

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONÓMA DE MÉXICO

MAESTRÍA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

Análisis microestructural de la recristalización durante la laminación en caliente y recocido en una aleación Co – 20% Cr solidificado rápidamente.

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA IQM JUAN CARLOS LUNA MANUEL

TUTOR PRINCIPAL: DRA. ANA LAURA RAMÍREZ LEDESMA FACULTAD DE QUÍMICA.

COMITÉ TUTOR: DR. JULIO ALBERTO JUÁREZ ISLAS INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES.

DR. MARCO ANTONIO ÁLVAREZ PÉREZ FACULTAD DE ODONTOLOGÍA

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., Septiembre, 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: Dr. Arturo Barba Pingarrón

PRIMER VOCAL: Dra. Ana Laura Ramírez Ledesma

SEGUNDO VOCAL: Dr. Francisco Manuel Sánchez Arévalo

TERCER VOCAL: Dr. Raúl Herrera Becerra

SECRETARIO: Dr. Omar Novelo Peralta

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

Tutor principal:

Miembro comité:

Dra. Ana Laura Ramírez Ledesma

Dr. Julio Alberto Juárez Islas

Miembro comité:

Dr. Marco Antonio Álvarez Pérez

SUSTENTANTE:

IQM. Juan Carlos Luna Manuel

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a la Universidad Nacional Autónoma de México, por brindarme en diversas modalidades el soporte para formarme social, cultural y profesionalmente. Así mismo, a la Facultad de Química donde doctores, maestros y profesores calificados contribuyeron al desarrollo de mis conocimientos.

Con profundo respeto, 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 grupo de trabajo, por sus valiosas enseñanzas y excelente tutoría en todas y cada una de las etapas de este proyecto de investigación. Además, al Dr. Hugo López adscrito a la Universidad de Wisconsin Milwaukee, EUA con quien tuve la oportunidad de colaborar. Cabe mencionar que, me encuentro redactando un artículo de investigación con los resultados más sobresalientes de este proyecto.

A los miembros del jurado el Dr. Arturo Barba Pingarrón, el Dr. Francisco Manuel Sánchez Arévalo, el Dr. Raúl Herrera Becerra y el Dr. Omar Novelo Peralta por sus acertadas observaciones al escrito de esta tesis.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM donde realice el proyecto de investigación.

Al personal técnico del Instituto de Investigaciones en Materiales: el M. en C. Eliezer Hernández Mecinas del laboratorio de ensayos mecánicos; la M. en C. Adriana Tejeda Cruz del laboratorio de difracción de rayos – X; el Fis. Josué Esau Romero Ibarra, el Dr. Omar Novelo Peralta, la Dra. Lourdes Soledad Bazán Díaz y al Fis. Carlos Flores Morales de microscopía electrónica. Y al Q. Rafael Iván Puente Lee de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria. Al Dr. Hugo López (Universidad de Wisconsin Milwaukee, EUA), al Dr. Alejandro Juárez Hernández (Instituto Nacional de Cardiología, INC) y al Dr. Marco Antonio Álvarez Pérez (Posgrado de Odontología, UNAM) por sus colaboraciones al presente trabajo.

A mis compañeros y amigos del grupo de Vanguard Metals Development (VMD) durante los experimentos realizados; Sebastián Lagar Quinto, Luis Ángel Domínguez Contreras, Gerardo Adrián Cruz Herrera, Helios Miranda López, Pedro Brayan Hernández García, Alberto Durán Núñez, Alfonso Costa Vargas y Esteban Aburto Perdomo.

A mis grandes amigos, procuro reconocer los favores y consejos recibidos por parte de mis grandes amigos que conocí durante mi estancia en la Facultad de Química, sin los cuales no hubiera podido desarrollarme personalmente por que representan un conjunto de risas, pláticas, viajes, infortunios, experiencias y diversas emociones como recuerdos memorables.

A mis padres y hermana, ambiciono retribuirles todo su esfuerzo que hicieron para que llegará este momento, por qué ellos son un pilar en mi vida. Además, agradezco las enseñanzas y cuidados a mis abuelos que siguen cuidándome, aunque ya no los pueda ver. Y gracias a Dios por darme a los padres más trabajadores, dedicados, amorosos y comprensivos porque moldearon a la persona en quien me convertí.

A mi novia Dayana Yoselin Montes Gutierrez anhelo pagarle el gran impulso que creó en mí cuando sentí que no podría, por otra gran meta cumplida, esto también va por ti.

1.	Antecedentes	. 10
	1.1. Introducción	10
	1.7. Justificación	12
	1 3 Hinótesis	12
	14 Objetivos	12
	General	12
	Específicos	12
2.	Marcó Teórico.	. 13
	2.1 Alegoianes hase Co - Cr - Ma	13
	2.1. Aleaciones Co - Cr - Mo solidificado convencionalmente	13
	2.1.1. A neutrones Co Ci Ano sonumeado convencionamiente.	14
	2.1.2. I Topicuates de alcaciones co – ci – 140.	15
	2.1.5. Electos de los ciementos alcantes.	15
	2.1.4. Electiones del sistema Co – Cr	16
	2.2. Arcaciones del sistema Co – Ci	17
	2.3. 1 ransformación martensfica. 2.4 Modos cinéticos de transformación martensítica	17
	2.4. Modos enecicos de transformación martensitica,	10
	2.5. Solutilitation l'aplua.	10
	2.0. Denencios de la sonumeación rapida	20
	2.7. Energia de fana de aphamento.	. 20
	2.0. Conformada macánica y tratamientos tármicos en alegcionos Co. Cr. Mo	. 22
	2.9. Comor mado inclanto y tratamientos termicos en alcaciónes Co-Ci-Mo	. 20
	2.9.1. Lammation en canence.	. 20
	2.9.2. Recoclus.	. 27
	2.7.5. Temple y recordo	. 20
	2.10. Nodelas IMAK an al processamiento termo mecánico y tármico	. 29
	2.10.1. Wouclos JWAK en el procesamiento termo mecanico y termico	. 50
	2.10.2. Estueizo de cedencia	. 55
3	2.11. Endurechmento en aleaciones Co – Cr	. 37
5.	Desarrono experimentar y teorico.	. 30
	3.1. Fabricación de aleaciones Co-20%Cr.	. 38
	3.2. Laminación en caliente.	. 40
	3.3. Tratamiento térmico	42
	3.4. Difracción de Rayos X	. 43
	3.5. Caracterización microestructural.	. 45
	3.6. Modelado durante el Tratamiento Térmico de recocido	. 50
	3.7. Predicción de esfuerzo de cedencia	. 53
4.	Resultados	. 54
	4.1. Difracción de Rayos X.	. 54
	4.2. Microscopía Electrónica de Barrido.	. 58
	4.3. Tamaños de grano y morfología	. 66
	4.4. Microscopía Electrónica de Transmisión.	. 72
	4.5. Propiedades mecánicas	. 75
	-	

INDICE

5.	Resultados teóricos	
	5.1. Modelado JMAK.	
	5.2. Esfuerzo de cedencia experimental y teórico.	
6.	Discusión	
	6.1. Evolución de la microestructura y la recristalización	
	6.2. Avance de la recristalización en la aleación Co – 20%Cr	
	6.3. Efecto de la recristalización en el comportamiento mecánico de aleaciones 96	Co-20%Cr
	6.4. Aleaciones Co – 20%Cr como biomaterial metálico.	
	6.5. Comparación con otros trabajos	
7.	Conclusiones.	
8.	Referencias.	
9.	Anexos	
9.1	1. Anexo 1. Ecuaciones	
9.2	2. Anexo 2. Ensayos de tensión de las condiciones de tratamiento térmico de	recocido a
35	50 y 500 °C	

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Micrografía con enfriamiento lento de aleación Co-Cr-Mo-C solidificada lentamente
mostrando gran cantidad de segregación ¹⁰
Figura 2. Diagrama de fases Co-Cr, K. Ishida y T. Nishizawa ²¹
Figura 6. Esquema de corte sin variación de la red formando a) deslizamiento de corte y b) corte
"twinning" ²⁴
Figura 7. Diagrama esquemático del recocido de recristalización; a) estado deformado,
b)recuperación, c) recristalización parcial, d) recristalización completa, e) crecimiento de grano y f)
crecimiento anormal de grano ³⁶
Figura 8. Micrografías de laminación en caliente con una reducción de a) 90% ²⁷ , b) de 92.8% ⁴⁹ y c)
de 64% ⁵⁰
Figura 9. Micrografías de ASTM-F75 con tratamientos térmicos en otras investigaciones, a)
condición de colada y b)1100°C por 4 horas ⁵²
Figura 10. Micrografía de una aleación Co-Cr-Mo solidificada convencionalmente, templada desde
1150°C y tratada térmicamente a 850°C por a)3h y b)10h ⁵¹
Figura 11. Esquema mostrando la dependencia del esfuerzo de cedencia con el tamaño de grano para
diferentes estructuras cristalinas ⁷³ 35
Figura 12. Diagrama general del proceso de fusión y solidificación
Figura 13. Diagrama general del proceso de laminación en caliente
Figura 14. Esquema de la historia térmica de la placa durante el proceso
Figura 15. Medición en micrografía obtenida por MEB a 200X de Co - 20%Cr en condición de
colada solidificada rápidamente
Figura 16. Medición de micrografía obtenida por MEB de Co -20% Cr en condición de tratamiento
térmico de homogenización
Figura 17. Esquema de medición para muestras de laminación en caliente y tratamiento térmico de
recocido
Figura 25. Difractograma en unidades adimensionales (u.a.) de la muestra de Co -20% Cr en
condición de a) colada solidificada rápidamente, b) tratamiento térmico de homogenización a 1050
°C por 60 min, c) laminada a 1050°C, d) recocida a 650 °C por 15 min, e) recocida a 650 °C por 30
min y f) recocida a 650 °C por 45 min; mostrando la presencia de los picos de difracción
correspondientes a las fases γ-Co _{FCC} y ε-Co _{HCP}

Figura 26. Micrografía obtenida por MEB de Co - 20%Cr en condición de colada solidificada
rápidamente, mostrando las estriaciones correspondientes a la martensita atérmica
Figura 27. Micrografía obtenida por MEB de Co – 20%Cr en condición de tratamiento térmico de
homogenización, mostrando granos elipsoidales y dendritas columnares
Figura 28. Micrografía obtenida por MEB de Co – 20%Cr laminado a 1050°C, mostrando granos
recristalizados de diferentes tamaños y morfologías61
Figura 29. Micrografía obtenida por MEB de Co - 20%Cr solidificado rápidamente, laminada a
1050°C y recocida a 650°C por 15 minutos, mostrando granos recristalizados con forma de bloque y
granos pequeños
Figura 30. Micrografía obtenida por MEB de Co - 20%Cr solidificado rápidamente, laminada a
1050°C y recocida a 650°C por 30 minutos, mostrando granos recristalizados semiredondos en su
mayoría
Figura 31. Micrografía obtenida por MEB de Co - 20%Cr solidificado rápidamente, laminada a
1050°C y recocida a 650°C por 45 minutos, mostrando mayoritariamente granos semiredondos muy
pequeños u otros muy grandes
Figura 32. Histograma de de Tamaño de grano en Colada, Tratamiento térmico de homogenización
y Laminación a 1050°C70
Figura 33. A) Gráfico de distribuciones de Tamaño de grano en diferentes condiciones. Histograma
de B) Recocido a 650°C por 15 min, C) Recocido a 650°C por 30 min y D) Recocido a 650°C por 45
min,
Figura 34. Micrografías de Co-20%Cr bajo condición de colada observadas por MET a) en campo
claro y b) su correspondiente patrón de difracción
Figura 35. Micrografía de Co -20% Cr observado por MET en a) campo claro b) campo oscuro con
su correspondiente patrón de difracción c) y d) micrografía de MEB de la muestra laminada en
caliente
Figura 36. Micrografías de Co – 20%Cr observados por MET en a) campo claro b) campo oscuro
con su correspondiente patrón de difracción c) de la muestra laminada a 1050°C y recocida a 650°C
por 30 min
Figura 37. Curvas de esfuerzo deformación representativas a) ingenieril y b) real en las condiciones
de estudio
Figura 38. Gráficas comparativas de las propiedades mecánicas en aleaciones Co - 20%Cr
solidificados rápidamente, con tratamiento térmico de homogenización, laminación en caliente y

tratamiento térmico de recocido. A) Resistencia última a la tensión, B) Modulo de Young, C) Esfuerzo
de cedencia y D) Dureza HV0.1 en función de las condiciones de tratamiento térmico de recocido.
En cada gráfico el tiempo de cero minutos corresponde a la propiedad de referencia en condición de
laminación en caliente
Figura 39. Micrografía examinada por MEB de la fractura de probetas de tensión en condición de a)
colada solidificada rápidamente, b) laminación a 1050°C y c) con tratamiento térmico de recocido a
650°C por 30 minutos
Figura 41. Fracción recristalizada real y teórica durante el tratamiento térmico de recocido a 650°C
en aleaciones Co - 20% Cr
Figura 42. Tamaño de grano(μ m) real y teórica durante el tratamiento térmico de recocido a 650°C
en aleaciones Co - 20% Cr
Figura 43. Esfuerzo de cedencia teórico y experimental en función del tamaño de grano como una
representación gráfica de la ecuación de Hall - Petch durante el tratamiento térmico de recocido a
650°C en aleaciones Co - 20% Cr
Figura 44. Gráfica comparativa de otros trabajos de investigación 9,27,49,50
Figura 45. Curvas de esfuerzo deformación ingenieril a a)350°C y b)500°C 117

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición química de algunas de las principales aleaciones cobalto-cromo ¹⁴ 15
Tabla 2. Energía de Falla de Apilamiento en metales FCC 37
Tabla 3. Comparación de características de Recristalización dinámica discontinua y continua 4525
Tabla 4. Energía de activación a alta Temperatura en aleaciones base Co. 32
Tabla 5. Valores de la ecuación de Hall-Petch para diferentes metales ⁶⁹
Tabla 6. Condiciones durante la laminación
Tabla 7. Orden de probetas para tratamientos térmicos. 43
Tabla 8. Propiedades de aleación seleccionadas. 45
Tabla 9. Fragmento de los datos ordenados de tamaños de grano medidos en μm
Tabla 10. Propiedades relacionadas a la recristalización metadinámica discontinua
Tabla 11. Intensidades relativas de las fases y % volumen de la martensita
Tabla 12. Parámetros estructurales obtenidos por Rayos X 57
Tabla 13. Resultados morfológicos de la aleación Co – 20%Cr en μm
Tabla 14. Visión general del tamaño de grano. 68
Tabla 15. Propiedades mecánicas en las aleaciones Co – 20% Cr. 77
Tabla 16. Fracción recristalizada en el tratamiento térmico de recocido a 650°C en función del
tiempo
Tabla 17. Propiedades y constantes relacionadas a la recristalización metadinámica discontinua86
Tabla 18. Comparación de fracción recristalizada teórica y experimental en el tratamiento térmico a
650°C
Tabla 19. Comparación de tamaño de grano teórico y experimental en el tratamiento térmico a
650°C
Tabla 20. Resultados experimentales del esfuerzo de cedencia en muestras con tratamiento
térmicos de recocido a 650°C
Tabla 21. Resultados teóricos del esfuerzo de cedencia en muestras con tratamiento térmicos de
recocido a 650°C
Tabla 22. Implantes y tipo de aleación ¹⁰¹
Tabla 23. Propiedades mecánicas de biomateriales metálicos ^{12,104}
Tabla 24. Propiedades mecánicas de aleaciones base Co – Cr

1. Antecedentes

1.1. Introducción

En la presente investigación se analizan a fondo los resultados más sobresalientes de la fabricación de aleaciones Co -20 %(peso)Cr solidificados rápidamente para aplicaciones biomédicas con procesamiento termo - mecánico y térmico, el profundo estudio incluye la integración de variables de proceso, observables, experimentales, tangibles, intrínsecas, además se desarrolló un método para valorar la evolución del material durante el procesamiento. En este trabajo se abordó un análisis detallado de la fenomenología dentro de cada una de las etapas de procesamiento planteadas.

En el siglo XXI, la fabricación de aleaciones Co – Cr – Mo – C se lleva a cabo mediante colada por inversión, dicho método de colada presenta diversas desventajas que exponen una resistencia mecánica baja en condición de colada, en consecuencia, es debido llevar a cabo diversos procesos térmicos y termomecánicos con el objetivo de generar disolución de precipitados, modificación de la microestructura, refinamiento de grano, etc., dichos procesos adicionales suelen ser largos e intensivos, de modo que, las aleaciones resultantes llevan un alto valor agregado, por lo tanto, nuevos desarrollos en este campo son una ventana de oportunidad. En este sentido, el desarrollo de nuevas aleaciones base Co de alta resistencia y ductilidad para aplicaciones biomédicas en diversas áreas (cardiovascular, dental, craneofacial y ortopedia) es imprescindible $^{1-4}$.

De manera concreta, el procedimiento de fabricación de las aleaciones Co – 20 %(peso)Cr fue fusión en un horno de inducción al vacío, partiendo de los metales Co y Cr, la solidificación tuvo una velocidad de enfriamiento de 273 K/s, dichas placas fueron laminadas en caliente a 1050°C dentro de 10 pasos de laminación, con una velocidad de deformación de 7.79 s⁻, posteriormente, se llevó a cabo un tratamiento térmico de recocido a 650°C por 1 hora⁵.

Ciertas variables observables se obtuvieron mediante la caracterización por Difracción de Rayos X donde se identificaron las fases presentes (γ -Co_{FCC}, austenita y ε -Co_{HCP}, martensita) así como su porcentaje en volumen presente, resultando alrededor de 99%vol. para ε – martensita en cada condición de proceso; en el Microscopio Electrónico de Barrido y Microscopio Electrónico de Transmisión se analizaron los hallazgos microestructurales más importantes, la morfología de la aleación en cada etapa del proceso, se evidenció el refinamiento dendrítico durante la solidificación rápida, la evolución de la recristalización y los vestigios que dejan a su paso la transformación martensítica durante las etapas termo – mecánicas. Esta investigación realiza un énfasis importante en la cuantificación del tamaño de grano, de la fracción recristalizada, de la geometría de los granos y de todas las características microestructurales que influyen fuertemente en las propiedades mecánicas.

El estudio detallado de la microestructura permite vislumbrar la correlación entre los tamaños de grano con el esfuerzo de cedencia, o crear tendencias entre el tiempo de tratamiento térmico de recocido con el mismo esfuerzo de cedencia.

Los ensayos de tensión, bajo la norma ASTM E8 y el ensayo de dureza Vickers marcan pauta de las aplicaciones biomédicas futuras de las aleaciones Co -20 %(peso)Cr y muestran la influencia de la microestructura recristalizada sobre su escala macroscópica, así mismo, se demuestra un increíble incremento en su resistencia a la tracción 1166.26 MPa, es decir, 7 veces mayor a la condición de colada, además, con un incremento de elongación de 4.2 al 27.8%.

En la investigación, el objetivo del modelado matemático es conseguir una mejor comprensión y control de un sistema de aleación a partir de la fracción recristalizada y tamaños de grano, esta es una herramienta plausible, siempre que se adapten a la realidad.

Un modelo material es la representación de un sistema complejo por un sistema simple en el que se asume tener algunas propiedades similares a las del sistema complejo original. El modelo formal es una afirmación lógica de una situación idealizada que comparte las propiedades del sistema original, este modelo, no necesariamente puede ser comprendido en su totalidad, apoyándose en el modelo material como suplemento⁶.

En este trabajo de investigación se presenta el desarrollo e implementación de un método de procesamiento termo – mecánico donde el principal desafío de los modelos de recristalización es la superposición de las escalas de longitud, es decir, estudiar la recristalización y expresar su efecto en escala macroscópica.

La formalización de ecuaciones para fracción recristalizada y tamaño de grano fueron necesarias para predecir satisfactoriamente propiedades mecánicas, tales como el esfuerzo de cedencia en condición de tratamiento térmico. Dentro del método de modelado de recristalización según la ecuación de Jonhson – Mehl – Avrami – Kolmogorov (JMAK) se hizo un énfasis importante en las consideraciones y simplificaciones, tomando en cuenta la literatura de aleaciones base Co – Cr, así como comportamientos propios de la estructura cristalina HCP. En el fenómeno de recristalización, los mecanismos; generación de dislocaciones, recuperación, nucleación y migración de límites de grano, operan en escala microscópica. Sin embargo, su comportamiento se promedia sobre regiones enteras de granos para tratar su efecto en escalas macroscópicas. Existen tres métodos para modelar la evolución microestructural y recristalización; los modelos JMAK (modelos Avrami), modelos topológicos y modelos meso escala con fundamentos físicos⁷.

El análisis de las variables, son de especial importancia en la implementación de metodologías y la valoración del cambio microestructurales del procesamiento de aleaciones Co - 20% (peso)Cr, es decir, dentro del desarrollo de la simulación teórica de la cinética de recuperación dinámica, recristalización dinámica discontinua y crecimiento de grano.

Las aleaciones Co -20 %(peso)Cr solidificados rápidamente, laminadas en caliente y tratadas térmicamente tiene gran posibilidad de aplicaciones como biomaterial metálico, en cada etapa de procesamiento es posible obtener un dispositivo biomédico por sus propiedades mecánicas. En el futuro, el modelo validado con bajos porcentajes de error asociados al tamaño de grano y fracción recristalizada, permitirá estimar nuevas propiedades mecánicas bajo otros procedimientos de fabricación de aleaciones Co -20 %(peso)Cr, abriendo el panorama de aplicaciones biomédicas, en esta nueva generación de aleaciones como biomateriales.

1.2. Justificación

El propósito de este proyecto es crear, diseñar, modelar y validar, de manera teórica como experimental, una ruta de fabricación de aleaciones base Co -20% (peso)Cr mediante procesos termomecánicos para que puedan usarse en el diseño de un amplio catálogo de dispositivos - biomédicos que ayuden a reestablecer funciones biológicas específicas en el cuerpo humano. Proporcionando una mejor calidad de vida en divisiones como ortopedia, cardiovascular, dental y craneofacial.

Los resultados experimentales más relevantes del presente trabajo han sido presentados en el X Congreso de Ingeniería Física, el cual se llevó a cabo del 28, al 30 de septiembre del 2020, mediante una presentación oral del artículo "Thermomechanical and annealing processing efect on a rapid solidified Co – 20 wt. %Cr alloy". Así mismo, fueron presentados en el VIII Simposio Anual de Estudiantes relacionados a la ciencia e ingeniería de materiales, el cual se llevó a cabo del 10 al 13 de noviembre del 2020, mediante una presentación oral del trabajo titulado "Efect of rapid solidification on the microstructural evolution and mechanical properties of a biomedical Co-Cr alloy subjected to thermo mechanical processing". Por otra parte, se presentó en el XI Congreso de Ingeniería Física, el cual se llevó a cabo del 27, al 39 de septiembre del 2021, mediante una presentación oral del artículo " Evaluation of the martensitic transformation in a Co – Cr alloy rapid solidified and subjected to thermomechanical processing from the XRD technique".

1.3. Hipótesis.

Los procesos termo – mecánicos, laminación en caliente, tratamiento térmico de homogenización y recocido, permitirán una mejora en las propiedades mecánicas de aleaciones base Co – Cr solidificados rápidamente y es posible incorporar un modelo de recristalización para describir la cinética y los mecanismos en cada etapa del proceso.

1.4. Objetivos.

General.

Diseñar, desarrollar y validar un modelo de recristalización aplicable a procesos termo – mecánicos como laminación en caliente y tratamientos térmicos de recocido en la fabricación de aleaciones base Co – Cr solidificados rápidamente.

Específicos.

- Producir aleaciones Co 20 % Cr solidificados rápidamente para aplicaciones biomédicas mediante horno de inducción al vacío, laminadas en caliente y con tratamiento térmico de recocido bajo diferentes condiciones de tiempo – temperatura.
- Estudiar los cambios microestructurales mediante microscopía electrónica de barrido y propiedades mecánicas mediante el ensayo de tracción según la norma ASTM E8 en las etapas de fabricación de la aleación bajo estudio.
- □ Interpretar el efecto de la transformación martensítica durante el proceso.
- □ Analizar la cinética de recristalización mediante los modelos de JMAK durante el tratamiento térmico utilizando el tamaño de grano y de fracción recristalizada.
- Predecir el esfuerzo de cedencia mediante la ecuación de Hall Petch y validar el modelo planteado.

2. Marcó Teórico.

2.1. Aleaciones base Co - Cr - Mo

A continuación, se explican la influencia de elementos aleantes, beneficios de métodos de fusión, efecto de tratamientos termo - mecánicos y térmicos sobre aleaciones Co - Cr - Mo, así como la evolución de las aleaciones Co - Cr solidificados rápidamente.

A principios del siglo XX se desarrollaron las primeras aleaciones base cobalto con adiciones de elementos metálicos, como níquel, carbono, y otros en bajo porcentaje. La mayoría de las aleaciones ASTM para implantes Co-Cr-Mo contienen Cr (26-30% en peso), Mo (5-7% en peso), y determinado porcentaje de níquel (1% en peso máximo para disminuir riesgos de alergia), otros elementos que están en contenido bajo como Mn, Fe, Si, N y C (en bajo contenido ~0.05% en peso o alto contenido ~0.25% en peso)⁸. Cerca de 1930 se obtuvo el "*Vitallium*" por el método de la cera perdida, está aleación se comercializó como prótesis dental. Los componentes fabricados a partir de esta aleación mostraron excelentes propiedades mecánicas, alta resistencia a la corrosión y desgaste. Por lo tanto, se diversificó el uso en condición de colada, forja y laminación en áreas como ortopedia y/o dispositivos cardiovasculares⁹, como se observa en la Tabla 1. En los 60's se comenzó a producir implantes quirúrgicos obtenidos por colada o forja. Las aleaciones base cobalto desplazaron, parcialmente, al acero inoxidable 316L para la fabricación de dispositivos biomédicos, por su resistencia a la corrosión, biocompatibilidad y facilidad para tomar formas adecuadas.

La fabricación de piezas coladas representa un bajo costo de fabricación para implantes, sin embargo, cuentan con bajas propiedades mecánicas por efecto de la segregación, formación de carburos, etc., y se promueve la iniciación de grietas y propagación. En este sentido, es necesaria la aplicación de una secuencia de diversos procesos termo – mecánicos para mejorar propiedades mecánicas, las cuales varían drásticamente dependiendo de su composición química y procesamiento. Es indispensable eliminar posibles fuentes de fallas mecánicas en implantes, por lo tanto, se han desarrollado aleaciones base Co de menor procesamiento con mayores propiedades mecánicas, las cuales se abordarán en este trabajo.

2.1.1.Aleaciones Co – Cr – Mo solidificado convencionalmente.

En las aleaciones Co – Cr – Mo – C solidificadas convencionalmente, es decir, a velocidades de enfriamiento bajas (0.5 K/s), por ejemplo, la fundición por inversión basado en la fundición a cera perdida, se retiene la fase γ -Co_{FCC} a temperatura ambiente ¹⁰. Además, que este proceso genera una microestructura dendrítica con gran cantidad de precipitados, como carburos y compuestos intermetálicos¹¹, pero sobre todo se tiene una gran cantidad de segregación interdendrítica¹⁰, como se observa en la *Figura 1*.



Figura 1. Micrografía con enfriamiento lento de aleación Co-Cr-Mo-C solidificada lentamente mostrando gran cantidad de segregación ¹⁰.

Las aleaciones Co-Cr-Mo-C tienen una microestructura de colada compuesta de marcadas dendritas donde prevalecen las fases γ , ε , σ y el Eutéctico además de los precipitados, específicamente carburos de tipo bloque M₂₃C₆, M_7C_3 y M_6 C (donde M:Cr, Co, Mo), ubicados en los límites de las dendritas ^{10 11}, en consecuencia, es una microestructura con propiedades mecánicas pobres y una baja resistencia a la corrosión.

2.1.2. Propiedades de aleaciones Co - Cr - Mo.

Las aleaciones Co – Cr – Mo más comunes difieren en la composición química y sus tratamientos termomecánicos y/o térmicos, por ejemplo, la forja en caliente de la aleación Co-28Cr-6Mo-C denominada F75 bajo el estándar ASTM deriva en otras aleaciones denominadas F799 y F1537 bajo el mismo estándar ASTM, la composición química se indica en la *Tabla 1*. Las microestructuras típicas de estas aleaciones presentan un grano más pequeño. Además, en este caso la fase predominante producto de una transformación por deformación es la fase hexagonal compacta (HCP por sus siglas en ingles). La fatiga, el esfuerzo de cedencia y la última resistencia a la tensión es aproximadamente el doble en comparación con la ASTM F75⁹. En otro caso, la aleación ASTM F90, conocida como Haynes Stellite 25, contiene W y Ni que los cuales mejoran la maquinabilidad y sus propiedades de fabricación. Posee propiedades mecánicas menores que la ASTM F75, por otro lado, si se produce por trabajo en frio sus propiedades duplican a las de la F75⁸.

La aleación F562 conocida como MP35N tiene una composición química es Co-35Ni-20Cr-10Mo, la cual es procesada por diversos tratamientos térmicos y trabajado mecánico en frío para producir una microestructura controlada y una alta resistencia a la tensión ^{9,12}. Sin embargo, el trabajado en frío es complicado para fabricar dispositivos de gran tamaño, por ejemplo, tallos de las prótesis de cadera ^{9,12,13}. La aleación F1058 es una opción de implantes neuroquirúrgicos y vasculares (aneurismas y grapas microvasculares), debido a su alta recuperación elástica cuando se someten a trabajo mecánico en frio^{8,9}.

Designación ASTM	Cr	Мо	С	Ν	Fe	Ni	W	Со
F75	27.0 - 30.0	5.0 - 7.0	0.35 máx.	0.25	0.75	0.5	0.2	Bal.
F799	26.0 - 30.0	5.0 - 7.0	0.35 Max.	0.25	1.5	1.0	-	Bal.
F1537 grado 1	26.0 - 30.0	26.0 - 30.0	0.14 Max.	-	0.75	1.0	-	Bal.
F1537 grado 2	26.0 - 30.0	26.0 - 30.0	0.15 - 0.35	-	0.75	1.0	-	Bal.
F90	19.0 - 21.0	-	0.05 - 0.15	-	3.0	9.0 - 11.0	14.0-16.0	Bal.
F562, F688, F961	19.0 - 21.0	9.0 - 10.5	0.025	-	1.0	33.0 - 37.0	-	Bal
F1058 grado 1	19.0 - 21.0	6.0 - 8.0	0.15	-	Bal.	14.0 - 16.0	-	39.0 - 41.0
F1058 grado 2	18.5 - 21.5	6.5 - 7.5	0.15	-	Bal.	15.0 - 18.0	-	39.0 - 41.0

Tabla 1. Composición química de algunas de las principales aleaciones cobalto-cromo¹⁴.

2.1.3. Efectos de los elementos aleantes.

Las aleaciones Co-Cr pueden contener elementos aleantes que modifiquen la transformación martensítica γ -*Co_{FCC}* $\leftrightarrow \varepsilon$ -*Co_{HCP}*. Los elementos que estabilizan la fase γ -*Co_{FCC}* son C, N, Ni, Fe, Mn, V, Ti, Zr, Ta y Nb, siendo C el elemento más influyente en la transformación además suprime la formación de la fase σ formando carburos, al igual que N como dopante, estabilizador de la fase FCC. Los elementos que estabilizan la fase ε -*Co_{HCP}* son Cr, Mo, Ca y Si⁹. Es importante resaltar, las propiedades mecánicas derivadas, son el producto del manejo de la transformación martensítica.

El Ni produce superiores propiedades mecánicas, sin embargo, su mayor desventaja es su toxicidad, los iones de níquel liberados dentro del cuerpo humano producen inflamaciones cutáneas como hinchazón, enrojecimiento, prurito en la piel, entre otros. Además, pueden llegar a producir reacciones alérgicas, teratogenicidad (malformaciones en el feto durante cualquiera de sus etapas de desarrollo) y carcinogenicidad (propiedad de producir cáncer en humanos)^{15,16}.

2.1.4. Efecto de la segregación.

En una aleación de Co-28.5Co-5.7Mo-0.25C-0.35Ni-0.3Fe-0.5Si en condición de colada solidificada convencionalmente, se reporta una microestructura con la presencia de carburos gruesos de tipo $M_{23}C_6$, donde M=Cr, Mo, Co, estos son típicamente contenidos al interior de dendritas. Además, se encontró al Cr y Mo con un alto grado de segregación ¹¹. Por otro lado, se reportó menos del 12% de la fase de martensita ε -*Co_{HCP}*, la cual se encontró dentro de las dendritas de γ -*Co_{FCC}*. La fase ε -*Co_{HCP}* martensita atérmica fue identificada por las estriaciones relacionadas al plano hábito entre ambas fases, sin embargo, la transformación martensítica se llevó de manera incompleta ¹⁷. Por otro lado, un bajo porcentaje de la fase de martensita ε -*Co_{HCP}* implica que el crecimiento de la fase martensítica está restringido por la incoherencia de las interfases γ -*Co_{FCC}/\varepsilon-Co_{HCP}*, la energía intrínseca de apilado que produce el C sobresaturado y una baja densidad de núcleos de martensita debido a la baja velocidad de solidificación. Además, en la transformación martensítica influye el tamaño de grano, en este caso dendritas, como se observa en la *Figura 1*^{11,18,19}.

2.2. Aleaciones del sistema Co - Cr

Las aleaciones base Co, actualmente, son ampliamente utilizadas en aplicaciones biomédicas en divisiones como ortopedia, cardiovascular, dental y craneofacial, debido a su excelente resistencia a la corrosión, desgaste y propiedades mecánicas²⁰. Usualmente, las aleaciones base Co – Cr presentan las fases γ -*Co_{FCC}* (cúbica centrada en caras) y ε -*Co_{HCP}* (hexagonal compacta). Así, las propiedades mecánicas, de corrosión y biocompatibilidad que poseen dependen de las cantidades relativas presentes de las mismas en la aleación.

La transformación de fase consiste en pasar de una estructura cristalina γ - Co_{FCC} a ε - Co_{HCP} , la cual ocurre alrededor de los 840 °C, como se observa en el diagrama de fases binario del sistema Co – Cr, de la *Figura 2*, según el diagrama de fases, por debajo de esta temperatura, la fase estable es hexagonal compacta, ε - Co_{HCP}^{21} . Sin embargo, la transformación de fase $\gamma \leftrightarrow \varepsilon$ está limitada por eventos de nucleación, que producen fallas de apilamiento y esto a su vez, tiene como resultado la presencia de la fase metaestable FCC a temperatura ambiente.

En las aleaciones base Co solidificadas rápidamente se explica el escenario de la transformación martensítica, características microestructurales y propiedades mecánicas con el objetivo de comprender su impacto sobre los posteriores procesos.



*Figura 2. Diagrama de fases Co-Cr, K. Ishida y T. Nishizawa*²¹.

2.3. Transformación martensítica.

La transformación martensítica se define como: "Una transformación de fase que ocurre por un movimiento cooperativo de átomos. Y el producto de dicha reacción es denominado como martensita"²².

Esta transformación presenta 3 características importantes:1) es adifusional, es decir, la composición del producto es la misma que la de la fase original ²³, 2) se produce por un proceso de deformación por corte, y 3) la cinética y morfología está dominada por la energía de deformación, originada por los desplazamientos de tipo cortante ²⁴.

Las características principales de la transformación martensítica en aleaciones base Co - Cr son:

- La fase γ -Co_{FCC} se transforma de manera adifusional en ε -Co_{HCP} por debajo de los 840°C, aproximadamente (*Figura 2*). La transformación de fase ocurre si la diferencia entre las energías libres de γ -Co_{FCC} y ε -Co_{HCP} excede la energía adicional requerida, está en función de la energía de superficie y la energía de esfuerzos por la deformación. Es decir, el exceso de energía libre es necesaria para que la transformación se lleve a cabo ^{22–24}.
- Los cristales de martensita se forman en planos definidos respecto a la estructura cristalina de la fase original. El plano hábito (no distorsionado) corresponde al {111} $\gamma Co_{FCC} //$ {0001} εCo_{HCP} .
- Los ejes cristalográficos de los cristales ε - Co_{HCP} producidos en un cristal γ - Co_{FCC} tienen una relación definida a aquellos cristales γ - Co_{FCC} sin transformar.
- Se genera un relieve superficial luego de formarse los cristales de martensita. Debido al cambio de volumen asociado con el cambio de estructura.
- El cambio de forma es compensado mediante mecanismos de deformación por corte de red invariante, es decir, mecanismos de deformación plástica como deslizamiento de dislocaciones y maclado.

Si la red de dislocaciones se desliza dentro del cristal FCC, el resultado es una transformación de fase *FCC* \leftrightarrow *HCP*. Cabe mencionar que dicha transformación es reversible. Microscópicamente, la interfase está formada por facetas coherentes planares paralelas a $(111)_{FCC}$ y a $(0001)_{HCP}$ con un espesor igual al espaciamiento de dos planos compactos²⁴.

Cuando se cuenta con elevado número de centros de nucleación, la martensita crece en todas direcciones. Los frentes de crecimiento de placas de martensita chocan entre sí, además, con la austenita presente durante el proceso, provocando esfuerzos internos, de tipo plásticos y elásticos.

Estos esfuerzos internos tienen 2 consecuencias: 1) provocan la transformación martensítica desde la austenita formando placas más pequeñas que las iniciales, y a su vez, éstas generan nuevos esfuerzos residuales, provocando nuevas placas. Es decir, se detona la transformación martensítica, este fenómeno ha sido denominado autonucleación, por Cohen, 2) parte de la austenita residual no transforma porque se estabiliza a partir de esfuerzos internos cuando el proceso está muy avanzado ²⁴.

2.4. Modos cinéticos de transformación martensítica.

La trasformación martensítica en las aleaciones base Co – Cr puede ser inducida a través de tres modos cinéticos: atérmico, isotérmico e inducida por deformación. Dichos modos cinéticos surgen a partir del mismo mecanismo de transformación martensítica, pero, la diferencia fundamental se encuentra en el crecimiento de las placas de ε -martensita y el número de centros de nucleación que se generan de éstos.

La martensita atérmica tiene una morfología de matrices sobresaturadas de marcas transgranulares rectas conocidas como "estriaciones", tal como se muestra en la *Figura 3a*; estas a su vez están conformadas de placas delgadas y cortas. Todo esto esta englobado, dentro de dendritas columnares, en aleaciones Co-Cr-Mo-C, y además se forman en torno a precipitados ^{11,25}.

La martensita isotérmica presenta una morfología de placas alargadas y delgadas, comparada con la martensita atérmica, como se observa en la *Figura 3b*. La formación de estos "granos" presenta un origen común denominado "frente de solidificación" a partir del cual crece la nueva fase ε -*Co_{HCP}*.

La martensita isotérmica consta de una fase ε -*Co_{HCP}* "difusional" que consta de granos y subgranos formados durante el tratamiento isotérmico. El crecimiento está en función de la temperatura y tiempo de permanencia, asimismo los precipitados de CoCr y Co₃Cr ^{25,26}. La martensita inducida por deformación presenta una morfología de placas alargadas y gruesas dentro de granos recristalizados, como se observa en la *Figura 3c* ²⁷.



Figura 3. Micrografías electrónicas de barrido en aleaciones Co-Cr-Mo-C mostrando a) εmartensita atérmica formada por un temple ¹¹, b) placas de ε-martensita formadas isotérmicamente luego de un tratamiento de 120 horas a 850°C ¹¹ y c) placas de ε-martensita inducida por deformación producida por una laminación al 90% de reducción²⁷.

2.5. Solidificación rápida.

La solidificación rápida se basa en la extracción de calor del líquido a velocidad elevada. Existen múltiples técnicas agrupadas en técnicas de atomización y técnicas de depósito, por ejemplo; aplastamiento, colada sobre una rueda, atomización, fusión superficial mediante haz de electrones o por láser, etc. Las técnicas de solidificación se han clasificado en tres categorías ^[17S]: a) Métodos de pulverización (Spray methods), b) Métodos de superficie (Weld methods) y c) Métodos de enfriamiento (Chill methods), las cuales se observan en la Figura 4.



Figura 4. Técnicas de solidificación rápida: (a) Atomización por doble flujo (Twin Fluid Atomization, TFA)²⁸, (b) Fusión selectiva por láser (Selective Laser Melting, SLM)²⁹, (c) Métodos de enfriamiento (Chill method)³⁰.

La solidificación rápida (SR) afecta a la microestructura, las propiedades del material solidificado y a su respuesta a los diversos postratamientos térmicos. Las principales variaciones respecto a los métodos convencionales de colada son la extensión de la solubilidad en estado sólido, disminución del tamaño de grano, modificación del esquema de segregación, formación de fases metaestables, obtención de altas concentraciones de defectos de red y, en algunos casos vidrios metálicos.

La alta velocidad de enfriamiento permite al líquido tener temperatura inferior a la temperatura de solidificación de equilibrio antes de que se inicie la nucleación de fases sólidas (subenfriamiento). De esta forma, la solidificación tiene lugar en unas condiciones muy alejadas de las de equilibrio, lo que conduce a la obtención de sólidos con microestructuras y propiedades diferentes a las obtenidas por colada convencional. La diferencia entre la temperatura de solidificación en equilibrio y la temperatura a la que se produce la nucleación, se le denomina subenfriamiento de nucleación, el cual está relacionado a la selección de fase en el inicio de la solidificación. El valor de la velocidad del frente de solidificación se relaciona con el tipo de intercara sólido-líquido durante el proceso de solidificación ³¹.

2.6. Beneficios de la solidificación rápida.

Recientemente se ha iniciado el estudio de los beneficios de la solidificación rápida en aleaciones Co–Cr^{2–4,32,33}. El método empleado en este caso fue de enfriamiento (Chill methods), el cual consiste en acoplar un sistema de enfriamiento al molde para elevar la extracción de calor de las paredes. Los resultados experimentales más sobresalientes de diversas investigaciones se resumen a continuación: eliminación de la segregación interdendrítica, disminución de precipitados, refinamiento microestructural, homogenización de la distribución de soluto en la matriz (Cr).

Lo anterior, trae consigo, una mejora considerable en resistencia a la corrosión y características de biocompatibilidad en dichos materiales ²⁻⁴.

También se demostró que la solidificación rápida promueve la formación de una gran cantidad de defectos cristalinos que fungen como sitios de nucleación efectivos para la formación de embriones de ε -*Co_{HCP}* martensita facilitando su transformación de fase⁴.

Específicamente, A. L Ramírez – Ledesma y su grupo de trabajo reportaron que la solidificación rápida en aleaciones Co – Cr con una tasa de enfriamiento de ~278 K/s⁴, promueve diversas modificaciones microestructurales. Como, por ejemplo, extensión de la solución sólida, con base al diagrama de fases, expuesto en la *Figura 1*, eliminación de la segregación interdendrítica, disminución de los precipitados, específicamente la fase σ , refinamiento microestructural, etc., como se puede apreciar en la Figura 5. Por otro lado, se obtuvo un incremento en la conversión de la fase de ε -Co_{HCP} (martensita atérmica), con un volumen de 97.26% ^{2,3}.

Esto debido a la gran cantidad de defectos, vacancias, dislocaciones, fallas de apilamiento y sus correspondientes intersecciones, etc.².



Figura 5. (a) Micrografía electrónica de barrido de una aleación Co- 20 % Cr colada en un molde de cobre rectangular con pared fría (montaje experimental de la Subsección III.2.1), Capítulo III) mostrando parte de una dendrita columnar solidificada direccionalmente; (b) Mapeo de rayos-X de cromo (Cr) mostrando la distribución homogénea del elemento en la aleación Co- 20 % Cr (eliminación de zonas segregadas en regiones interdendríticas)²⁻⁴.

2.7. Energía de falla de apilamiento.

La falla de apilamiento (SF) es un tipo de defecto planar y resulta de un error en la secuencia de apilamiento del plano en un cristal. La energía para cortar dos planos atómicos adyacentes entre sí es la energía de falla de apilamiento³⁴. La energía de falla de apilamiento (Stacking Fault Energy, γ_{SFE}) determina la medida en que las dislocaciones unitarias se disocian en dislocaciones parciales. Esta disociación es promovida por un bajo valor de γ_{SFE} , donde se dificulta el trepado y el deslizamiento cruzado de las dislocaciones, por lo tanto, la disociación es responsable de la recuperación.

En metales cúbicos existen 2 mecanismos básicos de deformación, desplazamiento y maclado, este mecanismo se relaciona al valor de γ_{SFE} . La tendencia a deformarse por maclado es predominante si la γ_{SFE} es media a alta, además se incrementa si la temperatura de deformación es baja o la velocidad de deformación se incrementa ^{35,36}.

El Pb y Al exhiben valores altos en γ_{SFE} , mientras que Ag y Cu presenta valores bajos. Por otro lado, la Ag alcanza altos valores de densidad de dislocaciones y energía almacenada. Una pequeña parte de la energía gastada durante la deformación es almacenada en los materiales, lo cual corresponde a la disminución de la velocidad de endurecimiento con respecto a la deformación ³⁶.

En general, metales con estructura BCC se deforman por desplazamiento. En la *Tabla 2* se presenta los valores de γ_{SFE} para metales con estructura cristalina FCC.

Metal	$\gamma_{\rm SFE} ({\rm mJ}/{\rm m}^2)$	Metal	$\gamma_{\rm SFE} (mJ/m^2)$
Al	166	Zn	140
Cu	78	Mg	125
Ag	22	Cu-9Si	5
Au	45	Zr	240
Ni	128	Acero inox. 304	21
Co	15	Cu-30Zn	20

Tabla 2. Energía de Falla de Apilamiento en metales³⁷.

En aleaciones base cobalto, la γ_{SFE} se considera baja entre 0 a 15 mJ/m² donde el mecanismo dominante es la transformación inducida por deformación (Strain Induced Transformation, SIT). Y con valores entre 15 a 50 mJ/m² se requiere maclado³⁸, el cual es un esquema de corte sin variación de la red, como se muestra en la figura 6.



Figura 6. Esquema de corte sin variación de la red formando a) deslizamiento de corte y b) corte "twinning" ²⁴

El valor de γ_{SFE} Co puro con estructura FCC es de 13,5 a 18,5 mJ/m² a un rango de temperatura de 500-710°C¹⁷ mientras que a Temperatura ambiente toma un valor de 0.15mJ/m², y este valor de reduce incluso hasta un rango de -25 a -46 mJ/m² a 0 K, los valores reportados en diversas investigaciones es considerado bajo incluso a Temperaturas altas³⁴. Algunos autores consideran que la γ_{SFE} de las aleaciones de Co-Cr-Mo está en el rango de 10-30 mJ/m^{2 34}, incluso el valor llega a ser negativo debido a la metaestabilidad de la fase FCC a temperatura ambiente^{39–41}. Se determinó el valor de -25.78 mJ/m² de γ_{SFE} mediante un método computacional para una aleación Co – 9% (peso)Cr³⁴.

Las fallas de apilamiento se producen en la fase γ -*Co_{FCC}* cuando las dislocaciones se disocian en parciales de Shockley como consecuencia de presentar energía de falla de apilamiento (γ_{SFE}) relativamente baja. En particular, un valor de $\gamma_{SFE}=0$ permite a una falla de apilamiento ser inestable y propagarse indefinidamente por toda la matriz. Un valor de $\gamma_{SFE}<0$ favorece el desarrollo espontáneo de grupos de dislocaciones parciales o núcleos de fase hexagonal ⁴².

La densidad de probabilidad de este tipo de defectos es de 10^{5} - 10^{7} núcleos/cm³. Durante el recocido por encima de la temperatura crítica, los defectos estructurales de alta energía local requeridos por los embriones de ε -*Co_{HCP}* martensita persisten y se crean más ⁴³. Bajo estas condiciones se espera que las fallas de apilamiento se prolonguen indefinidamente ^{17,19}.

En estructuras cristalinas FCC termodinámicamente estables, la falla de apilamiento es una región con una alta energía libre de Gibbs. Por el contrario, si la red FCC es metaestable con respecto a la estructura HCP, la energía de falla de apilamiento será negativa y el deslizamiento de las dislocaciones parciales de Shockley disminuirá la energía libre de Gibbs del sistema³⁶.

La energía de falla de apilamiento (γ_{SFE}) es un parámetro intrínseco crítico del material que afecta significativamente el comportamiento de deformación plástica y las propiedades mecánicas. Los materiales con bajo valor de γ_{SFE} , como las aleaciones a base de Co, permiten la formación de altas densidades de SF y maclas, que promueven la acumulación de dislocaciones parciales y luego mejoran tanto la ductilidad como la tenacidad a la fractura sin comprometer las altas resistencias³⁴.El proceso cinético de los movimientos de dislocación parcial está controlado por γ_{SFE} y a su vez este depende del inverso del ancho de separación entre dislocaciones parciales(1/R). Por lo tanto, un γ_{SFE} más bajo corresponde a una mayor distancia de separación entre parciales disociados, lo que resulta en una reducción del deslizamiento cruzado y trepado³⁴.

La densidad atómica del plano {111} γ -*Co*_{FCC} por mol, ρ (mol m⁻²) está dado por:

$$\rho = \frac{4}{\sqrt{3}} * \frac{1}{a^2 N} \qquad Ecuación \ 1.$$

donde a es el parámetro de red FCC de la aleación y N como el número de Avogadro.

El método propuesto por Olson y Cohen⁴³ para calcular de manera termodinámica la energía de falla de apilamiento, γ_{SFE} , para sistemas de aleaciones que sufren transformaciones martensíticas del tipo FCC \leftrightarrow HCP está planteado en la siguiente expresión. La cual involucra la suma de la energía voluminica y el término de la energía de superficie, y está dada por:

$$\gamma_{\rm SFE} = 2\rho\Delta G^{\gamma\leftrightarrow\epsilon} + 2\sigma^{\gamma\leftrightarrow\epsilon}$$
 Ecuación 2.

donde $\Delta G^{\gamma \leftrightarrow \varepsilon}$ (J mol⁻¹) y $\sigma^{\gamma \leftrightarrow \varepsilon}$ (mJ m⁻²) son la diferencia en energía libre de Gibbs, la energía de interfase entre las fases γ -*Co_{FCC}* y ε -*Co_{HCP}*, respectivamente y ρ es la densidad planar.

2.8. Recuperación, recristalización y crecimiento de grano.

La energía libre de un material cristalino aumenta durante la deformación por la presencia de dislocaciones e interfases, y un material que contiene estos defectos es termodinámicamente inestable. La termodinámica sugiere que los defectos deberían desaparecer espontáneamente, sin embargo, los mecanismos atomísticos necesarios son a menudo muy lentos a bajas temperaturas homólogas, por lo tanto, las estructuras de defectos inestables se retienen después de la deformación, como se presenta en la *Fig. 7a*.

Si el material se calienta posteriormente a una temperatura alta (recocido), los procesos activados térmicamente, como la difusión en estado sólido, proporcionan mecanismos mediante los cuales los defectos pueden eliminarse o disponerse alternativamente en configuraciones de menor energía. Al recocer un metal trabajado en frío a una temperatura elevada, la microestructura y las propiedades pueden restaurarse parcialmente a sus valores originales mediante la recuperación en la que se produce la aniquilación y la reorganización de las dislocaciones ³⁶.

Durante la recuperación, los cambios microestructurales son relativamente homogéneos y generalmente no afectan los límites entre los granos deformados; como se muestra en la *Fig. 7b.* Si los procesos de recuperación ocurren durante la deformación a altas temperaturas, se denomina recuperación dinámica y juega un papel importante en el trabajo en caliente de los materiales ³⁶.La recuperación, implica una restauración parcial de las propiedades porque la estructura de dislocación no se elimina por completo, sino que alcanza un estado metaestable, *Fig. 7b.* Durante la recuperación, los cambios microestructurales no involucran migración de límites de ángulo alto, por lo tanto, no habrá cambio de morfología durante esta etapa. Durante la recristalización se forman nuevos granos libres de dislocación dentro de la estructura deformada o recuperada, *Fig. 7c.* Estos luego crecen y consumen los granos viejos, dando como resultado una nueva estructura de grano con una baja densidad de dislocación *Fig. 7d.* La recristalización puede tener lugar durante la deformación a temperaturas elevadas y esto se denomina <u>recristalización dinámica</u> ³⁶. Durante el periodo de incubación se formarán núcleos estables a través coalescencia de subgranos llevando a la formación de núcleos con límites de ángulo alto⁴⁴.

El material siempre contendrá límites de grano, que son termodinámicamente inestables. Un recocido adicional puede resultar en el crecimiento de granos, en el cual se eliminan los granos más pequeños, crecen los granos más grandes y los límites de los granos suponen una configuración de energía más baja, *Fig. 7e*. En ciertas circunstancias, este crecimiento normal del grano puede dar paso al crecimiento selectivo de unos pocos granos grandes, *Fig. 7f*, un proceso conocido como crecimiento anormal del grano o recristalización secundaria ³⁶.



Figura 7. Diagrama esquemático del recocido de recristalización; a) estado deformado, b)recuperación, c) recristalización parcial, d) recristalización completa, e) crecimiento de grano y f) crecimiento anormal de grano³⁶.

Investigaciones recientes han demostrado que los límites entre los diversos fenómenos de recocido a menudo no están claros, se sabe que la recuperación, la recristalización y el crecimiento de granos pueden ocurrir de dos maneras.

Discontinuos, ocurren de manera heterogénea en todo el material, de modo que pueden describirse formalmente en términos de etapas de nucleación y crecimiento, los fenómenos "discontinuos" incluyen crecimiento discontinuo de granos secundarios, recristalización primaria y crecimiento anormal de granos ^{35,36}.

Alternativamente, **continuos**, pueden ocurrir de manera uniforme, de modo que las microestructuras evolucionen gradualmente sin nucleación identificable y etapas de crecimiento. Los fenómenos "continuos" incluyen la recuperación por crecimiento de granos secundarios, recristalización continua y crecimiento normal de granos. Esta es una categorización fenomenológica que no implica la operación de ningún micromecanismo en particular³⁶. La recristalización dinámica se describe como nuevos granos originados en los límites de granos previos, continuando la deformación, la densidad de dislocación en nuevos granos incrementa, así la fuerza motriz para el crecimiento de grano se detiene, y los granos recristalizados eventualmente cesan de crecer, como se explica en la *Tabla. 3*³⁶.

	Tabla 5. Comparación de características de Recristanzación dinamica discontinua y continua .					
	R. D. Discontinua	R. D. Continua				
Condiciones						
Deformación	ε<1	ε>3.				
$T/T_{\rm f}$	Mayor a 0.5	0-1				
γsfe	Baja a media	Baja a alta.				
Comportamiento de flujo						
C. de flujo de esfuerzo	Flujo estacionario seguido de	Flujo pseudoestacionario				
	uno o varios picos.	seguido de endurecimiento por				
Efecto de T/T _f o		deformación gradual.				
velocidad de		Mezcla de comportamiento				
deformación	Flujo térmicamente activado	térmico y atérmico, resultando				
	asistido por difusión en la red,	apariencia de flujo irreversible.				
	resultando en apariencia de flujo					
	reversible.					
Microestructuras	Núcleos formados en límite de	Microcristales formados				
Sitios de nucleación y	grano; ϵ_c depende de	dentro de micro bandas de				
deformación crítica de	temperatura, velocidad de	corte.				
nucleación(ε_c).	deformación y tamaño de grano	ϵ_c no depende de temperatura y				
	inicial.	velocidad de deformación.				
Características de		Granos ultra refinados				
subestructuras de	Subestructuras desarrolladas	rodeados de límites de grano de				
dislocación	heterogéneamente, varían de	alto ángulo fuera de equilibrio.				
	grano a grano.	Dislocaciones homogéneas en				
		subestructuras.				
Comportamiento de recocido	Recristalización metadinámica	Recristalización estática				
	y estática discontinua.	continua.				

ián dinámico disco and de Desmisteli

Donde T_f es Temperatura de fusión, ε_c es deformación crítica de nucleación y γ_{SFE} es energía de falla de apilamiento.

Para el inicio de la recristalización es necesaria una mínima deformación, la deformación de incubación o deformación crítica de nucleación ϵ_c está asociada a la mínima densidad de dislocaciones necesaria para promover la nucleación de la recristalización.

Cuando la separación entre las dislocaciones parciales aumenta, la falla de apilamiento es mayor y se produce menor γ_{SFE} . A su vez, entre menor sea la γ_{SFE} más difícil será el deslizamiento tipo cruzado, por lo tanto, la recuperación estática se inhibe y la recuperación es dinámica produciendo granossubgranos menores y de distribución incoherente. Cuando γ_{SFE} , es baja, la recristalización dinámica puede ocurrir simultáneamente con la recuperación dinámica. La recristalización dinámica se promueve sólo si la deformación alcanzó un valor crítico en densidad de dislocaciones, debido que estos proveen de energía de deformación necesaria³⁶.

A temperaturas relativamente altas, opera la recristalización dinámica discontinua caracterizada por la nucleación y el crecimiento de nuevos granos. En este tipo de recristalización dinámica, el dentado de los límites de grano originales, que se atribuye a la migración del límite de grano inducida por deformación, generalmente ocurre en las primeras etapas de deformación y da como resultado la formación de nuevos granos.

Este mecanismo de nucleación se manifiesta por el abultamiento de los límites de los granos. En contraste, se considera que la recristalización dinámica continua causa un refinamiento microestructural durante los procesos de deformación plástica severa; en otras palabras, los granos originales se subdividen en dominios pequeños y altamente desorientados por los límites de dislocación inducida por deformación y la recuperación dinámica aumenta la desorientación de estos límites durante el esfuerzo adicional. Este tipo de recristalización dinámica exhibe un crecimiento de grano muy poco pronunciado después de la nucleación. En consecuencia, es más probable una reducción del tamaño de grano mediante recristalización dinámica continuo en lugar de DRX discontinuo, aunque esto requiere una gran deformación plástica. Además, las texturas de deformación se conservan después de la formación de nuevo grano en DRX continuo porque los límites de los granos migran muy poco⁴⁵. En aleaciones Co – Cr se reporta ambos mecanismos⁴⁶

2.9. Conformado mecánico y tratamientos térmicos en aleaciones Co-Cr-Mo.

Los tratamientos termo-mecánicos y térmicos son utilizados para modificar el tamaño de los granos, microestructura, distribución, fases y las propiedades mecánicas, en este caso, para aleaciones base Co también se modifica la distribución de las placas ε -*Co_{HCP}* resultantes y el grado de endurecimiento del material producto de la interacción entre dislocaciones con fronteras de interfase γ -*Co_{FCC}/\varepsilon*-*Co_{HCP} a lo largo de la estructura⁹. Además, se modifica el porcentaje de fase \varepsilon-Co_{HCP} para las aleaciones Co-Cr-Mo obtenidas por fusión a la cera perdida exhibe valores de 2 a 12 % en volumen⁴⁷, los procesos de forja al 10 % muestran un 35 % en volumen, y por otro lado, las partículas atomizadas presentan el 64 % en volumen⁴⁸. Según diversos autores, los tratamientos termo – mecánicos como la forja y laminación en caliente presentan una alternativa de endurecimiento, de manera que exhiben mayor resistencia y ductilidad luego de estos procesos.*

2.9.1.Laminación en caliente.

En sistemas de aleación estandarizados como ASTM F1537 de composición Co–28Cr–6Mo–0.13N-0.04C-0.5Si se logró el endurecimiento con laminación en caliente hasta una reducción del 90%, exhibiendo una resistencia última a la tensión de 1400 MPa y 12% de elongación, en dicho estudio se propone al aumento de densidad de dislocaciones como causa del endurecimiento porque el porcentaje de fase se mantuvo, la micrografía se observa en la Figura 8a²⁷.

En otro estudio, se logró el endurecimiento de una aleación con composición Co-29Cr-6Mo-0.39Si-0.14N-0.05C con una laminación en caliente hasta una reducción de 92.8%, obteniendo una resistencia última de tensión de 1404 MPa y una elongación de 21.39%. En este estudio, se propuso al refinamiento de grano como motivo del, como se observa en la *Figura 8b*, y las numerosas maclas de recocido limitan el movimiento de las dislocaciones ⁴⁹. La influencia del C en las aleaciones Co-Cr-Mo convencionales es importante porque forma una gran cantidad de carburos diversos que favorece el endurecimiento por precipitación de segunda fase. En dicho estudio se utilizó Co–28Cr– 9W–1Si–0.01Ni con variación en la concentración de C, la muestra fue laminada en caliente hasta un 64% de reducción, exhibiendo una resistencia ultima de tensión de 1400 MPa con 37% de elongación. La elongación aumentó con el incremento del contenido de carbono cuando la concentración de carbono es baja. Las partículas gruesas de carburo M₂₃C₆, como se observa en la *Figura 8c*, formadas por concentraciones más altas de carbono fueron perjudiciales para la ductilidad. Por lo tanto, se obtuvo un alargamiento máximo a la falla a concentraciones de carbono de alrededor del 0,1% en masa ⁴⁹.



Figura 8. Micrografías de laminación en caliente con una reducción de a) 90%²⁷, *b*) *de* 92.8%⁴⁹ *y c*) *de* 64%⁵⁰.

2.9.2.Recocido.

Los tratamientos térmicos de recocido en aleaciones Co-Cr-Mo-C permiten modificar la estructura de colada, obteniendo una matriz de granos homogéneos y en constante crecimiento modificando la estructura dendrítica, se disuelven parcialmente los precipitados en función del contenido de carbono ⁵¹, los resultados varían según las condiciones de tiempo y temperatura. Sin embargo, altas temperaturas de tratamiento, igual o superior a 1100°C se promueve preferencialmente la precipitación y crecimiento de precipitados en los límites de grano ⁵², como se observa en la *Figura 9a*. Por lo tanto, el tamaño y distribución de los precipitados, así como, las propiedades mecánicas resultantes son una función del tratamiento térmico.

El objetivo de los tratamientos térmicos es, principalmente, disolver los precipitados caracterizados como carburos, presentes en las aleaciones como ASTM F-75, como se presenta en la *Figura 9b*^{51–53}. De esta forma, se incrementan las propiedades mecánicas de resistencia y ductilidad. En diversos trabajos de investigación, se reportan tratamientos térmicos en temperaturas desde 815-1100°C por tiempos hasta de 6 horas ^{51,52} donde las propiedades mecánicas alcanzan hasta 800 MPa y 11% de elongación en muestras tratadas térmicamente.

No obstante, la resistencia a la corrosión no presenta cambio considerable, debido a que la muestra tratada térmicamente presenta corrosión intergranular en límites de grano, donde se alojan los precipitados; mientras que en condición de colada las múltiples fases y precipitados favorecen la corrosión ⁵³.



Figura 9. Micrografías de ASTM-F75 con tratamientos térmicos en otras investigaciones, a) condición de colada y b)1100°C por 4 horas ⁵².

2.9.3. Temple y recocido

En aleaciones Co-Cr-Mo-C, la aplicación de un recocido permite incrementar sitios de nucleación para la transformación martensítica atérmica sobre la aleación templada. El temple o enfriamiento fuera del equilibrio produce sobresaturación de vacancias alrededor de las dislocaciones produciendo una configuración apropiada para desarrollar núcleos de martensita ⁵¹. El recocido a 850°C luego del temple genera nucleación de la fase de martensita ϵ -Co_{HCP} alrededor de los carburos gruesos y el desarrollo simultáneo de placas de martensita gruesas dispersas paralelas predominantemente desde el centro de los brazos de dendrita, como se observa en la *Figura 10*¹¹.

La nucleación se produce en regiones que rodean a los carburos gruesos a distancias de 5 a 10 µm de las interfaces de carburo, pero no en las interfases de carburo/matriz. Además, las placas isotérmicas de martensita desarrolladas en la mayor parte de la matriz siguen direcciones paralelas a las estrías asociadas con la martensita atérmica, como se observa en la *Figura 10b*. Por lo tanto, se forman dos microconstituyentes la martensita atérmica y una matriz perlítica de martensita y carburos, además de la predominante fase austenítica.



*Figura 10. Micrografía de una aleación Co-Cr-Mo solidificada convencionalmente, templada desde 1150°C y tratada térmicamente a 850°C por a)3h y b)10h*⁵¹.

2.10. Modelado microestructural y mecánico.

Los métodos de simulación teórica aplicada a metales se basaron principalmente en la teoría de plasticidad para el cálculo fuerzas y estimación de esfuerzos. Thomas *et al.*,⁵⁴ presenta una descripción detallada de la teoría de plasticidad, los métodos de línea de deslizamiento y fronteras.

El método por elementos finitos (FEM por sus siglas en inglés) es una técnica numérica para el cálculo de esfuerzos y deformaciones en estructuras geométricas complejas considerando diversas variables. La estructura del método se basa en la división de elementos conectados a través de nodos. Los factores físicos del modelo se describen con base a las condiciones iniciales o frontera de cada elemento. La definición de todos los elementos se resume en un sistema global de ecuaciones que deberá aproximarse.

Los métodos más aceptables para modelar la recristalización son aquellos que consideran el cambio de la fenomenología del material y establecen una relación entre la fracción recristalizada y tiempo de tratamiento térmico o deformación durante el proceso térmico o termo – mecánico. Los reconocidos modelos JMAK (Johnson – Mehl – Avrami – Kolmogorov) son utilizados en aleaciones de Al, aceros, superaleaciones, etc.

El objetivo de modelar la recristalización en el desarrollo de nuevas aleaciones base Co – Cr es conocer parámetros fenomenológicos y microestructurales durante el procesamiento de fabricación, de este modo, se conocerán los mecanismos que afectan las propiedades mecánicas, a través de modelos matemáticos y numéricos, permitiendo en un futuro predecir propiedades finales de los materiales con diferente procesamiento.

En resumen, la modelación de la evolución microestructural y el fenómeno de recristalización, debe:

- Combinar efectos geométricos y topológicos de la estructura de grano.
- □ Implementar mecanismos microscópicos en fuerzas impulsoras.
- Dar un enfoque apropiado según la fenomenología de recristalización ⁵⁵.

Se puede definir el trabajo en caliente como una deformación en condiciones de temperatura y velocidad de deformación que produce simultáneamente deformación plástica(endurecimiento) porque se logran deformaciones muy grandes con trabajo en caliente. Además, se produce restauración(ablandamiento) porque el trabajo en caliente elimina el endurecimiento mediante diferentes mecanismos, en algunos casos, por la formación de nuevos granos libres de deformación en un proceso de recristalización. El trabajo en caliente se produce bajo condiciones del límite elástico o límite de fluencia, y dado que este límite disminuye al aumentar la temperatura, la energía necesaria para la deformación en caliente es generalmente menor que la necesaria para el trabajo en frío⁵⁶.

El comportamiento a fluencia de los materiales metálicos o aleaciones durante el conformado en caliente es difícil de modelizar, dado que la estructura interna evoluciona con el tiempo como consecuencia de los mecanismos de endurecimiento, restauración dinámica y recristalización dinámica⁵⁶.

Para simular el comportamiento en la laminación en caliente se usan diferentes técnicas experimentales para caracterizar la evolución de la fracción recristalizada:

- Métodos de observación directa como la microscopía óptica y la difracción de electrones retrodispersados (EBSD, Electron BackScatter Diffraction).

- Métodos mecánicos como los ensayos de doble deformación y ensayos de relajación de tensiones basados en la evaluación del comportamiento mecánico del material ⁵⁷.

Los ensayos de doble deformación isotérmicos, de relajación de tensiones o de dureza son los más utilizados para caracterizar la fracción recristalizada durante el proceso de deformación. Se puede realizar por ensayos de compresión, tracción o torsión para determinar la fracción recristalizada como función de la temperatura en un intervalo de tiempo entre las etapas de deformación. Con los ensayos se obtienen las curvas esfuerzo-deformación que proporcionan los valores de la fracción recristalizada del material estudiado⁵⁸.

2.10.1. Modelos JMAK en el procesamiento termo mecánico y térmico.

Este estudio brinda un especial interés al fenómeno de recristalización durante los tratamientos térmicos. Por lo tanto, se abordan las ecuaciones cinéticas de recristalización según diversas fenomenologías. Además, se asume que la recristalización se da en condiciones de saturación de lugares de nucleación, es decir, se supone que los núcleos de recristalización se forman durante el proceso.

La recristalización se suele aproximar a la saturación de sitios para la nucleación. La recuperación y la recristalización son procesos competitivos porque la fuerza impulsora de ambos procesos proviene de la energía acumulada durante la deformación en forma de densidad de dislocaciones. La mayoría de los estudios se centran en la interacción de la recristalización y la precipitación infravalorando el papel de la restauración en el comportamiento en caliente de los materiales⁵⁹.

En aleaciones Co -20%Cr el trabajo mecánico de la laminación a 1050 °C se encuentra a un rango de Temperatura homóloga superior a 0.75, donde el mecanismo dominante es la recristalización, por lo tanto, la cantidad de material ablandado por restauración tiene menor repercusión que la recristalización.

Asumiendo la saturación de los lugares de nucleación para la recristalización, este proceso se puede expresar mediante una ley de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK):

$$F_{rec} = 1 - \exp\left[-N_{rex}\left(\int_0^t M(t) G(t) dt\right)^3\right] \qquad Ecuación \ 3.$$

Por lo tanto, la fracción de volumen recristalizada depende de:

- El número de núcleos para la recristalización, Nrex.
- La movilidad de las fronteras de grano, M(t).
- La fuerza impulsora para la recristalización, G(t).

Sin embargo, para fines experimentales se utiliza la forma general de Avrami de la ecuación de JMAK, la cual se describe en la siguiente ecuación:

 $X = 1 - \exp(-kt^n)$ Ecuación 4.

Donde X es la fracción recristalizada, k es dependiente del material, y n \geq 3 si el núcleo surge de manera continua.

Como ya se mencionó anteriormente, la recristalización dinámica (DRX, por sus siglas en inglés) consiste en la nucleación de nuevos granos durante la deformación. Es necesario una diferencia de densidad crítica de dislocaciones a través de la interfaz entre el núcleo y el material que lo rodea para que comience. Los diversos factores que controlan la recristalización dinámica son activados térmicamente, por otro lado, a una temperatura dada, una baja velocidad de deformación tiene una influencia positiva en el proceso de recristalización.

Desde un punto de vista estructural, la DRX se dividide en tres etapas sucesivas dependientes de la temperatura y de la velocidad de deformación. Durante la primera etapa, endurecimiento y recuperación dinámica tienen lugar a deformaciones relativamente bajas. Esta etapa se caracteriza por la multiplicación de dislocaciones y el aumento de la densidad de dislocaciones, el alargamiento de los granos, dando lugar a una microestructura tipo "pan cake", y la formación de subgranos dentro de los granos deformados. A deformaciones elevadas, la DRX, se alcanza el estado estacionario y la estructura final deviene equiaxial.

Las mejoras incluidas en el modelo JMAK para otros tipos de recristalización arrojaron información cuestionable sobre los fundamentos físicos del modelo, llevando a enfoques ampliamente fenomenológicos. Específicamente, para recristalización dinámica discontinua, se representa:

$$X_{dyn} = 1 - \exp\left[-\ln\left(2\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_c}{\varepsilon_{o.5} - \varepsilon_c}\right)^n\right)\right] \qquad Ecuación 5$$

Donde ε es la deformación aplicada, $\varepsilon_{0.5}$ es la deformación requerida para que el grano recristalice a la mitad de la estructura final, ε_c es la deformación crítica para iniciar la recristalización, generalmente tienda a cero⁶⁰.

Por otra parte, la recristalización metadinámica (MDRX, por sus siglas en inglés) se define como un proceso de recristalización estática desarrollado después de la deformación <u>sin</u> tiempo de incubación, por lo tanto, es más rápida que la recristalización estática. Los núcleos se forman durante el proceso de recristalización dinámica previo ⁶¹. Los granos recristalizados por este proceso son más grandes que los ocurridos después de DRX, pero inferior al de la recristalización estática clásica, además de tener similitudes microestructurales con los granos ocurridos en recristalización estática.

Los cambios microestructurales en MDRX se pueden describir considerando las siguientes etapas:

- 1. La recristalización metadinámica se lleva a cabo a partir de los núcleos recristalizados durante DRX. Los núcleos crecen rápidamente debido a la ausencia de deformación concurrente.
- 2. Al mismo tiempo, los granos recristalizados dinámicamente son sometidos a recuperación metadinámica o crecimiento del grano, de acuerdo con el gradiente de densidad de dislocaciones local. Sin embargo, en los casos en que los granos crecen junto a una región endurecida por trabajo (con una mayor densidad de dislocaciones), los granos continuarán creciendo durante el período de reposo sin deformación. En este caso, sin deformación simultánea, la tasa de crecimiento es mayor y por lo tanto dará como resultado granos de mayor tamaño.
- 3. Los granos totalmente endurecidos por trabajo son consumidos por el crecimiento de los granos adyacentes y la recuperación metadinámica o estática se llevará a cabo en estos granos. En un período de tiempo prolongado, la SRX puede ocurrir en los granos endurecidos totalmente por trabajo ³⁶.

Para eventos de recristalización metadinámica se utiliza la siguiente ecuación:

$$X_{mdyn} = 1 - \exp\left[-\ln 2 * \left(\frac{t}{t_{0.5}}\right)^n\right] \qquad Ecuación \ 6.$$

Donde $t_{0.5}$ es el tiempo de estancia después de la deformación en el que la mitad de la estructura ha recristalizado, depende típicamente en el tamaño de grano inicial, grado de deformación, velocidad de deformación y la temperatura a la que se desarrolla la pre-deformación y el subsecuente tiempo de estancia ⁶².

El t_{0.5} y $\varepsilon_{0.5}$ tienen dependencia de la temperatura:

$$\varepsilon_{0.5} = k_d D_0^{a_d} \dot{\varepsilon}^{m_d} \exp\left(\frac{Q_d}{RT}\right) \qquad Ecuación \ 7.$$
$$t_{0.5} = k_d D_0^{a_{md}} \varepsilon^{h_{md}} \dot{\varepsilon}^{m_{md}} \exp\left(\frac{Q_{HW}}{RT}\right) \qquad Ecuación \ 8.$$

Donde el k es una constante de proporcionalidad del material, D_0 es el tamaño de grano inicial, a_{md} es la constante asociada al tamaño de grano, h_{md} es la constantes asociada a la deformación equivalente, $\dot{\epsilon}$ es la velocidad de deformación, m_d es la constante asociada a la deformación en caliente, Q es la energía de activación de deformación en caliente (J/molK), R es la constante universal de los gases ⁶³.

Aleación	Q[kJ/molK]	Temperatura	Fase	Ref.
Co27Cr5Mo0.05C (1)	239.49	840°C	γ -Co _{FCC} \rightarrow ε -Co _{HCP}	11
Co27Cr5Mo0.05C (2)	158.60	840°C	γ -Co _{FCC} $\rightarrow \varepsilon$ -Co _{HCP}	11
Co13Cr	254	1100 – 1300 °C	γ - Co_{FCC}	64
Co4Cr	255±19.4	1100 – 1300 °C	γ - Co_{FCC}	64
Co20Cr15W10Ni2Fe2Mo0.07C0.034N	87	1000 – 1100 °C	γ -Co _{FCC}	65

Tabla 4. Energía de activación a alta Temperatura en aleaciones base Co.

En la Tabla 4, se presentan las energías de activación a alta temperatura o energías de activación para producir un trabajo mecánico de deformación en caliente en aleaciones base Co, es importante resaltar que por encima de los 840°C la fase estable es γ -*Co_{FCC}*. Asimismo, a alta temperatura se presentan energías de activación más bajas que a menores temperaturas.

En la aleación Co27Cr5Mo0.05C se realizó estudio de la transformación martensítica a la temperatura de transformación martensítica, sin embargo, esta aleación forma dos microconstituyentes diferentes, por efecto del C en la composición química, el microconstituyente (1) es de placas de martensita atérmica apreciada como estriaciones y el microconstituyente (2) es de una estructura perlítica de placas de martensita combinadas con carburos de Co, Cr o $Mo^{11,66}$.

Para conocer las constantes desconocidas en recristalización dinámica discontinua se aplica la siguiente linealización:

$$\ln(-\ln(1-X_{dyn})) = \ln(\ln(2)) + n[ln\varepsilon - lnk_{dyn} - a_{dyn}\ln D_0 - m_d lnZ] \qquad Ecuación 9.$$

Con el valor de fracción recristalizada volumétrica es posible conocer el tamaño de grano instantáneo (d) en la recristalización mediante la siguiente ecuación.

$$d = k_d Z^{-m_d} X^{\alpha}$$
 Ecuación 10.

Donde k_d es una constante del material, Z es el parámetro de Zener-Hollomon, m_d es una constante del material, X es la fracción recristalizada dinámicamente y α va de 0 a 1.

El parámetro de Zener-Hollomon $(Z)^{58}$ correlaciona la velocidad de deformación, la temperatura de deformación y la energía de activación para la deformación en caliente con la siguiente ecuación:

$$Z = \dot{\varepsilon} \exp\left(\frac{Q_{HW}}{RT}\right) \qquad Ec. \ 11$$

Donde T es la Temperatura (K), $\dot{\varepsilon}$ es la velocidad de deformación (s⁻), Q_{HW} es la energía de activación de deformación en caliente (J/molK) y R es la constante universal de los gases.

Este estudio profundizará en el modelado microestructural durante los procesos de fabricación de las aleaciones Co -20 % Cr con el objetivo de predecir propiedades mecánicas, como el esfuerzo de cedencia. Para el recocido, se acoplará el modelo JMAK para la recristalización metadinámica. Con todo este procedimiento se obtendrán datos reales y simulados. Dichos resultados se analizarán mediante comparaciones con los resultados experimentales de investigaciones recientes.

2.10.2. Esfuerzo de cedencia

En materiales policristalinos se encuentran presentes mecanismos de endurecimiento. El endurecimiento del límite elástico o valor del esfuerzo de cedencia está dado por el endurecimiento de la aleación por diversos factores como endurecimiento por dislocaciones y endurecimiento por precipitación, y por lo tanto, Starink & Wang proponen considerar una suma lineal de la contribución total del endurecimiento al límite elástico^{67,68}, dada por la ecuación:

$$\sigma_y = \Delta \sigma_{gb} + M \tau_{Tot}$$
 Ecuación 12.

Donde $\Delta \sigma_{gb}$ es el incremento de esfuerzo debido al tamaño de grano, M es el factor de orientación (Factor de Taylor), el cual está relacionado con la textura y la orientación del esfuerzo axial relativo a los ejes principales cuando se trabajó la muestra, y τ_{Tot} es el esfuerzo cortante crítico resuelto de los granos, el cual está dado por:

$$\tau_{Tot} = \Delta \tau_0 + \Delta \tau_{ss} + \left(\Delta \tau_D^2 + \Delta \tau_{ppt}^2 \right)^{1/2} \qquad Ecuación \ 13.$$

Donde $\Delta \tau_0$ es el endurecimiento intrínseco, $\Delta \tau_{ss}$ es el endurecimiento por solución sólida, $\Delta \tau_D$ es el endurecimiento por dislocaciones, $\Delta \tau_{ppt}$ es el endurecimiento por precipitación⁶⁷.

El endurecimiento debido a solución sólida $\Delta \tau_{ss}$ esta descrito por la siguiente ecuación: $\Delta \tau_{ss} = \sum k_j c_j^n$ Ecuación 14.

Donde k_j son factores que describen el endurecimiento debido a elementos individuales, c_j es la concentración del elemento en solución sólida en %atómico, n es una constante para la cual se sugieren diferentes valores como n = 0.5 dado por Foreman & Makin, n = 1 dado por Ruf & Koss (1974), y n = 0.66 dado por Shercliff & Ashby (1990)⁶⁹. Para aleaciones Co – 20%(peso)Cr se sugiere aplicar la siguiente ecuación.

$$\Delta \tau_{ss} = k_{Cr} c_{Cr}$$
 Ecuación 15.

El incremento de esfuerzo debido al tamaño de grano se puede definir con la Ecuación de Hall – Petch:

 $\Delta \sigma_{qb} = K_{HP} d^{-1/2} \qquad Ecuación 16.$

O bien:

$$\sigma_f = \sigma_0 + K_{HP} d^{-\frac{1}{2}} \qquad Ecuación 17.$$

$$\sigma_f = \sigma_0 + \beta G \sqrt{b} d^{-\frac{1}{2}} \qquad Ecuación 18.$$

Donde σ_f es el nuevo es el nuevo esfuerzo de cedencia, σ_0 es el esfuerzo de cedencia inicial, d es el tamaño de grano efectivo, K_{HP} es una constante del material, la cual es equivalente a $\beta G \sqrt{b}$ donde b es el valor de vector de Burgers, G es el módulo de corte, β es análogo a $\left(\frac{K_{HP}}{G\sqrt{b}}\right)$ y depende de la estructura cristalina del metal, de manera general, el valor promedio β para FCC es 0.18, para BCC es 0.42 y para HCP es 0.9⁶⁹.

Los valores para algunos metales y aleaciones, se encuentran en la Tabla 5, es importante resaltar las grandes diferencias entre constantes cuando se trata de diferentes estructuras cristalinas.

Estructura cristalina	Elemento	σ_0 (MPa)	$K_{\rm HP}(MPa\ \mu m^{\frac{1}{2}})$	$\beta = \frac{k}{G\sqrt{b}}$	Ref.
BCC	Cr	320	800	0.4	69
FCC	Al	10	90	0.2	69
НСР	Со	260	140	0.4	69
HCP	Со	201	245	-	70
НСР	Co-30Fe	261	353	-	71
FCC	Co29Cr6Mo0.6Mn0.06C	550	0.4	_	72

Tabla 5. Valores de la ecuación de Hall-Petch para diferentes metales⁶⁹.



Figura 11. Esquema mostrando la dependencia del esfuerzo de cedencia con el tamaño de grano para diferentes estructuras cristalinas⁷³.

En la Figura 11, se muestra un esquema del esfuerzo de cedencia en función de $d^{-1/2}$, para diferentes estructuras cristalinas FCC, BCC y HCP, donde se muestran con pendientes diferentes, es decir, el valor de la constante K_{HP} para HCP es superior comparado con las demás estructuras cristalinas⁷³.

El endurecimiento por dislocaciones $\Delta \tau_D$ considera el deslizamiento de las dislocaciones y está dado por la siguiente ecuación:

$$\Delta \tau_D = \alpha G b \sqrt{\rho}$$
 Ecuación 19.

Donde ρ es la densidad total de dislocaciones, α es una constante de proporcionalidad, G es el módulo de corte y b es el vector de burgers⁶⁸.

Para esta investigación, está comprobado que la aleación Co – 20% (peso)Cr presenta un mínimo de precipitados³⁻⁵, por lo tanto, el endurecimiento por precipitación $\Delta \tau_{ppt}$ puede ser despreciado.

Debido a lo anterior, para predecir el esfuerzo de cedencia en las aleaciones Co - 20% (peso)Cr según los mecanismos considerados la ecuación resultante es:

$$\sigma_{v} = K_{HP}d^{-1/2} + M(\Delta\tau_{0} + k_{Cr}c_{Cr}) \qquad Ecuación 20.$$

Reordenando la ecuación anterior:

$$\sigma_{v} = M(\Delta \tau_{0} + k_{Cr}c_{Cr}) + K_{HP}d^{-1/2} \qquad Ecuación 21$$

Se entiende que los primero 2 términos se refieren al esfuerzo asociado al endurecimiento intrínseco y al endurecimiento debido a la solución sólida, por lo tanto, se puede simplificar por σ_0 , el cual es la contribución de esfuerzo Pierls-Navarro⁷⁴, resultando en la siguiente ecuación:

$$\sigma_{v} = \sigma_{0} + K_{HP} d^{-1/2} \qquad Ecuación 22.$$

Donde *M* es el factor de Taylor y σ_0 hace referencia al endurecimiento por solución sólida, el segundo termino es la contribución de endurecimiento por densidad de dislocaciones llamado Modelo de Taylor siendo M el factor de Taylor(~3.1 para materiales fcc) y α es una constante de proporcionalidad de valor 0.15^{75,76}. El tercer término es el endurecimiento por el tamaño de grano siendo K_{HP} es el coeficiente de Hall – Petch y d es el tamaño de grano⁷⁴.
Mori *et. al.* ⁷²desarrollo un método de determinación de las constantes de Hall – Petch de manera teórica, en su investigación consideran el efecto de la deformación equivalente producida durante un proceso de forja en caliente, en consecuencia, el refinamiento de grano, se considera a K_{HP} , como una constante del material independiente de las dislocaciones residuales, entonces, según el modelo de acumulación de dislocaciones⁷², la constante de Hall – Petch se puede definir como:

$$K_{HP} = M \sqrt{\frac{2Gb\tau_c}{q\pi}}$$
 Ecuación 23.

Donde τ_c es el esfuerzo cortante crítico necesario para activar una fuente de dislocación en un grano, es decir, es el esfuerzo cortante necesario al superar el esfuerzo de cedencia, q es un factor geométrico definido como la relación de ancho entre espesor de la probeta, M es el factor de Taylor con el valor de 3.06 en una aleación Co – Cr – Mo de estructura FCC, α es una constante de proporcionalidad con el valor de 0.24, G es el módulo de corte con un valor de 78.4GPa y b es el vector de burgers.

Como se puede observar la K_{HP} está en función, únicamente del τ_c es el esfuerzo cortante crítico porque lo demás son constantes, el incremento de esfuerzo interno asociado a deformación equivalente produce un aumento del esfuerzo cortante crítico. Además, la movilidad de la dislocación podría reducirse debido a la disociación de dislocaciones perfectas en parciales de Shockley y la formación resultante de dislocaciones de Lomer-Cottrell.

En este sentido, Yamanaka *et. al.*²⁷ reporta el cálculo del endurecimiento por solución sólida, donde expone la determinación experimental por EBSD del factor de Taylor en aleaciones Co – Cr – Mo laminadas en caliente con un porcentaje de reducción de espesor variable, en este estudio obtuvo el valor de 2.31 y 2.29, para un 90 y 60% de reducción, respectivamente.

Jonas⁷⁷ et. al. desarrollo un método de predicción del esfuerzo cortante critico resuelto para aleaciones con recristalización dinámica y Yamanaka²⁷ *et. al.* reportó un valor de 54MPa para el esfuerzo cortante crítico luego de acoplar dicho método en aleaciones Co – Cr – Mo con recristalización dinámica.

Para su aplicación en las aleaciones Co – 20% (peso) Cr es sabido, el Co – HCP cristaliza en el plano (0001) y su vector de Burgers es $[2\overline{110}]$, el cual equivale a la longitud de a_{HCP}^{78} . Mientras que la fase cúbica centrada en las caras (FCC) tiene un vector de Burgers $\frac{a_{FCC}}{6}$ [11 $\overline{2}$], es decir, la magnitud es $\frac{a_{FCC}}{\sqrt{6}}$ porque $a\frac{1}{2}(\overline{110})$ es la dislocación perfecta que se disocia en las dislocaciones parciales $a\frac{1}{6}(\overline{121}), a\frac{1}{6}(\overline{211}).^{79}$

Por su parte, el endurecimiento por solución sólida(σ_0) se puede determinar mediante la contribución de Pierls & Navarro⁷⁴ mediante la siguiente ecuación.

$$\sigma_0 = M(k_{Cr}c_{Cr}) + \sigma_{0,Co} \qquad Ecuación 24.$$

Donde M es el factor de Taylor, k_{Cr} es el factor que describen el endurecimiento debido a elementos individuales, c_{Cr} es la concentración del elemento en solución sólida en %atómico y $\sigma_{0,Co}$ es el endurecimiento intrínseco del Co puro.

2.11. Endurecimiento en aleaciones Co – Cr.

La ecuación de Hollomon (Ec. 25) es altamente empleada para describir el comportamiento plástico de aceros. Esta relación es fácil de usar y suficientemente adecuada para representar la curva tensión-deformación a bajas deformaciones.

 $\sigma = K\varepsilon^n$ Ecuación 25.

donde *K* es el coeficiente de resistencia y n el exponente de endurecimiento por deformación⁵⁸. Los datos anteriores pueden obtenerse mediante linealización de la ecuación anterior, a partir de datos experimentales de una curva de esfuerzo deformación real. Una desventaja de la formulación de Hollomon es que la tensión de fluencia es cero cuando la deformación plástica es cero, lo cual no es realista.

Lopez^{18,66} *et. al.* reportó la influencia de la transformación martensítica durante la deformación de aleaciones base Co – Cr, el límite elástico sigue la ecuación de Hall-Petch, a medida que el tamaño de grano disminuye, el límite de cedencia aumenta y también el endurecimiento por deformación aumenta. Por lo tanto, para tener un flujo plástico continuo y estable, la transformación inducida por deformación debe adaptarse a la deformación impuesta. Si el grano es fino y se desarrolla un flujo de esfuerzo relativamente alto con deformación plástica se conduce antes a la fractura. A medida que aumenta el tamaño de grano, disminuye el flujo de esfuerzo necesario para la transformación inducida por deformación, entonces, la elongación incrementa. La deformación uniforme requiere velocidades de endurecimiento por deformación suficientemente altas para retrasar el desarrollo de incompatibilidades de deformación.

La transformación inducida por deformación aparentemente actúa como un dispositivo de ablandamiento porque retrasa el desarrollo de la deformación interna, se necesita de trabajo que causa una rápida disminución en la tasa de endurecimiento por deformación necesaria para mantener un flujo estable, dicho comportamiento ha sido verificado por Yamanaka *et. al.*⁷². Por lo tanto, el flujo estable continuará hasta que el material pierda la capacidad de adaptarse a las incompatibilidades de tensión y la falla se vuelva inminente. La débil dependencia de la dureza de la aleación en el tamaño del grano y la deformación plástica, así como el desarrollo de un régimen de flujo de plástico en estado estable respaldan aún más el argumento de un equilibrio entre el endurecimiento por trabajo de la aleación y el ablandamiento a través de la transformación inducida por deformación⁶⁶.

3. Desarrollo experimental y teórico.

3.1. Fabricación de aleaciones Co-20%Cr.

- 1. Se partió de Co y Cr, de pureza comercial, estos se colocaron en un crisol de alúmina recristalizada para evitar la contaminación del baño líquido.
- 2. La aleación se procesó en un horno de inducción con sistema de vacío en el cual se realizaron 3 purgas de argón (Ar) de alta pureza durante 20 minutos, como se presenta en la *Fig. 12*, en cada una se llegó a una presión de 1 Torr.
- 3. La fusión tardó 45 minutos utilizando una potencia de 26 kW mientras que la temperatura de fusión llegó a 2000°C (2273.15 K), debido a los altos puntos de fusión del Co y Cr.
- 4. Durante esta etapa de fabricación, se llevó a cabo una refinación del baño de metal líquido mediante control de la escoria y desgasados, en el horno según la Patente en trámite MX/a/2017/008625. 2017/06/28⁸⁰.
- Antes del vaciado, se realizaron 3 vacíos, de 20 minutos cada uno, hasta llegar a una presión de 1 Torr, la temperatura del vaciado fue de 1620°C (1893.15K)⁴.
- 6. El molde de cobre contó con un sistema de enfriamiento formado por tuberías de cobre de ¼ de pulgada, este recirculó agua a temperatura ambiente por todo el tiempo de fusión y proceso de colada, el sistema de enfriamiento aseguró una velocidad de enfriamiento de 10² K/s.
- 7. La colada del metal líquido de alta pureza se realizó en un molde de Cu con el sistema de enfriamiento acoplado descrito anteriormente, se obtuvieron placas de10 cm de largo, 5 cm de ancho y 7 mm de espesor.



Figura 12. Diagrama general del proceso de fusión y solidificación.

3.2. Laminación en caliente.

- 1. Se utilizó un horno de resistencia de dimensiones internas 40 cm de profundidad, 40 cm de ancho y 50 cm de alto.
- 2. Para evitar problemas durante la laminación, las placas obtenidas por solidificación rápida fueron careadas en las superficies resultando un espesor de placa de 4.06 mm.
- 3. En la primera etapa, se realizó un tratamiento térmico de homogenización a las placas por un tiempo de 1 hora a una temperatura de 1050°C (1323.15 K).
- 4. Para evitar formación de fracturas entre cada paso de laminación, las placas se recalentaron, manteniendo las placas por 2 minutos en el horno a 1050°C (1323.15 K).
- 5. Al finalizar la laminación, en el último paso, la placa laminada resultante se dejó enfriar en aire quieto. Está placa obtuvo dimensiones 6.5 cm de ancho y 0.7 mm de espesor.
- 6. El proceso se realizó en una laminadora SMILL FENN con rodillos de 13.5 cm de diámetro, como se presenta en la Figura 13, los pasos de laminación fueron realizados siempre en la misma dirección a una velocidad de 10 RPM, es decir, 0.0706 m/s de velocidad lineal, obteniendo una velocidad de deformación global de 7.79 s^{-1} , como se muestra a continuación usando la ecuación (12) ³⁶:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{v}{\sqrt{R\Delta h}} ln\left(\frac{h_o}{h_f}\right) \qquad Ecuación 26.$$

$$0.0706 \frac{m}{s} \qquad (4.06mm)$$

$$\dot{\varepsilon} = \frac{0.0700 \, \frac{1}{s}}{\sqrt{0.0675m \, (0.00336m)}} \ln\left(\frac{4.06mm}{0.7mm}\right) = 7.79 \, s^{-1}$$

Donde $\dot{\varepsilon}$ es la velocidad de deformación en [s⁻], v es la velocidad del rodillo en [m/s], R es el radio del rodillo en [m,] Δh es la diferencia de espesores en [m], h_o es el espesor inicial y h_f es la altura final en [m].

La laminación se detuvo hasta llegar a una reducción del espesor total de 82.76%, según la ecuación (13)³⁶.

$$\%r = \frac{h_i - h_f}{h_i} * 100 \qquad Ecuación 27.$$

$$\%r = \frac{4.06 \ mm - 0.7 mm}{4.06 \ mm} * 100 = 82.76\%$$

8. La deformación equivalente (ε_{eq}) total resulto de 1. y fue calculada con la reducción de espesor, según la ecuación (14).

$$\varepsilon_{eq} = -\frac{2}{\sqrt{3}} ln \left(1 - \frac{r}{100}\right)$$
 Ecuación 28.

9. El espesor a lo largo de la laminación, % reducción acumulada, la deformación equivalente y la velocidad de deformación en cada paso de laminación se presentan en la *Tabla* 6.

Paso de laminación	Espesor [mm]	%Reducción	Deformación	Velocidad de deformación [s ⁻]
		Acumulada	equivalente (\mathcal{E}_{eq})	
0	4.06	0	0	0
1	4.04	0.5%	0.003	0.30
2	4	1.5%	0.010	0.43
3	3.84	5.4%	0.037	0.88
4	3.62	10.8%	0.076	1.08
5	3.32	18.2%	0.134	1.36
6	3	26.1%	0.202	1.54
7	2.68	34.0%	0.277	1.72
8	2.21	45.6%	0.405	2.42
9	1.3	68.0%	0.759	4.79
10	0.79	80.5%	1.091	6.00

Tabla 6. Condiciones durante la laminación

En la *Figura 13*, se presenta de forma general del proceso de laminación y en la *Figura 14* se presenta el esquema mostrando la historia térmica de la placa solidificada rápidamente de Co-Cr a lo largo de la laminación en caliente y el posterior tratamiento térmico.



Figura 13. Diagrama general del proceso de laminación en caliente.

3.3. Tratamiento térmico

Luego de la laminación en caliente, a partir de la placa laminada en caliente se prepararon probetas para el ensayo de tensión de 7 cm de largo, por 1 cm de ancho y un espesor de 7 mm, además de probetas para análisis microestructural de 2 cm de largo por 2 cm de ancho. Se aplicaron tratamientos térmicos por debajo de la temperatura de transformación martensítica (840°C), es decir, a 350, 500 y 650°C; por tiempos de 15, 30 y 45 minutos. Las probetas cortadas se sometieron tratamientos térmicos de recocido según la siguiente tabla:

Tubla 7. Orden de probelas para tratamientos termicos.						
	350 °C	500 °C	650 °C			
15 min						
30 min	Probetas (3) de t	ensión por triplicado y p	robeta de análisis			
45 min		microestructural.				

 Tabla 7. Orden de probetas para tratamientos térmicos.

Al finalizar cada uno de los tratamientos térmicos las probetas se enfriaron en aire quieto. El esquema del ciclo térmico general se presenta en la *Figura 14*.



Figura 14. Esquema de la historia térmica de la placa durante el proceso.

3.4. Difracción de Rayos X

Se prepararon placas de análisis microestructural de 2 cm de ancho por 2 cm de largo en condición de colada por solidificación rápida y de laminación en caliente, además de las placas de tratamiento térmico en recocido. En placas de análisis microestructural bajo condición de colada, laminación en caliente y las diversas condiciones de recocido:

- 1. Las fases desarrolladas en las placas de recocido a diferente temperatura tiempo, laminada a 1050° C y de colada por solidificación rápida, se revelaron y cuantificaron a partir de Difracción de Rayos X usando luz de Cu-K α con longitud de onda (λ) de 1.5418 Å, en un equipo Siemens D-5000.
- 2. La cuantificación de la fase se lleva a cabo mediante el método de Sage y Guillad⁸¹ utilizando la siguiente expresión:

$$HCP(wt.\%) = \frac{I(10\bar{1}1)_{HCP}}{I(10\bar{1}1)_{HCP} + 1.5 I(200)_{FCC}} \qquad Ecuación 29$$

3. En donde $I(200)_{FCC}$ y $I(10\overline{1}1)_{HCP}$ son las intensidades integradas de los picos de difracción correspondientes a los planos $(200)_{\gamma}$ y $(10\overline{1}1)_{\epsilon}$. Siendo la intensidad integrada, la integral de la intensidad en función del ángulo de difracción en el intervalo del plano indicado⁸¹.

Ejemplo de cálculo

$$HCP(peso\%) = \frac{\mathbf{I}(10\bar{1}1)_{\text{HCP}}}{\mathbf{I}(10\bar{1}1)_{\text{HCP}} + 1.5^*\mathbf{I}(200)_{\text{FCC}}[\mathbf{u}^2]} 100 = \frac{210.28}{210.28 + 1.5(12.43)} (100)$$
$$= 91.85\%$$

4. Los parámetros de red a_{FCC} , a_{HCP} y c_{HCP} para todas condiciones son calculados utilizando la ley de Bragg, descrita en la ecuación 30, y las expresiones cristalográficas correspondientes al espaciamiento interplanar d de la fase cúbica y hexagonal en la ecuación 31 y *ecuación 32*, respectivamente.

$$2d \operatorname{sen} \theta = n\lambda \qquad Ecuación 30.$$
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a_{FCC}^2} \qquad Ecuación 31.$$
$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a_{HCP}^2} \right) + \frac{l^2}{c_{HCP}^2} \qquad Ecuación 32.$$

Donde d es la distancia interplanar, λ es la longitud de onda de Cu, (h, k, l) son los parámetros de red de la fase cúbica o hexagonal según lo necesario.

Ejemplo de calculo

Longitud de onda: 1.5418Å,
$$2\theta(111) = 44.608 \text{ y} 2\theta(1010) = 41.368$$

Para el pico (111): $a_{FCC} = \left(\frac{n\lambda}{2sen\,\theta}\right)\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = \left(\frac{1.5418\text{\AA}}{2sen(22.203)}\right)\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2} = 3.52\text{\AA}$
Para el pico (0002): $\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a_{HCP}^2}\right) + \frac{l^2}{c_{HCP}^2} \rightarrow \frac{1}{d^2} = \frac{l^2}{c_{HCP}^2} \rightarrow c_{HCP} = l * d = l\left(\frac{n\lambda}{2sen\,\theta}\right) = 2 * \left(\frac{1.5418\text{\AA}}{2sen(22.203)}\right) = 4.06\text{\AA}$
Para el pico (1010) o (100): $\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a_{HCP}^2}\right) + \frac{l^2}{c_{HCP}^2} \rightarrow \frac{1}{d^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2}{a_{HCP}^2}\right) \rightarrow a_{HCP} = \sqrt{\frac{4}{3}} * h * d = \frac{2}{\sqrt{3}}\ln\left(\frac{n\lambda}{2sen\,\theta}\right) = \frac{2}{\sqrt{3}}(1)\left(\frac{1.5418\text{\AA}}{2sen(20.68)}\right) = 2.52\text{\AA}$
c/a
 $\frac{c_{HCP}}{a_{HCP}} = 1.638.$

5. La contracción de red $S_{(111)}$, para todas las condiciones son utilizadas mediante el parámetro de red calculado y el parámetro de red experimental, en la ecuación 33 y 34, respectivamente.

$$\begin{split} c^{calc}_{HCP} &= \sqrt{3} \ a^{2/3}_{FCC} & Ecuación \ 33.\\ S_{(111)} &= \frac{c^{calc}_{HCP} - c_{HCP}}{c^{calc}_{HCP}} & Ecuación \ 34. \end{split}$$

Donde c_{HCP}^{calc} es el parámetro de red teórico c de la fase hexagonal compacta de la aleación Co – 20% (peso)Cr.

$$c_{HCP}^{calc} = \sqrt{3} \ a_{FCC}^{2/3} = \sqrt{3}(3.52\text{\AA})^{2/3} = 4.063$$
$$S_{(111)} = \frac{c_{HCP}^{calc} - c_{HCP}}{c_{HCP}^{calc}} = \frac{4.063 - 4.09}{4.063} = -0.0063$$

6. Se determinó la energía de falla de apilamiento (γ_{SFE}) mediante el método de Olson y Cohen⁴³: $\gamma_{SFE} = 2\rho\Delta G^{\gamma\leftrightarrow\epsilon} + 2\sigma^{\gamma\leftrightarrow\epsilon}$ Ecuación 2.

donde $\Delta G^{\gamma \leftrightarrow \varepsilon}$ (J mol⁻¹) y $\sigma^{\gamma \leftrightarrow \varepsilon}$ (mJ m⁻²) son la diferencia en energía libre de Gibbs y la energía de interfase entre las fases γ - Co_{FCC} y ε - Co_{HCP} , respectivamente.

Y ρ (mol m⁻²) es la densidad atómica del plano {111} γ -*Co*_{FCC} por mol, el cual está dado por: $\rho = \frac{4}{\sqrt{3}} * \frac{1}{a^2 N}$ Ecuación 1. donde *a* es el parámetro de red FCC de la aleación y *N* como el número de Avogadro.

Propiedad	Valor en S.I. de unidades.	Referencia
σ	0.0075 Jm^{-2}	82
Ν	6.022×10^{23} at mol ⁻	83
$\Delta G^{\gamma\leftrightarrowarepsilon}$	-543.65 J mol ⁻¹	4
ΔG_{v}	2.098 x10 ⁶ J m ⁻³	4

Tabla 8. Propiedades seleccionadas de aleación.

Ejemplo de calculo

Densidad planar $\rho = \frac{4}{\sqrt{3}} * \frac{1}{a^2 N} = \frac{4}{\sqrt{3}} * \frac{1}{(3.52 \times 10^{-10} \text{m})^2 (6.022 \times 10^{23} \text{mol}^-)} = 3.097 \times 10^{-5} \text{mol m}^{-2}$

$$\gamma_{\text{SFE}} = 2\rho\Delta G^{\gamma\leftrightarrow\epsilon} + 2\sigma^{\gamma\leftrightarrow\epsilon} = 2(3.097x10^{-5}mol\,m^{-2})(-543.65\,\text{J}\,\text{mol}^{-1}) + 2(0.0075\,\text{J}\,\text{m}^{-2})$$

= -0.01867 \text{ I} m^{-2} = -18.67 \text{ mJ} m^{-2}

3.5. Caracterización microestructural.

- 1. La preparación metalográfica en las probetas de análisis microestructural se realizó a partir de desbaste grueso y desbaste fino seguido de pulido con alúmina de tamaño de partícula 1mm.
- 2. En el caso de las probetas de colada por solidificación rápida y laminación en caliente, el revelado de la microestructura se llevó a cabo utilizando un electro pulidor de la marca Struers Tenupol (2 3 5 Twin Jet Electro Polisher). El electrolito utilizado fue una solución 60% volumen de HNO₃, con un potencial de 10 V e intensidad de corriente entre 5 y 7 mA para las muestras por un tiempo de 50 segundos, aproximadamente. Mientras tanto, en las probetas con tratamiento térmico, el revelado microestructural se hizo mediante ataque químico donde el electrolito fue cloruro férrico saturado en ácido clorhídrico.
- 3. Se determinó el tamaño de grano experimental en las probetas de colada por solidificación rápida, laminación en caliente y recocido $(650^{\circ}C - 15,30,45 \text{min})$ por medio de la microestructura, la cual fue examinada en un microscopio electrónico de barrido, JEOL, 7600f, operado con un voltaje de aceleración de 20kV.
- 4. Se obtuvieron detalles microestructurales mediante el microscopio electrónico de transmisión JEOL, 2010 operando a 200kV para las probetas de colada por solidificación rápida, laminación en caliente y recocido ($650^{\circ}C - 30min$).
- 5. Se realizaron ensayos de dureza Vickers (HV 0.1) en un equipo THBRV -187.5 V, aplicando una carga de 980 mN por 15s, en una superficie preparada con pulido grueso y pulido fino, para cada una de las condiciones de estudio.
- 6. Con apoyo del programa Image Pro Plus, se realizó la medición del tamaño de grano experimental sobre las micrografías obtenidas por Microscopio electrónico de barrido en las condiciones de las probetas de colada por solidificación rápida, laminación en caliente y tratamiento térmico de recocido ($650^{\circ}C - 15,30,45$ min), como se observa en ejemplos de las Figuras 15 - 21. En cada condición de procesamiento se realizaron alrededor de 150 mediciones.
- 7. En las probetas de análisis de microestructural, se hicieron consideraciones microestructurales, se

identificaron y cuantificaron, el espesor de brazo dendrítico y los granos, por separado para una mejor descripción de la fenomenología. Esta metodología fue especialmente aplicada en las condiciones de colada solidificada rápidamente y tratamiento térmico de homogenización a 1050 °C por 1 hora. Como se observa en ejemplos de las Figuras 15 - 16.

8. Previo a realizar las mediciones de longitud, se calibraron las imágenes mediante "Spatial Calibration Wizard" para cada una de las micrografías procesadas y cuantificadas.



Figura 15. Medición en micrografía obtenida por MEB a 200X de Co – 20%Cr en condición de colada solidificada rápidamente.



Figura 16. Medición de micrografía obtenida por MEB de Co – 20%Cr en condición de tratamiento térmico de homogenización.

9. La descripción fenomenológica adecuada requiere de consideraciones microestructurales, debido a los tamaños de grano grandes y pequeños, en concreto se obtuvo el tamaño de grano en la longitud más larga y la más corta para granos grandes y, en el caso de granos pequeños se obtuvo una sola longitud, como se aprecia en el esquema de la *Figura 17*. Esta metodología fue especialmente aplicada en las condiciones de laminación en caliente y recocido (650°C – 15,30,45min), como se observa en ejemplos de las *Figuras 18 – 21*.



Figura 17. Esquema de medición para muestras de laminación en caliente y tratamiento térmico de recocido.



Figura 18. Medición de micrografías obtenidas por MEB a 500X y 1000X de Co – 20%Cr laminado a 1050°C.



Figura 19. Medición de micrografía obtenidas por MEB a 1000X de Co – 20%Cr laminado a 1050°C con tratamiento térmico de recocido a 650°C por 15 minutos.



Figura 20. Medición de micrografía obtenidas por MEB a 500X y 1000X de Co – 20%Cr laminado a 1050°C con tratamiento térmico de recocido a 650°C por 30 minutos.



Figura 21. Medición de micrografía obtenidas por MEB a 1000X y 2000X de Co – 20%Cr laminado a 1050°C con tratamiento térmico de recocido a 650°C por 45 minutos.

- 10. Los datos obtenidos fueron ordenados, agrupados y contabilizados con el fin de obtener la distribución del tamaño de grano, tamaños máximos, tamaños mínimos, así como la morfología, intervalos de tamaños de grano grande y pequeño.
- 11. Por otra parte, desde un punto de vista general se obtuvo el tamaño de grano promedio, desviación estándar y error estándar en las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido para cada una de las muestras.

Colada solidificada	Tratamiento térmico de	Laminación	Recocido a 650°C – 15	Recocido a 650°C – 30	Recocido a 650°C – 45
rápidamente	Homogenizado	en canente	min	min	min
53.18182	20.536	3.218391	2.91111	4.012161	2.09011
56.54321	23.90972	3.863636	4.926112	4.058284	2.25877
57.03917	24.32769	3.909736	5.290416	4.81249	2.25877
58.18185	25.06561	3.928278	5.675089	4.937108	2.321429
58.51852	26.40656	4.01477	6.113301	5.26482	2.38244
59.75309	27.36514	4.090909	6.973437	5.26482	2.50000
60.45455	29.73523	4.097217	7.231592	5.313528	2.50000
66.91358	30.32141	4.139527	7.752962	5.456081	2.684517
67.5003	30.84680	4.405464	7.837265	5.529202	2.862718
67.65432	30.97926	4.482759	7.995933	5.932638	2.879378
69.31818	33.16489	4.72939	8.122517	6.160962	2.928789
71.81818	33.80708	4.858536	8.540925	6.358307	2.928789
72.59259	34.23036	4.954543	8.540925	6.405919	3.04962
			•••		•••

Tabla 9. Fragmento de los datos ordenados de tamaños de grano medidos en µm.

En placas de ensayos de tensión, bajo condición de colada, laminación en caliente y las diversas condiciones de recocido (650° C, 500° C, 350° C) – (15 min, 30 min, 45 min):

- 12. Se realizaron ensayos de tensión por triplicado a cada una de las muestras de sección rectangular, con una máquina Instron 1125 a una velocidad de desplazamiento de 0.5 mm/min y una velocidad de deformación calculada de $\dot{\varepsilon} = 1.6 \times 10^{-4} s^{-1}$, a temperatura ambiente.
- 13. Al finalizar el ensayo de tensión se examinaron las fracturas de las probetas de tensión de las condiciones de colada por solidificación rápida, laminación en caliente y recocido (650°C 30min) en un microscopio electrónico de barrido, JEOL, 7600f, operado con un voltaje de aceleración de 20kV.
- 14. A temperatura ambiente, la curva de esfuerzo deformación ingenieril se calculó mediante las *ecuaciones 35 y 36*, para el esfuerzo y la deformación ingenieril, respectivamente. Por su parte, la curva de esfuerzo deformación real se calculó mediante las *ecuaciones 37 y 38*, para el esfuerzo y deformación real, respectivamente.

$\sigma_{ing} = \frac{F}{A_0}$ Ec.	uación 35.
$\varepsilon_{ing} = \frac{\Delta l}{l}$ Eco	uación 36.
$\sigma_{real} = \sigma_{ing} (\varepsilon_{ing} + 1)$	Ecuación 37.
$\varepsilon_{real} = ln(\varepsilon_{ing} + 1)$	Ecuación 38.

15. La resistencia a la cedencia fue determinada mediante el método de 0.2%.

3.6. Modelado durante el Tratamiento Térmico de recocido

- Se determinó la fracción recristalizada en las muestras de tratamiento térmico de recocido a 650°C en función del tiempo (X^{REC650}_{mdynEXP}) cómo se observa en las *Figuras 22-24*.
- 2. La medición se realizó con apoyo del programa Image Pro Plus para medir las superficies consideradas como recristalizadas en las micrografías de condición de tratamiento térmico de 15 y 30 minutos, *Figura 22 y 23*, respectivamente.
- 3. En la condición de tratamiento térmico a 45 minutos, se determinó la fracción no recristalizada, para acelerar el proceso de medición, por lo tanto, para obtener la superficie recristalizada, se realizó la diferencia entre la superficie total y la superficie cuantificada.
- 4. Previo a realizar las mediciones de superficie, se calibraron las imágenes mediante "Spatial Calibration Wizard" para cada una de las micrografías procesadas y cuantificadas.



Figura 22. Medición de la fracción recristalizada en la micrografía obtenidas por MEB a 3000X de Co – 20%Cr laminado a 1050°C con tratamiento térmico de recocido a 650°C por 15 minutos.



Figura 23. Medición de la fracción recristalizada en la micrografía obtenidas por MEB a 3000X de Co – 20% Cr laminado a 1050°C con tratamiento térmico de recocido a 650°C por 30 minutos.



Figura 24. Medición de la fracción no recristalizada en la micrografía obtenidas por MEB a 3000X de Co – 20% Cr laminado a 1050°C con tratamiento térmico de recocido a 650°C por 45 minutos.

- 5. Para determinar la fracción recristalizada, se sumaron las superficies medidas, luego se dividió sobre la superficie total.
- La fracción recristalizada (X_{mdyn}) de la aleación Co 20%Cr en condición de tratamiento térmico de recocido se modeló a partir de la ecuación JMAK para recristalización metadinámica discontinua mediante la siguiente ecuación:

$$X_{mdyn} = 1 - \exp\left[-\ln 2 * \left(\frac{t}{t_{0.5}}\right)^n\right]$$
 Ecuación 6

Donde $t_{0.5}$ es el tiempo teórico en el cual se ha llevado a cabo la mitad de la recristalización y se define mediante la siguiente expresión:

$$t_{0.5} = k_d D_0^{a_{md}} \varepsilon^{h_{md}} \dot{\varepsilon}^{m_{md}} \exp\left(\frac{Q_{HW}}{RT}\right) \qquad Ecuación 8$$

Donde n, k_d , a_{md} , h_{md} , m_{md} son constantes experimentales las cuales, no se encuentran reportadas para estas aleaciones.

- 7. Las simplificaciones y consideraciones para el modelado son las siguientes:
 - Una de las principales consideraciones es la energía de activación, en este caso, se utilizó la descrita por López¹¹ et. al. para la formación martensita atérmica en forma de placas y su valor es de 239.49 kJ/mol.
 - La Temperatura utilizada es 923.15K.
 - La deformación será la deformación equivalente obtenida al final de la laminación en caliente.
 - El tamaño de grano inicial será el tamaño de grano en el momento previo, es decir, el obtenido luego de la laminación en caliente.
 - El tamaño de grano será calculado a partir de las mediciones realizadas a los granos pequeños porque son un número más representativo de la matriz, es decir, será el tamaño de grano chico promedio.
 - La velocidad de deformación considerada será la velocidad de deformación aplicada en el último paso de laminación, es decir, 6.0 s⁻.
 - El tiempo de las iteraciones está en segundos.
- 8. Las condiciones del modelado relacionadas a la ecuación JMAK para recristalización metadinámica discontinua se presentan en la *Tabla 10*.

Propiedad	Símbolo	Valor	Referencia
Energía de Activación (kJ/mol)	Q_{HW}	239.49	11
Constantes de los gases(J/molK)	R	8.314	83
Temperatura(recocido) (K)	Т	923.15	
Deformación equivalente	3	1.091	
Tamaño de grano inicial(m)	D_0	7.34x10 ⁻⁶	Este trabajo
Velocidad de deformación (s ⁻)	Ė	6.0	
Parámetro Zener Hollomon (s ⁻)	Z	2.14×10^{14}	

Tabla 10. Propiedades relacionadas a la recristalización metadinámica discontinua.

- 9. Se determinó la fracción recristalizada teórica (X_{mdyn}^{teo}) con el propósito de iterar las constantes hasta determinar un valor similar a la fracción recristalizada experimental (X_{mdyn}^{exp}) , por lo tanto, se definieron valores iniciales a las constantes $n, k_d, a_{md}, h_{md}, m_{md}$ son el valor de 1, 100, 1, 1, respectivamente.
- 10. El error relativo entre la fracción recristalizada experimental y teórica se utilizó para discretizar un valor aceptable.
- 11. El método de resolución de las constantes se realizó mediante Solver de Excel con el método "GNR No linear", se estableció una celda con el valor calculado de fracción recristalizada teórica (X_{mdyn}^{teo}) a cada tiempo de tratamiento térmico y se le definió el valor de real de la fracción recristalizada, considerando la variación de $n, k_d, a_{md}, h_{md}, m_{md}$, por otro lado, se establecieron las restricciones a las constantes experimentales:

El valor de $n y k_d$ debe ser mayor a 0. El valor de m_{md} debe ser mayor a 0 y menor a 1.

- 12. Este procedimiento se replicó en los siguientes tiempos de tratamiento térmico. Posteriormente los datos obtenidos se promediaron y se repitió la iteración a partir de los valores promedio para acercar la solución de las constantes a valores más apropiados, porque este sistema de ecuaciones no lineal tiene múltiples soluciones.
- 13. Para obtener el tamaño de grano teórico en función de la fracción recristalizada es necesaria la siguiente ecuación:

$$d = k_d Z^{-m_d} X^{\alpha}_{mdyn} \qquad Ecuación \ 10.$$

Donde Z es el parámetro de Zener Hollomon y α es una constante experimental con valor de 0 a 1.

- 14. Al igual que al obtener las constantes teóricas $n, k_d, a_{md}, h_{md}, m_{md}$, en este caso, se determinó el tamaño de grano teórico para iterar y aproximarlo al valor experimental en cada uno de los tiempos de tratamiento térmico de recocido.
- 15. La principal consideración realizada es para el tamaño de grano experimental: el tamaño de grano será calculado a partir de las mediciones realizadas a los granos pequeños porque son un número más representativo de la matriz, es decir, será el tamaño de grano chico promedio.
- 16. El error relativo entre el tamaño de grano experimental y teórico se utilizó para discretizar un valor aceptable.
- 17. El método de resolución de la constante se realizó mediante Solver de Excel con el método "GNR No linear", se estableció una celda con el valor calculado de tamaño de grano teórico (d_{mdyn}^{teo}) a cada tiempo de tratamiento térmico y se le definió el valor de real del tamaño de grano considerando la variación de α , por otro lado, se estableció la restricción a la constante: el valor de α debe ser mayor a 0 y menor a 1.

18. Este procedimiento se replicó en los siguientes tiempos de tratamiento térmico. Posteriormente los datos obtenidos se promediaron y se repitió la iteración a partir de los valores promedio para acercar la solución de las constantes a valores más apropiados, porque este sistema de ecuaciones no lineal tiene una solución por cada tamaño de grano.

3.7. Predicción de esfuerzo de cedencia

En primer lugar, se determinaron las constantes de Hall – Petch experimentales.

- 1. El esfuerzo de cedencia experimental considerado fue el esfuerzo de cedencia promedio tomado de los ensayos mecánicos.
- 2. Se determinaron las constantes experimentales (σ_0, K_{HP}) de la ecuación de Hall Petch para las muestras de tratamiento de recocido a 650°C en condición experimental, mediante el ajuste lineal entre σ_y y $d^{-1/2}$.

$$\sigma_{\gamma} = \sigma_0^{exp} + K_{HP}^{exp} d^{-1/2} \qquad Ecuación 22.$$

En segundo lugar, se determinaron las constantes de Hall – Petch teóricas, por lo tanto, se tomaron ciertas consideraciones y suposiciones.

- Se omitió el endurecimiento por dislocaciones porque las constantes teóricas de Hall Petch serán determinadas sin variación de deformación equivalente, además el endurecimiento por precipitados.
- 4. El factor de Taylor es extraído de un estudio de Yamanaka et. al.²⁷ y es considerado con un valor de 2.29, comparable a nuestras condiciones porque es equivalente a una aleación Co Cr Mo con 90% de reducción de espesor. En este mismo estudio, el módulo de corte es de 78.4 GPa.
- 5. El factor geométrico de q se define como espesor sobre ancho de la probeta, recordemos que las dimensiones de la placa obtenida son 0.7 mm de espesor y 65mm de ancho, por lo tanto, q es 0.0107.
- 6. Para calcular el esfuerzo inicial teórico (σ_0^{teo}) de la ecuación 24, se utiliza el endurecimiento intrínseco de Co puro en fase HCP ($\sigma_{0,Co}$) de 260MPa, según Cordero et. al.⁶⁹. Asimismo, se considera el endurecimiento por solución sólida de Cr en Co (k_{Cr}) de 680 MPa, este valor se consideró de una aleación Co 4%Cr de Rehman et. al.⁶⁴ porque es una constante independiente del contenido de Cr, también se utilizó el 20% en peso de Cr o 18% atómico.
- 7. Para su aplicación en las aleaciones Co 20% (peso) Cr es sabido, el Co HCP cristaliza en el plano (0001) y su vector de Burgers es $[2\overline{1}\overline{1}0]$, el cual equivale a la longitud de a_{HCP}^{78} El valor de vector de burgers es determinado en cada condición mediante difracción de rayos X.
- 8. Las constantes teóricas de Hall Petch se determinaron mediante la ecuación de acumulación de dislocaciones y el endurecimiento por solución sólida.

$$K_{HP}^{teo} = M \sqrt{\frac{2Gb\tau_c}{q\pi}} \qquad Ecuación 23$$

$$\sigma_0^{teo} = M(k_{Cr}c_{Cr}) + \sigma_{0,Co} \qquad Ecuación 24$$

- 9. La determinación del esfuerzo de cedencia teórico $(\sigma_{y_{TEO}}^{T-t})$ fue realizada con el tamaño de grano teórico promedio (d_{TEO}^{T-t}) en granos chicos porque son la mayor parte de la microestructura, en tiempos de 15, 30 y 45 minutos.
- 10. El error relativo entre el esfuerzo de cedencia real y teórico se utilizó para discretizar un valor aceptable, menor al 15%.

4. Resultados.

4.1. Difracción de Rayos X.



Figura 25. Difractograma en unidades adimensionales (u.a.) de la muestra de Co – 20%Cr en condición de a) colada solidificada rápidamente, b) tratamiento térmico de homogenización a 1050 °C por 60 min, c) laminada a 1050°C, d) recocida a 650 °C por 15 min, e) recocida a 650 °C por 30 min y f) recocida a 650 °C por 45 min; mostrando la presencia de los picos de difracción correspondientes a las fases γ-Co_{FCC} y ε-Co_{HCP}.

La *Figura* 25 se muestran los picos de difracción de rayos – X correspondientes a la condición de colada, laminación en caliente y posterior tratamiento térmico de recocido para la aleación Co – 20%Cr. En las 3 condiciones se identificaron los picos de difracción para la fase γ -*Co_{FCC}* en los planos (111), (200), (220) y (311) a valores de ángulo 20 de 44.7, 52.7, 75.5 y 92.4 respectivamente. Además, de que para la fase ε -*Co_{HCP}* los picos se localizaron en los planos (1010), (0002), (1011), (1012) y (1013) con valores de 20 de 41.5, 44.7,47.4, 62.6 y 84.1°.

Cada uno de los difractogramas presentan características diferentes de intensidad y ángulo de difracción 20. En condición de colada el pico de mayor intensidad corresponde al plano $(10\overline{1})_{\varepsilon}$ mientras que los demás picos presentan una baja intensidad, sin embargo, se encuentran presentes y se sugiere que la solidificación rápida unidireccional produce la elevada intensidad de dicho pico, considerando que la placa fabricada presenta una elevada cantidad de martensita atérmica, mientras tanto, la siguiente condición de tratamiento térmico de homogenización tiene las mismas características que su condición predecesora. El difractograma de laminación en caliente contiene picos de mayor intensidad entre sí, y está caracterizado principalmente porque es el único caso en el que los picos correspondientes a los planos $(111)_{FCC}$ y $(0002)_{HCP}$ se observan por separado, porque en general, estos tienen ángulos de difracción tan cercanos que se aprecian como el mismo pico, es importante recalcar que la transformación martensítica $\gamma \rightarrow \varepsilon$ ocurre sobre el plano (111)_{FCC} hacia el plano $(0002)_{HCP}^{43}$. El difractograma de la condición de tratamiento térmico de recocido a 650°C por 15 min el pico de mayor intensidad corresponde al plano $(10\overline{1}1)_{\varepsilon}$ mientras que los demás picos presentan una baja intensidad, esta característica es muy diferente a la condición de tratamiento térmico de recocido a 650°C por 30 min donde es posible apreciar todos los picos en alta intensidad. Y por último en la condición de tratamiento térmico de recocido a 650°C por 45 min se observa muy similar al caso anterior con la diferencia de presentar mayor ensanchamiento.

El cambio más apreciable en los patrones de difracción de rayos – x es la partición del pico localizado a un valor de 20 de 44. 7° en donde se localizarían anteriormente los planos $(111)_{FCC}$ y $(0002)_{HCP}$. Este pico tiene un especial interés por que conforma el plano basal del crecimiento de la fase ε - Co_{HCP} a partir de la fase γ - Co_{FCC} . El incremento de la intensidad sobre este pico y el ensanchamiento es evidencia de la formación martensita atérmica a partir de la fase, ahora residual, de γ - Co_{FCC} . Este fenómeno ya se ha apreciado en múltiples estudios de laminación de aleaciones de Co-Cr⁸⁴. Por otro lado, se ha reportado de la deformación en caliente o en frío produce un ensanchamiento de los picos de difracción por la acumulación de defectos de red⁷².

Otro fenómeno observable en el difractograma de la *Figura 25* es que la condición de tratamiento térmico de homogenización presenta los ángulos de difracción 20 más pequeños, es decir, los picos están desplazados más a la izquierda, por lo tanto, se sugiere que la estructura es cercana a estar sin deformación o de presentar una deformación homogénea⁸⁵, una posible razón es porque durante el tratamiento térmico de homogenización se llevó a cabo una recristalización estática que produjo una disminución de los defectos que generan deformación estructural³⁶. Los picos difractados en las demás condiciones se encuentran desplazados hacia la derecha en el eje de ángulo de difracción 20, este fenómeno implica una variación en el parámetro de red⁸⁵. Además, el desplazamiento hacia la derecha se ha reportado en otras investigaciones donde se someten aleaciones base Co a procesos termomecánicos como forja o laminación^{27,45,46,72,84} y se produce porque la deformación estructural es heterogenéa⁸⁵.

La modificación relativa de la intensidad de los picos de difracción y su ubicación en el eje 2θ es consecuencia de la recristalización estática durante la homogenización, la recristalización dinámica durante laminación en caliente y la recristalización metadinámica durante el tratamiento de recocido.

Condición	HCP (vol.%)	$I(10\overline{1}1)_{HCP}[u^2]$	$I(200)_{FCC}[u^2]$
Colada solidificada rápidamente	91.85	210.28	12.43
Homogenizado a 1050°C	99.04	2178.63	14.07
Laminada a 1050°C	93.82	744.74	32.69
Recocido a 650 °C – 15 min	98.70	523.78	4.58
Recocido a 650°C – 30 min	94.63	1183.06	44.76
Recocido a 650 °C – 45 min	97.72	183.36	2.85

Tabla 11. Intensidades relativas de las fases y %volumen de la martensita.

El %HCP se determina con apoyo de la ecuación Sage & Guillaud como se explica en la sección 3.4, la intensidad integrada corresponde al área bajo la curva de los picos de interés en el difractograma de la Figura 23, esta información está concentrada en la *Tabla 11* y como se puede apreciar todas las condiciones son cercanas al 100% de transformación. Específicamente, en condición de colada se obtiene un porcentaje de fase hexagonal compacta de 91.85% debida principalmente al efecto de la solidificación rápida y, en esencia, superior al porcentaje reportado en otras investigaciones de aleaciones base Cobalto^{26,86–89}. Se ha demostrado recientemente²⁻⁴ que la solidificación rápida en aleaciones base Co provee de los suficientes defectos como dislocaciones, fallas de apilamiento, etc., para formar un elevado número de embriones de martensita que resulta en la transformación martensítica produciendo altos porcentajes de fase hexagonal compacta.

La condición de tratamiento térmico de homogenización a 1050°C por una hora se obtuvo un 99.04% HCP, a esta temperatura la fase estable es cúbica centrada en las caras (FCC), durante el calentamiento ocurrió una transformación de fase $\varepsilon \rightarrow \gamma$, se asume que el calentamiento fue rápido debido a que la placa es delgada, de modo que la mayoría del tiempo la aleación estuvo isotérmicamente a 1050°C, por lo tanto, la temperatura activó la recristalización estática, es importante resaltar que la cinética de recristalización en FCC es más elevada que en HCP porque el número de sistemas de deslizamiento es alto³⁶, posterior al tratamiento térmico, se tomó una pequeña muestra y el resto de la placa fue sometida a laminación en caliente, la muestra retirada fue enfriada en aire quieto.

La laminación en caliente produjo un 93.82% HCP, esta muestra fue sometida a un porcentaje de reducción de espesor total de 80.5% a lo largo de 10 pasos de laminación, se sugiere que en el último paso de laminación al obtener una placa de 0.7 mm de espesor, la cual estuvo sometido a una extracción de calor en los rodillos lo suficientemente rápido para producir la transformación martensítica, posterior a este proceso la placa se dejó enfriar al aire quieto.

El tratamiento térmico de recocido a 650°C está diseñado para que ocurran eventos microestructurales en la fase hexagonal compacta con el objetivo de relevar esfuerzos residuales posiblemente causados por la laminación en caliente en el último paso de laminación, a 15, 30 y 45 minutos de tratamiento se obtuvo un 98.7, 94.63 y 97.72% HCP, respectivamente. Se puede observar que a 30 minutos de tratamiento térmico se produjo el porcentaje más bajo, a 650°C se activó la recristalización metadinámica y es posible que la fracción recristalizada tenga influencia sobre él % HCP presente en cada una de las muestras.

Condición	a _{FCC} [Å]	a _{HCP} [Å]	c _{HCP} [Å]	c/a	S (111)	ρ[mol m ^{-2*}]	γ _{SFE} [mJ m ⁻²]
Colada solidificada rápidamente	3.52	2.43	3.98	1.638	0.0193	3.101 x10 ⁻⁵	-18.72
Homogenizado a 1050 °C	3.51	2.52	4.06	1.613	-0.0031	3.118 x10 ⁻⁵	-18.90
Laminada a 1050°C	3.55	2.51	4.06	1.617	0.0091	3.051 x10 ⁻⁵	-18.18
Recocido a 650 °C – 15 min	3.52	2.52	4.09	1.624	-0.0063	3.097 x10 ⁻⁵	-18.67
Recocida a 650°C – 30 min	3.50	2.52	4.07	1.610	-0.0036	3.129 x10 ⁻⁵	-19.14
Recocido a 650 °C – 45 min	3.52	2.52	4.09	1.621	-0.0052	3.096 x10 ⁻⁵	-18.66

Tabla 12. Parámetros estructurales obtenidos por Rayos X

La obtención de los parámetros de red a_{FCC} , a_{HCP} , c_{HCP} , la contracción de la red (S (111)), la densidad planar (ρ) en el plano (111) y la energía de falla de apilamiento (γ_{SFE}) para todas las condiciones se describe en las *Ecuaciones* 1 - 2, 30 - 34, de la sección 3.4.

En la *Tabla 12* se presentan los parámetros de red, los valores más bajos reflejan una contracción del de la red, mientras que los mayores reflejan expansión, en el caso de a_{FCC} el valor obtenido es de alrededor de 3.52 Å para las diferentes condiciones de procesamiento, sin embargo, hay un valor máximo de 3.55 Å en la condición de laminación en caliente y, por otro lado, hay un valor mínimo de 3.5 Å en la condición de tratamiento térmico de recocido a 650°C por 30 min. En el caso de a_{HCP} el valor obtenido es de alrededor de 2.52 Å para las diferentes condiciones de procesamiento, sin embargo, hay un valor mínimo de 2.43 Å en la condición de colada solidificada rápidamente. En el caso de c_{HCP} el valor obtenido es de alrededor de 4.06 Å para las diferentes condiciones de procesamiento, sin embargo, hay un valor mínimo de 3.98 Å en la condición de colada solidificada rápidamente. Lo anterior muestra que las condiciones con mayor deformación estructural son la condición de colada solidificada rápidamente y la de laminación en caliente, mientras tanto, la condición de tratamiento térmico de recocido a 650°C por 30 min muestra una dilatación o expansión.

La relación c_{HCP}/a_{HCP} presenta valores alrededor de 1.6 Å, la condición de colada solidificada rápidamente muestra un valor máximo de 1.638 Å, el cual indica contracción de la celda unitaria, además, sus parámetros de red son los más pequeños de los experimentos. Luego de la laminación y el recocido la relación c_{HCP}/a_{HCP} tiende a disminuir ligeramente, el valor más bajo de la relación c_{HCP}/a_{HCP} corresponde a la condición de tratamiento térmico de recocido a 650°C por 30 minutos lo anterior implica una relevación de esfuerzos residuales dentro de cada placa de ε_{ater}^{36} .

La contracción de red del plano (111) de la estructura cristalina FCC (S (111)) nos indica si la estructura se ha contraído o dilatado sobre el plano (111) por efecto de la longitud real del parámetro c_{HCP} , cuando es positivo existe contracción y si es negativo implica expansión. La condición de colada presenta la fracción con mayor contracción porque la solidificación rápida unidireccional produce ε_{ater} a partir de la fase cúbica debido a la propagación del campo de esfuerzos existentes, por lo tanto, el método de solidificación rápida generó una estructura hexagonal de elevada contracción de red interna². Además, la solidificación rápida genera elevado número de centros de nucleación, estos núcleos avanzan impactan entre sí generando esfuerzos internos sobre las placas de martensita y la austenita residual.

La contracción de red del plano (111), en la muestra de laminación es menor a la etapa de colada y en el caso de los tratamientos térmicos de recocido y de homogenización, esta contracción es negativa, es decir, presentó expansión; este comportamiento se asocia a una dilatación de la red con el avance del procesamiento, atribuido a la relajación de esfuerzos internos³⁶ por efecto de la recristalización correspondiente a cada caso, y por lo tanto, el decremento de la deformación elástica entre cada placa de ε -*Co_{HCP}* martensita.

La *Tabla 12* muestra que todos los valores de γ_{SFE} son negativos alrededor de -18.6 mJ/m², es decir que la transformación martensítica es plausible en cada etapa del procesamiento, en el caso de la condición de recocido a 650°C por 30 minutos se asocia una γ_{SFE} de -19.14mJ/m², anteriormente, esta condición de procesamiento mostró contar con una expansión en el plano (111), una relación c/a más alta, lo cual indica mayor relevación de esfuerzos internos ³⁶ por efecto de la recristalización. Es importante resaltar, los bajos valores de γ_{SFE} , que serán clave de comprender la modificación microestructural del presente estudio, porque, cuando $\gamma_{SFE}=0$ las dislocaciones en la estructura se disocian en dislocaciones parciales de Shockley, esta disociación se propaga hasta una frontera física, la cual puede ser límite de grano, segregación, etc. Es decir, la γ_{SFE} permite comprender el mecanismo de recuperación, recristalización, así como de endurecimiento y su relación con la morfología.

4.2. Microscopía Electrónica de Barrido.



Figura 26. Micrografía obtenida por MEB de Co – 20%Cr en condición de colada solidificada rápidamente, mostrando las estriaciones correspondientes a la martensita atérmica.

En la *Figura 26* se observan dendritas columnares a bajos aumentos, en donde se observa que no existe segregación interdendrítica. Al interior de los brazos dendríticos primarios se identifica la presencia de marcas transgranulares, denominadas "estriaciones" y delimitadas por fallas de apilamiento las cuales se observan como bandas, esta morfología es correspondiente a ε -*Co_{HCP}* martensita en su modo cinético atérmico, la transformación martensítica ocurre desde la fase γ -*Co_{FCC}* austenita cuando $\gamma_{SFE}=0$, entonces las dislocaciones en la estructura se disocian en dislocaciones parciales de Shockley, esta disociación se propaga hasta una frontera física, la cual puede ser límite de grano, segregación, etc. En este caso, la solicitación rápida influyó porque creo una gran cantidad de defectos cristalinos que incrementaron el número de núcleos, por lo tanto, se observa en la microestructura una sola fase presente porque la cantidad remanente de γ -*Co_{FCC}* austenita es muy baja. Se observa un mínimo de precipitados a lo largo de la microestructura, de igual manera por efecto de la solidificación rápida porque este método permite el atrapamiento del soluto en la matriz. Dichas características microestructurales pertenceientes a la martensita atérmica se encuentran reportados en múltiples estudios ^{3,4,90,9-11,26,27,43,47,48}. Asimismo, se observa un ancho de brazo dendrítico primario promedio de 63 µm con una variación de ± 6µm.



Figura 27. Micrografía obtenida por MEB de Co – 20%Cr en condición de tratamiento térmico de homogenización, mostrando granos elipsoidales y dendritas columnares.

Como se mencionó en la sección 2.9.2, es común aplicar tratamientos térmicos de recocido u homogenización en las aleaciones Co – Cr – Mo para modificar la microestructura de colada, la cual suele contener gran número de precipitados y segregación interdendrítica con una morfología de dendritas columnares, la razón es porque la mayoría de las aleaciones Co – Cr – Mo son coladas convencionalmente, y es necesario cambiar esta microestructura porque produce aleaciones de limitadas propiedades mecánicas^{11,66,86}. En la *Figura 27* se observa una microestructura similar a la condición de colada solidificada rápidamente de la *Figura 26*, se aprecian dendritas columnares a bajos aumentos las cuales se extienden a lo largo de toda la muestra y tienen la dirección de la solidificación, el ancho de brazo de las dendritas varía de 100 – 200 µm con una variación de ± 16 µm. En las dendritas se observa que no existe segregación interdendrítica, además no se observaron precipitados, estos son beneficios otorgados por la solidificación rápida, estos beneficios se mantienen luego del tratamiento térmico de homogenización.

Existen 2 hallazgos importantes en esta etapa de procesamiento, el primero, es la existencia de granos elipsoidales con una amplia distribución de tamaños de grano de $30 - 85 \mu m$, además los granos guardan una relación de D/d de 1.3 - 2.5, es decir, los granos están presentes en diferentes morfologías, desde elípticas a semiredondos, además, los granos se encuentran predominantemente en la zona que fue parte de los límites de dendritas en la condición de colada solidificada rápidamente porque la microestructura ha recristalizado³⁶, asimismo, los granos formados representan una fracción importante de la microestructura.

El siguiente hallazgo importante es la diferencia en la presencia de ε -*Co_{HCP}* martensita, en la condición de colada solidificada rápidamente es muy común encontrar marcas transgranulares denominadas "estriaciones" los cuales marcaban la presencia de ε -*Co_{HCP}* martensita atérmica, mientras tanto en condición de tratamiento térmico de homogenizado, en esencia, se aprecian dendritas columnares y granos elipsoidales, los cuales al interior presentan placas una orientación determinada, es decir, cada uno de los granos encontrados presentan marcas internas con forma de cinta que coinciden en una dirección predeterminada, de igual manera, las dendritas a pesar de tener tamaños mucho mayores presentan la mismas cintas y, en general, con una orientación predeterminada. Las placas son un conjunto de ε -*Co_{HCP}* martensita atérmica las cuales se encuentran al interior de cada grano o dendrita y estas se desarrollaron durante el enfriamiento.

La microestructura de la muestra de homogenización nos permite inferir la microestructura austenítica previa al proceso de laminación en caliente, es decir, a 1050°C la microestructura está formada parcialmente de dendritas y granos recristalizados, en fase austenítica porque es la fase estable a esa temperatura.



Figura 28. Micrografía obtenida por MEB de Co – 20%Cr laminado a 1050°C, mostrando granos recristalizados de diferentes tamaños y morfologías.

Luego de la laminación en caliente la microestructura dendrítica ha sido eliminada por completo, en la *Figura 28* se distinguen marcas horizontales, atravesando toda la muestra, que corresponden a bandas de deformación producidas durante la deformación en caliente, se aprecia una distribución de granos con forma de bloque o "pan cake" con un tamaño de $4 - 22 \mu m$ y orientados en dirección de la laminación, los granos con forma de bloque guardan una relación de diámetro mayor sobre diámetro menor (D/d) de 2.1, se ha reportado, la forma de bloque de los granos es producto del tratamiento termomecánico⁸². Los granos se pueden agrupar en 2, granos pequeños semiredondos y granos grandes en forma de bloque, sin embargo el número de granos semiredondos es bastante superior, la forma de los granos son producto de recristalización y crecimiento heterogéneo de grano, simultáneamente, la cual es la característica fenomenológica principal de la recristalización dinámica discontinua ^{36,45} reportada en otras investigaciones con aleaciones base Co. La cantidad presente de granos pequeños redondos es muy similar a la cantidad de granos en forma de bloque. Los granos pequeños se encuentran situados entre los granos grandes, en los límites de grano.

Al interior de los granos se observan placas con una orientación determinada, las cintas corresponden a placas de ε -Co_{HCP} martensita atérmica apiladas, de forma general, en una sola dirección. En la micrografía que se encuentra a mayores aumentos de la *Figura 26*, se resaltó la orientación de las placas de ε -Co_{HCP} martensita atérmica (remarcada por una flecha blanca) en los pequeños granos recristalizados. Se distingue la formación repetitiva de un ángulo de 54.7° entre la orientación de las placas recristalizadas(flecha) y un plano en tono más claro(donde surgen las placas), se sugiere, la orientación de las placas de ε -Co_{HCP} martensita atérmica pertenecen al plano (0002)_{HCP}²³. Dichas placas se resaltan en esta condición porque las placas recristalizadas son de mayor tamaño, comparada a la muestra de colada. La micrografía a mayores aumentos de la *Figura 28*, presentan puntos negros o cavidades en gran parte de la matriz (remarcados por un rectángulo blanco), los cuales se asocian con cúmulos de vacancias. Se ha reportado, un incremento de vacancias alrededor de dislocaciones produce una configuración apropiada para desarrollar núcleos de martensita ⁹⁰. Dichas cavidades están presentes en toda la matriz y límites de grano. Las anteriores observaciones implican que la placa obtenida por laminación en caliente presenta cierto grado de esfuerzos internos y es apta para producir nuevos núcleos de ϵ -Co_{HCP} martensita.



Figura 29. Micrografía obtenida por MEB de Co – 20%Cr solidificado rápidamente, laminada a 1050°C y recocida a 650°C por 15 minutos, mostrando granos recristalizados con forma de bloque y granos pequeños.

La microestructura dendrítica fue modificada por completo luego de un tratamiento térmico de homogenización y múltiples pasos de laminación en caliente. En la *Figura 29* se observa la micrografía luego del tratamiento térmico de recocido a 650°C por 15 min, se observa una microestructura muy similar a la muestra anterior, de laminación en caliente, las bandas de deformación horizontales prevalecen en toda la muestra orientadas en sentido de la laminación.

La matriz está conformada por granos de $6 - 42 \mu m$, una parte de los granos se encuentran en forma de "pan cake" o bloque, mientras que otros son pequeños y redondos. Es decir, durante el tratamiento térmico de recocido se mantuvo el comportamiento de la recristalización dinámica discontinua, caracterizada por una recristalización y crecimiento heterogéneo de grano, por lo tanto, el comportamiento morfológico en el recocido isotérmico es recristalización metadinámica discontinua, este tipo de recristalización ha sido reportado en las investigaciones de T. Sakai⁴⁵ y Rollett³⁶.

Aunque existen un par de diferencias significativas. La primera, los granos con forma de bloque están cambiando de forma elíptica a semiredonda con una relación de diámetros D/d de 1.7, la segunda diferencia es la cantidad, los granos grandes están disminuyendo, mientras tanto, la mayoría de los granos pequeños están en mayor cantidad. Entonces, la cantidad presente de granos pequeños redondos es comienza a ser mayor a la cantidad de granos en forma de bloque. Además, los granos pequeños se encuentran situados entre los granos grandes, es decir, surgieron a partir de los límites de grano, aunque ahora se encuentran rodeando a los granos más grandes. En este caso, la fracción recristalizada es baja, pero se comienzan a apreciar cambios microestructurales que marcan el avance de la recristalización.

Es importante resaltar, el tratamiento térmico de recocido no ha producido precipitados, es decir, se ha mantenido el atrapamiento de soluto, así como, el mínimo de precipitados, un par de beneficios propios de la técnica de solidificación rápida^{1,3,4}.

En la micrografía a mayores aumentos de la *Figura 29*, se observan, dentro de cada uno de los granos, placas de ε -Co_{HCP} martensita atérmica con tratamiento térmico orientadas en una dirección, la cual es bastante similar a la condición anterior.



Figura 30. Micrografía obtenida por MEB de Co – 20%Cr solidificado rápidamente, laminada a 1050°C y recocida a 650°C por 30 minutos, mostrando granos recristalizados semiredondos en su mayoría.

Al igual que la condición anterior, la microestructura ha sido modificada con una serie de tratamientos térmicos y termo mecánicos, experimentalmente la diferencia radica en el tiempo de tratamiento térmico, de 30 minutos. En la micrografía de la *Figura 30* se observan marcas pertenecientes a bandas de deformación en dirección de la laminación en caliente, las cuales permanecen desde la laminación en caliente.

Es evidente la presencia de granos de diferentes tamaños, bastante similar a las condiciones anteriores, sin embargo, en este caso el intervalo de tamaños de grano se ve reducido comparado con la condición anterior, es decir, se tiene un rango de $4 - 28 \mu m$. Los granos presentes mantienen una geometría y morfología similar al caso anterior, granos grandes en forma de bloque continúan orientados en la dirección de la laminación y granos pequeños semiredondos, aunque con ciertas diferencias, la relación D/d paso de 1.7 a 1.5, es decir se está convirtiendo en un grano semiredondos. Según las características presentadas en esta muestra y la anterior, el comportamiento durante el tratamiento térmico de recocido es recristalización metadinámica discontinua⁴⁵. La cantidad presente de granos pequeños redondos es menor a la cantidad de granos en forma de bloque, es decir, con el tratamiento térmico de recocido, los granos pequeños están dominando la morfología mientras los grandes son absorbidos. Los granos grandes se encuentran rodeados de granos pequeños, aunque anteriormente se situaron en los límites de grano, hasta poblar todos los bordes y consumir los granos grandes.

No se observan las estriaciones o las placas apiladas al interior de los granos, pertenecientes a placas de martensita, pero sin lugar a dudas están presentes, sin embargo, no se observan por un ligero error en el tiempo de ataque químico. Pese a ello, se pudieron definir los límites de grano, donde todos los limites presentaron cavidades que sugiere y según evidencias experimentales de diversas investigaciones, son cúmulos de defectos como vacancias³⁶ formados en el proceso de recristalización. Así mismo, la mayor parte de los granos en forma de bloque también presentan cavidades al interior, mientras, los granos pequeños no tienen cavidades dentro, lo anterior indica un menor número de defectos cristalinos en los granos recién recristalizados.

Al igual que en la microestructura anterior, se preservan los beneficios de la solidificación rápida, un mínimo o nula cantidad de precipitados en la matriz, debido atrapamiento del soluto ², y el tratamiento térmico no ha formado precipitados.

Es importante resaltar, la micrografía de recocido 650° C – 30 min, en la *Figura 30*, muestra una cantidad considerable de granos pequeños, los cuales influyen en el resto de las propiedades. Y es la única muestra de tratamiento térmico de recocido con un intervalo de tamaño de granos tan cerrado.



Figura 31. Micrografía obtenida por MEB de Co – 20%Cr solidificado rápidamente, laminada a 1050°C y recocida a 650°C por 45 minutos, mostrando mayoritariamente granos semiredondos muy pequeños u otros muy grandes.

Durante el tratamiento térmico de recocido, después de la laminación en caliente, la microestructura ha presentado ligeros cambios que sugieren diferencias en propiedades mecánicas, las cuales se estudian en la sección 4.5. Aparentemente, las microestructuras de recocido son muy similares, como se observa en las *Figuras 29 – 31*. En el caso de la muestra obtenida con un ciclo de tratamiento 650° C – 45 min, *Figura 31*, se observa ligeramente las bandas de deformación orientadas en sentido de la laminación.

En este caso, la microestructura es formada de granos de $2 - 36 \mu m$, con geometrías variadas agrupadas en 2, el primer conjunto son granos grandes y semiredondos que están en una cantidad inferior, al segundo grupo, los granos pequeños y redondos, los cuales son la mayoría de la matriz. Como se mencionó anteriormente, la evidencia experimental muestra que durante el tratamiento térmico de recocido se presentó recristalización metadinámica discontinua, reportado por T. Sakai⁴⁵ y Rollett³⁶. Los granos con forma de mayor tamaño han cambiado desde las condiciones anteriores y adoptaron una geometría menos alargada, la relación D/d ahora es de 1.3. La cantidad de granos pequeños redondos es mayor a la cantidad de granos grandes por efectos de la recristalización. Además, los granos grandes se encuentran situados entre los granos pequeños y no son colindantes entre sí, por lo tanto, se sugiere que los granos grandes están a punto de ser absorbidos debido a la recristalización durante el tratamiento térmico 650°C – 45 min.

Luego de los diferentes tratamientos térmicos de recocido a 650°C no se han producido precipitados en la aleaciones base Co con solidificación rápida, es decir, el soluto no ha migrado a la interfase para formar compuestos de Co y Cr, por lo tanto, se mantiene este beneficio de la técnica de solidificación rápida^{1,3,4}.

En la *Figura 29*, se observa en la micrografía a mayores aumentos, placas de ε -Co_{HCP} martensita atérmica con tratamiento térmico, las cuales se encuentran dentro de cada uno de los granos, orientadas en una dirección, en este caso las marcas más visibles en los granos mayores.

4.3. Tamaños de grano y morfología.

En la sección 4.2, se presentan las micrografías obtenidas por microscopio electrónico de barrido donde se aprecian los principales hallazgos cualitativos microestructurales y características asociadas al procesamiento previo a cada condición previamente mostrada. A continuación, se presenta una descripción cuantitativa de la morfología en todas las etapas a través de distribuciones de tamaños de grano, los siguientes resultados surgen del conteo de 150 granos por condición, medición y ordenación de los tamaños de grano o dendritas, el método usado se describe en la sección 3.5.

	Granos			Dend	ritas		
Condición	Tamaño	Tamaño mínimo	Relación D/d	Tamaño	Tamaño máximo	Forma	
Colada solidificada rápidamente	-	-	-	50.0-70.0	72.59	Dendritas columnares	
Homogenizado a 1050 °C	30.0-85.0	20.54	1.3-2.5	90.0-225.0	243.58	Dendritas columnares y granos elípticos	
	Grano pequeño			Grano grande			
Condición	Tamaño	Mínimo	Tamaño	Tamaño máximo	Relación D/d	Forma	
Laminada a 1050°C	4.0-10.0	3.21	18.0-22.0	30.23	2.1	Redondo y elíptico	
Recocido a 650 °C – 15 min	6.0-14.0	2.91	34.0-42.0	46.65	1.7	Redondo y elíptico	
Recocida a 650°C – 30 min	4.0-10.0	4.01	24.0-28.0	29.66	1.5	Redondo y semiredondos	
Recocido a 650 °C – 45 min	2.0-6.0	2.09	32.0-36.0	49.47	1.3	Redondo y semiredondos	

Tabla 13. Resultados morfológicos de la aleación Co – 20% Cr en µm.

En la *Tabla 13* se pueden apreciar los resultados morfológicos de la aleación Co -20% Cr en todas las condiciones de procesamiento, colada solidificada rápidamente, tratamiento térmico de homogenización, laminación en caliente y lo subsecuentes tratamientos térmicos de recocido.

Para una mejor descripción y comparación de la morfología se pueden agrupar en un grupo los hallazgos de la condición de colada y tratamiento térmico de homogenización, porque ambos tienen dendritas columnares en una sola dirección debidas a la solidificación rápida. Y en otro grupo la condición de laminación en caliente y los tratamientos térmicos de recocido en un solo grupo porque presentan características similares, se observan granos de diferentes tamaños y no existe una condición con un tamaño homogéneo, la razón de este fenómeno es la recristalización dinámica

discontinua que caracteriza las aleaciones base Cobalto. En general, los granos pequeños tienen una geometría redonda en todos los casos, mientras que, los granos grandes tienen una evolución en el procesamiento, en la condición de laminación los tamaños de grano grandes tienen geometría elíptica, y conforme avanza el tiempo de recocido a 650°C los granos grandes adquieren una geometría casi circular, como se explica en la *Tabla 13*. Asimismo, se agrupo en la *Figura 32* las distribuciones de tamaño de granos de la condición de colada solidificada rápidamente, tratamiento térmico de homogenización y laminación en caliente. Por su parte, se agrupo en la *Figura 33* las distribuciones de tamaño de granos de la condición de laminación en caliente y lo subsecuentes tratamientos térmicos de recocido.

Como se ha mencionado en la sección 4.2 y en investigaciones recientes sobre las aleaciones Co – 20% Cr solidificadas rápidamente^{3,4}, la matriz está conformada por dendritas columnares orientadas en dirección de la solidificación, el espesor de brazo dendrítico tiene un rango de tamaños de 50 – 70 μ m y la dendrita más gruesa encontrada fue de 72.59 μ m, como observa en la Tabla 13. El tratamiento térmico de homogenización generó una matriz combinada entre dendritas columnares orientadas en dirección de la solidificación, como se observó previamente, además presenta granos producto de la recristalización a elevada temperatura. En este caso, las dendritas encontradas presentan un amplio rango de tamaño, desde 90 – 225 μ m, y el espesor máximo de brazo dendrítico fue de 243.58 μ m, los brazos dendríticos se encuentran reagrupándose y por esa razón se están perdiendo algunos límites entre dendritas, aunque el surgimiento de nuevos granos es predominante; por otro lado, los granos producidos tienen diferentes geometrías, desde semiredondos hasta elípticos, es decir, la relación de diámetro mayor sobre diámetro menor D/d ha sido de 1.3 a 2.5 y los tamaños de granos son de 30 – 85 μ m, los granos recristalizados han surgido en los límites de grano de las dendritas columnares, principalmente donde se encuentran los frentes de solidificación, como se observa en la *Tabla 13* o *Figura 32*.

La condición de laminación en caliente tiene un tamaño de grano pequeño de $4 - 10 \mu m$ con forma redonda, mientras, el tamaño de grano grande está en una intervalo de $18 - 22 \mu m$ con forma de bloque o elíptica, por ejemplo, un grano de bloque puede tener dimensiones de $10 \mu m$ de ancho con 21 μm de largo, de manera que establece una relación D/d promedio de 2.1, además, los tamaños de grano alcanzan un valor mínimo de 3.21 μm en granos pequeños y máximo de 30.23 μm en D de grano en forma de bloque o elíptico, como se aprecia en la *Tabla 13* o *Figura 32*.

La condición de laminación en caliente con tratamiento térmico de recocido de 15 minutos a 650° C tiene un tamaño de grano pequeño de $6 - 14 \mu m$ con forma circular mientras el tamaño de grano grande está en un intervalo de $34 - 42 \mu m$ con forma de bloque o elíptica, presenta una relación D/d promedio de 1.7, además alcanza un valor mínimo de 2.91 μm en granos redondos y un máximo de 46.65 μm en D de grano en forma de bloque o elíptico, como se aprecia en la *Tabla 13* o *Figura 32*, en este caso, la fracción recristalizada se presenta en baja proporción, sin embargo, la recristalización se hace presente por la modificación de la geometría en algunos granos.

La condición de laminación con recocido de 30 minutos a 650°C tiene un intervalo de tamaño de grano pequeño de $4 - 10 \mu m$ con forma circular mientras el tamaño grande presenta una relación D/d promedio de 1.5, es decir, la forma es semieliptico o semiredonda, es decir, se ha modificado la forma de bloque que tenían los granos obtenidos directamente de laminación, además alcanza un valor mínimo de 4.01 μm en tamaño de grano redondo y un valor máximo de 29.66 μm en D de grano semieliptico, como se aprecia en la *Tabla 13* o *Figura 33*,en este caso, la fracción recristalizada se presenta en proporción considerable, sin embargo, la recristalización se hace presente por la

modificación de la geometría en algunos granos, en este instante del tratamiento térmico la distribución de tamaños de grano fue más homogénea y produce propiedades mecánicas considerablemente superior como el porcentaje de elongación. En esta condición, no existen granos con un tamaño superior a 29.66 µm, por ejemplo, en el tiempo anterior y posterior el tamaño de grano máximo fue de 46.65 y 49.47 µm, respectivamente. Se obtuvo una reducción de los tamaños de grano a los 30 minutos de tratamiento térmico de recocido

Y por último, la condición de laminación con recocido de 45 minutos a 650°C tiene un tamaño de grano pequeño de 2-6 μ m con forma redonda, por lo tanto, es la muestra con los tamaños de grano más pequeños, mientras el grano grande presenta una relación D/d promedio de 1.3, es decir, la forma es semieliptico casi redonda y tiene la relación más baja, se observa un valor mínimo de 2.09 μ m en granos redondos y valor máximo de 49.47 μ m en D de grano semieliptico, es decir, esta muestra tiene el tamaño de grano recristalizado más grande reportado en esta investigación como se aprecia en la *Tabla 13* o *Figura 33*, en este caso, la fracción recristalizada se presenta en mayor proporción y la recristalización se hace presente por la modificación de la geometría en algunos granos además que se observa una matriz muy refinada por efecto de la avanzada recristalización.

	General					
Condición	Tamaño promedio (μm)	Desviación estándar	Error estándar			
Colada solidificada rápidamente (dendrita)	63.04	±6.46	1.79			
Homogenizado a 1050 °C	93.66	± 62.45	7.63			
Laminada a 1050°C	9.58	±5.45	0.61			
Recocido a 650 °C – 15 min	16.28	±8.32	0.74			
Recocida a $650^{\circ}C - 30 \text{ min}$	11.40	±6.06	0.61			
Recocido a 650 °C – 45 min	11.07	±9.14	0.76			

Tabla 14. Visión general del tamaño de grano.

Asimismo, las estadísticas generales de los granos en las diferentes condiciones se presentan en la *Tabla 14*. En la condición de colada solidificada rápidamente, el espesor promedio de dendritas columnares fue de 63.04 μ m y la desviación estándar resulta ser de ±6.46 μ m, por lo tanto, al considerar una distribución normal, el rango de espesor de dendritas es de (56.58 – 69.2) μ m, se puede observar un rango muy similar al presentado en la *Tabla 13*, por lo tanto, se considera al error estándar de 1.79 como bajo.

La condición de tratamiento térmico de homogenización tiene un tamaño de grano y espesor de dendritas promedio de 93.66 µm con una desviación estándar de ± 62.45 µm, por lo tanto, el rango de tamaños es muy amplio porque incluye granos en proceso de recristalización y dendritas que aún permanecen, el rango es de (31.21 – 156.11) µm y el error estándar asociado es de 7.63, un valor alto debido a la amplia distribución de tamaños, como se observa en la *Figura 32*.

En la *Tabla 14* se observa, la condición de laminación en caliente a 1050° C tiene un tamaño de grano promedio de 9.58 µm, y comparado con la *Tabla 13*, dicho tamaño entra en el intervalo del tamaño de grano pequeño porque la mayoría de los datos cuantificados son de granos pequeños, por lo tanto, el tamaño de grano promedio se ponderó en ese rango de granos pequeños. Mientras tanto, en este

caso la desviación estándar resulta ser de $\pm 5.45 \mu m$ y es asociado a la distribución de tamaños de grano, como se observa en la *Figura 32* y, por último, el error estándar es muy bajo, de 0.61 porque el número de datos capturados por condición es de150 datos.

La condición de Recocido a 650°C por 15 minutos tiene un tamaño de grano promedio de 16.28 µm, y comparado con la *Tabla 13*, este tamaño promedio no entra en el intervalo del grano pequeño, por lo tanto, la cantidad de granos pequeños es bastante superior, la desviación estándar es de ± 8.32 µm y el error estándar de 0.74 es bajo por la cantidad de datos cuantificados. La condición de Recocido a 650°C por 30 minutos tiene un tamaño de grano promedio de 11.40 µm, y comparado con la *Tabla 13*, este tamaño no entra en el intervalo del grano pequeño, pero se encuentra muy cercano, tiene una desviación estándar de ± 6.06 µm la cual es la más baja de los tratamientos térmicos de recocido, indicando un intervalo más pequeño de tamaños de grano, además, el mayor número de datos cuantificados de tamaño de grano promedio de 11.07 µm, y comparado con la *Tabla 13*, este tamaño no entra en el intervalo del 11.07 µm, y comparado con la *Tabla 13*, este tamaño no entra en el intervalo de 11.07 µm, y comparado con la *Tabla 13*, este tamaño no entra en el intervalo del grano pequeño porque los intervalos de grano pequeño en esta condición son mucho más pequeños, la desviación estándar es de ± 9.14 µm, es decir, la distribución tiene un intervalo que incluye a los granos pequeños y el error estándar es de 0.76.

En general, los tamaños de grano promedio están más cercanos al intervalo de grano pequeño, porque los granos pequeños representan una mayoría en cada uno de los casos de tratamiento térmico de recocido. La Tabla 14 muestra un incremento de tamaño de grano promedio de la condición de colada al tratamiento térmico de recocido 650° C – 15 min, y posterior a este, el tamaño de grano promedio se reduce conforme avanza el tiempo de tratamiento térmico, y a su vez, por efecto de la recristalización en progreso.

Para los tratamientos térmicos de recocido, la desviación estándar más baja en la condición $650^{\circ}C - 30 \text{ min}$, es decir, el tamaño de grano tiene un intervalo más cerrado, tal como se observa en la *Tabla 15*, por lo tanto, se espera que el tamaño de grano sea más homogéneo. Sin embargo, las estadísticas generales no presentan la forma, ni los cambios morfológicos de la microestructura conforme avanza el proceso, por ella es importante analizar cada morfología.



Figura 32. Histograma de de Tamaño de grano en Colada, Tratamiento térmico de homogenización y Laminación a 1050°C.

En la *Figura 32 – 33* se presenta un gráfico de las distribuciones de tamaño de grano, para las diferentes condiciones del proceso.

En la Figura 32 se muestran los 3 tipos distribuciones en tamaño de grano/dendrita que están presentes. La condición de colada muestra un intervalo de espesor de dendrita entre 50 – 70 μm , es decir, el brazo dendrítico mantiene un espesor homogéneo debido al efecto de la solidificación rápida. Como se ha mencionado anteriormente, el tratamiento térmico de homogenización presenta una morfología mezclada de dendritas y granos recristalizados en los límites de dendrita, con apoyo de la gráfica se ilustra que el tamaño de grano se ubica de 30 – 85 μm , por su parte, las dendritas tienen un intervalo de tamaño entre el intervalo de tamaño de dendrita de la condición de colada solidificada rápidamente y el pico de 80 μm , dicho pico se formó porque en este punto suman los datos de granos y dendritas. Se sugiere, la similitud es porque el espesor de dendrita de colada (50 – 70 μm) es el punto de partida para la recristalización estática ocurrida durante el tratamiento térmico de homogenización y se produce un gran número de granos y dendritas con un tamaño similar (80 μm). El siguiente tipo de distribución de tamaño de grano es bajo condición de laminación en caliente a 1050°C donde se observan 2 picos, el mayor a un tamaño de 7 μm y el pico menor a 20 μm , los cuales corresponden al grano redondo y el grano en forma de bloque, respectivamente.

Es importante resaltar, la cantidad de granos redondos o pequeños es mayor a la cantidad de granos en forma de bloque, sin embargo, el volumen ocupado por los granos en forma de bloque es superior, esta característica se aprecia claramente en la *Figura 28* de la sección 4.2, la morfología corresponde a recristalización dinámica discontinua.



Figura 33. A) Gráfico de distribuciones de Tamaño de grano en diferentes condiciones. Histograma de B) Recocido a 650°C por 15 min, C) Recocido a 650°C por 30 min y D) Recocido a 650°C por 45 min,

En la Figura 33 se aprecia una comparación de la distribución de tamaño de grano en condición de laminación en caliente y de los tratamientos térmicos de recocido, esencialmente porque presentan 2 picos, uno correspondiente al tamaño de grano redondo y al tamaño de grano de bloque o semiredondos. Las principales diferencias radican en la posición de los picos, la cantidad de granos cuantificados y la amplitud de la distribución, dichas características se observan en la *Figura 33*. El pico principal en la condición de laminación en caliente se presentó alrededor de 7 µm, en la condición de tratamiento térmico 650° C – 15 min, a 30 min y a 45 min el pico aparece en 10 µm, 7 µm y 4 µm, respectivamente, por lo tanto, en términos generales el tamaño de grano redondo va disminuyendo su tamaño con el tratamiento térmico por efecto de la recristalización, así mismo, el porcentaje de disminución del tamaño de grano se redujo en 42.8% para el tratamiento térmico de recocido a 650° C – 30 min porque hay mayor número de granos en este rango, es decir, la distribución es más homogénea, más cerrada e intensa.
Existen mayores similitudes entre el tratamiento térmico de recocido a 650° C – 15 min y 45 min, la amplitud de la distribución de tamaño de grano es superior a las demás condiciones de la Figura 33, se obtienen tamaños de grano de hasta casi 50 µm, además, las distribuciones en estas condiciones de tratamiento térmico constan de 3 picos, el correspondiente al grano redondo, la dimensión "d" y la dimensión "D" del grano semieliptico. La distribución de la condición de tratamiento térmico 650°C – 15 min es la más desplazada a la derecha, por lo tanto, presenta los intervalos mayores por cada pico. Por el contrario, la distribución de la condición de tratamiento térmico 650°C – 45 min es la más desplazada a la izquierda, por lo tanto, el panorama general implica granos de tamaño reducido, hasta una diferencia de alrededor de 5 µm entre estas dos condiciones.

La distribución del tratamiento térmico 650° C – 30 min presenta un par de características diferentes a las demás condiciones de tratamiento de recocido, la mayoría de los granos se ubican en un pico, los granos grandes forman una meseta y el intervalo de tamaños de grano es cerrado, el valor máximo es de 29 µm, en concreto esta muestra presenta características morfológicas homogéneas, comparada con el resto de las muestras. La anterior, será la característica más importante porque determinará su comportamiento mecánico, porque durante el tratamiento térmico ocurre un balance entre el ablandamiento por recristalización y el endurecimiento por refinamiento de grano, produciendo propiedades mecánicas más elevadas como en el caso de la elongación.



4.4. Microscopía Electrónica de Transmisión.

Figura 34. Micrografías de Co-20%Cr bajo condición de colada observadas por MET a) en campo claro y b) su correspondiente patrón de difracción.

La micrografía obtenida por Microscopía electrónica de transmisión describe la misma morfología a mayores aumentos, en la *Figura 34a* se exhiben una gran cantidad de fallas de apilamiento, intersección de fallas de apilamiento, y placas delgadas de ε -*Co_{HCP}* martensita en su modo cinético atérmico, las cuales dan lugar a las estriaciones, también se observan las interfases coherentes entre las fases ε -*Co_{HCP}*/ γ -*Co_{FCC}*.

Las placas de martensita atérmica solo son definidas con esta técnica. Cabe resaltar que esta morfología se encuentra dentro de las dendritas columnares que se presentaron *en la Figura 26*. Las micrografías anteriores evidencian los hallazgos microestructurales de las investigaciones en torno a las aleaciones base Co solidificadas rápidamente^{4,91}.



Figura 35. Micrografía de Co – 20%Cr observado por MET en a) campo claro b) campo oscuro con su correspondiente patrón de difracción c) y d) micrografía de MEB de la muestra laminada en caliente.

La *Figura 35a* revela la microestructura de la muestra laminada en caliente, en donde se identifica la presencia de placas de martensita con diferente morfología y orientación, en comparación con la muestra de colada, bajo esta condición se aprecian láminas orientadas en la misma dirección. Por lo tanto, se sugiere, la morfología encontrada consiste en la fase ε -*Co_{HCP}* martensita en forma de placas recristalizadas, estás también se aprecian en la *Figura 28*, donde aparecen dentro de los granos recristalizados.

La principal diferencia entre las placas de la condición de colada y la condición laminada en caliente es el espesor, además, en la condición de laminación en caliente, se observan placas delgadas entre las placas gruesas de martensita, las placas delgadas son la última parte de la microestructura en transformar de fase, estas placas delgadas son producto de autonucleación, descrita por Cohen²⁴, donde la austenita se transforma debido a esfuerzos internos producidos por el choque entre placas, produciendo nuevas placas delgadas, donde sus dimensiones dependen del espacio disponible.

En el campo claro se observa la fase de γ -*Co_{FCC}* austenita residual en la muestra laminada a 1050°C, esta fase residual presenta rugosidad porque el cambio de estructura cristalina conlleva contracción. El campo oscuro observado en la *Figura 35b*, muestra la coexistencia entre ambas fases ε -Co_{HCP}/ γ -Co_{FCC}, comparada con la condición de colada de la *Figura 35b*, la cantidad de γ -Co_{FCC} austenita residual es inferior, el campo oscuro es resaltado al área selecta (200) del patrón de difracción de la *Figura 35c*. Entre las principales diferencias entre microestructuras, la muestra laminada en caliente no presenta la misma cantidad de fallas de apilamiento que la condición de colada, tampoco se observan placas delgadas de martensita atérmica, por su parte, la condición de laminación en caliente presenta placas de martensita influenciada por recristalización dinámica discontinua ocurrida a alta temperatura y deformación plástica. Además, la *Figura 35d* muestra la morfología a mayores aumentos mediante la micrografía obtenida por MEB de la condición de laminación.



Figura 36. Micrografías de Co – 20%Cr observados por MET en a) campo claro b) campo oscuro con su correspondiente patrón de difracción c) de la muestra laminada a 1050°C y recocida a 650°C por 30 min.

Anteriormente se demostraron características especiales en la condición de tratamiento térmico de recocido 650° C – 30 min, por esta razón se buscó profundizar en los detalles microestructurales de esta condición. En el campo claro de la *Figura 36a* se observan placas de la fase ε -*Co_{HCP}* martensita más gruesas que la condición de laminación en caliente, dichas placas se extienden por toda la matriz y en esta micrografía se muestra una placa de espesor medio al centro de 2 placas gruesas con el objetivo de buscar austenita residual, y tal como especuló, al centro se observa la placa, la cual contiene una pequeña porción de γ -Co_{FCC} austenita residual, la cual se identificó por la rugosidad que presenta debido al cambio de fase mayoritario hacia ε -*Co_{HCP}*. Por lo tanto, la placa central se identifica como una zona de coexistencia, además presenta placas más delgadas dentro y en distintas direcciones, unas entre otras, por lo tanto son producto del mecanismo de autonucleación descrito por Cohen²⁴, además, las placas interiores son delgadas y alargadas.

En el campo oscuro de la *Figura 36b* se exhiben principalmente detalles dentro de la placa central, donde se encuentra la morfología de la austenita residual, se resaltan los bordes de las placas delgadas de martensita y las orientaciones. El campo oscuro está asociado al patrón de difracción en el área selecta (200) en la *Figura 36c*. Además, es importante resaltar que el patrón de difracción presenta menor cantidad de planos correspondientes a la red cúbica, comparado con las anteriores condiciones de la aleación Co-20%Cr. Esta evidencia resulta contrastante y corresponde a los valores de la *Tabla 11* donde se presenta el porcentaje en volumen de cada fase. Además, la *Figura 36d* muestra la morfología a mayores aumentos mediante la micrografía obtenida por MEB de la condición de laminación.

La microestructura obtenida mediante MET y MEB influye en el comportamiento mecánico. A continuación, se presentan los resultados de ensayos de tensión por triplicado de las diferentes condiciones de estudio.



4.5. Propiedades mecánicas

Figura 37. Curvas de esfuerzo deformación representativas a) ingenieril y b) real en las condiciones de estudio.

Las *Figuras 37* y la *Tabla 15* presentan las propiedades mecánicas más sobresalientes de las aleaciones Co – 20%Cr solidificada rápidamente, en condición de colada, laminación en caliente y los tratamientos térmicos de recocido 650° C – (15, 30, 45) minutos. Es importante resaltar el desempeño mecánico sobresaliente de la condición de recocido a 650° C – 30 min.

En la Figura 37a se presenta la curva de esfuerzo deformación ingenieril en las condiciones de estudio más importantes, dichas curvas son las más representativas de los ensayos por triplicado. La condición de colada tiene las menores propiedades mecánicas en todos los casos porque tiene un gran número de defectos internos que limitan su desempeño, se obtuvo una elongación de 3.73%, una resistencia última a la tensión de 307.66 MPa y una resistencia a la cedencia de 208.23 MPa. Se observa una pobre elongación, resistencia a la cedencia y tracción porque la estructura dendrítica tiene un comportamiento frágil y presenta una gran desventaja sobre aquellas que tienen granos recristalizados.

En investigaciones recientes, se reportó una elongación a 25.5%, una resistencia última a la tensión de 596.24 MPa y una resistencia a la cedencia de 325 MPa en aleaciones Co – 20%Cr solidificadas rápidamente y con tratamiento térmico de 750°C por 60 min¹, como se puede observar, existe un incremento en elongación respecto a la condición de colada, sin embargo, el incremento de resistencia no es tan alto. Por lo anterior, se especula el resultado obtenido tras el tratamiento térmico de homogenización a un incremento en elongación, pero no en resistencia mecánica. Es importante resaltar el avance en propiedades mecánicas luego de la laminación en caliente comparado con la condición de colada, es decir, la elongación llegó al 13.7%, el módulo de elasticidad alcanzó el 49.76 GPa, la resistencia a la cedencia llegó a 648.94 MPa y la resistencia última a la tensión llego a 1107.47 MPa. El considerable incremento en propiedades mecánicas es ocasionado por la modificación microestructural al contar con granos recristalizados en forma de bloque.

Entre los ensayos mecánicos de la condición de tratamiento térmico de recocido, los resultados más sobresalientes surgen en la muestra 650° C – 30 min porque se obtuvo la elongación más destacada con un valor promedio de 27.8±0.14%, la cual es superior respecto a las demás condiciones de procesamiento en esta investigación, mientras tanto, mantiene una resistencia última a la tensión de 1165.93±36.63MPa, es decir, el tratamiento térmico de recocido no redujo la máxima resistencia, respecto a la condición de laminación en caliente. Además, se obtuvo un módulo de Young de 134.62±1.4 GPa y la resistencia de cedencia es de 745.90±25.55 MPa, ambos resultados son superiores a la condición de laminación. Además de la recristalización dinámica discontinua ocurrida durante la etapa de laminación en caliente, durante el tratamiento térmico de recocido se llevó a cabo relevación de esfuerzos internos y por supuesto, continuo la recristalización. Todo lo anterior, influye en gran medida en la modificación de esfuerzos internos y por supuesto en el desempeño mecánico. Es importante resaltar, en esta condición coincide la distribución de tamaños de grano más homogénea, además, de una fracción recristalizada considerable, lo anterior, produce las propiedades mecánicas superiores. Las propiedades mecánicas se encuentran influenciadas por el comportamiento morfológico, el cual se presentó en la Sección 4.3 y 4.4.

En la *Tabla 15* se aprecian todas las propiedades mecánicas obtenidas en este estudio y en la *Figura 37* se observa la influencia del tiempo – Temperatura de recocido en las propiedades mecánicas de la aleación. El tratamiento térmico de recocido en las diferentes condiciones buscó crear un relevado de esfuerzos internos debidos a la laminación en caliente. El resultado es un incremento en la ductilidad y la resistencia, respecto a las condiciones de procesamiento anteriores, especialmente observable en la condición de tratamiento térmico a 650° C por 30 minutos. La *Tabla 15* contiene las propiedades mecánicas de elongación (% ϵ), resistencia última a la tensión (UTS[MPa]), módulo de Young (E[GPa]), esfuerzo de cedencia (YS(MPa), la dureza Vickers (HV 0.1) y el coeficiente de endurecimiento(n) para las diferentes condiciones de procesamiento.

		<u> </u>				,	
Condición		3%	UTS (MPa)	E (GPa)	YS (MPa)	n	HV 0.1
Colada	-	3.73%	307.66	13.22	208.23	0.38	333.33
	Desv.	1.22%	33.40	1.52	23.46	0.03	13.32
	Error	0.70%	16.70	0.88	11.73	0.01	7.69
Laminación	-	13.7%	1101.47	49.76	648.94	0.35	435
A 1050°C	Desv.	3.3%	84.79	7.65	19.75	0.03	6.56
	Error	1.48%	37.92	3.42	8.83	0.01	3.79
T(°C)	t(min)		Tratami	ento térmi	co de recocio	lo	
350	15	13.90%	1106.58	209.49	587.37	0.102	395.67
	Desv.	1.15%	25.35	4.15	17.16	0.01	22.03
	Error	0.66%	14.64	2.40	9.91	0.01	12.72
	30	7.45%	1042.63	187.12	614.38	0.088	536.67
	Desv.	0.96%	31.41	3.79	16.49	0.01	9.45
	Error	0.55%	18.13	2.19	9.52	0.01	5.46
	45	1.29%	868.53	186.65	655.77	0.281	497.67
	Desv.	0.18%	33.12	3.67	18.45	0.05	17.62
	Error	0.10%	19.12	2.12	10.65	0.02	7.88
500	15	9.01%	1064.93	163.00	670.68	0.080	415.33
	Desv.	0.89%	29.23	2.99	16.80	0.00	18.26
	Error	0.51%	16.88	1.73	9.70	0.00	9.06
	30	8.36%	1079.46	175.00	704.27	0.073	496.00
	Desv.	1.09%	27.15	3.11	14.98	0.01	20.26
	Error	0.63%	15.68	1.80	8.65	0.01	7.06
	45	13.41%	1056.12	204.31	712.90	0.071	441.67
	Desv.	1.21%	28.59	3.98	14.54	0.01	38.11
	Error	0.70%	16.51	2.30	8.39	0.01	17.04
650	15	24.05%	1135.50	170.48	735.87	0.074	433.00
	Desv.	3.91%	36.10	3.07	15.11	0.01	36.12
	Error	2.26%	20.84	1.77	8.72	0.01	16.15
	30	27.80%	1165.93	134.62	745.90	0.149	462.00
	Desv.	0.14%	36.63	1.40	25.55	0.04	8.19
	Error	0.02%	21.15	0.81	14.75	0.03	3.66
	45	13.10%	1258.04	112.23	807.54	0.19	402.33
	Desv.	2.53%	81.94	2.47	26.12	0.02	7.64
	Error	1.46%	47.31	1.42	15.08	0.01	3.42

Tabla 15. Propiedades mecánicas en las aleaciones Co – 20%Cr.

Los ensayos mecánicos de algunas muestras de la aleación Co – 20%Cr con tratamientos térmicos de recocido a 350° C – 500° C presentaron fracturas tempranas debidas a defectos internos u óxidos, por lo tanto, se afectó el resultado de resistencia última a la tensión y de elongación en ciertos casos, estas gráficas se encuentran en el Anexo 2. Sin embargo, el resultado de esfuerzo de cedencia y de módulo de Young son aceptables porque antes de que ocurrieran las fracturas tempranas, el ensayo ya había superado el límite elástico y porque los valores se encuentran en un rango similar a los reportados en la literatura.

El coeficiente de endurecimiento está relacionado a la capacidad del material a endurecerse o estar endurecido, por lo tanto, está estrechamente vinculado a la morfología, en este caso, se relaciona a la transformación martensítica y al grado de deformación/recristalización de cada microestructura. En condición de colada se asocia un coeficiente de endurecimiento de 0.38 donde la microestructura consta de martensita atérmica ubicada al interior de dendritas columnares, además, este coeficiente fue el mayor de todas las condiciones porque involucra una gran cantidad de defectos cristalinos asociados a la velocidad de enfriamiento. La condición de laminación obtuvo un coeficiente de endurecimiento de 0.35 y su microestructura consta de granos recristalizados en forma de bloque y orientados en dirección de la laminación, al interior de los granos se encuentran placas de martensita atérmica, el valor obtenido también está asociado a la deformación aplicada durante el último paso de la laminación en caliente. Las condiciones de tratamiento térmico de recocido presentan valores variables de 0.08 a 0.2, sin embargo, son considerables más bajos comparados con las condiciones anteriores, por lo tanto, se infiere un mayor grado de recristalización o relevación de esfuerzos internos, en concreto, los tratamientos térmicos lograron microestructuras con un grado de endurecimiento inferior, además, el relevada de esfuerzos se demostró en la sección 4.1.

La elongación es una de las propiedades mecánicas más importantes para definir la aplicación de estas aleaciones. Como se mencionó anteriormente, la colada por solidificación rápida produce una placa metálica con una elongación muy pobre porque las dendritas columnares y las placas de martensita atérmica son una morfología frágil, por otro lado, este método de solidificación crea importantes beneficios microestructurales y constitucionales, los cuales benefician ampliamente su procesamiento posterior. La elongación en la condición de laminación en caliente tuvo un incremento debido a la modificación de la microestructura, sin embargo, se infiere, la laminación produce esfuerzos internos por la deformación plástica. Entre los tratamientos térmicos de recocido, en las muestras sometidas a 650°C la elongación es sobresaliente, se obtuvo hasta un 27.8%, debido posiblemente al relevado de esfuerzos internos provocado por la recristalización metadinámica discontinua.

Las estadísticas incluidas en la *Tabla 15* son desviación y error estándar, los cuales se encuentran calculadas a partir de un triplicado por cada experimento, y en general, se pueden considerar a la desviación estándar con un intervalo bajo porque la variabilidad entre cada experimento fue baja, con excepción de aquellas muestras con fracturas tempranas. Por lo anterior, la mayoría de las propiedades mecánicas deben presentar comportamiento normal.



Figura 38. Gráficas comparativas de las propiedades mecánicas en aleaciones Co – 20%Cr solidificados rápidamente, con tratamiento térmico de homogenización, laminación en caliente y tratamiento térmico de recocido. A) Resistencia última a la tensión, B) Modulo de Young, C) Esfuerzo de cedencia y D) Dureza HV0.1 en función de las condiciones de tratamiento térmico de recocido. En cada gráfico el tiempo de cero minutos corresponde a la propiedad de referencia en condición de laminación en caliente.

En la *Figura 38* se observan gráficamente algunas de las propiedades mecánicas de la *Tabla 15*, en este caso se hace énfasis en las condiciones de tratamiento térmico de recocido partiendo de un tiempo cero, el cual corresponde a cada una de las propiedades mecánicas en condición de laminación en caliente. En la *Figura 38a* se puede apreciar la gráfica de la resistencia última a la tensión en función del tratamiento térmico, a una temperatura de 350°C se observa una disminución porque las probetas de ensayo de tensión 350° C – 30, 45 minutos presentaron fracturas tempranas, sin embargo, la resistencia última de tensión es muy superior a la condición de colada, por otro lado, a una temperatura de 500°C la resistencia última a la tensión demuestra tener un comportamiento estable alrededor de 1060 MPa y es muy similar entre los diferentes tiempos, y por último, a una Temperatura de 650°C la resistencia última a la tensión tiene un comportamiento creciente en función del tiempo hasta obtener un valor de 1258.04 MPa a los 45 minutos de tratamiento. La tendencia de la resistencia última a la tensión del tiempo a cada temperatura y depende del grado de

endurecimiento/recristalización, del mecanismo de deformación plástica, así como de la distribución de tamaño de grano de la microestructura y en este caso, para aleaciones base Co, depende incluso de la transformación martensítica porque siempre existe austenita retenida.

En la *Figura 38b* se observa la gráfica del módulo de Young en función del tratamiento térmico, todas las condiciones de recocido presentan valores superiores a la condición de laminación en caliente, a 350° C y 650° C se tiene un máximo en Modulo de Young a un tiempo de 15 minutos de 209.49 y 170.48 GPa, respectivamente, posterior a este, en el tiempo de 30 y 45 minutos, el valor disminuyó. El módulo de Young varía según la direccionalidad en la microestructura o la anisotropía, como se mencionó anteriormente, en la sección 4.2 y 4.3, en condición de laminación en caliente los granos en forma de bloque presentaron orientación en dirección de la laminación, con el tratamiento térmico los granos han revelado esfuerzos internos y la microestructura ha recristalizado. A 650°C se infiere lo siguiente, el incremento en módulo de Young se debe a la disminución de los tamaños de grano y su posterior disminución se debe a la perdida de direccionalidad por reducción de la relación D/d de los granos de bloque, observada en las *Figuras 28 – 30* de la sección 4.2.

En la *Figura 38c* se describe el comportamiento del esfuerzo de cedencia en función del tratamiento térmico, a 350°C se observa una disminución del esfuerzo de cedencia en el tiempo de 15 minutos y a partir de aquí se puede apreciar un incremento conforme avanza el tiempo, hasta llegar a 655.77 MPa en el tiempo de 45 minutos, un valor muy similar al valor inicial, de condición de laminación en caliente. A 500°C se observa un incremento casi lineal en función del tiempo de tratamiento térmico hasta un máximo de 712.90 MPa, en este caso, cada una de las muestras obtuvo un esfuerzo a la cedencia superior a la condición previa de laminación en caliente. A 650°C se observa un incremento del esfuerzo de cedencia casi lineal en función del tiempo de tratamiento térmico hasta obtener un valor máximo de 807.54 MPa. El límite elástico depende del tamaño de grano, como se observó en la sección 4.3, a 650°C el tamaño de grano se va reduciendo en el tiempo de tratamiento térmico, asimismo, el esfuerzo de cedencia depende de la composición química, de la densidad de dislocaciones, de la estructura cristalina y de la microestructura.

En la *Figura 38d* se ejemplifica la dureza Vickers en función del tratamiento térmico, en todas las temperaturas se observó el mismo comportamiento, con 15 minutos la dureza Vickers disminuyo un poco respecto a la dureza de la condición de laminación en caliente de 435 HV0.1, con 30 minutos la dureza incrementa hasta su máximo valor y a los 45 minutos vuelve a disminuir el valor de dureza. A 350°C se presentan los cambios más abruptos durante el tiempo, alcanzando un máximo de dureza de 536.67 HV0.1, mientras tanto, a 500°C se aprecian variaciones intermedias de dureza, similares a la temperatura anterior. Y, por último, a 650°C se observan cambios menos abruptos en dureza, en 15 minutos fue de 433 HV0.1, el máximo a 30 minutos es de 462 HV0.1 y a 45 minutos se observa un mínimo de 402 HV0.1. Es importante resaltar, el tratamiento térmico a 650°C produjo las mejores propiedades de elongación. La dureza representa la propiedad de un material ser rayado o penetrado, es decir, produciendo una deformación plástica localizada, por lo tanto, la dureza depende de las propiedades plásticas y elásticas del material, en concreto, tiene características similares al esfuerzo de cedencia porque depende de tamaño de grano, de la composición química, de la densidad de dislocaciones, de la estructura cristalina y de la microestructura.

El objetivo de los tratamientos térmicos de recocido fue el relevado de esfuerzos internos logrados durante la laminación en caliente y, en consecuencia, la obtención de mejores propiedades mecánicas óptimas para la probable aplicación de las aleaciones Co - 20%Cr solidificados rápidamente como biomateriales. En este caso, las mejores propiedades mecánicas se han obtenido en la condición de tratamiento térmico de recocido de $650^{\circ}C - 30$ minutos porque obtuvo una destacada resistencia a la cedencia y última a la tracción, además de la elongación más alta de esta investigación y su comportamiento está justificado por su distribución de tamaño de grano, producto de la recristalización en las diferentes etapas.



Figura 39. Micrografía examinada por MEB de la fractura de probetas de tensión en condición de a) colada solidificada rápidamente, b) laminación a 1050°C y c) con tratamiento térmico de recocido a 650°C por 30 minutos.

La *Figura 39* muestra un cambio de comportamiento mecánico en la aleación Co – 20%Cr, en principio un material frágil es aquel que presenta plasticidad reducida debido a múltiples factores, bajo condición de colada solidificada rápidamente se presenta una elongación apenas de 3.73% y la fractura se observa en la *Figura 40a* donde se aprecian facetas cristalográficas de la fase ε -*Co_{HCP}* martensita atérmica, la fractura se produjo a través de una grieta que cruzo por dentro de las dendritas formando se formaron dichas facetas, por lo tanto, es una fractura intragranular, además, sobre la superficie se aprecian pocos precipitados, sin embargo, las facetas cristalográficas indican una fractura frágil.

Por otro lado, un material dúctil presenta elevada capacidad de distorsión a macroescala favorecida por su microestructura, es decir, una mayor capacidad a la deformación plástica o elongación, en este caso la aleación bajo condición de laminación en caliente demostró contar con un mayor porcentaje de elongación de 13.7% y la fractura se observa en la *Figura 40b* donde se observan marcas de formación y coalescencia de huecos, dando lugar a una fractura intergranular porque se presenta deformación plástica pronunciada en los bordes de los granos.

La fractografía de la muestra recocida a 650°C por 30 minutos tiene un comportamiento muy similar a la condición de laminación en caliente porque se obtuvo una elongación de 27.8% y una fractura con comportamiento dúctil, como se observa en la *Figura 39c*, se presenta una fractura intergranular, donde se presenta formación y coalescencia de huecos, en la superficie de fractura se presentan granos de menores dimensiones porque la condición de recocido a 650°C por 30 minutos se encuentra con un considerable grado de fracción recristalizada, como se abordó en la sección 4.3, dando una apariencia más similar a un relieve que a la tradicional deformación plástica en los bordes de grano.

Es importante resaltar, en microscopia electrónica de barrido se consideran a las superficies más claras como superficies con mayor deformación. Por lo anterior, en la fractura de laminación en caliente se observa mayor deformación plástica en el borde de grano se infiere, la carga se acumuló en los límites de grano. La fractura de recocido a 650°C por 30 minutos se observa como relieve oscuro, sin embargo, presenta mayor elongación, en consecuencia, la deformación plástica está distribuida homogéneamente en los granos recristalizados, comparado a la condición de laminación en caliente. Por consiguiente, se asevera un mayor grado de endurecimiento en la condición de laminación en caliente que en la condición de recocido a 650°C por 30 minutos.

El mecanismo de fractura en la muestra de laminación y recocido a 650°C por 30 minutos es el mismo porque presentan una energía de falla de apilamiento muy similar, el mecanismo es disociación de dislocaciones en fase hexagonal. Las principales diferencias en el mecanismo de fractura radican en el tamaño de grano porque la condición de recocido a 650°C por 30 minutos tiene un tamaño de grano más pequeño.

Otro aspecto importante en el comportamiento mecánico son las zonas deformadas localmente por efecto de la autonucleación de placas de martensita, como lo describe Cohen⁴³, la fase de alta temperatura, $\gamma - \text{Co}_{FCC}$ austenita retenida, por debajo de la temperatura de transformación martensítica es inestable y necesita de eventos de nucleación como defectos cristalinos, al producirse el cambio de fase se forman placas de ε -*Co_{HCP}* martensita, las cuales producen un cambio de volumen e impactan contra la $\gamma - \text{Co}_{FCC}$ austenita retenida, propagando el campo de esfuerzos sobre está y dando lugar a nucleación de una nueva placa de martensita, este proceso de autonucleación se produce hasta encontrar un estado estable.

La deformación de la laminación, se infiere, pudo crear una estructura parcialmente dislocada con gran cantidad de zonas con placas de ε -*Co_{HCP}* martensita autonucleadas, produciendo endurecimiento, este efecto pudo limitar la elongación durante el ensayo de tensión. Por otro lado, el tratamiento térmico de recocido a 650°C por 30 minutos permite la recristalización de la aleación y, por lo tanto, la eliminación o disminución de estas zonas deformadas localizadas, dando lugar a granos recristalizados con un grado de endurecimiento reducido.

Un beneficio de la solidificación rápida es la eliminación o disminución de precipitados, por lo tanto, resulta importante resaltar, el endurecimiento no se ve muy influenciado por la presencia de formación de precipitados. Además, durante el ensayo de tensión se formaron cavidades, donde no se presentan precipitados dentro de los huecos porque estos generalmente se desprenden al presentarse la fractura.

5. Resultados teóricos 5.1. Modelado JMAK.

En las secciones 4.2 y 4.3, las aleaciones Co - 20%Cr solidificado rápidamente han demostrado presentar recristalización dinámica discontinua en el proceso de laminación en caliente y recristalización metadinámica discontinua en el tratamiento térmico de recocido.

Este comportamiento morfológico de recocido es similar al comportamiento de la laminación en caliente y están caracterizados fenomenológicamente por presentar una matriz con granos en recristalización, otros en estado de recuperación en incluso en etapa de crecimiento de grano, por lo tanto, presentan amplia distribución de tamaños de granos, sin embargo, la mayoría de granos presentes son en etapa de recristalización, lo anterior se observó en la sección 4.2 y 4.3.

En este trabajo, se ajustó la ecuación JMAK para recristalización metadinámica discontinua aplicada a las muestras de tratamiento térmico de recocido a 650°C en diferentes tiempos, donde se utilizó la fracción recristalizada experimental y el tamaño de grano experimental. El procedimiento de medición, modelado, las consideraciones y simplificaciones de las ecuaciones están descritas en la sección 3.6.

Condición	Superficie Total(µm ²)	Superficie recristalizada(µm ²)	Fracción recristalizada
TT - 650°C - 15 min	8254.8	685.2	0.0830
$TT - 650^{\circ}C - 30 \min$	8638.6	2769.5	0.3206
$TT - 650^{\circ}C - 45 min$	8423.5	6166.0	0.7320

Tabla 16. Fracción recristalizada en el tratamiento térmico de recocido a 650°C en función del tiempo.

En la *Tabla 16* se presenta la fracción recristalizada experimental perteneciente a cada uno de los tiempos de tratamiento térmico de recocido a 650°C, estos resultados fueron obtenidos a partir de mediciones de superficies recristalizadas, estas fueron descritas en la sección 3.6. La fracción recristalizada muestra un incremento en el tiempo sin alcanzar a recristalizar por completo, porque a los 45 minutos de tratamiento térmico solo se alcanzó un valor de 0.732.



Figura 40. Medición de la fracción recristalizada en la micrografía obtenidas por MEB a 3000X de Co – 20% Cr laminado a 1050°C con tratamiento térmico de recocido a 650°C por 30 minutos.

Como se observa en la *Figura 40*, los sitios contabilizados fueron superficies donde se considera una microestructura recristalizada, estas superficies fueron generalmente granos pequeños ubicados principalmente en los límites de los granos de mayor tamaño. En el inicio del tratamiento térmico a 15 minutos los granos pequeños se presentaron en poca cantidad y conforme avanzo el tiempo, la zona recristalizada aumento hasta casi consumir a los granos de mayor tamaño, los cuales provenían de la laminación en caliente. Los granos recristalizan en los límites de grano porque son zonas de alta energía acumulada y la recristalización es un proceso termodinámico que busca el estado de menor energía. Por lo anterior, los granos comenzaron a recristalizar en los límites de grano, hasta absorber la mayoría en las periferias.

En este sentido, la recristalización modificó la geometría de los granos, como se mencionó en la sección 4.3, en un principio se presumían de granos en forma de bloque con relación entre el diámetro mayor (D) y el diámetro menor (d) de 2.1, posteriormente, debido a la recristalización en los límites de grano se alcanzó una geometría hasta de 1.3 en la relación de los diámetros para granos grandes.

Como se mencionó anteriormente, la fracción recristalizada (X_{mdyn}) de la aleación Co – 20%Cr en condición de tratamiento térmico de recocido se modeló a partir de la ecuación JMAK para recristalización metadinámica discontinua mediante la siguiente ecuación:

$$X_{mdyn} = 1 - \exp\left[-\ln 2 * \left(\frac{t}{t_{0.5}}\right)^n\right]$$
 Ecuación 6.

Donde $t_{0.5}$ es el tiempo teórico en el cual se ha llevado a cabo la mitad de la recristalización y se define mediante la siguiente expresión:

$$\mathbf{t}_{0.5} = k_d D_0^{a_{md}} \varepsilon^{h_{md}} \dot{\varepsilon}^{m_{md}} \exp\left(\frac{Q_{HW}}{RT}\right) \qquad Ecuación \, 8.$$

Donde n, k_d , a_{md} , h_{md} , m_{md} son constantes experimentales las cuales, no se encuentran reportadas para estas aleaciones y se determinaron en este trabajo.

84

Como se puede observar la fracción recristalizada metadinámica es una función exponencial del tiempo donde también se involucran características del procesamiento y propiedades del material que deben ser determinadas, por lo tanto, es necesario hacer simplificaciones y consideraciones para el modelado de la recristalización, las cuales se explican a continuación y se resumen en la Tabla 17.

Se consideró como la energía de activación del proceso a la descrita por López¹¹ et. al. para la formación martensita atérmica en forma de placas y su valor es de 239.49 kJ/mol, este fue medido a la temperatura de transformación martensítica porque en su investigación en aleaciones CoCrMoC demostró que existen diferentes energías de activación, como se observan en la Tabla X de la sección 2.10.1, y los valores dependen de la microestructura formada, fase cristalina, la temperatura, además de la composición química^{11,64}. La Temperatura utilizada es 923.15K(650°C) porque fue la temperatura del tratamiento térmico y la energía de activación funciona porque esta medida a la temperatura de transformación martensítica donde se encuentra ε -Co_{HCP} martensita presente.

La deformación equivalente durante la laminación en caliente es una función del porcentaje de reducción y así mismo, este es función del espesor antes y después de cada paso de laminación, la última deformación aplicada fue la deformación equivalente obtenida de la laminación en caliente en el 10° paso con un valor de 1.091. El tamaño de grano inicial para los tratamientos térmicos de recocido será el tamaño de grano en el momento previo, es decir, el obtenido luego de la laminación en caliente porque a partir de este comenzó la recristalización, además, se considera en especial al tamaño de grano calculado a partir de las mediciones realizadas a los granos pequeños porque son un número más representativo de la matriz, es decir, será el tamaño de grano chico promedio.

La velocidad de deformación considerada será la velocidad de deformación aplicada en el último paso de laminación, es decir, 6.0 s^{-,} considerada con el espesor previo y posterior. El tiempo de las iteraciones está en segundos para utilizar sistema internacional de unidades. Por último, se consideró una fracción recristalizada inicial de cero, porque en el último paso de la laminación en caliente, los granos previamente recristalizados, fueron deformados por efecto de la reducción de espesor y contienen la energía necesaria para recristalizar nuevamente, sin embargo, no se regresó la placa al horno. Considerar los granos como deformados es una conjetura justificada al observar la contracción del plano (111) con un valor muy similar a la condición de laminación en caliente, como se observa en la Tabla 12 de la sección 4.1.

El procedimiento para determinar las constantes experimentales fue básicamente Solver de Excel con el método "GNR No linear", porque se trata de un sistema de ecuaciones no lineales con múltiples soluciones y se debían iterar varias veces, el método completo esta descrito ampliamente en la sección 3.6, estas constantes se encuentran plasmadas en la Tabla 17 y, conforme el modelo de JMAK, las ecuaciones resultantes de recristalización metadinámica para aleaciones Co – 20% Cr en tratamiento térmico de recocido son las siguientes.

	uiscommu	и.	
Propiedades	Símbolo	Valor	Referencia
Energía de Activación (kJ/mol)	Q_{HW}	239.49	11
Constantes de los gases(J/molK)	R	8.314	83
Temperatura(recocido) (K)	Т	923.15	
Deformación equivalente	3	1.091	Condisions
Tamaño de grano inicial(m)	D_0	7.34x10 ⁻⁶	Condiciones en
Velocidad de deformación (s ⁻)	Ė	6.0	este trabajo
Parámetro Zener Hollomon (s ⁻)	Z	2.14×10^{14}	
	k _d	9.96x10 ¹²	
	a_{md}	4.6379	
Constantos del material	h_{md}	-1.56	Calculadas an asta
Constantes del material	m_{md}	0.8555	trabaio
	n	2.412	uabajo.
	α	0.251	
Tiempo con fracción 0.5 (s ⁻)	t _{0.5}	2.21×10^3	

 Tabla 17. Propiedades y constantes relacionadas a la recristalización metadinámica

 discontinua

• Para calcular la fracción recristalizada durante el tratamiento térmico:

$$\begin{split} X_{\rm mdyn} &= 1 - \exp\left[-\ln 2 * \left(\frac{t}{2.21 \times 10^3}\right)^{2.412}\right] & \textit{Ecuación 39} \\ t_{0.5} &= 9.96 \times 10^{12} D_0^{4.3679} \varepsilon^{-1.56} \, \dot{\varepsilon}^{0.855} \exp\left(\frac{239.49}{RT}\right) & \textit{Ecuación 40} \end{split}$$

Las anteriores constantes y propiedades relacionadas a la recristalización metadinámica producen una fracción recristalizada teórica con un error relativo promedio muy bajo de 7.87%, en consecuencia, el uso de las ecuaciones de JMAK con dichas constantes son un método aceptable del modelado de la cinética de recristalización en fase hexagonal cuando el porcentaje HCP es elevado.

• Para calcular el tamaño de grano en función de la fracción recristalizada: $d = 9.96 \times 10^{12} Z^{-0.8555} X_{mdyn}^{0.251} Ecuación 41$

La ecuación anterior nos permite tener el tamaño de grano teórico en función de la fracción recristalizada y a su vez, en función del tiempo y produce valores con un error relativo promedio muy bajo, de 11.07%, por tanto, es una solución al modelado del tamaño de grano durante la recristalización metadinámica bastante aceptable.

En la *Tabla 17* se presentan las propiedades y constantes calculadas relacionadas a la recristalización metadinámica discontinua. Las constantes calculadas se ajustaron a los 3 tiempos de tratamiento térmico para obtener una fracción recristalizada teórico con un error relativo a la fracción recristalizada experimental por debajo del 10%. La constante n es análoga al exponente de Avrami y varía de 2 a 5 según la velocidad de nucleación y crecimiento^{36,92} y por el valor obtenido se puede describir a la morfología como crecimiento parcial entre laminas y agujas³⁶, lo anterior se puede justificar porque las placas de martensita atérmica tienen forma de placas al interior de los granos recristalizados, como se describió en la sección 4.2 y 4.4.

Por otro lado, el modelado de la ecuación JMAK permitió analizar la influencia de las constantes, el valor de k_d define la proporcionalidad y ajusta el valor del tiempo con fracción 0.5, el valor de a_{md} es el más crítico en la obtención del tiempo con fracción 0.5 y está relacionada a la influencia del tamaño de grano inicial, el valor de h_{md} está relacionado a la deformación aplicada previa al tratamiento térmico, el valor de m_{md} está relacionado a la velocidad de deformación con la cual se laminó la placa y es la constante que une las ecuaciones de fracción recristalizada con tamaño de grano teórico, el valor de alfa está relacionado a la fracción recristalizada en el cálculo del tamaño de grano, además determina la amplitud de la distribución de tamaños de grano teórico, es decir a valores pequeños marcaría un intervalo de tamaños más reducido.

<i>a</i> 050°C.							
Tiempo de tratamiento	Fracción recristalizada	Fracción recristalizada	Error relativo				
térmico(min)	experimental (X ^{exp} _{mdyn})	teórica (X ^{teo} _{mdyn})					
15	0.083	0.076	8.5%				
30	0.321	0.343	7.1%				
45	0.732	0.673	8.1%				

Tabla 18.	Comparación	de fracción	recristalizada	teórica y	experimental	en el	tratamiento	térmico
a 650°C.								

En la Tabla 18 se presenta una comparación de la fracción recristalizada teórica y experimental en el tratamiento térmico a 650°C, donde se puede observar un error relativo bajo que no supera el 10%, el error promedio es de 7.87%, por lo tanto, los resultados de fracción recristalizada teórica, así como las constantes son muy aceptables y pueden ser consideradas en un fututo modelado de fracción recristalizada en aleaciones Co – 20% Cr durante tratamiento térmicos por debajo de la temperatura de transformación martensítica.



Figura 41. Fracción recristalizada real y teórica durante el tratamiento térmico de recocido a 650°C en aleaciones Co - 20% Cr

En la Figura 41 se aprecia una comparación gráfica de la fracción recristalizada medida experimentalmente o real contra la fracción recristalizada teórica obtenida mediante el uso del modelo JMAK incluyendo las propiedades y constantes calculadas anteriormente. Ambas fracciones recristalizadas aumentan en función del tiempo, porque la temperatura activa los procesos de recristalización metadinámica y recuperación.

050 C.						
Tiempo de tratamiento	Tamaño de grano	Tamaño de grano	Error relativo			
térmico(min)	experimental[μ m] (d_{mdyn}^{exp})	teórico [μ m] (d_{mdyn}^{teo})				
15	10.32	10.4738	1.5%			
30	8.53	7.1729	15.9%			
45	5.23	6.0574	15.7%			

Tabla 19. Comparación de tamaño de grano teórico y experimental en el tratamiento térmico a650°C.

En la Tabla 19 y la Figura 42 se presenta una comparación del tamaño de grano teórico y experimental en el tratamiento térmico a 650°C, donde se puede observar un error relativo bajo, especialmente en el tiempo de tratamiento de 15 minutos, el error promedio es de 11.07% por lo tanto, los resultados de fracción recristalizada, así como la constante es aceptable. Es importante resaltar, se hizo una consideración especial al presentar el tamaño de grano experimental, este será calculado a partir de las mediciones realizadas a los granos pequeños porque son un número más representativo de la matriz y representan la mayor parte de la microestructura, es decir, se consideró el tamaño de grano chico promedio, y dada esta consideración el ajuste fue más preciso. El comportamiento de la curva de tamaño teórico indica que a un valor alrededor de 5 μ m de tamaño de grano, con 3600 s o un ahora, la recristalización será concluida y en teoría comenzara el crecimiento de grano.



Figura 42. Tamaño de grano(µm) real y teórica durante el tratamiento térmico de recocido a 650°C en aleaciones Co - 20% Cr

5.2. Esfuerzo de cedencia experimental y teórico.

El esfuerzo de cedencia ha sido descrito mediante la ecuación de Hall – Petch, en esta se relaciona en función del tamaño de grano. En esta investigación, se llevaron a cabo tratamientos térmicos de recocido a 650°C en diferentes tiempos en aleaciones Co – 20% Cr solidificados rápidamente, el tiempo a esa temperatura influyó en el tamaño de grano de la microestructura y, por lo tanto, en el esfuerzo de cedencia.

	termiteos de recocido d 650 °C.							
Tiempo (min)	Tamaño de grano experimental $[\mu m] (d_{mdyn}^{exp})$	$d^{-rac{1}{2}} [\mu \mathrm{m}^{-1/2}]$	Esfuerzo de cedencia experimental [MPa] (σ_y^{exp})					
15	10.32	0.311	735.87					
30	8.53	0.342	745.90					
45	5.23	0.437	807.54					

 Tabla 20. Resultados experimentales del esfuerzo de cedencia en muestras con tratamiento térmicos de recocido a 650°C.

En la *Tabla 20* se presenta los resultados experimentales utilizados para determinar las constantes de Hall – Petch. El valor obtenido para el límite elástico inicial (σ_0) es de 549.03 MPa, el valor de la constante (K_{HP}) es de 588.79 MPa µm^{1/2}, las constantes fueron calculadas por regresión lineal con un coeficiente de correlación de 0.988. Como se mencionó anteriormente en la sección 4.3, el tratamiento térmico de recocido produce una disminución gradual del tamaño de grano por efecto de la recristalización metadinámica discontinua, este tipo de recristalización es el comportamiento de recocido encontrado en otras aleaciones Co – Cr – Mo luego de procesos termomecánicos^{45,72,82}.

El cálculo del esfuerzo de cedencia teórico se llevó a cabo mediante el siguiente método, en primer lugar, se consideró el factor de Taylor de 2.29, este es extraído de un estudio de Yamanaka et. al.²⁷ y donde se aplicó laminación en caliente a una aleación Co – Cr – Mo con 90% de reducción de espesor, por lo tanto, es comparable a nuestras condiciones. En este mismo estudio, el módulo de corte es de 78.4 GPa. El factor geométrico de q se define como espesor sobre ancho de la probeta, recordemos que las dimensiones de la placa obtenida son 0.7 mm de espesor y 65mm de ancho, por lo tanto, q es 0.0107. El valor es endurecimiento intrínseco de Co puro en fase HCP es de 260MPa, según Cordero et. al.⁶⁹, además se considera el endurecimiento por solución sólida de Cr en Co (k_{Cr}) de 680 MPa, según Rehman et. al.⁶⁴. Para su aplicación en las aleaciones Co – 20% (peso) Cr es sabido, el Co – HCP cristaliza en el plano (0001) y su vector de Burgers es [2110], el cual equivale a la longitud de a_{HCP}⁷⁸. El valor de vector de burgers es determinado en cada condición mediante difracción de rayos X y estos valores se pueden observar en la sección 4.1, el valor promedio es de 2x10⁻⁴µm.

La constante de Hall – Petch K_{HP}^{teo} se determinó mediante la ecuación de acumulación de dislocaciones:

$$K_{HP}^{teo} = M \sqrt{\frac{2Gb\tau_c}{q\pi}} = 2.29 \sqrt{\frac{2(7.84x10^4 MPa)(2x10^{-4}\mu\text{m})(54MPa)}{(0.0107)\pi}} = 575.09MPa \ \mu\text{m}^{\frac{1}{2}}$$

La constante de Hall – Petch σ_0^{teo} se determinó mediante la ecuación de endurecimiento por solución sólida:

$$\sigma_0^{teo} = 2.29((680MPa)(0.18)) + 260MPa = 540.29 MPa$$

La determinación del esfuerzo de cedencia teórico $(\sigma_{y_{TEO}}^{T-t})$ fue realizada con el tamaño de grano teórico promedio (d_{TEO}^{T-t}) en granos chicos porque son la mayor parte de la microestructura, en tiempos de 15, 30 y 45 minutos, los granos teóricos son extraídos de la sección 5.1. Y las ecuaciones de Hall – Petch resultantes son:

Ajuste experimental:
$$\sigma_y^{exp} = 549.03 + 588.79 d_{exp}^{-\frac{1}{2}} [MPa]$$
 Ecuación 42
Ajuste teórico: $\sigma_y^{teo} = 540.29 + 575.09 d_{teo}^{-\frac{1}{2}} [MPa]$ Ecuación 43



Figura 43. Esfuerzo de cedencia teórico y experimental en función del tamaño de grano como una representación gráfica de la ecuación de Hall – Petch durante el tratamiento térmico de recocido a 650°C en aleaciones Co - 20% Cr.

Tabla 21. Resultados teóricos del esfuerzo de cedencia en muestras con tratamiento térmicos de recocido a 650°C.

Tiempo (min)	Tamaño de grano teórico[μ m] (d_{mdyn}^{teo})	$d^{-rac{1}{2}} [\mu \mathrm{m}^{-1/2}]$	Esfuerzo de cedencia teórico [MPa] (σ_v^{teo})	Esfuerzo de cedencia experimental [MPa] (σ_v^{exp})	Error relativo				
15	10.4738	0.309	719.34	735.87	2.25%				
30	7.1729	0.373	755.03	745.90	1.22%				
45	6.0574	0.406	773.96	807.54	4.16%				

En la *Tabla 21 y la Figura 43* presentan los resultados teóricos del esfuerzo de cedencia en muestras con tratamiento térmico de recocido a 650°C. El esfuerzo de cedencia teórico fue calculado con la ecuación de Hall – Petch utilizando las constantes calculadas teóricamente ($\sigma_0 = 540.29 MPa$, $K_{HP} = 575.09 MPa \,\mu m^{1/2}$) calculadas anteriormente en este trabajo para aleaciones Co – 20%Cr. Así mismo, el tamaño de grano utilizado fue el tamaño de grano teórico (d_{mdyn}^{teo}) presentado en la sección 5.1, es decir, el esfuerzo de cedencia teórico fue calculado a partir del modelado de recristalización determinado anteriormente y, en este sentido, se obtuvo un error relativo al esfuerzo de cedencia con un valor muy bajo, es decir, el error relativo promedio fue de 2.5%. La pequeña subestimación de la ecuación de Hall – Petch teórica se debe a las diversas simplificaciones, sin embargo, es un ajuste aceptable. Por lo anterior, se demostró que la metodología de modelado teórico de recristalización aplicado al tratamiento térmico de recocido en aleaciones Co – 20%Cr es funcional para predecir propiedades mecánicas, específicamente, el esfuerzo de cedencia, además, de predecir la fracción recristalizada y el tamaño de grano con un error relativo bajo.

6. Discusión.

6.1. Evolución de la microestructura y la recristalización.

La evidencia experimental presentada en la sección 4.2 y 4.3 refleja el comportamiento de nuestra aleación de estudio en cada etapa del procesamiento en donde se modificaron características microestructurales en diferente medida, por lo tanto, se modificaron propiedades mecánicas desde un comportamiento mecánico de frágil hacia dúctil y resulta importante destacar ciertos aspectos

Como se ha demostrado antes, la solidificación rápida crea diversos beneficios, entre ellos, crea una microestructura de dendritas columnares con una gran cantidad de defectos cristalinos en su interior^{4,91}, como se observa en las *Figuras 26 y 34*. Bajo condición de colada, se obtiene la fase ε -*Co_{HCP}* en 91.85% con una elevada de contracción de red y de la celda unitaria, como se observa en la *Tabla 11*, por lo tanto, se infiere una gran cantidad de defectos cristalinos, estos forman esfuerzos internos, y surgieron a partir de la contracción en estado sólido al disminuir la temperatura y por supuesto, de la transformación martensítica atérmica que conlleva dicho método de solidificación. Además, la solidificación crea atrapamiento del soluto en la solución sólida de Co, en consecuencia, existe un mínimo de precipitados. Por otro lado, la resistencia mecánica en esta condición es baja. La solidificación rápida es un desarrollo muy importante porque esta microestructura, en el futuro proceso de laminación, permite a la recristalización avanzar con mayor facilidad, porque no existen barreras físicas que los limiten, como carburos, segregación y otros que otras aleaciones base Co – Cr, están presentes.

Con el tratamiento térmico de homogenización a 1050°C se logró recristalización parcial, la fase estable fue γ -*Co*-_{*FCC*} austenita cuando se superó la temperatura de transformación $\varepsilon \leftrightarrow \gamma$ por calentamiento, aproximadamente a 840°C, esta fase heredó una gran cantidad de defectos cristalinos, en este caso, fallas de apilamiento, intersecciones, interfases ε -*Co*_{*HCP*}/ γ -*Co*-_{*FCC*} y dislocaciones parciales, los cuales aparecieron durante la solidificación rápida, en este sentido, la fuerza motriz del proceso de recristalización es la energía almacenada en los defectos cristalinos³⁶, por lo tanto, durante el tratamiento térmico de homogenización a 1050°C se fomentó la formación de un elevado número de centros de nucleación de nuevos granos, ubicados en las zonas altamente deformadas, son los sitios ideales para comenzar la nucleación de nuevos granos ³⁶.

Además de los límites de dendritas, como se observa en la *Figura 27*, la microestructura de fase γ -*Co_{FCC}* fue parcialmente recristalizada, es decir, se formaron granos y las dendritas se reagruparon al eliminar algunos límites de dendritas.

El tipo de recristalización gobernante se denomina recristalización estática porque no existe una deformación aplicada y la temperatura es isotérmica, sin embargo, este tipo de recristalización tiene una cinética inferior a la recristalización dinámica, en este caso, no se alcanzó a completar la recristalización total. Adicionalmente, la recristalización se favoreció por la ausencia de fronteras físicas, como segregación interdendrítica, es decir, se facilitó la recuperación y el movimiento de dislocaciones⁴³ y los pocos precipitados se disolvieron a elevada temperatura.

En la siguiente etapa de procesamiento, la laminación en caliente se lleva a cabo mediante ciclos de calentamiento y laminación con porcentajes de reducción incrementando en cada paso, como se observa en la *Tabla 6*, la evidencia experimental muestra que la placa de Co – 20% Cr mantuvo una temperatura casi constante de 1050°C entre cada uno de los 10 pasos de laminación, por lo tanto, la deformación equivalente fue recibida por la fase γ -*Co_{FCC}*, por lo tanto se describe a los granos como de origen austenítico.

Durante el proceso de laminación fue necesario mantener un balance entre deformación plástica y recristalización dinámica, por lo tanto, ocurrió refinamiento de la matriz de fase cúbica. Como se ha mencionado en la sección, 4.2 y 4.3, se obtienen granos con forma de bloque, en su mayoría, aunque también hay presencia de granos redondos, en esta condición, el volumen de los granos en bloque es superior, como se observa en la *Figura 29*. Los granos se fueron recristalizando dinámicamente y deformando hasta modificar por completo la morfología anterior, sin embargo, se presenta un crecimiento heterogéneo de granos porque existen granos mayores en forma de bloque orientados en dirección a la laminación, mientras, otros granos redondos son más pequeños, en teoría, cada grano se encuentra en recristalización o crecimiento de grano, este comportamiento fenomenológico se encuentra reportado como recristalización dinámica discontinua en aleaciones Co – Cr – Mo – C sometidas a tratamiento termomecánico^{46,49,72,82}. Otra característica importante de esta clase de recristalización es ser un proceso intermitente ³⁶ porque la laminación en caliente se realiza por etapas.

En el último paso de laminación, la estructura cambió a ε -*Co_{HCP}* martensita por acción de la extracción de calor de los rodillos, a partir de este punto, el enfriamiento fue en aire quieto. Lo anterior, implica que, en el último paso de laminación, la deformación plástica generó defectos suficientes para nucleación de placas de ε -*Co_{HCP}* martensita al interior de granos austeníticos. Por lo tanto, la muestra de laminación presenta esfuerzos internos originados a raíz de la contracción de la red durante la transformación martensítica y por la reducción de espesor acumulada al 80.23%, además, la presencia de esfuerzos internos se infiere porque esta condición presenta una contracción positiva en el plano (111), como se observa en la *Tabla 12*.

Por su parte, el tratamiento térmico de recocido representa un avance de la recristalización de la microestructura y la evidencia de las *Figuras* 29 - 31, sugiere un crecimiento heterogéneo de grano o recristalización de nuevos granos, las micrografías muestran un estado variable entre granos, el comportamiento de tratamiento térmico coincide con la recristalización metadinámica⁴⁵, donde la fenomenología es análoga a recristalización dinámica discontinua, dicho comportamiento ocurre en aleaciones con energía de falla de apilamiento baja que fueron sometidas a un tratamiento termo mecánico⁴⁵. Pese a la caracterización microestructural, el estado real de los granos no es preciso (deformación, recuperación, recristalización o crecimiento de grano).

Es importante resaltar, la temperatura está por debajo de la transformación martensítica a 840°C, por lo tanto, la recuperación y recristalización dinámica discontinua tuvo lugar en la fase ε -*Co_{HCP}* martensita, en este caso, la fuerza motriz del proceso fue la deformación producida al final de la laminación en caliente además de la deformación asociada a la transformación de fase.

La evolución del grano durante el tratamiento térmico de recocido fue el siguiente; los granos en bloque ($30.23 \mu m$) de la condición de laminación se comenzaron a consumir lentamente y se formaron nuevos granos redondos ($6 - 14 \mu m$) en los límites de granos grandes, asimismo, por esa razón la relación D/d se ve disminuida en la condición de recocido 650° C – 15 min (de 2.1 a 1.7). Al igual que en otras investigaciones en aleaciones Co – Cr, se desconocen con precisión los eventos de recristalización, sin embargo, uno de los hallazgos más importantes, en la condición de tratamiento térmico de recocido 650° C – 30min se obtuvo un intervalo cerrado en tamaños de grano, es decir su intervalo fue de ($4 - 10 \mu m$) y el tamaño máximo encontrado fue de 29.66 μm , asimismo la relación d/D fue de 1.5, por lo tanto, esta condición los granos de tamaño homogéneo y geometría equiaxiada, adicional a esto, el tratamiento térmico de recocido implica un relevado de esfuerzos internos, producen una correcta distribución de las cargas durante el ensayo de tensión hasta alcanzar una mayor resistencia y ductilidad, como se observa en la sección 4.5.

En la anterior hipótesis, se sugiere, la matriz obtenida por laminación en caliente, busca un estado de mínima energía, con granos básicamente "libres" de defectos y procede a recristalización durante el Tratamiento térmico de recocido. En este sentido, la reducción de defectos tiene como consecuencia una reducción notoria de los esfuerzos internos, como se mencionó en la sección 4.1, se aprecia en la *Tabla 12* una expansión en el plano (111) para las condiciones de tratamiento térmico de recocido, por lo tanto, se confirma la relevación de esfuerzos internos.

6.2. Avance de la recristalización en la aleación Co – 20%Cr

A partir de los hallazgos microestructurales y la caracterización fenomenológica de las aleaciones Co – Cr, presentadas en las secciones 4.2 a 4.4, y considerando con la *Tabla 3*⁴⁵ se plantean diferentes tipos recristalización según la etapa de procesamiento, durante el tratamiento térmico de homogenización se puede describir recristalización estática, durante la laminación en caliente se lleva a cabo recristalización dinámica discontinua, y durante el tratamiento térmico de recocido ocurre recristalización metadinámica discontinua. Los diversos factores que controlan la recristalización dinámica son activados térmicamente, por otro lado, a una temperatura dada, una baja velocidad de deformación tiene una influencia positiva en el proceso de recristalización. En el caso de la laminación en caliente se presentó una baja velocidad de deformación en un inicio, como se puede observar en la Tabla 6, es decir, de 0.3 a 1.36 s-, entre los pasos de laminación de 1 a 5, incluso el porcentaje de reducción acumulado fue muy bajo en las primeras etapas de laminación, tan solo del 18%.

La primera etapa de la recristalización dinámica se caracteriza por endurecimiento y recuperación dinámica, la cual, tienen lugar a deformaciones relativamente bajas o Temperaturas altas^{36,45,62,93}, además en los primeros pasos de laminación los núcleos toman cierto tiempo en aparecer, por esta razón la reducción de espesor es inicialmente lenta, como se presentó en la laminación a 1050°C. Esta etapa se caracteriza por la multiplicación de dislocaciones y el aumento de la densidad de dislocaciones, además, del alargamiento de los granos, dando lugar a una microestructura tipo "pan cake", un ejemplo de ello se presenta en la investigación de A. Chiba et. al.⁸² donde se presenta un

sistema de aleación similar, en esta investigación la morfología se observa en las Figura 28 de la sección 4.2, donde los granos formados tienen mayoritariamente forma alargada de "pan cake" o bloque, es importante resaltar, esta morfología se encuentra recristalizada dinámicamente con una fracción relativamente alta, sin embargo se vuelve a deformar por efecto de la reducción del espesor, dando lugar nuevamente a un nuevo inicio de recristalización entre cada paso de laminación.

Con el avance del proceso, se permiten deformaciones elevadas porque la microestructura es conformada por granos recristalizados, por lo tanto la velocidad de deformación incrementa, y en teoría se alcanza el estado estacionario, el resultado de los siguientes pasos de laminación devienen en una microestructura equiaxiales donde se alcanza el máximo de fracción recristalizada^{45,94}, en este trabajo, se pudo haber alcanzado un elevado grado de fracción recristalizada dinámicamente, sin embargo, en el último paso de laminación se produce una última reducción del espesor, por lo tanto alarga los granos recristalizados previamente y se producen nuevamente los granos en forma de bloque, con una estructura parcialmente deformada, porque la relación c/a y la contracción del plano (111) nos lo indica.

Ahora, determinar la fracción recristalizada dinámicamente durante la laminación en caliente para aleaciones Co - 20% Cr es altamente complejo porque la microestructura evoluciona a cada instante y está en función de la deformación equivalente, además los tiempos en residencia dentro del horno a 1050°C influyen en el avance de la recristalización.

Por otra parte, la recristalización metadinámica se define como un proceso de recristalización estática desarrollado después de la deformación sin tiempo de incubación, es decir, los núcleos existentes para nuevos granos fueron previamente formados en su proceso previo la recristalización dinámica, generalmente los núcleos están ubicados en límites de grano, por lo tanto, es más rápida que la recristalización estática ^{45,61}. La fracción recristalizada en función del tiempo para los tratamientos térmicos se puede observar en la Figura 41, se puede observar que con 15 minutos de tratamiento a 650°C la fracción recristalizada es baja de 0.083, sin embargo, con 30 minutos de tratamiento térmico se alcanza una fracción de 0.321 y al tiempo de 45 minutos se alcanza una fracción de 0.732, por lo tanto, la recristalización metadinámica tuvo su mayor aumento entre los 30 a 45 minutos.

La fracción recristalizada real no alcanzó a completarse en el tiempo 45 minutos, por otro lado, el modelo de la fracción recristalizada teórica en función del tiempo es satisfactorio por lo tanto podemos aproximar el tiempo en el cual la recristalización alcanza el 100%, en la Figura 41 se puede observar que a un tiempo de 3600 segundos o una hora de tratamiento térmico se alcanza un 90% de fracción recristalizada teórica y a un tiempo de una hora 20 minutos se alcanza el 99%. Asimismo, podemos estimar el tamaño de grano en función del tiempo de tratamiento térmico, en la Figura 43 se observa que el tamaño de grano teórico alcanza un valor constante de 5.5 µm luego de los 4000 segundos o un poco más de una hora, el tamaño de grano alcanza este valor estable porque la zona deformada o sin recristalizar es muy reducida. Al comparar los resultados teóricos con los reales, se puede inferir el comportamiento de la microestructura, en este caso se espera que se alcance un tamaño de grano chico constante alrededor de 5 µm. Por otro lado, los granos, en etapa de crecimiento comenzarán a tener mayor influencia luego de una hora de tratamiento térmico, sin embargo, el modelo de recristalización no considera el crecimiento de grano luego de alcanzar el 100% de recristalización.

El tamaño de grano recristalizado en el tratamiento térmico de recocido fue modelado por una ecuación derivada de JMAK, donde los granos recristalizados teóricos y experimentales producen un error relativo promedio de 11% y se mantiene la tendencia de disminución del tamaño de grano en función del tiempo.

En teoría, los granos recristalizados por este proceso son más grandes que los ocurridos después de DRX, pero inferior al de la recristalización estática clásica, además de tener similitudes microestructurales con los granos ocurridos en recristalización estática^{36,45,62}. En esta investigación, se reportaron distribuciones de tamaños de grano ocurridos luego de la laminación en caliente y tratamientos térmicos de recocido, mediante tablas y figuras de la sección 4.3, en la Tabla 14 se puede apreciar una comparativa de los tamaños de grano promedio, luego la laminación en caliente es menor que en los posteriores tiempos de tratamiento térmico a 650°C, mientas tanto en la Figura 33, se observan las distribuciones de tamaños de granos, y en los tiempos de tratamiento térmico se produce algunos granos de mayor tamaño que en laminación aunque están en menor proporción.

La energía de activación para la recristalización se ha considerado de 239.49 kJ/mol¹¹, la cual es análoga a la energía de activación para la formación de una microestructura de placas de martensita de fase hexagonal porque la temperatura de tratamiento es por debajo de la temperatura de transformación martensítica. En otras investigaciones, se han reportado otros valores de energía de activación como 254 kJ/mol⁶⁴, sin embargo, están a una temperatura muy elevada, en el intervalo de 1000 – 1200°C y a está temperatura la fase estable es austenita, por lo tanto, fueron descartadas. La conjetura anterior resulta muy acertada para ser utilizada en el modelado de la fracción recristalizada en función del tiempo de tratamiento térmico según la ecuación JMAK porque la microestructura formada ha sido de granos que contienen placas de ε -*Co_{HCP}* martensita en su interior.

Es importante resaltar, la recuperación es un mecanismo importante durante el tratamiento térmico de recocido porque a 650°C en aleaciones base Co la temperatura equivalente es de 0.55³⁶, por lo anterior, se infiere una microestructura recristalizada donde las dislocaciones presentes se han reorganizado hasta alcanzar un significativo relevado de esfuerzos, lo anterior se puede corroborar en la Tabla 12, donde se aprecian valores negativos de contracción del plano (111), es decir, existe expansión estructural luego de los tratamientos térmicos de recocido.

En resumen, la microestructura de la muestra de laminación presenta granos recristalizados y parcialmente deformados, debido a las diferentes etapas de la laminación, mientras que, la microestructura de tratamiento térmico de recocido presenta granos parcialmente recuperados y otros recristalizados, lo anterior, implica un reblandecimiento de la matriz recristalizada. Además, se infiere una mayor densidad de dislocaciones y otros defectos en la muestra laminada que en las muestras con recocido, lo anterior, influyó ampliamente en el comportamiento mecánico.

Es importante resaltar que durante el tratamiento térmico de recocido se activa la recristalización metadinámica discontinua, proceso en el cual, las dislocaciones comienzan a interaccionar y se ordenan en combinaciones de baja energía; la estructura resultante está libre de defectos, en teoría. Durante el tratamiento térmico a 650°C las placas de martensita han crecido, incrementando su espesor, como se aprecia en las Figuras 35 y 36, sin embargo, actualmente no se ha desarrollado un modelo el cual relacione el espesor de las placas de martensita con la recristalización.

6.3. Efecto de la recristalización en el comportamiento mecánico de aleaciones Co-20%Cr.

El incremento considerable de propiedades mecánicas se logró a través de la manipulación de la microestructura por un tratamiento termo – mecánico, y posteriormente, un tratamiento térmico de recocido.

Inicialmente se contaba con una estructura de dendritas columnares llena de defectos, como dislocaciones y fallas de apilamiento, como se observa en la *Figura 26* y los ensayos mecánicos mostraron una muy baja resistencia a la cedencia, última a la tensión y ductilidad.

La laminación en caliente produjo una microestructura de granos austenítico recristalizados con placas de ε -*Co_{HCP}* martensita al interior. Sin lugar a dudas, los granos son una microestructura con mejor rendimiento mecánico comparado a dendritas. Estos granos tienen mayor capacidad de deformación, movimiento e interacción de dislocaciones durante la deformación plástica en el ensayo de tensión porque están orientadas en la dirección de laminación, preferencialmente. Por otro lado, la microestructura no presenta tantas barreras físicas como defectos planares, que en condición de colada están presentes. El resultado es un incremento de la resistencia última a la tensión hasta un valor de 1101.47 MPa y una elongación total de 13.7%.

Las probetas obtenidas por tratamiento térmico de recocido a 650°C presentan propiedades mecánicas más sobresalientes en ductilidad. Estas muestras presentan una distribución de tamaños de granos que se va reduciendo en función del tiempo de tratamiento térmico y a su vez por la recristalización metadinámica discontinua. Además de lo anterior, los granos alcanzan una geometría más redonda y se alcanzan a relevar esfuerzos internos, la combinación de esto genera una elevada resistencia, similar a la condición de laminación y un incremento en su ductilidad hasta el 27.8%.

La resistencia a la cedencia o límite elástico fue determinada de manera experimental y comparada con el resultado teórico, para ellos se partió de la fracción recristalizada teórica, el desarrollo consto en primer lugar de validar el modelo de fracción recristalizada teórica en función del tiempo de tratamiento térmico, posteriormente, se determinó el tamaño de grano teórico utilizando el modelo de recristalización metadinámica JMAK. Posteriormente, se calcularon las constantes de Hall - Petch de manera teórica teniendo en cuenta una serie de consideraciones y simplificaciones. Se considero el factor de Taylor de 2.29, este es extraído de un estudio de Yamanaka et. al.²⁷ donde se aplicó laminación en caliente a una aleación Co - Cr - Mo con 90% de reducción de espesor, en este estudio se reporta la influencia de la reducción de espesor sobre las propiedades mecánicas, es importante resaltar que conforme se incrementa el porcentaje de reducción es posible obtener mayor cantidad ε -Co_{HCP} martensita, por lo tanto, es el valor de factor de Taylor más aceptable. En este mismo estudio, el módulo de corte es de 78.4 GPa. El factor geométrico de q se define como espesor sobre ancho de la probeta. El valor es endurecimiento intrínseco de Co puro en fase HCP es de 260MPa, según Cordero et. al.⁶⁹. En las aleaciones Co – 20% (peso) Cr es sabido, el Co – HCP cristaliza en el plano (0001) y su vector de Burgers es $[2\overline{1}\overline{1}0]$, el cual equivale a la longitud de a_{HCP}^{78} por lo tanto, el valor de vector de burgers es experimental para que se ajuste más a nuestras condiciones. Con todo lo anterior, la constante de Hall – Petch K_{HP}^{teo} y el endurecimiento inicial se determinó mediante la ecuación de acumulación de dislocaciones y el endurecimiento por solución sólida, respectivamente.

La predicción del esfuerzo de cedencia resultó ser un éxito porque el error relativo al valor experimental no supera el 5%. La predicción del esfuerzo de cedencia es una realidad gracias a la anterior metodología. Por su parte, el esfuerzo último de tensión está influenciado por efecto del tamaño de grano y la fracción recristalizada, al igual que la ductilidad, este incrementó con el tratamiento térmico, hasta alcanzar un valor de 1258MPa, el más alto reportado hasta el momento para aleaciones Co - 20% Cr.

La transformación martensítica tiene una importante influencia en las propiedades mecánicas. Dentro de la zona se presentan mecanismos de deformación como desplazamiento de planos o maclado; sin embargo, debido a la baja energía en falla de apilamiento (γ_{SFE}) de nuestra aleación Co – 20% Cr, el mecanismo de deformación plástica es transformación martensítica inducida por deformación, donde el movimiento de dislocaciones generadas es de tipo cruzado ³⁶.

La transformación martensítica se llevó a cabo durante el tratamiento térmico de recocido por la existencia de austenita residual, el incrementó del porcentaje de la fase hexagonal se observa en la Tabla 11 de la sección 4.1, en esta se puede observar luego de la laminación en caliente el porcentaje de fase es de 93.82%, con los tratamientos de recocido a 650°C la cantidad de fase superior pero variable entre cada uno de los tiempos, a 650°C con 30 minutos se presentó de 94.32%. En este caso, los granos recristalizados metadinámicamente por 30 minutos, permiten un mejor movimiento de dislocaciones, porque previo a la deformación, los granos recristalizados presentan una baja cantidad de dislocaciones. Además, la austenita retenida tiene un efecto de ablandamiento.

López et. al. 66 ha reportado, la transformación martensítica inducida por deformación como mecanismo de deformación en la zona plástica de la curva de esfuerzo – deformación, aparentemente actúa como un dispositivo de ablandamiento porque retrasa el desarrollo de la deformación interna, en este caso causado por el ensayo de tensión. Por lo tanto, la relación entre el esfuerzo/deformación aplicada continuará hasta que la probeta pierda la capacidad de adaptarse a las incompatibilidades de tensión y la falla se vuelva inminente, es decir, la fractura en las probetas de tensión se suscitó hasta que la transformación martensítica inducida por la deformación no se lleva a cabo porque la austenita residual se terminó, es insuficiente o su configuración no permite mayor deformación plástica. Las fracturas se pueden apreciar en la Figura 40, el comportamiento entre la condición de laminación en caliente y con tratamiento térmico de recocido es muy similar, ambos presentaron fractura dúctil intergranular, la mayor diferencia radica en el tamaño de los granos. El tamaño de los granos refinados con tratamiento térmico de recocido aumenta la resistencia, aunque se hayan relevado de esfuerzos, por lo tanto, el esfuerzo último a la tensión es muy similar, alrededor de 1200 MPa, sin embargo, un alto refinamiento produce mayores posibilidades de fractura porque los límites de grano limitan el movimiento de las dislocaciones y acumulan tensión³⁶, en este caso, la mayor elongación se produjo con 30 minutos de tratamiento térmico porque se presenta el mayor porcentaje de fase cúbica el cual permite mayor capacidad a la deformación plástica, también por efecto una distribución de tamaños de granos más cerrada, comparada a las otras condiciones de tratamiento térmico de recocido.

En resumen, la resistencia mecánica incremento por la refinación hacia granos recristalizados dinámicamente por la laminación en caliente, la ductilidad incrementa por el revelado de esfuerzos internos con el tratamiento térmico de recocido sobre los granos recristalizados metadinámicamente, la transformación martensítica incrementa la capacidad del material a la deformación porque retrasa la fractura y la fracción recristalizada produce granos con baja cantidad de defectos. Este mecanismo de transformación martensítica inducida por deformación, es muy similar en los aceros austeníticos de plasticidad inducida por maclado, TWIP (Twinning-Induced Plasticity steel).

Estos aceros contienen alto contenido de Mn, lo cual les permite mantener la fase austenita a temperatura ambiente, y el valor en energía de falla de apilamiento es muy bajo, similar al del sistema de aleación del presente estudio.

Cuando se aplica un esfuerzo en la red, su estructura austenítica, en lugar de iniciar con un deslizamiento de planos, está se inicia formando maclas de FCC que promueven plasticidad, obteniendo un material de elevada resistencia y elongación. Este tipo de aceros es utilizado en la industria automotriz para componentes que se puedan fabricar por estampado ⁹⁵. La morfología que presentan es de placas de martensita alineados a la deformación aplicada dentro de granos recristalizados, muy similar a la del presente trabajo de laminación en caliente de Co – 20% Cr y otros trabajos de laminación 27,45,50 .

6.4. Aleaciones Co – 20%Cr como biomaterial metálico.

Los biomateriales son un campo multidisciplinario dedicado a producir materiales biocompatibles para realizar una función específica, sin provocar efectos sistémicos indeseables en el receptor de la terapia, y así, optimizar el rendimiento clínicamente de la terapia ⁹⁶. Biocompatibilidad se refiere a la habilidad de un material de desempeñarse con una apropiada respuesta de alojamiento en una situación específica ⁹⁷.

Este campo de aplicación responde a necesidades médicas que conlleva desarrollo tecnológico realizando investigaciones en materiales biocompatibles que cumplan una larga lista de consideraciones materiales; no debe ser tóxico, ni inmunogénico, ni trombo génico, ni carcinogénicos, ni irritante, etc., además de cumplir con el rendimiento mecánico necesario¹².

Las razones principales del uso de biomateriales metálicos son el buen desempeño mecánico el cual es particularmente importante para las aplicaciones de soporte de carga, como en reemplazos articulares totales ⁹⁸; además de la alta resistencia a la corrosión y características de biocompatibilidad ^{99,100}. En la *Tabla 22* se enlistan algunos ejemplos de aplicación de biomateriales metálicos.

División	Implantes y/o prótesis	Tipo de aleación
Ortopedia	Fijación de huesos	SS316L, Ti, Ti-6Al-4V
	Fijación espinal	SS316L, Ti, Ti-6Al-4V
	Articulaciones	Co-Cr-Mo, Ti-6Al-4V
Craneofacial	Placa y tornillo	SS316L, Co-Cr-Mo, Ti, Ti-6Al-4V
Cardiovascular	Válvula artificial	Ti-6Al-4V
	Stent	SS316L, Co-Cr-Mo, Ti
	Marcapasos	Ti, Ti-6Al-4V
Dental	Endoprótesis	SS316L
	Alambre de ortodoncia	SS316L, Co-Cr-Mo
	Implante dental	Ti, Ti-6Al-4V

Tabla 22. Implantes y tipo de aleación¹⁰¹.

Donde por sus siglas en ingles SS316L significa Acero Inoxidable 316L (Stainless Steel 316L).

Un material metálico para aplicaciones biomédicas debe cumplir con lo siguiente ¹⁰²:

- La composición química evita reacciones adversas en tejidos.
- Resistencia a la corrosión aceptable indica una habilidad para formar capas de óxido pasivas bien-adheridas, densas y estables durante su estancia dentro del cuerpo humano⁸.
- **Contemposation** Resistencia aceptable a la fatiga (ciclos de sobrecarga según la aplicación).
- □ En la mayoría de los casos, bajo módulo de elasticidad para minimizar la resorción ósea.
- Alta resistencia al desgaste para evitar la generación y liberación de partículas en el cuerpo.

Los biomateriales metálicos son susceptibles a fallar por errores en el proceso de fabricación, limitaciones mecánicas y sistémicas, por lo tanto, es necesario mejorar los procesos y las características finales. La mayoría de las aleaciones ASTM para implantes Co-Cr-Mo contienen Cr (26-30% en peso), Mo (5-7% en peso), y determinado porcentaje de níquel (1% en peso máximo para disminuir riesgos de alergia) porque eleva el porcentaje de elongación, otros elementos que están en contenido bajo como Mn, Fe, Si, N y C (en bajo contenido ~0.05% en peso o alto contenido ~0.25% en peso)⁸.

Los componentes fabricados a partir de la aleación ASTM F75 mostraron excelentes propiedades mecánicas como 1200 MPa en esfuerzo último de tensión, alta resistencia a la corrosión y desgaste; sus resultados fueron óptimos para el uso como biomaterial. Por lo tanto, se diversifico el uso en condición de colada, forja y laminación en áreas como ortopedia y/o dispositivos cardiovasculares⁹.

La fabricación de piezas coladas representa un bajo costo de fabricación para implantes, sin embargo, cuentan con bajas propiedades mecánicas por efecto de la segregación, formación de carburos, etc., y se promueve la iniciación de grietas y propagación cuando se aplica cierta deformación. En este sentido, es necesaria la aplicación de una secuencia de diversos procesos termo – mecánicos para mejorar propiedades mecánicas, las cuales varían drásticamente dependiendo de su composición química y procesamiento.

Es indispensable eliminar posibles fuentes de fallas mecánicas en implantes, por lo tanto, se han desarrollado aleaciones base Co de menor procesamiento con mayores propiedades mecánicas, como las aleaciones Co -20 %Cr solidificado rápidamente y laminadas en caliente con un tratamiento térmico de recocido a 650°C. El presente estudio plantea un incremento de las propiedades mecánicas a través de un proceso eficiente, simple, rápido y económico comparado con otras investigaciones; además de producir un producto, con certeza de contar con elevada resistencia a la corrosión y biocompatibilidad.

Las aleaciones Co-Cr son altamente utilizadas en aplicaciones biomédicas por sus características de biocompatibilidad y resistencia a la corrosión, producto de su estabilidad química, así como de estables productos de corrosión. En otras investigaciones los precipitados se reducen por largos procesos termo mecánicos^{27,46,49,72,82}. En trabajos anteriores se implementó la solidificación rápida como alternativa de disminución de precipitados no deseables en la microestructura. Como se puede observar en las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido de las *Figuras 26 – 31*, se presentan una cantidad mínima de precipitados de tipo CoCr y Co₃Cr, por lo tanto, se logró preservar este beneficio producido de la solidificación rápida. Bajo este argumento, se presume que se conserva la elevada resistencia a la corrosión y características de biocompatibilidad que tienen las aleaciones Co – 20%Cr solidificadas rápidamente ^{4,32,33}.

En aleaciones Co-Cr-Mo-C, el Ni también es usado para estabilizar la fase γ_{FCC} -Co a temperatura ambiente, está reportado que este elemento incrementa la ductilidad hasta un 50-60% en un rango de composición de 10-15% en peso de Ni con una resistencia última a la tensión alrededor de 900 MPa ¹⁰³ en un estado de recocido, como se observa en la *Figura 44*. Sin embargo, los iones de Ni liberados dentro del cuerpo humano producen reacciones adversas, desde inflamaciones cutáneas como hinchazón, enrojecimiento, prurito en la piel, entre otros. Incluso en situaciones más graves produce reacciones alérgicas, teratogenicidad (malformaciones en el feto durante cualquiera de sus etapas de desarrollo) y carcinogenicidad (propiedad de producir cáncer en animales o en el hombre) ¹⁵.

La aplicación de las aleaciones Co-Cr como biomaterial actualmente es divisiones de ortopedia, craneofacial o cardiovascular, y cada aplicación, dependerá de las propiedades mecánicas obtenidas. Un ejemplo claro, son los stents cardiovasculares para tratar la arterioesclerosis donde actualmente se utiliza el acero 316L por sus propiedades mecánicas se ajustan perfectamente a esta aplicación, estas son expuestas en la *Tabla 23* y al comparar las propiedades mecánicas con aleaciones Co – 20 %Cr se observa claramente que sería posible fabricar stents cardiovasculares con esta aleación, excepto porque el acero 316L tiene una elongación hasta del 50%¹². Por otro lado, el acero inoxidable 316L tiene a un gran inconveniente, tiene un contenido de Ni de 10% en su composición química, como se mencionó anteriormente, la liberación de iones de níquel puede ocasionar reacciones adversas diversas. Finalmente, se ha demostrado que la ausencia de segregación interdendrítica y la disminución de precipitados mejoran la resistencia a la corrosión de estos materiales en medios biológicos, presentando incluso mejor comportamiento que el acero inoxidable 316 L. Respecto a las características de biocompatibilidad, resultados preliminares mostraron una mejora en comparación al acero inoxidable 316 L^{32,33}.

Otro ejemplo de aplicación de los biomateriales, son las prótesis de cadera en ortopedia, las cuales están conformados por cotilo, cabeza y vástago, los dos primeros son componentes de transferencia de carga y están diseñados para dar movimiento a la pierna. La sección de la prótesis que recibe los esfuerzos mayores es el vástago, en los años 90 se reportó en USA paciente con fractura del vástago mientras portaban una prótesis de acero inoxidable 316L¹⁰⁴, en investigaciones¹⁰⁵ se ha demostrado que para un paciente de 80 kg el esfuerzo máximo en el vástago es de 250 MPa, este cálculo del esfuerzo máximo aplicado se desarrolló mediante el método de elemento finito mediante el software de SolidWorks. Por lo tanto, el esfuerzo de cedencia del biomaterial debe ser superior al esfuerzo máximo aplicado en el vástago, en consecuencia, las aleaciones Co - 20%Cr bajo laminación en caliente estudiadas en este trabajo resultan un excelente candidato para ser usado como prótesis de cadera porque supera al esfuerzo máximo con un valor de 648 MPa. Otra característica importante para considerar es el módulo de elasticidad del vástago porque debe ser lo más parecido al hueso para evitar la descalcificación¹⁰², como se observa en la Tabla 15, el módulo de elasticidad de la muestra obtenida por laminación en caliente es de 49.76 GPa y se reportan un valor de 34.3 GPa para un fémur, por lo tanto, la diferencia de los módulos de elasticidad es muy baja comparada con la diferencia entre el fémur y el acero inoxidable 316L, porque esté tiene un modulo de 195 a 205 GPa, como se indica en la Tabla 23.

6.5. Comparación con otros trabajos

Como se mencionó anteriormente, este trabajo demuestra la posible aplicación de las aleaciones Co-20%Cr en componentes biocompatibles, en la Tabla 23, se pueden apreciar un resumen de las principales propiedades mecánicas.

Propiedad	Co-20%Cr	Aleaciones	Ti puro	Acero	Aleaciones Ti
_	(este trabajo)	Co - Cr - Mo	_	Inoxidable	
	_			316L	
Módulo de	13 - 209	210 - 253	100 - 110	195 - 205	100 - 116
Young (GPa)					
Límite	208-808	448 - 1634	270 - 600	190 - 228	275 - 290
elástico					
Resistencia	307 - 1258	655 - 1896	760	490 - 560	965 - 1103
última a la					
tensión (MPa)					
Resistencia a		440 - 460	270 - 600	190 - 220	275 - 290
la compresión					
(MPa)					
Dureza	333 - 536	350 - 390	155 - 165	170 - 220	195 - 205
Vickers (HV)					
Fatiga en 10 ⁷		300 - 320	200 - 300	256 - 307	250 - 270
ciclos (MPa)					
Densidad	8.56	8.1 - 8.8	4.5 - 4.52	7.87 - 8	4.51 - 4.52
(g/cm^3)					

Tabla 23. Propiedades mecánicas de biomateriales metálicos ^{12,104}.

Luego de la laminación en caliente y tratamientos térmicos de recocido, las aleaciones Co - 20%Cr demostraron un considerable incremento en las propiedades mecánicas, en la Tabla 23 se puede observar que se obtuvieron propiedades similares o incluso superiores que otras aleaciones Co - Cr - Mo, Acero inoxidable, Ti puro y sus aleaciones. Al realizar comparaciones se observó que el sistema de aleación de estudio ha superado el esfuerzo de cedencia del Ti y sus aleaciones, el límite elástico supero también al acero inoxidable 316L, la resistencia última a la tensión solo es superada por pocos ejemplos de aleaciones Co - Cr - Mo y la dureza Vickers puede superar a todos los demás biomateriales metálicos presentados. Por consiguiente, este trabajo tiene amplias perspectivas de aplicación y crecimiento.

Diversas investigaciones proponen sistemas de aleación con propiedades mecánicas superiores, sin embargo, los procesos convencionales de fabricación representan un alto costo, comparado con las aleaciones Co-Cr solidificadas rápidamente ^{2-4,33} y del presente estudio. Básicamente, el proceso de fabricación de aleaciones convencionales consiste en la fusión de la aleación Co-Cr-Mo-C y su solidificación por el método de la cera perdida para la obtención de lingotes. Posteriormente, son sometidos a un tratamiento térmico de homogenización a una temperatura entre 1100 y 1200°C por tiempos largos alrededor de 6 hasta 12 horas, debido a la gran cantidad de precipitados y segregación en la microestructura, luego se realiza una deformación en caliente mediante forja hasta una reducción de alrededor 60% para promover una posterior recristalización de grano durante un recocido a la misma temperatura de 1200°C por tiempo de 10 a 30 minutos para promover el

crecimiento de grano, luego del recocido el enfriamiento es rápida a través de un temple en agua para retener la fase γ -Co_{FCC}. El siguiente paso en este largo proceso es un tratamiento térmico a 1200°C por 3 a 6 horas seguido de una laminación en caliente con reducción de espesor del 60 al 90% para lograr el mejoramiento de las propiedades mecánicas, algunos ejemplos están presentes en la Figura 44, produciendo las microestructuras presentes en la *Figura 8*^{27,49,50}. Además, en algunas ocasiones resulta conveniente realizar un tratamiento térmico.

Otra desventaja creciente de las aleaciones Co-Cr-Mo con aplicaciones biomédicas convencionales es la presencia de carburos de tipo M₂₃C₆, donde M puede ser Co, Cr, Mo, Fe, Mn y otros, que reducen la resistencia a la corrosión y biocompatibilidad ¹⁰⁶; incluso si no existe un control en el crecimiento de estos carburos, resultan perjudiciales para las propiedades mecánicas²⁷.



Figura 44. Gráfica comparativa de otros trabajos de investigación ^{9,27,49,50}.

	Tabla 24. Propiedades mecánicas de aleaciones base Co – Cr.								
	Aleación (%peso)	Reducción	UTS(MPa)	Elongación	Ref.				
		(%)		(%)					
1		Colada	346	2.5	Este				
2	Co20Cr	80	1006	13.74	trabajo				
3		80 TT650 - 30	1165.93	27.8	•				
4	Co20Cr7Mo16Fe15Ni	Recocido total	850	65	9				
5	Co28Cr9W1Si0.33C0.004N	36	1350	37.5					
6	Co28Cr9W1Si0.11C0.005N	36	1300	32	50				
7	Co28Cr9W1Si0.02C0.01N	36	1160	25					
8		90	1580	21					
9	Co28Cr6Mo0.5Si0.04C0.13N	60	1370	38	27				
10		30	1280	36					
11	Co29Cr6Mo0.6Mn0.4Si0.005C0.14N	92.8	1404	21.8	49				

. .

Este estudio del efecto de la laminación en caliente y recocido de aleaciones Co-20%Cr solidificados rápidamente es comparado con otros trabajos de investigación a través de las propiedades mecánicas en la gráfica de la *Figura 44* y la *Tabla 24*, se puede apreciar el incremento considerable de las propiedades mecánicas luego de la laminación en caliente a partir del material de colada, sobre todo en cuestión de la resistencia, luego del tratamiento de recocido incremento considerablemente la elongación, hasta ser equivalente a las propiedades mecánicas que se reportan en otras investigaciones. En otras investigaciones reportan mayor elongación cuando añaden una cantidad menor de C, mayor contenido de N, o el porcentaje de reducción es menor. Cuando su porcentaje de reducción es alrededor del 90% solo obtiene elongación alrededor del 20%. Es importante resaltar, para que se obtengan estas propiedades mecánicas se realizan largos procesos de refinamiento de grano, mientras tanto, en las aleaciones Co – 20%Cr solidificados rápidamente se puede inducir el refinamiento de grano de manera más sencilla, porque no hay presencia de segregación interdendrítica ni carburos, y la alta velocidad de enfriamiento produce una gran cantidad de defectos.

7. Conclusiones.

- Se preservaron los beneficios de la solidificación rápida como presentar un mínimo de precipitados intermetálicos y extensión de la solución sólida, además, se obtuvieron dendritas columnares refinadas comparadas con otras técnicas de solidificación.
- La eliminación de la segregación interdendrítica facilitó la recristalización porque no existen barreras físicas.
- El porcentaje de fase hexagonal se mantuvo cercano al 100% en cada condición, porque, la energía de falla de apilamiento (γ_{SFE}) mantuvo valores muy bajos luego del procesamiento de laminación y recocido.
- La caracterización microestructural realizada sobre las micrografías obtenidas por MEB y MET, demostró la presencia del mecanismo de recristalización dinámica discontinua durante laminación en caliente, además coincide con ciertas características, como ser un proceso intermitente, presentar baja energía de falla de apilamiento y la caracterización fenomenológica fue acertada. Se obtuvo una gran cantidad de granos refinados y recristalizados dinámicamente alineados en dirección de la laminación, cuentan con placas de martensita al interior y la estructura esta parcialmente deformada.
- El tratamiento térmico de recocido activó la recuperación y recristalización, a 650°C la microestructura presentó recristalización metadinámica discontinua, la distribución de tamaño de grano disminuyo en función del tratamiento térmico, en consecuencia, el tamaño de grano disminuyo y los granos recristalizados alcanzaron los 5 µm en 45 minutos de tratamiento térmico.
- La fracción recristalizada en función del tiempo y el tamaño de grano en función de la fracción recristalizada fue cuantificada experimentalmente, posteriormente, estas variables fueron calculadas teóricamente de manera exitosa según el modelo de recristalización metadinámica JMAK porque la fracción recristalizada teórica y el tamaño de grano teórico tienen errores relativos bajos. Por lo tanto, las consideraciones y simplificación realizada en el modelado son aceptables.
- Las constantes experimentales de Hall Petch ($\sigma_0 = 549.03 MPa, K_{HP} = 588.79 MPa \mu m^{1/2}$) se determinaron experimentalmente mediante el tamaño de grano experimental y el esfuerzo de cedencia en las condiciones de tratamiento térmico a 650°C.
- Se determinó el esfuerzo de cedencia teórico de forma exitosa mediante el modelado de la fracción recristalizada teórica, y sucesivamente, el tamaño de grano teórico, asimismo, de la ecuación de acumulación de dislocaciones y endurecimiento por solución sólida para determinar las constantes de la ecuación de Hall Petch ($\sigma_0 = 540.29 MPa$, $K_{HP} = 575.09$ MPa μ m^{1/2}).
- La distribución de tamaño de grano, la geometría de los granos y la fracción recristalizada varían en función del tiempo de tratamiento térmico e impactan positivamente sobre el desempeño mecánico de las aleaciones Co – 20% Cr.
- La resistencia mecánica incremento por la refinación hacia granos recristalizados dinámicamente durante la laminación en caliente, hasta 1006 MPa con un 13.74% de elongación.
- La ductilidad incrementó debido al revelado de esfuerzos internos con el tratamiento térmico de recocido sobre los granos recristalizados metadinámicamente, además, la transformación martensítica incrementa la capacidad del material a la deformación porque retrasa la fractura y la fracción recristalizada representa a los granose con baja cantidad de defectos.
- Se demostró mayor relevado de esfuerzos internos en la condición de tratamiento térmico a 650°C por 30 minutos mediante propiedades obtenidas mediante difracción de rayos X, es decir, parámetros de red y contracción del plano (111). Además, se obtuvo una distribución de tamaño de grano más homogéneo.

- La ductilidad, entre la condición de colada y el recocido a 650°C con 30 minutos, aumentó del 4.3 a 27.8%, la resistencia a la tracción de 278 a 1166 MPa.
- La aleación Co 20% Cr presentó un cambio de comportamiento frágil a dúctil, presento fracturas intergranulares luego de la laminación en caliente y el recocido.
- En esta investigación, se incrementó el límite elástico, la resistencia y ductilidad en la aleación Co-20%Cr solidificado rápidamente mediante un tratamiento térmico de homogenización, laminación en caliente y tratamientos térmicos de recocido. Dichas aleaciones cuentan con gran potencial como biomaterial metálico.

8. Referencias.

- Ramirez-Ledesma, A. L., Aguilar-Mendez, M. A., Rodriguez-Diaz, R. A. & Juarez-Islas, J. A. Effect of rapid solidification and heat treatment on Co-20 wt. %Cr alloy for biomedical applications. *J. Phys. Conf. Ser.* 582, (2015).
- Ramirez-Ledesma, A. L., Lopez, H. F. & Juarez-Islas, J. A. Constrained Dendritic Growth and Solute Concentration Effects in Rapidly Solidified Co-Cr Alloys. *Metall. Mater. Trans.* A 50, 2272–2278 (2019).
- 3. Ramirez-Ledesma, A. L., Lopez, H. F. & Juarez-Islas, J. A. Evaluation of chill cast Co-Cr alloys for biomedical applications. *Metals (Basel)*. **6**, (2016).
- Ramirez-Ledesma, A. L., Lopez-Molina, E., Lopez, H. F. & Juarez-Islas, J. A. Athermal εmartensite transformation in a Co-20Cr alloy: Effect of rapid solidification on plate nucleation. *Acta Mater.* 111, 138–147 (2016).
- Luna-Manuel, J. C., Lagar-Quinto, S., Ramirez-Ledesma, A. L. & Juarez-Islas, J. A. Thermomechanical and annealing processing effect on a rapid solidified Co-20 wt. % Cr alloy. *J. Phys. Conf. Ser.* 1723, (2021).
- 6. Rosenblueth, A. & Wiener, N. The role of models in science. *Philos. Sci.* **12**, 316–321 (1945).
- J.P., T. Modeling of Microstructure Evolution during the Thermo mechanical Processing of Nickel-Base Superalloys. *ASM Handb.* 22A, 566–582 (2009).
- Pilliard, R. M. & Narayan, R. Biomedical Materials. in *Metallic Biomaterials* 41–82 (Springer, 2009).
- Narushima, T., Ueda, K. & Alfirano. Co-Cr Alloys as Effective Metallic Biomaterials. in 157–178 (2015). doi:10.1007/978-3-662-46836-4_7.
- J. Saldívar García, A., Maní Medrano, A. & Salinas Rodríguez, A. Effect of solution treatments on the FCC/HCP isothermal martensitic transformation in Co-27Cr-5Mo-0.05C aged at 800°C. Scr. Mater. 40, 717–722 (1999).
- López, H. F. & Saldivar-Garcia, A. J. Martensitic transformation in a cast Co-Cr-Mo-C alloy. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 39, 8–18 (2008).
- Ratner, B. D., Hoffman, A. S., Schoen, F. J. & Lemons, J. E. Introduction: Biomaterials science: A multidisciplinary endeavor, in: B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, J. E. Lemons (Eds.), Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine. (Elesevier Inc, 2004).

- Park, J. & Lakes, R. S. *Biomaterials*. (Springer New York, 2007). doi:10.1007/978-0-387-37880-0.
- Tanzi, M. C., Farè, S. & Candiani, G. Biomaterials and Applications. in *Foundations of Biomaterials Engineering* 199–287 (Academic Press, 2019).
- Yang, K. & Ren, Y. Nickel-free austenitic stainless steels for medical applications. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 11, 014105 (2010).
- Niinomi, M., Nakai, M. & Hieda, J. Development of new metallic alloys for biomedical applications. *Acta Biomaterialia* vol. 8 3888–3903 (2012).
- 17. Ericsson, T. The temperature and concentration dependence of the stacking fault energy in the Co-Ni system. *Acta Metall.* **14**, 853–865 (1966).
- Huang, P. & López, H. F. Effects of grain size on development of athermal and strain induced ε martensite in Co–Cr–Mo implant alloy. *Mater. Sci. Technol.* 15, 157–164 (1999).
- 19. Wayman, Cohen, M. & C.M. Metallurgical Treatises. *Conf. Proc., J.K. Tien J.F. Elliot* 445 (1981).
- 20. Niinomi, M., Nakai, M. & Hieda, J. Development of new metallic alloys for biomedical applications. *Acta Biomaterialia* vol. 8 3888–3903 (2012).
- Ishida, K. & Nishizawa, T. The Co-Cr (Cobalt-Chromium) system. Bull. Alloy Phase Diagrams 11, 357–370 (1990).
- 22. Nishiyama, Z. *Martensitic Transformation*. (Academic Press, 1978).
- 23. Christian, J. W. The Theory of Transformations in Metals and Alloys. (Pergamon, 2002).
- Cohen, M. Martensitic transformations in material science and engineering. *Trans. Japan Inst. Met.* 39, 604–624 (1988).
- 25. Rajan, K. Phase transformations in a wrought Co-Cr-Mo-C alloy. *Metall. Trans. A* **13**, 1161–1166 (1982).
- Kurosu, S., Matsumoto, H. & Chiba, A. Isothermal Phase Transformation in Biomedical Co-29Cr-6Mo Alloy without Addition of Carbon or Nitrogen. *Metall. Mater. Trans. A* 41, 2613–2625 (2010).
- 27. Yamanaka, K., Mori, M., Sato, S. & Chiba, A. Stacking-fault strengthening of biomedical Co-Cr-Mo alloy via multipass thermomechanical processing. *Sci. Rep.* **7**, 1–13 (2017).
- 28. Lawley, A. Preparation of Metal Powders. Annu. Rev. Mater. Sci. 8:1, 49–71 (1978).
- 29. Cardoso Meana, V. & Manuel. Caracterización microestructural de intermetálicos FeAl producidos por la técnica de solidificación rápida. (Universidad Nacional Autónoma de
México, 1991).

- 30. H, J. *Rapid solidification of Metals and Alloys*. (The Institution of Metallurgist Northway House, 1982).
- 31. T.W. Clyne, R. A. R. and P. J. G. The production of rapidly-solidified aluminium powder by ultrasonic gas atomisation. Part I: heat and fluid flow. *Int J Rapid Solid* **1**, 85–101 (1984).
- 32. Rodríguez-Díaz, R. A. *et al.* Electrochemical corrosion behavior of a Co20Cr alloy in artificial saliva. *Int. J. Electrochem. Sci.* **10**, 7212–7226 (2015).
- Ramírez-Ledesma, A. L., Roncagliolo, P., Álvarez-Pérez, M. A., Lopez, H. F. & Juárez-Islas, J. A. Corrosion Assessment of an Implantable Dental Co-Cr Alloy in Artificial Saliva and Biocompatibility Behavior. *J. Mater. Eng. Perform.* 29, 1657–1670 (2020).
- Achmad, T. L., Fu, W., Chen, H., Zhang, C. & Yang, Z. G. First-principles calculations of generalized-stacking-fault-energy of Co-based alloys. *Comput. Mater. Sci.* 121, 86–96 (2016).
- 35. Burke, J. E. & Turnbull, D. Recrystallization and grain growth. *Prog. Met. Phys.* **3**, 220–292 (1952).
- Rollett, A., Humphreys, F., Rohrer, G. S. & Hatherly, M. Recrystallization and Related Annealing Phenomena: Second Edition. Recrystallization and Related Annealing Phenomena: Second Edition (2004). doi:10.1016/B978-0-08-044164-1.X5000-2.
- 37. MURR, L. E. Interfacial phenomena in metals and alloys. Sci. Prog. 64, 290–292 (1977).
- Remy, L. & Pineau, A. Twinning and strain-induced F.C.C. → H.C.P. transformation in the Fe20Mn4Cr0.5C system. *Mater. Sci. Eng.* 28, 99–107 (1977).
- Rajan, K. & Vander Sande, J. B. Room temperature strengthening mechanisms in a Co-Cr-Mo-C alloy. *J. Mater. Sci.* 17, 769–778 (1982).
- Koizumi, Y. *et al.* Strain-induced martensitic transformation near twin boundaries in a biomedical Co-Cr-Mo alloy with negative stacking fault energy. *Acta Mater.* 61, 1648–1661 (2013).
- 41. Cai, S., Daymond, M. R. & Ren, Y. Stress induced martensite transformation in Co–28Cr– 6Mo alloy during room temperature deformation. *Mater. Sci. Eng. A* **580**, 209–216 (2013).
- 42. Hirth, J. P. & Cohen, M. Authors' reply. *Metall. Trans.* 1, 2026–2026 (1970).
- 43. Olson, G. B. & Cohen, M. A general mechanism of martensitic nucleation: Part I. General concepts and the FCC \rightarrow HCP transformation. *Metall. Trans. A* **7**, 1897–1904 (1976).
- 44. Recovery, Recrystallization, and Grain-Growth Structures. in *Metalworking: Bulk Forming*

552–562 (ASM International, 2005). doi:10.31399/asm.hb.v14a.a0004019.

- Sakai, T., Belyakov, A., Kaibyshev, R., Miura, H. & Jonas, J. J. Dynamic and post-dynamic recrystallization under hot, cold and severe plastic deformation conditions. *Prog. Mater. Sci.* 60, 130–207 (2014).
- 46. Yamanaka, K., Mori, M. & Chiba, A. Origin of significant grain refinement in Co-Cr-Mo alloys without severe plastic deformation. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 43, 4875–4887 (2012).
- C. Song, H. Park, H. S. & H. F. L. Development of athermal and isothermalε-martensite in atomized Co-Cr-Mo-C implant alloy powders. *Metall. Mater. Trans. A* 37, 3197–3204 (2006).
- 48. Ferreira, P. J. & Müllner, P. A thermodynamic model for the stacking-fault energy. *Acta Mater.* **46**, 4479–4484 (1998).
- Mori, M., Yamanaka, K., Sato, S., Wagatsuma, K. & Chiba, A. Microstructures and Mechanical Properties of Biomedical Co-29Cr-6Mo-0.14N Alloys Processed by Hot Rolling. *Metall. Mater. Trans. A* 43, 3108–3119 (2012).
- Yamanaka, K., Mori, M. & Chiba, A. Influence of carbon addition on mechanical properties and microstructures of Ni-free Co-Cr-W alloys subjected to thermomechanical processing. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 37, 274–285 (2014).
- 51. Alfirano *et al.* Precipitates in As-Cast and Heat-Treated ASTM F75 Co-Cr-Mo-C Alloys Containing Si and/or Mn. *Metall. Mater. Trans. A* **42**, 1941–1949 (2011).
- Montero-Ocampo, C., Lopez, H. & Talavera, M. Effect of alloy preheating on the mechanical properties of as-cast Co-Cr-Mo-C alloys. *Metall. Mater. Trans. A* 30, 611–620 (1999).
- 53. Mantrala, K. M., Das, M., Balla, V. K., Rao, C. S. & Kesava Rao, V. V. S. Additive Manufacturing of Co-Cr-Mo Alloy: Influence of Heat Treatment on Microstructure, Tribological, and Electrochemical Properties. *Front. Mech. Eng.* 1, (2015).
- 54. Thomas, W. Application of computer modeling in part, die and process design for automotive stampings", *Steel Res.* **69**, (1998).
- 55. Forging of Nickel-Base Alloys. in *Metalworking: Bulk Forming* 324–330 (ASM International, 2005). doi:10.31399/asm.hb.v14a.a0003999.
- 56. Fernández Sánchez, V. Efecto del contenido de silicio en el comportamiento a fluencia de un acero al carbono. *Proy. Fin Carrera. Esc. Tècnica Super. d'Enginyeria Ind. Barcelona* **2004**,

(2004).

- Vervynckt, S., Verbeken, K., Thibaux, P. & Houbaert, Y. Characterization of the austenite recrystallization by comparing double deformation and stress relaxation tests. *Steel Res. Int.* 81, 234–244 (2010).
- Llanos, L. Estudio de la precipitación inducida por deformación y su interacción con los procesos de ablandamiento en aceros microaleados con alto contenido en Mn. 332 (2015).
- Zurob, H. S., Hutchinson, C. R., Brechet, Y. & Purdy, G. R. Rationalization of the softening and recrystallization behaviour of microalloyed austenite using mechanism maps. *Mater. Sci. Eng. A* 382, 64–81 (2004).
- Chenot, J.-L. Advanced Numerical methods for F. E. Simulation of Metal Forming Processes. in *Proceedings of the 10th International Conference on Numerical Methods in Industrial Forming Processes* 27–38 (, AIP Conference Proceedings, 2010).
- Zhou, L. X. & Baker, T. N. Effects on dynamic and metadynamic recrystallization on microstructures of wrought IN-718 due to hot deformation. *Mater. Sci. Eng. A* 196, 89–95 (1995).
- Beynon, J. H. & Sellars, C. M. Modelling Microstructure and Its Effects during Multipass Hot Rolling. *ISIJ Int.* 32, 359–367 (1992).
- 63. Brand, A. J., Karhausen, K. & Kopp, R. Microstructural simulation of nickel base alloy Incone* 718 in production of turbine discs. *Mater. Sci. Technol.* **12**, 963–969 (1996).
- 64. Rehman, H. Solid Solution Strengthening and Diffusion in Nickel- and Cobalt-based Superalloys. (2016).
- Favre, J., Koizumi, Y., Chiba, A., Fabregue, D. & Maire, E. Deformation behavior and dynamic recrystallization of biomedical Co-Cr-W-Ni (L-605) alloy. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 44, 2819–2830 (2013).
- Huang, P. & López, H. F. Strain induced ε-martensite in a Co-Cr-Mo alloy: Grain size effects. *Mater. Lett.* 39, 244–248 (1999).
- Wang, S. C., Zhu, Z. & Starink, M. J. Estimation of dislocation densities in cold rolled Al-Mg-Cu-Mn alloys by combination of yield strength data, EBSD and strength models. *J. Microsc.* 217, 174–178 (2005).
- 68. Starink, M. J. & Wang, S. C. A model for the yield strength of overaged Al–Zn–Mg–Cu alloys. *Acta Mater.* **51**, 5131–5150 (2003).
- 69. Cordero, Z. C., Knight, B. E. & Schuh, C. A. Six decades of the Hall–Petch effect a survey

of grain-size strengthening studies on pure metals. Int. Mater. Rev. 61, 495-512 (2016).

- Hug, E. & Keller, C. Size effects and magnetoelastic couplings: a link between Hall–Petch behaviour and coercive field in soft ferromagnetic metals. *Philos. Mag.* 99, 1297–1326 (2019).
- Zhao, L. I. E., Baker, I. & College, D. Pergamon THE EFFECT OF G R A I N SIZE A N D Fe : Co RATIO ON THE ROOM TEMPERATURE YIELDING OF FeCo. 42, 2–7 (1994).
- Yamanaka, K., Mori, M. & Chiba, A. Enhanced mechanical properties of As-forged Co-Cr-Mo-N alloys with ultrafine-grained structures. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 43, 5243–5257 (2012).
- Smallman, R. E. & Bishop, R. J. Ceramics and glasses. *Mod. Phys. Metall. Mater. Eng.* 320– 350 (1999) doi:10.1016/b978-075064564-5/50010-0.
- 74. Shamsujjoha, M. Evolution of microstructures, dislocation density and arrangement during deformation of low carbon lath martensitic steels. *Mater. Sci. Eng. A* **776**, 139039 (2020).
- 75. Saada, G. On hardening due to the recombination of dislocations. *Acta Metall.* **8**, 841–847 (1960).
- 76. Sellars, C. M. & Tegart, W. J. M. Hot Workability. Int. Mater. Rev. 17, 1–24 (2012).
- Najafizadeh, A. & Jonas, J. J. Predicting the critical stress for initiation of dynamic recrystallization. *ISIJ Int.* 46, 1679–1684 (2006).
- Gubicza, J. *et al.* Dislocation structure and crystallite size distribution in plastically deformed Ti determined by X-ray peak profile analysis. *Zeitschrift fuer Met. Res. Adv. Tech.* 94, 1185–1188 (2003).
- 79. Ramirez-Ledesma, A. L. Efecto de la solidificación rápida en aleaciones base cobalto como aleación biocompatible. (Universidad Nacional Autonoma de México, 2016).
- Juarez-Islas, A. L. R.-L. J. A. Proceso de Fusión Solidificación de Aleaciones Cobalto-Cromo libre de Níquel, solidificada rápidamente para aplicaciones biomédicas. (2017).
- 81. Sage, M. & Guillaud, C. Méthode d'analyse quantitative des variétés allotropiques du cobalt par les rayons X. *Rev. Métallurgie* **47**, 139–145 (1950).
- Yamanaka, K., Mori, M., Kurosu, S., Matsumoto, H. & Chiba, A. Ultrafine grain refinement of biomedical Co-29Cr-6Mo alloy during conventional hot-compression deformation. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 40, 1980–1994 (2009).
- 83. Raymong, C. Química. (Mc Graw Hill, 2002).
- 84. Mori, M., Yamanaka, K., Matsumoto, H. & Chiba, A. Evolution of cold-rolled

microstructures of biomedical Co-Cr-Mo alloys with and without N doping. *Mater. Sci. Eng. A* **528**, 614–621 (2010).

- 85. Wilson, A. J. C. Elements of X-ray Diffraction by B. D. Cullity. *Acta Crystallogr.* **10**, 88–88 (1957).
- Chiba, A., Nomura, N. & Ono, Y. Microstructure and mechanical properties of biomedical Co-29Cr-8Mo alloy wire fabricated by a modified melt-spinning process. *Acta Mater.* 55, 2119–2128 (2007).
- Lee, S. H., Nomura, N. & Chiba, A. Significant improvement in mechanical properties of biomedical Co-Cr-Mo alloys with combination of N addition and Cr-enrichment. *Mater. Trans.* 49, 260–264 (2008).
- Matsumoto, H., Kurosu, S., Lee, B. S., Li, Y. & Chiba, A. Deformation mode in biomedical Co-27% Cr-5% Mo alloy consisting of a single hexagonal close-packed structure. *Scr. Mater.* 63, 1092–1095 (2010).
- Lee, S. H., Takahashi, E., Nomura, N. & Chiba, A. Effect of carbon addition on microstructure and mechanical properties of a wrought Co-Cr-Mo implant alloy. *Mater. Trans.* 47, 287–290 (2006).
- 90. Mani, A., Salinas-Rodriguez, Lopez, H. & F. Deformation induced FCC to HCP transformation in a Co-27Cr-5Mo-0.05C alloy. *Mater. Sci. Eng. A* 528, 3037–3043 (2011).
- Ramirez-Ledesma, A. L., Lopez, H. F. & Juarez-Islas, J. A. Rapid Solidification Effects on the Development of an HCP Matrix in a Co-20Cr Alloy. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 47, 2566–2568 (2016).
- Na, Y.-S., Yeom, J.-T., Park, N.-K. & Lee, J.-Y. Simulation of microstructures for Alloy 718 blade forging using 3D FEM simulator. *J. Mater. Process. Technol.* 141, 337–342 (2003).
- 93. OSORIO, L. A. R. MODELADO DE LA EVOLUCIÓN MICROESTRUCTURAL DURANTE FORJA EN CALIENTE. (UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN, 2013).
- 94. Hassani, F. Z., Ketabchi, M., Ebrahimi, G. R. & Bruschi, S. Hot compression deformation characteristics and microstructural evolution of a Co-Cr-Mo-C alloy: Effect of precipitate and martensitic transformation. *Mater. Sci. Eng. A* 657, 383–392 (2016).
- 95. Frommeyer, G., Brüx, U. & Neumann, P. Supra-Ductile and High-Strength Manganese-TRIP/TWIP Steels for High Energy Absorption Purposes. *ISIJ Int.* **43**, 438–446 (2003).

- 96. Williams, D. F. On the mechanisms of biocompatibility. *Biomaterials* **29**, 2941–2953 (2008).
- Donaruma, L. G. Definitions in biomaterials, D. F. Williams, Ed., Elsevier, Amsterdam, 1987, 72 pp. J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 26, 414–414 (1988).
- Kohn, D. H. Metals in medical applications. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 3, 309–316 (1998).
- 99. Gurappa, I. Characterization of different materials for corrosion resistance under simulated body fluid conditions. *Mater. Charact.* **49**, 73–79 (2002).
- 100. Advances in Metallic Biomaterials. vol. 3 (Springer Berlin Heidelberg, 2015).
- Hermawan, H. *Biodegradable Metals*. (Springer Berlin Heidelberg, 2012). doi:10.1007/978-3-642-31170-3.
- Balamurugan, A., Rajeswari, S., Balossier, G., Rebelo, A. H. S. & Ferreira, J. M. F.
 Corrosion aspects of metallic implants An overview. *Mater. Corros.* 59, 855–869 (2008).
- 103. Sun, F. *et al.* A new titanium alloy with a combination of high strength, high strain hardening and improved ductility. *Scr. Mater.* **94**, 17–20 (2015).
- 104. Oltra, A. M. Estudio de diseño y cálculo de una prótesis de cadera. (2015).
- 105. Vilchis, J., Janan, B., Aguilar, M., Mora, D. & Tomas, R. "Análisis del ciclo de marcha en prótesis de rodilla mediante elemento finito.". (2020).
- Ramírez-Vidaurri, L. E., Castro-Román, M., Herrera-Trejo, M., García-López, C. V. & Almanza-Casas, E. Cooling rate and carbon content effect on the fraction of secondary phases precipitate in as-cast microstructure of ASTM F75 alloy. *J. Mater. Process. Technol.* 209, 1681–1687 (2009).

9. Anexos.

9.1. Anexo 1. Ecuaciones

• La densidad atómica del plano {111} γ -*Co*_{FCC} por mol, ρ (mol m⁻²) está dado por:

$$\rho = \frac{4}{\sqrt{3}} * \frac{1}{a^2 N} \qquad Ec. \ 1$$

donde a es el parámetro de red FCC de la aleación y N como el número de Avogadro.

• Cálculo de la energía de falla de apilamiento, γ_{SFE} :

$$\gamma_{\rm SFE} = 2\rho\Delta G^{\gamma\leftrightarrow\epsilon} + 2\sigma^{\gamma\leftrightarrow\epsilon}$$
 Ec. 2

donde $\Delta G^{\gamma \leftrightarrow \varepsilon}$ (J mol⁻¹) y $\sigma^{\gamma \leftrightarrow \varepsilon}$ (mJ m⁻²) son la diferencia en energía libre de Gibbs, la energía de interfase entre las fases γ -*Co_{FCC}* y ε -*Co_{HCP}*, respectivamente y ρ es la densidad planar.

• Ley de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK):

$$F_{rec} = 1 - \exp\left[-N_{rex}\left(\int_0^t M(t) G(t)dt\right)^3\right] \qquad Ec. 3$$

Donde la fracción de volumen recristalizada (F_{rec}), depende del número de núcleos para la recristalización, *Nrex*, *l*a movilidad de las juntas de grano, M(t) y *l*a fuerza impulsora para la recristalización, G(t).

• Forma general de Avrami de la ecuación de JMAK:

$$X = 1 - \exp(-kt^n) \qquad Ec. \ 4$$

Donde X es la fracción recristalizada, k es dependiente del material, y n \geq 3 si el núcleo surge de manera continua.

 Forma general de Avrami de la ecuación de JMAK para recristalización dinámica discontinua, se representa:

$$X_{dyn} = 1 - \exp\left[-\ln\left(2\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_c}{\varepsilon_{o.5} - \varepsilon_c}\right)^n\right)\right] \qquad Ec. 5$$

Donde ε es la deformación aplicada, $\varepsilon_{0.5}$ es la deformación requerida para que el grano recristalice a la mitad de la estructura final, ε_c es la deformación crítica para iniciar la recristalización, generalmente tienda a cero⁶⁰.

• Para eventos de recristalización metadinámica se utiliza la siguiente ecuación.

$$X_{mdyn} = 1 - \exp\left[-\ln 2 * \left(\frac{t}{t_{0.5}}\right)^n\right] \qquad Ec. \ 6$$

Donde $t_{0.5}$ es el tiempo de estancia después de la deformación en el que la mitad de la estructura ha recristalizado, depende típicamente en el tamaño de grano inicial, grado de deformación, velocidad de deformación y la temperatura a la que se desarrolla la pre-deformación y el subsecuente tiempo de estancia ⁶².

• El $t_{0.5}$ y $\epsilon_{0.5}$ tienen dependencia de la temperatura:

$$\varepsilon_{0.5} = k_d D_0^{a_d} \dot{\varepsilon}^{m_d} \exp\left(\frac{Q_d}{RT}\right) \qquad Ec. 7$$

$$t_{0.5} = k_d D_0^{a_{md}} \varepsilon^{h_{md}} \dot{\varepsilon}^{m_{md}} \exp\left(\frac{Q_{HW}}{RT}\right) \qquad Ec. 8$$

Donde el k es una constante de proporcionalidad del material, D_0 es el tamaño de grano inicial, a_{md} es la constante asociada al tamaño de grano, h_{md} es la constantes asociada a la deformación equivalente, $\dot{\epsilon}$ es la velocidad de deformación, m_d es la constante asociada a la deformación en caliente, Q es la energía de activación de deformación en caliente (J/molK), R es la constante universal de los gases ⁶³.

• Posible linealización:

$$\ln\left(-\ln(1-X_{dyn})\right) = \ln(\ln(2)) + n\left[\ln\varepsilon - \ln k_{dyn} - a_{dyn}\ln D_0 - m_d \ln Z\right] \qquad Ec.9$$

• Tamaño de grano instantáneo (d) en la recristalización mediante la siguiente ecuación.

$$d = k_d Z^{-m_d} X^{\alpha} \qquad Ec. 10$$

114

Donde k_d es una constante del material, Z es el parámetro de Zener-Hollomon, m_d es una constante del material, X es la fracción recristalizada dinámicamente y α va de 0 a 1.

• El parámetro de Zener-Hollomon (Z)⁵⁸:

$$Z = \dot{\varepsilon} \exp\left(\frac{Q_{HW}}{RT}\right)$$
 Ec. 11

Donde T es la Temperatura (K), $\dot{\varepsilon}$ es la velocidad de deformación (s⁻), Q_{HW} es la energía de activación de deformación en caliente (J/molK) y R es la constante universal de los gases.

• Contribución total del endurecimiento al límite elástico^{67,68}, dada por la ecuación:

$$\sigma_y = \Delta \sigma_{gb} + M \tau_{Tot} \qquad Ec. \, 12$$

Donde $\Delta \sigma_{gb}$ es el incremento de esfuerzo debido al tamaño de grano, M es el factor de orientación (Factor de Taylor).

• El esfuerzo cortante crítico resuelto de los granos τ_{Tot} es:

$$\tau_{Tot} = \Delta \tau_0 + \Delta \tau_{ss} + \left(\Delta \tau_D^2 + \Delta \tau_{ppt}^2\right)^{1/2} \qquad Ec. 13$$

Donde $\Delta \tau_0$ es el endurecimiento intrínseco, $\Delta \tau_{ss}$ es el endurecimiento por solución sólida, $\Delta \tau_D$ es el endurecimiento por dislocaciones, $\Delta \tau_{ppt}$ es el endurecimiento por precipitación⁶⁷.

• El endurecimiento debido a solución sólida $\Delta \tau_{ss}$ esta descrito por la siguiente ecuación:

$$\tau_{ss} = \sum k_j c_j^n \qquad Ec. \ 14$$

Donde k_j son factores que describen el endurecimiento debido a elementos individuales, c_j es la concentración del elemento en solución sólida en %atómico, n es una constante para la cual se sugieren diferentes valores como n = 0.5 dado por Foreman & Makin, n = 1 dado por Ruf & Koss (1974), y n = 0.66 dado por Shercliff & Ashby (1990)⁶⁹.

 Endurecimiento por solución sólida para aleaciones Co – 20%(peso)Cr se sugiere aplicar la siguiente ecuación.

$$\Delta \tau_{ss} = k_{Cr} c_{Cr} \qquad Ec. \ 15$$

 El incremento de esfuerzo debido al tamaño de grano se puede definir con la Ecuación de Hall – Petch:

$$\Delta \sigma_{ab} = K_{HP} d^{-1/2} \qquad Ec. 16$$

O bien:

$$\sigma_f = \sigma_0 + K_{HP} d^{-\frac{1}{2}} \qquad Ec. \ 44$$
$$\sigma_f = \sigma_0 + \beta G \sqrt{b} \ d^{-\frac{1}{2}} \qquad Ec. \ 18$$

Donde σ_f es el nuevo es el nuevo esfuerzo de cedencia, σ_0 es el esfuerzo de cedencia inicial, d es el tamaño de grano efectivo, K_{HP} es una constante del material, la cual es equivalente a $\beta G \sqrt{b}$ donde b es el valor de vector de Burgers, G es el módulo de corte, β es análogo a $\left(\frac{K_{HP}}{G\sqrt{b}}\right)$.

• El endurecimiento por dislocaciones $\Delta \tau_D$ considera el deslizamiento de las dislocaciones y está dado por la siguiente ecuación:

$$\Delta \tau_D = \alpha G b \sqrt{\rho}$$
 Ec. 19

Donde ρ es la densidad total de dislocaciones, α es una constante de proporcionalidad, G es el módulo de corte y b es el vector de burgers⁶⁸.

 Predecir el esfuerzo de cedencia en las aleaciones Co – 20%(peso)Cr según los mecanismos considerados la ecuación resultante es:

$$\sigma_y = K_{HP} d^{-1/2} + M(\Delta \tau_0 + k_{Cr} c_{Cr})$$
 Ec. 20

Reordenando la ecuación anterior:

$$\sigma_y = M(\Delta \tau_0 + k_{Cr} c_{Cr}) + K_{HP} d^{-1/2}$$
 Ec. 21

• Se puede simplificar por σ_0 , resultando en la siguiente ecuación:

$$\sigma_y = \sigma_0 + K_{HP} d^{-1/2}$$
 Ec. 22

• Modelo de acumulación de dislocaciones⁷², la constante de Hall – Petch se puede definir como:

$$K_{HP} = M \sqrt{\frac{2Gb\tau_c}{q\pi}} \qquad Ec. 23$$

Donde τ_c es el esfuerzo cortante crítico necesario para activar una fuente de dislocación en un grano, es decir, es el esfuerzo cortante necesario al superar el esfuerzo de cedencia, q es un factor geométrico definido como la relación de ancho entre espesor de la probeta, M es el factor de Taylor con el valor de 3.06 en una aleación Co – Cr – Mo de estructura FCC, α es una constante de proporcionalidad con el valor de 0.24, G es el módulo de corte con un valor de 78.4GPa y b es el vector de burgers.

 El endurecimiento por solución sólida(σ₀) se puede determinar mediante la contribución de Pierls & Navarrro⁷⁴ mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma_0 = M(k_{Cr}c_{Cr}) + \sigma_{0,Co} \quad Ec. 24$$

Donde M es el factor de Taylor, k_{Cr} es el factor que describen el endurecimiento debido a elementos individuales, c_{Cr} es la concentración del elemento en solución sólida en %atómico y $\sigma_{0,Co}$ es el endurecimiento intrínseco del Co puro.

• La ecuación de Hollomon:

$$\sigma = K\varepsilon^n \qquad Ec. 25$$

donde K es el coeficiente de resistencia y n el exponente de endurecimiento por deformación⁵⁸.

Velocidad de deformación en laminación:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{v}{\sqrt{R\Delta h}} In\left(\frac{h_o}{h_f}\right)$$
 Ec. 26

Donde $\dot{\varepsilon}$ es la velocidad de deformación en [s⁻], v es la velocidad del rodillo en [m/s], R es el radio del rodillo en [m,] Δh es la diferencia de espesores en [m], h_o es el espesor inicial y h_f es la altura final en [m].

• Reducción del espesor:

$$hr = \frac{h_i - h_f}{h_i} * 100$$
 Ec. 27

• La deformación equivalente (\mathcal{E}_{eq}) :

$$\varepsilon_{eq} = -\frac{2}{\sqrt{3}} In \left(1 - \frac{r}{100}\right) \qquad Ec. 28$$

• Ecuación de Sage y Guillad⁸¹:

HCP(wt.%) =
$$\frac{I(1011)_{HCP}}{I(10\bar{1}1)_{HCP}+1.5 I(200)_{FCC}}$$
 Ec. 29

En donde $I(200)_{FCC}$ y $I(10\overline{1}1)_{HCP}$ son las intensidades integradas de los picos de difracción correspondientes a los planos $(200)_{\gamma}$ y $(10\overline{1}1)_{\epsilon}$. Siendo la intensidad integrada, la integral de la intensidad en función del ángulo de difracción en el intervalo del plano indicado⁸¹.

• Ley de Bragg:

$$2d \, sen \, \theta = n\lambda \qquad Ec. \, 30$$

Donde d es la distancia interplanar, λ es la longitud de onda de Cu, θ es el ángulo de difracción.

• Ecuaciones cristalográficas:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a_{FCC}^2} \qquad Ec. 31$$
$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a_{HCP}^2} \right) + \frac{l^2}{c_{HCP}^2} \qquad Ec. 32$$

Donde d es la distancia interplanar, (h, k, l) son los parámetros de red de la fase cúbica o hexagonal según lo necesario.

• La contracción de red S₍₁₁₁₎, para todas las condiciones son utilizadas mediante el parámetro de red calculado y el parámetro de red experimental, en la ecuación 5 y 6, respectivamente.

$$c_{HCP}^{calc} = \sqrt{3} a_{FCC}^{2/3} \qquad Ec. 33$$
$$S_{(111)} = \frac{c_{HCP}^{calc} - c_{HCP}}{c_{HCP}^{calc}} \qquad Ec. 34$$

Donde c_{HCP}^{calc} es el parámetro de red teórico c de la fase hexagonal compacta de la aleación Co – 20%(peso)Cr.

• Esfuerzo y deformación ingenieril:

$$\sigma_{ing} = \frac{F}{A_0} \qquad Ec. 35$$
$$\varepsilon_{ing} = \frac{\Delta l}{l} \qquad Ec. 36$$

Donde F es la carga en Newtons, Ao es el área inicial, Δl es el cambio de longitud y l es la longitud inicial.

• Esfuerzo y deformación real:

$$\sigma_{real} = \sigma_{ing} (\varepsilon_{ing} + 1) \qquad Ec. 37$$
$$\varepsilon_{real} = ln(\varepsilon_{ing} + 1) \qquad Ec. 38$$

 Para calcular la fracción recristalizada durante el tratamiento térmico a 650°C en aleaciones Co – 20%Cr:

$$X_{mdyn} = 1 - \exp\left[-\ln 2 * \left(\frac{t}{2.21 \times 10^3}\right)^{2.412}\right] \qquad Ec. \ 39$$

$$t_{0.5} = 9.96 \times 10^{12} D_0^{4.3679} \varepsilon^{-1.56} \dot{\varepsilon}^{0.855} \exp\left(\frac{239.49}{BT}\right) \qquad Ec. \ 40$$

• Para calcular el tamaño de grano en función de la fracción recristalizada:

$$= 9.96 \times 10^{12} Z^{-0.8555} X_{mdyn}^{0.251} \qquad Ec. \ 41$$

• Ecuaciones de Hall – Petch en aleaciones Co – 20% Cr:

d

Correlación experimental:
$$\sigma_y^{exp} = 549.03 + 588.79 d_{exp}^{-\frac{1}{2}} [MPa]$$
 Ecuación 45

Ecuación teórica: $\sigma_y^{teo} = 540.29 + 575.09 d_{teo}^{-\frac{1}{2}} [MPa]$ Ecuación 46

9.2. Anexo 2. Ensayos de tensión de las condiciones de tratamiento térmico de recocido a 350 y 500 °C

