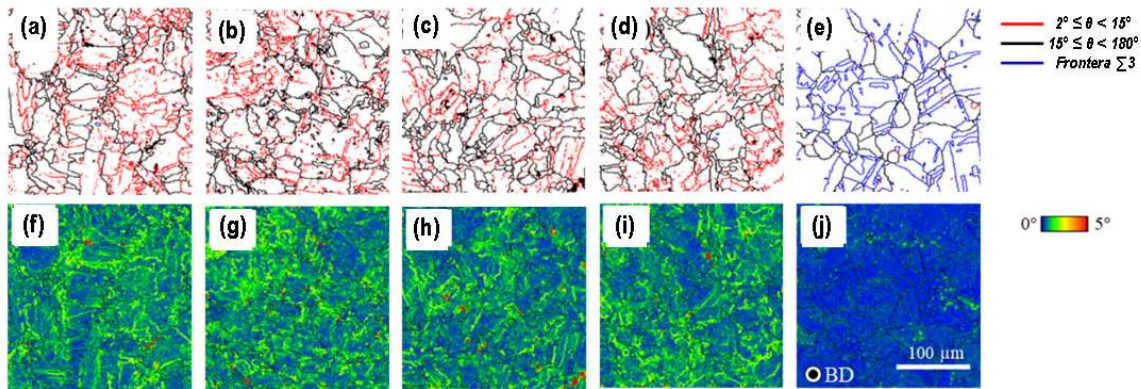


Figura 15. Mapas de EBSD. (a-e) mapas de fronteras de grano, (f-J) Mapas KAM que señala la tensión residual: (a,f) condición de fabricación de aleación de Co - Cr- Mo por LSM; Condición de tratamiento térmico por 6 hrs a; (b,g) 750 °C, (c,h) 900 °C (d,i) 1050° C, (e,j) 1150° C [51].

De acuerdo con las imágenes anteriores, figura f-j, los mapas de KAM a las condiciones de 750, 900 y 1050° C, indican que la deformación plástica residual dentro de los granos es relativamente alta. Además, estas condiciones tienen un gran número de fronteras de grano de bajo ángulo dentro de los granos, formando subgranos, los cuales son observados comúnmente en microestructuras deformadas antes de la recristalización [53]. Las superposiciones entre las regiones con una alta deformación plástica residual y LABs parecen sugerir que el proceso de recuperación ocurre después de calentar la aleación a 750, 900 y 1050° C.

Aquí, el proceso de recuperación parece estar originado debido a algunos defectos y dislocaciones primarias, las cuales fueron inducidas en el material durante el proceso de fabricación mediante SLM. El exceso de dislocaciones en la estructura y su reorganización durante la recuperación promueve la formación de LABs, concluyendo en la formación de subgranos. Además, durante el proceso de recuperación se reduce la densidad de dislocaciones, lo que influye directamente sobre las propiedades mecánicas tales como la resistencia y ductilidad, reduciendo e incrementando correspondientemente. De manera general, el inicio del proceso de recristalización requiere de una fuerza impulsora almacenada debida a la energía de las dislocaciones, la cual es originada por un proceso de deformación. Sin embargo, en este proceso de SLM no existe esta consideración. Por lo que se sugiere que la acumulación de estrés residual térmico provocados por el repetitivo calentamiento y enfriamiento y la extremada velocidad de solidificación son la fuerza que promueve el fenómeno de recristalización durante los procesos térmicos implementados [54,55].

En cuanto al porcentaje en volumen de la fase HCP, esta se determinó mediante el uso de la técnica de difracción de rayos X y la ecuación (2) de Sage y Gillaud. Tal como se puede observar en la figura

16, la fracción en volumen de la fase HCP disminuyó conforme se incrementó la temperatura. Korosu reporta que la transformación isotérmica de la martensita ocurre a temperaturas aproximadamente a los 700°C, mientras que la transformación masiva es predominante a los 900° C [42]. Haciendo referencia a un diagrama de tiempo-temperatura y transformación, la temperatura señalada en la nariz del diagrama que indica el inicio del proceso masivo de transformación corresponde a los 900° C, a temperaturas menores a los 800° C la transformación isotérmica reemplaza a la masiva al disminuir la temperatura [42].

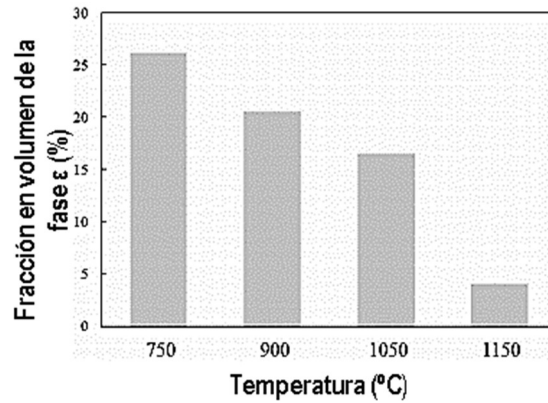


Figura 16. Evolución de la fracción de fase HCP a distintas temperaturas de tratamiento isotérmico aplicado a una aleación Co - Cr- Mo obtenida por LSM [51].

En cuanto a las propiedades mecánicas existió una ligera mejora en el tratamiento a 6 hrs. y 1150 °C con respecto a la condición inicial pero no fue lo suficientemente significativa para mejorar las propiedades, Y es que como se señalaba anteriormente la condición inicial era completamente de fase gamma mientras que la tratada térmicamente presentaba una cantidad de fase épsilon. El aumento en las propiedades puede deberse a la diferencia del tamaño de grano y a la distribución de los precipitados. En la condición de máxima temperatura de tratamiento térmico se llevó a cabo el proceso de recristalización, gruesos granos sin estructura celular se formaron además de que los precipitados se redujeron a aquellos en posiciones de frontera de grano. Altos tiempos de tratamiento térmico promueven el crecimiento de grano, con lo que se reduce la resistencia y ductilidad del material. La tabla 3 que se presenta a continuación muestra un resumen de las propiedades mecánicas alcanzadas.

Tabla 3. Propiedades mecánicas de la aleación fabricada por LSM y tratada térmicamente a diferentes temperaturas durante 6 hrs [51].

Condición	$\sigma_{Cedencia}$ (MPa)	$\sigma_{Ult}$ (MPa)	% Elongación	Dureza (HV)
Fabricada SLM	839	1173	12.3	477
750° C / 6hrs.	953	1097	3	498
900° C / 6hrs.	793	1071	5.8	495
1050° C / 6hrs.	738	1075	11.4	428
1150° C / 6hrs.	614	1007	16.3	365

### 6.7.2 Fusión por haz de electrones - Electron Beam Melting (EBM).

La fusión por haz de electrones es un proceso de fabricación la cual básicamente consiste en utilizar polvos metálicos o alambres como materia prima, la cual es fundida selectivamente por un haz localizado de electrones e inmediatamente consolidado como parte del componente [56].

Daixiu Wei , Yuichiro Koizumi y colabores [57] emplearon esta técnica para fabricar cilindros empleando polvo con la composición siguiente: Co-28Cr-6Mo-0.23C-0.2N. Posterior a esto se aplicaron tratamientos de envejecimiento, seguidos de un temple en agua y un tratamiento de recocido. La tabla 4 resume la ruta térmica de las condiciones analizadas, así como la designación para su referencia.

Tabla 4. Descripción de las rutas térmicas empleadas en la aleación Co-28Cr-6Mo-0.23C-0.2 [57].

Condición	Designación
Fabricada EBM	
Tratamiento de envejecido a 750° C / 12 hrs + temple en agua	HT
Tratamiento de envejecido a 750° C / 12 hrs + Temple en agua + recocido a 1000° C / 10 min.	RT

La influencia de la ruta térmica así como la muestra en condición de fabricación fue analizada microestructuralmente por la técnica de difracción de electrones retrodispersados (EBSD). De acuerdo con el mapa de fronteras de grano (GB) y de fases presentes, figura 17, se observa que la condición de fabricación, contiene una combinación de fases FCC y HCP, en donde una gran mayoría de la fase FCC se encuentra sobre fronteras de grano de bajo ángulo en comparación con la fase épsilon. Para la condición HT podemos observar una disminución significativa de la fase FCC, así como de las fronteras de grano de bajo ángulo. Con lo que se indica que la fase FCC se transformó en fase HCP mediante un proceso de recrystalización [57].

La condición RT, muestra que, al realizar un tratamiento recocido, posterior al temple, la fase HCP se transformó mayoritariamente en fase FCC, exhibiendo una estructura con granos finamente refinados.

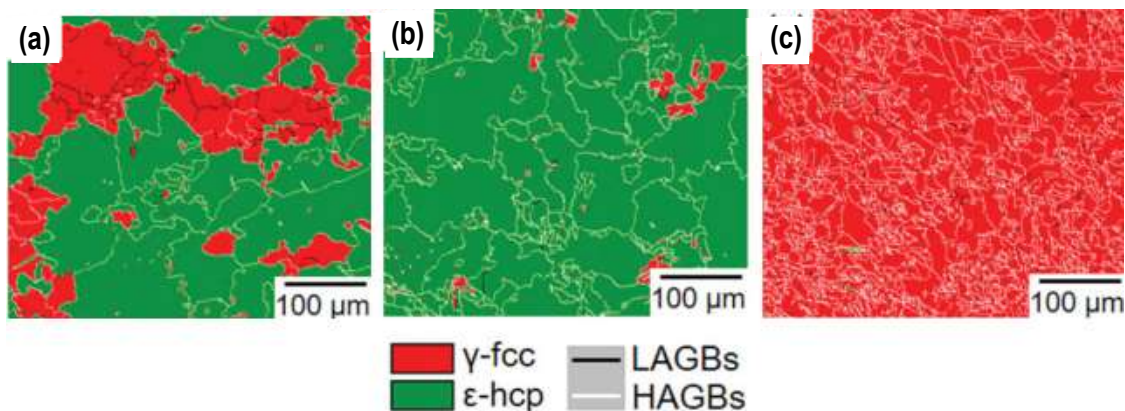


Figura 17. Mapas de EBSD de fronteras de grano y fase presente en aleación Co-28Cr-6Mo-0.23C-0.2. fabricada por EBM en condición de: (a) fabricación, (b) tratamiento de envejecido a 750° / 12 hrs + T. y (c) tratamiento de envejecido a 750°C / 12 hrs. + T+ recocido a 1000°C por 10 min. Nota: T: Temple [57].

El tamaño de grano y la fracción FCC presente de las condiciones se exponen en la figura 18. Podemos observar que en este tipo de aleación, la transformación de fase FCC  $\rightarrow$  HCP o HCP  $\rightarrow$  FCC puede ser inducida isotérmicamente mediante el envejecimiento de las muestras una temperatura donde la fase FCC o HCP sean estables. Por otro lado, los granos presentados en la condición de RT fueron significativamente refinados debido a la transformación inversa de HCP  $\rightarrow$  FCC por el recocido de 1000° C por 10 min. Esta se obtuvo por la transformación inversa de la fase laminar o de tipo perlítica a la fase FCC [58,59], la cual es análoga a un proceso de refinamiento de grano obtenido por la transformación de la estructura laminar a austenita en acero de alto contenido de nitrógeno o carbono [60].

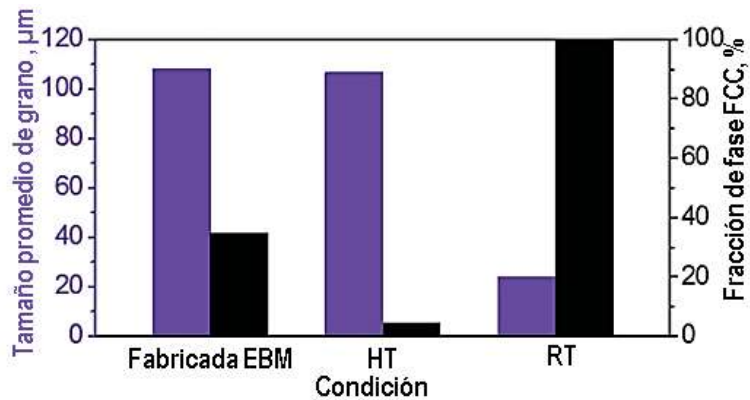


Figura 18. Variación del tamaño de grano y fracción de fase FCC en las rutas de tratamiento térmico implementadas sobre una aleación Co-28Cr-6Mo-0.23C-0.2, fabricada por EBM [57].



## 7. Metodología de trabajo

### 7.1 Fabricación de la aleación Co - 25 wt. % Cr

Como materiales de partida para la fabricación de la aleación Co - 25 wt. % Cr se utilizó cobalto y cromo de pureza comercial, los cuales fueron introducidos en un crisol de alúmina recristalizada para evitar la contaminación durante la fundición de la aleación. Previo al proceso de fundición, efectuado en un horno de inducción con sistema de vacío, se realizaron 3 ciclos de purga con argón (Ar) de alta pureza y 3 de vacío, cada uno de 20 minutos hasta alcanzar una presión de 1 Torr, esto con la finalidad de retirar cualquier residuo de oxígeno. Posteriormente el horno se calentó hasta una temperatura de 2200 K (1926 °C) empleado una potencia de 26 kW para asegurar la completa disolución del cromo en el cobalto. La refinación del baño líquido mediante el control de escoria y desgasado, fue llevado a cabo según la patente MX/a/2017/008625 [61]. Para realizar la colada de la aleación se utilizó un molde rectangular de cobre acoplado a un sistema de enfriamiento con recirculación de agua a una temperatura constante de 298 K (25 °C). Las dimensiones finales de la placa producida fueron de 10 cm de largo, 5 cm de ancho por 7mm de espesor. El proceso de fusión y solidificación está representado en la figura 19.



Figura 19. Esquema del proceso de fusión y solidificación.

### 7.2 Implementación de tratamientos isotérmicos para la aleación Co - 25 wt. % Cr

Muestras con tamaños de 9 cm de largo por 1 cm de ancho y 7mm fueron cortadas de la placa colada y tratadas isotérmicamente a tres temperaturas distintas: 1023K (750°C), 1073K (800°C) y 1173K (900°) en un horno de mufla Thermolyne TM a tiempos de 30, 60 y 120 minutos. Cada una de las muestras involucradas fue encapsulada dentro de un tubo de cuarzo con argón para evitar la oxidación durante el tratamiento térmico. Una vez finalizado el tiempo de exposición fueron retiradas de la mufla y enfriadas fuera del horno. La figura 20 muestra el esquema general de los tratamientos isotérmicos implementados.



Figura 20. Esquema del proceso de tratamientos isotérmicos.

### 7.3 Caracterización microestructural

La identificación de las fases presentes en; la condición de colada y las diferentes condiciones de tratamientos isotérmicos implementados, fueron realizadas considerando la técnica de difracción de rayos X (XRD; Siemens; D-5000), utilizando radiación de Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5418\text{-\AA}$ ). El rango de medida del ángulo de difracción fue  $6^\circ < 2\theta < 120^\circ$  por 12 hr. Estos parámetros permitieron una identificación clara de los picos de difracción para  $\gamma$  (fase FCC) y  $\epsilon$  (fase HCP). La cantidad de fase HCP transformada (atérmica e isotérmica) así como la fase sin transformar FCC fue estimada con la medición de las intensidades integradas de los picos  $(10\bar{1}1)_{\text{HCP}}$  y  $(200)_{\text{FCC}}$ . La fracción en peso de la fase transformada HCP fue calculada usando la ecuación propuesta por Sage y Gillaud Ec. (2).

A partir de los difractogramas obtenidos se determinó la densidad planar ( $\rho$ ) en el plano (111) y la energía de falla de apilamiento ( $\gamma_{\text{SFE}}$ ) de acuerdo a las Ec. (4) y Ec. (5) respectivamente. Además empleando la ley de Bragg Ec. (6), se determinó la distancia interplanar y posteriormente los parámetros de red  $a_{\text{FCC}}$  Ec.(7),  $a_{\text{HCP}}$  Ec.(8) y  $c_{\text{HCP}}$  Ec. (8) de los sistemas cristalinos FCC y HCP.

*Tabla 5. Propiedades termodinámicas de la aleación Co - 25 % Cr. necesarias para determinar la energía de falla de apilamiento ( $\gamma_{\text{SFE}}$ ). En dónde:  $\sigma$  es la energía de interfase entre las fases FCC y HCP;  $N$  es el número de Avogadro y  $\Delta G^{\gamma \leftrightarrow \epsilon}$  es la diferencia en la energía libre de Gibbs asociada a la transformación martensítica.*

Propiedad	Valor en S.I. de unidades.	Referencia
$\sigma$	$0.0075 \text{ Jm}^{-2}$	[62]
$N$	$6.022 \times 10^{23} \text{ at mol}^{-1}$	[63]
$\Delta G^{\gamma \leftrightarrow \epsilon}$	$514.15 \text{ J mol}^{-1}$	[14]

$$\rho = \frac{4}{\sqrt{3}} \frac{1}{a_{\text{FCC}}^2 N} \quad \text{Ec. (4)}$$

$$\gamma_{\text{SFE}} = 2\rho \Delta G^{\gamma \leftrightarrow \epsilon} + 2\sigma^{\gamma \leftrightarrow \epsilon} \quad \text{Ec. (5)}$$

$$2d_{hkl} \text{ sen } \theta = n\lambda \quad \text{Ec. (6)}$$

En donde

$d_{hkl}^2 =$  Distancia interplanar

$\theta =$  Señal correspondiente a cada plano en el difractograma  $= \frac{2\theta}{2}$

$\lambda_{Cu} =$  Longitud de onda de la radiación de cobre  $= 1.5418 \text{ \AA}$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a_{FCC}^2} \quad \text{Ec. (7)}$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a_{HCP}^2} \right) + \frac{l^2}{c_{HCP}^2} \quad \text{Ec. (8)}$$

La preparación metalográfica de las muestras consistió en un desbaste mecánico utilizando papel de lija desde grano 80 hasta 2000 para después pulir a espejo con alúmina de  $1\mu\text{m}$ . La condición de colada se electroatacó con un suministro de 6V y 5 mA durante un intervalo de 20 a 45s bajo una solución de 60 % en vol.  $\text{HNO}_3$  + 40 % en vol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Mientras que las muestras tratadas isotérmicamente se revelaron con una disolución de cloruro de hierro (III) hexahidratado diluido en ácido clorhídrico, hasta la saturación. Las microestructuras reveladas fueron examinadas con microscopía electrónica de barrido (SEM; JEOL, 7600f) operado a un voltaje de aceleración de 20 kV. Para determinar la fracción recristalizada, tamaño de grano y espaciamento interdendrítico se emplearon las imágenes obtenidas por microscopía electrónica empleado el programa ImagePro Plus.

#### 7.4 Caracterización mecánica

Ensayos de tensión se realizaron con una máquina Instron 1125 a una velocidad de desplazamiento de 0.5 mm/min y una velocidad de deformación calculada de  $\dot{\epsilon} = 1.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Cada una de las condiciones fabricadas; de tratamiento isotérmico y colada, siguieron las especificaciones de la ASTM E8 - 04. Una vez alcanzada la ruptura de las probetas de tensión, las fracturas fueron analizadas haciendo uso de microscopía electrónica de barrido (SEM; JEOL, 7600f) operado con un voltaje de aceleración de 20kV.

Para determina el cambio de la dureza del material al someterse a las diferentes condiciones se evaluó la dureza Vickers. Para esto se preparan dos superficies paralelas entre sí para aplicar una carga de 98 mN.

## 8 Análisis y discusión de los resultados

### 8.1 Difracción de rayos X

A partir de los difractogramas obtenidos mediante la técnica de rayos-X aplicada a las diferentes condiciones evaluadas de tratamiento isotérmico, figura 21, 22 y 23, se identificó en cada uno de ellos la clara presencia de planos correspondientes a la fase  $\epsilon$  – HCP (martensita) y  $\gamma$  – FCC (austenita). Los picos indexados correspondientes a la fase  $\epsilon$  – HCP son:  $(10\bar{1}0)$ ,  $(0002)$ ,  $(10\bar{1}1)$ ,  $(10\bar{1}2)$  y  $(10\bar{1}3)$  y corresponde a los valores de ángulo  $2\theta$  de 41.29, 44.55, 47.21, 62.44 y 84.11°. Mientras que para la fase  $\gamma$  – FCC, los planos  $(111)$ ,  $(200)$ ,  $(220)$  y  $(311)$  se encuentran a valores de  $2\theta$  de 44.5, 51.5, 75.3 y 92.05° respectivamente. Una mayor definición en la intensidad de estos picos de las fases presentes indica un ligero, pero cuantizable cambio en la proporción de las fases con respecto a la condición de colada, la cual se describirá a continuación. Una señal importante a destacar, es el pico localizado a 44.55°, donde los planos  $(111)$  y  $(0002)$  coexisten, ya que es considerado como el plano basal de crecimiento de la fase HCP a partir de la FCC.

Una de las principales diferencias observadas entre el difractograma de la condición de colada con respecto a los obtenidos para las condiciones tratadas isotérmicamente es la poca señal obtenida en para la mayoría de los picos de las fases antes mencionadas, FCC y HCP, con excepción del correspondiente al del plano  $(10\bar{1}1)$  de la fase  $\epsilon$ , lo que llega a indicar en otras palabras, que la fase HCP es la predominante en dicha condición.

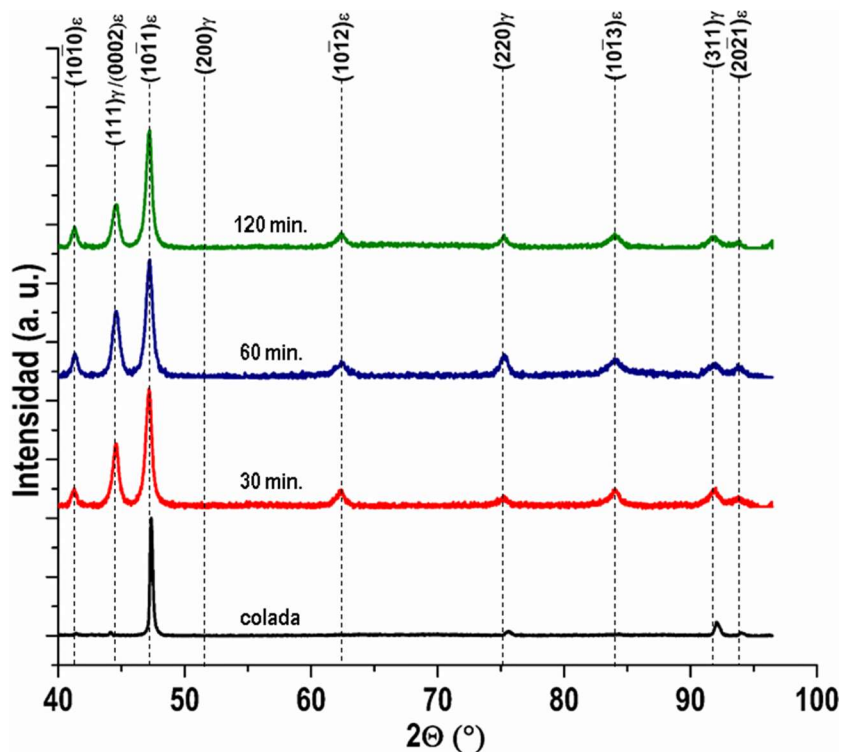


Figura 21. Difractograma de las muestras de Co - 25 %Cr tratadas isotérmicamente a 750° C por; 30 minutos, 60 minutos y 120 minutos. Se incluye el correspondiente a la condición de colada.

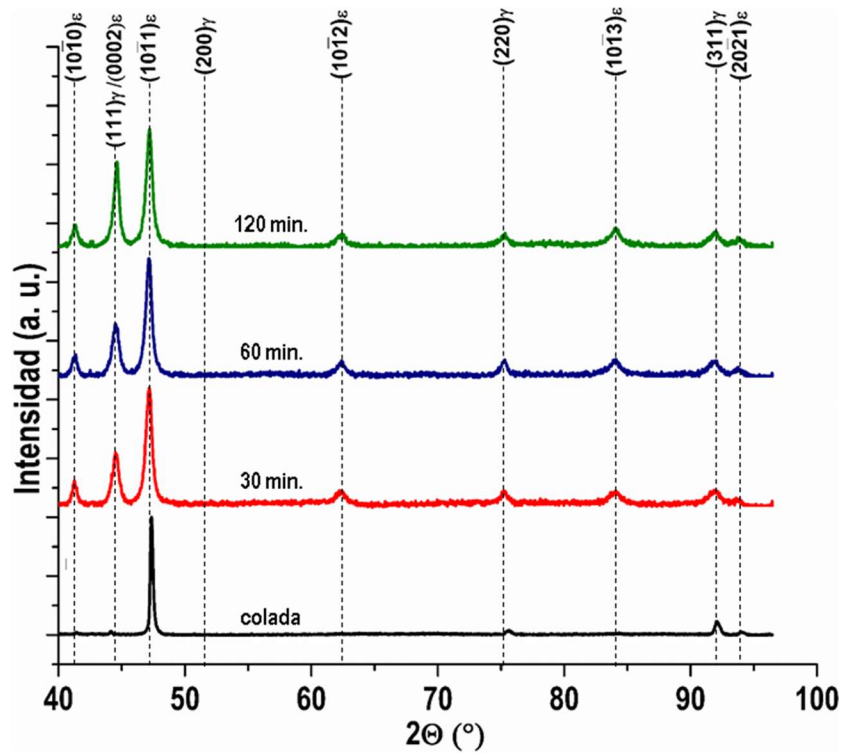


Figura 22. Difractograma de las muestras de Co - 25 %Cr tratadas isotérmicamente a 800° C por; 30 minutos, 60 minutos y 120 minutos. Se incluye el correspondiente a la condición de colada.

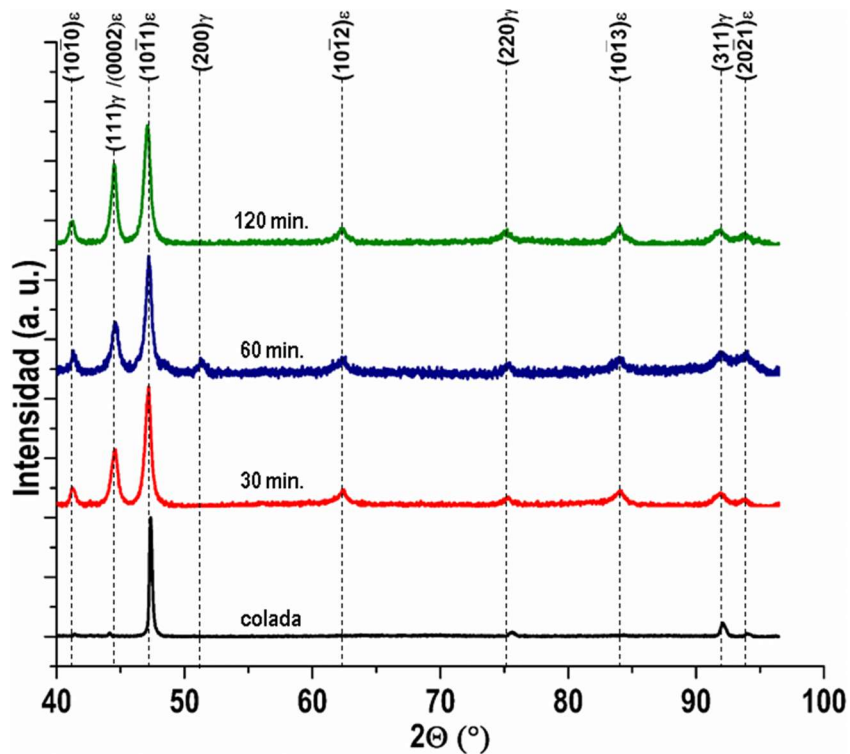


Figura 23. Difractograma de las muestras de Co - 25 %Cr tratadas isotérmicamente a 900° C por; 30 minutos, 60 minutos y 120 minutos. Se incluye el correspondiente a la condición de colada.

En cuanto a la progresión de la transformación isotérmica con respecto al incremento del tiempo y temperatura es importante señalar el aumento en intensidad y ensanchamiento de los picos de ambas fases. Para determinar las cantidades de martensita se emplea la Ec. (2) de Sage y Guillaud [22]:

$$\text{HCP}(\text{wt.}\%) = \frac{I(10\bar{1}1)_{\text{HCP}}}{I(10\bar{1}1)_{\text{HCP}} + 1.5I(200)_{\text{FCC}}} \quad \text{Ec. (2)}$$

Donde  $I(10\bar{1}1)_{\text{HCP}}$  y  $I(200)_{\text{FCC}}$  son las intensidades integradas de los picos de difracción correspondientes a los planos  $(10\bar{1}1)_{\epsilon}$  y  $(200)_{\gamma}$ , respectivamente.

La tabla 6 muestra el porcentaje en volumen de fase HCP obtenida para las condiciones analizadas. Aquí se reporta que la condición de colada alcanza un 99.92 % de fase HCP. Se observa también que tras someter a la condición de colada a las diferentes condiciones de tiempo y temperatura existe una ligera disminución de la fase HCP, hecho respaldado por el aumento en la intensidad y anchura de los picos de la fase FCC en los difractogramas. Sin embargo, la fase dominante sigue siendo la HCP con valores cercanos al 100% de transformación.

Tabla 6. Intensidades relativas de los picos  $(10\bar{1}1)_{\text{HCP}}$ ,  $(200)_{\text{FCC}}$  y % en volumen de la fase HCP.

T (° C)	t (min.)	HCP (% Vol.)	$I(10\bar{1}1)_{\text{HCP}}$	$I(200)_{\text{FCC}}$
<b>Colada</b>		99.92	1454.116	0.792
<b>750</b>	30	99.57	827.168	2.396
	60	99.81	717.991	0.924
	120	99.65	936.329	2.182
<b>800</b>	30	97.12	775.868	15.340
	60	99.38	745.277	3.107
	120	99.58	865.917	2.436
<b>900</b>	30	99.88	845.847	0.667
	60	86.28	563.008	59.674
	120	99.56	722.639	2.131

En la figura 24, se aprecia de manera más clara la variación del porcentaje en volumen de la fase HCP. La serie sometida a un tratamiento de 750° C prácticamente no tuvo un cambio significativo ya que se mantuvieron por encima del 99% de transformación. En el caso de los tratamientos efectuados a una temperatura de 800° C se observa un progresivo aumento de la fase HCP al incrementar el tiempo de exposición. Sin embargo, las dos condiciones que presentaron una disminución más considerable fueron las de: 800° C por 30 minutos y 900° C por 60 minutos con valores de 97.12 y 86.28 %. Los cambios en estos valores se respaldan por las variaciones de los planos  $(10\bar{1}1)_{\text{HCP}}$ ,  $(200)_{\text{FCC}}$ . Este acontecimiento puede señalar una ligera reconversión de la fase HCP a FCC en estas condiciones, tal como como las descritas por Daixiu Wei, Yuichiro Koizumi y colaboradores [57].

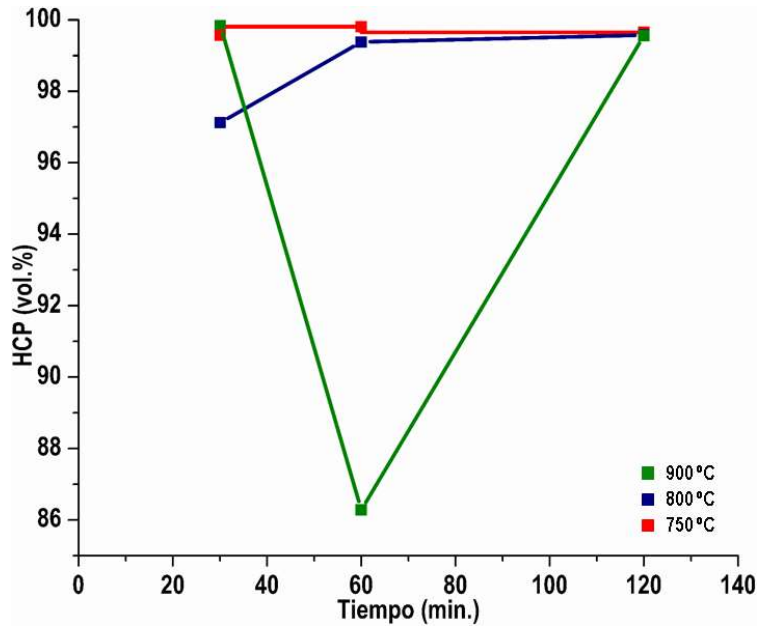


Figura 24. Variación del % en volumen de la fase HCP a lo largo del tiempo en las 3 temperaturas implementadas; 750° C, 800° C y 900° C. La condición de colada registro un 99.92 % en volumen.

## 8.2 Parámetro de red

La información obtenida por difracción de rayos-X, permite determinar los parámetros de red para las fases identificadas, la densidad planar y la energía de falla de apilamiento son obtenidos de acuerdo a lo descrito en el apartado 7.3 Caracterización microestructural de la sección de procedimiento experimental. La tabla 7 así como las figuras 25, 26, 27, 28 y 29 muestran los resultados experimentales obtenidos para dichos datos así como su cambio al incrementar el tiempo y temperatura del tratamiento isotérmico.

Tabla 7. Parámetros de red  $a$  y  $c$  de los sistemas cristalinos FCC y HCP, relación  $c_{HCP}/a_{FCC}$ , distancia interplanar en el plano (111) ( $\rho$ ) y energía de apilamiento ( $\gamma_{SFE}$ ) para cada una de las condiciones de tratamiento térmico implementadas.

T(° C)	t (min.)	$a_{FCC}$ (Å)	$a_{HCP}$ (Å)	$c_{HCP}$ (Å)	$c_{HCP}/a_{FCC}$	$\rho$ (mol m <sup>-2</sup> )	$\gamma_{SFE}$ (mJ m <sup>-2</sup> )
Colada		3.452	2.519	4.055	1.1747	$3.219 \times 10^{-5}$	48.098
	30	3.505	2.526	4.079	1.1637	$3.122 \times 10^{-5}$	47.100
	60	3.498	2.523	4.055	1.1593	$3.134 \times 10^{-5}$	47.229
750	120	3.494	2.525	4.047	1.1582	$3.141 \times 10^{-5}$	47.294
	30	3.503	2.527	4.053	1.1569	$3.124 \times 10^{-5}$	47.127
	60	3.457	2.521	4.119	1.1914	$3.209 \times 10^{-5}$	47.997
800	120	3.494	2.527	4.051	1.1597	$3.142 \times 10^{-5}$	47.311
	30	3.479	2.529	4.037	1.1604	$3.169 \times 10^{-5}$	47.588
	60	3.534	2.524	4.096	1.1592	$3.071 \times 10^{-5}$	46.582
900	120	3.509	2.526	4.109	1.1710	$3.115 \times 10^{-5}$	47.030

La figura 25 muestra el cambio en el valor del parámetro  $a_{FCC}$  a lo largo del tiempo a las temperaturas de 750° C, 800° C y 900° C. Tal como puede apreciarse los valores de este parámetro para las condiciones tratadas isotérmicamente fueron superiores que las del valor de 3.452 A obtenidas en la condición de colada. El mayor incremento en el parámetro se presentó en los tratamientos a 900° C, particularmente en el realizado por 60 minutos. Por otro lado, la tendencia en las temperaturas de 750° C y 800° C se comportan bastante similar, siendo ligeramente superior los valores de la primera temperatura. El valor más cercado al tomado como referencia, condición de colada, es el de la condición de 60 minutos a 800° C.

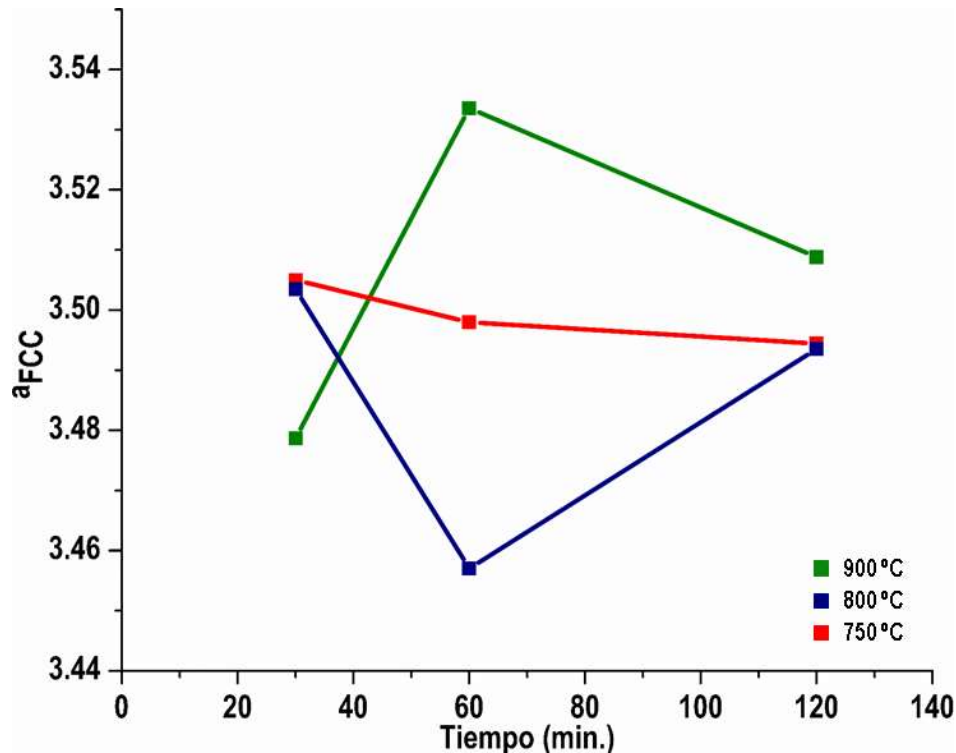


Figura 25. Variación del parámetro de red  $a_{FCC}$  a lo largo del tiempo en las 3 temperaturas implementadas; 750° C, 800° C y 900° C. La condición de colada registro un valor de 3.452 A.

En cuanto al parámetro  $a_{HCP}$  tomaremos como referencia el valor 2.519 A obtenido en la condición de colada. Este es menor que los obtenidos posteriores al realizar los correspondientes tratamientos térmicos. La tendencia reflejada por el comportamiento de los valores sugiere que las muestras sometidas a 900° C tuvieron un mayor incremento en el parámetro, seguidas por las tratadas a 800° C y finalmente las de 750° C que presentaron el menor incremento. La figura 26 muestra que al tiempo de 60 minutos se registró un menor incremento con respecto a la referencia, siendo el de la condición a 800° C el menor de todos los analizados. Para el parámetro de red  $C_{HCP}$  se considerará el valor de 4.055 A. Tal como puede observarse en la figura 27, para la temperatura de 750° C al aumentar el tiempo el valor del parámetro disminuye, por el contrario, a una temperatura de 900° C se registra un comportamiento inverso. En el caso de las muestras a 800° C se registra el mayor incremento a un tiempo de 60 minutos con un valor de 4.119 A.



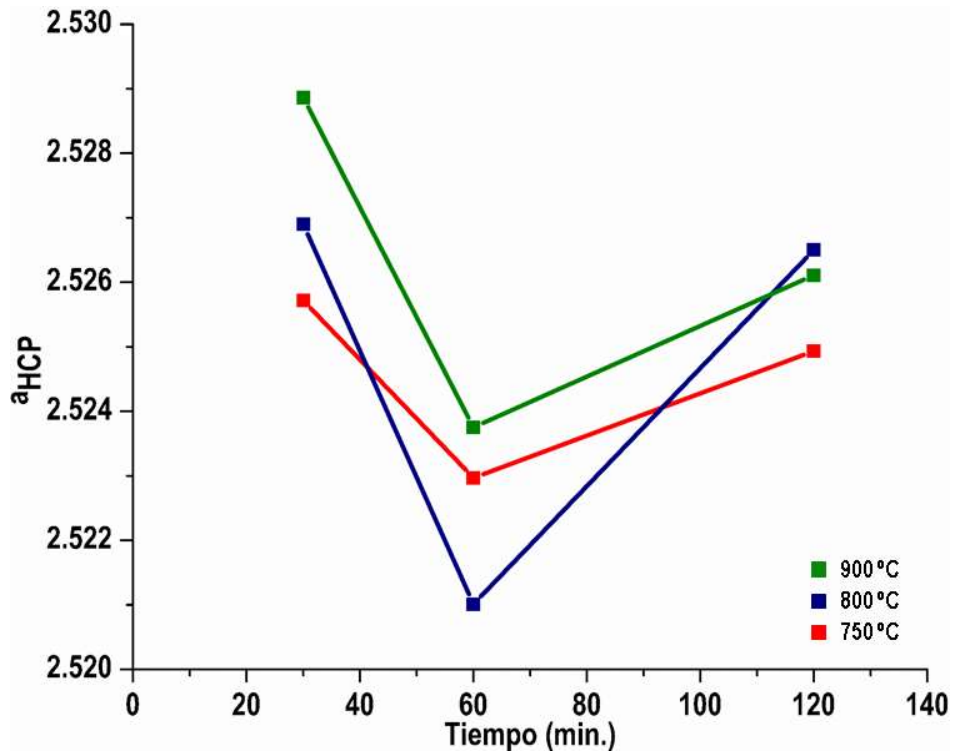


Figura 26. Variación del parámetro de red  $a_{HCP}$  a lo largo del tiempo en las 3 temperaturas implementadas; 750° C, 800° C y 900° C. La condición de colada registró un valor de 2.519 A.

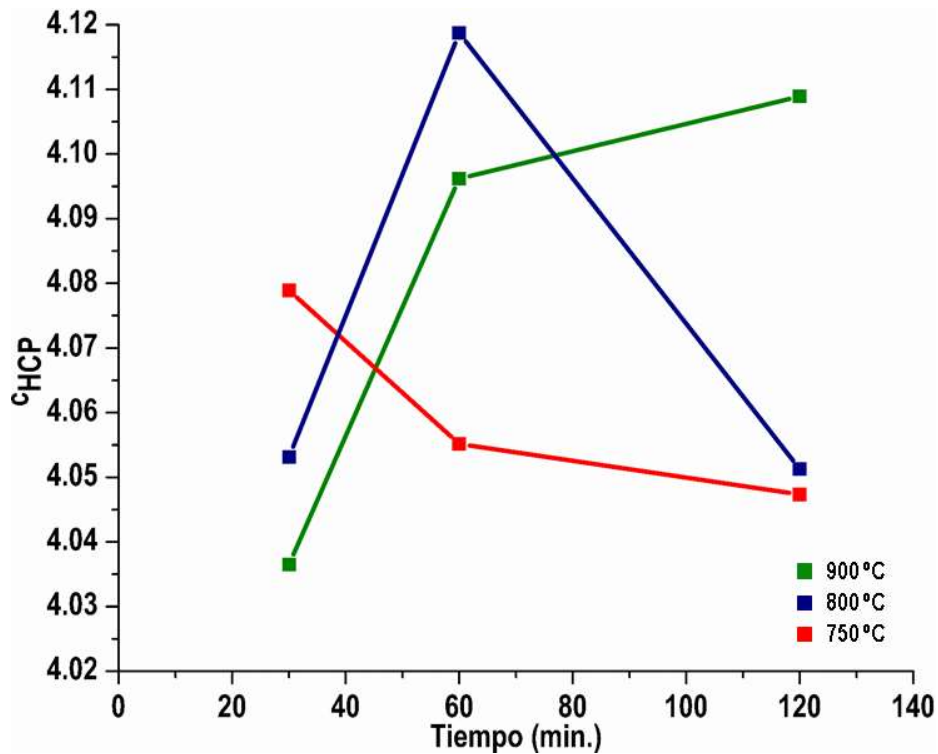


Figura 27. Variación del parámetro de red  $c_{HCP}$  a lo largo del tiempo en las 3 temperaturas implementadas; 750° C, 800° C y 900° C. La condición de colada registro un valor de 4.055 A.

Los parámetros de red determinados para las fases son de utilidad para conocer como han afectado los tratamientos isotérmicos a la condición de colada, una disminución de los parámetros indica una contracción de la red, mientras que un aumento indica una relajación, lo cual repercutirá en las propiedades mecánicas además de asegurar un cambio microestructural.

La activación de diferentes sistemas de deslizamiento en los sistemas HCP depende principalmente de la relación  $c/a$ , que es una propiedad intrínseca que se puede modificar mediante la adición de elementos de aleación y el procesamiento (mecánico o térmico). En particular, los modos de maclado de deformación y deslizamiento piramidal no basal  $\langle a+b \rangle$ , son cruciales para alcanzar una mayor deformación a lo largo del eje  $c$  [64]. La figura 28 presenta la evolución del cociente  $c/a$ . Siendo la condición de 800° C y 60 minutos superior a la obtenida en la condición de colada.

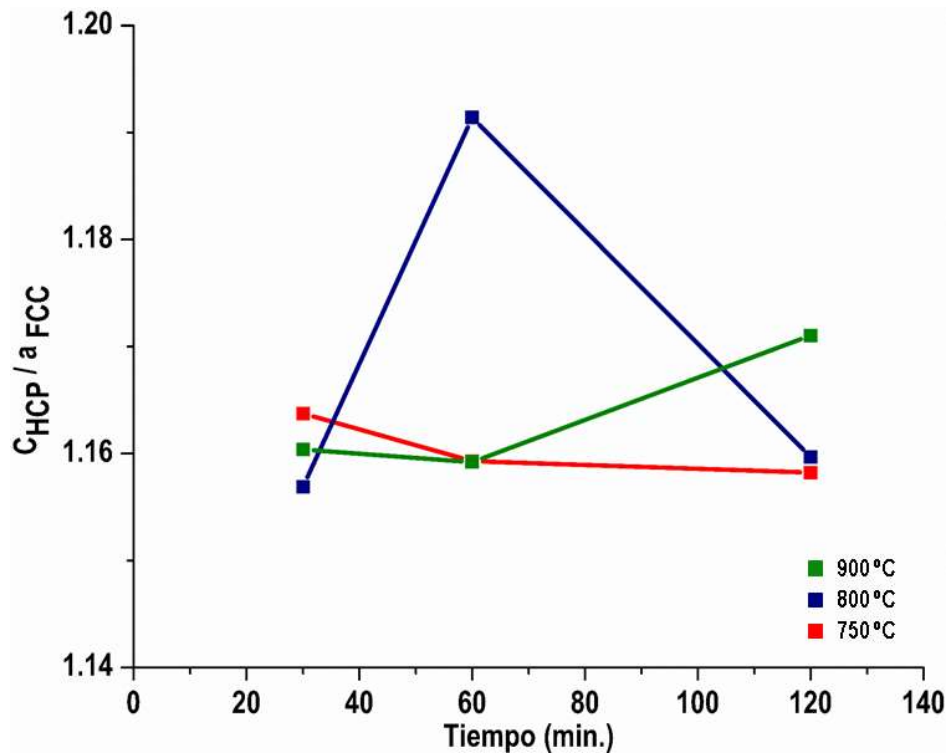


Figura 28. Variación de la relación  $c_{HCP}/a_{FCC}$  a lo largo del tiempo en las 3 temperaturas implementadas; 750° C, 800° C y 900° C. La condición de colada registro un valor de 1.1747.

La formación de fallas de apilamiento desempeña un papel importante en la comprensión de fenómenos como la recrystalización, la deformación, cristalografía y se relaciona estrechamente con la energía de falla de apilamiento [36].

La figura 29 muestra la evolución de la energía de falla de apilamiento. El mayor valor corresponde a la condición de colada, 48.098  $mJ/m^2$ , seguido de la muestra sometida a 800° C por 60 minutos de con 47.997  $mJ/m^2$ . Esta energía se relaciona con la unión atómica en el material, y determina el grado en que las dislocaciones unitarias se disocian en dislocaciones parciales. A mayores valores de

energía de falla de apilamiento, el trepado y el deslizamiento cruzado de las dislocaciones, son los mecanismos básicos responsables de la recuperación [36,65, 66].

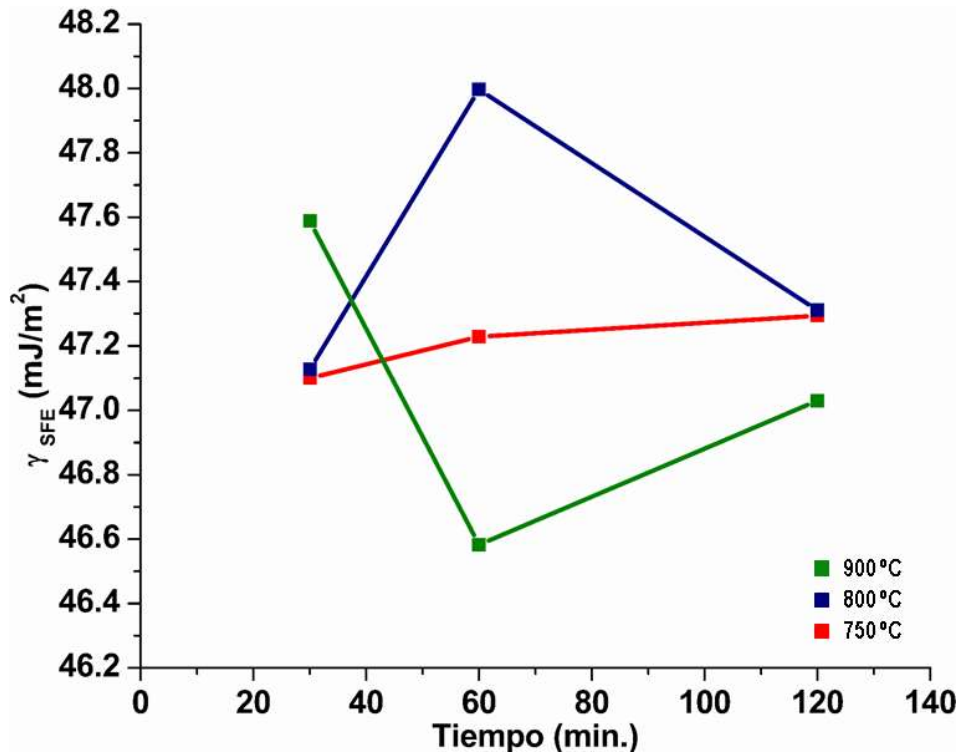


Figura 29. Variación de la energía de falla de apilamiento ( $\gamma_{SFE}$ ) a lo largo del tiempo en las 3 temperaturas implementadas; 750° C, 800° C y 900° C. La condición de colada registro un valor de 48.098  $\text{mJ/m}^2$ .

### 8.3 Microscopía electrónica de barrido

#### 8.3.1 Condición de colada

La figura 30 muestra las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido para la condición de colada. En la figura 30 (a) la morfología se caracteriza por dendritas columnares. Además, se aprecia una nula segregación interdendrítica y baja presencia de precipitados, beneficios atribuidos a la alta velocidad de enfriamiento durante el proceso de fundición. A mayores aumentos podemos observar la presencia de finas marcas transgranulares delimitadas por fallas de apilamiento. Estas bandas crecen dentro de los brazos dendríticos primarios y corresponden a la morfología característica de la martensita atérmica la cual ha sido reportada anteriormente por diversos autores. El espaciamiento en los brazos primarios de las dendritas columnares ( $\lambda_1$ ) corresponde a 52  $\mu\text{m}$  mientras que el secundario ( $\lambda_2$ ) a 26  $\mu\text{m}$ .

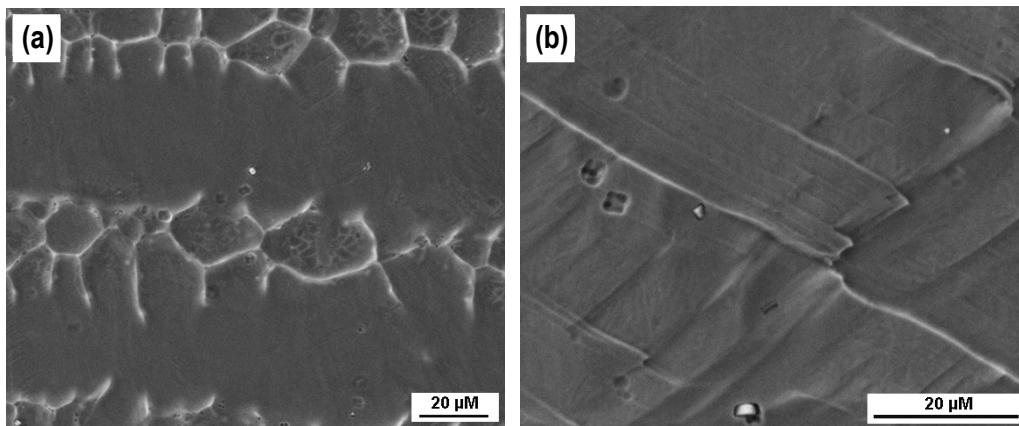


Figura 30. Microestructura de la aleación Co-25% Cr solidificada rápidamente en condición de colada. (a) dendritas columnares que evidencian la dirección de solidificación. (b) placas de martensita atérmica dentro del brazo dendrítico primario.

#### 8.3.2 Condiciones con tratamiento isotérmicos

Uno de los hallazgos más sobresaliente expuestos a lo largo de la evolución microestructural de la aleación al aplicar los tratamientos isotérmicos es la formación progresiva de nuevos granos [66]. La figura 31 muestra la evolución correspondiente de la aleación Co-25%Cr tratada isotérmicamente a una temperatura de 750 ° C. De acuerdo a la imagen 31 (a), 30 minutos, se aprecia la existencia de la fase HCP difusional representada por la formación de nuevos sub-granos dentro de granos de mayor tamaño, ambos señalados en color rojo. Además, se observa la presencia de bandas transgranulares de mayor grosor y tamaño correspondientes morfológicamente a martensita isotérmica. Otro aspecto importante en señalar es la presencia residual de martensita atérmica. La figura 31 (b) y(c) muestra la formación de granos y subgranos más alargados y de mayor tamaño. Sin embargo, al igual que en la primera condición, la formación de martensita isotérmica con morfología de banda ancha es apreciable. Otro cambio de especial interés es el constante aumento del área que presenta granos ya conformados y bien definidos. La formación de estos granos y bandas de martensita, proceso de recuperación, puede ser atribuida energéticamente al frente de solidificación, el cual se caracteriza por ser una región con una gran cantidad de esfuerzos internos, defectos y dislocaciones derivadas

de la solidificación rápida y al choque de dos frentes de solidificación, los cuales al ser activados con temperatura y tiempo de exposición dan pie al inicio del proceso de recristalización estática en el material. Durante este proceso se reduce la densidad de dislocaciones por lo que es normal que propiedades mecánicas como la resistencia se reduzca incrementando simultáneamente la ductilidad.

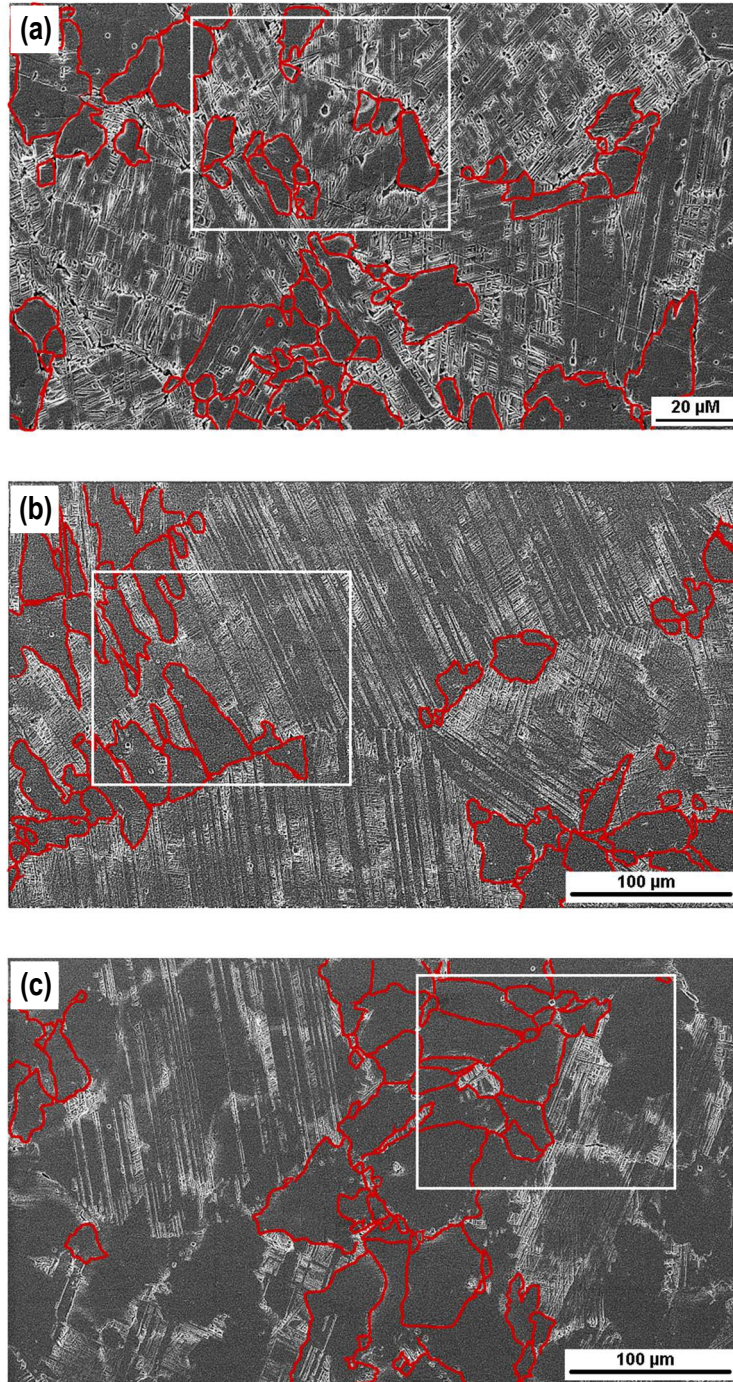
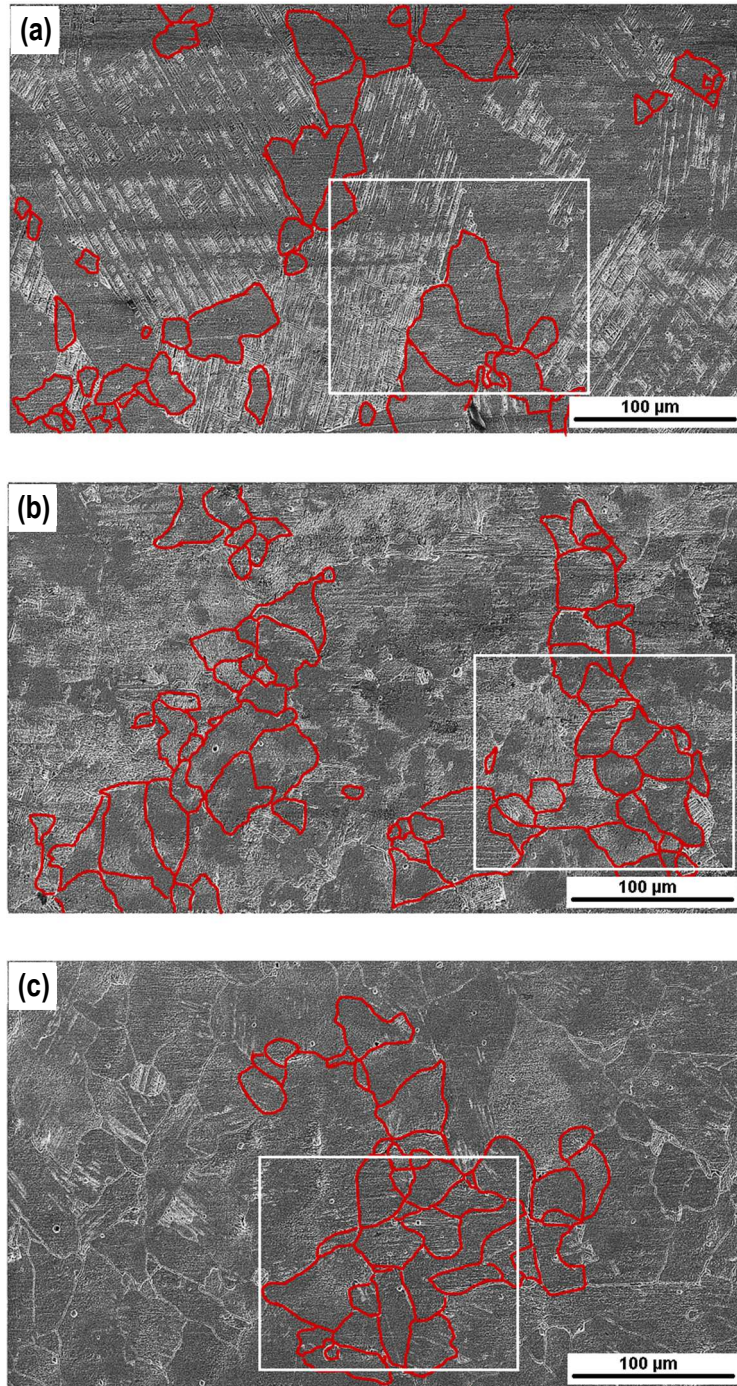


Figura 31. Evolución microestructural progresiva de la aleación Co-25% Cr solidificada rápidamente a 750° C por: (a) 30 minutos, (b) 60 minutos y (c) 120 minutos. El cuadro blanco señala la proporción de área tomada de la imagen para contabilizar la fracción recristalizada.

La figura 32 muestra el cambio morfológico al someter la aleación a una temperatura de 800° C. La progresión de la consolidación a granos de mayor tamaño comienza a ser evidente. La figura 32 (a) muestra a la presencia de martensita isotérmica, morfología que se ve fragmentada y reducida a los tiempos de 60 minutos y 120 minutos de exposición.



*Figura 32. Evolución microestructural progresiva de la aleación Co-25% Cr solidificada rápidamente a 800° C por: (a) 30 minutos, (b) 60 minutos y (c) 120 minutos. El cuadro blanco señala la proporción de área tomada de la imagen para contabilizar la fracción recristalizada.*

En la figura 33 correspondiente a los tratamientos a  $900^{\circ}\text{C}$ , aquí podemos percatarnos de que la mayor parte del área de estas condiciones contienen granos equiaxiados bien delimitados y con un tamaño uniforme entre sí. La formación de estos granos de fase HCP son una evidencia morfológica para explicar el cambio en las propiedades mecánicas.

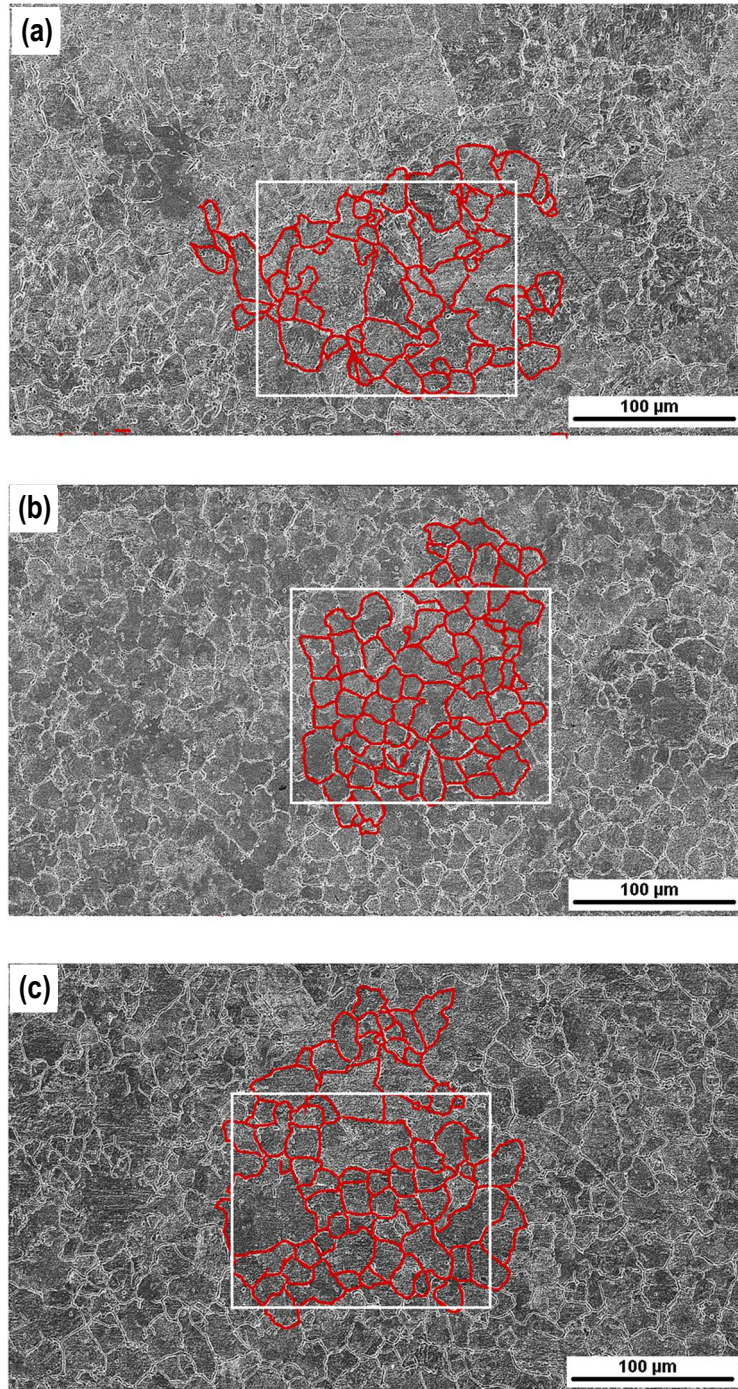


Figura 33. Evolución microestructural progresiva de la aleación Co-25% Cr solidificada rápidamente a  $900^{\circ}\text{C}$  por: (a) 30 minutos, (b) 60 minutos y (c) 120 minutos. El cuadro blanco señala la proporción de área tomada de la imagen para contabilizar la fracción recristalizada.

Cabe mencionar que en el cambio microestructural del tratamiento a 900° C, la presencia de la morfología de martensita isotérmica de banda gruesa se ha reducido por completo. Como se planteó, los nuevos granos de la fase HCP tiene su origen en el frente de solidificación y crecen a lo largo de los brazos dendríticos columnares. La formación de granos de mayor tamaño se produce por la coalescencia de los brazos dendríticos secundarios de las dendritas solidificadas direccionalmente. La tabla 8 que se presenta a continuación contienen los valores del tamaño promedio del tamaño de grano primario y secundario (sub-grano).

*Tabla 8 Tamaño de grano primario y secundario determinado para cada una de las condiciones de tratamiento isotérmico aplicado.*

T(° C)	t (min.)	Tamaño de grano (µm)	
		Primario	Secundario
750	30	18.57	4.28
	60	64.28	17.85
	120	60.71	37.14
800	30	58.78	14.28
	60	42.85	13.85
	120	54.28	11.14
900	30	35.71	7.14
	60	18.57	5.71
	120	21.42	5.42



### 8.3.3 Cinética de transformación y recristalización estática.

La cinética de transformación del proceso de recristalización se abordó considerando un análisis de imagen correspondiente a las micrografías obtenidas por MEB. Tal como se observa en las figuras 31, 32 y 33 se delimitó en color rojo los granos primarios y secundarios correspondientes a la recristalización primaria y secundaria. Para determinar la fracción recristalizada de cada uno de los tipos de grano se consideró un área constante en cada una de las imágenes la cual está señalada con un cuadro blanco. La tabla 9 contiene los valores de fracción primaria y secundaria, así como la total para cada una de las condiciones analizadas. La figura 34 muestra el incremento de la fracción recristalizada total en las condiciones analizadas en este estudio.

Tabla 9. Valores del % de recristalización total, primaria y secundaria de cada una de las condiciones estudiadas.

T (°C)	T (min.)	Rec. Total	Rec. Primaria	Rec. Secundaria
750	30	21.29	14.35	6.94
	60	32.66	25.52	7.14
	120	47.90	42.11	5.79
800	30	33.58	28.22	5.36
	60	48.31	44.63	3.68
	120	65.44	61.86	3.58
900	30	70.11	64.36	5.75
	60	74.99	70.67	4.32
	120	90.41	86.56	3.85

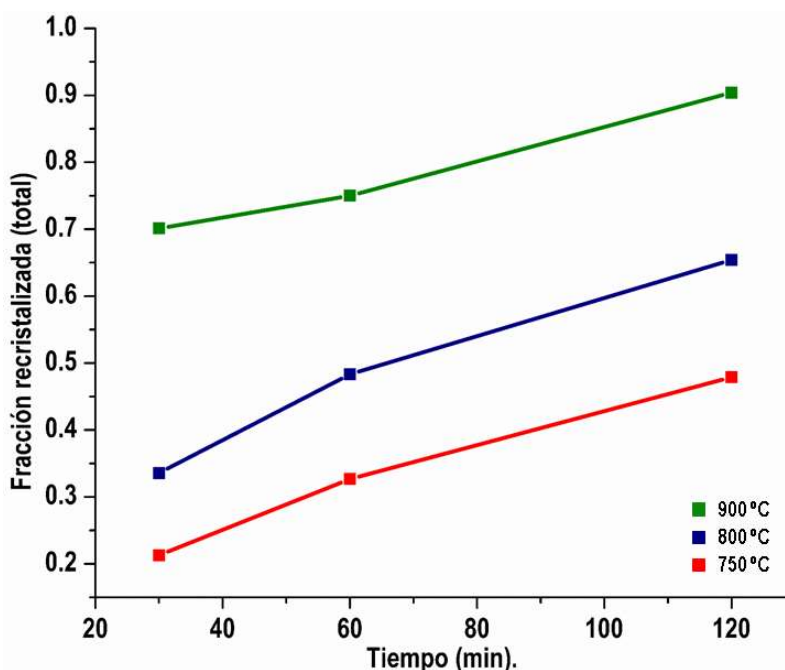


Figura 34. Variación de la fracción recristalizada total con respecto a tiempo y temperatura aplicado.

Al igual que en la recristalización total, en la recristalización primaria se observa una tendencia de aumento constante y progresiva al aumentar el tiempo y temperatura. El tratamiento efectuado a una temperatura de 900° C contiene la mayor recristalización siendo la mayor, la observada a un tiempo de 120 minutos con un valor de 90.41. Conforme incrementa la temperatura, el tiempo y de acuerdo a la evolución microestructural de las figuras 32 y 33, presentadas anteriormente, se visualiza la formación de granos de tamaño similar lo que reduce el porcentaje de fracción recristalizada secundaria para estas dos series, 850 y 900° C.

Por otro lado, al relacionar la fracción recristalizada con el tamaño de grano primario, se hace evidente que en los tratamientos a 750 y 900° C el tamaño de grano es menor a los obtenidos en la serie de 850° C, que tienen un aproximado del 50% de la fracción de recristalización.

Tomando en consideración la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov linealizada Ec. (3) de la sección del marco teórico; tenemos los siguientes comportamientos para cada una de las temperaturas, figura 35.

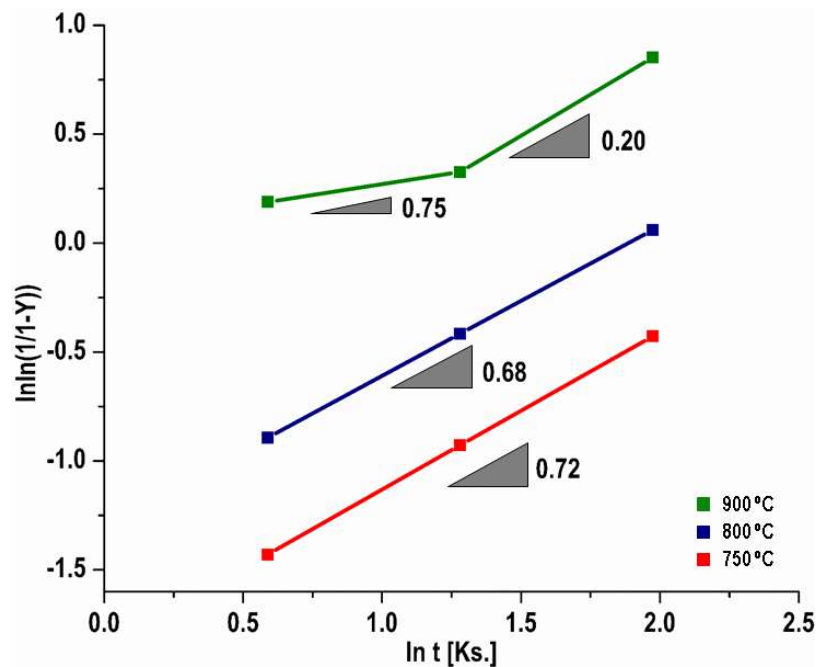


Figura 35. Gráfico de la ecuación JMAK de  $\ln \ln (1 / (1-Y))$  frente a  $\ln (t)$  para los nuevos granos de martensita HCP formados en las temperaturas de trabajo.

Aquí la pendiente de los procesos de recristalización a 750 y 800° C presentan una tendencia definida de 0.72 y 0.68 correspondientemente. Caso contrario que pasa para la serie a 900° C donde el modelo de crecimiento está marcado por 2 pendientes, una de media a una hora con un valor de 0.75 y otra de media a una hora y media con una pendiente de 0.20. A pesar de que estos valores de pendientes no están reportados en la literatura es importante considerar que la recristalización estática de las aleaciones Co-Cr no ha sido estudiada completamente <sup>[43]</sup> y estos valores pueden atribuirse a la cinética particular de la aleación Co-25% Cr estudiada.

## 8.4 Caracterización mecánica

### 8.4.1 Ensayo de dureza Vickers

La figura 36 presenta de manera comparativa los valores de dureza Vickers para las distintas condiciones de tratamiento térmico implementadas en la aleación Co-25% Cr, tabla 10. Como valor de referencia de esta propiedad mecánica, tomaremos en consideración el valor obtenido de la condición de colada correspondiente a 320.3 HV.

Tabla 10. Resultados de las durezas Vickers obtenidas en las condiciones de tiempo y temperatura implementadas.

T (° C)	T (min.)	Promedio	Desviación estándar (s)	Error típico normal (se)
<b>Colada</b>		320.3	7.57	4.37
	30	639.33	14.29	8.25
<b>750</b>	60	625.33	85.23	49.21
	120	530.67	75.83	43.78
	30	679.00	15.10	8.72
<b>800</b>	60	555.67	58.71	33.89
	120	669.67	95.52	55.15
	30	540.00	68.51	39.55
<b>900</b>	60	488.00	20.00	11.55
	120	639.33	19.66	11.35

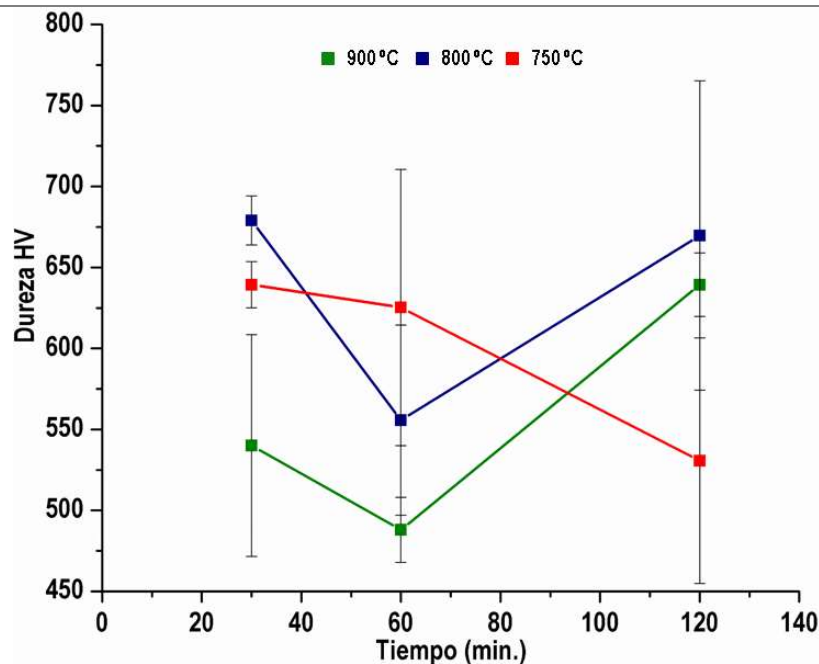


Figura 36. Variación de la dureza Vickers a lo largo del tiempo en las 3 temperaturas implementadas; 750° C, 800° C y 900° C. La condición de colada registró un valor de 320.3 HV.

La primera observación es que la dureza del material aumentó en las 9 condiciones estudiadas con respecto a la condición de colada lo que se justifica con la evolución microestructural, porcentaje de

fases y fenómeno de recristalización, fenómenos determinados por las técnicas de caracterización de rayos-X y microscopía de barrido.

Para la serie de 750° C tenemos que al aumentar el tiempo del tratamiento la dureza se reduce progresivamente. Los resultados obtenidos para los tratamientos efectuados a 800° C son superiores en comparación con la temperatura anterior. Sin embargo, se observa una caída significativa de esta tendencia al tiempo de una hora. Las muestras sometidas a tratamientos isotérmicos con la tendencia más baja de dureza corresponden a la serie de condiciones de 900° C, siendo la única excepción la condición de una hora y media.

#### 8.4.2 Ensayo de tensión

El resumen de las propiedades mecánicas determinadas mediante ensayos de tensión uniaxial se presenta en la Tabla 11 y una representación de las curvas de tensión para cada temperatura se presentan en las figuras; 37, 38 y 39, correspondiendo a los tratamientos térmicos a 750, 800 y 900° C respectivamente.

*Tabla 11. Resumen de propiedades mecánicas alcanzadas bajo las distintas condiciones de tratamiento térmico implementadas.*

T (°C)	T (min.)	$\sigma_{Cedencia}$ (MPa)	$\sigma_{Ult}$ (MPa)	% E	E (GPa)
<b>Colada</b>		213.24	374.32	11.34	91.70
<b>750</b>	30	159.18	546.53	32.68	129.50
	60	102.62	503.47	33.55	82.80
	120	134.01	609.62	42.36	105.10
<b>800</b>	30	164.11	587.60	42.49	136.60
	60	162.49	634.71	50.94	118.00
	120	219.93	571.90	35.80	166.40
<b>900</b>	30	164.11	591.61	49.41	108.80
	60	141.94	558.29	32.35	54.40
	120	135.55	558.29	40.53	130.30

De acuerdo al resumen de propiedades mecánicas podemos observar que el esfuerzo de cedencia disminuyó en la mayoría de las condiciones analizadas con respecto a la condición de colada, que corresponde a 213.24 MPa.

Sin embargo, un aumento significativo en el esfuerzo máximo de tensión y elongación es evidente conforme se incrementan el tiempo y temperatura del tratamiento. De acuerdo con la tabla 11 y la figura 38 se determinó que los parámetros de 800° C con 60 minutos de exposición brindan un valor de 634.71 MPa para el esfuerzo máximo de tensión y un 50.94 % de elongación. La razón principal de este aumento en las propiedades mecánicas reside en el cambio microestructural que sufrió la aleación. Tal como pudimos resaltar en la sección de rayos-x y microscopía de barrido, se presentó un cambio en los parámetros de red que sugiere la activación de planos de deslizamiento que mejoran las propiedades de ductilidad. Además, la presencia de granos con tamaños uniformes de 44.53  $\mu\text{m}$

y un porcentaje en volumen de la fase HCP de 99.38 respaldan los altos valores de resistencia mecánica.

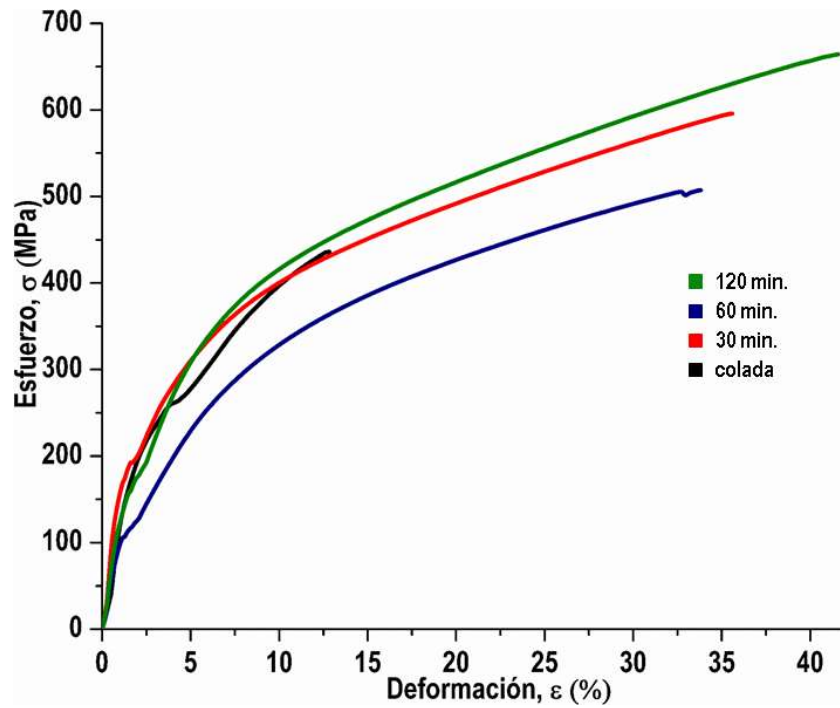


Figura 37. Curvas esfuerzo – deformaciones ingenieriles obtenidas mediante ensayos de tensión uniaxial para las condiciones de tiempo a; 30, 60 y 120 min. sometidas a 750° C.

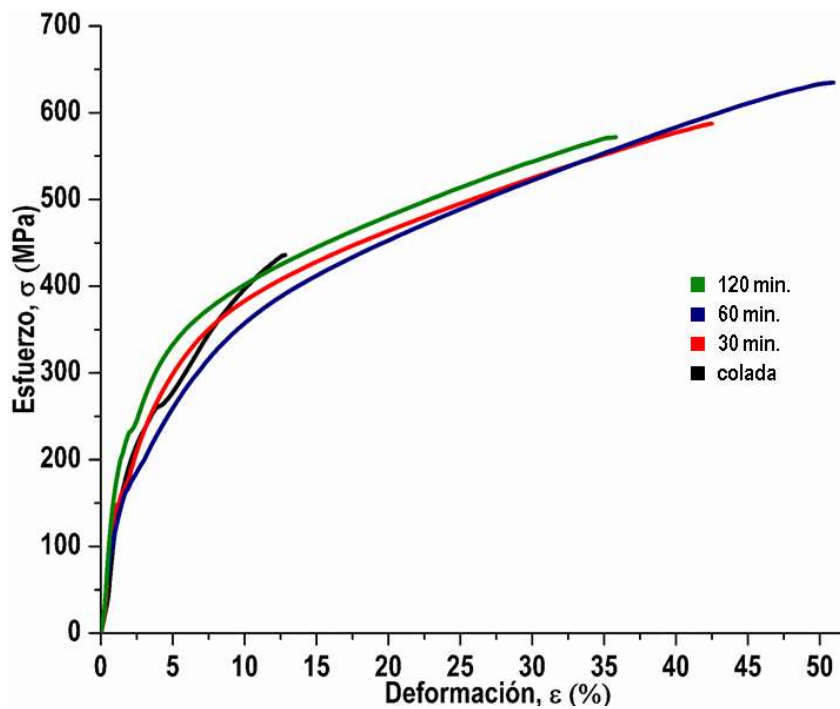


Figura 38. Curvas esfuerzo – deformaciones ingenieriles obtenidas mediante ensayos de tensión uniaxial para las condiciones de tiempo a; 30, 60 y 120 min. sometidas a 800° C.

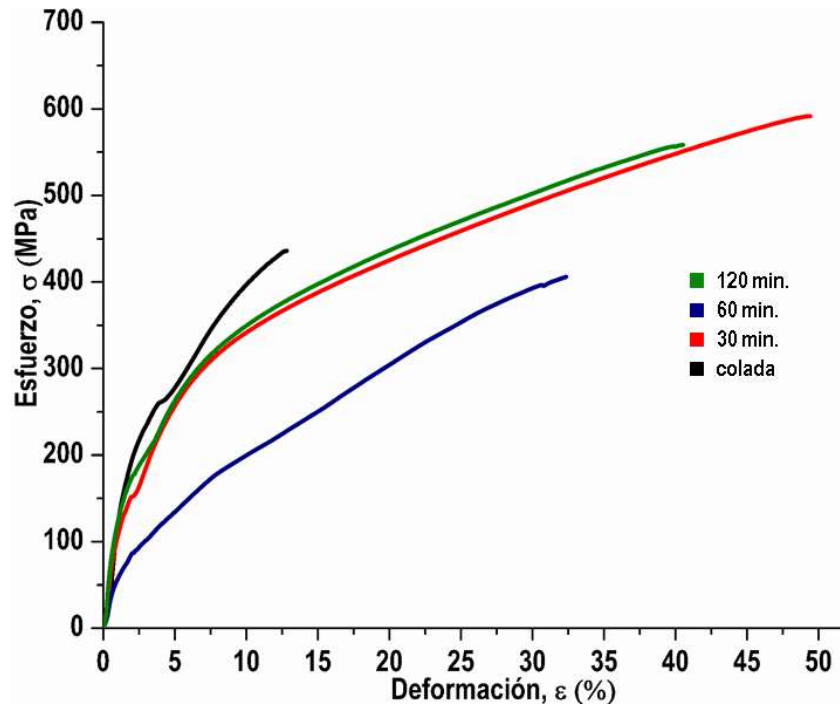


Figura 39. Curvas esfuerzo – deformaciones ingenieriles obtenidas mediante ensayos de tensión uniaxial para las condiciones de tiempo a; 30, 60 y 120 min. sometidas a 900° C.

### 8.4.3 Fractografía

El comportamiento dúctil del material sometido a las condiciones de 800° C por 1 hora se compara con respecto a la condición de colada, tal como puede observarse en sus fractografías en la figura 40.

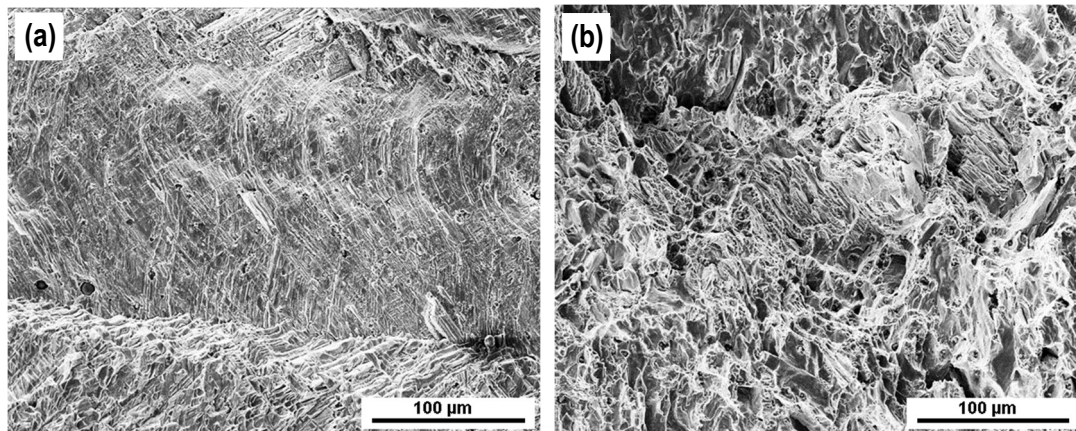


Figura 40. Fractografías de la zona central de las probetas de tensión de las distintas condiciones (a) colada y (b) 800° C por 60 minutos.

En condición de colada la aleación, figura 40 (a), exhibió una fractura por clivaje intragranular, es decir, facetas planas en la superficie, típica de los metales y aleaciones con estructura HCP [75]. En este caso en particular, de la fase HCP en su modo cinético atómico. En el caso de la fractografía de la muestra que contiene las mejores propiedades mecánicas se aprecia una fractura dúctil intergranular, la cual es característica debido a la presencia de huecos y relieve. Como ya se mencionó, el aumento de la elongación se explica por los granos refinados y alineados en cierta distribución de tamaños, estos granos son provenientes del proceso de recristalización estática a las condiciones óptimas de trabajo, con lo que tanto las características microestructurales como las mecánicas concuerdan con los valores registrados.

## 9 Conclusiones

- Se preservaron los beneficios de la solidificación rápida posteriores a realizar tratamientos isotérmicos a las temperaturas de 750, 800 y 900° C sobre la aleación Co -25%Cr, tales como: la presencia de un mínimo de precipitados intermetálicos, una nula segregación interdendrítica y un alto porcentaje en volumen de la fase HCP.
- La evolución microestructural a lo largo del tiempo de los tratamientos térmicos confirmó la presencia de los fenómenos de recuperación y recristalización estática debido a la formación de granos, sub-granos y la mejora en las propiedades mecánicas. El origen de estos procesos se liga directamente con la gran cantidad de defectos y dislocaciones, las cuales fueron inducidas en el material debido a el proceso de fabricación inicial por solidificación rápida.
- Un registro en los cambios de los parámetros de red en las fases FCC y HCP, así como del cociente de la relación  $c/a$  sugiere la activación de planos de deslizamiento que favorecen el comportamiento mecánico del material.
- Los resultados de las pruebas mecánicas indicaron que las mejores propiedades, con referencia a la condición de colada, se alcanzaron a las condiciones de 800° C y una hora de tratamiento, registrando valores de: dureza HV=555, YS =162 MPa, UTS= 634 MPa, junto con un porcentaje de elongación cercano al 51%. Estas características, similares en gran proporción a las del acero inoxidable 316L, convierten a la aleación Co-25% Cr en material con amplio potencial para ser usado en la fabricación de dispositivos biomédicos.
- El análisis de la fractografía reveló el cambio de comportamiento de frágil, en la condición de colada, a dúctil, a 800° C y una hora de tratamiento.
- El tamaño de grano primario y secundario para la mejor condición hallada por el presente estudio es de 42.85 y 13.85  $\mu\text{m}$ .
- La cinética de transformación martensítica se estudió con ayuda de la ecuación linealizada de JMAK. El valor para la pendiente del tratamiento isotérmico a 800° C obtuvo un valor de 0.68, por lo que no se determinó un mecanismo de nucleación para el proceso de recristalización estática. Sin embargo, se plantea que este valor se debe a la recristalización masiva presente en la aleación, fenómeno no reportado anteriormente.



## 10 Referencias

- [1] B. D. Ratner et al. *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*. Elsevier Inc. (2004) 1 - 9.
- [2] A. L. Ramírez - Ledesma. Efecto de la solidificación rápida en aleaciones base cobalto como aleación biocompatible. Tesis de maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales, Instituto de Investigación en Materiales, UNAM. (2016) 1 -194.
- [3] M. Niinomi et al. Development of new metallic alloys for biomedical applications. *Acta Biomater.* 8 (2012) 3888 - 3903.
- [4] D. Upadhyay, M.A. Panchal et al. Corrosion of alloys used in dentistry; a review. *Mater. Sci. Eng. A* 432 (2006) 1 -11.
- [5] R. M. Pilliard, *Metallic Biomaterials*, In: R. Narayan (Eds.), *Biomedical Materials* Springer, (2009) 41 - 82.
- [6] A. Balamurugan, S. Rajeswari, et al. Corrosion aspects of metallic implants, *Mater. Corros.* 56 (2008) 855 -869.
- [7] A.H. Mohamed, A-A Nasser et al. Wear characteristics of metallic biomaterials, *Materials.* 8 (2015) 2749 - 2768.
- [8] 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 (2004) 1 - 5.
- [9] L. Z. Zhuang, E. W. Langer, Effects of cooling rate control during the solidification process on the microstructure and mechanical properties of cast Co-Cr-Mo alloy used for surgical implants, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 381 - 388.
- [10] H.F. López, A.J. Saldivar – Garcia, Martensitic Transformation in a Cast Co – Cr – Mo – C Alloy, *Metall. Mater. Trans. A* 39A (2008) 8 -18.
- [11] J. W. Christian, *The theory of transformations in metals and alloys*, Elsevier Science (2002).
- [12] M. Cohen et al. Martensitic transformation in materials science and engineering, *T. Jpn. I. Met.*, (1988) 60 -624.
- [13] T. Narushima, K. Ueda, Alfirano, Co-Cr Alloys as Effective Metallic Biomaterials, in: M Niinomi, T. Narushima, M. Nakai (Eds.), *Advances in Metallic Biomaterials: Tissues, Materials and Biological Reactions*, Vol. 3, Springer, (2015).
- [14] A. L. Ramírez – Ledesma, E. Lopez – Molina, H.F. Lopez, J. A. Juarez – Islas, Athermal  $\epsilon$  martensite transformation in a Co – 20Cr alloy: Effect of rapid solidification on plate nucleation, *Acta Mater.* 111 (2016) 138 -147.
- [15] H.R. Lashgari, Sh. Zangeneh, F. Hasanabadi, M. Saghaf. Microstructural evolution during isothermal aging and straininduced transformation followed by isothermal aging in Co-Cr-Mo-C alloy: A comparative study, *Materials Science and Engineering A* 527 (2010) 4082 – 4091.
- [16] K. Rajan, Phase transformations in a wrought Co-Cr-Mo-C alloy, *Metall. Trans. A* 13 (1982) 1161-1166.
- [17] Shingo Kurosu, Hiroaki Matsumoto, and Akihiko Chiba. Isothermal Phase Transformation in Biomedical Co-29Cr-6Mo Alloy without Addition of Carbon or Nitrogen, *Metallurgical and materials Transactions A*, Vol. 41A, (2010) 2613.
- [18] Remy L. *Metall Trans A*;8A: (1977) 253.

- [19] Stringfellow RG, Parks DM, Olson GB. *Acta Metall Mater* 40 (1992)1703.
- [20] Chalant G, Remy L. *Acta Metal* (1980) 28 - 75.
- [21] Remy L, Pineau A. *Mater Sci Eng* (1976) 26 -123.
- [22] G. B. Olson, M. Cohen, A general mechanism of martensitic nucleation: Part I. General concepts and the FCC  $\rightarrow$  HCP transformation, *Metall. Mater. Trans. A*, 7A (1976) 1897-1904.
- [23] Cardoso M., Caracterización microestructural de intermetálicos FeAl producidos por la técnica de solidificación rápida, (1991).
- [24] A. K. Vasudevan, R. D. Doherty, *Aluminum Alloys-Contemporary research and applications. Treatise on Materials Science and Technology*, Vol 31 (1989).
- [25] Jones H., *Rapid solidification of Metals and Alloys*, The Institution of Metallurgist Northway House, (1982).
- [26] A. Lawley, Preparation of Metal Powders, *Ann Rev. Mater, Sci.*, 8 (1978) 49 - 71.
- [27] T. Narushima, K. Ueda, Alfirano, *Advances in Metallic Biomaterials: Tissues, Materials and Biological* Vol. 3 (2015).
- [28] K.P. Gupta, *J. Phase Equilib. Diffus.* 26 (2005) 87 - 92.
- [29] J. B. Vender –Sande, J.R.Coke, J.Wulff, A transmission electron microscopy study of the mechanisms of strengthening in heat – treated Co – Cr – Mo – C alloys. *Metall. Trans. A* 7A (1976) 389 - 397.
- [30] A. J. Saldivar – Garcia, A. Mani – Medrano, A. Salinas – Rodriguez, Effect of solution treatments on the FCC/HCP isothermal martensitic transformation un Co – 27Cr – 5Mo – 0.05C aged at 800°C. *Scr. Mater*, 40 (1999) 717-722.
- [31] Y.P.Li, J.S. Yu, S.Kurosu, Y. Koizumi, H. Matsumoto, A. Chiba, Role of the nitrogen addition in stabilizing the  $\gamma$  phase of biomedical Co – 29Cr – 6Mo alloy, *Mater. Chem. Phys.* 133 (2012) 29 - 32.
- [32] K. Ishida, T. Nishizawa, The Co – Cr (Cobal – Chromium) System, *Bulletin Alloy Phase Diagrams*, 11 (1990) 357 - 370.
- [33] W. Kurz, B. Giovanola, R. Trivedi, Theory of microstructural development during rapid solidification, *Acta Metall.* 34 (1986) 823 - 830.
- [34] H. Jones, *Rapid Solidification of Metals and Alloys*, The institution of metallurgists, London, (1982).
- [35] S.L. Sobolev, Local non-Equilibrium diffusion model for solute trapping during rapid solidification, *Acta Mater.* 60 (2012) 2711 - 2718
- [36] F.J. Humphreys, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, Elsevier Ltd (2004).
- [37] John D. Verhoeven, *Fundamentos de metalurgia fisica*, Ed. Limusa (1987) 347.
- [38] S. L. Semiatin, "Recovery, Recrystallization, and Grain-Growth Structures", *ASM Handbook Volume 14A, Metalworking: Bulk Forming*, (2005) 552 - 562.
- [39]. Askeland Donald R., *Ciencia e Ingeniería de los materiales*, 3er edición, Thompson, (1999).
- [40] J.W. Weeton and R.A. Signorelli: *Trans. ASM*, Vol. 47, (1955) 52 - 815.
- [41] N.G. Ingesten, D. Brasen, and T. Wakiyama: *Metall. Trans. A*, Vol. 9 (1978) 175 – 82.
- [42] Shingo Kurosu, Hiroaki Matsumoto, and Akihiko Chiba. Isothermal Phase Transformation in Biomedical Co-29Cr-6Mo Alloy without Addition of Carbon or Nitrogen, *Metallurgical and materials Transactions A*, Vol. 41A, (2010) 2613.

- [43] J. Burke, *The Kinetics of Phase Transformations in Metals*, 1st ed., Pergamon Press, (1965) 95 - 184.
- [44] J. Cohen, R.M. Rose and J. Wulff, *ibid.* 12 (1978) 935.
- [45] R. Hollander and J. Wulff, *Eng. Med.* 3 (1974).
- [46] F.G. Hodge and T. S. LEE, *Corros.* 31 (1975) 111.
- [47] D.O. Cox, PhD dissertation, University of California (1977).
- [48] K. Torabi, E. Farjood, S. Hamedani, Rapid prototyping technologies and their applications in prosthodontics, a review of literature, *J. Dent.* 16 (2015) 1 – 9.
- [49] P. Edwards, M. Ramulu, Fatigue performance evaluation of selective laser melted Ti–6Al–4V, *Mater. Sci. Eng. A* 598 (2014) 327 – 337
- [50] W.M. Tucho, P. Cuvillier, A. Sjolyst-Kverneland, V. Hansen, Microstructure and hardness studies of Inconel 718 manufactured by selective laser melting before and after solution heat treatment, *Mater. Sci. Eng. A* 689 (2017) 220 – 232.
- [51] Yuka Kajima, Atsushi Takaichi, Nuttaphon Kittikundech, Takayuki Nakamoto, Takahiro Kimura, Naoyuki Nomura, Akira Kawasaki, Takao Hanawad, Hidekazu Takahashi, Noriyuki Wakabayashi. Effect of heat-treatment temperature on microstructures and mechanical properties of Co–Cr–Mo alloys fabricated by selective laser melting. *Materials Science & Engineering A* 726 (2018) 21 - 31.
- [52] Y.J. Lu, Wu, Y.L. Gan, S.Y. Zhang, S. Guo, J.J. Lin, J.X, Microstructure mechanical property and metal release of As-SLM CoCrW alloy under different solution treatment conditions, *J.Mech. Behav. Biomend. Mater.* 55 (2016) 179 - 190
- [53] Y. Xun, M.J. Tan, EBSD characterization of 8090 Al-Li alloy during dynamic and static recrystallization, *Mater. Charact.* 52 (2004) 187-193.
- [54] F.C. Lui, X. Lin, G.L. Yang, M.H. Song, J. Chen, W.D. Huang, Microstructure and residual stress of laser rapid formed Inconel 718 nickel-base superalloy, *Opt. Laser Technol.* 43 (2011) 208 - 213
- [55] I. Toda-Caraballo, J. Chao, L.E. Lindgren, C. Capdevilla, Effect of residual stress on recrystallization behavior of mechanical alloyed steels, *Scr. Mater.* 62 (2010) 41 - 44.
- [56] Carroll BE, Palmer TA, Besse AM. Anisotropic tensile behavior of Ti–6Al–4V components fabricated with directed energy deposition additive manufacturing. *Acta Mater.* (2015) 309 – 320.
- [57] Daixiu Wei, Yuichiro Koizumi, Taiyo Takashima, Makoto Nagasako & Akihiko Chiba, Fatigue improvement of electron beam melting fabricated biomedical Co–Cr–Mo alloy by accessible heat treatment, *Mater. Res. Lett* Vol. 6 (2018) 93 – 99.
- [58] Kurosu S, Matsumoto H, Chiba A. Grain refinement of biomedical Co–27Cr–5Mo–0.16N alloy by reverse transformation. *Mater Lett.* (2010) 49 – 52
- [59] Zangeneh Sh. Ketabchi M. Grain refinement by pearlite type constituents in Co–28Cr–5Mo–0.3C alloy. *Mater Lett.* (2013) 206 – 209.
- [60] Nakada N, Hirokawa N, Tsuchiyama T, et al. Grain refinement of nickel-free high nitrogen austenitic stainless steel by reversion of eutectoid structure. *Scripta Mater.* (2007) 153 – 156.
- [61] A.L. Ramírez-Ledesma, J.A. Juárez-Islas. Proceso de Fusión Solidificación de Aleaciones Cobalto-Cromo libre de Níquel, solidificada rápidamente para aplicaciones biomédicas. Patente MX/a/2017/008625. 2017/06/28.

- [62] M. Sage, C. Gillaud, Méthode d'analyse quantitative des variétés allotropiques du Cobalt pre les Rayons X, Rev. Metall. 49 (1950) 139 -145.
- [63] K. Yamanaka, M. Mori, S. Sato, A. chiba. Enhanced Mechanical Properties of As-Forged Co-Cr-Mo-N Alloys with Ultrafine-Grained Structures. A 43. (2012) 5243 - 5257.
- [64] S. Sinha , S. Saurabh et al. On the evolving nature of c/a ratio in a hexagonal close-packed epsilon martensite phase in transformative high entropy alloys. Scientific Reports | (2019) 9:13185.
- [65] A.J.Zaddach R.O.Scattergood and C.C.Koch. Tensile properties of low-stacking fault energy high-entropy alloys. Materials Science and Engineering: A Volume 636, (2015), pp 373 - 378.
- [66] Kosuke Ueki\*, Soh Yanagihara, Kyosuke Ueda, Masaaki Nakai, Takayoshi Nakano, Takayuki Narushima. Improvement of Strength and Ductility by Combining Static Recrystallization and Unique Heat Treatment in Co-20Cr-15W-10Ni Alloy for Stent Application. Materials Science Forum (Volume 1016) pp. 1503-1509

## 11 Anexo

### 11.1 Análisis estadísticos empleados para las propiedades mecánicas.

Varianza (Ec. (9)), desviación estándar (Ec.10) y error típico (Ec. 11).

$$s^2 = \frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \quad \text{Ec. (9)}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad \text{Ec. (10)}$$

$$se = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad \text{Ec. (11)}$$

### 11.2 Datos estadísticos de las propiedades mecánicas.

Tabla 12. Datos estadísticos de las propiedades mecánicas de la condición de colada de la aleación Co-25% Cr.

Propiedad	Promedio	Desviación estándar(s)	Error típico (se)
$\sigma_{Cedencia}$ (MPa)	213.24	15.57	11.01
$\sigma_{Ult}$ (MPa)	374.32	87.56	61.92
% E	11.34	2.10	1.48
E (MPa)	9.17	1.56	1.10

Tabla 13. Datos estadísticos de las propiedades mecánicas de la condición de 750° C a 30 minutos de la aleación Co-25% Cr.

Propiedad	Promedio	Desviación estándar(s)	Error típico (se)
$\sigma_{Cedencia}$	159.18	44.74	31.63
$\sigma_{Ult}$ (MPa)	546.53	69.73	49.31
% E	32.68	4.14	2.92
E (MPa)	12.95	4.19	2.97

Tabla 14. Datos estadísticos de las propiedades mecánicas de la condición de 750° C a 60 minutos de la aleación Co-25% Cr.

Propiedad	Promedio	Desviación estándar(s)	Error típico (se)
$\sigma_{Cedencia}$	102.62	16.82	11.89
$\sigma_{Ult}$ (MPa)	503.47	5.30	3.75
% E	33.55	0.37	0.26
E (MPa)	8.28	2.39	1.69

Tabla 15. Datos estadísticos de las propiedades mecánicas de la condición de 750° C a 120 minutos de la aleación Co-25% Cr.

<b>Propiedad</b>	<b>Promedio</b>	<b>Desviación estándar(s)</b>	<b>Error típico (se)</b>
$\sigma_{Cedencia}$	134.01	35.24	24.92
$\sigma_{Ult}$ (MPa)	609.62	77.32	54.67
% E	42.36	1.09	0.77
E (MPa)	10.51	3.73	2.64

Tabla 16. Datos estadísticos de las propiedades mecánicas de la condición de 800° C a 30 minutos de la aleación Co-25% Cr.

<b>Propiedad</b>	<b>Promedio</b>	<b>Desviación estándar(s)</b>	<b>Error típico (se)</b>
$\sigma_{Cedencia}$	164.11	36.81	26.03
$\sigma_{Ult}$ (MPa)	587.60	78.89	55.78
% E	42.49	2.66	1.88
E (MPa)	13.66	5.30	3.75

Tabla 17. Datos estadísticos de las propiedades mecánicas de la condición de 800° C a 60 minutos de la aleación Co-25% Cr.

<b>Propiedad</b>	<b>Promedio</b>	<b>Desviación estándar(s)</b>	<b>Error típico (se)</b>
$\sigma_{Cedencia}$	162.49	18.32	12.95
$\sigma_{Ult}$ (MPa)	634.71	6.80	4.81
% E	50.94	1.87	1.32
E (MPa)	11.80	3.89	2.75

Tabla 18. Datos estadísticos de las propiedades mecánicas de la condición de 800° C a 120 minutos de la aleación Co-25% Cr.

<b>Propiedad</b>	<b>Promedio</b>	<b>Desviación estándar(s)</b>	<b>Error típico (se)</b>
$\sigma_{Cedencia}$	219.93	46.88	33.15
$\sigma_{Ult}$ (MPa)	571.90	71.87	50.82
% E	35.80	6.28	4.44
E (MPa)	16.64	6.33	4.48

Tabla 19. Datos estadísticos de las propiedades mecánicas de la condición de 900° C a 30 minutos de la aleación Co-25% Cr.

<b>Propiedad</b>	<b>Promedio</b>	<b>Desviación estándar(s)</b>	<b>Error típico (se)</b>
$\sigma_{Cedencia}$	164.11	36.71	25.96
$\sigma_{Ult}$ (MPa)	591.61	78.79	55.71
% E	49.41	2.56	1.81
E (MPa)	10.88	5.20	3.68

Tabla 18. Datos estadísticos de las propiedades mecánicas de la condición de 900° C a 60 minutos de la aleación Co-25% Cr.

<b>Propiedad</b>	<b>Promedio</b>	<b>Desviación estándar(s)</b>	<b>Error típico (se)</b>
$\sigma_{Cedencia}$	141.94	18.47	13.06
$\sigma_{Ult}$ (MPa)	558.29	6.95	4.91
% E	32.35	2.02	1.43
E (MPa)	5.44	4.04	2.86

Tabla 19. Datos estadísticos de las propiedades mecánicas de la condición de 900° C a 120 minutos de la aleación Co-25% Cr.

<b>Propiedad</b>	<b>Promedio</b>	<b>Desviación estándar(s)</b>	<b>Error típico (se)</b>
$\sigma_{Cedencia}$	135.55	46.09	32.59
$\sigma_{Ult}$ (MPa)	558.29	71.08	50.26
% E	40.53	5.49	3.88
E (MPa)	13.03	5.54	3.92