



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

Efecto de la solidificación rápida en aleaciones base cobalto como aleación biocompatible

**TESIS**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTOR(A) EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:  
M. en C. ANA LAURA RAMÍREZ LEDESMA

Director de Tesis:  
Dr. Julio Alberto Juárez Islas  
Instituto de Investigaciones en Materiales

Ciudad Universitaria, Cd. Mx.

septiembre 2016



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.



## ÍNDICE

<b>RESUMEN</b> .....	1
<b>I. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>HIPÓTESIS</b> .....	4
<b>OBJETIVOS</b> .....	4
<b>II. MARCO TEÓRICO</b> .....	10
<b>II.1) Biomateriales metálicos</b> .....	10
<b>II.1.1) Aceros inoxidable</b> .....	14
<b>II.1.2) Aleaciones base titanio</b> .....	16
<b>II.1.3) Aleaciones base cobalto-cromo (Co-Cr)</b> .....	16
<b>II.1.3.1) Aleación Co-Cr-Mo en condición de colada (ASTM F75)</b> .....	17
<b>II.1.3.2) Aleación Co-Cr-Mo con bajo y alto contenido de carbono (ASTM F799, F1537)</b> .....	18
<b>II.1.3.3) Aleaciones Co-Cr con contenido de Ni (F90, F562, F1058)</b> .....	18
<b>II.1.3.4) Aleaciones Co-Cr-Mo libres de Ni con enriquecimiento de N</b> .....	20
<b>II.2) Generalidades de las aleaciones base Co-Cr para aplicaciones biomédicas</b> .....	21
<b>II.3) La transformación martensítica <math>\gamma</math>-Co, FCC <math>\leftrightarrow</math> <math>\epsilon</math>-Co, HCP</b> .....	24
<b>II.3.1) Mecanismo de la transformación FCC <math>\leftrightarrow</math> HCP</b> .....	25
<b>II.3.2) Dislocaciones en una red FCC (cúbica centrada en las caras) <sup>[30-35]</sup>:</b> .....	25
<b>II.3.3) Dislocaciones extendidas en sistemas con estructura hexagonal <sup>[30-35]</sup>:</b> .....	32
<b>II.3.4) Mecanismo polar <sup>[36]</sup>:</b> .....	32
<b>II.4) Obtención de la fase <math>\epsilon</math>-Co, HCP a partir de la variación de la velocidad de enfriamiento (solidificación rápida en aleaciones Co-Cr vs solidificación convencional)</b> .....	33





<i>II.5) Modelo matemático de solidificación direccional bajo condiciones de solidificación forzada (solidificación rápida)</i> -----	40
<i>II.6) Cinética de nucleación para la transformación FCC ↔ HCP</i> -----	41
<i>II.6.1) Modelo matemático sobre la barrera energética para la nucleación espontánea de los embriones de ε-martensita atérmica</i> -----	44
<b>III. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> -----	59
<i>III.1) Diseño de la aleación Co-Cr para aplicaciones biomédicas</i> -----	59
<i>III.1.1) Fusión/solidificación de aleaciones Co-Cr (Co-20, 30, 35, 40 y 44 % Cr)</i> --	62
<i>III.1.2) Obtención del perfil de temperatura para los lingotes en forma de “V” (aleaciones Co- 20, 30, 35, 40 y 44 % Cr)</i> -----	63
<i>III.1.3) Corte de los lingotes en forma de “V” (aleaciones Co- 20, 30, 35, 40 y 44 % Cr)</i> -----	64
<i>III.1.4) Preparación metalográfica y ataque electroquímico de los lingotes en forma de “V” (aleaciones Co- 20, 30, 35, 40 y 44 % Cr)</i> -----	64
<i>III.1.5) Caracterización microestructural de los lingotes en forma de “V” (aleaciones Co- 20, 30, 35, 40 y 44 % Cr)</i> -----	66
<i>III.2) Fabricación y caracterización de la aleación Co-20 % en peso de cromo para aplicaciones biomédicas</i> -----	66
<i>III.2.1) Fusión/solidificación de placas rectangulares de la aleación Co- 20 % Cr</i> 67	
<i>III.2.2) Obtención del perfil de temperatura para la aleación Co-20 % Cr</i> -----	69
<i>III.2.3) Corte de las placas rectangulares de la aleación Co- 20 % Cr</i> -----	70
<i>III.2.4) Implementación de tratamientos térmicos para la aleación Co- 20 % Cr</i> ---	71
<i>III.2.5) Preparación metalográfica y ataque electroquímico/químico para la aleación Co- 20 % Cr en condición de colada y con tratamiento térmico</i> -----	72
<i>III.2.6) Caracterización microestructural y ensayos mecánicos de las probetas obtenidas a partir de las placas rectangulares de la aleación Co- 20 % Cr en condición de colada y con tratamiento térmico</i> -----	72







*III.2.7) Técnicas electroquímicas aplicadas a las probetas obtenidas a partir de las placas rectangulares de la aleación Co- 20 % Cr en condición de colada y con tratamiento térmico*----- 74

**IV. RESULTADOS**----- 83

*IV.1) Velocidad de enfriamiento y hallazgos microestructurales obtenidos en los lingotes en forma de “V” de las distintas aleaciones Co-Cr*----- 83

*IV.1.1) Modelo matemático de solidificación direccional bajo condiciones de solidificación forzada (solidificación rápida)*----- 94

*IV.2) Cinética de nucleación para la transformación FCC ↔ HCP (aleación Co- 20 % Cr)*----- 96

*IV.2.1) Difracción de Rayos-X*----- 96

*IV.2.2) Hallazgos microestructurales*----- 98

*IV.2.3) Condiciones de mínima energía para la transformación martensítica  $\gamma/\epsilon$  en su modo cinético atérmico*----- 100

*IV.3) Propiedades de la aleación Co- 20 % Cr*----- 102

*IV.3.1) Propiedades mecánicas*----- 102

*IV.3.2) Resistencia a la corrosión*----- 105

*IV.4) Propiedades mecánicas de la aleación Co- 20 % Cr y su relación con la evolución microestructural en función del tiempo de tratamiento térmico (isotérmico)*----- 107

**V. DISCUSIÓN**----- 122

*V.1) Fases y compuestos intermetálicos en función de la velocidad de enfriamiento presentes en los lingotes en forma de “V”*----- 122

*V.1.1) Las fases  $\gamma$ -Co, FCC y  $\epsilon$ -Co, HCP*----- 126

*V.1.2) Aleaciones Co-Cr solidificadas rápidamente: Efectos microestructurales y constitucionales*----- 128





<i>V.2) La transformación martensítica en su modo cinético atérmico para la aleación Co-20 % Cr: Efecto de la solidificación rápida sobre la nucleación de placas de martensita</i>	133
<i>V.3) Propiedades mecánicas de la aleación Co- 20 % Cr y su relación con las fases <math>\gamma</math>-Co, FCC – <math>\epsilon</math>-Co, HCP</i>	136
<i>V.4) Propiedades de resistencia a la corrosión para la aleación Co- 20 % Cr y la relación con su procesamiento</i>	150
<i>V.5) Detalles de la evolución microestructural para aleación Co- 20 % Cr en función del tiempo de tratamiento térmico a una temperatura de 750 °C (1023.15 K)</i>	150
<b>VI. CONCLUSIONES</b>	162
<b>APÉNDICE I.</b>	164
<i>AI.1) Modelo matemático de solidificación direccional bajo condiciones de solidificación forzada (solidificación rápida)</i>	164
<b>APÉNDICE II.</b>	170
<i>AII.1) Teoría de la nucleación martensítica: Modelado matemático</i>	170
<i>AII.1.1) ESuperficie</i>	171
<i>AII.1.2) EElástica</i>	171
<i>AII.1.3) EQuímica</i>	172
<i>AII.1.4) EInteracción</i>	174
<b>APÉNDICE III.</b>	177
<i>AIII.1) Efecto de la solidificación rápida en la aleación Co- 20 % Cr sobre sus características de biocompatibilidad</i>	177
<i>AIII.1.1) Biocompatibilidad de la aleación Co- 20 % Cr</i>	177
<i>AIII.1.2) Procedimiento Experimental</i>	177
<i>AIII.1.3) Resultados y discusión</i>	178





## **RESUMEN**

La comunidad científica a nivel nacional está ávida de desarrollos tecnológicos de materiales metálicos que puedan ser utilizados en aplicaciones biomédicas (ej. aleaciones base cobalto). Es razonable convenir que la respuesta a esta necesidad debe provenir de los grupos de investigación en el área de ciencias e ingeniería de materiales. Para esto, es necesario que se reporten los efectos de llevar a cabo un control adecuado durante la fusión y solidificación de estas aleaciones sobre la microestructura, propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y características de biocompatibilidad de dichos materiales. Lo anterior, se puede efectuar en otras aleaciones biocompatibles (ej. aceros inoxidable y aleaciones base titanio). Por esta razón, se prevé una línea de investigación fértil y con oportunidades de crecimiento como resultado del presente trabajo de investigación.

Se sabe que los requerimientos que deben cumplir los materiales que se utilizan como implantes son muy altos. En particular, se espera que un implante metálico esté libre de porosidades y defectos microestructurales. Tales como segregación interdendrítica, puesto que, éste último disminuye las propiedades mecánicas de la aleación significativamente. Debido a esto, proponer procesos de fabricación alternativos y no – convencionales implementando la solidificación rápida en bio – materiales metálicos es de vital importancia. Ya que al controlar la fusión y solidificación de una aleación se podrá mejorar sus propiedades mecánicas y de corrosión, siendo ésta última muy importante en las características de biocompatibilidad del material en cuestión.

A nivel nacional no se ha desarrollado tecnología para la elaboración de implantes en ningún ámbito. Esto aumenta el costo para acceder a un material de este tipo. Por esta razón, la presente Tesis Doctoral establece las bases para la fabricación de aleaciones base *Co-Cr* que puedan ser utilizadas en aplicaciones biomédicas con bajo costo en el mercado.





---

**SUMMARY**

The national scientific community is hungry for technological developments of metal materials that can be used in biomedical applications (eg. Cobalt based alloys). It is reasonable to agree that the answer to this need must come from research groups in the field of materials science and engineering. For this, it is necessary for the purposes of carrying out appropriate control during the melting and solidification of these alloys on the microstructure, mechanical properties, corrosion resistance and biocompatibility characteristics of these materials are reported. Above, it may be performed in other biocompatible alloys (eg. Stainless steels and titanium alloys basis). For this reason, it is anticipated a line of fertile research and growth opportunities as a result of this research.

It is known that the requirements to be met by materials used as implants are very high. In particular, it is expected that a metallic implant is free of porosities and microstructural defects. Such as interdendritic segregation, since, the latter decreases the mechanical properties of the alloy significantly. Because of this, propose alternative manufacturing processes and non - conventional rapid solidification in implementing bio - metallic materials is vital. Since controlling the melting and solidification of an alloy may improve their mechanical and corrosion properties, this being very important in the characteristics of biocompatibility of the material in question last.

At the national level it has not been developed technology for the production of implants in any field. This increases the cost to access such material. For this reason, this PhD thesis establishes the basis for the manufacture of Co-Cr based alloys which can be used in biomedical applications at low cost on the market.





## I. INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo de investigación se desarrolló un método alternativo de solidificación para aleaciones base Co-Cr. Debido a que en la actualidad, el proceso de fabricación principal para estos materiales es el conocido como método de colada por inversión (o bien, colada a la cera perdida). Mismo que presenta diversas desventajas (alta cantidad de precipitados y un alto porcentaje de segregación interdendrítica) que comprometen de manera significativa las propiedades mecánicas de dichos materiales.

A continuación se describen de manera breve las dos etapas principales que constituyen este trabajo de investigación.

- › *Evaluación microestructural de aleaciones base cobalto con distintos porcentajes de cromo solidificadas en un molde de cobre en forma de V.*

Con el propósito de conocer el efecto de la velocidad de enfriamiento sobre la microestructura, distribución de soluto y precipitación de fases secundarias. Con especial atención en la reducción y/o eliminación de la segregación interdendrítica. Se llevó a cabo la fundición de aleaciones binarias Co-Cr en un horno de inducción con sistema de vacío. Las aleaciones Co-20, 30, 35, 40 y 44 % Cr fueron coladas en un molde de cobre en forma de V. Adicionalmente, un modelo matemático propuesto por Kurz, Giovanola y Trivedi fue incorporado para predecir el radio de la punta de la dendrita y la distribución de soluto durante el crecimiento de las dendritas columnares, incluyendo velocidades de enfriamiento en el intervalo del límite de estabilidad absoluta. El modelo también relaciona el radio de la punta de la dendrita con la velocidad del frente de solidificación.

El propósito de esta etapa experimental es seleccionar de entre las aleaciones propuestas con distintos porcentajes de cromo. La aleación con mejores características microestructurales (mínima cantidad de precipitados y ausencia o mínima cantidad de segregación interdendrítica). En el caso de las aleaciones con porcentajes del 35 al 44 % en peso de cromo, se identificó el constituyente eutéctico. También fue identificada la fase  $\sigma$  tanto en la matriz ( $\gamma$ -Co, FCC) como en regiones interdendríticas. La identificación de fases se llevó a cabo con la técnica de difracción de rayos-X y microscopía electrónica de barrido acoplado a un detector de energía dispersiva. Cabe mencionar que la fase sigma ( $\sigma$ ) se caracteriza por fragilizar este tipo de aleaciones. Teniendo como consecuencia la falla temprana de estos materiales.





Por otro lado, se encontró que las aleaciones con porcentajes del 20 al 30 % en peso de cromo cuando son solidificadas con una velocidad de enfriamiento por arriba de los 300K/s. Se pueden considerar como candidatas idóneas para cumplir los requerimientos de un biomaterial metálico. Puesto que sus características microestructurales cumplen con dos condiciones: una baja cantidad de precipitados y están prácticamente libres de segregación interdendrítica (principalmente las aleaciones Co-20%Cr y Co-25%Cr).

Más allá de esto, las fases características de las aleaciones base cobalto  $\gamma$ -Co, FCC y  $\epsilon$ -Co, HCP fueron identificadas con difracción de rayos-X y microscopía electrónica de barrido. En este sentido, se reporta por primera ocasión fracciones en volumen de martensita atérmica que exceden el 40% en la aleación Co-40 % en para la aleación Co-20 % en peso de cromo se llegó a más del 80 %.

La aleación Co-20% en peso de cromo fue elegida para realizar un estudio más detallado en cuanto a sus características microestructurales, propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y biocompatibilidad. Esto por sus características microestructurales como ya se ha mencionado anteriormente.

› ***Caracterización de la aleación Co-20% en peso de cromo para su aplicación como biomaterial.***

El objetivo de esta parte de la investigación es caracterizar la aleación Co-20 % en peso de cromo. En este punto, la fundición también se llevó a cabo en un horno de inducción con sistema de vacío. La modificación experimental radicó en realizar la colada de la aleación Co-20 % en peso de cromo en un molde de cobre rectangular acoplado a un sistema de enfriamiento con agua (para mantener el molde de cobre a 298 K). Las dimensiones de las placas obtenidas son: 10 cm de largo, 5 cm de ancho y 7 mm de espesor.

Se reporta por primera vez un incremento dramático en la formación de la fase  $\epsilon$ -martensita atérmica después de colar la aleación Co- 20 % en peso de cromo en el molde de cobre con sistema de enfriamiento. Bajo estas condiciones, la solidificación rápida fue alcanzada con una velocidad de enfriamiento de alrededor 300 K/s. La cantidad de  $\epsilon$ -martensita atérmica medida por difracción de rayos-X fue de 97.26 % en volumen.

Una inspección por MEB (microscopía electrónica de barrido) de la microestructura obtenida indica que la solidificación rápida promueve el refinamiento dendrítico y elimina la segregación interdendrítica. Además, la estructura dendrítica columnar contiene una alta densidad de estriaciones visibles asociadas con la transformación  $\gamma$ -Co, FCC  $\leftrightarrow$   $\epsilon$ -Co, HCP. A partir de MET (microscopía electrónica de transmisión) se muestra el desarrollo de una





gran cantidad de fallas de apilamiento e intersecciones de fallas de apilamiento, incluyendo placas de martensita atérmica. La caracterización microestructural incluye una estimación del promedio de las dimensiones de las placas de  $\epsilon$ -martensita atérmica asumiendo una geometría elipsoidal. Estos resultados fueron comparados con predicciones de las dimensiones críticas de los embriones de martensita atérmica usando la teoría de la inclusión de Eshelby. En adición, una determinación del cambio en la energía química libre volumétrica,  $\Delta G_V$ , usando el modelo de solución regular indica que este término es muy pequeño. En consecuencia, la barrera de energía para la nucleación espontánea de martensita atérmica en la aleación Co-20 % de cromo es relativamente alta comparada con otros sistemas de aleación.

Se realizaron diversos tratamientos térmicos para mejorar las propiedades mecánicas (elongación principalmente) de la aleación Co-20 % Cr. Obteniendo una mejora altamente significativa en la ductilidad del material. Con un valor de hasta el 26% de elongación, que indica un incremento de 10 veces en comparación con la aleación en su condición de colada. Lo anterior se logró a partir de un tratamiento térmico a 1023.15 K durante 60 minutos, mismo que ayudó a eliminar esfuerzos internos en el material debido a la solidificación rápida. Por otra parte, la cantidad de  $\epsilon$ -martensita incrementó en cierto porcentaje después del tratamiento térmico. Aparentemente, bajo estas condiciones se desarrolló el crecimiento de martensita isotérmica a partir de la martensita atérmica y también del remanente de austenita  $\gamma$ -Co, FCC. Lo anterior, fue documentado con microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos-X y microscopía electrónica de transmisión. Es importante destacar, que la inspección por MEB y MET revela una recristalización de la aleación Co-20 % Cr causada por el movimiento de las vacancias en exceso presentes, consecuencia de la solidificación rápida. Este fenómeno no ha sido reportado a la fecha y se propone que sea uno de los factores principales para el notable aumento en las propiedades mecánicas del material después de aplicar un tratamiento térmico.

Por último, en los apéndices 3 y 4 se muestran ensayos de corrosión y biocompatibilidad para la aleación Co- 20 % Cr. Donde se demuestra de manera contundente que el proceso alternativo e innovador de solidificación rápida impuesto para la aleación Co- 20 % Cr. Hacen de este material un candidato idóneo para su aplicación como biomaterial.

Como trabajo a futuro, se propone investigar de manera minuciosa los procesos involucrados en la transformación de fase FCC  $\leftrightarrow$  HCP para el sistema propuesto en esta tesis Doctoral. Con el propósito de tener un mayor control en las propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y características de biocompatibilidad para estos materiales.





## **HIPÓTESIS**

- El diseño de procesos de solidificación alternativos promoverá una mejora en el comportamiento (propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y características de biocompatibilidad) de las aleaciones base Co-Cr. A través de modificaciones estructurales (transformación martensítica  $\gamma$ -Co, FCC  $\leftrightarrow$   $\epsilon$ -Co, HCP) y cambios tanto microestructurales como constitucionales, originados por la implementación de la solidificación rápida.

## **OBJETIVOS**

- Establecer las bases para la fabricación de aleaciones base *Co-Cr* que puedan ser utilizadas en aplicaciones biomédicas. Obtenidas a partir de técnicas de solidificación rápida innovativas y no – convencionales.
  - Identificar el porcentaje de *Cr* idóneo para obtener una aleación base cobalto que cuente con un desempeño óptimo (propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y características de biocompatibilidad). Esto mediante la obtención de una microestructura única que se caracterice por la ausencia de segregación interdendrítica y la mínima cantidad de precipitados.
  - Explicar de manera teórica y experimental los hallazgos encontrados en la aleación Co- 20 % Cr solidificada direccionalmente.







ÍNDICE DE FIGURAS

**Figura 1.** Disciplinas involucradas en la ciencia de biomateriales y el camino desde la necesidad hasta la manufactura del dispositivo médico <sup>[1]</sup>.-----11

**Figura 2.** Aplicaciones de diversos biomateriales <sup>[6]</sup>.-----12

**Figura 3.** Representación gráfica de las distintas aplicaciones de los tres biomateriales metálicos principales (aceros inoxidable, aleaciones base titanio y aleaciones base cobalto), resumidos en la Tabla I.-----15

**Figura 4.** (a) Pasos del proceso de fusión a la cera perdida: 1) creación del patrón de cera, 2) creación del molde cerámico en el cual se colará el metal líquido, 3) colada del metal líquido (fusión de la aleación alrededor de los 1400 °C (1673.15 K) y colada), 4) enfriamiento (solidificación de la aleación; NOTA: la aleación solidifica dentro del molde cerámico al aire, por tanto, se tiene una velocidad de solidificación “baja”), 5) eliminación de la cubierta cerámica y 6) acabado final de la preforma metálica <sup>[16]</sup>; (b) Microestructura típica de una aleación ASTM F75 en condición de colada <sup>[17]</sup>. -----17

**Figura 5.** Efecto de los elementos aleantes sobre la temperatura de transformación  $\epsilon$ -Co, HCP  $\leftrightarrow$   $\gamma$ -Co, FCC como función de la solubilidad de los elementos en la fase  $\gamma$ -Co, FCC. NOTA: el eje horizontal muestra el cambio en la temperatura de transformación  $\epsilon$ -Co  $\leftrightarrow$   $\gamma$ -Co para el cobalto puro con 1 % atómico de elementos aleantes. El eje vertical muestra la solubilidad de los elementos aleantes en la fase  $\gamma$ -Co, FCC <sup>[15]</sup>.-----19

**Figura 6.** Resistencia a la tracción y elongación (mínima requerida) para las aleaciones biomédicas Co-Cr estandarizadas por la ASTM <sup>[15]</sup>.-----22

**Figura 7.** Diagrama de fases para el sistema binario Co-Cr.-----23

**Figura 8.** (a) Corte complementario – corte que acompaña la deformación de la red cristalina para relevar esfuerzos internos originados por la transformación martensítica: 1) corte sin variación de la red, 2) deslizamiento de corte (dejando dislocaciones y fallas de apilamiento), 3) corte “twinning” (dejando “twins” internos); (b) Campo claro (“MET” – microscopía electrónica de transmisión) de un área donde se puede apreciar la frontera entre la matriz austenítica ( $\gamma$ -Co, FCC) y un “twin” para una aleación Co-Cr-Mo después de una deformación plástica del 8 %. -----25





**Figura 9.** Dislocación “perfecta” o total (orientada al borde) en una red cúbica centrada en las caras. Observada hacia abajo sobre el plano de deslizamiento. -----26

**Figura 10.** Dislocación parcial en una red cristalina cúbica centrada en las caras. -----26

**Figura 11.** Relación de orientación entre los vectores de Burgers de una dislocación total y sus dislocaciones parciales.-----27

**Figura 12.** Dislocación extendida, **NOTA:** La disminución de energía de esfuerzos en la red cristalina por la separación de una dislocación perfecta en dos dislocaciones parciales. Se debe a que la energía de una dislocación es proporcional al cuadrado de su vector de Burgers. Además, el cuadrado del vector de Burgers de una dislocación perfecta es más del doble que el cuadrado del vector de Burgers para una dislocación parcial. -----28

**Figura 13.** Localización de las posiciones A, B y C en un empaquetamiento compacto.-----29

**Figura 14.** (a) Estructura cristalina hexagonal compacta y su secuencia de apilamiento; (b) Estructura cristalina cúbica centrada en las caras y su secuencia de apilamiento.-----29

**Figura 15.** Dislocación parcial de Shockley. La dislocación parcial cambia localmente la secuencia de apilamiento FCC a HCP. -----30

**Figura 16.** Dos dislocaciones parciales de Shockley sobre planos alternados (111) generando seis capas con apilamiento HCP. -----31

**Figura 17.** Arreglo de dislocaciones parciales de Shockley en la interface formada entre cristales FCC y HCP.-----31

**Figura 18.** (a) Cristal FCC; (b) Cambio de forma consecuencia del maclado; (c) Cambio de forma asociado a la transformación FCC ↔ HCP. En ambos incisos el desplazamiento por corte ocurre en el plano del papel.-----32

**Figura 19.** Diagrama esquemático del mecanismo polar para la generación de un corte reticular homogéneo. -----33





**Figura 20.** Micrografías electrónicas de barrido: (a) Aleación *Co-Cr-Mo-C* en condición de colada mostrando la aparición placas de  $\epsilon$ -martensita formada atérmicamente durante el temple. Después de someterse a un tratamiento de homogeneización a  $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $1423.15\text{ K}$ ) durante  $1\text{ hora}$  <sup>[37]</sup>; (b)  $\epsilon$ -martensita formada atérmicamente después de un tratamiento de sinterizado a  $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $1423.15\text{ K}$ ) seguido de un enfriamiento a temperatura ambiente <sup>[47]</sup>; (c) Evolución de placas de  $\epsilon$ -martensita y colonias perlíticas formadas isotérmicamente después de un recocido a  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $1123.15\text{ K}$ ) durante  $120\text{ horas}$  <sup>[37]</sup>; (d) Aleación *Co-29Cr-6Mo-0.2N* envejecida a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $1073.15\text{ K}$ ) durante  $10.8\text{ ks}$  (izq.) y; (e)  $21.6\text{ ks}$  (der.) <sup>[48]</sup>.-----35

**Figura 21.** (a-c) Micrografía electrónica de barrido mostrando la microestructura de una aleación *Co-Cr-Mo* obtenida a partir de la microdeposición de polvos de una aleación *Co-Cr-Mo* vía laser (sección longitudinal). La microestructura está compuesta por dendritas celulares en las cuales se tiene regiones interdendríticas segregadas ricas en *Cr* y *Mo* <sup>[46]</sup>; (b) Micrografía electrónica de barrido de la microestructura de un alambre de la aleación *Co-29Cr-8Mo* obtenido con la técnica modificada de “*melt spinning*” <sup>[50]</sup>; (d) Micrografía electrónica de transmisión donde se pueden observar las lamelas de  $\epsilon$ -martensita dentro de la matriz  $\gamma$ -Co, FCC para una aleación *Co-Cr-Mo* producida por sinterizado vía laser <sup>[52]</sup>. -----37

**Figura 22.** Micrografías electrónicas de barrido: (a) Aleación *Co-Cr-Mo* en condición de colada <sup>[55]</sup> con enfriamiento lento, donde se puede observar dendritas columnares altamente segregadas y una distribución homogénea de carburos localizados en regiones interdendríticas; (b) Aleación *Co-Cr-Mo* en condición de colada obtenida usando un molde metálico <sup>[55]</sup> acoplado con sistema de enfriamiento (agua); la microestructura está compuesta por dendritas equiaxiadas con segregación interdendrítica y carburos precipitados en las fronteras de grano; (c) Aleación *Co-Cr* (F75) en condición de colada solidificada con una velocidad de enfriamiento relativamente alta <sup>[54]</sup>. El incremento en la velocidad de solidificación se logró acoplado dos ventiladores que circulan constantemente aire frío durante el proceso de solidificación; (d) Aleación *Co-Cr-Mo* (F75) donde la variación en la velocidad de solidificación se logró a través de realizar la colada del metal líquido en cilindros de simetría axial con diámetros distintos <sup>[17]</sup>.-----38

**Figura 23.** Morfología y fases de los precipitados observados en aleaciones *Co-Cr-Mo* para aplicaciones biomédicas: (a) fase- $\sigma$  (densos bloques); (b) fase- $\chi$  (densos bloques); (c) fase- $\eta$  (densos bloques); (d) fase- $\pi$  (densos en forma de estrella); (e) tipo-M23X6 (densos bloques); (f) tipo- M23X6 (en forma de estrella con patrones de rayas); (g) tipo-M7X3 (en forma de estrella con microestructuras complejas) y; (h) tipo-M2X (colonias celulares – lamelares) <sup>[15, 56-59]</sup>. -----39

**Figura 24.** Secuencia de apilamiento de los planos compactos para las fallas de apilamiento en estructuras FCC. -----42





**Figura 25.** Comportamiento de la energía de falla de apilamiento,  $\gamma_{SF}$ : (a) Representación esquemática de la dependencia con respecto a la temperatura de la energía de la falla asociadas con la disociación de defectos de varios espesores (n). A  $T_0^{coh}$  todas las fallas tienen una energía  $2\sigma$ , pero las energías divergen conforme la temperatura baja. Debido a que la energía de las fallas más gruesas decrece rápidamente. De acuerdo a esto, para la transformación FCC  $\leftrightarrow$  HCP, aunque la energía de una falla de apilamiento intrínseca  $n = 2$  pueda ser positiva. La energía de fallas más gruesas  $n > 2$  puede llegar a ser cero o negativa. De esta manera, la disociación de dislocaciones dentro de la red FCC en dislocaciones parciales de Shockley baja la energía total de deformación de las dislocaciones (criterio de Frank), en consecuencia, las parciales se repelen unas a otras; (b) Representación esquemática de la energía libre total,  $G$ , como función de la separación  $r$  de las dislocaciones parciales que rodean una región de falla para tres condiciones: 1) La fuerza de contención necesaria para tener una separación entre dislocaciones parciales estable se alcanza cuando la energía de la falla es positiva  $\gamma_{SF} > 0$ , 2) Cuando la temperatura disminuye, donde  $\gamma_{SF} = 0$ , la repulsión entre dislocaciones causa una separación de equilibrio,  $r_{eq}$ , para aumentar indefinidamente y el defecto se vuelve estable, 3) Bajando aún más la temperatura, la energía de la falla se hace negativa  $\gamma_{SF} < 0$  y, contribuye a una fuerza adicional que lleva a las dislocaciones a apartarse más. Bajo estas condiciones, los detalles del corto intervalo de repulsión entre las dislocaciones separadas no tienen una importancia significativa. Pero cuando la falla se vuelve negativa, el defecto tiene un comportamiento inestable con respecto a la formación de un embrión delgado de  $\epsilon$ -martensita, HCP. Es decir, cuando  $\gamma_{SF}$  es cero o negativa, la formación de un embrión HCP ocurre sin ninguna barrera y, por lo tanto, se puede considerar un proceso atómico <sup>[75]</sup>. -----44

**Figura 26.** (a) Embrión de martensita con geometría de elipsoide plana,  $c$  y  $a$  corresponden al espesor y el radio, respectivamente; (b) Vista superior del embrión de martensita que asemeja una placa plana y; (c) Vista frontal del embrión de martensita que asemeja una morfología en forma de aguja. ----46





ÍNDICE DE TABLAS

**Tabla 1.** División de implantes y tipo de aleación utilizada <sup>[7]</sup>. -----10

**Tabla 2.** Evaluación biológica de dispositivos médicos <sup>[11]</sup>. -----13

**Tabla 3.** Propiedades mecánicas mínimas requeridas en las aleaciones base *Co-Cr* utilizadas en aplicaciones biomédicas, NOTA: C: Colada; TR: Tratamiento de Recocido; R: Recocido; TF: Trabajado en Frío; E: Envejecimiento. -----21

**Tabla 4.** Propiedades para las aleaciones seleccionadas. -----47

**Tabla 5.**  $\Delta G_V$  Calculada, valores de barrera energética y parámetros críticos para la nucleación de la martensita atérmica en las aleaciones seleccionadas. -----47





## II. MARCO TEÓRICO

### II.1) Biomateriales metálicos

La ciencia de los “*biomateriales*” es un ahínco interdisciplinario enfocado a la aplicación de diversos materiales a problemas relacionados con la biología y la medicina. El campo de los biomateriales se caracteriza por responder a necesidades médicas que traen consigo desarrollos tecnológicos basados en investigaciones de ciencia básica. A su vez, dichos desarrollos involucran consideraciones éticas, participación industrial y regulaciones federales, Figura 1. Lo anterior, engloba un amplio espectro de ideas y tecnologías que contribuyen a un bienestar social a partir de una mejora en la calidad de vida <sup>[1]</sup>.

Se sabe que alrededor del 70 – 80 % de los implantes en la actualidad están hechos de biomateriales metálicos. La demanda de los biomateriales metálicos está en incremento debido a que el promedio de la sociedad a nivel mundial es veterana. Además, los jóvenes están expuestos a actividades de alto riesgo que promueven las lesiones del tejido duro (articulaciones de cadera, fémur, placas de hueso e implantes dentales, entre otros) <sup>[2]</sup>.

Las razones principales del uso exhaustivo de biomateriales metálicos a nivel mundial son: 1) buen desempeño mecánico (resistencia mecánica, ductilidad, tenacidad); 2) alta resistencia a la corrosión y 3) buenas características de biocompatibilidad <sup>[3-6]</sup>. Ejemplos representativos de aplicaciones de biomateriales metálicos que han sido utilizados por seres humanos con éxito son: a) Sustituto de válvulas de corazón; b) Articulaciones de cadera artificial; c) Implantes dentales.

La Tabla 1 resume las aplicaciones de tres de los biomateriales metálicos más utilizados en la actualidad. A su vez, la Figura 2 describe de forma gráfica las aplicaciones de los biomateriales en general.

**Tabla 1.** División de implantes y tipo de aleación utilizada <sup>[7]</sup>.

División	Implantes	Tipo de aleación
Ortopedia	> Fijación de hueso(placa, tornillo, horquilla)	SS316L, Ti, Ti-6Al-4V
	> Fijación espinal	SS316L, Ti, Ti-6Al-4V
Craniofacial	> Articulaciones	Co-Cr-Mo, Ti-6Al-4V
	> 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



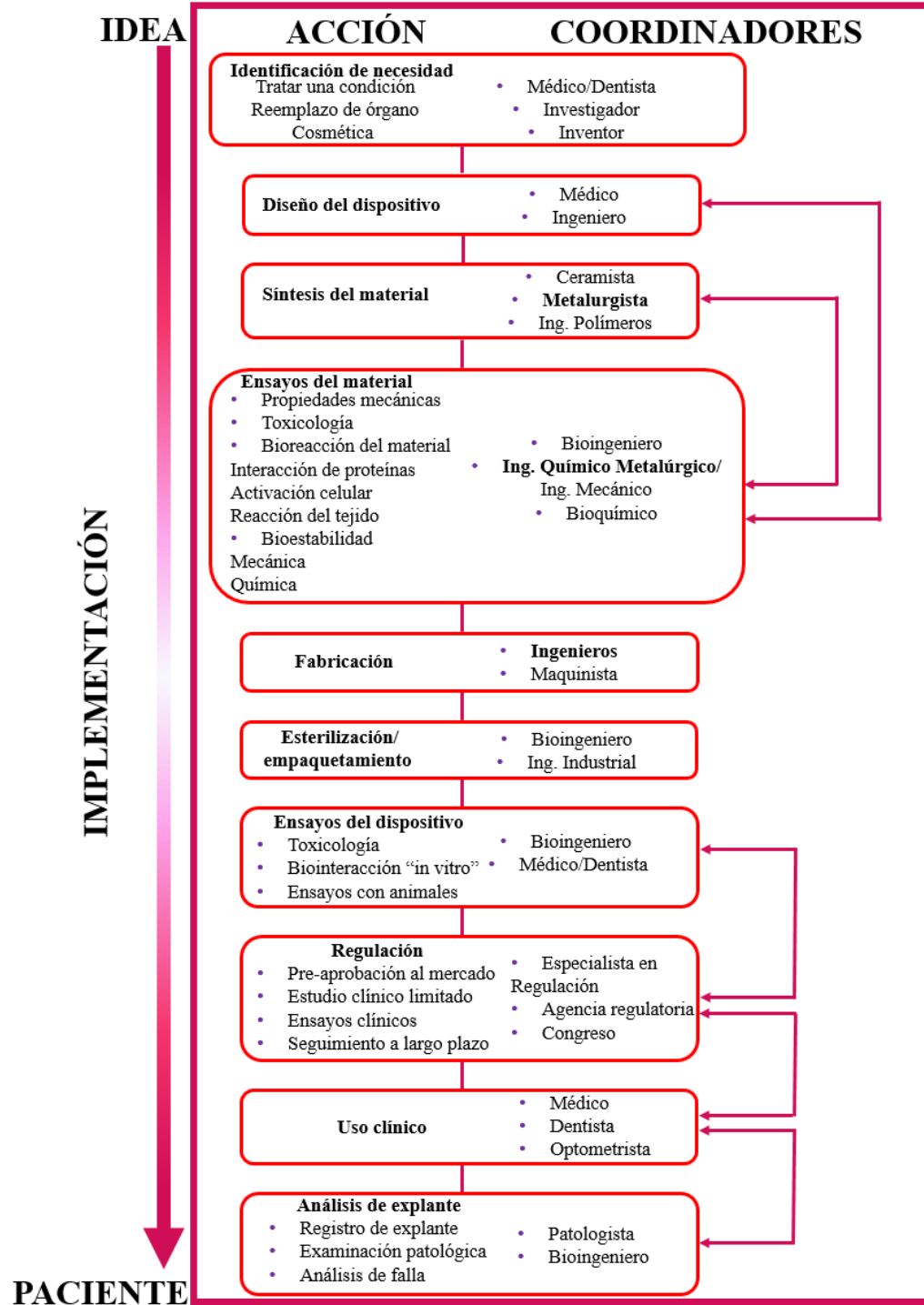


Figura 1. Disciplinas involucradas en la ciencia de biomateriales y el camino desde la necesidad hasta la manufactura del dispositivo médico [1].



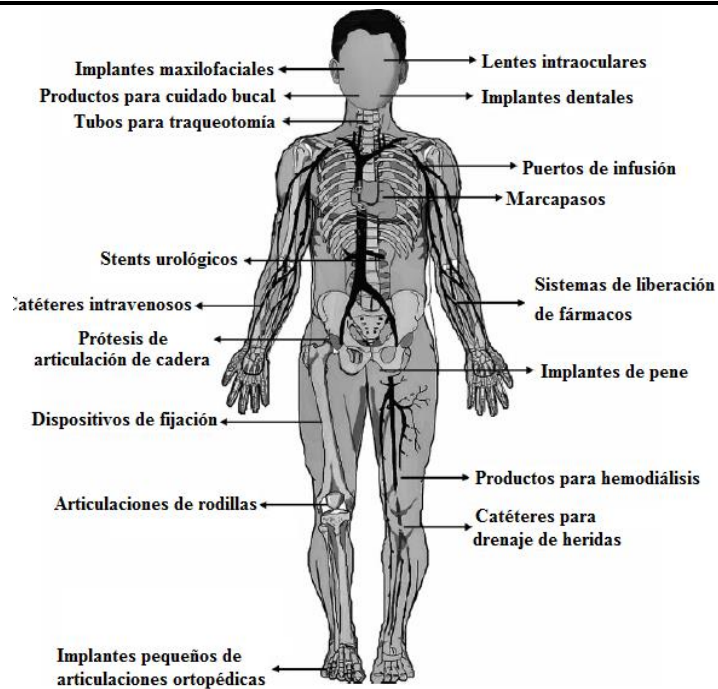


Figura 2. Aplicaciones de diversos biomateriales [6].

Como se mencionó anteriormente, uno de los logros científicos más significativos en cuanto a enfermedades cardiovasculares se refiere es el uso de aleaciones metálicas. Sin embargo, cabe mencionar que un éxito intrínseco de dicha aplicación es la interacción metal-cuerpo humano con la minimización de resultados adversos [8].

Vislumbrando que la interacción biomaterial – cuerpo humano es compleja, se tiene la siguiente definición de *biomaterial*:

*“Material destinado a interactuar con los sistemas biológicos para evaluar, tratar, aumentar o reemplazar cualquier tejido, órgano o función del cuerpo”* [9].

De esta manera, se ha establecido una definición conveniente del alcance de un biomaterial. Inherente a la descripción de biomaterial, se tiene la definición de una de las propiedades más importantes en la aceptación de un material para uso médico: *biocompatibilidad*.

La interpretación más utilizada para el término *biocompatibilidad* es:

*“Capacidad de un material para llevar a cabo una respuesta huésped apropiada para una aplicación específica”* [10].

Un aspecto importante para la aprobación de un biomaterial para su uso en el cuerpo humano y, en consecuencia, su comercialización es satisfacer normas regulatorias conocidas como ISO (“*International Standards Organization*”). Respecto a dichas normas, existen diversas técnicas y ensayos para medir el grado de biocompatibilidad de un material. En la Tabla 2 se







enlistan algunas de las consideraciones y ensayos asociados con los estándares del año 1999, ISO 10993-15 [11].

Tabla 2. Evaluación biológica de dispositivos médicos [11].

ISO 10993-15	
>	Requisitos de bienestar animal
>	Ensayos de genotoxicidad, carcinogenicidad, toxicidad reproductiva
>	Interacción con la sangre
>	Citotoxicidad in vitro
>	Efectos locales después de la implantación
>	Residuos de esterilización de óxido de etileno
>	Degradación de materiales
>	Irritación y sensibilidad
>	Toxicidad sistémica
>	Preparación de la muestra
>	Identificación y cuantificación de los productos de degradación

Basándonos en las normas regulatorias arriba mostradas, es evidente que los requerimientos necesarios para la obtención de un biomaterial “perfecto”, no son simples. Puesto que los materiales que se implantan en el cuerpo están expuestos a diversos fluidos corporales hostiles, la cantidad de materias primas que se pueden utilizar en este campo se ven reducidas considerablemente. Adicionalmente, se sabe que el tejido humano es extremadamente sensible a la presencia de cuerpos extraños, lo cual conlleva a la experimentación de signos de intoxicación y rechazo [6].

En relación a esto, un material metálico “ideal” para aplicaciones biomédicas debe cumplir con los siguientes requerimientos [6]:

- > Una composición química adecuada para evitar reacciones adversas en los tejidos del cuerpo humano.
- > Excelente resistencia a la corrosión.
- > Una resistencia aceptable para soportar diversos ciclos de sobrecarga (dependiendo de la aplicación).
- > Un bajo módulo de elasticidad para minimizar la resorción ósea.
- > Alta resistencia al desgaste para reducir al mínimo la generación y liberación de partículas en el cuerpo.

Cabe resaltar, que la resistencia a la corrosión de un material metálico es determinante para su selección y aprobación como biomaterial. De hecho, pocos metales y aleaciones exhiben bajas velocidades de corrosión en vivo (dentro del cuerpo humano). Debido a que una resistencia a la corrosión aceptable en estos materiales recae en su habilidad para formar





capas de óxido pasivas bien-adheridas y densas que puedan permanecer estables durante su uso dentro del cuerpo humano <sup>[3]</sup>; ejemplo de algunos de estos materiales se resumen en la Tabla 1.

Las aleaciones más representativas en aplicaciones biomédicas y que hoy en día se utilizan cotidianamente por su buen desempeño son: a) *Ti* puro y *Ti-6Al-4V*; b) acero inoxidable *SS316L* y c) aleaciones base cobalto (*Co-Cr-Mo*, principalmente), Figura 3. En las secciones *II.1.1*, *II.1.2* y *II.1.3* del Capítulo II (Marco Teórico), se expondrá en breve qué es lo que hace que los materiales metálicos mencionados anteriormente estén vigentes en el área de los biomateriales.

La formación en 1962 del comité de la *ASTM* (“*American Society of Testing Materials*”), *F04*, de dispositivos médicos y materiales quirúrgicos ha jugado un papel importante en cuanto al desarrollo, implementación y estandarización de los materiales para aplicaciones biomédicas que conocemos hoy en día <sup>[7]</sup>.

### ***II.1.1) Aceros inoxidables***

En el año de 1920 el acero inoxidable resistente a la corrosión 18-8, el cual contiene ~18 % en peso de cromo y ~8 % en peso de níquel fue introducido en el campo de los materiales aptos para ser implantados en el cuerpo humano. Estos elementos le brindan una resistencia a la corrosión considerable. La adición de *Mo* mejoró ampliamente la resistencia a la corrosión de estos materiales, los cuales se conocen como aceros inoxidables 316. Posteriormente, la disminución de *C* de 0.08 al 0.03 % en peso aumentó la resistencia a la corrosión ante ambientes clorados, estos materiales son conocidos como aceros inoxidables 316L. Los cuales poseen una fase austenítica cúbica centrada en las caras (FCC), por especificación de la *ASTM* y, actualmente son los más utilizados en el campo de la medicina, (*ASTM F138*, *ASTM F139*) <sup>[1, 7]</sup>. Las diversas reacciones adversas que provoca el níquel al ser liberado dentro del cuerpo humano, es una de las mayores desventajas de los aceros inoxidables austeníticos 316L. Este problema ha sido afrontado con el desarrollo de aceros inoxidables austeníticos libres de níquel con un alto porcentaje de nitrógeno, el cual estabiliza la fase austenítica FCC <sup>[12]</sup>. La fabricación de “*stents*” cardiovasculares representa un reto importante en estos materiales. Debido a que presentan un cambio dimensional significativo en la sección transversal, consecuencia de una expansión durante su desempeño en vivo <sup>[3]</sup>.





**Figura 3.** Representación gráfica de las distintas aplicaciones de los tres biomateriales metálicos principales (aceros inoxidables, aleaciones base titanio y aleaciones base cobalto), resumidos en la Tabla 1.





### II.1.2) Aleaciones base titanio

Una de las características más relevantes del *Ti* puro (*ASTM F67*) es su baja densidad, con un valor de  $4.5 \text{ g/cm}^3$ . En comparación con los aceros inoxidable y las aleaciones base *Co-Cr*, con valores de  $7.9 \text{ g/cm}^3$  y  $8.3 \text{ g/cm}^3$ , respectivamente. La aleación base titanio más estudiada y relevante es la *Ti-6Al-4V (ASTM F136)*. Ésta se caracteriza por tener una alta resistencia a la tensión y una excelente resistencia a la corrosión <sup>[7]</sup>. En lo que concierne al titanio puro (98.9 – 99.6 %), el principal inconveniente se encuentra en el porcentaje de oxígeno dependiendo del grado de pureza del material. Por ejemplo, para el titanio grado *I* con un 0.18 % de oxígeno el esfuerzo de cedencia se encuentra alrededor de los *170 MPa*. Mientras que con 0.40 % de oxígeno (grado *4*), el esfuerzo de cedencia presenta un incremento de aproximadamente *485 MPa* <sup>[1]</sup>. Recientemente, se han desarrollado otro tipo de aleaciones base titanio para sustituir tanto al vanadio como al aluminio en su composición química. Ya que existen investigaciones que reportan al vanadio como un elemento que genera una fuerte citotoxicidad <sup>[13]</sup>. Cuando este elemento está en contacto con los fluidos del cuerpo humano por un tiempo prolongado produce severas reacciones adversas. Por ejemplo, estimulación de la mucosa en los órganos del sistema respiratorio y un efecto significativamente perjudicial en la producción de sangre <sup>[13]</sup>. Dado que el niobio y el vanadio pertenecen al grupo *V* en la tabla periódica, muestran mucha similitud. En particular, ambos elementos tienen la capacidad de estabilizar la fase  $\beta$  en los sistemas *Ti-V* y *Ti-Nb*. Lo anterior es necesario para obtener la microestructura conformada por la combinación de fases  $\alpha+\beta$  en estos materiales <sup>[13]</sup>. El aluminio también es un elemento que causa intranquilidad por las reacciones desfavorables que genera en contacto con fluidos biológicos. Por esta razón, se ha propuesto la implementación de aleaciones base titanio con elementos no tóxicos como son: *Nb*, *Ta* y *Zr* <sup>[14]</sup>.

### II.1.3) Aleaciones base cobalto-cromo (*Co-Cr*)

Las Subsecciones *II.1.3.1*, *II.1.3.2*, *II.1.3.3* y *II.1.3.4* están enfocadas a describir de forma detallada porque es interesante estudiar y entender a profundidad el proceso de fabricación de las aleaciones *Co-Cr*. Y a su vez, resaltar la importancia de estos materiales con respecto a los aceros inoxidable y a las aleaciones base titanio.

Alrededor de 1930, una aleación *Co-Cr-Mo* (“*Vitallium*”) fue obtenida por el método de colada por inversión (técnica de la cera perdida), la cual fue comercializada para su uso como prótesis dental <sup>[15]</sup>. Debido a sus excelentes propiedades mecánicas, alta resistencia a la corrosión y alta resistencia al desgaste, se diversificó el uso de esta aleación en condición de colada y forja en áreas de ortopedia y dispositivos cardiovasculares (“*stents*”), entre otros <sup>[15]</sup>.

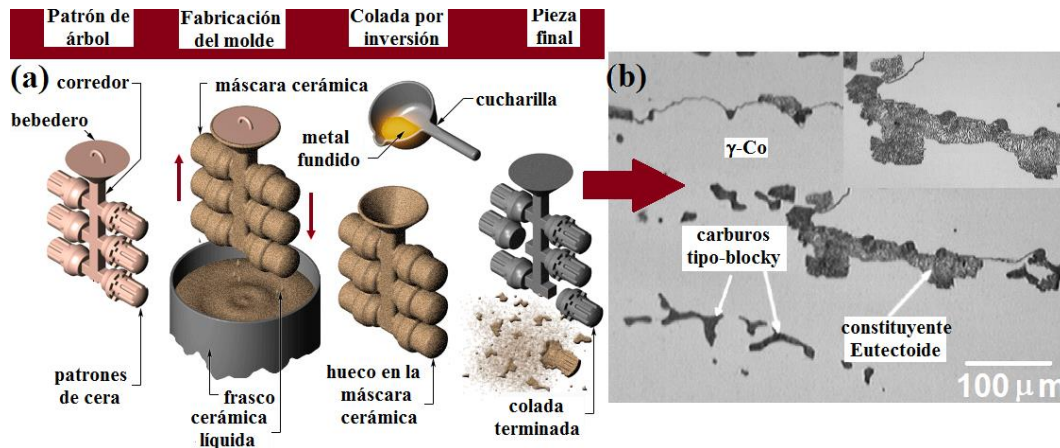




Las propiedades mecánicas de cualquier aleación pueden variar drásticamente dependiendo de su composición química y procesamiento. Por esta razón, las aleaciones *Co-Cr* están clasificadas dependiendo de estos dos factores principalmente.

### II.1.3.1) Aleación *Co-Cr-Mo* en condición de colada (ASTM F75)

El atributo principal de esta aleación es su resistencia a la corrosión ante ambientes clorados, propiedad relacionada con su composición en bulto y la capa pasiva de óxido formada en la superficie ( $Cr_2O_3$ ). Esta aleación tiene una amplia historia en la industria aeroespacial y de implantes biomédicos<sup>[1]</sup>. Con respecto a la manufactura de las aleaciones *Co-Cr-Mo* se sabe que son susceptibles al trabajado mecánico. Por esta razón, actualmente el principal método de fabricación de estas aleaciones es el conocido como técnica de la cera perdida (“*investment casting process*”). Debido a la importancia que representa en la obtención de las aleaciones *Co-Cr*, los pasos de este proceso se muestran detalladamente en la Figura 4 (a). El máximo contenido de carbono para las aleaciones *F75 (Co-28Cr-6Mo)* es de 0.35 % en peso. Un bajo contenido de carbón para la aleación *F75* posiblemente sea la causa de la formación de la fase  $\sigma$  (compuesto intermetálico frágil  $\rightarrow Co(CrMo)$ ). Lo anterior es relevante puesto que la presencia de dicha fase disminuye considerablemente las propiedades mecánicas en este tipo de materiales<sup>[15]</sup>. En este sentido, está reportado que el carbón suprime la formación de la fase  $\sigma$  formando carburos<sup>[15]</sup>.



**Figura 4.** (a) Pasos del proceso de fusión a la cera perdida: 1) creación del patrón de cera, 2) creación del molde cerámico en el cual se colará el metal líquido, 3) colada del metal líquido (fusión de la aleación alrededor de los  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $1673.15\text{ K}$ ) y colada), 4) enfriamiento (solidificación de la aleación; NOTA: la aleación solidifica dentro del molde cerámico al aire, por tanto, se tiene una velocidad de solidificación “baja”), 5) eliminación de la cubierta cerámica y 6) acabado final de la preforma metálica<sup>[16]</sup>; (b) Microestructura típica de una aleación *ASTM F75* en condición de colada<sup>[17]</sup>.

La aleación con un contenido alto de carbono (0.35 % máximo) presenta una máxima resistencia al desgaste como resultado de la presencia de diversos carburos<sup>[3]</sup>. Los carburos son una combinación de cobalto, cromo o molibdeno y carbón, los cuales se denotan como







$M_nC_n$ , donde  $M$  puede ser  $Co$ ,  $Cr$  o  $Mo$ . Como se puede observar en la Figura 4 (b), la microestructura característica para la aleación  $F75$  consiste de una matriz dendrítica donde la fase predominante es la  $\gamma$ - $Co$ , FCC. Además, se pueden identificar regiones segregadas ricas en  $Cr$  y  $Mo$ , y fases secundarias, principalmente carburos “*blocky*” del tipo  $M_{23}C_6$  que se forman durante la solidificación en regiones interdendríticas y fronteras de grano; otros carburos ampliamente estudiados son del tipo:  $M_7C_3$  y  $M_6C$  [3, 17, 18]. Estos carburos pueden contribuir a la resistencia al desgaste de estos materiales.

### II.1.3.2) Aleación Co-Cr-Mo con bajo y alto contenido de carbono (ASTM F799, F1537)

Estas aleaciones son una modificación de la  $F75$ , las cuales son sometidas a procesamientos mecánicos como forja en caliente (alrededor de los  $800\text{ }^\circ\text{C}$  ( $1073.15\text{ K}$ )) después de la colada. Las aleaciones  $F799$  y  $F1537$  tienen una composición química  $Co-28Cr-6Mo$  y están clasificadas en tres tipos: las aleaciones 1 y 2 cuentan con un bajo ( $C \leq 0.14\%$  en peso) y alto ( $0.15\%$  en peso  $\leq C \leq 0.35\%$  en peso) contenido de carbono, respectivamente. La aleación 3 contiene  $Al$  (Aluminio) y  $La$  (Lantano), que forman partículas de óxido que proveen endurecimiento por dispersión [1, 15]. La microestructura de este tipo de aleaciones presenta un grano más trabajado en comparación con la aleación  $F75$ . Además, la fase predominante producto de una transformación por deformación es la HCP (hexagonal compacta), la cual se forma a partir de una matriz FCC (cúbica centrada en las caras). La fatiga, el esfuerzo de cedencia y la última resistencia a la tensión de estas dos aleaciones son aproximadamente el doble en comparación con la aleación  $F75$  [1, 15].

### II.1.3.3) Aleaciones Co-Cr con contenido de Ni (F90, F562, F1058)

El contenido de níquel permitido para la aleación  $F75$  tiene que estar por debajo del  $0.5\%$  en peso y, para la aleación  $F799$  y  $F1537$  se debe mantener por debajo del  $1.0\%$  en peso [15]. La aleación  $F90$  es conocida como “*Haynes Stellite 25 (HS-25)*”, su composición química es  $Co-20Cr-15W-10Ni$ . El tungsteno y el níquel son adicionados para mejorar la maquinabilidad y sus propiedades de fabricación [1, 15]. En el estado de recocido, sus propiedades mecánicas se asemejan a las de la  $F75$ . Pero cuando se somete a un trabajado mecánico en frío del  $44\%$  de reducción, sus propiedades mecánicas aumentan más del doble con respecto a la  $F75$ .

La aleación  $F562$  conocida como  $MP35N$ , cuenta con altas cantidades de  $Cr-Mo$  y su composición química es  $Co-35Ni-20Cr-10Mo$ . Las letras “*MP*” se refieren a las múltiples fases presentes (“*Multiple-Phases*”) en su microestructura. La aleación puede ser procesada por diversos tratamientos térmicos y trabajado mecánico en frío para producir una microestructura controlada y una alta resistencia a la tensión [1, 15]. Otra propiedad interesante es su resistencia a la corrosión ante agua marina (con presencia de iones de cloro), bajo

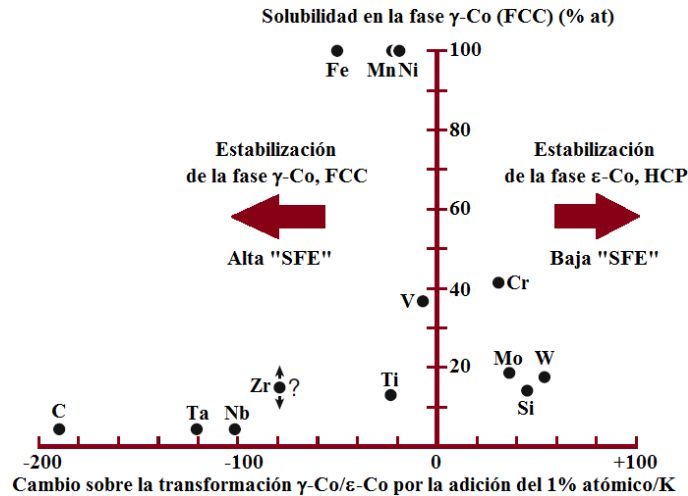




condiciones de esfuerzo. El trabajado en frío incrementa significativamente la resistencia de este material. Sin embargo, el trabajado en frío es complicado especialmente cuando se requieren dispositivos de gran tamaño como los tallos de las prótesis de cadera. En estos casos, solo se pueden llevar a cabo procesos de forja en caliente para fabricar implantes con esta aleación [1, 15, 19].

La aleación *F1058* también conocida como “*Elgiloy*” presenta una composición *40Co-20Cr-16Fe-15Ni-7Mo*. Es muy atractiva para la fabricación de implantes neuroquirúrgicos y vasculares (aneurismas neuronales y grapas microvasculares, entre otros). Debido a su alta recuperación elástica cuando se somete a trabajo mecánico en frío [1, 3, 15].

Las aleaciones anteriormente mencionadas cuentan con elementos que afectan significativamente la transformación martensítica  $\gamma\text{-Co} \leftrightarrow \varepsilon\text{-Co}$ . La influencia de elementos como el *Cr*, *Mo*, *W*, *Ni* entre otros se muestra en la Figura 5. De esta manera, los tratamientos termomecánicos utilizados determinan el tamaño y la distribución de las bandas HCP resultantes. Y en consecuencia, el grado de fortalecimiento del material (aumento en las propiedades mecánicas) producto de la interacción entre dislocaciones con fronteras de interface  $\gamma\text{-Co}$ , FCC  $\leftrightarrow \varepsilon\text{-Co}$ , HCP a lo largo de la estructura [1, 3, 15].



**Figura 5.** Efecto de los elementos aleantes sobre la temperatura de transformación  $\varepsilon\text{-Co}$ , HCP  $\leftrightarrow \gamma\text{-Co}$ , FCC como función de la solubilidad de los elementos en la fase  $\gamma\text{-Co}$ , FCC. NOTA: el eje horizontal muestra el cambio en la temperatura de transformación  $\varepsilon\text{-Co} \leftrightarrow \gamma\text{-Co}$  para el cobalto puro con 1 % atómico de elementos aleantes. El eje vertical muestra la solubilidad de los elementos aleantes en la fase  $\gamma\text{-Co}$ , FCC [15].

A pesar de las superiores propiedades mecánicas que presentan las aleaciones con altos porcentajes de níquel. Una gran desventaja está relacionada precisamente con éste elemento. Está reportado que 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 animales o en el hombre) [20-22].

#### II.1.3.4) Aleaciones *Co-Cr-Mo* libres de *Ni* con enriquecimiento de *N*

El módulo elástico para las aleaciones *Co-Cr* es alto en comparación con los reportados para las aleaciones base titanio y los aceros inoxidable. Los valores reportados de módulo de elasticidad para las aleaciones *Co-Cr* están en el intervalo de 220 a 234 *GPa* [19]. Por esta razón, las aleaciones *Co-Cr* se emplean en dispositivos biomédicos tales como “*stents*”. Un reto a vencer en aplicaciones como la antes mencionada, es que los materiales deben contar con una alta propiedad de deformación plástica. Esta propiedad está limitada en aleaciones *Co-Cr* solidificadas convencionalmente, puesto que, a temperatura ambiente presentan una microestructura bifásica (mezcla de fase  $\gamma$ -Co, FCC y martensita atómica  $\epsilon$ -Co, HCP). En este sentido, se han implementado diversos tratamientos térmicos a las aleaciones *Co-Cr-Mo* para controlar la transformación de fase FCC  $\leftrightarrow$  HCP y, en consecuencia, su microestructura. En la actualidad, A. Chiba y colaboradores [23-25] han adicionado un cuarto elemento a las aleaciones *Co-Cr-Mo* para mejorar las propiedades mecánicas de éstas aleaciones vía estabilización de la fase  $\gamma$ -Co, FCC a temperatura ambiente. El nitrógeno (*N*) tiene una alta capacidad de estabilizar la fase  $\gamma$ -Co, FCC. Esto lo hace muy atractivo para actuar como sustituto del níquel, el cual ha causado gran alerta puesto que se reporta como un elemento biológicamente tóxico [20-22].

En la Tabla 3 y la Figura 6, se muestran las propiedades mecánicas mínimas requeridas para las aleaciones *Co-Cr* estandarizadas por la *ASTM* indicadas en las Subsecciones II.1.3.1, II.1.3.2, II.1.3.3 y II.1.3.4. Como se ha mencionado, la variación de elementos aleantes, los tratamientos térmicos y termomecánicos pueden mejorar radicalmente las propiedades mecánicas de las aleaciones *Co-Cr*. Por ejemplo, el *Mo* se adiciona a las aleaciones *Co-Cr* en general para refinar su grano, resultando en una mayor resistencia después de la colada o forja [19]. El *Zr* adicionado a la aleación *F75* produce microestructuras más finas en la condición de colada, lo que conlleva a un aumento en la resistencia a la tracción y la elongación [15].

Por otra parte, las adiciones de *N* mejoran el trabajo de forja para las aleaciones *Co-28Cr-6Mo* suprimiendo la formación de la fase  $\sigma$  y la transformación FCC  $\leftrightarrow$  HCP (estabiliza la fase  $\gamma$ -Co, FCC). También mejora el trabajado mecánico en caliente para la aleación *Co-28Cr-6Mo-0.16N* en un intervalo de temperatura de 1000 °C a 1200 °C (1273.15 K a 1473.15 K). La adición de *N* incrementa la resistencia mecánica en las aleaciones *Co-Cr-Mo* [15]. Sin embargo, una cantidad excesiva ( $N > 0.10$  % en peso) de nitrógeno en las aleaciones *Co-Cr-Mo* reduce su endurecimiento por deformación. Debido a la supresión de la formación de fallas de apilamiento (“*Stacking Faults: SF*”) que, a su vez, evita la transformación







martensítica por deformación. Esto tiene como resultado una disminución de la ductilidad ante esfuerzos de tracción para estas aleaciones [26].

### II.2) Generalidades de las aleaciones base Co-Cr para aplicaciones biomédicas

En la Figura 5 se puede observar que los elementos como el *Fe*, *Mo*, *Ni* y *C* disminuyen la temperatura de la transformación martensítica (HCP a FCC); ya que son estabilizadores de la fase  $\gamma$ -Co, FCC. Por otro lado, el *Mo*, *W* y *Si* incrementan la temperatura de la transformación  $\varepsilon$ -Co, HCP  $\leftrightarrow$   $\gamma$ -Co, FCC, estabilizando la fase HCP [15]. El cromo además de estabilizar la fase HCP juega un papel vital en las aleaciones *Co-Cr* para aplicaciones biomédicas. Al formar una capa pasiva en su superficie (principalmente compuesta por óxido de cromo- $Cr_2O_3$ ), le brinda la excelente resistencia a la corrosión que las caracteriza.

**Tabla 3.** Propiedades mecánicas mínimas requeridas en las aleaciones base *Co-Cr* utilizadas en aplicaciones biomédicas, NOTA: C: Colada; TR: Tratamiento de Recocido; R: Recocido; TF: Trabajado en Frío; E: Envejecimiento.

Descripción del Proceso	$\sigma_{cedencia}(MPa)$	$\sigma_{Ult}(MPa)$	% <i>Elon</i>	$\sigma_{fatiga}(10^7)$
F75-C, [E]	450	655	8	---
F75-C+TR, [3]	450-530	655-890	11-17	207-310
F799-forjada(bajo C), [3]	875-995	1320-1450	19-26	670-800
F799-forjada(alto C), [3]	~1175	~1510	~10	---
F1537-R (1050°C), [E]	517	897	20	---
F1537-TC, [E]	700	1000	12	---
Co-Ni (MP35N) – F 562				
R (1050°C), [3]	300	800	40	340
TF (50% red. área), [3]	650	1000	20	435
TF + E, [3]	1900	2050	10	405
Otras aleaciones base Co-Cr				
F1058 TF + E (alambre), [3]	1240-1450	1860-2275	---	---
F563 TF + E, [3]	827-1172	1000-1310	12-18	---



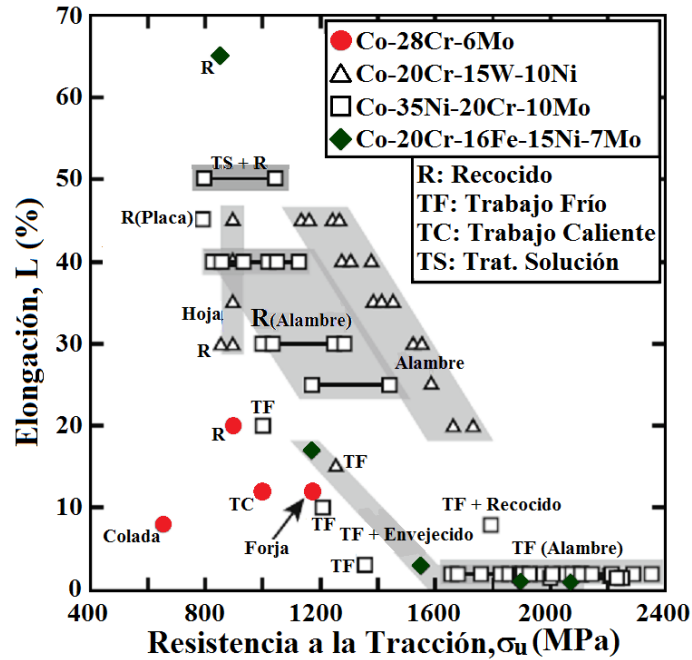


Figura 6. Resistencia a la tracción y elongación (mínima requerida) para las aleaciones biomédicas *Co-Cr* estandarizadas por la ASTM [15].

Cabe mencionar que la transformación martensítica está íntimamente relacionada con la microestructura y las propiedades mecánicas de las aleaciones *Co-Cr*.

Conforme al sistema cobalto [27] existe una transformación alotrópica aproximadamente a los  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $673.15\text{ K}$ ), donde la fase HCP (hexagonal compacta), es la fase estable a temperatura ambiente. Por arriba de la temperatura de transformación y hasta la temperatura de fusión ( $1495\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $1768.15\text{ K}$ )), se encuentra el dominio de la fase cúbica centrada en las caras (FCC),  $\gamma$ -Co. En esta transformación predomina el proceso de cizalla, por lo cual es clasificada como martensítica. La temperatura de la transformación puede variar significativamente dependiendo de la adición de elementos aleantes en cobalto [15]. La Figura 5 resume el efecto de los elementos aleantes respecto a la temperatura de transformación de las fases FCC  $\leftrightarrow$  HCP para el cobalto puro.

Respecto a la aleación *Co-Cr* más estudiada para aplicaciones biomédicas, *F75*, se tiene que su punto de fusión está alrededor de los  $1350\text{ }^{\circ}\text{C} - 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $1623.15\text{ K} - 1723.15\text{ K}$ ). Debido al método de solidificación por el que se obtiene convencionalmente (Figura 4 (a-b)), la fase retenida en mayor porcentaje a temperatura ambiente es la cúbica centrada en las caras ( $\gamma$ -Co, FCC), a pesar de ser metaestable. Esto como consecuencia de las limitadas fuerzas impulsoras disponibles a la temperatura de la transformación martensítica, la cual se lleva a cabo muy lentamente [1, 3, 15, 28, 29]. Lo anterior se puede ilustrar mejor con ayuda del diagrama de fases correspondiente al sistema *Co-Cr* que se muestra en la Figura 7.



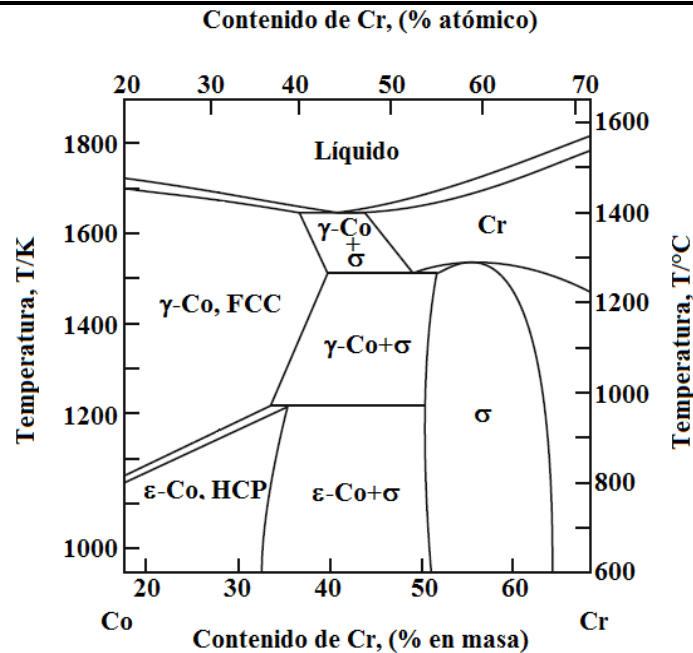


Figura 7. Diagrama de fases para el sistema binario *Co-Cr*.

Hasta ahora se ha hablado mucho sobre la transformación martensítica y se ha llegado a mencionar que en las aleaciones *Co-Cr* solidificadas convencionalmente la fase abundante a temperatura ambiente es la conocida como  $\gamma$ -Co, FCC. En consecuencia, se intuye que la fase  $\epsilon$ -Co, HCP puede ser obtenida a partir de modificaciones microestructurales y distintos procesamientos posteriores a la colada del material. Los cuestionamientos inmediatos son los siguientes: ¿Qué mecanismos están implicados en la transformación martensítica?, ¿Por qué es importante la obtención de la fase  $\epsilon$ -Co, HCP; cuáles son sus repercusiones en las propiedades mecánicas, microestructurales, resistencia a la corrosión y biocompatibilidad de estos materiales?

La solución a la segunda pregunta se dará puntualmente en los Capítulos V y VI (Discusión y Conclusiones, respectivamente) del presente trabajo de investigación. A continuación, se responderá la primera pregunta explicando de forma breve el mecanismo por el cual se lleva a cabo la transformación de fase  $\gamma$ -Co  $\leftrightarrow$   $\epsilon$ -Co. Pero antes se discutirán las características generales de la transformación martensítica.





### II.3) La transformación martensítica $\gamma$ -Co, FCC $\leftrightarrow$ $\varepsilon$ -Co, HCP

Una transformación martensítica solo es posible en estado sólido. Éstas no involucran procesos de difusión y, por consiguiente, la composición del producto es la misma que la de la fase original <sup>[30]</sup>. Tres criterios son suficientes para poder calificar una transformación como martensítica: 1) debe ser adifusional; 2) se produce por un proceso de deformación por corte y; 3) cinética y morfológicamente está dominada por la energía de deformación, originada por los desplazamientos de tipo cortante <sup>[31]</sup>.

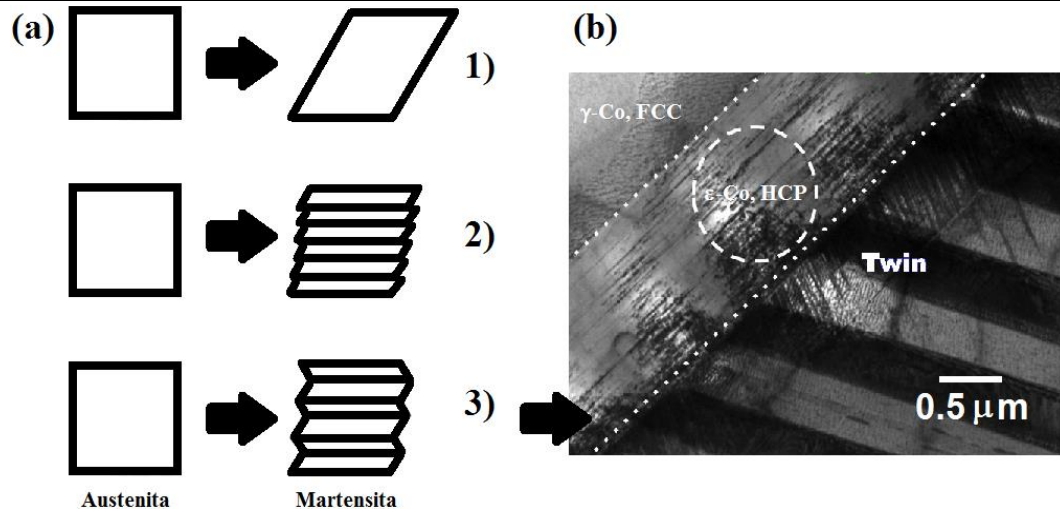
Una definición apropiada y general para la martensita y la transformación martensítica es:

*“Una transformación martensítica es una transformación de fase que ocurre por un movimiento cooperativo de átomos. Y el producto de dicha reacción es denominado como martensita”* <sup>[32]</sup>.

Las características principales de la transformación martensítica son las siguientes:

- › En el caso de las aleaciones *Co-Cr*, la fase  $\gamma$ -Co, FCC se transforma de manera adifusional en  $\varepsilon$ -Co, HCP. La condición necesaria para que ocurra la transformación de fase es que la energía libre de la fase  $\varepsilon$ -Co sea menor que la de  $\gamma$ -Co. Si esto se cumple, existe energía adicional, como resultado de la energía de superficie y la energía de esfuerzos por la deformación. Por esta razón, para que tenga lugar la transformación martensítica, la diferencia entre las energías libres de  $\gamma$ -Co y  $\varepsilon$ -Co deben exceder la energía adicional requerida. Es decir, una fuerza impulsora o exceso de energía libre es necesaria para que la transformación se lleve a cabo <sup>[30-32]</sup>.
- › Los cristales de martensita forman planos hábito definidos respecto a la estructura cristalina de la fase matriz. Para el caso particular de las aleaciones *Co-Cr* el plano hábito (no distorsionado) corresponde al  $\{111\}_{\gamma-Co, FCC} // \{0001\}_{\varepsilon-Co, HCP}$ .
- › Los ejes cristalográficos de los cristales  $\varepsilon$ -Co producidos en un cristal  $\gamma$ -Co tienen una relación definida a aquellos cristales  $\gamma$ -Co sin transformar.
- › Se produce un relieve superficial cuando se forman los cristales de martensita. Debido al cambio de volumen asociado con el cambio de estructura.
- › Los cristales de  $\varepsilon$ -Co, HCP se forman con un plano hábito definido, con relaciones de orientación definidas respecto a la fase  $\gamma$ -Co, FCC y un relieve superficial definido. Esto nos conduce a la conclusión de que la transformación se lleva a cabo como resultado de un “re-arreglo” coordinado y ordenado de la configuración atómica que tiene lugar durante la transformación.
- › 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 (“twins”), Figura 8.





**Figura 8.** (a) Corte complementario – corte que acompaña la deformación de la red cristalina para relevar esfuerzos internos originados por la transformación martensítica: 1) corte sin variación de la red, 2) deslizamiento de corte (dejando dislocaciones y fallas de apilamiento), 3) corte “twinning” (dejando “twins” internos); (b) Campo claro (“MET” – microscopía electrónica de transmisión) de un área donde se puede apreciar la frontera entre la matriz austenítica ( $\gamma$ -Co, FCC) y un “twin” para una aleación *Co-Cr-Mo* después de una deformación plástica del 8 %.

### II.3.1) Mecanismo de la transformación FCC $\leftrightarrow$ HCP

Para entender el mecanismo por el cual se lleva a cabo la transformación martensítica en las aleaciones *Co-Cr*. La cual consiste en pasar de una estructura cristalina cúbica centrada en las caras ( $\gamma$ -Co, FCC) a una estructura cristalina hexagonal compacta ( $\epsilon$ -Co, HCP). Se debe considerar y entender la naturaleza de las dislocaciones parciales de Shockley.

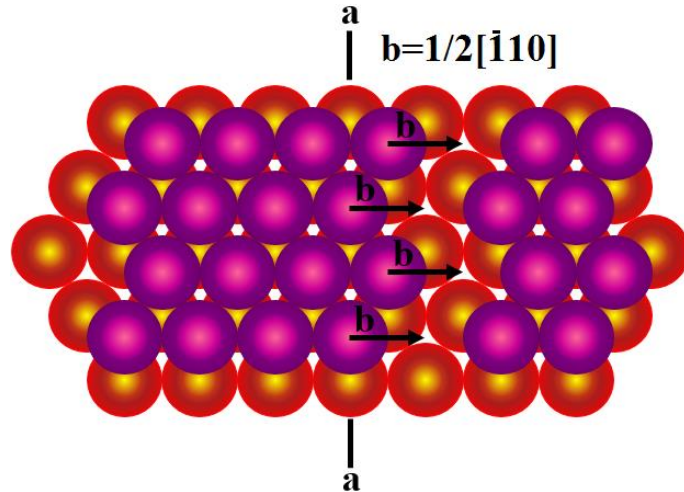
### II.3.2) Dislocaciones en una red FCC (cúbica centrada en las caras) [30-35]:

Se sabe que el plano de deslizamiento principal en una red cristalina cúbica centrada en las caras es el octaédrico  $\{111\}$ . En la Figura 9 se muestra el siguiente evento: los círculos rojos representan al plano compacto (111) en el cual el plano extra de una dislocación de borde termina. Los círculos morados son los átomos en el plano compacto (111) inmediato. Se puede apreciar claramente que en el último plano una fila entera de átomos en zigzag está ausente. Esta fila corresponde al plano omitido de la dislocación de borde. Uno puede imaginar que el movimiento natural de dicha dislocación es el señalado por la flecha negra en la representación gráfica de la Figura 9. Este movimiento de átomos a través del plano corresponde a una distancia horizontal  $b$  que desplaza la dislocación una unidad a la izquierda. El vector  $b$  representa al vector de Burgers para dicha dislocación, el cual es asignado como  $\frac{1}{2}[\bar{1}10]$ . Este movimiento de dislocaciones representa una deformación



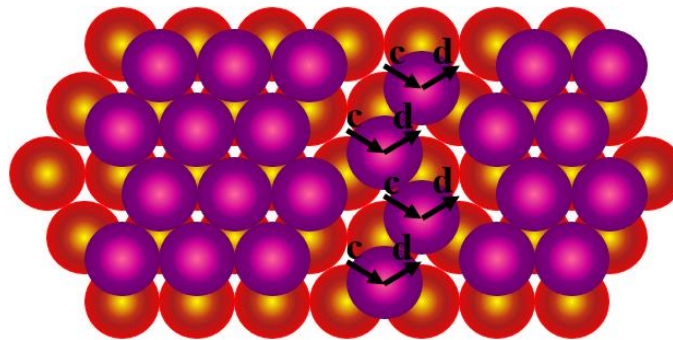


demasiado grande en la red cristalina. Debido a que cada átomo morado en el plano de deslizamiento se verá forzado a “trepar” o escalar sobre el átomo rojo debajo de él y hacia la derecha.



**Figura 9.** Dislocación “perfecta” o total (orientada al borde) en una red cúbica centrada en las caras. Observada hacia abajo sobre el plano de deslizamiento.

Lo anterior, no sucede en la realidad, puesto que el movimiento “natural” de estas dislocaciones es el que está indicado con los vectores etiquetados como *c* en la Figura 10.

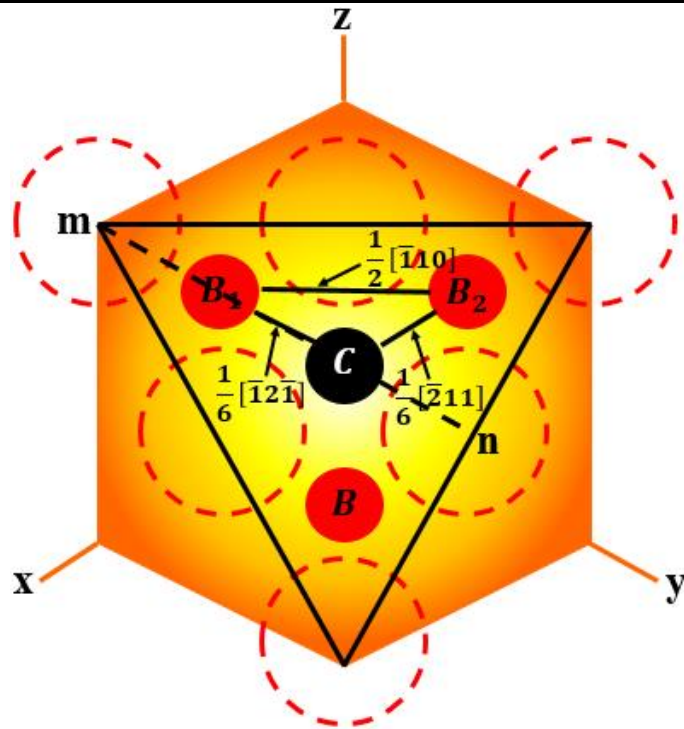


**Figura 10.** Dislocación parcial en una red cristalina cúbica centrada en las caras.

Este movimiento ocurre con mucha menor deformación en la red cristalina. Un segundo movimiento del mismo tipo indicado con los vectores *d*, lleva a los átomos morados a la misma posición final que el movimiento simple indicado en la Figura 9. Cabe remarcar que el acomodo atómico mostrado en la Figura 10 es particularmente importante. Debido a que muestra como una dislocación simple o “perfecta” se puede descomponer en un par de dislocaciones parciales. El vector de Burgers de estas dislocaciones parciales son los vectores *c* y *d* en la Figura 10. La notación de dichos vectores puede ser deducida con ayuda de la Figura 11.







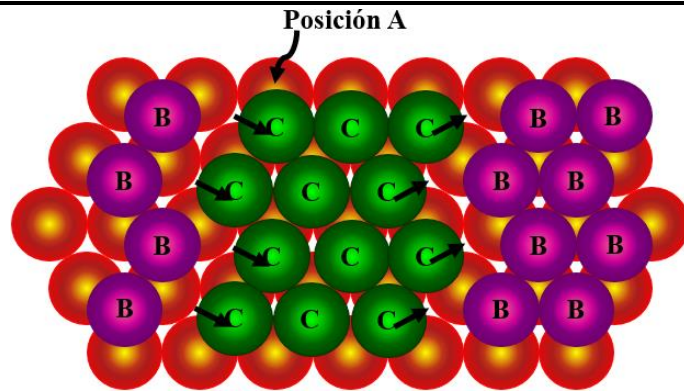
**Figura 11.** Relación de orientación entre los vectores de Burgers de una dislocación total y sus dislocaciones parciales.

La superficie del plano (111) para una red cristalina cúbica centrada en las caras en relación a la estructura de su celda unidad es mostrada en la Figura 11. El vector de Burgers para una dislocación perfecta es igual a la distancia  $B_1B_2$ , mientras que los vectores de Burgers de las dos dislocaciones parciales  $c$  y  $d$  de la Figura 10, corresponden a las distancias  $B_1C$  y  $CB_2$ , respectivamente. Así, la línea  $B_1C$  conduce a la dirección  $[\bar{1}2\bar{1}]$ . El símbolo  $[\bar{1}2\bar{1}]$  representa un vector con una componente negativa en las direcciones  $x$  y  $z$  y una componente de 2 en la dirección  $y$ . Este vector tiene la longitud del doble de la distancia  $mn$  en la Figura 11. Sabiendo que  $B_1C$  es de apenas un tercio de la línea  $mn$  el vector de Burgers para esta dislocación es de  $\frac{1}{6}[\bar{1}2\bar{1}]$ . De esta manera, el vector  $B_2C$  puede ser representado como  $\frac{1}{6}[\bar{2}11]$ . En resumen, una dislocación perfecta en una estructura cristalina cúbica centrada en las caras  $\frac{1}{2}[\bar{1}10]$ , es capaz de disociarse en dos dislocaciones de acuerdo a la siguiente relación:

$$\frac{1}{2}[\bar{1}10] = \frac{1}{6}[\bar{1}2\bar{1}] + \frac{1}{6}[\bar{2}11] \quad (1)$$

La descomposición de una dislocación perfecta en dos dislocaciones parciales disminuye la energía de deformación de la red cristalina (Figura 12).





**Figura 12.** Dislocación extendida, **NOTA:** La disminución de energía de esfuerzos en la red cristalina por la separación de una dislocación perfecta en dos dislocaciones parciales. Se debe a que la energía de una dislocación es proporcional al cuadrado de su vector de Burgers. Además, el cuadrado del vector de Burgers de una dislocación perfecta es más del doble que el cuadrado del vector de Burgers para una dislocación parcial.

Por otra parte, puesto que las dislocaciones parciales de la Figura 10 constituyen esfuerzos de red similares, una fuerza repulsiva existe entre ellas que las obliga a estar siempre separadas. Dicha separación puede adicionar planos de átomos al zigzag simple de la Figura 9, este suceso se representa de forma gráfica en la Figura 12. De esta manera, una dislocación que se ha disociado en un par de dislocaciones parciales separadas (Figura 12) se conoce como *dislocación extendida*. Las discontinuidades en el orden del apilamiento del  $\{111\}$ , o de planos compactos son conocidos como *fallas de apilamiento*.

Ya se ha aclarado el origen y la naturaleza de las dislocaciones parciales de Shockley y, a continuación, se evidenciará su impacto en la transformación martensítica. Pero ahora, se debe considerar a la transformación martensítica como una interfase de deslizamiento entre dos estructuras cristalinas distintas (FCC y HCP). Ambas estructuras se pueden formar mediante el apilamiento de capas de átomos empaquetadas de manera compacta, un átomo sobre otro. Si los átomos en la primera capa se denotan como A, la segunda capa de átomos puede formarse por el llenado de las posiciones B o C (Figura 13). Una u otra posición produce la misma configuración en esta capa. Ahora, se tiene que los átomos de la segunda capa ocupan las posiciones B; esto produce dos formas no equivalentes de apilar la tercera capa. A su vez, si la tercera capa se localiza sobre la primera capa (A), la secuencia de empaquetamiento será ABABA... La adición de más capas genera la estructura cristalina hexagonal compacta (HCP). La celda unitaria y la secuencia de apilamiento se muestran en la Figura 14 (a). El plano compacto puede indexarse como (0001) y las direcciones compactas son del tipo  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ .





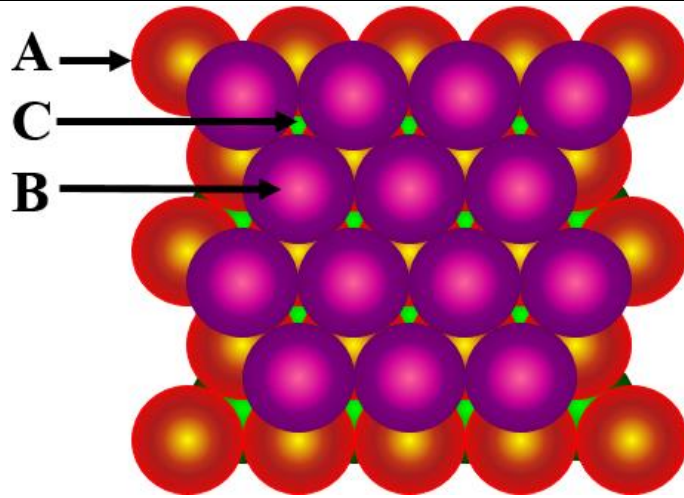


Figura 13. Localización de las posiciones A, B y C en un empaquetamiento compacto.

Ahora bien, si los átomos de la tercera capa son colocados en sitios tipo C, se genera la secuencia  $ABCABC\dots$ , la cual de manera repetida, produce un arreglo compacto con simetría cúbica centrada en las caras (FCC), como se muestra en la Figura 14 (b).

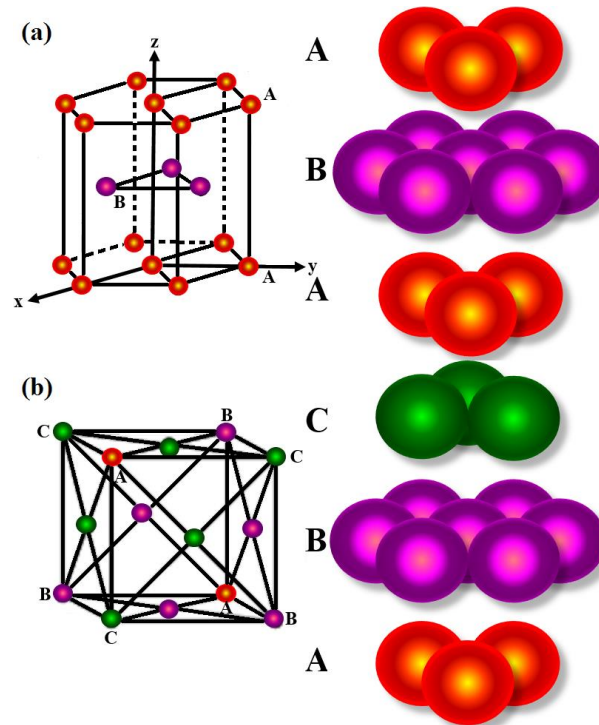


Figura 14. (a) Estructura cristalina hexagonal compacta y su secuencia de apilamiento; (b) Estructura cristalina cúbica centrada en las caras y su secuencia de apilamiento.

Los planos atómicos de empaquetamiento compacto en el caso de la estructura FCC son del tipo  $\{111\}$  y las direcciones de empaquetamiento compacto son del tipo  $\langle 110 \rangle$ .





En términos de la celda unitaria FCC, la distancia entre los sitios  $B$  y  $C$  medida paralelamente a los planos compactos corresponde a vectores del tipo  $\frac{a}{6}\langle 11\bar{2} \rangle$ , Figura 10. Por tanto, como se mostró anteriormente, si una dislocación con un vector de Burgers  $\frac{a}{6}[11\bar{2}]$  se desliza entre dos capas (111) de una red FCC, tal como en las capas 5 y 4 de la Figura 15. Todas las capas arriba del plano de deslizamiento (5, 6, 7...) serán desplazadas en relación a aquellas abajo del plano de deslizamiento por un vector  $\frac{a}{6}[11\bar{2}]$ .

Así, todos los átomos arriba del plano de deslizamiento en los sitios  $B$  se moverán a los sitios  $C$  y los de los sitios  $C$  a los  $A$ ,  $A$  a  $B$ , etc. Este tipo de dislocación parcial con  $b = \frac{a}{6}\langle 11\bar{2} \rangle$  se conoce como *dislocación parcial de Shockley*.

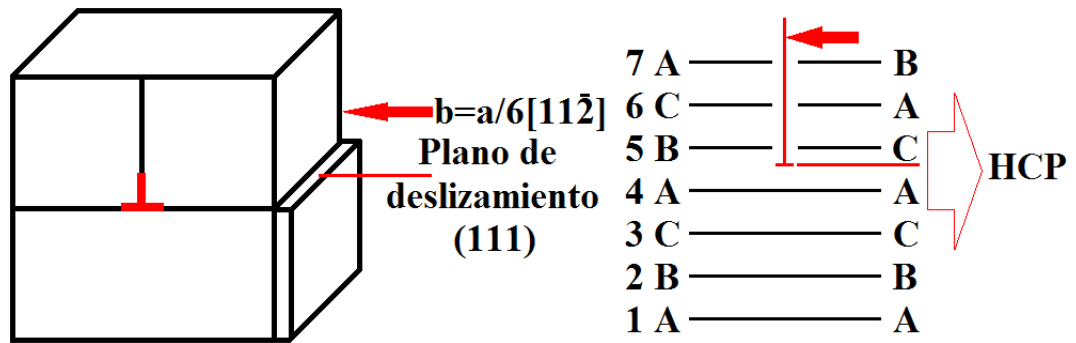


Figura 15. Dislocación parcial de Shockley. La dislocación parcial cambia localmente la secuencia de apilamiento FCC a HCP.

La Figura 15, muestra que la falla de apilamiento altera cuatro capas de material. Tal que esa zona se convierte localmente en una red HCP con secuencia ACAC. 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 sistema.

Ahora, se puede considerar el paso de otra dislocación  $\frac{a}{6}[11\bar{2}]$  entre las capas 6 y 7 de la Figura 16. Para este caso, la región de apilamiento HCP se incrementa en dos capas más. De esta manera, una secuencia de dislocaciones parciales de Shockley entre cada segundo plano (111) formará una interfase deslizante separando regiones cristalinas con estructura FCC y HCP, Figura 17.



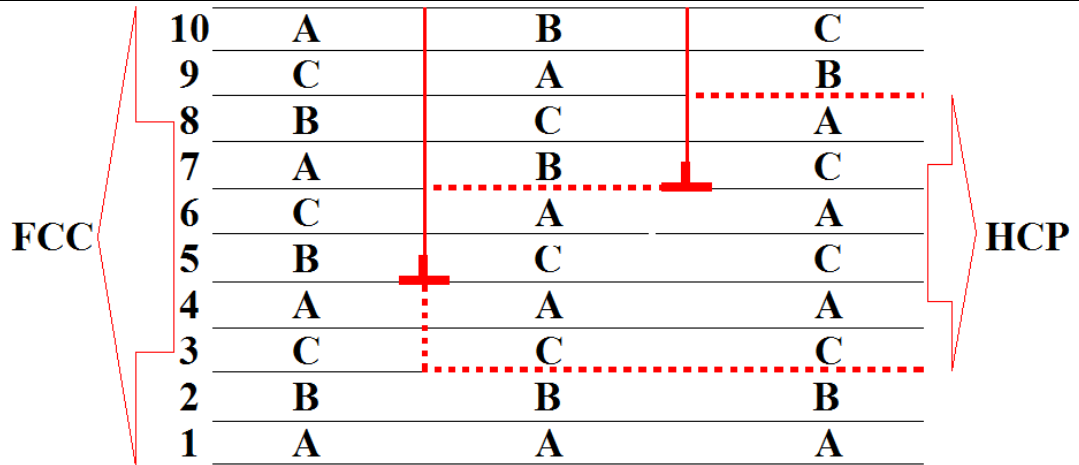


Figura 16. Dos dislocaciones parciales de Shockley sobre planos alternados (111) generando seis capas con apilamiento HCP.

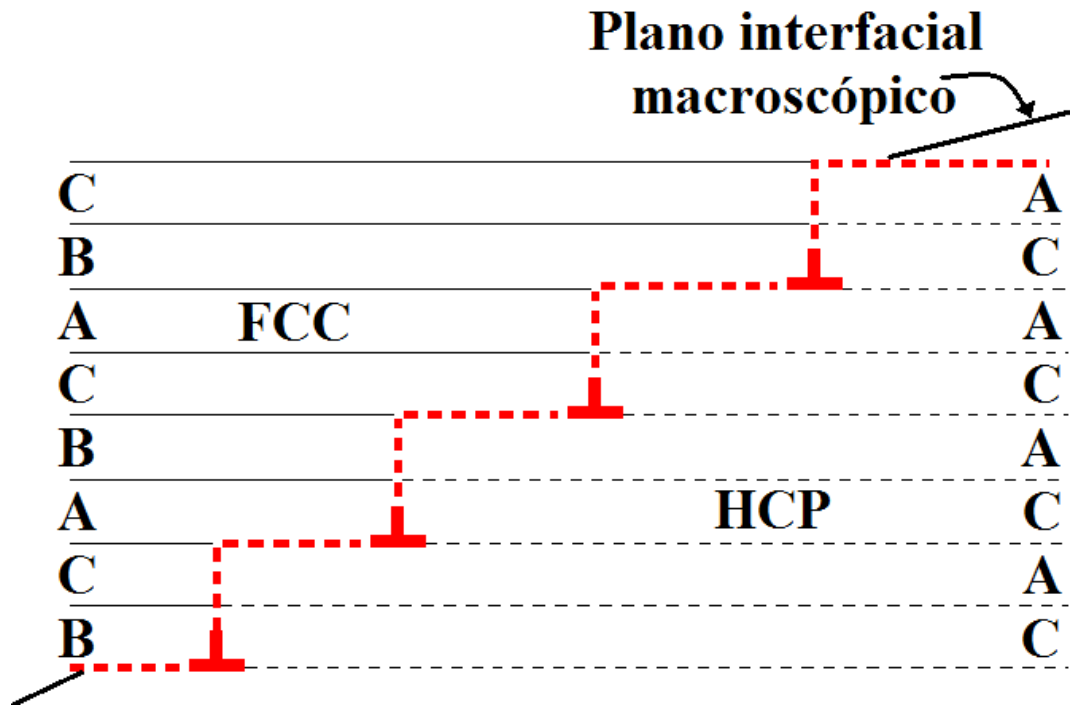


Figura 17. Arreglo de dislocaciones parciales de Shockley en la interface formada entre cristales FCC y HCP.

Los planos de deslizamiento de las dislocaciones interfaciales son continuos en las redes FCC y HCP y los vectores de Burgers de las dislocaciones. Los cuales necesariamente yacen en el plano de deslizamiento, formando un ángulo con el plano macroscópico interfacial. 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 espaciamento de dos planos compactos.





II.3.3) Dislocaciones extendidas en sistemas con estructura hexagonal [30-35]:

Para el sistema hexagonal se tiene que la disociación de una dislocación perfecta sobre el plano basal se puede expresar como sigue:

$$\frac{1}{3}[\bar{1}2\bar{1}0] = \frac{1}{3}[01\bar{1}0] + \frac{1}{3}[\bar{1}100] \quad (2)$$

Como se había mencionado en la Figura 8, una característica del deslizamiento de interfaces formadas por arreglos de dislocaciones es que pueden producir cambios macroscópicos en el cristal. Este tipo de deformación por corte es similar al que se produce durante el maclado de la red FCC, solo que en este caso la dislocación parcial se mueve a través de cada plano (111) sucesivo. En el caso de la transformación martensítica, la dislocación parcial se mueve a lo largo de cada dos planos compactos paralelos, lo cual resulta en un corte de menor magnitud, Figura 18.

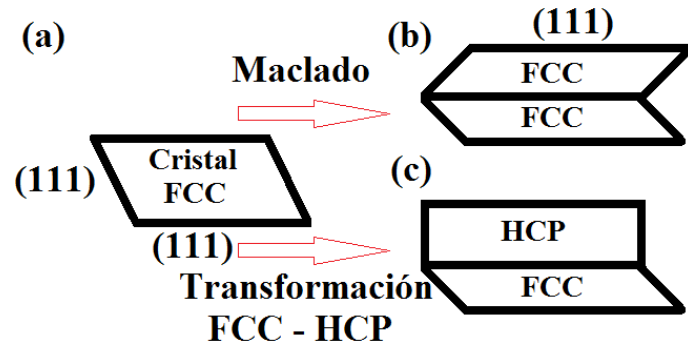


Figura 18. (a) Cristal FCC; (b) Cambio de forma consecuencia del maclado; (c) Cambio de forma asociado a la transformación FCC ↔ HCP. En ambos incisos el desplazamiento por corte ocurre en el plano del papel.

El cambio de forma asociado a la transformación es similar al producido durante el maclado, sin embargo, la deformación generada es menor. Pero suficiente para deformar al mismo tiempo la red que rodea la placa de martensita. Cabe remarcar, que la fuerza motriz que deforma la matriz y mueve la interfase proviene de la disminución en la energía libre que acompaña la transformación de fase.

II.3.4) Mecanismo polar [36]:

La deformación por corte requerida para el movimiento de los primeros planos cristalinos durante la transformación martensítica FCC ↔ HCP, es fácil de explicar en términos de la disociación de dislocaciones unitarias en dislocaciones parciales de Shockley. Sin embargo, para que la transformación progrese es necesaria la generación de una parcial que tenga el signo adecuado sobre cada plano compacto sucesivo. Un mecanismo propuesto para que lo anterior se lleve a cabo es el conocido como *mecanismo polar*. Respecto a la Figura 19,  $\overline{OB}$





es una dislocación parcial de tipo  $\frac{1}{6}\langle 112 \rangle$  la cual termina sobre la dislocación  $AOC$ . Si el deslizamiento de dicha dislocación produce una macla, los vectores de Burgers de  $OA$  y  $OC$  tienen una componente helicoidal normal a  $OB$ , con una magnitud  $\delta$  igual a la distancia interplanar (111). De esta manera,  $OB$  realiza un círculo alrededor de  $AOC$ , levantando una superficie helicoidal con una altura igual a  $\delta$ . El esfuerzo de corte aplicado tendrá como consecuencia que la parcial pase alrededor de la dislocación vertical o “de polo”, dejando una macla cortada homogéneamente a su paso.

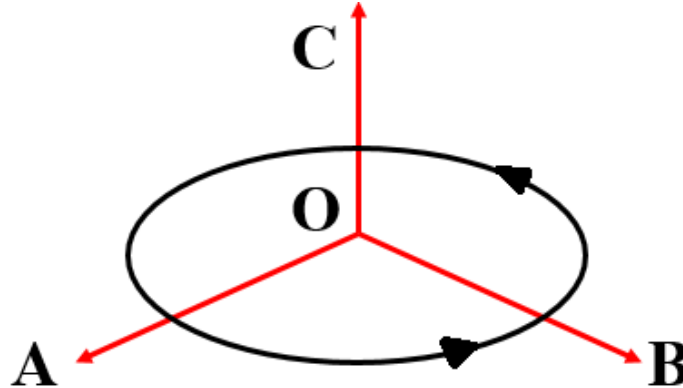


Figura 19. Diagrama esquemático del mecanismo polar para la generación de un corte reticular homogéneo.

Si la dislocación  $AOC$  tiene una componente de tornillo más grande,  $2\delta$ , entonces la parcial pasará por cada plano (111) y, en vez de producir una macla de deformación dejará atrás una capa con estructura cristalina HCP. Así, dado que la transformación martensítica ocurre mediante un proceso de corte, cuando un esfuerzo cortante tiene la orientación adecuada el resultado es el crecimiento de una placa de martensita. Por último, las dislocaciones no siempre vienen sobre cada tercer plano, en consecuencia, existen muchas fallas de apilamiento (capas delgadas con apilamiento FCC) en la nueva estructura HCP.

#### II.4) Obtención de la fase $\epsilon$ -Co, HCP a partir de la variación de la velocidad de enfriamiento (solidificación rápida en aleaciones Co-Cr vs solidificación convencional)

Con respecto a la segunda pregunta de la Sección II.2, planteada como sigue: ¿Por qué es importante la obtención de la fase  $\epsilon$ -Co, HCP; cuáles son sus repercusiones en las propiedades mecánicas, microestructurales, resistencia a la corrosión y biocompatibilidad de estos materiales? La respuesta a esta interrogante comienza teniendo en cuenta que, ante las condiciones convencionales de solidificación antes mencionadas para las aleaciones Co-Cr. En condición de colada, siempre se tendrá la presencia de dos fases, siendo predominante la fase  $\gamma$ -Co, FCC y, presentándose en forma residual la fase  $\epsilon$ -Co, HCP. H. Lopez <sup>[37]</sup> reporta un porcentaje de más del 96 % en volumen de fase  $\gamma$ -Co, FCC (menos de 4 % en volumen de fase HCP residual) para la aleación Co-Cr-Mo-C en condición de colada. J. B. Vander Sande y A. Salinas-Rodriguez <sup>[38, 39]</sup> concuerdan con éste porcentaje de fase FCC para aleaciones





*Co-Cr* en condición de colada. Con esto, se vislumbra que la obtención de la fase  $\epsilon$ -Co, HCP en las aleaciones *Co-Cr* es un reto importante. Diversas investigaciones están dedicadas a la transformación martensítica en aleaciones *Co-Cr* [37, 38, 40-45] utilizadas en aplicaciones biomédicas. Varios autores [29, 46] han demostrado que un mayor porcentaje de fase HCP en aleaciones *Co-Cr* mejora la resistencia al desgaste y, en consecuencia, sus propiedades tribológicas. Sin embargo, al día de hoy la fase  $\epsilon$ -Co (HCP) no ha sido explotada y evaluada ampliamente tanto microestructuralmente ni en cuanto a sus propiedades mecánicas.

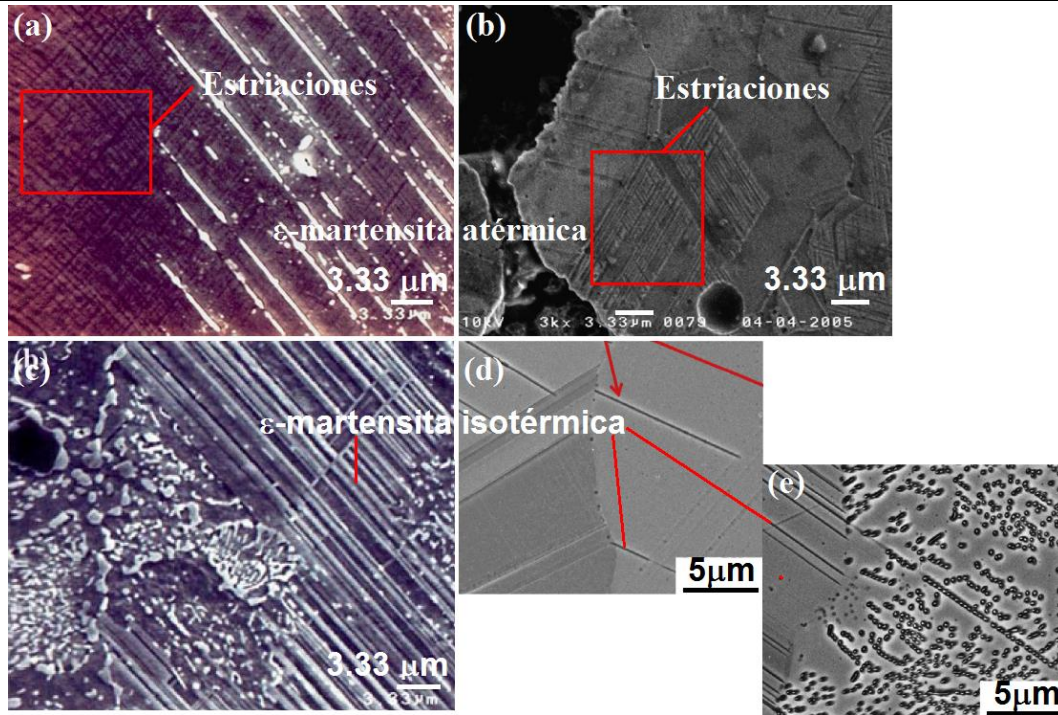
Se sabe que la transformación martensítica ( $\gamma$ -Co, FCC  $\leftrightarrow$   $\epsilon$ -Co, HCP) puede ser inducida por tres modos cinéticos: 1) atérmico, 2) isotérmico y, 3) inducido por deformación. El producto resultante de la reacción llevada a cabo por cualquiera de estos tres modos es conocido como  $\epsilon$ -martensita [40, 41]. En el presente trabajo de investigación solo se tiene evidencia experimental de los dos primeros. Con respecto a la transformación atérmica, la cantidad de  $\epsilon$ -martensita está en función solo de la temperatura a la cual la aleación es enfriada (o templada), mas no del tiempo de permanencia a dicha temperatura [41]. La reacción atérmica comienza a una temperatura,  $M_s$ , bien definida [41].

En el modo isotérmico de transformación, la reacción procede en función del tiempo a una temperatura constante [41]. La transformación inicialmente es lenta, pero incrementa de 10 a 50 veces una vez que la transformación ha progresado en un porcentaje pequeño [41]. Este fenómeno es conocido como “autocatálisis”. Para poder alcanzar una transformación isotérmica se requiere de una activación térmica. Se puede medir la velocidad de la transformación a diferentes temperaturas y calcular una energía de activación para el estudio de su cinética [41].

Las transformaciones martensíticas son de primer orden en un sentido termodinámico y, por tanto, son del tipo nucleación – crecimiento [41]. Una descripción de la cinética de la transformación requiere del conocimiento tanto de la velocidad de nucleación como de crecimiento de la  $\epsilon$ -martensita, en función del tiempo y la temperatura. Es importante tener en cuenta que la cinética de nucleación está gobernada por la dinámica del avance de las dislocaciones de frontera. Generalmente, este movimiento es tan rápido que no muestra notoriamente su dependencia respecto al tiempo. Sin embargo, en la nucleación isotérmica la dependencia respecto al tiempo se ve reflejada en que el esfuerzo necesario para mover una dislocación tiene tanto una componente atérmica como una térmica [41]. La última componente puede ser asistida por fluctuaciones térmicas, lo cual resulta en una nucleación dependiente del tiempo. Cuando las fuerzas químicas motrices disponibles existen en gran cantidad, la asistencia de la energía térmica no es necesaria; también cuando la activación por volumen es grande, la energía térmica es poco efectiva. Estas situaciones conducen a una reacción independiente del tiempo, la cual corresponden al modo cinético atérmico [41].







**Figura 20.** Micrografías electrónicas de barrido: (a) Aleación *Co-Cr-Mo-C* en condición de colada mostrando la aparición placas de  $\epsilon$ -martensita formada atérmicamente durante el temple. Después de someterse a un tratamiento de homogeneización a  $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $1423.15\text{ K}$ ) durante  $1\text{ hora}$  <sup>[37]</sup>; (b)  $\epsilon$ -martensita formada atérmicamente después de un tratamiento de sinterizado a  $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $1423.15\text{ K}$ ) seguido de un enfriamiento a temperatura ambiente <sup>[47]</sup>; (c) Evolución de placas de  $\epsilon$ -martensita y colonias perlíticas formadas isotérmicamente después de un recocido a  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $1123.15\text{ K}$ ) durante  $120\text{ horas}$  <sup>[37]</sup>; (d) Aleación *Co-29Cr-6Mo-0.2N* envejecida a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $1073.15\text{ K}$ ) durante  $10.8\text{ ks}$  (izq.) y; (e)  $21.6\text{ ks}$  (der.) <sup>[48]</sup>.

La Figura 20 muestra las morfologías características de la  $\epsilon$ -martensita formada atérmica e isotérmicamente derivadas de distintos procesos descritos en el pie de figura. Después de la homogeneización de la aleación *Co-Cr-Mo-C* a  $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $1423.15\text{ K}$ ) durante  $1\text{ hora}$  se espera que la fase HCP desaparezca. Para posteriormente transformar alrededor del  $12\%$  de  $\epsilon$ -martensita atérmicamente templando la muestra al aire desde la temperatura de homogeneización indicada anteriormente <sup>[37]</sup>. La martensita atérmica se caracteriza morfológicamente por la presencia de un enrejado de finas marcas rectas transgranulares dentro de las dendritas FCC. El desarrollo de este arreglo de enrejado está relacionado con la formación de la  $\epsilon$ -martensita atérmica (HCP), a partir del plano hábito (111) de la fase matriz con estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC), Figura 20 (a). Como se explicará en la Sección II.6, las fallas de apilamiento intrínsecas son consideradas como embriones potenciales HCP. Debido a que el movimiento de las dislocaciones parciales de Shockley en cada plano alterno FCC da lugar a un cristal en bulto HCP. La Figura 20 (b) muestra la morfología de la  $\epsilon$ -martensita atérmica producto de la sinterización por arriba de los  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $1173.15\text{ K}$ ) de polvos de la aleación *Co-Cr-Mo* con  $0.05\%$  de C, enfriados a temperatura ambiente <sup>[47]</sup>. En dicha investigación, se demostró que con una temperatura de sinterización







de  $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $1523.15\text{ K}$ ) y un enfriamiento posterior en aire, se puede lograr hasta un 70 % en volumen de  $\varepsilon$ -martensita atérmica [47]. H. Lopez [47] reporta que un incremento en las temperaturas de sinterización promueve la generación de embriones de  $\varepsilon$ -martensita. Como resultado de la formación de una mayor densidad de defectos que actúan como sitios de nucleación de la fase  $\varepsilon$ -HCP.

Como se mencionó anteriormente, se sabe que la martensita transformada isotérmicamente incrementa continuamente con el tiempo de tratamiento térmico aplicado (envejecido, recocido, entre otros). En la Figura 20 (c) se muestra la morfología producida isotérmicamente al someter una aleación *Co-Cr-Mo-C* a un recocido a  $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $1423.15\text{ K}$ ) durante 120 horas. Se reporta [37] que la secuencia de la transformación comienza con eventos de nucleación autocatalítica localizada de  $\varepsilon$ -martensita en los carburos secundarios más cercanos. Acompañado del simultáneo desarrollo de las placas delgadas de martensita paralelas y dispersas, las cuales se presentan preferencialmente en el centro de los brazos dendríticos [37]. Cabe mencionar, que las placas de martensita isotérmica siguen las direcciones paralelas de las estrías relacionadas con la martensita atérmica. A. Chiba y colaboradores [48] indican que la cantidad de precipitados en las aleaciones *Co-Cr* incrementan cuando los tiempos de tratamiento térmico son muy largos. La Figura 20 (d) ejemplifica este hecho, puesto que con 10.8 ks de envejecido la cantidad de precipitados es relativamente pequeña. Por el contrario, cuando la aleación *Co-29Cr-6Mo-0.2N* es envejecida a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $1073.15\text{ K}$ ) durante 21.6 ks la cantidad de precipitados incrementa considerablemente. En la Figura 20 (d) también se muestra una microestructura de tipo lamelar, la cual consiste de precipitados rodeados de la fase  $\varepsilon$ -martensita (HCP) que se presenta como trazas lineares indicadas con flechas rojas [48].

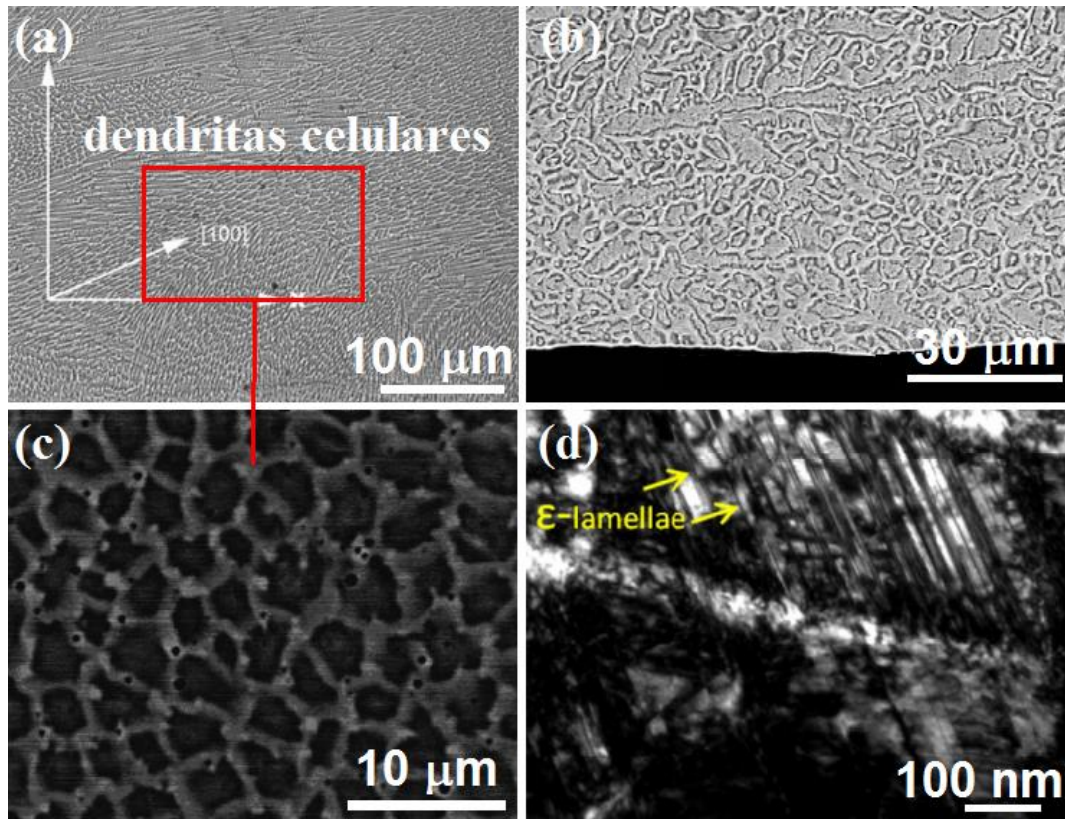
En la Subsección II.1.3, se mencionó que las propiedades mecánicas de cualquier aleación pueden mejorarse drásticamente dependiendo de la composición química y su procesamiento. Lo anterior, está íntimamente relacionado con la capacidad de modificar su microestructura, a partir del proceso por el cual se obtenga dicha aleación. A su vez, promover la obtención de cualquiera de las fases características presentes en las aleaciones *Co-Cr* ( $\gamma$ -Co, FCC -  $\varepsilon$ -Co, HCP) también tendrá un efecto directo en las propiedades mecánicas del material. En este sentido, varios investigadores han reportado que la transformación martensítica en las aleaciones base *Co-Cr* se ve fuertemente influenciada por la variación de la velocidad de solidificación [40, 46-52].

C. G. Meacock y R. Vilar [46] reportan la obtención de hasta 44 % en volumen de fase HCP transformada atérmicamente. A partir de la microdeposición vía láser de la aleación *F75* (*Co-Cr-Mo*), la microestructura resultante consiste de dendritas celulares con regiones interdendríticas enriquecidas de *Cr* y *Mo*. Además, se tiene la presencia de una gran cantidad de precipitados identificados como  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , y  $\text{Cr}_3\text{Si}$ , Figura 21 (a). Por otro lado, A. Chiba [50] y colaboradores sugieren que velocidades de solidificación altas suprimen la formación de la fase  $\varepsilon$ -martensita atérmica en las aleaciones *Co-Cr-Mo*. Esta conclusión





fue resultado de la obtención de alambres, partiendo de una aleación *Co-Cr* utilizando una modificación de la técnica “*melt-spinning*”. Finalmente, G. Barucca y colaboradores <sup>[52]</sup> alcanzaron un porcentaje de martensita atérmica similar (49 % en volumen) al obtenido por C. G. Meacock y R. Vilar <sup>[46]</sup>. En su investigación se produjo una aleación *Co-Cr-Mo* a partir de la sinterización por láser directamente del metal (“*Direct Metal Laser Sintering, DMLS*”). La microestructura resultante <sup>[52]</sup> es homogénea y está compuesta por una red intrincada de  $\epsilon$ -martensita atérmica con morfología lamelar, la cual se encuentra dentro de la fase  $\gamma$ -Co, FCC. Las microestructuras correspondientes a las investigaciones descritas anteriormente se pueden observar en la Figura 21 (a-c).

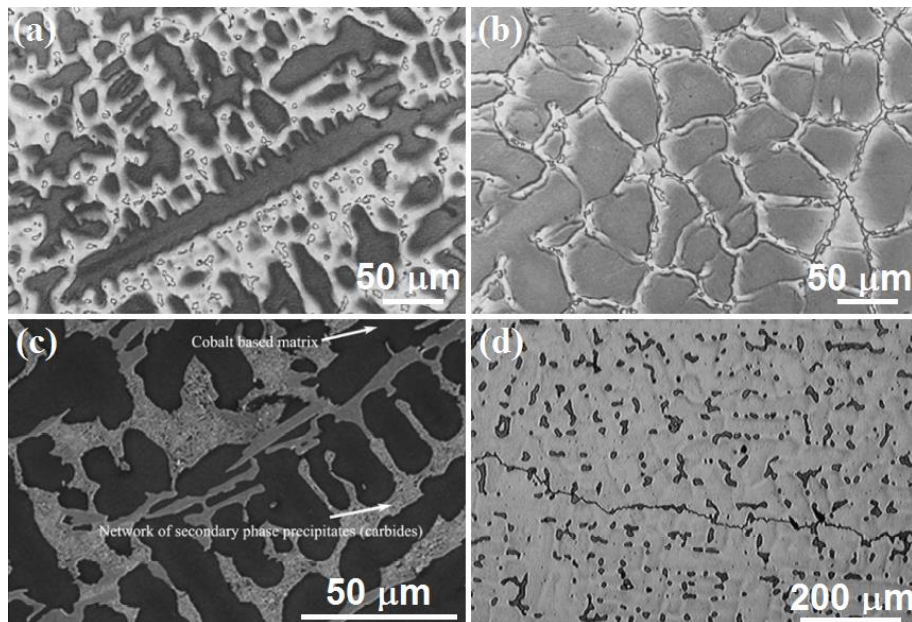


**Figura 21.** (a-c) Micrografía electrónica de barrido mostrando la microestructura de una aleación *Co-Cr-Mo* obtenida a partir de la microdeposición de polvos de una aleación *Co-Cr-Mo* vía laser (sección longitudinal). La microestructura está compuesta por dendritas celulares en las cuales se tiene regiones interdendríticas segregadas ricas en *Cr* y *Mo* <sup>[46]</sup>; (b) Micrografía electrónica de barrido de la microestructura de un alambre de la aleación *Co-29Cr-8Mo* obtenido con la técnica modificada de “*melt spinning*” <sup>[50]</sup>; (d) Micrografía electrónica de transmisión donde se pueden observar las lamelas de  $\epsilon$ -martensita dentro de la matriz  $\gamma$ -Co, FCC para una aleación *Co-Cr-Mo* producida por sinterizado vía laser <sup>[52]</sup>.



Múltiples autores <sup>[53, 54]</sup> han reportado que las aleaciones *Co-Cr* fabricadas a partir de la técnica de la cera perdida (Subsección *II.1.3.1*) trae consigo defectos inherentes tales como carburos localizados en zonas interdendríticas, segregación de soluto (en regiones interdendríticas), una alta cantidad de precipitados y porosidades. Estos defectos microestructurales tienden a promover la iniciación y el crecimiento de fracturas, que dan explicación a la baja ductilidad y el empobrecimiento en las propiedades mecánicas de estos materiales en la condición de colada <sup>[53]</sup>. Investigaciones que datan de los años 80's reportan intentos por mejorar las propiedades mecánicas de las aleaciones *Co-Cr* a través de un control en las condiciones de colada y durante el proceso de solidificación <sup>[55]</sup>. Las microestructuras en condición de colada relacionadas con la variación de la velocidad de solidificación, reportadas por Zhuang y Langer <sup>[55]</sup> se muestran en la Figura 22 (*a-b*).

Investigaciones recientes <sup>[17, 54]</sup> también han indagado respecto al efecto de la velocidad de solidificación sobre la microestructura de las aleaciones *Co-Cr*. La conclusión más relevante de éstas investigaciones recae en el hecho de que un control adecuado durante el proceso solidificación (fundición y la posterior colada del metal líquido), tienen implicaciones directas en las propiedades mecánicas de las aleaciones *Co-Cr*. Puesto que en esta parte del proceso de fabricación se puede lograr una microestructura más refinada, menos segregada y sin porosidades, lo cual será conservado en los tratamientos posteriores del material. Sin embargo, como se puede ver en la Figura 22 (*c-d*) en la actualidad, no se han logrado microestructuras estrictamente refinadas y sin segregación interdendrítica para las aleaciones *Co-Cr* utilizadas en aplicaciones biomédicas <sup>[17, 54]</sup>.



**Figura 22.** Micrografías electrónicas de barrido: (*a*) Aleación *Co-Cr-Mo* en condición de colada <sup>[55]</sup> con enfriamiento lento, donde se puede observar dendritas columnares altamente segregadas y una distribución

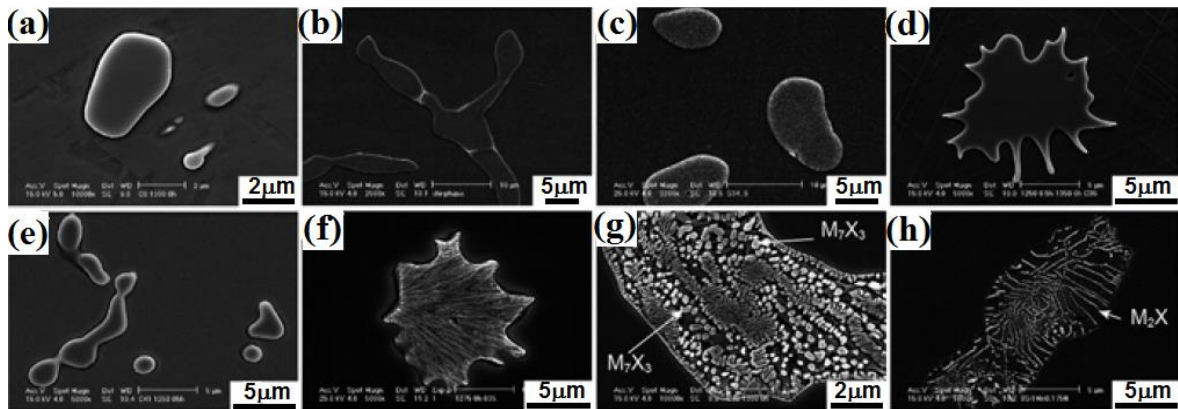






homogénea de carburos localizados en regiones interdendríticas; (b) Aleación *Co-Cr-Mo* en condición de colada obtenida usando un molde metálico [55] acoplado con sistema de enfriamiento (agua); la microestructura está compuesta por dendritas equiaxiadas con segregación interdendrítica y carburos precipitados en las fronteras de grano; (c) Aleación *Co-Cr* (F75) en condición de colada solidificada con una velocidad de enfriamiento relativamente alta [54]. El incremento en la velocidad de solidificación se logró acoplando dos ventiladores que circulan constantemente aire frío durante el proceso de solidificación; (d) Aleación *Co-Cr-Mo* (F75) donde la variación en la velocidad de solidificación se logró a través de realizar la colada del metal líquido en cilindros de simetría axial con diámetros distintos [17].

La presencia de precipitados en las aleaciones *Co-Cr* también es un tema que causa preocupación. Varias investigaciones [56-59] reportan que los precipitados en las aleaciones *Co-Cr* afectan sus propiedades mecánicas [60-61], resistencia a la corrosión [62-64] y desgaste [65-67] tanto en los productos en condición de colada como en forja. Por esta razón, tener un conocimiento de los precipitados presentes tanto en condición de colada como con tratamiento térmico es de vital importancia para establecer procesos de producción viables para los dispositivos hechos a partir de aleaciones *Co-Cr*. Los precipitados se pueden clasificar en compuestos intermetálicos y carbonitruros [15, 56-59]. De esta manera, el incremento de *C* o *N* en las aleaciones *Co-Cr* tiene un efecto directo en la fase y la morfología de los precipitados. Además, la cantidad de éstos incrementa con el aumento en el contenido de *C* en las aleaciones *Co-Cr*. Las morfologías más frecuentes de precipitados encontradas en las aleaciones *Co-Cr-Mo* están resumidas en la Figura 23.



**Figura 23.** Morfología y fases de los precipitados observados en aleaciones *Co-Cr-Mo* para aplicaciones biomédicas: (a) fase- $\sigma$  (densos bloques); (b) fase- $\chi$  (densos bloques); (c) fase- $\eta$  (densos bloques); (d) fase- $\pi$  (densos en forma de estrella); (e) tipo- $M_{23}X_6$  (densos bloques); (f) tipo-  $M_{23}X_6$  (en forma de estrella con patrones de rayas); (g) tipo- $M_7X_3$  (en forma de estrella con microestructuras complejas) y; (h) tipo- $M_2X$  (colonias celulares – lamelares) [15, 56-59].

Los elementos aleantes también afectan la estabilización de los precipitados: el *C* estabiliza el precipitado tipo  $M_{23}X_6$  y el tipo  $M_7X_3$ , el *N* estabiliza el precipitado tipo  $M_2X$  y la fase  $\eta$ , el *Si* estabiliza el precipitado formado a partir de las fases  $\eta$  y  $\chi$  [15, 56-59].

Como se mostró anteriormente, la obtención de las aleaciones base *Co-Cr* a partir de procesos que involucren altas velocidades de solidificación tiene como efecto la modificación del





porcentaje de fases ( $\gamma$ -Co/ $\varepsilon$ -Co) presente en el material. Otra consecuencia de trabajar en regímenes de solidificación rápida es el atrapamiento del soluto (“*solute trapping*”). Este efecto es una evidencia clara del fenómeno de solidificación rápida, el cual ocurre bajo condiciones que están fuera del equilibrio. La evidencia experimental del atrapamiento de soluto es la extensión de la solubilidad de soluto en solución sólida y la eliminación de regiones segregadas (segregación interdendrítica) en el material [68-70]. Además, con velocidades de solidificación elevadas también se puede lograr una disminución considerable en la cantidad precipitados presentes en este tipo de materiales. Es de vital importancia mencionar que uno de los retos superados en el presente trabajo de investigación fue la obtención de microestructuras libres de segregación interdendrítica y la menor cantidad de precipitados en las aleaciones *Co-Cr* estudiadas. Esto como consecuencia de trabajar en un régimen de solidificación rápida, lo cual se logró con el montaje experimental descrito en las Subsecciones III.1.1 y III.2.1 del Capítulo III (Desarrollo Experimental).

### II.5) Modelo matemático de solidificación direccional bajo condiciones de solidificación forzada (solidificación rápida)

Kurz y colaboradores [68] modelaron el problema de crecimiento dendrítico o celular forzado a altas velocidades de crecimiento. Su modelo es una extensión del propuesto por Kurz y Fisher [71] pero usando la solución de Ivantsov para el problema de transporte [72] (Apéndice I). En este caso particular la concentración  $C_s^* = (\kappa C_l^*)$  en la punta de la dendrita en el líquido está dada por

$$C_l^* = C_0/[1 - pIv(P_c)] \quad (3)$$

donde,

$C_l^*$  concentración del líquido en la punta de la dendrita,

$C_0$  composición inicial del líquido,

$p$  es el coeficiente de partición complementario ( $1 - k$ ),

$Iv(P_c)$  es la función de Ivantsov descrita en detalle en el Apéndice I,

$P_c$  es el número de Péclet solutal ( $RV/2D$ ).

La variable desconocida  $V$  (= *velocidad del frente de solidificación*) está dada por la solución de la ecuación de segundo orden

$$AV^2 + BV + C = 0 \quad (4)$$

La Ecuación (4) fue resuelta numéricamente con el Software Fortran, los detalles de la solución y los datos empleados se exhiben en el Apéndice I, Tabla I. En dicho modelo matemático se hace una predicción de la concentración del radio de la punta de la dendrita,





$R$ , en el líquido como función de la velocidad del frente de solidificación,  $V$ , y la composición inicial del líquido,  $C_0$ .

Además de las ventajas microestructurales que brinda la solidificación rápida, otro evento relacionado a dicho fenómeno es la manipulación del porcentaje de fase en las aleaciones *Co-Cr* (Sección II.4, Capítulo II). En el presente trabajo de investigación se reporta por primera vez la obtención de hasta un 97 % en volumen de martensita atérmica en la aleación *Co-Cr* para aplicaciones biomédicas, la cual se produjo bajo un régimen de solidificación rápida. Es importante mencionar que experimentalmente en las aleaciones *Co-Cr* solidificadas convencionalmente las cantidades reportadas de la fase  $\epsilon$ -martensita atérmica son relativamente pequeñas, puesto que no exceden el 20 % en volumen en la mayoría de los casos [28, 73]. La limitada extensión de la martensita atérmica inducida en las aleaciones *Co-Cr* (ó *Co-Cr-Mo*) ha sido atribuida a la ausencia de defectos, los cuales son necesarios para la formación espontánea de embriones de fase  $\epsilon$ -Co, HCP durante el enfriamiento a partir de la fase  $\gamma$ -Co, FCC. Debido a la relevancia de éste resultado, se explicará a detalle en qué consiste la cinética de la nucleación de la martensita atérmica en general. Además, se presentará el modelo propuesto por Easterling y Thölen para la nucleación de la martensita atérmica, en el caso particular del sistema de aleación *Co-Cr*.

### II.6) Cinética de nucleación para la transformación FCC $\leftrightarrow$ HCP

En general, una transformación de fase se puede subdividir en tres etapas: 1) nucleación; 2) crecimiento y; 3) incidencia (o impacto). A su vez, un modelo termodinámico de nucleación debe ser compatible con el mecanismo para la transformación de fase FCC  $\leftrightarrow$  HCP. El cual consiste en el deslizamiento de dislocaciones parciales de Shockley a través de una matriz ordenada (Sección II.3, Capítulo II) [74]. Las bases para el mecanismo general de la nucleación martensítica son [75]:

- › El proceso de nucleación puede ser tratado como una secuencia de pasos en los cuales la partícula (o inclusión) pasa de un máximo a un mínimo de coherencia.
- › El primer paso en la nucleación consiste en una *falla en el apilamiento* de los planos compactos de la fase madre ( $\gamma$ -Co, FCC). A su vez, el desplazamiento de la falla proviene de un defecto existente.
- › Los siguientes pasos de la nucleación se llevan a cabo de tal forma que dejan el plano donde se localiza la falla sin rotar.





Respecto a la teoría de nucleación de la martensita, primero se hace la suposición de representar a una falla de apilamiento como un embrión que corresponde a una segunda fase ( $\epsilon$ -Co, HCP) con respecto a la fase matriz ( $\gamma$ -Co, FCC) [75]. Lo cual resulta consistente con la teoría clásica de nucleación. A su vez, la energía de falla de apilamiento comprende tanto la contribución de la energía de volumen como la energía de superficie. La Figura 24 muestra en detalle la estructura convencional de las fallas de apilamiento en una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC).

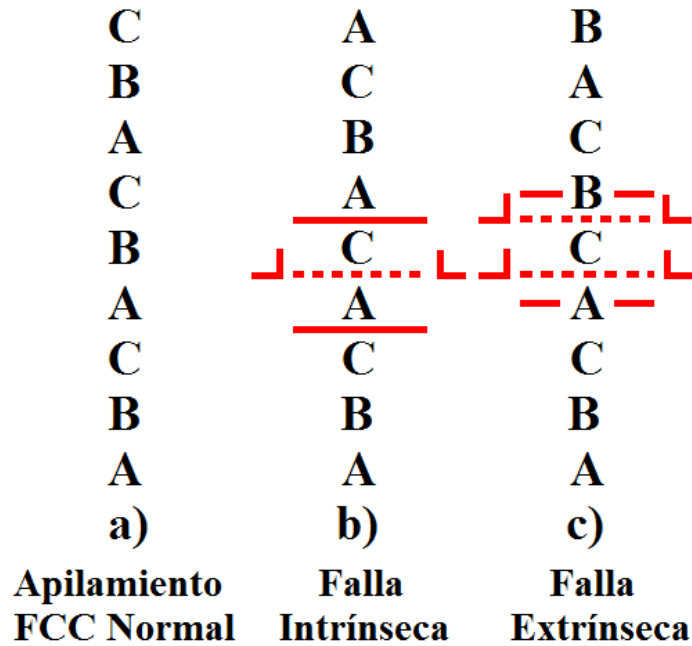


Figura 24. Secuencia de apilamiento de los planos compactos para las fallas de apilamiento en estructuras FCC.

Una falla intrínseca puede ser formada por el movimiento de una dislocación parcial de Shockley simple sobre un plano de empaquetamiento compacto (Figura 19), mientras que el movimiento de tal dislocación en cada segundo plano produce un cristal en bulto HCP. Por lo tanto, una falla de apilamiento intrínseca puede ser un embrión (o núcleo) HCP [75].

El método propuesto por Olson y Cohen [75] para calcular de manera termodinámica la energía de falla de apilamiento (“*SFE=Stacking Fault Energy*”,  $\gamma_{SF}$ ) 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 volumétrica y el término de la energía de superficie, y está dada por:

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

donde  $\Delta G^{\gamma\leftrightarrow\epsilon}$  y  $\sigma^{\gamma\leftrightarrow\epsilon}$  son la diferencia en energía libre de Gibbs y la energía de interfase entre las fases  $\gamma$ (-Co) y  $\epsilon$ (-Co), respectivamente. El valor  $\rho$  es la densidad atómica del plano  $\{111\}_{(\gamma-Co)}$  por mol, el cual está dado por:







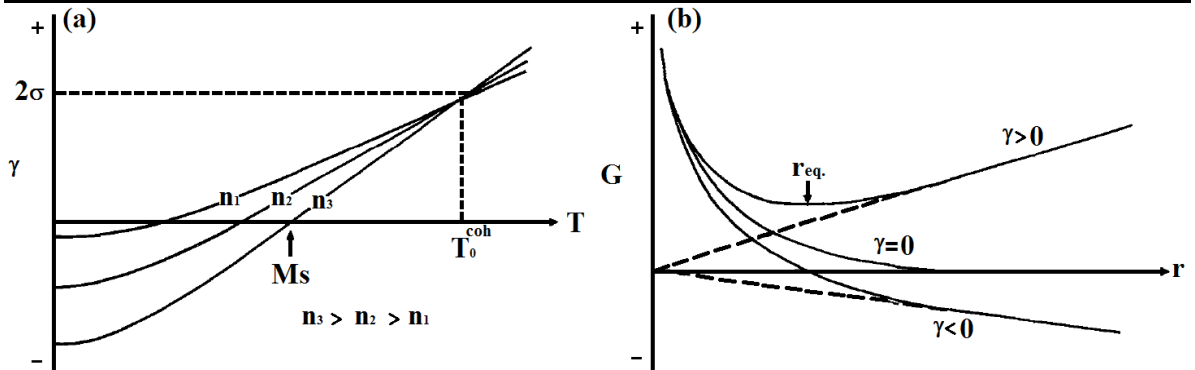
$$\rho = \frac{4}{\sqrt{3}} \frac{1}{a^2 N} \quad (6)$$

la superficie molar se determina geoméricamente introduciendo el parámetro de red  $a$  de la aleación, con  $N$  como el número de Avogadro.

Gavriljuk y colaboradores <sup>[76]</sup> reportan que el incremento de 0.05 % a 0.23 % de nitrógeno en un acero austenítico cromo-manganeso (13Cr-19Mn) conduce a un incremento en la energía de falla de apilamiento de 32 a 40  $mJ/m^2$ , respectivamente. Por otro lado, está reportado que la energía de falla de apilamiento para el Co puro es de aproximadamente 31  $mJ/m^2$ , este valor de  $SFE$  es el menor para todos los metales con estructura cristalina HCP <sup>[77]</sup>. El valor de energía de falla de apilamiento a temperatura ambiente calculado a partir de Thermo-Calc, es de aproximadamente 0  $mJ/m^2$  para el Co puro y de 117  $mJ/m^2$  para la aleación Co-27Cr-5Mo, ( $\epsilon$ ) <sup>[77]</sup>. En resumen, una baja energía de falla de apilamiento promueve una amplia disociación de dislocaciones parciales de Shockley que puede obstaculizar el deslizamiento de la dislocación y así favorecer el “*twinning*” mecánico o la transformación martensítica <sup>[78]</sup>. Cabe mencionar, que un entendimiento básico de las características de deformación y el comportamiento de los materiales, requiere del conocimiento de la energía de falla de apilamiento <sup>[79]</sup>. La energía de falla de apilamiento es una propiedad intrínseca de cada material <sup>[80]</sup>. Este aspecto es relevante ya que diversas propiedades mecánicas como resistencia, tenacidad y fractura son afectadas por la energía de falla de apilamiento. Debido a que está directamente relacionada con los modos de deslizamiento, deformación, “*twinning*” y la transformación martensítica <sup>[79]</sup>. Por otro lado, la energía de falla de apilamiento varía dependiendo de la temperatura y de la composición química de la aleación como se puede observar en la Figura 5 <sup>[81]</sup>.

El trabajo de Olson y Cohen <sup>[75]</sup> muestra que cuando la energía de falla de apilamiento ( $\gamma_{SF}$ ) llega a ser cero o negativa (Figura 25 (a-b)), los embriones de  $\epsilon$ -martensita se pueden formar de manera espontánea. El defecto necesario para la nucleación se considera un mecanismo de apilamiento (Subsección II.3.2, Capítulo II). Los posibles defectos de apilamiento que han sido sugeridos como promotores de los embriones de  $\epsilon$ -martensita son límites de inclinación (“*tilt boundaries*”), intersecciones entre “*twins*”, “*twins*” incoherentes o las interfaces de inclusiones <sup>[75, 82]</sup>. Sin embargo, se ha estimado que la densidad de defectos de apilamiento aptos para la nucleación está en el orden de  $10^5$ - $10^7/cm^3$  <sup>[75]</sup>, lo que explica la escasa cantidad de martensita atérmica precipitada en las aleaciones Co-Cr. Entorno a esto, cuando se hace referencia al trabajo de Olson y Cohen respecto a la transformación martensítica. Se debe tener en cuenta que dicha investigación no toma en cuenta el efecto de la solidificación rápida. Sin embargo, como se anticipó en la Sección II.4 se ha reportado que en las aleaciones Co-Cr la transformación martensítica en su modo cinético atérmico es fuertemente influenciada por la solidificación rápida <sup>[40, 47-52]</sup>.





**Figura 25.** Comportamiento de la energía de falla de apilamiento,  $\gamma_{SF}$ : (a) Representación esquemática de la dependencia con respecto a la temperatura de la energía de la falla asociadas con la disociación de defectos de varios espesores ( $n$ ). A  $T_0^{coh}$  todas las fallas tienen una energía  $2\sigma$ , pero las energías divergen conforme la temperatura baja. Debido a que la energía de las fallas más gruesas decrece rápidamente. De acuerdo a esto, para la transformación FCC  $\leftrightarrow$  HCP, aunque la energía de una falla de apilamiento intrínseca ( $n = 2$ ) pueda ser positiva. La energía de fallas más gruesas ( $n > 2$ ) puede llegar a ser cero o negativa. De esta manera, la disociación de dislocaciones dentro de la red FCC en dislocaciones parciales de Shockley baja la energía total de deformación de las dislocaciones (criterio de Frank), en consecuencia, las parciales se repelen unas a otras; (b) Representación esquemática de la energía libre total,  $G$ , como función de la separación ( $r$ ) de las dislocaciones parciales que rodean una región de falla para tres condiciones: 1) La fuerza de contención necesaria para tener una separación entre dislocaciones parciales estable se alcanza cuando la energía de la falla es positiva ( $\gamma_{SF} > 0$ ), 2) Cuando la temperatura disminuye, donde  $\gamma_{SF} = 0$ , la repulsión entre dislocaciones causa una separación de equilibrio,  $r_{eq}$ , para aumentar indefinidamente y el defecto se vuelve estable, 3) Bajando aún más la temperatura, la energía de la falla se hace negativa ( $\gamma_{SF} < 0$ ) y, contribuye a una fuerza adicional que lleva a las dislocaciones a apartarse más. Bajo estas condiciones, los detalles del corto intervalo de repulsión entre las dislocaciones separadas no tienen una importancia significativa. Pero cuando la falla se vuelve negativa, el defecto tiene un comportamiento inestable con respecto a la formación de un embrión delgado de  $\epsilon$ -martensita, HCP. Es decir, cuando  $\gamma_{SF}$  es cero o negativa, la formación de un embrión HCP ocurre sin ninguna barrera y, por lo tanto, se puede considerar un proceso atómico [75].

### II.6.1) Modelo matemático sobre la barrera energética para la nucleación espontánea de los embriones de $\epsilon$ -martensita atómica

En el presente trabajo de investigación, el efecto de la solidificación rápida sobre la transformación de la  $\epsilon$ -martensita atómica es investigado para el caso particular de la aleación Co-20 % Cr. En este sentido, los conceptos clásicos de nucleación son considerados para identificar las condiciones necesarias para un proceso espontáneo de formación de embriones HCP en una matriz auténtica ( $\gamma$ -Co, FCC). Además, se toman en cuenta los acontecimientos cristalográficos de la transformación martensítica, incluyendo la distorsión de Bain [83] y el tratamiento de una inclusión en una red cristalina “perfecta” propuesto por Eshelby [84]. Las cuestiones energéticas del mecanismo propuesto se han utilizado para definir los parámetros geométricos críticos para la formación espontánea de embriones de martensita. En el trabajo de Olson y Cohen [75], la teoría clásica de la nucleación se utiliza para identificar las condiciones energéticas para el proceso de nucleación espontánea de los





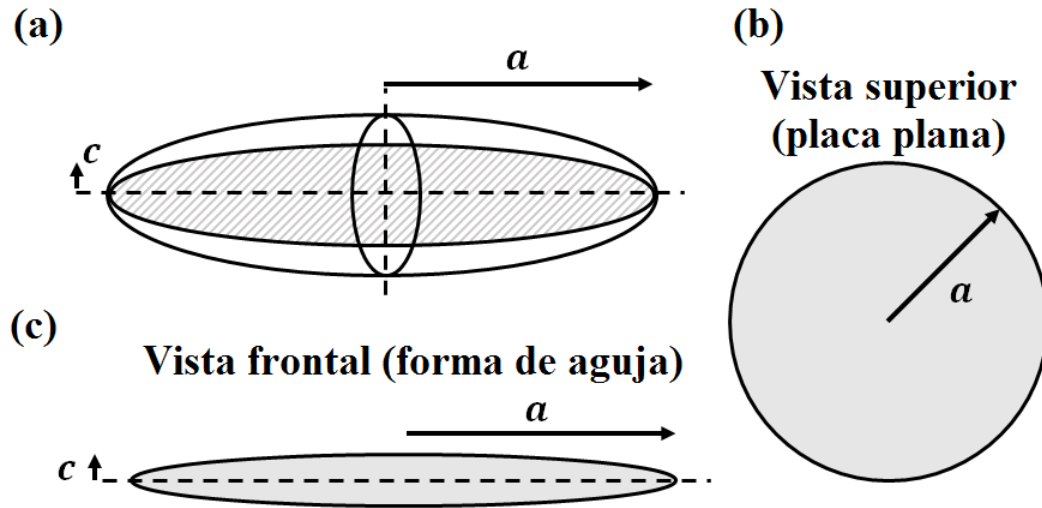
embriones de  $\varepsilon$ -martensita. Como ya se ha mencionado, en su trabajo la condición crítica para la nucleación espontánea de los embriones de martensita se toma como  $\gamma_{SF} = 0$ . En adición a estas condiciones críticas, en la presente investigación se toma el tamaño crítico del embrión de martensita en términos del número de dislocaciones disociadas en la red FCC que acoge a la inclusión HCP. En el análisis propuesto, las condiciones de mínima energía para la nucleación del embrión se encontraron como función de la geometría del embrión (tamaño y espesor) utilizando el método propuesto por Easterling y Thölen<sup>[85]</sup>. En este método, las consideraciones de energía para la transformación austenita ( $\gamma$ -Co, FCC) – martensita ( $\varepsilon$ -Co, HCP), son definidas por el formalismo de Eshelby<sup>[84]</sup> y se muestra a continuación:

Considerando una región elipsoidal de martensita, que se transforma a partir de una deformación de Bain desde la austenita ( $\gamma$ -Co, FCC). Tal que la interface entre las dos redes cristalinas ( $\gamma$ -Co, FCC/ $\varepsilon$ -Co, HCP) permanece perfectamente coherente. La energía total del cambio asociado a dicha transformación se puede expresar de la siguiente manera:

$$E_{Total} = E_{Superficie} + E_{Elástica} + E_{Química} + E_{Interacción} \quad (7)$$

donde  $E_{Superficie}$  corresponde a la energía interfacial coherente entre la austenita y la martensita,  $E_{Elástica}$  se refiere a la coherencia de deformación debido desplazamiento entre las dos redes,  $E_{Química}$  es la diferencia de energía libre,  $\Delta G$ , por unidad de volumen, de la transformación austenita/martensita y,  $E_{Interacción}$  representa la interacción entre el campo de deformación de una dislocación parcial de Shockley y el campo de deformación del embrión de martensita. Puesto que los embriones de  $\varepsilon$ -martensita resultan de la disociación de un número de dislocaciones propiamente espaciadas en la red cristalina, el desarrollo de núcleos estables es viable. Siempre y cuando exista una reducción en la energía total del sistema, esto a través de la incorporación de dislocaciones disociadas alrededor del tamaño crítico del embrión de martensita. Ahora bien, para representar el núcleo o embrión de martensita se considera la geometría asumida por Easterling y Thölen<sup>[85]</sup> y por Olson y Cohen<sup>[86]</sup>, la cual consiste de un elipsoide delgada con semi – espesor  $c$ , radio  $a$  y volumen  $V$ . La geometría del elipsoide delgada para el embrión o núcleo de martensita es mostrado en la Figura 26.





**Figura 26.** (a) Embrión de martensita con geometría de elipsoide plana,  $c$  y  $a$  corresponden al espesor y el radio, respectivamente; (b) Vista superior del embrión de martensita que asemeja una placa plana y; (c) Vista frontal del embrión de martensita que asemeja una morfología en forma de aguja.

Una vez resuelta la geometría del embrión de martensita, se asume que la transformación se puede expresar como una cizalla simple,  $S$ , y que la interacción entre el campo de esfuerzos de la dislocación parcial de Shockley es compatible con el campo de esfuerzos del embrión de martensita. Bajo dichas consideraciones, la Ecuación (7) puede ser reescrita de la siguiente manera <sup>[85]</sup>:

$$E_{Total} = 2\pi\sigma a^2 + \frac{\pi\mu}{2} \left(\frac{S}{2}\right)^2 \frac{(2-\nu)c}{(1-\nu)a} V - \Delta G_V V - \frac{\pi^2\mu S b}{4} \frac{2-\nu}{1-\nu} ac \quad (8)$$

En la expresión anterior, la energía total es función de la energía de superficie ( $\sigma$ ), el módulo de corte ( $\mu$ ), la relación de Poisson ( $\nu$ ), la diferencia de energía libre de Gibbs volumétrica ( $\Delta G_V$ ) y la magnitud del vector de Burgers intrínseco a la parcial de Shockley ( $b$ ). El valor de  $\sigma$  usado es mínimo y corresponde a la interface completamente coherente, pero incrementa a medida que la interfase ( $\gamma - Co, FCC \leftrightarrow \epsilon - Co, HCP$ ) se vuelve semi-coherente. De acuerdo con varios autores, en los metales de transición y las aleaciones el valor de  $\sigma$  varía de  $0.005-0.015 J/m^2$  <sup>[79, 81]</sup>. En adición, la magnitud de  $\mu$  está en el orden de  $10^{10}$  Pa <sup>[87]</sup> mientras que  $\nu$  tiene un valor de aproximadamente  $1/3$  <sup>[85]</sup>.

La transformación por corte puede ser determinada por la deformación sobre la inclusión; respecto a esto, varios parámetros utilizados en la Ecuación (8) son dados en la Tabla 4. La energía total asociada con los embriones de martensita atérmica fueron estimados usando los datos reportados por Yamanaka y colaboradores <sup>[88]</sup> para una aleación  $Co-29Cr-Mo$  (ver Tabla 5).





**Tabla 4.** Propiedades para las aleaciones seleccionadas.

Propiedad	Valor en unidades del S. I.	Referencia
$S$	0.2	[85]
$\sigma$	0.0075 J/m <sup>2</sup>	[88]
$\mu$	8.8×10 <sup>10</sup> Pa	[88]
$\nu$	0.28	[88]
$b$	0.145×10 <sup>-9</sup> m	[88,25]
$\Delta G_V$	2.098×10 <sup>6</sup> J/m <sup>3</sup>	---

**Tabla 5.**  $\Delta G_V$  Calculada, valores de barrera energética y parámetros críticos para la nucleación de la martensita a térmica en las aleaciones seleccionadas.

Aleación [Referencia]	$\Delta G_V$ [J/m <sup>3</sup> ]	Barrera energética [J]	$c$ [nm]	$a$ [nm]
Co-20 % en peso de Cr	2.098×10 <sup>6</sup>	5.692×10 <sup>-12</sup>	6.953	20176
Co-29Cr-6Mo [88,37]	7.801×10 <sup>6</sup>	6.065×10 <sup>-15</sup>	1.652	938.84
Acero [85,89]	1.740×10 <sup>8</sup>	6.650×10 <sup>-16</sup>	2.044	53.331

La determinación del  $\Delta G_V$  se hizo considerando un modelo para una solución regular como se describe en el Apéndice II.

En lo referente a las condiciones de la mínima energía necesaria para vencer la barrera energética de nucleación. Ésta se puede estimar mediante una derivación parcial de la Ecuación (8) [85] con respecto a los parámetros  $a$  y  $c$ . Como resultado de dicha derivación, un sistema de dos ecuaciones es generado, que puede ser descrito por el arreglo de la Ecuación (9). En esta expresión, cada derivación parcial evaluada para los parámetros críticos  $c_{crit}$  y  $a_{crit}$  debe ser igual a cero. Así, las ecuaciones para los parámetros críticos obtenidos por éste método proveen el semi-espesor y el radio que satisfacen el estado de mínima energía. La expresión para la mínima energía puede ser obtenida sustituyendo los parámetros críticos  $c_{crit}$  y  $a_{crit}$  en la ecuación para la energía total (Ecuación (8)).

$$\begin{cases} \left. \frac{\partial}{\partial c} E_{tot}(a, c) \right|_{\substack{c=c_{crit} \\ a=a_{crit}}} = 0 \\ \left. \frac{\partial}{\partial a} E_{tot}(a, c) \right|_{\substack{a=a_{crit} \\ c=c_{crit}}} = 0 \end{cases} \quad (9)$$

Para el caso particular donde no hay interacción entre el campo de deformación de las dislocaciones parciales de Shockley y el campo de esfuerzos de los embriones de martensita ( $E = 0$ ), los parámetros críticos que satisfacen la Ecuación (9) están dados por las Ecuaciones (10) y (11).

$$c_{crit} = \frac{2\sigma}{\Delta G_V} \quad (10)$$





$$a_{crit} = \frac{5\pi\sigma\mu}{(\Delta G_V)^2} \left(\frac{S}{2}\right)^2 \quad (11)$$

Bajo estas suposiciones, la condición de mínima energía puede ser descrita por la expresión propuesta por Easterling y Thölen <sup>[85]</sup>.

$$E_{min} = \frac{50\pi^3}{3} \frac{\sigma^3\mu^2}{(\Delta G_V)^4} \left(\frac{S}{2}\right)^4 \quad (12)$$

Alternativamente, para el caso donde existe interacción entre el campo de deformación de las dislocaciones parciales de Shockley y el campo de deformación del embrión de martensita ( $E \neq 0$ ), la mínima energía y el tamaño crítico de los parámetros  $c_{crit}$  y  $a_{crit}$  no tienen expresiones analíticas generalizadas equivalentes a las Ecuaciones (10) y (11). Cuando  $E_{int} \neq 0$ , los parámetros críticos se obtienen por sustitución numérica de todas las constantes involucradas en el sistema dado en la Ecuación (9). Para asegurar un cálculo preciso, la solución al sistema de ecuaciones acopladas fue obtenida usando el software Wolfram Mathematica® (Apéndice II). Cabe mencionar que el cálculo de la energía libre de Gibbs para la transformación martensítica correspondiente a la aleación Co- 20 % Cr está redactado en el Apéndice II del presente trabajo de investigación.





**REFERENCIAS**

- [1] B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, J. E. Lemons, 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, Elsevier Inc., San Diego, Cal., USA, 2004, pp. 1-9.
- [2] M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda, Development of new metallic alloys for biomedical applications, *Acta Biomater.* 8 (2012) 3888-3903.
- [3] R. M. Pilliard, Metallic Biomaterials, in: R. Narayan (Eds.), Biomedical Materials, Springer, USA, 2009, pp. 41-82.
- [4] M. Niinomi, Fatigue characteristics of metallic biomaterials, *Int. J. Fatigue.* 29 (2007) 992-1000.
- [5] I. Gurappa, Characterization of different materials for corrosion resistance under simulated body fluid conditions, *Mater. Charact.* 49 (2002) 73-79.
- [6] A. Balamurugan, S. Rajeswari, G. Balossier, A. H. S. Rebelo, J. M. F. Ferreira, Corrosion aspects of metallic implants - An overview, *Mater. Corros.* 59 (2008) 855-869.
- [7] H. Hermawan, Biodegradable Metals: From Concept to Applications, Springer, New York, 2012.
- [8] P. Tozzi, Sutureless Anastomoses: Secrets for Success, Springer, Germany, 2007.
- [9] D. F. Williams, On the nature of biomaterials, *Biomaterials.* 30 (2009) 5897-5909.
- [10] D. F. Williams, On the mechanisms of biocompatibility, *Biomaterials.* 29 (2008) 2941-2953.
- [11] B. D. Ratner, Replacing and renewing: synthetic materials, biomimetics, and tissue engineering in implant dentistry, *J. Dent. Educ.* 65 (2001) 1340-1347.
- [12] K. Yang, Y. Ren, Nickel-free austenitic stainless steels for medical applications, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 11 (2010) 1-13.
- [13] E. Kobayashi, T. J. Wang, H. Doi, T. Yoneyama, H. Hamanaka, Mechanical properties and corrosion resistance of Ti-6Al-7Nb alloy dental castings, *J. Mater. Sci. - Mater. Med.*, 9 (1998) 567-574.







- [14] M. Niinomi, Mechanical properties of biomedical titanium alloys, *Mater. Sci. Eng.*, A 243A (1998) 231–236.
- [15] T. Narushima, K. Ueda, Alfirano, Co-Cr Alloys as Effective Metallic Biomaterials, in: M. Niinomi, T. Narushima, M. Nakai (Eds.), *Advances in Metallic Biomaterials: Tissues, Materials and Biological Reactions*, Vol. 3, Springer, Japan, 2015.
- [16] Custompart.net, <http://www.custompartnet.com/wu/investment-casting>, [en línea]. [Último acceso: 17 Enero 2016].
- [17] L. E. Ramírez-Vidaurre, M. Castro-Román, M. Herrera-Trejo, C. V. García-López, E. Almanza-Casas, 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 (2009) 1681–1687.
- [18] B. Patel, G. Favaro, F. Inam, M. J. Reece, A. Angadji, W. Bonfield, J. Huang, M. Edirisinghe, Cobalt-based orthopaedic alloys: Relationship between forming route, microstructure and tribological performance, *Mater. Sci. Eng.*, C 32C (2012) 1222–1229.
- [19] J. Park, R. S. Lakes, *Biomaterials: An Introduction*, Third Ed., Springer, 2007.
- [20] M. Niinomi, Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 4 (2003) 445–454.
- [21] M. Roach, Base metal alloys used for dental restorations and implants, *Dent. Clin. N. Am.*, 51 (2007) 603–627.
- [22] K. Yang, Y. Ren, Nickel-free austenitic stainless steels for medical applications, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 11 (2010) 014105.
- [23] M. Mori, K. Yamanaka, H. Matsumoto, A. Chiba, Evolution of coldrolled microstructures of biomedical CoCrMo alloys with and without N doping, *Mater. Sci. Eng. A* 528A (2010) 614–621.
- [24] Y.P. Li, J.S. Yu, S. Kurosu, Y. Koizumi, H. Matsumoto, A. Chiba, Role of nitrogen addition in stabilizing the  $\gamma$  phase of Biomedical Co–29Cr–6Mo alloy, *Mater. Chem. Phys.* 133 (2012) 29–32.
- [25] K. Yamanaka, M. Mori, A. Chiba, Nanoarchitected Co–Cr–Mo orthopedic implant alloys: Nitrogen-enhanced nanostructural evolution and its effect on phase stability, *Acta Biomater.* 9 (2013) 6259–6267.





- [26] K. Yamanaka, M. Mori, A. Chiba, Effects of nitrogen addition on microstructure and mechanical behavior of biomedical Co–Cr–Mo alloys, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 29 (2014) 417-426.
- [27] T. Nishizawa, K. Ishida, The Co (cobalt) system, *Bull Alloy Phase Diagr.*, 4 (1983) 387-390.
- [28] A. J. Saldívar-García, A. Mani-Medrano, A. Salinas-Rodríguez, Effect of solution treatments on the FCC/HCP isothermal martensitic transformation in Co-27Cr-5Mo-0.05C aged at 800°C, *Scripta Mater.*, 40 (1999) 717-722.
- [29] A. J. Saldívar-García, H. F. Lopez, Microstructural effects on the wear resistance of wrought and as-cast Co-Cr-Mo-C implant alloys, *J. Biomed. Mater. Res. A*, 74A (2005) 269-274.
- [30] J. W. Christian, *The theory of transformations in metals and alloys*, Elsevier Science, Third Ed., 2002.
- [31] M. Cohen, *Martensitic transformations in materials science and engineering*, T. Jpn. I. Met., 29 (1988) 609-624.
- [32] Z. Nishiyama, *Martensitic Transformation*, Academic Press, Japan, 1978.
- [33] Y. Koizumi, Sh. Suzuki, K. Yamanaka, B.-S. Lee, K. Sato, Y. Li, Sh. Kurosu, H. Matsumoto, A. Chiba, Strain-induced martensitic transformation near twin boundaries in a biomedical Co–Cr–Mo alloy with negative stacking fault energy, *Acta Mater.*, 61 (2013) 1648-1661.
- [34] R. E. Reed-Hill, *Physical Metallurgy Principles*, University series in basic engineering, Princeton, 1964.
- [35] D. A. Porter, K. E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Second Ed., Taylor and Francis Group, 1992.
- [36] Pendiente: Libro sobre el mecanismo polar.
- [37] H. F. Lopez, A. J. Saldívar-García, Martensitic Transformation in a Cast Co-Cr-Mo-C Alloy, *Metall. Mater. Trans. A* 39A (2008) 8-18.
- [38] J. B. Vander Sande, J. R. Coke, J. Wulff, Room temperature strengthening mechanisms in a Co-Cr-Mo-C alloy, *Metall. Trans. A* 7A (1976) 389–97.
- [39] A. Salinas-Rodríguez, J. L. Rodríguez, Deformation behavior of low-carbon Co-Cr-Mo alloys for low-friction implant applications, *J. Biomed. Mater. Res. A* 31A (1996) 409–19.





- [40] H. F. Lopez, A. Saldivar, P. Huang, Development and properties of  $\epsilon$ -martensite in Co-Cr-Mo alloys for biomedical applications, in: A. Meike, A. Gonis, P. E. A. Turchi, K. Rajan (Eds.), *Properties of Complex Inorganic Solids 2*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999, pp. 307-325.
- [41] V. Raghavan, Kinetics of martensitic transformations, in: G. B. Olson, W. S. Owen (Eds.), *Martensite. A Tribute to Morris Cohen*, ASM International, USA, 1992, pp. 197-226.
- [42] A. J. Saldívar-García, Doctoral Thesis CINVESTAV-IPN Unidad Saltillo, México, 1998.
- [43] A. J. Saldívar-García, A. Mani-Medrano, A. Salinas-Rodríguez, Formation of hcp martensite during the isothermal aging of an fcc Co-27Cr-5Mo-0.05C orthopedic implant alloy, *Metall. Mater. Trans. A* 30A (1999) 1177-1184.
- [44] N. Cong-Dahn, D. Morphy, K. Rajan, Kinetics of the martensitic f.c.c.  $\rightarrow$  h.c.p. transformation in Co-Cr-Mo alloy powders, *Acta Metall.* 32 (1984) 1317-1322.
- [45] Y. Koizumi, Sh. Suzuki, K. Yamanaka, B. S. Lee, K. Sato, Y. Li, Sh. Kurosu, H. Matsumoto, A. Chiba, Strain-induced martensitic transformation near twin boundaries in a biomedical Co-Cr-Mo alloy with negative stacking fault energy, *Acta Mater.* 61 (2013) 1648-1661.
- [46] C. G. Meacock, R. Vilar, Structure and properties of a biomedical Co-Cr-Mo alloy produced by laser powder microdeposition, *J. Laser Appl.* 21 (2009) 88-95.
- [47] C. B. Song, H. B. Park, H. G. Seong, H. F. Lopez, Development of athermal e-martensite in atomized Co-Cr-Mo-C implant alloy powders, *Acta Biomater.* 2 (2006) 685-691.
- [48] M. Mori, K. Yamanaka, A. Chiba, Phase decomposition in biomedical Co-29Cr-6Mo-0.2N alloy during isothermal heat treatment at 1073 K, *J. Alloys Compd.* 590 (2014) 411-416.
- [49] L. Mingxi, H. Yizhu, S. Guoxiong, Microstructure and wear resistance of laser clad cobalt-based alloy multi-layer coatings, *Appl. Surf. Sci.* 230 (2004) 201-206.
- [50] A. Chiba, N. Nomura, Y. Ono, Microstructure and mechanical properties of biomedical Co-29Cr-8Mo alloy wire fabricated by a modified melt-spinning process, *Acta Mater.* 55 (2007) 2119-2128.
- [51] Sh. Zangeneh, M. Ketabchi, H. F. Lopez, Nanoscale carbide precipitation in Co-28Cr-5Mo-0.3C implant alloy during martensite transformation, *Mater. Lett.* 116 (2014) 188-190.
- [52] G. Barucca, E. Santecchia, G. Majni, E. Girardin, E. Bassoli, L. Denti, A. Gatto, L. Iuliano, T. Moskalewics, P. Mengucci, Structural characterization of biomedical Co-Cr-Mo





components produced by direct metal laser sintering, *Mater. Sci. Eng. C* 48C (2015) 263-269.

[53] C. Montero-Ocampo, M. Talavera, H. F. Lopez, Effect of alloy preheating on the mechanical properties of as-cast Co-Cr-Mo-C alloys, *Metall. Mater. Trans. A* 30A (1999) 611-620.

[54] R. Kaiser, K. Williamson, C. O'Brien, D. J. Browne, Effects of section size, surface cooling conditions, and crucible material on microstructure and as-cast properties of investment cast Co-Cr biomedical alloy, *Metall. Mater. Trans. A* 44A (2013) 5333-5342.

[55] L. Z. Zhuang, E. W. Langer, Effects of cooling rate control during the solidification process on the microstructure and mechanical properties of cast Co-Cr-Mo alloy used for surgical implants, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 381-388.

[56] Y. Chen, Y. Li, Sh. Kurosu, K. Yamanaka, N. Tang, Y. Koizumi, A. Chiba, Effects of sigma phase and carbide on the wear behavior of CoCrMo alloys in Hanks' solution, *Wear* 310 (2014) 51-62.

[57] Y. Liao, R. Pourzal, P. Stemmer, M.A. Wimmer, J.J. Jacobs, A. Fischer, L.D. Marks, New insights into hard phases of CoCrMo metal on-metal hip replacements, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 12 (2012) 39-49.

[58] Sh. Mineta, Alfirano, Sh. Namba, T. Yoneda, K. Ueda, T. Narushima, Phase and formation/dissolution of precipitates in biomedical Co-Cr-Mo alloys with nitrogen addition, *Metall. Mater. Trans. A* 44A (2013) 494-503.

[59] T. Narushima, Sh. Mineta, Y. Kurihara, K. Ueda, Precipitates in biomedical Co-Cr alloys, *JOM* 65 (2013) 489-504.

[60] H. S. Dobbs, J. L. M. Robertson, Heat treatment of cast Co-Cr-Mo for orthopaedic implant use, *J. Mater. Sci.* 18 (1983) 391-401.

[61] M. Gómez, H. Mancha, A. Salinas, J. L. Rodríguez, J. Escobedo, M. Castro, M. Méndez, Relationship between microstructure and ductility of investment cast ASTM F-75 implant alloy, *J. Biomed. Mater. Res. A* 34A (1997) 157-163.

[62] A. T. Kuhn, Corrosion of Co-Cr alloys in aqueous environments, *Biomaterials* 2 (1981) 68-77.

[63] M. X. Yao, J. B. C. Wu, W. Xu, R. Liu, Metallographic study and wear resistance of a high-C wrought Co-based alloy Stellite 706K, *Mater. Sci. Eng. A* 407A (2005) 291-298.

[64] E. Bettini, T. Eriksson, M. Boström, C. Leygraf, J. Pan, Influence of metal carbides on dissolution behavior of biomedical CoCrMo alloy: SEM, TEM and AFM studies, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 9413-9419.





- [65] A. Wang, S. Yue, J. D. Bobyn, F. W. Chan, J. B. Medley, Surface characterization of metal-onmetal hip implants tested in a hip simulator, *Wear* 225-229 (1999) 708-715.
- [66] R. Varano, J. D. Bobyn, J. B. Medley, S. Yue, The effect of microstructure on the wear of cobalt-based alloys used in metal-on-metal hip implant, *Proc. Inst. Mech. Eng.* 220 (Part H:JEIM) (2006) 145–159.
- [67] K. Ueda, K. Nakaie, Sh. Namba, T. Yoneda, K. Ishimizu, T. Narushima, Mass loss and ion elution of biomedical Co-Cr-Mo alloys during pin-on-disk wear tests, *Mater. Trans.* 54 (2013) 1281-1287.
- [68] W. Kurz, B. Giovanola, R. Trivedi, Theory of microstructural development during rapid solidification, *Acta Metall.* 34 (1986) 823-830.
- [69] H. Jones, *Rapid Solidification of Metals and Alloys*, The institution of metallurgists, London, 1982.
- [70] S. L. Sobolev, Local non-equilibrium diffusion model for solute trapping during rapid solidification, *Acta Mater.* 60 (2012) 2711-2718.
- [71] W. Kurz, D. J. Fisher, Dendrite growth at the limit of stability: tip radius and spacing, *Acta Metall.* 29 (1981) 11-20.
- [72] H. Esaka, W. Kurz, Columnar dendrite growth: Experiments on tip growth, *J. Cryst. Growth* 69 (1984) 578-584.
- [73] P. Huang, A. Salinas-Rodriguez, H. F. Lopez, Tribological behaviour of cast and wrought Co–Cr–Mo implant alloys, *Mater. Sci. Technol.* 15 (1999) 1324-1330.
- [74] R. Bauer, E. A. Jägle, W. Baumann, E. J. Mittemeijer, Kinetics of the allotropic hcp-fcc phase transformation in cobalt, *Philos. Mag. A*, 91A (2011) 437–457.
- [75] G. B. Olson, M. Cohen, A general mechanism of martensitic nucleation: Part I. General concepts and the FCC  $\rightarrow$  HCP transformation, *Metall. Mater. Trans. A*, 7A (1976) 1897-1904.
- [76] V. Gavriljuk, Yu. Petrov, B. Shanina, Effect of nitrogen on the electron structure and stacking fault energy in austenitic steels, *Scripta Mater.*, 55 (2006) 537–540.
- [77] H. Matsumoto, Sh. Kurosu, B.-S. Lee, Y. Li, A. Chiba, Deformation mode in biomedical Co–27% Cr–5% Mo alloy consisting of a single hexagonal close-packed structure, *Scripta Mater.*, 63 (2010) 1092–1095.





- [78] S. Curtze, V.-T. Kuokkala, A. Oikari, J. Talonen, H. Hänninen, Thermodynamic modeling of the stacking fault energy of austenitic steels, *Acta Mater.*, 59 (2012) 1068-1076.
- [79] P. J. Ferreira, P. Müllner, A thermodynamic model for the stacking-fault energy, *Acta Mater.*, 46 (1998) 4479–4484.
- [80] L. Velasco, M. N. Polyakov, A. M. Hodge, Influence of stacking fault energy on twin spacing of Cu and Cu–Al alloys, *Scripta Mater.*, 83 (2014) 33–36.
- [81] S. Allain, J.-P. Chateau, O. Bouaziz, S. Migot, N. Guelton, Correlations between the calculated stacking fault energy and the plasticity mechanisms in Fe-Mn-C alloys, *Mater. Sci. Eng., A*, 387-389A (2004) 158-162.
- [82] K. Rajan, Nucleation of recrystallization in a Co- Cr- Mo alloy, *Metall. Trans. A* 15A (1984) 1335-1338.
- [83] J. W. Christian, *The Theory of Transformation in Metals and Alloys*, Pergamon Press, Newnes, 1968.
- [84] J.D. Eshelby, The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems, *Proc. R. Soc. A* 241A (1957) 376-396.
- [85] K. E. Easterling, A. R. Thölen, The nucleation of martensite in steel, *The nucleation of martensite in steel*, *Acta Metall.* 24 (1976) 333-341.
- [86] G. B. Olson, M. Cohen, A perspective on martensitic nucleation, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 11 (1981) 1-30.
- [87] L. Rémy, A. Pineau, B. Thomas, Temperature dependence of stacking fault energy in close-packed metals and alloys, *Mat. Sci. Eng.* 36 (1978) 47-63.
- [88] K. Yamanaka, M. Mori, S. Kurosu, H. Matsumoto, A. Chiba, Ultrafine grain refinement of biomedical Co-29Cr-6Mo alloy during conventional hot-compression deformation, *Metall. Mater. Trans. A* 40A (2009) 1980-1994.
- [89] R.E. Stoltz, J.B. Vander Sande, The effect of nitrogen on stacking fault energy of Fe-Ni-Cr-Mn steels, *Metall. Trans. A* 11 (1980) 1033-1037.





ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** Diagrama de fases para el sistema binario *Co-Cr*, K. Ishida y T. Nishizawa <sup>[2]</sup>.-----60
- Figura 2.** Diagrama de fases del sistema *Co-Cr*, C. Allibert y K. P. Gupta, <sup>[3, 4]</sup>.-----60
- Figura 3.** Diagrama de fases para el sistema *Co-Cr* <sup>[7]</sup>. -----61
- Figura 4.** Proceso de fundición, colada del metal líquido en molde de cobre en forma de “V” y solidificación de aleaciones *Co-Cr*. Las placas de cobre que fungieron como molde para la colada del material tienen las siguientes dimensiones: 2 cm de espesor, 10 cm de altura y 5 cm de ancho. El molde en cuña tiene una apertura de 7° (entre placa y placa de cobre). -----63
- Figura 5.** (a) Molde de cobre en forma de “V” en el que se realizó la colada de las aleaciones *Co-Cr*; (b) Representación gráfica del lingote en forma de “V” donde se indica las posiciones de los termopares *Pt/Pt-18% Rh* y, (c) Fotografía en la que se muestra la inserción de los termopares *Pt/Pt-18% Rh* en una muestra de la aleación *Co-Cr*. -----63
- Figura 6.** (a) Disco de corte marca *Allied*; (b) Representación gráfica del corte longitudinal de los lingotes de las distintas aleaciones *Co-Cr* para su posterior caracterización.-----64
- Figura 7.** Lingotes en forma de “V” donde se puede observar el resultado de la preparación metalográfica. -----65
- Figura 8.** Sistema de ataque electrolítico.-----65
- Figura 9.** (a) Locación de las distintas zonas estructurales de la colada en moldes de pared fría (“chill”) en forma de “V” para las aleaciones: 1) *Co- 20 % Cr*, 2) *Co- 30 % Cr*, 3) *Co- 35 % Cr*, 4) *Co- 40 % Cr* y, 5) *Co- 44 % Cr*, Figura 1; (b) Zonas representativas de la presencia de dendritas columnares y dendritas equiaxiadas para la aleación *Co- 20 % Cr*.-----66
- Figura 10.** Proceso de fundición, colada del metal líquido en molde de cobre rectangular y solidificación de la aleación *Co- 20 % Cr*. Con este montaje experimental se obtuvieron placas de la aleación *Co- 20 % Cr* con las dimensiones: 10 cm de largo, 5 cm de ancho y 7 mm de espesor. ---69







**Figura 11.** (a) Fotografía mostrando el montaje experimental para la obtención del perfil de temperatura para la aleación Co- 20 % Cr; (b) Perfil de temperatura (curva negra: datos experimentales, curva roja (ajuste y extrapolación).-----70

**Figura 12.** (a) Dirección en la que se llevó a cabo el corte de las probetas de la aleación Co- 20 % Cr; (b) Ejemplos de las probetas que se obtuvieron a partir de las placas rectangulares de la aleación Co- 20 % Cr. Algunas probetas se sometieron a diversos tratamiento térmicos. Por otra parte, probetas tanto en condición de colada como tratadas térmicamente se caracterizaron por diversas técnicas. 70

**Figura 13.** (a) Probetas de la aleación Co- 20 % Cr encapsuladas en cuarzo para evitar oxidación durante el tratamiento térmico; (b) Horno Thermo scientific (Thermolyne).-----71

**Figura 14.** (a) Microscopio electrónico de barrido (*Leica-Stereoscan*); (b) Difractómetro de rayos-x (*Siemens D-5000*); (c) Microscopio electrónico de transmisión (*JEOL-1200 EX*); (d) Máquina Instron para pruebas mecánicas y; (e) Micro durómetro Matzusawa. -----73

**Figura 15.** (a) Fotografía tomada al equipo utilizado para realizar los ensayos electroquímicos (potenciostato de la marca Gill AC); (b) Arreglo experimental de la celda electroquímica diseñada para medir velocidades de corrosión en las muestras de la aleación Co- 20 % Cr en la condición de colada y tratada térmicamente ( $750\text{ }^{\circ}\text{C} - 1023.15\text{ K}$  durante *60 minutos*). -----74





---

**ÍNDICE DE TABLAS**

**Tabla 1.** Composición y peso real de las aleaciones *Co-Cr*, el balance de carga se realizó con una base de cálculo de 400 g. -----59

**Tabla 2.** Composición química de la aleación *Co- 20 % Cr* (% en peso). -----67

**Tabla 3.** Composición química de la saliva artificial utilizada en el presente trabajo de investigación. -----75





III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En lo que corresponde a la Sección Desarrollo Experimental del presente trabajo de investigación. Por propósitos de claridad, se divide en dos etapas: *III.1*) Diseño de la aleación: involucra el proceso de fundición de varias aleaciones base cobalto con distintos porcentajes de cromo (*Co-20, 30, 35, 40 y 44 % Cr*) y su correspondiente caracterización microestructural y; *III.2*) Caracterización de la aleación *Co-20 % Cr*: se describe a detalle el comportamiento de la aleación con las mejores características microestructurales (microestructura libre de segregación interdendrítica y mínima cantidad de precipitados).

*III.1) Diseño de la aleación Co-Cr para aplicaciones biomédicas*

Se sabe que el contenido de cromo en las aleaciones *Co-Cr* para aplicaciones biomédicas varía desde un *19 %* en peso (*ASTM-F90-09, F56-13 y F1058-08*) [1]. Hasta el *30 %* en peso para las aleaciones *ASTM-F75-12, FF799-11 y F1537-11* [1]. Por esta razón, para tener un estudio representativo de la influencia de la solidificación rápida sobre la microestructura de las aleaciones *Co-Cr* se propusieron los porcentajes de cromo mostrados en la *Tabla 1*. Estos porcentajes de cromo se eligieron con base en el diagrama de fases para el sistema *Co-Cr* que se presenta en la *Figura 1*.

**Tabla 1.** Composición y peso real de las aleaciones *Co-Cr*, el balance de carga se realizó con una *base de cálculo de 400 g*.

Aleación	% en peso de cobalto, Co	Peso real de Co, (g)	% en peso de cromo, Cr	Peso real de Cr, (g)
1	80	322.425	20	82.05
2	70	280.26	30	120.71
3	65	259.6	35	141.54
4	60	240.62	40	160.52
5	56	224.3921	44	176.78

El equilibrio de fases en el sistema *Co-Cr* son: *1*) líquido, L; *2*) solución sólida FCC (cúbica centrada en las caras), ( $\gamma$ -Co); *3*) solución sólida HCP (hexagonal compacta), ( $\epsilon$ -Co); *4*) solución sólida BCC (cúbica centrada en el cuerpo), (*Cr*); y *5*) fase intermetálica,  $\sigma$ . Las temperaturas de fusión para el cobalto y el cromo son *1495 °C* y *1863 °C* (*1768.15 K* y *2136.15 K*), respectivamente. La temperatura y composición del punto eutéctico están alrededor de *1395 °C* (*1668.15 K*) y *44 %* atómico de cromo; lo cual corresponde aproximadamente a *41 %* en peso de cromo para el punto eutéctico. Dada la naturaleza compleja del sistema *Co-Cr*, existen discrepancias en cuanto al equilibrio de fases descrito anteriormente.



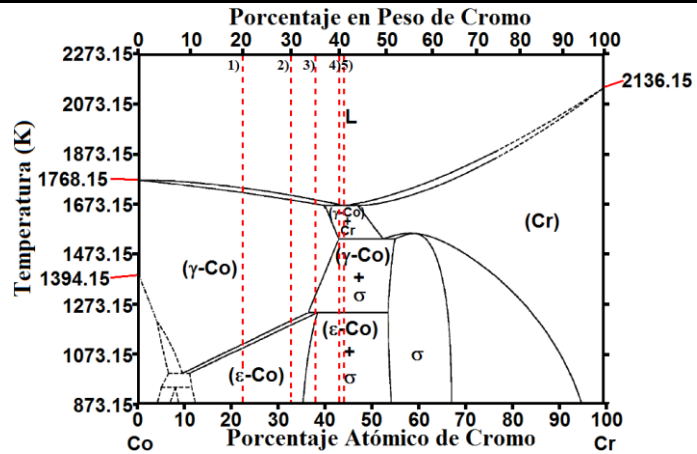


Figura 1. Diagrama de fases para el sistema binario *Co-Cr*, K. Ishida y T. Nishizawa [2].

Ciertos autores [3, 4] han reportado otras versiones del diagrama de fases para el sistema *Co-Cr*, Figura 2.

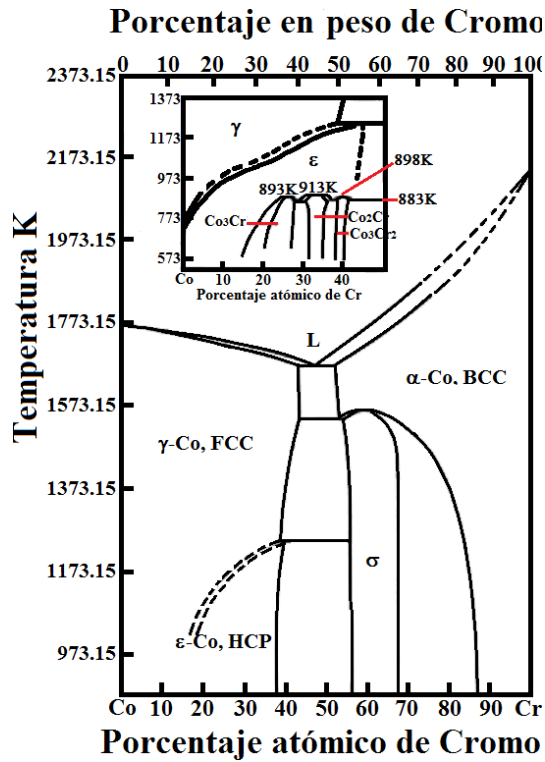


Figura 2. Diagrama de fases del sistema *Co-Cr*, C. Allibert y K. P. Gupta, [3, 4].

Los diagramas de fases para el sistema *Co-Cr* mostrados en las Figuras 1 y 2, tienen una gran concordancia excepto en la región rica en cobalto a bajas temperaturas [5]. En el trabajo presentado por K. P. Gupta [6], se reporta que en los diagramas de fases mostrados en las





Figuras 1 y 2, por arriba de los  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $1573.15\text{ K}$ ) se tiene un sistema eutéctico simple con la reacción eutéctica dada por  $L \leftrightarrow (Cr) + (\alpha Co)$ , que ocurre entre los  $1395\text{ }^{\circ}\text{C} - 1397\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $1668.15\text{ K} - 1670.15\text{ K}$ ). A los  $1283\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $1556.15\text{ K}$ ) la solución sólida ( $Cr$ ) sufre una transformación congruente y pasa a fase  $\sigma$ . Una reacción eutectoide tiene lugar cerca de los  $1260\text{ }^{\circ}\text{C} - 1266\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $1533.15\text{ K} - 1539.15\text{ K}$ ),  $(Cr) \leftrightarrow \sigma + (\alpha Co)$ . La reacción peritectoide,  $(\alpha Co) + \sigma \leftrightarrow (\epsilon Co)$ , ocurre a los  $967\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $1240.15\text{ K}$ ). En este sentido, los autores pierden concordancia en dos zonas: a) En la región de composición  $< \sim 35\%$  atómico de cromo a temperaturas por debajo de los  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $1173.15\text{ K}$ ) y; b) En la región rica en cobalto, en la cual, establecer condiciones de equilibrio se vuelve sumamente complicado debido a que la transformación  $(\epsilon Co) \leftrightarrow (\gamma Co)$  es muy lenta y es complicado obtener datos de la misma. Por debajo de los  $855\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $1128.15\text{ K}$ ), las transformaciones de fase del sistema  $Co-Cr$  son de primer orden, como se puede observar en la parte superior del diagrama de fases mostrado en la Figura 2. Donde se muestra la existencia de tres fases:  $Co_3Cr$ ,  $Co_2Cr$ , y  $Co_3Cr_2$ , formadas congruentemente a  $\sim 620\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\sim 640\text{ }^{\circ}\text{C}$  y,  $\sim 625\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $\sim 893.15\text{ K}$ ,  $\sim 913.15\text{ K}$  y,  $\sim 898.15\text{ K}$ , respectivamente). Finalmente, Yu. V. Glagoleva y colaboradores [7] muestran una versión más para el sistema  $Co-Cr$  donde es evidente la diferencia en el equilibrio de fases en comparación con los diagramas de las Figuras 1 y 2. Esto se debe a que el diagrama propuesto en la Figura 3 [7], se realizó a partir cálculos que consideran la dependencia de la difusividad térmica y la resistividad eléctrica respecto a la temperatura,  $a(T)$  y  $\rho(T)$ , respectivamente.

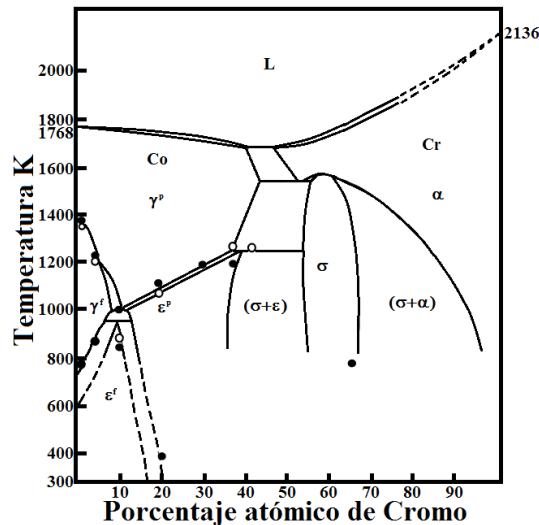


Figura 3. Diagrama de fases para el sistema  $Co-Cr$  [7].

La discusión previa acentúa la importancia de la presente investigación. Dejando de manifiesto la complejidad del sistema  $Co-Cr$ . Y en consecuencia, evidencia el reto que representa diseñar una aleación que cumpla con las características (propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión, biocompatibilidad, etc.) necesarias para fungir como biomaterial. Como se puede ver en la Tabla 1, las aleaciones  $Co-Cr$  que serán estudiadas en el presente





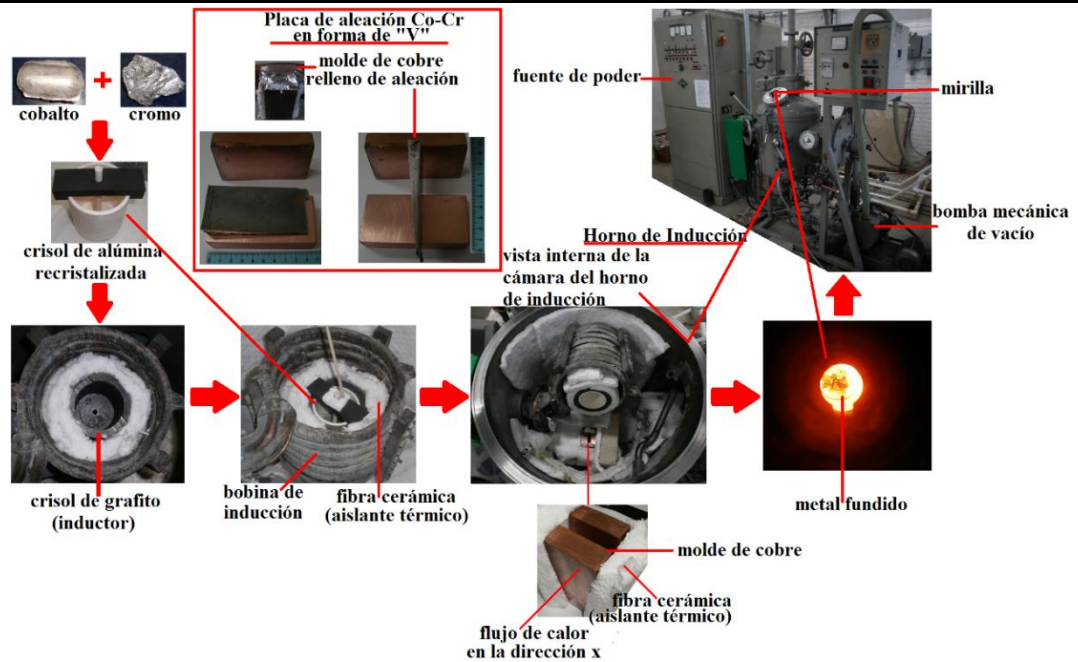
trabajo de investigación, se encuentran en la zona rica en cobalto (Figuras 1, 2 y 3). Puesto que, como se ha explicado en la Sección II.1.3 del Capítulo II (Marco Teórico), tanto las fases  $\gamma$ -Co, FCC y  $\epsilon$ -Co, HCP presentan propiedades mecánicas adecuadas para poder fabricar dispositivos biomédicos a partir de aleaciones base *Co-Cr* [8-11]. Ahora, la incógnita recae en el hecho de cómo controlar el porcentaje de fase en estos materiales. En este sentido, a continuación se detalla el procedimiento experimental propuesto en la presente investigación para controlar el porcentaje de fase en las aleaciones *Co-Cr* a partir de la variación en la velocidad de solidificación (solidificación rápida).

### ***III.1.1) Fusión/solidificación de aleaciones Co-Cr (Co-20, 30, 35, 40 y 44 % Cr)***

El propósito de esta etapa del Desarrollo Experimental es presentar el procedimiento de la caracterización microestructural de las aleaciones *Co-20, 30, 35, 40 y 44 % Cr* [12], coladas en moldes de cobre en forma de “V”. Esto para encontrar el porcentaje de cromo que promueva las mejores características microestructurales: 1) sin segregación interdendrítica y, 2) una mínima cantidad de precipitados. Y así, obtener una aleación con la cual se puedan fabricar dispositivos biomédicos.

Las aleaciones base *Co-Cr* (*Co-20, 30, 35, 40 y 44% Cr*) fueron fundidas a partir cobalto puro (99.99%) y cromo puro (99.99%). Las composiciones se muestran en el diagrama de fases de la Figura 1. Los metales se colocaron en un crisol de alúmina para evitar la contaminación de la aleación durante el proceso de fundición [13]. Se utilizó un horno de inducción con sistema de vacío (Figura 4) en el cual se realizaron 3 purgas con argón (*Ar*) de alta pureza. Durante la fusión de los elementos, la temperatura se incrementó hasta alcanzar los 2000 °C (2273.15 K), ya que el punto de fusión del cobalto es de 1495 °C (1768.15 K) y el punto de fusión del cromo es de 1863 °C (2136.15 K), Figuras 1, 2 y 3. Antes de comenzar la fusión de los metales se realizaron 3 vacíos de 20 minutos para evitar la oxidación de los materiales y llegar a una presión interna de 1 Torr ( $1.3 \times 10^{-3}$  atm). Las purgas de *Ar* y el vacío descrito sirvieron para tener una atmósfera parcialmente oxidante con el propósito de formar una escoria en la superficie del baño líquido. Por lo que se tendrá una interfase metal/escoria en donde se llevara a cabo la refinación del baño líquido. Inmediatamente se iniciara un desgasado al vacío con el propósito de retirar gases disueltos en el metal líquido tales como oxígeno y carbono que puedan estar presentes en la aleación líquida. La aleación líquida fue colada en un molde de cobre en forma de “V” (cuña). Un ejemplo de la muestra resultante se puede observar en la Figura 4. Los extremos del molde de cuña fueron cubiertos con fibra cerámica (aislante térmico) para mantener el flujo de calor en una sola dirección (la cual se denominó arbitrariamente como dirección *x*). Un resumen gráfico del procedimiento experimental en esta etapa de la investigación se muestra en la Figura 4.

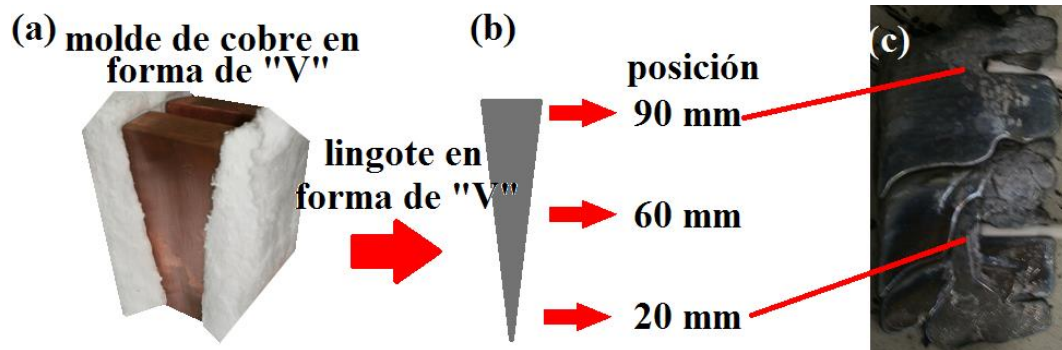




**Figura 4.** Proceso de fundición, colada del metal líquido en molde de cobre en forma de “V” y solidificación de aleaciones Co-Cr. Las placas de cobre que fungieron como molde para la colada del material tienen las siguientes dimensiones: 2 cm de espesor, 10 cm de altura y 5 cm de ancho. El molde en cuña tiene una apertura de 7° (entre placa y placa de cobre).

### III.1.2) Obtención del perfil de temperatura para los lingotes en forma de “V” (aleaciones Co- 20, 30, 35, 40 y 44 % Cr)

Para conocer el perfil de temperatura en 3 posiciones de la cuña mostrada en la Figura 4. Tres termopares de Pt/Pt-18% Rh fueron insertados en las posiciones de 20, 60 y 90 mm de abajo hacia arriba en la cavidad del molde y, se centraron a una distancia de 1, 3 y 4.5 mm, respectivamente Figura 5.



**Figura 5.** (a) Molde de cobre en forma de “V” en el que se realizó la colada de las aleaciones Co-Cr; (b) Representación gráfica del lingote en forma de “V” donde se indica las posiciones de los termopares Pt/Pt-







18% Rh y, (c) Fotografía en la que se muestra la inserción de los termopares Pt/Pt-18% Rh en una muestra de la aleación Co-Cr.

El perfil de temperatura para estas condiciones de enfriamiento fue registrado utilizando un termómetro digital Amprobe TMD90A con termopares tipo R recubiertos por una funda cerámica.

### III.1.3) Corte de los lingotes en forma de “V” (aleaciones Co- 20, 30, 35, 40 y 44 % Cr)

Para realizar la correspondiente caracterización de los lingotes en forma de “V” en condición de colada. Se realizaron cortes longitudinales como los que se muestran en la Figura 6. Se utilizaron discos de corte de la marca Allied con las siguientes especificaciones: cuchilla de corte, abrasivos, A / S, caucho enlazado, de 14 " x 0.062" x 1.25 " / 32 mm. El corte se llevó a cabo en el taller de máquinas, herramientas y vidrio en el Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM. Cabe señalar que durante el corte, la muestra debe estar siempre húmeda para evitar aumentos de temperatura. Por esta razón, la cortadora tiene implementado un sistema de enfriamiento (agua recirculando en todo momento durante el corte de la muestra).

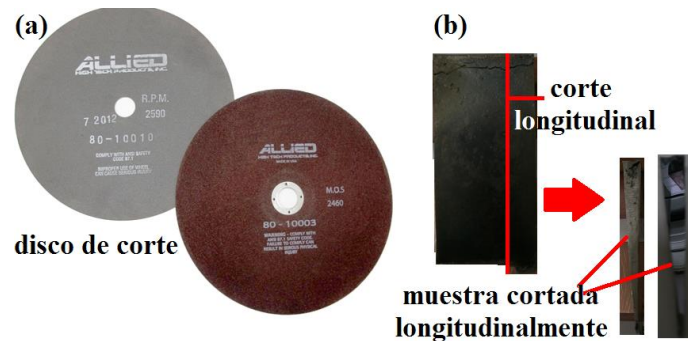


Figura 6. (a) Disco de corte marca Allied; (b) Representación gráfica del corte longitudinal de los lingotes de las distintas aleaciones Co-Cr para su posterior caracterización.

### III.1.4) Preparación metalográfica y ataque electroquímico de los lingotes en forma de “V” (aleaciones Co- 20, 30, 35, 40 y 44 % Cr)

El factor crítico para la obtención de buenas imágenes tanto en microscopía óptica como en microscopía electrónica de barrido es la preparación de su superficie. Henry Clifton Sorby, fue el primero en pulir correctamente y atacar químicamente muestras metálicas para después analizarlas en un microscopio óptico [14]. La preparación metalográfica de los lingotes obtenidos a partir de las aleaciones cobalto-cromo mencionadas anteriormente consiste en los siguientes pasos, Figura 7:

- Lijar la muestra con distintos tamaños de grano (80, 100, 220, 400, 600, 1200).



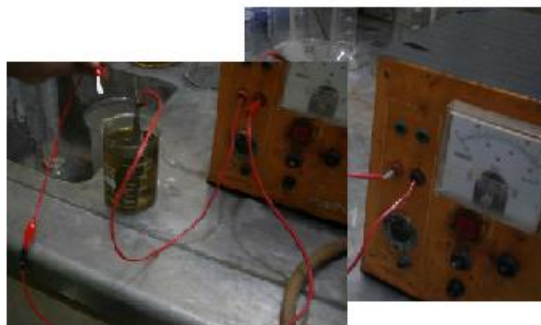


- Pulir la muestra con paño ultra fino y alúmina de *1.0* y *0.3 micras* (a espejo).
- Lavar la muestra en ultrasonido con acetona durante *30 minutos* para eliminar el exceso de alúmina en la muestra.
- Lavar la muestra en ultrasonido con etanol durante *30 minutos* eliminar el exceso de alúmina en la muestra y evitar el opacamiento de la misma causado por el uso de acetona.



**Figura 7.** Lingotes en forma de “V” donde se puede observar el resultado de la preparación metalográfica.

Una vez que se llevó a cabo la preparación metalográfica se procede a atacar la muestra con el fin de revelar la microestructura. Para el caso particular de los lingotes en forma de “V” con distintos porcentajes de cromo, se utilizó un ataque electrolítico. El cual consiste en preparar una solución al *60 %* en volumen de  $\text{HNO}_3$  y *40 %* en volumen de agua destilada. Las condiciones para el ataque electrolítico son de *6 Volt* y *10 mA* con un tiempo de inmersión de la muestra de *60 segundos* aproximadamente (el tiempo varía dependiendo del porcentaje de cromo en la aleación) <sup>[14]</sup>. El material que fungió como cátodo para cerrar el circuito fue acero inoxidable, Figura 8.



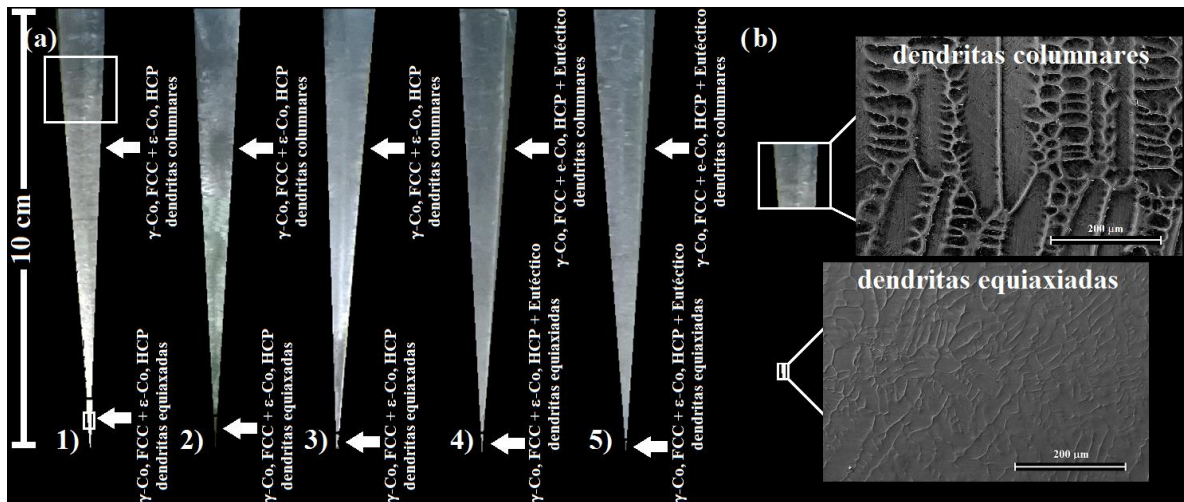
**Figura 8.** Sistema de ataque electrolítico.





### III.1.5) Caracterización microestructural de los lingotes en forma de “V” (aleaciones Co-20, 30, 35, 40 y 44 % Cr)

Las microestructuras y fases obtenidas en los lingotes en forma de “V”, como resultado de la variación en la velocidad de enfriamiento se muestran en la Figura 9.



**Figura 9.** (a) Locación de las distintas zonas estructurales de la colada en moldes de pared fría (“chill”) en forma de “V” para las aleaciones: 1) Co- 20 % Cr, 2) Co- 30 % Cr, 3) Co- 35 % Cr, 4) Co- 40 % Cr y, 5) Co- 44 % Cr, Figura 1; (b) Zonas representativas de la presencia de dendritas columnares y dendritas equiaxadas para la aleación Co- 20 % Cr.

Las microestructuras resultantes de la colada en el molde en forma de “V” con pared fría (“chill-cast”) fueron identificadas y caracterizadas usando microscopía electrónica de barrido (*Leica-Stereoscan* y *JEOL 7600f*) acoplado a un microanalizador con energía dispersada (*Oxford*). Para identificar las fases presentes en las aleaciones se recurrió a un difractómetro *Siemens D-5000*. Las muestras en bulto fueron irradiadas con una fuente de  $K\alpha\text{-Cu}$  ( $1.5418 \text{ \AA}$ ) y un ángulo de escaneo de  $2\theta$  desde  $40^\circ$  hasta  $96^\circ$ , con una velocidad de barrido de  $1^\circ/\text{min}$ . Los equipos utilizados se muestran en la Figura 14 (a-b) de la Subsección III.2.6) del Capítulo III (Procedimiento Experimental).

### III.2) Fabricación y caracterización de la aleación Co-20 % en peso de cromo para aplicaciones biomédicas

Uno de los principales objetivos del presente trabajo de investigación es proponer una aleación Co-Cr que pueda fungir como biomaterial metálico. El paso siguiente es tener la posibilidad de fabricar dispositivos biomédicos a partir de la misma. Para esto, se requiere conocer las propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y características de





biocompatibilidad del material en cuestión. Además, se debe tener un amplio entendimiento de cuestiones microestructurales más elementales. Por esta razón, a continuación se describe la metodología para la caracterización de la aleación Co- 20 % Cr. La elección de esta aleación se realizó con base en el estudio que se describió en la Sección III.1) del Capítulo III.

### III.2.1) Fusión/solidificación de placas rectangulares de la aleación Co- 20 % Cr

Se utilizaron cobalto (99.99%) y cromo (99.99%) de alta pureza como materiales base para producir experimentalmente la aleación Co- 20 % Cr. La composición química de la aleación Co- 20 % Cr (% en peso) fue determinada con la técnica de espectroscopía de emisión atómica (Plasma - “ICP: Inductively coupled plasma spectrometry”), en el laboratorio de Geomagnetismo y Exploración, Instituto de Geofísica (UNAM), Tabla 2.

Tabla 2. Composición química de la aleación Co- 20 % Cr (% en peso).

% Cr	Cu (ppm)	Ni (ppm)	% Mo	Si (ppm)	Co (balance)
21.71	29.56	249.40	0.23	ND	---

La aleación fue procesada con un horno de inducción con sistema de vacío. Antes de iniciar la fusión de los metales, se realizaron 3 purgas de argón (Ar) y también se llevaron a cabo 3 vacíos mecánicos con duración de 20 minutos alternadamente. Lo anterior con el fin de remover parcialmente el oxígeno dentro de la cámara del horno de inducción. Y a su vez, generar una atmósfera parcialmente oxidante para que durante la fusión de la aleación se forme una escoria en la superficie del baño líquido. De esta manera, se tendrá una interfase metal/escoria con la que se logrará una refinación de la aleación.

Para evitar la contaminación del metal líquido durante la fundición, se utilizaron crisoles de alúmina recristalizada<sup>[13]</sup>. El crisol de alúmina se coloca dentro de un crisol de grafito con dos propósitos: 1) el grafito actúa como inductor durante la fundición y, 2) el crisol de grafito evita la pronta fractura del crisol de alúmina. Este experimento es una variación del montaje descrito en la Subsección III.1.1) del Capítulo III (Figura 4). Ya que para la obtención de las placas de Co-Cr se incorporó un sistema de enfriamiento al molde de cobre en el cual se llevó a cabo la colada del metal líquido. Dicho sistema de enfriamiento consta de un diseño de tubería de cobre (1/4 de pulgada). El molde de cobre fue acondicionado con perforaciones en locaciones clave para así poder conectar la tubería con ayuda de niples conectores y campanas de latón. En el sistema de enfriamiento recircula agua a 25° C (298.15 K) todo el tiempo durante la fusión y el proceso de colada. Cabe mencionar que el propósito fundamental del sistema de enfriamiento es evitar que el molde metálico sufra un aumento de temperatura. Debido a la radiación de calor proveniente de la bobina de inducción

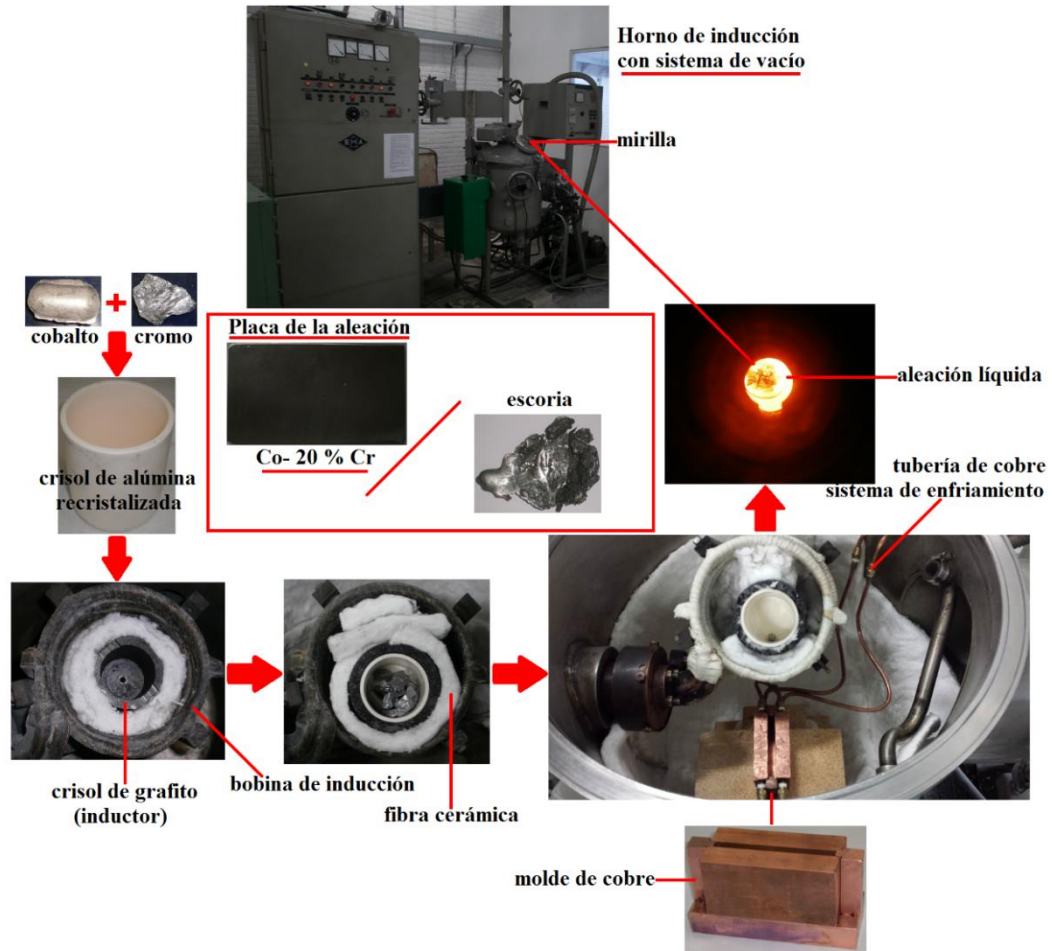




principalmente. De esta manera, asegurar que el gradiente de temperatura al momento de la colada del metal líquido se mantenga alrededor de  $10^2 K/s$ . Después de preparar el molde de cobre con la respectiva tubería, se coloca dentro de la cámara del horno de inducción. Así, se realiza la alineación del mismo para asegurar que el metal líquido caiga perfectamente bien distribuido en el momento de la colada. La Figura 10 muestra en resumen el acondicionamiento interno del horno de inducción.

La fundición de la aleación Co- 20 % Cr comienza al encender el horno de inducción. En un principio se debe aumentar la potencia paulatinamente para poder supervisar a través de la mirilla (con ayuda de un vidrio de cobalto para filtrar la luz excedente) el calentamiento del crisol y el comienzo de la evolución de la fusión de los metales en cuestión. Debido a que la temperatura de fusión del cromo es de  $1863\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $2136.15\text{ K}$ ), se debe llegar a una temperatura de aproximadamente  $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $2273.15\text{ K}$ ). Para alcanzar este valor de temperatura, la potencia debe aumentar hasta llegar a un valor de alrededor  $26\text{ kW}$ . Una vez que los elementos están totalmente líquidos se lleva a cabo una desgasificación del baño líquido con ayuda del vacío generado por la bomba mecánica. Esto para retirar gases disueltos en la aleación líquida tales como oxígeno y carbono. La Figura 10 muestra el resumen del proceso de fusión-solidificación de la aleación Co- 20 % Cr. Una vez que está formada la escoria y el baño líquido se ha desgasificado, el metal líquido se vierte en el molde de cobre. Como resultado, se tiene una placa de la aleación Co-Cr con las siguientes dimensiones:  $10\text{ cm}$  de largo,  $5\text{ cm}$  de ancho y  $7\text{ mm}$  de espesor.





**Figura 10.** Proceso de fundición, colada del metal líquido en molde de cobre rectangular y solidificación de la aleación Co- 20 % Cr. Con este montaje experimental se obtuvieron placas de la aleación Co- 20 % Cr con las dimensiones: 10 cm de largo, 5 cm de ancho y 7 mm de espesor.

### III.2.2) Obtención del perfil de temperatura para la aleación Co-20 % Cr

Con la finalidad de conocer la historia térmica de la aleación Co- 20 % Cr durante su enfriamiento y, a su vez, determinar con la mayor precisión posible un valor de gradiente de temperatura. Se realizó una fundición con la cámara del horno de inducción abierta (Figura 11 (a)) para obtener curvas de enfriamiento correspondientes. El perfil de temperatura (Figura 11(b)) para las condiciones de enfriamiento impuestas fue registrado usando un termómetro digital Amprobe TMD90A, con termopares tipo R recubiertos por una funda cerámica. Los cuales fueron insertados en la cavidad del molde rectangular de cobre.





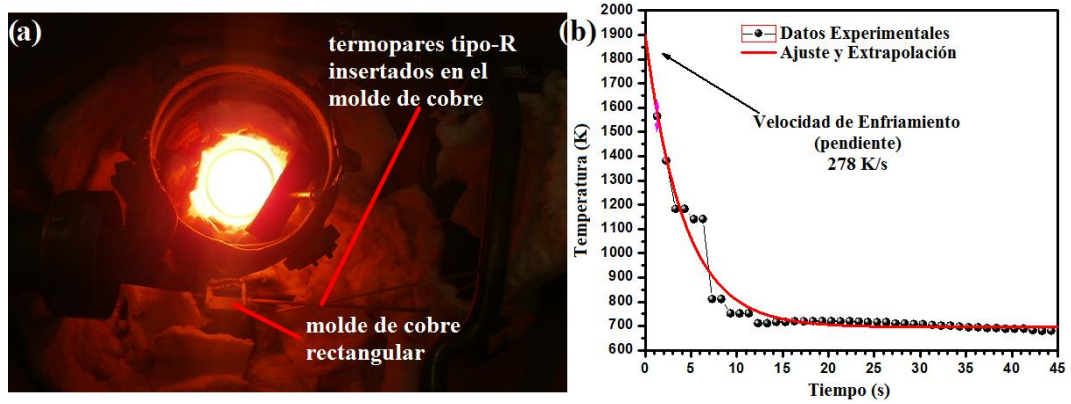


Figura 11. (a) Fotografía mostrando el montaje experimental para la obtención del perfil de temperatura para la aleación Co- 20 % Cr; (b) Perfil de temperatura (curva negra: datos experimentales, curva roja (ajuste y extrapolación)).

### III.2.3) Corte de las placas rectangulares de la aleación Co- 20 % Cr

El corte de placas rectangulares de la aleación Co- 20 % Cr (Figura 12 (a-b)) se llevó a cabo de manera similar al procedimiento descrito en la Subsección III.1.3) del Capítulo III. Posterior al corte de las muestras, algunas probetas fueron sometidas a distintos tratamientos térmicos que se describirán a continuación.

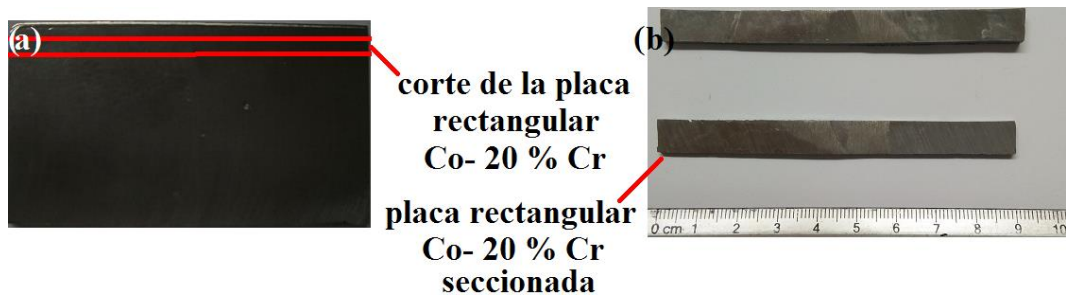


Figura 12. (a) Dirección en la que se llevó a cabo el corte de las probetas de la aleación Co- 20 % Cr; (b) Ejemplos de las probetas que se obtuvieron a partir de las placas rectangulares de la aleación Co- 20 % Cr. Algunas probetas se sometieron a diversos tratamiento térmicos. Por otra parte, probetas tanto en condición de colada como tratadas térmicamente se caracterizaron por diversas técnicas.





III.2.4) Implementación de tratamientos térmicos para la aleación Co- 20 % Cr

Debido a la baja ductilidad que presentan las aleaciones base Co-Cr en condición de colada. Diversos autores han propuesto una gran cantidad de tratamientos térmicos<sup>[15-21]</sup> para mejorar las propiedades mecánicas en general de éste tipo de materiales.

En el presente trabajo de investigación se propusieron los tratamientos térmicos que se describirán a continuación para mejorar las propiedades mecánicas de la aleación Co- 20 % Cr solidificadas direccionalmente bajo un régimen de solidificación rápida.

Los tratamientos térmicos consistieron en calentar las probetas mostradas en la Figura 12 (b) a 750 °C (1023.15 K), con un tiempo de permanencia de 30, 60 y 180 minutos. Por otra parte, para demostrar que la temperatura de 750 °C (1023.15 K) es idónea para obtener una mejora en las propiedades del material. Se llevaron a cabo tratamientos térmicos a 900 °C (1173.15 K), con un tiempo de permanencia de 30, 60 y 180 minutos. Cabe mencionar, que posterior al corte, las probetas se lijaron hasta un grano de 600 para eliminar irregularidades en el material. De esta manera, evitar promover fracturas en el material.

Varias probetas de la aleación Co- 20 % Cr se encapsularon de manera individual en cuarzo. Esto para evitar la oxidación del material durante el calentamiento, Figura 13 (a). Posteriormente, las probetas fueron tratadas térmicamente en un horno de la marca Thermo scientific (Thermolyne), Figura 13 (b).

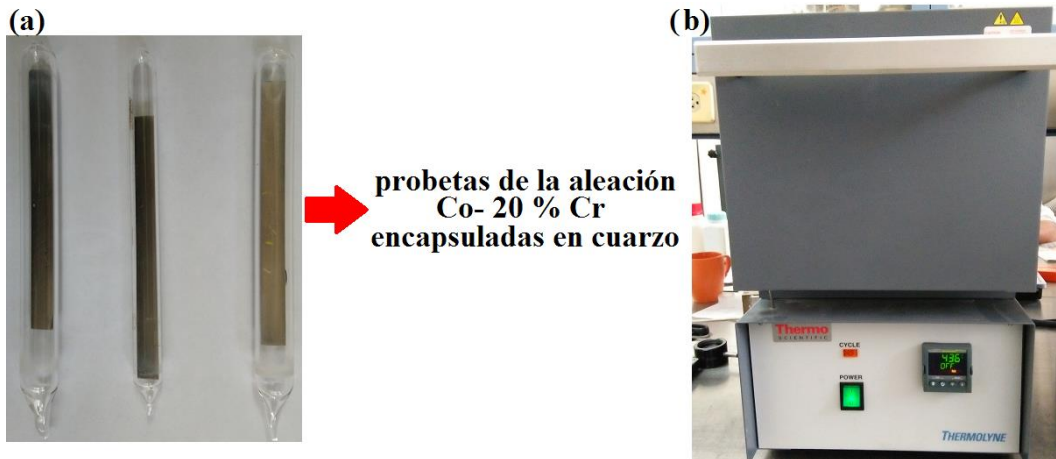


Figura 13. (a) Probetas de la aleación Co- 20 % Cr encapsuladas en cuarzo para evitar oxidación durante el tratamiento térmico; (b) Horno Thermo scientific (Thermolyne).





### **III.2.5) Preparación metalográfica y ataque electroquímico/químico para la aleación Co-20 % Cr en condición de colada y con tratamiento térmico**

La preparación metalográfica de las probetas que se obtuvieron a partir de las placas rectangulares de la aleación Co-20 % Cr es igual a la que se describió en la Subsección III.1.4) del Capítulo III.

La microestructura de las probetas correspondientes a la aleación Co-20 % Cr en condición de colada, se reveló con el mismo ataque electrolítico descrito en la Subsección III.1.4) del Capítulo III.

Para las probetas de la aleación Co-20 % Cr sometidas a diversos tratamientos térmicos se utilizó un ataque químico a temperatura ambiente. El cual consiste en preparar una solución con 50 ml de HCl, 10 ml de HNO<sub>3</sub>, 100 ml de H<sub>2</sub>O y agregar 10 g de FeCl<sub>3</sub>. El tiempo de exposición de la muestra varía dependiendo del tratamiento térmico aplicado a la misma.

### **III.2.6) Caracterización microestructural y ensayos mecánicos de las probetas obtenidas a partir de las placas rectangulares de la aleación Co-20 % Cr en condición de colada y con tratamiento térmico**

Para conocer la microestructura de la aleación Co-20 % Cr en condición de colada y con tratamiento térmico, se utilizó un microscopio electrónico de barrido (*Leica-Stereoscan* y *JEOL 7600f*). Acoplado a un sistema de microanálisis de rayos-x con energía dispersada (*Oxford*). Para la identificación y cuantificación de las fases presentes, se recurrió a un difractómetro de rayos-x de la marca *Siemens (D-5000)*, con una fuente  $K\alpha\text{-Cu}$  (1.5418 Å). Además, se prepararon manualmente láminas delgadas de la aleación Co-20 % Cr usando un electro-pulidor de la marca *Struers Tenupol (2 3 5 Twin Jet Electro Polisher)*. El electrolito utilizado fue una solución 60 vol. % HNO<sub>3</sub> + 40 vol. % H<sub>2</sub>O. Posteriormente, las observaciones se realizaron con un microscopio electrónico de transmisión (*JEOL-1200EX*) operando a 120 kV.

Se realizaron ensayos de tensión para determinar las propiedades mecánicas de la aleación. Las mediciones se llevaron a cabo con una máquina Instron 1210 a una velocidad de desplazamiento de 0.5 mm/min y una velocidad de deformación calculada de  $\dot{\epsilon} = 1.6 \times 10^{-4} \cdot s^{-1}$ . Para la determinación del módulo de elasticidad (Módulo de Young) se acopló un extensómetro a la máquina Instron 1210 como se puede apreciar en la Figura 14 (d). La dureza de la aleación Co-20 % Cr en distintas condiciones se determinó con un microdurómetro *Matzusawa* aplicando una carga de 1.961 N (HV 0.2) durante 20 segundos. La Figura 14 (a-e) muestra los equipos utilizados para la caracterización de la aleación Co-20 % Cr en condición de colada y con tratamiento térmico, los cuales forman parte de la





infraestructura (Figura 14 (a-e)) de dos instituciones de la UNAM: el Instituto de Investigaciones en Materiales y la Facultad de Química.



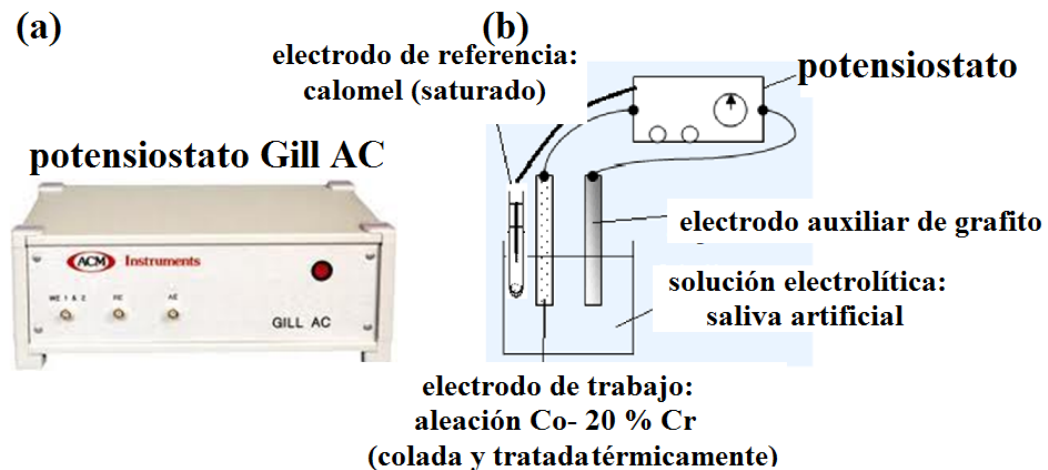
**Figura 14.** (a) Microscopio electrónico de barrido (*Leica-Stereoscan*); (b) Difractómetro de rayos-x (*Siemens D-5000*); (c) Microscopio electrónico de transmisión (*JEOL-1200 EX*); (d) Máquina Instron para pruebas mecánicas y; (e) Micro durómetro Matzusawa.





**III.2.7) Técnicas electroquímicas aplicadas a las probetas obtenidas a partir de las placas rectangulares de la aleación Co- 20 % Cr en condición de colada y con tratamiento térmico**

Con el propósito de conocer la resistencia a la corrosión de la aleación Co- 20 % Cr, se realizaron pruebas preliminares de corrosión las cuales se llevaron a cabo usando un potenciostato de polarización potenciodinámica de la marca Gill AC (Figura 15).



**Figura 15.** (a) Fotografía tomada al equipo utilizado para realizar los ensayos electroquímicos (potenciostato de la marca Gill AC); (b) Arreglo experimental de la celda electroquímica diseñada para medir velocidades de corrosión en las muestras de la aleación Co- 20 % Cr en la condición de colada y tratada térmicamente ( $750^{\circ}\text{C} - 1023.15\text{ K}$  durante 60 minutos).

De esta manera, el potencial aplicado fue variado desde un valor de  $-1250\text{ mV}$  con respecto al potencial libre en reposo,  $E_{corr}$ , hasta un valor de  $1250\text{ mV}$  a una velocidad de barrido de  $0.5\text{ mV/s}$ . Un arreglo convencional de tres electrodos fueron colocaron dentro de un vaso de precipitados de vidrio (Pyrex), se utilizó grafito como electrodo auxiliar y un electrodo de referencia de calomel saturado (“SCE”) como referencia. Los valores de densidad de corriente de corrosión,  $I_{corr}$ , fueron estimados usando el método de extrapolación de Tafel y considerando un intervalo de extrapolación de  $\pm 250\text{ mV}$  alrededor del valor obtenido para el potencial de reposo,  $E_{corr}$ , una vez que éste se mantuvo estable. El electrolito empleado fue saliva artificial, cuya composición es mostrada en la Tabla 3.





**Tabla 3.** Composición química de la saliva artificial utilizada en el presente trabajo de investigación.

<b>Compuesto</b>	<b>Cantidad (g/l)</b>
<b>KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></b>	0.34
<b>Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O</b>	0.445
<b>KHCO<sub>3</sub></b>	1.5
<b>NaCl</b>	0.585
<b>MgCl<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O</b>	0.0305
<b>Ácido cítrico</b>	0.0315
<b>CaCl<sub>2</sub></b>	0.0166







**REFERENCIAS**

- [1] T. Narushima, K. Ueda, Alfirano, Co-Cr Alloys as Effective Metallic Biomaterials, in: M. Niinomi, T. Narushima, M. Nakai (Eds.), *Advances in Metallic Biomaterials: Tissues, Materials and Biological Reactions*, Vol. 3, Springer, Japan, 2015.
- [2] K. Ishida, T. Nisizawa, The Co-Cr (cobalt-chromium) system, *Bull. Alloy Phase Diagr.* 11 (1990) 357-370.
- [3] C. Allibert, C. Bernard, N. Valignat, M. Dombre, Experimental redetermination of the phase diagram and comparison with the diagram calculated from the thermodynamic data, *J. Less Common. Met.* 59 (1978) 211-228.
- [4] K. P. Gupta, *Phase Diagrams of Ternary Nickel Alloys, Part I*, The Indian Institute of Metals, 1990.
- [5] K. P. Gupta, The Co-Cr- Mo (Cobalt-Chromium-Molybdenum) system, *J. Phase Equilib. Diff.* 26 (2005) 87-92.
- [6] K.P. Gupta, The Co-Cr-Ta (Cobalt-Chromium-Tantalum) system, *J. Phase Equilib. Diff.* 26 (2005) 93-97.
- [7] Yu. V. Glagoleva, V. F. Polev, V. I. Gorbatov, A. D. Ivliev, A. A. Kurichenko, S. G. Taluts, I. G. Korshunov, Thermal and kinetic properties of cobalt-chromium alloys at high temperatures, *Phys. Met. Metallogr.* 107 (2009) 254-261.
- [8] B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, J. E. Lemons, 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*, Elsevier Inc., San Diego, Cal., USA, 2004, pp. 1-9.
- [9] M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda, Development of new metallic alloys for biomedical applications, *Acta Biomater.* 8 (2012) 3888-3903.
- [10] R. M. Pilliard, *Metallic Biomaterials*, in: R. Narayan (Eds.), *Biomedical Materials*, Springer, USA, 2009, pp. 41-82.
- [11] T. Narushima, K. Ueda, Alfirano, Co-Cr Alloys as Effective Metallic Biomaterials, in: M. Niinomi, T. Narushima, M. Nakai (Eds.), *Advances in Metallic Biomaterials: Tissues, Materials and Biological Reactions*, Vol. 3, Springer, Japan, 2015.
- [12] M. A. Suarez, O. Alvarez, M. A. Alvarez, R. A. Rodriguez, S. Valdez, J. A. Juarez-Islas, Characterization of microstructures obtained in wedge shaped Al-Zn-Mg ingots, *J. Alloys Compd.* 492 (2010) 373-377.





- [13] R. Kaiser, K. Williamson, Claire O'Brien, D. J. Browne, Effects of section size, surface cooling conditions, and crucible material on microstructure and as-cast properties of investment cast Co-Cr biomedical alloy, *Metall. Mater. Trans. A* 44A (2013) 5333-5342.
- [14] ASM, International, *Metallography and Microstructures*, 9 (2004) 3-20.
- [15] C. Montero-Ocampo, R. Juarez, A. Salinas Rodriguez, Effect of Fcc-Hcp phase transformation produced by isothermal aging on the corrosion resistance of a Co-27Cr-5Mo-0.05C alloy, *Metall. Mater. Trans. A* 33A (2002) 2229-2235.
- [16] A. de J. Saldívar García, A. Maní Medrano, A. Salinas Rodriguez, Effect of solution treatments on the FCC/HCP isothermal martensitic transformation in Co-27Cr-5Mo-0.05C at 800 °C, *Scripta Mater.* 40 (1999) 717-722.
- [17] A. de J. Saldívar García, A. Maní Medrano, A. Salinas Rodriguez, Formation of Hcp martensite during the isothermal aging of an Fcc Co-27Cr-5Mo-0.05C orthopedic implant alloy, *Metall. Mater. Trans. A* 30A (1999) 1177-1184.
- [18] H. S. Dobbs, J. L. M. Robertson, Heat treatment of cast Co-Cr-Mo for orthopaedic implant use, *J. Mater. Sci.* 18 (1983) 391-401.
- [19] Sh. Kurosu, H. Matsumoto, A. Chiba, Isothermal phase transformation in biomedical Co-29Cr-6Mo alloy without addition of carbon or nitrogen, *Metall. Mater. Trans. A* 41A (2010) 2613-2625.
- [20] H.R. Lashgari, Sh. Zangeneh, F. Hasanabadi, M. Saghafi, Microstructural evolution during isothermal aging and strain-induced transformation followed by isothermal aging in Co-Cr-Mo-C alloy: A comparative study, *Mater. Sci. Eng., A* 527A (2010) 4082-4091.
- [21] J.V. Giacchia, O. Fornaro, H. Palacio, Microstructural evolution during solution treatment of Co-Cr-Mo-C biocompatible alloys, *Mater. Charact.* 68 (2012) 49-57.





ÍNDICE DE FIGURAS

**Figura 1.** (a) Curvas de enfriamiento representativas para el montaje experimental mostrado en la sección III.1.2 Obtención del perfil de temperatura para los lingotes en forma de “V”, del Capítulo III. 1) Punta (abajo), 2) centro y 3) parte superior del molde de cobre en forma de cuña; (b) Distintas microestructuras presentes en las aleaciones Co- 20, 30, 35, 40 y 44 % Cr, para varias locaciones del molde de cobre en forma de “V”, respectivamente. -----83

**Figura 2.** Microestructuras encontradas en los lingotes en forma de cuña para las distintas aleaciones Co-Cr. (a) Co- 20 % Cr; (b) Co- 30 % Cr; (c) Co- 35 % Cr; (d) Co- 40 % Cr y; (e) Co- 44 % Cr. 84

**Figura 3.** Espesores de las regiones interdendríticas segregadas reportadas por diversos autores para aleaciones base Co-Cr. Los rombos etiquetados como “chill cast” corresponden al trabajo presente. -----85

**Figura 4.** (a); (b) y (c) Difractogramas correspondientes a las zonas etiquetadas como 2mm, 6mm y 9mm en la Figura 1 (b) para la aleación Co- 20 % Cr; (d) micrografía de MEB mostrando las estriaciones características de la ε-martensita atérmica para la aleación Co- 20 % Cr a los 9 mm de espesor (Figura 1 (b)); (e) y (f) EDS correspondientes a los compuestos intermetálicos  $Co_3Cr$  y  $CoCr$ , encontrados a lo largo de las tres regiones principales de la aleación Co- 20 % Cr con sus respectivas composiciones.-----86

**Figura 5.** (a); (b) y (c) Difractogramas correspondientes a las zonas etiquetadas como 2mm, 6mm y 9mm en la Figura 1 (b) para la aleación Co- 30 % Cr; (d) micrografía de MEB mostrando las estriaciones características de la ε-martensita atérmica para la aleación Co- 30 % Cr a los 9 mm de espesor (Figura 1 (b)); (e) EDS correspondiente a la fase eutéctica, (Eu), encontrada solo en la región de los 9 mm de espesor para la aleación Co- 30 % Cr. -----87

**Figura 6.** (a); (b) y (c) Difractogramas correspondientes a las zonas etiquetadas como 2mm, 6mm y 9mm en la Figura 1 (b) para la aleación Co- 35 % Cr; (d) micrografía de MEB mostrando las estriaciones características de la ε-martensita atérmica para la aleación Co- 35 % Cr a los 9 mm de espesor (Figura 1 (b)); (e) EDS correspondientes a la fase eutéctica, (Eu), localizada a los 6 mm y 9 mm de espesor de la aleación Co- 35 % Cr. -----88

**Figura 7.** (a); (b) y (c) Difractogramas correspondientes a las zonas etiquetadas como 2mm, 6mm y 9mm en la Figura 1 (b) para la aleación Co- 40 % Cr; (d) micrografía de MEB mostrando las estriaciones características de la ε-martensita atérmica para la aleación Co- 40 % Cr a los 9 mm de espesor (Figura 1 (b)); (e) y (f) EDS correspondientes a las fases  $\sigma$  y eutéctica, respectivamente.





Encontradas a lo largo de las tres regiones principales de la aleación Co- 40 % Cr con sus respectivas composiciones.-----89

**Figura 8.** (a); (b) y (c) Difractogramas correspondientes a las zonas etiquetadas como 2mm, 6mm y 9mm en la Figura 1 (b) para la aleación Co- 44 % Cr; (d) micrografía de MEB mostrando las estriaciones características de la ε-martensita atérmica para la aleación Co- 44 % Cr a los 9 mm de espesor (Figura 1 (b)); (e) y (f) EDS correspondientes a las fases σ y eutéctica, respectivamente. Encontradas a lo largo de las tres regiones principales de la aleación Co- 44 % Cr con sus respectivas composiciones.-----90

**Figura 9.** Porcentaje de ε-martensita (incluyendo los modos cinéticos atérmico, isotérmico e inducido por deformación) como función del procesamiento de la aleación Co-Cr. -----92

**Figura 10.** Resultados del modelo matemático de solidificación direccional bajo condiciones de solidificación forzada para las siguientes aleaciones: (a) Co- 20 % Cr; (b) Co- 30 % Cr; (c) Co- 35 % Cr; (d) Co- 40 % Cr y; (e) Co- 44 % Cr. Los gráficos se encuentran en términos del radio de la punta de la dendrita (columnar) (R) y el contenido de soluto (Cs \*), como función de la velocidad del frente de solidificación (V) para dos valores de gradiente térmico en el líquido (GL). El símbolo ● corresponde a los valores experimentales del radio de la punta de las dendritas columnares, R y; el símbolo ■ corresponde a los valores experimentales de la composición de soluto Cs \*, (Tabla 5).-95

**Figura 11.** Patrón de difracción de rayos-x correspondiente a la aleación Co- 20 % Cr solidificada direccionalmente a una velocidad de enfriamiento de 278 K/s. -----96

**Figura 12.** Ilustración esquemática del crecimiento coherente entre las fases γ-Co, FCC y ε-Co, HCP en la transformación austenita-martensita. Note la relación entre el parámetro de red cHCP y la diagonal mayor de la celda unitaria FCC. -----97

**Figura 13.** Micrografía MEB de la aleación Co- 20 % Cr colada en un molde con pared fría. Donde se muestran la transformación martensítica masiva incluyendo las estriaciones típicas de la ε-martensita atérmica dentro de las dendritas columnares. También se muestra la reacción para la disociación de una dislocación:  $\frac{1}{2}[\bar{1}01] \rightarrow \frac{1}{6}[\bar{1}\bar{1}2] + \frac{1}{6}[\bar{2}11]$ . -----98

**Figura 14.** (a) Micrografía de campo de la aleación Co- 20 % Cr en condición de colada, en la cual se revelan varios hallazgos relacionados al alto porcentaje de transformación martensítica: una gran densidad de fallas de apilamiento (SF= "Stacking Faults"), placas finas de martensita atérmica y la coexistencia de las fases γ-FCC/ε-HCP (patrón de difracción 1); (b) Patrón de difracción de la zona





etiquetada como 1, mostrando la relación de orientación entre las fases presentes 111||0002 y; (c) Patrón de difracción en la zona etiquetada como 2 mostrando la indexación propia de la fase  $\epsilon$ -HCP con un eje de zona  $[01\bar{1}0]$ .-----99

**Figura 15.** (a) Campo claro de la aleación Co- 20 % Cr mostrando placas de martensita atérmica distribuidas aleatoriamente; (b) y; (c) Campo oscuro de las áreas selectas 1) y 2), respectivamente; (d) Patrón de difracción del área selecta con eje de zona  $[0001]\epsilon$ . ----- 100

**Figura 16.** Superficie de energía generada por la variación arbitraria de las dimensiones de las placas de martensita atérmica c y a en la Ecuación (8) del Capítulo II, Subsección II.5.1. Condiciones de mínima energía para la aleación Co- 20 % Cr, la aleación Co-29Cr-6Mo y un acero Fe-Cr- Ni, los cuales están señalados con un círculo, un cuadrado y un triángulo, respectivamente. ----- 101

**Figura 17.** (a) Curvas esfuerzo – deformación (por triplicado) correspondientes a la aleación Co- 20 % Cr en condición de colada; (b) Curvas esfuerzo – deformación (por triplicado) correspondientes a la aleación Co- 20 % Cr tratada térmicamente a 750 °C (1023.15 K) durante 60 minutos; (c) Comparación entre las curvas esfuerzo – deformación de la aleación Co- 20 % Cr mostrando las mejores propiedades mecánicas, respectivamente; (d) Micrografía electrónica de barrido relacionada con las propiedades mecánicas de la aleación Co- 20 % Cr en condición de colada y; (e) Micrografía electrónica de barrido relacionada con las propiedades mecánicas de la aleación Co- 20 % Cr tratada térmicamente. ----- 104

**Figura 18.** Fractografía de la aleación Co- 20 % Cr: (a) Condición de colada (“as-chill cast condition”) y; (b) Tratada térmicamente (750 °C – 1023.15 K durante 60 minutos). ----- 105

**Figura 19.** Curvas de polarización para la aleación Co- 20 % Cr en condición de colada y tratada térmicamente (750 °C – 1023.15 K durante 60 minutos) y la correspondiente comparación con un acero inoxidable SS 316 L. ----- 106

**Figura 20.** Comparación de curvas esfuerzo – deformación para la aleación Co- 20 % Cr con distinto procesamiento: (a) Condición de colada; (b) tratamiento térmico (isotérmico) a 750 °C (1023.15 K) durante 60 minutos; (c) tratamiento térmico (isotérmico) a 750 °C (1023.15 K) durante 60 minutos; (d) tratamiento térmico (isotérmico) a 750 °C (1023.15 K) durante 180 minutos. ----- 107

**Figura 21.** Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la aleación Co- 20 % Cr con un tratamiento térmico (isotérmico) a 750 °C (1023.15 K) durante: (a, d, g) 30 minutos a 70 X, 200 X y 500 X, respectivamente; (b, e, h) 60 minutos a 70 X, 200 X y 500 X, respectivamente y; 180 minutos a 70 X, 200 X y 500 X, respectivamente.----- 108





**Figura 22.** Difractogramas correspondientes a las muestras Co- 20 % Cr tratadas térmicamente a 750 °C (1023.15 K) con distintos tiempos de permanencia: (a) 30 minutos; (b) 60 minutos y; (c) 180 minutos. ----- 109

**Figura 23.** Micrografías electrónicas de barrido que muestran con mayor detalles los eventos relacionados con la evolución microestructural de la aleación Co- 20 % Cr tratada térmicamente a 750 °C (1023.15 K) durante: (a) 30 minutos; (b) 60 minutos y; (c) 180 minutos.----- 111

**Figura 24.** (a) Micrografía electrónica de barrido de la aleación Co- 20 % Cr tratada térmicamente a 750 °C (1023.15 K) durante 60 minutos (montaje experimental de la Subsección III.2.4), Capítulo III); (b) Mapeo de rayos-X de cromo (Cr) mostrando la distribución homogénea del elemento en la aleación Co- 20 % Cr con tratamiento térmico.----- 112







ÍNDICE DE TABLAS

**Tabla 1.** Transformación de la fase  $\epsilon$ -martensita atérmica en función de la velocidad de enfriamiento y el porcentaje de *Cr*. -----91

**Tabla 2.** Parámetros de red  $a_{FCC}$  correspondientes a la fase  $\gamma$ -Co, FCC para las distintas aleaciones *Co-Cr* en función de la composición y la velocidad de enfriamiento. -----92

**Tabla 3.** Parámetros de red  $a_{HCP}$  correspondientes a la fase  $\epsilon$ -Co, HCP para las distintas aleaciones *Co-Cr* en función de la composición y la velocidad de enfriamiento. -----93

**Tabla 4.** Parámetros de red  $c_{HCP}$  correspondientes a la fase  $\epsilon$ -Co, HCP para las distintas aleaciones *Co-Cr* en función de la composición y la velocidad de enfriamiento. -----93

**Tabla 5.** Resultados experimentales en términos del radio de la punta de la dendrita, *R*, resultados experimentales y teóricos de la concentración de soluto,  $C_S^*$  y, la velocidad del frente de solidificación teórica, *V*, para las distintas aleaciones *Co-Cr*.-----96

**Tabla 6.** Intensidades relativas de rayos-X y porcentaje en volumen de  $\epsilon$ -martensita atérmica en la aleación *Co- 20 % Cr*. -----97

**Tabla 7.** Parámetros críticos calculados (*c* y *a*) y las contribuciones de energía críticas para una placa elipsoidal en la aleación *Co- 20 % Cr*. Las unidades de energía están expresadas en *pJ*. ----- 102

**Tabla 8.** Propiedades de tensión para la aleación *Co- 20 % Cr* en condición de colada y tratamiento térmico ( $750^\circ C - 1023.15 K$  durante *60 minutos*). ----- 104

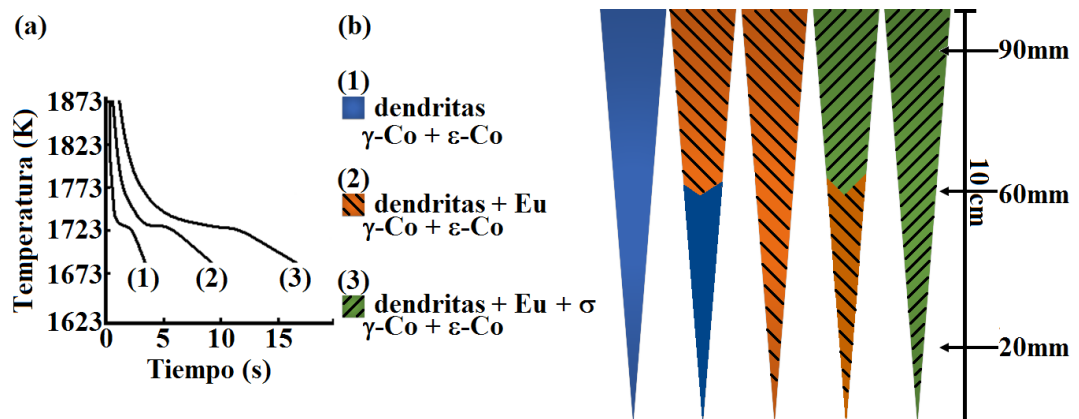
**Tabla 9.** Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización para las aleaciones *Co- 20 % Cr* (en condición de colada y con tratamiento térmico) y el acero inoxidable *SS 316 L*, polarizadas en una solución de saliva artificial. ----- 106



## IV. RESULTADOS

## IV.1) Velocidad de enfriamiento y hallazgos microestructurales obtenidos en los lingotes en forma de “V” de las distintas aleaciones Co-Cr

La Figura 1 (a) muestra los perfiles de temperatura en 3 posiciones del molde de cobre en forma de cuña (“V”) en el intervalo de temperatura de 1600 °C a 1400 °C (1873.15 K a 1673.15 K). Cabe mencionar que las velocidades de enfriamiento exhibidas están íntimamente relacionadas con las locaciones de los termopares descritas en la sección III.1.2) del Capítulo III. Las velocidades de enfriamiento alcanzadas con este montaje experimental son: 450 K/s a los 2 mm de la punta hacia arriba del lingote (curva 1); 300 K/s a los 6 mm en el centro del lingote (curva 2) y; 120 K/s a los 9 mm en la parte superior del lingote (curva 3). Por otra parte, en la Figura 1 (b) se muestra un mapa de ubicación de microestructuras similar al de la Figura 9 de la Sección III.1.5) del Capítulo III. En donde se tiene la presencia de tres microestructuras dominantes: 1) dendritas (columnares o equiaxiadas), 2) dendritas (columnares o equiaxiadas) y eutéctico en las regiones interdendríticas y, 3) dendritas (columnares o equiaxiadas) y eutéctico más la fase intermetálica  $\sigma$  en regiones interdendríticas; lo que concuerda con otras investigaciones [1].



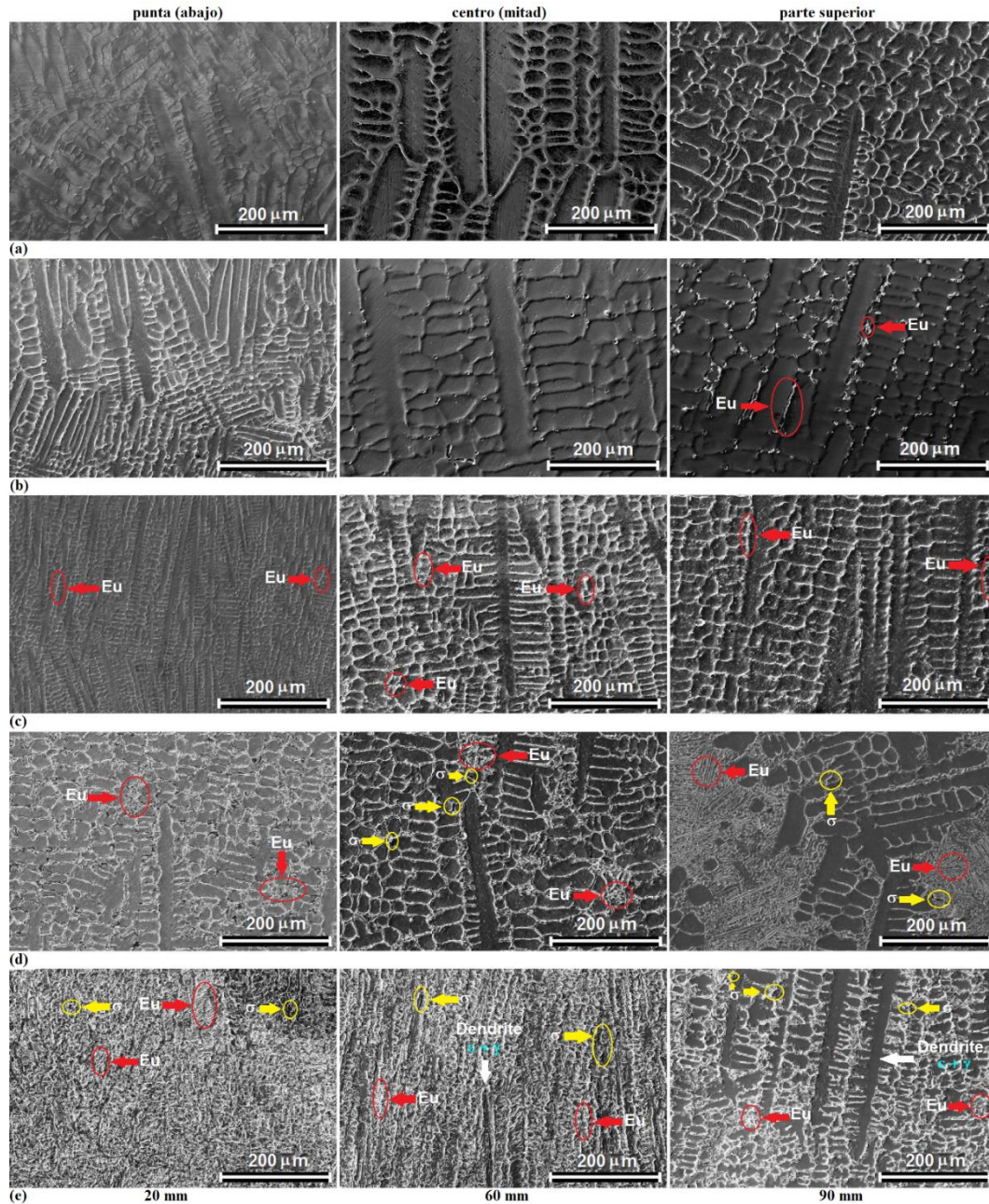
**Figura 1.** (a) Curvas de enfriamiento representativas para el montaje experimental mostrado en la sección III.1.2) Obtención del perfil de temperatura para los lingotes en forma de “V”, del Capítulo III. 1) Punta (abajo), 2) centro y 3) parte superior del molde de cobre en forma de cuña; (b) Distintas microestructuras presentes en las aleaciones Co- 20, 30, 35, 40 y 44 % Cr, para varias locaciones del molde de cobre en forma de “V”, respectivamente.

La Figura 2 muestra las diversas microestructuras encontradas en las locaciones señaladas en la Figura 1 (b) (a los 2 mm, 6 mm y 9 mm de abajo hacia arriba en el lingote de cuña) para los distintos porcentajes de Cr en las aleaciones Co-Cr. Se puede observar con claridad que la microestructura dominante son las dendritas columnares. No se detectó la presencia de segregación interdendrítica para contenidos de cromo < 30 % en peso, indicando que la solidificación rápida inhibe la formación de regiones interdendríticas segregadas y fases intermetálicas frágiles. Además, la fase  $\sigma$  que se caracteriza por ser extremadamente frágil y





perjudicial para las aleaciones  $Co-Cr$  [1-3] aparece en porcentajes de cromo  $> 35\%$  en ésta investigación. Esto difiere con respecto a la aleación  $F75$  en condición de colada, puesto que en ésta la fase  $\sigma$  siempre precipita a pesar de tener un porcentaje de cromo del  $28\%$  en peso.



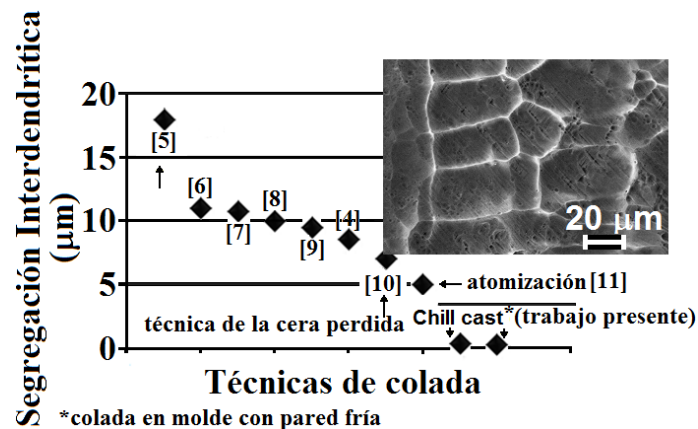
**Figura 2.** Microestructuras encontradas en los lingotes en forma de cuña para las distintas aleaciones  $Co-Cr$ .  
(a)  $Co-20\% Cr$ ; (b)  $Co-30\% Cr$ ; (c)  $Co-35\% Cr$ ; (d)  $Co-40\% Cr$  y; (e)  $Co-44\% Cr$ .





Con propósitos de comparación, en la Figura 3 se muestran las dimensiones de las regiones interdendríticas segregadas para diversas aleaciones base *Co-Cr* solidificadas por el método de la cera perdida [4-10] descrito en la sección II.1.3a) del Capítulo II (Figura 4). Es de vital importancia hacer notar que las regiones interdendríticas segregadas reportadas en diversos trabajos de investigación están en el orden de 5 a 18  $\mu\text{m}$ . Pero para muestras obtenidas a partir de polvos atomizados, la segregación interdendrítica disminuye a valores de 0.3  $\mu\text{m}$  [11].

En el presente trabajo de investigación, se obtuvieron regiones interdendríticas segregadas menores a 25  $\mu\text{m}$  en la microestructura en bulto. En adición, se tienen precipitados distribuidos aleatoriamente en los brazos primarios y secundarios de la matriz, mismos que fueron identificados con microscopía electrónica de barrido. A partir del análisis por MEB (microscopía electrónica de barrido) se determinaron fracciones en volumen de compuestos intermetálicos  $\text{Co}_3\text{Cr}$  y  $\text{CoCr}$  que van desde  $2.4 \times 10^{-3}$  (Co- 20 % Cr) hasta  $2.8 \times 10^{-3}$  (Co- 30 % Cr). Más allá de este porcentaje de Cr se tiene una precipitación copiosa de los precipitados identificados como  $\text{Co}_3\text{Cr}$  y  $\text{CoCr}$ , lo que hace poco viable tener una cuantificación precisa de la fracción en volumen de éstos (Figuras 2 (c-e)).



**Figura 3.** Espesores de las regiones interdendríticas segregadas reportadas por diversos autores para aleaciones base *Co-Cr*. Los rombos etiquetados como “chill cast” corresponden al trabajo presente.

A partir de los difractogramas que representan las zonas de 2 mm, 6 mm y 9 mm de las muestras en cuña (Figuras 4, 5, 6, 7 y 8 (a-c), respectivamente) obtenidos con la técnica de rayos-x, se encontró que las dendritas solidificadas direccionalmente para las aleaciones Co-20, 30, 35, 40 y 44 % Cr están conformadas por un alto porcentaje de fase  $\epsilon$ -martensita ( $\epsilon$ -Co, HCP) precipitada a térmicamente y un remanente de fase  $\gamma$ -Co, FCC (austenita). Ambas fases se formaron en las aleaciones rápidamente solidificadas, independientemente del contenido de Cr. Las cantidades de martensita a térmica ( $\epsilon$ -Co, HCP) fueron determinadas empleando la expresión propuesta por Sage y Guillaud [12]

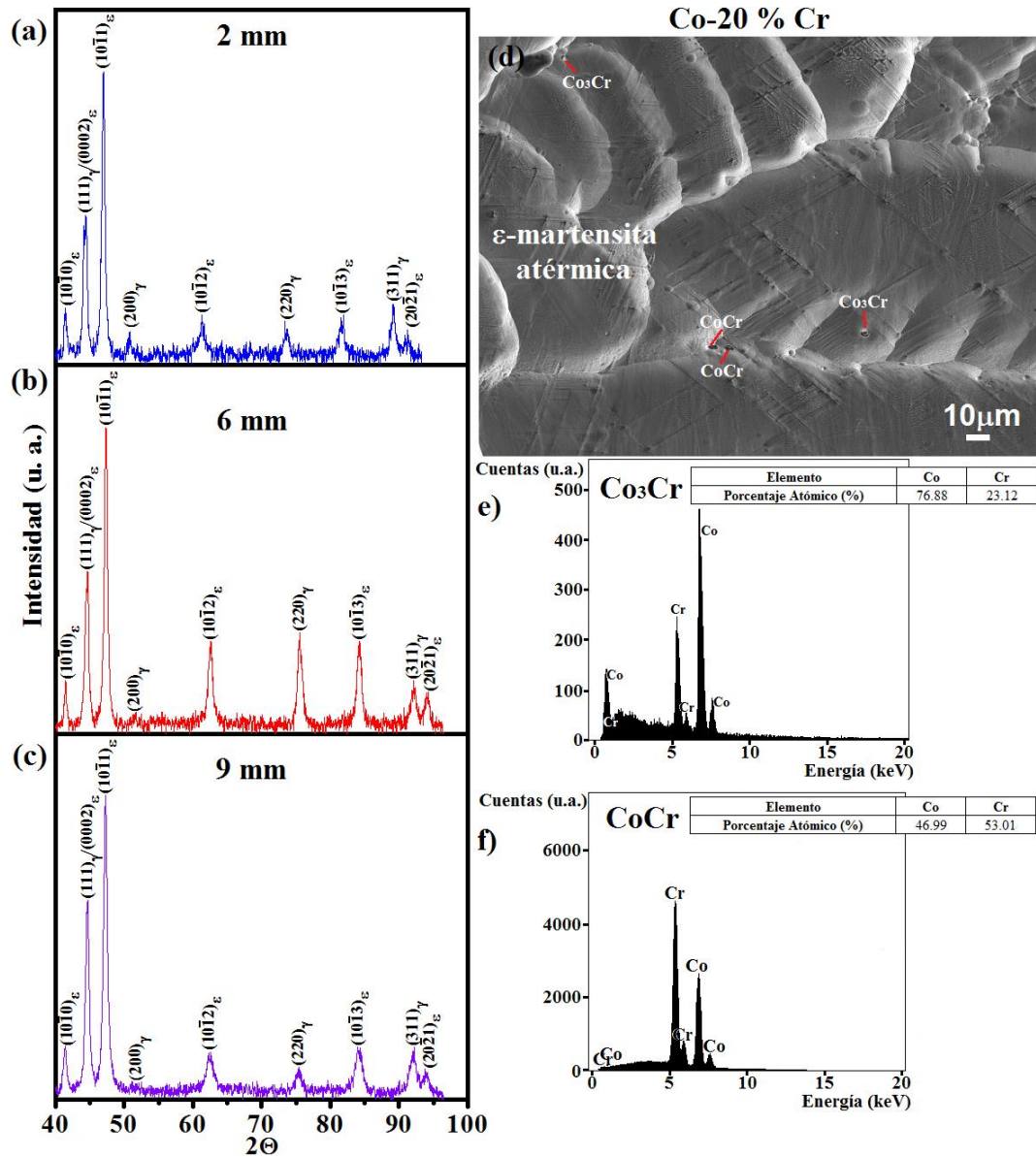






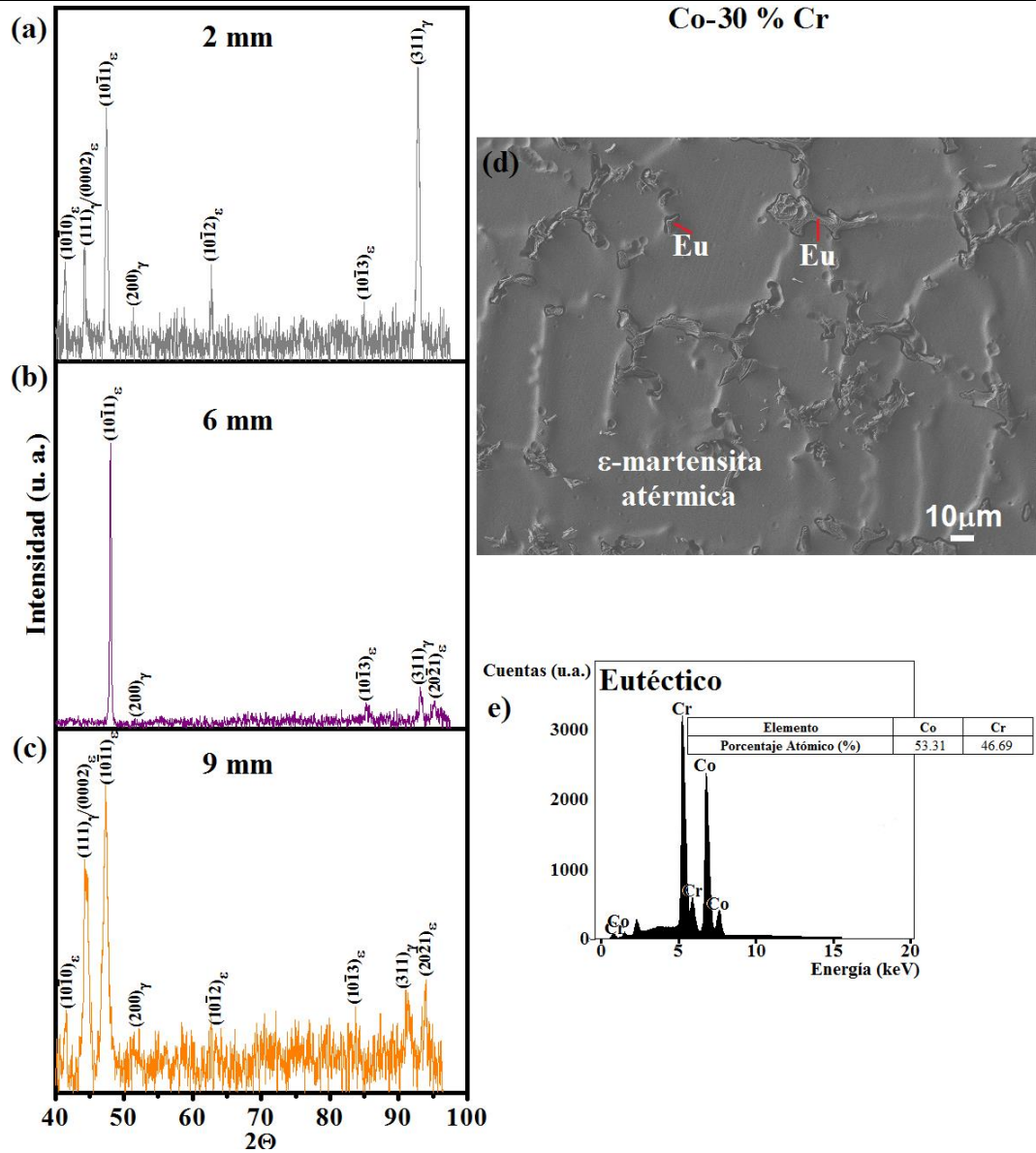
$$HCP_{vol.\%} = \frac{I(10\bar{1}1)_{HCP}}{I(10\bar{1}1)_{HCP} + 1.5I(200)_{FCC}} \quad (1)$$

donde  $I(200)_{FCC}$  y  $I(10\bar{1}1)_{HCP}$  son las intensidades integradas de los picos de difracción  $(200)_{\gamma-Co}$  y  $(10\bar{1}1)_{\epsilon-Co}$  de las fases FCC y HCP, respectivamente.



**Figura 4.** (a); (b) y (c) Difractogramas correspondientes a las zonas etiquetadas como 2mm, 6mm y 9mm en la Figura 1 (b) para la aleación Co- 20 % Cr; (d) micrografía de MEB mostrando las estriaciones características de la  $\epsilon$ -martensita atérmica para la aleación Co- 20 % Cr a los 9 mm de espesor (Figura 1 (b)); (e) y (f) EDS correspondientes a los compuestos intermetálicos  $Co_3Cr$  y  $CoCr$ , encontrados a lo largo de las tres regiones principales de la aleación Co- 20 % Cr con sus respectivas composiciones.

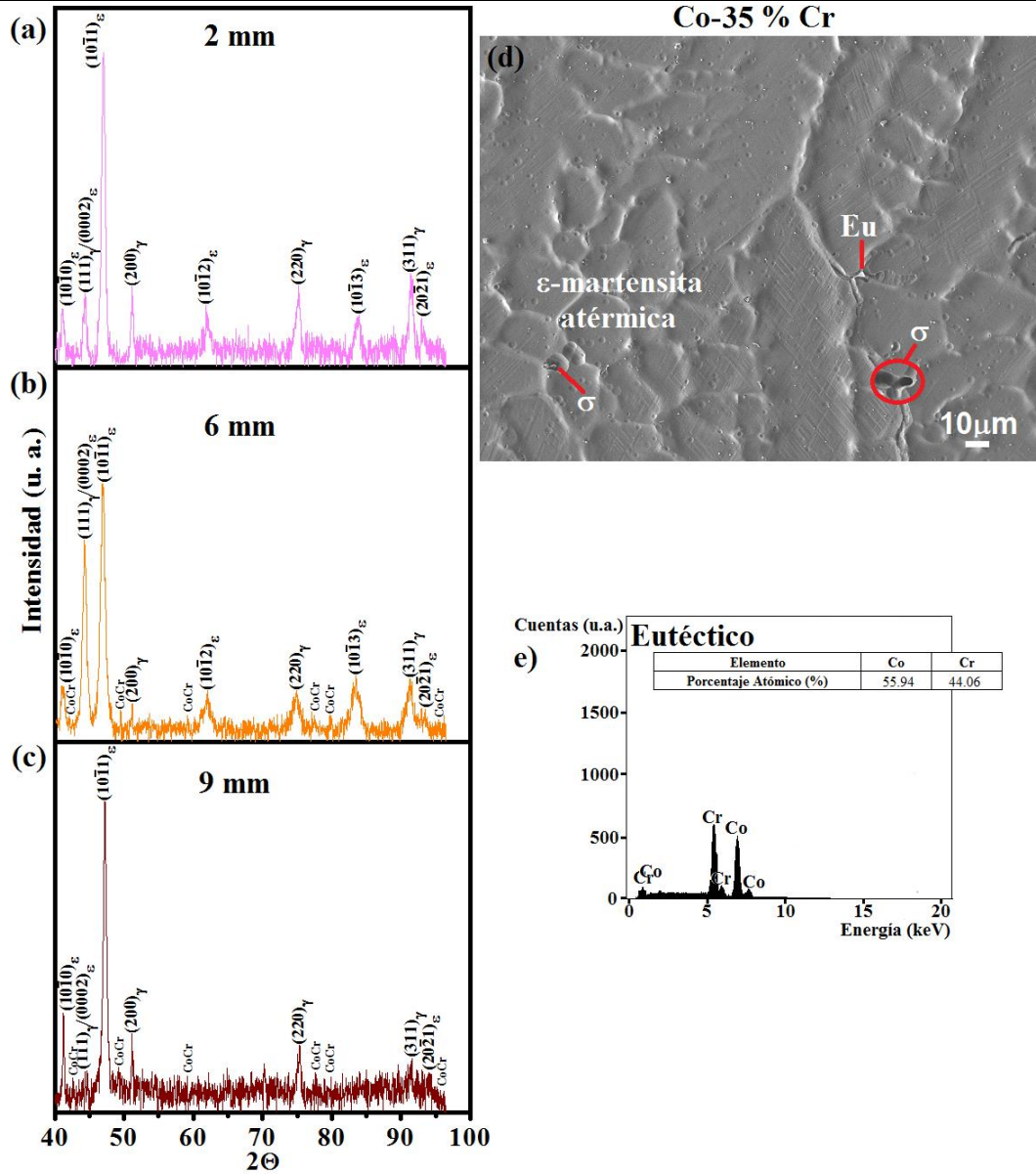




**Figura 5.** (a); (b) y (c) Difractogramas correspondientes a las zonas etiquetadas como 2mm, 6mm y 9mm en la Figura 1 (b) para la aleación Co- 30 % Cr; (d) micrografía de MEB mostrando las estriaciones características de la  $\epsilon$ -martensita atérmica para la aleación Co- 30 % Cr a los 9 mm de espesor (Figura 1 (b)); (e) EDS correspondiente a la fase eutéctica, (Eu), encontrada solo en la región de los 9 mm de espesor para la aleación Co- 30 % Cr.

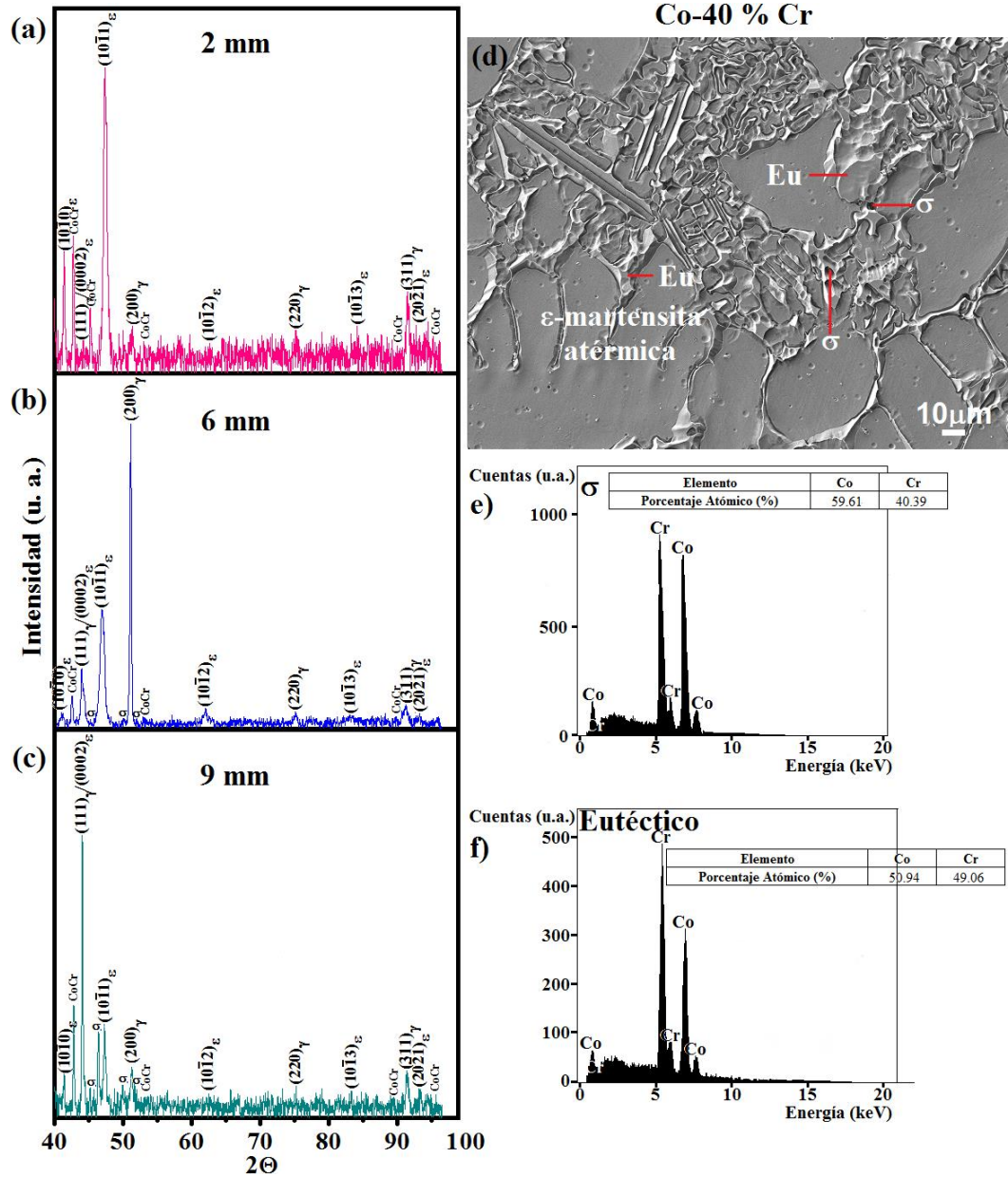






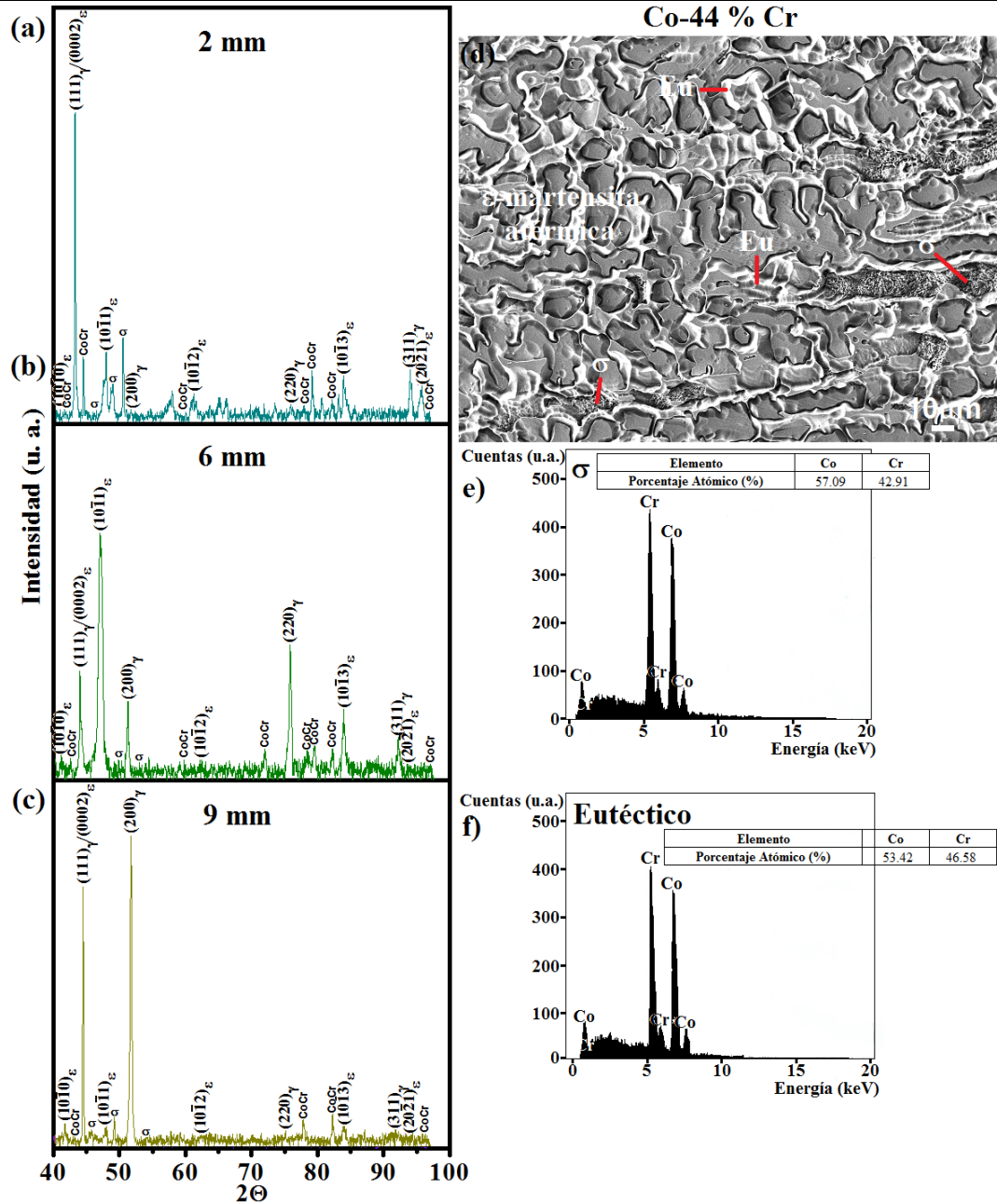
**Figura 6.** (a); (b) y (c) Difractogramas correspondientes a las zonas etiquetadas como 2mm, 6mm y 9mm en la Figura 1 (b) para la aleación Co- 35 % Cr; (d) micrografía de MEB mostrando las estriaciones características de la  $\epsilon$ -martensita atérmica para la aleación Co- 35 % Cr a los 9 mm de espesor (Figura 1 (b)); (e) EDS correspondientes a la fase eutéctica, (Eu), localizada a los 6 mm y 9 mm de espesor de la aleación Co- 35 % Cr.





**Figura 7.** (a); (b) y (c) Difractogramas correspondientes a las zonas etiquetadas como 2mm, 6mm y 9mm en la Figura 1 (b) para la aleación Co- 40 % Cr; (d) micrografía de MEB mostrando las estriaciones características de la ε-martensita atérmica para la aleación Co- 40 % Cr a los 9 mm de espesor (Figura 1 (b)); (e) y (f) EDS correspondientes a las fases σ y eutéctica, respectivamente. Encontradas a lo largo de las tres regiones principales de la aleación Co- 40 % Cr con sus respectivas composiciones.





**Figura 8.** (a); (b) y (c) Difractogramas correspondientes a las zonas etiquetadas como 2mm, 6mm y 9mm en la Figura 1 (b) para la aleación Co- 44 % Cr; (d) micrografía de MEB mostrando las estriaciones características de la  $\epsilon$ -martensita atérmica para la aleación Co- 44 % Cr a los 9 mm de espesor (Figura 1 (b)); (e) y (f) EDS correspondientes a las fases  $\sigma$  y eutéctica, respectivamente. Encontradas a lo largo de las tres regiones principales de la aleación Co- 44 % Cr con sus respectivas composiciones.





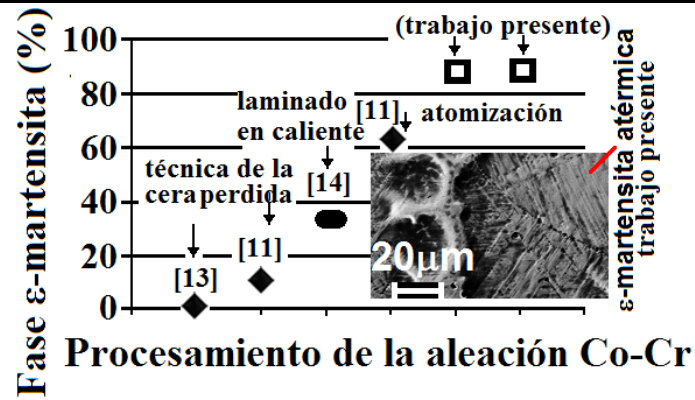
De acuerdo a la Ecuación (1), y utilizando los picos ya descritos, las cantidades de  $\epsilon$ -martensita atérmica se estimaron como función de la velocidad de enfriamiento y el contenido de  $Cr$ , éstas se exhiben en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Transformación de la fase  $\epsilon$ -martensita atérmica en función de la velocidad de enfriamiento y el porcentaje de  $Cr$ .

Cr (% en peso)	Velocidad de enfriamiento (K/s)	HCP (% en volumen)	I (10 $\bar{1}$ 1) <sub>HCP</sub>	I (200) <sub>FCC</sub>
20	450	82.3	184.2 <sup>2</sup>	26.3 <sup>2</sup>
	230	89.6	277.9 <sup>2</sup>	21.3 <sup>2</sup>
	120	92.6	481.8 <sup>2</sup>	25.3 <sup>2</sup>
30	450	61.6	38.37 <sup>2</sup>	15.9 <sup>2</sup>
	230	90.1	77.3 <sup>2</sup>	5.6 <sup>2</sup>
	120	81.1	92.9 <sup>2</sup>	14.3 <sup>2</sup>
35	450	79.0	90.3 <sup>2</sup>	15.9 <sup>2</sup>
	230	92.1	200.5 <sup>2</sup>	11.3 <sup>2</sup>
	120	81.9	145.5 <sup>2</sup>	21.3 <sup>2</sup>
40	450	81.9	51.3 <sup>2</sup>	7.5 <sup>2</sup>
	230	43.8	166.7 <sup>2</sup>	142.2 <sup>2</sup>
	120	51.5	25.1 <sup>2</sup>	15.7 <sup>2</sup>
44	450	83.6	29.1 <sup>2</sup>	3.7 <sup>2</sup>
	230	80.4	167.9 <sup>2</sup>	27.2 <sup>2</sup>
	120	6.5	15.5 <sup>2</sup>	148.1 <sup>2</sup>

Como se puede verificar en la Tabla 1, es evidente que para las aleaciones libres de segregación interdendrítica, las fracciones en volumen de martensita precipitada de forma atérmica son de 89.6 % y 90.1 % para las aleaciones Co- 20 % Cr y Co- 30 % Cr, respectivamente. Estos valores son comparados con porcentajes de  $\epsilon$ -martensita obtenida a partir de diversos procesamientos, Figura 9. Respecto a esto, el porcentaje de fase  $\epsilon$ -Co para las aleaciones Co-Cr obtenidas a partir de la técnica de la cera perdida, exhiben valores de 2 a 12 % en volumen [11, 13]. Mientras que para aleaciones sometidas a procesos de forja (con 10 % de deformación), la cantidad de  $\epsilon$ -martensita alcanza un valor de hasta 35 % en volumen [14]. Por otro lado, en partículas atomizadas [11] se puede llegar hasta valores de aproximadamente el 64 % en volumen. Finalmente, para las aleaciones Co-Cr coladas en moldes con pared fría (“chill cast”) la transformación de  $\epsilon$ -martensita se eleva hasta 89.6-90.1 % en volumen, Figura 9.





**Figura 9.** Porcentaje de  $\epsilon$ -martensita (incluyendo los modos cinéticos atérmico, isotérmico e inducido por deformación) como función del procesamiento de la aleación *Co-Cr*.

Las micrografías de MEB en las Figuras 4 (d), 5 (d), 6 (d), 7 (d) y 8 (d) exhiben la formación de la martensita atérmica dentro de las dendritas columnares en las aleaciones *Co-Cr* para todos los porcentajes de cromo. En particular, se pueden identificar las típicas estriaciones asociadas con la transformación martensítica en su modo cinético atérmico <sup>[11]</sup>. Además, los compuestos intermetálicos ( $Co_3Cr$ ,  $CoCr$ ,  $\sigma$  y eutéctico), asociados con las distintas composiciones de *Cr* propuestas en el presente trabajo de investigación se pueden consultar en las Figuras 4 (e-f), 5 (e), 6 (e), 7 (e-f) y 8 (e-f).

**Tabla 2.** Parámetros de red ( $a_{FCC}$ ) correspondientes a la fase  $\gamma$ -Co, FCC para las distintas aleaciones *Co-Cr* en función de la composición y la velocidad de enfriamiento.

Cr (% en peso)	Velocidad de enfriamiento (K/s)	$\gamma - Co_{FCC}/2\theta$ (°)			$a_{FCC}$ (Å)
		(111) <sub>FCC</sub>	(220) <sub>FCC</sub>	(311) <sub>FCC</sub>	
20	450	44.585	75.585	92.105	3.5586
	230	44.673	75.569	92.13	3.5413
	120	44.71	75.35	92.132	3.5435
30	450	44.119	75.27	91.78	3.5554
	230	44.36	75.62	92.145	3.5485
	120	44.47	75.415	91.21	3.5579
35	450	44.385	75.175	91.535	3.5600
	230	44.303	74.94	91.4	3.5657
	120	44.55	75.37	91.55	3.5531
40	450	44.215	75.17	91.43	3.5654
	230	43.965	75.155	91.175	3.5746
	120	44.04	75.25	91.365	3.5693
44	450	44.29	75.425	91.59	3.5585
	230	43.91	75.16	91.21	3.5753
	120	44.23	75.55	91.24	3.5615





**Tabla 3.** Parámetros de red ( $a_{HCP}$ ) correspondientes a la fase  $\epsilon$ -Co, HCP para las distintas aleaciones Co-Cr en función de la composición y la velocidad de enfriamiento.

Cr (% en peso)	Velocidad de enfriamiento (K/s)	$\epsilon - Co_{HCP}/2\theta$ (°)			$a_{HCP}$ (Å)
		$(10\bar{1}0)_{HCP}$	$(10\bar{1}1)_{HCP}$	$(10\bar{1}2)_{HCP}$	
20	450	41.41	47.33	62.53	2.5158
	230	41.47	47.34	62.62	2.5066
	120	41.39	47.21	62.44	2.5227
30	450	41.33	47.24	62.26	2.5149
	230	41.35	47.85	62.38	2.5043
	120	41.59	47.34	62.72	2.5046
35	450	41.11	47.04	61.86	2.5405
	230	41.17	46.95	62.05	2.5342
	120	41.25	47.25	62.22	2.5279
40	450	41.40	47.36	62.63	2.5034
	230	41.06	46.94	62.05	2.5278
	120	41.40	47.28	62.47	2.5048
44	450	41.21	47.72	61.18	2.5402
	230	41.17	46.90	61.99	2.5206
	120	41.49	47.67	62.13	2.5088

**Tabla 4.** Parámetros de red ( $c_{HCP}$ ) correspondientes a la fase  $\epsilon$ -Co, HCP para las distintas aleaciones Co-Cr en función de la composición y la velocidad de enfriamiento.

Cr (% en peso)	Velocidad de enfriamiento (K/s)	$\epsilon - Co_{HCP}/2\theta$ (°)			$c_{HCP}$ (Å)
		$(0002)_{HCP}$	$(10\bar{1}1)_{HCP}$	$(10\bar{1}2)_{HCP}$	
20	450	44.58	47.33	62.53	4.0193
	230	44.67	47.34	62.62	4.0164
	120	44.71	47.21	62.44	4.0221
30	450	44.12	47.24	62.26	4.0381
	230	44.36	47.85	62.38	3.9190
	120	44.47	47.34	62.72	4.0598
35	450	44.38	47.04	61.86	4.0218
	230	44.30	46.95	62.05	4.0601
	120	44.55	47.25	62.22	4.0074
40	450	44.21	47.36	62.63	4.0179
	230	44.96	46.94	62.05	4.0399
	120	44.04	47.28	62.47	4.0443
44	450	44.29	47.72	61.18	3.9545
	230	43.91	46.90	61.99	4.0843
	120	44.23	47.67	62.13	3.9958







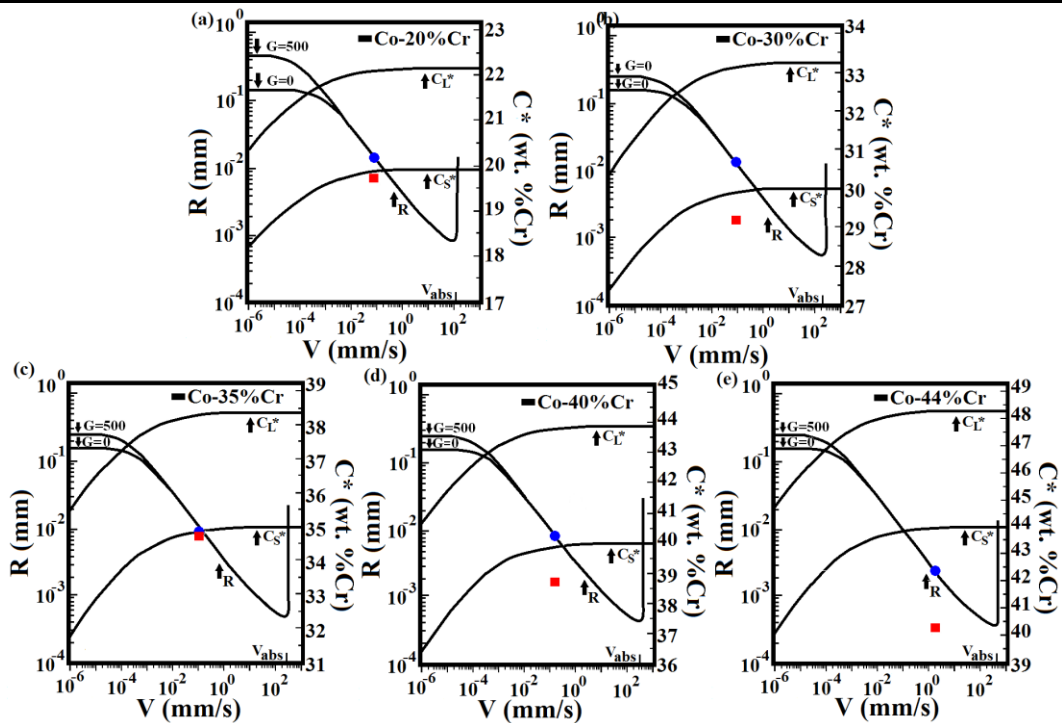
En la Tabla 2 se pueden leer los parámetros de red  $a_{FCC}$  para la fase  $\gamma$ -Co, FCC de las aleaciones Co-Cr correspondientes a las zonas etiquetadas como 2 mm, 6 mm y 9 mm en la Figura 1 (b), mismas que corresponden a las velocidades de enfriamiento de 450 K/s, 230 K/s y 120 K/s, respectivamente. Las Tablas 3 y 4 corresponden a los parámetros de red para la fase  $\varepsilon$ -Co, HCP  $a_{HCP}$  y  $c_{HCP}$ , a los 2 mm, 6 mm y 9 mm de espesor de las distintas probetas Co-Cr en forma de "V" en función de la composición y la velocidad de enfriamiento.

#### ***IV.1.1) Modelo matemático de solidificación direccional bajo condiciones de solidificación forzada (solidificación rápida)***

Con el fin de dar a conocer los efectos de la solidificación rápida en las aleaciones base Co-Cr, se consideró un modelo matemático de solidificación direccional bajo condiciones de solidificación forzada. A partir de éste, se puede tener una relación directa del radio de la punta de las dendritas columnares y la concentración de soluto (Cr en este caso), ambas en función de la velocidad del frente de solidificación. De esta manera, se hace una predicción teórica de la velocidad de solidificación necesaria para reducir o eliminar la segregación interdendrítica en las aleaciones propuestas (Figura 2 (a-e)). La Figura 10 (a-e) muestra los resultados obtenidos a partir de las Ecuaciones (3) y (4) de la Sección II.5 del Capítulo II.

Las curvas correspondientes al radio de la punta de la dendrita (Figura 10 (a-e)) para ambos gradientes de temperatura ( $G = 0$  K/m y  $G = 500$  K/m) decrecen a medida que la velocidad del frente de solidificación va en aumento. Este comportamiento se interrumpe cuando se llega a un valor crítico de velocidades. Mismo que representa la transición en el intervalo de velocidades entre la velocidad de superenfriamiento constitucional [ $V_{cs} = GDk/ -mC_0(1 - k)$ ] a la velocidad de estabilidad absoluta [ $V_{abs} = -mC_0(1 - k)D/k^2\Gamma$ ].





**Figura 10.** Resultados del modelo matemático de solidificación direccional bajo condiciones de solidificación forzada para las siguientes aleaciones: (a) Co- 20 % Cr; (b) Co- 30 % Cr; (c) Co- 35 % Cr; (d) Co- 40 % Cr y; (e) Co- 44 % Cr. Los gráficos se encuentran en términos del radio de la punta de la dendrita (columnar) ( $R$ ) y el contenido de soluto ( $C_s^*$ ), como función de la velocidad del frente de solidificación ( $V$ ) para dos valores de gradiente térmico en el líquido ( $G_L$ ). El símbolo  $\bullet$  corresponde a los valores experimentales del radio de la punta de las dendritas columnares,  $R$ ; y el símbolo  $\blacksquare$  corresponde a los valores experimentales de la composición de soluto  $C_s^*$ , (Tabla 5).

Después de la transición de velocidades mencionada anteriormente, el radio de la punta de la dendrita (parámetro independiente del gradiente térmico en el líquido), continúa decreciendo hasta que la velocidad de estabilidad absoluta es alcanzada. Los valores del radio de la punta de la dendrita para cada aleación de estudio (Co- 20, 30, 35, 40 y 44 % Cr) se determinaron con microscopía electrónica de barrido (Figura 2 (a-e)), Tabla 6. Éstos fueron colocados en los gráficos de la Figura 10 (a-e) ( $R$ =radio de la punta de la dendrita vs  $V$ =velocidad del frente de solidificación), con el propósito de conocer la velocidad de crecimiento de las dendritas (columnares) alcanzada durante los experimentos descritos en la Subsección III.1.1) del Capítulo III. Como se puede observar en los gráficos correspondientes a los distintos porcentajes de cromo propuestos, las velocidades del frente de solidificación alcanzadas durante el crecimiento direccional de las dendritas columnares para las aleaciones Co-Cr están en un intervalo de  $8.0 \times 10^{-2}$  a  $1.1 \times 10^{-1}$ . Dichas velocidades de solidificación son lo suficientemente altas para retener prácticamente todo el Cr en solución sólida, lo cual está de acuerdo con las predicciones (Figura 10 (a-e)). Por otro lado, tanto los valores de concentración de soluto experimentales y predichos por el modelo matemático,  $C_s^*$ , como las velocidades del frente de solidificación predichas,  $V$ , se pueden leer en la Tabla 5.





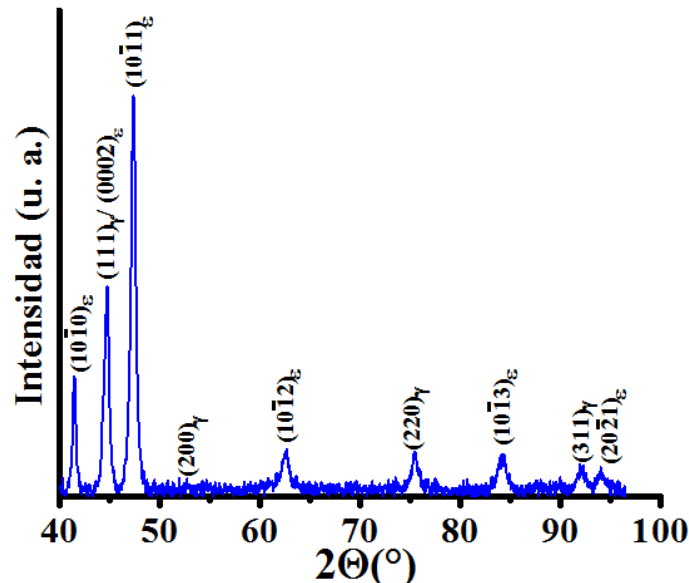
**Tabla 5.** Resultados experimentales en términos del radio de la punta de la dendrita,  $R$ , resultados experimentales y teóricos de la concentración de soluto,  $C_S^*$  y, la velocidad del frente de solidificación teórica,  $V$ , para las distintas aleaciones  $Co-Cr$ .

% Cr	Unidad S. I	20	25	30	35	40	44
$R_{experimental}$	mm	$1.38 \times 10^{-2}$	$1.30 \times 10^{-2}$	$1.22 \times 10^{-2}$	$8.8 \times 10^{-3}$	$8.3 \times 10^{-3}$	$2.5 \times 10^{-3}$
$C_{S,experimental}^*$	% en peso	19.75	24.47	29.36	34.86	38.66	40.96
$C_{S,predicha}^*$	% en peso	19.80	24.95	29.13	34.25	38.92	
$V_{predicha}$	mm/s	$8.0 \times 10^{-2}$	$9.0 \times 10^{-2}$	$9.1 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^{-1}$	$1.2 \times 10^{-1}$	$1.1 \times 10^{-1}$

**IV.2) Cinética de nucleación para la transformación FCC  $\leftrightarrow$  HCP (aleación Co- 20 % Cr)**

**IV.2.1) Difracción de Rayos-X**

La Figura 11 muestra los picos de difracción de rayos-x correspondientes a la aleación Co-20 % Cr solidificada direccionalmente (la aleación Co- 20 % Cr mencionada en las Sección IV.2) (Capítulo IV), se obtuvo a partir del procedimiento experimental redactado en la Subsección III.2.1) del Capítulo III). Note que el primer (111) y segundo (200) pico de difracción corresponden a la fase  $\gamma$ -Co, FCC y aparecen en valores de  $2\theta$  de  $44.74^\circ$  y  $52.74^\circ$ , respectivamente. También se pueden observar los picos de difracción  $(10\bar{1}0)_\epsilon$ ,  $(0002)_\epsilon$  y  $(10\bar{1}1)_\epsilon$  que corresponden a la fase  $\epsilon$ -Co, HCP, los cuales se encuentran en valores de  $2\theta$  de  $41.5^\circ$ ,  $44.74^\circ$  y  $47.37^\circ$ , respectivamente.



**Figura 11.** Patrón de difracción de rayos-x correspondiente a la aleación Co- 20 % Cr solidificada direccionalmente a una velocidad de enfriamiento de 278 K/s.





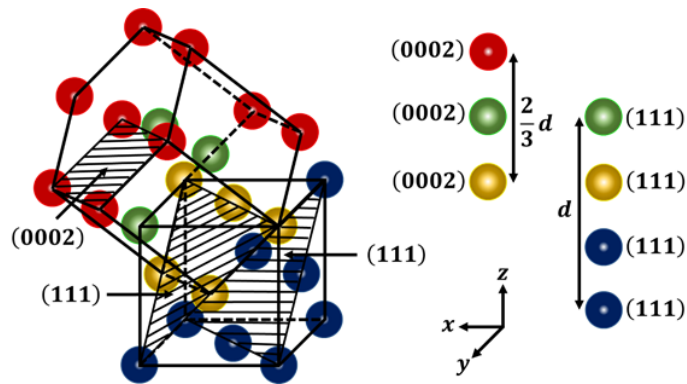
Al igual que en la Sección IV.1) del presente Capítulo, se realizó la determinación del porcentaje de martensita atérmica de acuerdo con el método propuesto por Sage y Guillaud [12]. Utilizando la expresión de la Ecuación (1), las intensidades relativas y la cantidad de martensita atérmica para la aleación Co- 20 % Cr se muestran en la Tabla 6.

**Tabla 6.** Intensidades relativas de rayos-X y porcentaje en volumen de  $\epsilon$ -martensita atérmica en la aleación Co- 20 % Cr.

Aleación	HCP (vol. %)	$I(10\bar{1}0)_{HCP}$ [ $u^2$ ]	$I(200)_{FCC}$ [ $u^2$ ]
Co- 20 % Cr	97.26	464.61	8.71

En particular, se puede apreciar el dramático incremento en la cantidad de  $\epsilon$ -martensita transformada atérmicamente, el cual se aproxima a un valor del 100 % (97 %) inducido a través de la solidificación rápida. Los parámetros de red para las estructuras cristalinas de las fases  $\gamma$ -Co, FCC y  $\epsilon$ -Co, HCP fueron calculados usando la ley de Bragg y las correspondientes expresiones cristalográficas para los espaciamentos interplanares [15]. Las determinaciones de los parámetros de red para la fase  $\gamma$ -Co, FCC se basaron en los valores promedio encontrados a partir de los picos de difracción en las posiciones (111), (200), (220) y (311). Mientras que para la fase  $\epsilon$ -Co, HCP se utilizaron los picos (10 $\bar{1}0$ ), (0002) y (10 $\bar{1}1$ ).

Es bien sabido [16] que el crecimiento coherente en la distorsión de Bain como se presenta en la Figura 12, incluye dos mecanismos: 1) un eje invariante a través del crecimiento coherente y 2) una contracción y expansión en los otros ejes de la red.



**Figura 12.** Ilustración esquemática del crecimiento coherente entre las fases  $\gamma$ -Co, FCC y  $\epsilon$ -Co, HCP en la transformación austenita-martensita. Note la relación entre el parámetro de red  $c_{HCP}$  y la diagonal mayor de la celda unitaria FCC.

En las aleaciones base cobalto, la transformación martensítica muestra un plano invariante a lo largo de los ejes [111] y [0002] para las fases  $\gamma$ -Co, FCC y  $\epsilon$ -Co, HCP, respectivamente

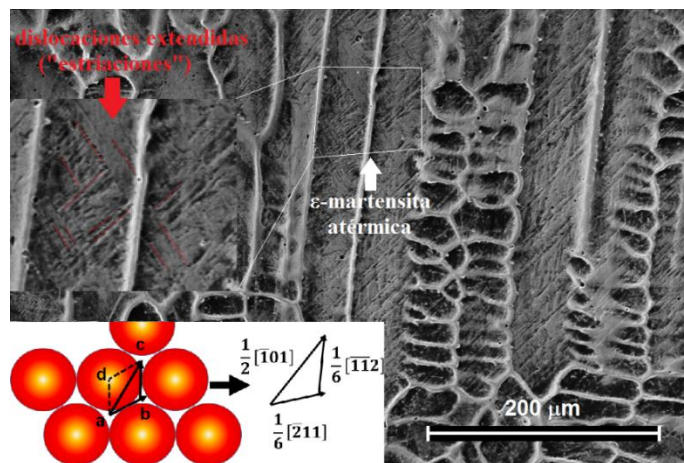




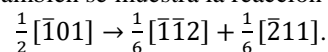
<sup>[17]</sup>. Esto implica que la magnitud del parámetro de red  $c_{HCP}$  debe ser igual a  $2/3$  de la diagonal principal de la celda unitaria FCC. A partir de los datos de difracción de rayos-X (ver Figura 11), los parámetros de red estimados son  $a_{FCC} = 3.46443 \text{ \AA}$  y  $c_{HCP} = 3.92099 \text{ \AA}$  para la aleación Co- 20 % Cr en condición de colada. De este resultado, una contracción en el eje  $c$  (normal al plano basal) de aproximadamente 1.98 % fue encontrado. El cual puede ser asociado a una contribución de deformación adicional a la deformación coherente cuando la transformación martensítica ocurre.

#### IV.2.2) Hallazgos microestructurales

La Figura 13 es una micrografía obtenida con microscopía electrónica de barrido (MEB). Donde se muestran dendritas columnares desarrolladas por solidificación direccional, las cuales exhiben una orientación preferencial  $\langle 100 \rangle$ . Una vez más, se puede apreciar la transformación masiva de martensita atérmica (ver Figuras 4 (d), 5 (d), 6 (d), 7 (d), 8 (d) y 13), misma que se caracteriza por la presencia de matrices sobresaturadas de marcas transgranulares rectas conocidas como “estriaciones”. Estas estriaciones están localizadas dentro de las dendritas columnares. Además, esta figura muestra en detalle la disociación de una dislocación  $\frac{1}{2}[\bar{1}01]$  en la red cristalina en sus respectivas componentes parciales de Shockley  $\frac{1}{6}[\bar{1}\bar{1}2]$  y  $\frac{1}{6}[\bar{2}11]$  a lo largo de los planos <sup>[18]</sup> de empaquetamiento compacto (111). Esto acorde a lo mostrado explícitamente en la micrografía de MEB.



**Figura 13.** Micrografía MEB de la aleación Co- 20 % Cr colada en un molde con pared fría. Donde se muestran la transformación martensítica masiva incluyendo las estriaciones típicas de la  $\epsilon$ -martensita atérmica dentro de las dendritas columnares. También se muestra la reacción para la disociación de una dislocación:

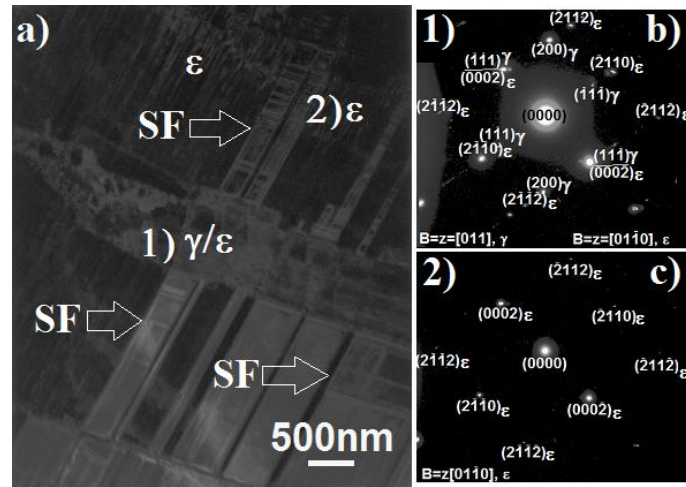


Las características en detalle de la microestructura en condición de colada de la aleación Co-20 % Cr solidificada direccionalmente se obtuvieron con microscopía electrónica de





transmisión (MET). Específicamente, se revelaron los posibles sitios de nucleación de la  $\epsilon$ -martensita atérmica.



**Figura 14.** (a) Micrografía de campo de la aleación Co- 20 % Cr en condición de colada, en la cual se revelan varios hallazgos relacionados al alto porcentaje de transformación martensítica: una gran densidad de fallas de apilamiento (SF= "Stacking Faults"), placas finas de martensita atérmica y la coexistencia de las fases  $\gamma$ -FCC/ $\epsilon$ -HCP (patrón de difracción 1); (b) Patrón de difracción de la zona etiquetada como 1, mostrando la relación de orientación entre las fases presentes  $(11\bar{1})\parallel(0002)$  y; (c) Patrón de difracción en la zona etiquetada como 2 mostrando la indexación propia de la fase  $\epsilon$ -HCP con un eje de zona  $[01\bar{1}0]$ .

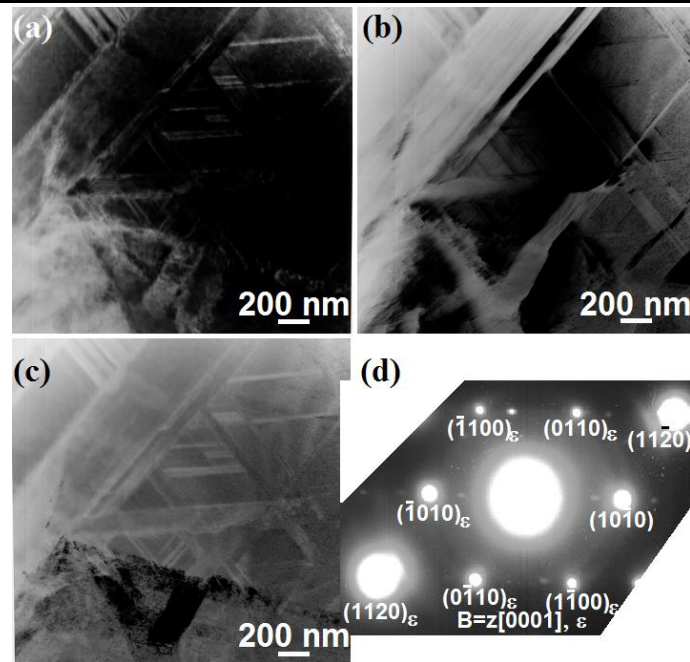
La Figura 14 muestra una gran densidad de fallas de apilamiento (SF= "Stacking Faults"), incluyendo la formación masiva de placas de martensita atérmica (Figura 14 (a))<sup>[19]</sup> y las interfaces coherentes entre las fases  $\gamma$ -FCC/ $\epsilon$ -HCP (Figura 14 (b))<sup>[20]</sup>. En particular, la Figura 14 (a) muestra la formación de la  $\epsilon$ -martensita atérmica a partir de la fase austenítica en la región etiquetada " $\gamma/\epsilon$ ". La morfología relacionada con la martensita atérmica es consistente con la fase HCP<sub>1</sub> reportada por K. Rajan<sup>[21]</sup>.

En el patrón de difracción (Figura 14 (c)) tomado en la zona 2, se encontró que el eje de zona para la fase  $\epsilon$ -Co, HCP es  $[01\bar{1}0]$ . En la zona 1 (ver Figura 14 (b)) ambas fases  $\gamma$ -Co, FCC y  $\epsilon$ -Co, HCP están presentes con ejes de zona  $[011]$  y  $[01\bar{1}0]$ , respectivamente. Dichas fases exhiben una relación de orientación  $(11\bar{1})\parallel(0002)$ .

Adicionalmente, la  $\epsilon$ -martensita atérmica se presenta con un acomodamiento aleatorio en el campo claro de la Figura 15 (a). En la misma figura se pueden apreciar la gran densidad de fallas de aplimamiento, intersecciones entre fallas de apilamiento y placas de martensita.







**Figura 15.** (a) Campo claro de la aleación Co- 20 % Cr mostrando placas de martensita atérmica distribuidas aleatoriamente; (b) y; (c) Campo oscuro de las áreas selectas 1 y 2, respectivamente; (d) Patrón de difracción del área selecta con eje de zona  $[0001]_{\epsilon}$ .

La Figura 15 (b-c) son los campos oscuros correspondientes a las áreas selectas 1 y 2, respectivamente. El patrón de difracción correspondiente es mostrado en la Figura 15 (d), con un eje de zona para la fase  $\epsilon$ -Co, HCP de  $[0001]$ . La microestructura con una gran densidad de fallas de apilamiento mostrada en la micrografía de transmisión de la Figura 15 (a) es análoga a las reportadas por Zhuang y Langer <sup>[6]</sup> para la aleación *Co-Cr-Mo* enfriada rápidamente.

#### ***IV.2.3) Condiciones de mínima energía para la transformación martensítica $\gamma/\epsilon$ en su modo cinético atérmico***

Como se mencionó en la Sección II.2) del Capítulo II, en las aleaciones *Co-Cr* la fase retenida en mayor porcentaje a temperatura ambiente es la  $\gamma$ -Co, FCC. Esto como consecuencia de las limitadas fuerzas impulsoras disponibles a la temperatura de la transformación martensítica, la cual se lleva a cabo muy lentamente <sup>[2, 10, 22-24]</sup> bajo condiciones de solidificación convencionales.

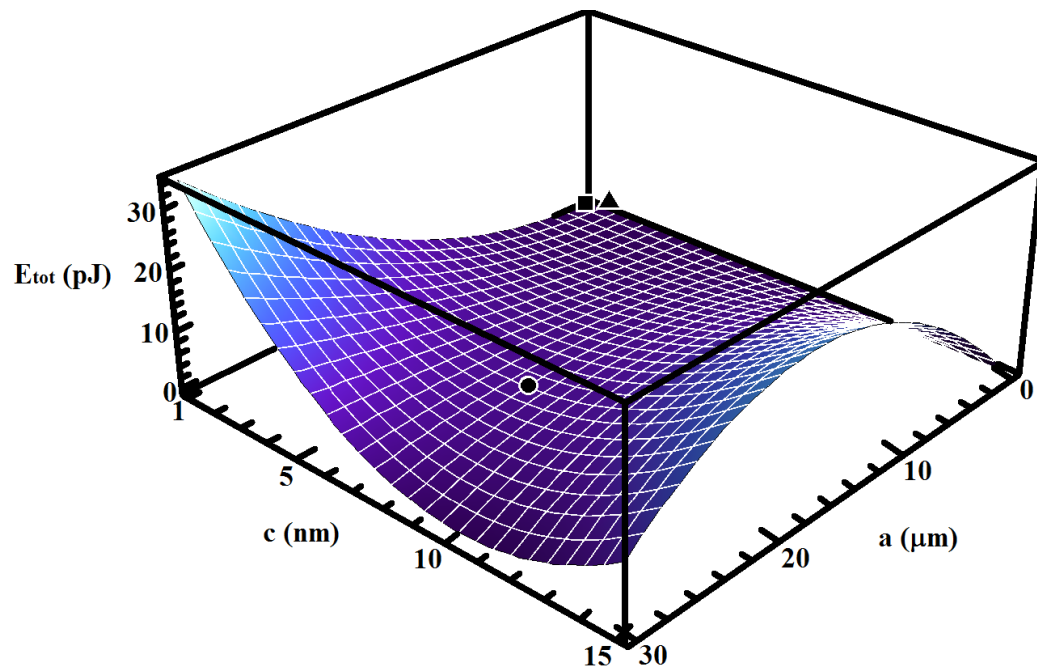
Experimentalmente, se ha encontrado que en las aleaciones *Co-Cr-Mo-C* solidificadas convencionalmente, las cantidades reportadas de  $\epsilon$ -martensita atérmica son relativamente bajas, puesto que no exceden el 20 % en volumen en la mayoría de los casos <sup>[24, 25]</sup>. Así, la limitada extensión martensita atérmica inducida en las aleaciones *Co-Cr-Mo* se ha atribuido





a la falta de defectos suficientes, los cuales son necesarios para la formación espontánea de embriones de fase  $\epsilon$ -Co, HCP durante el enfriamiento de la fase  $\gamma$ -Co, FCC.

En este sentido, la Figura 16 muestra la energía total del contorno de superficie predicho con la Ecuación (8) de la Subsección II.6.1) del Capítulo II. Esta gráfica se obtuvo a partir de la variación arbitraria de los parámetros geométricos de las placas de martensita  $c$  y  $a$ . De esta gráfica, las condiciones de mínima energía requeridas para la nucleación de los embriones de martensita pueden ser encontradas incluyendo parámetros críticos que satisfacen las condiciones de mínima energía (Ecuaciones (10)-(12) de la Subsección II.6.1) del Capítulo II. En adición, la Figura 16 muestra las dimensiones críticas necesarias para la nucleación de la martensita desde una matriz austenítica en otros sistemas de aleación.



**Figura 16.** Superficie de energía generada por la variación arbitraria de las dimensiones de las placas de martensita atérmica  $c$  y  $a$  en la Ecuación (8) del Capítulo II, Subsección II.5.1. Condiciones de mínima energía para la aleación Co- 20 % Cr, la aleación Co-29Cr-6Mo y un acero Fe-Cr- Ni, los cuales están señalados con un círculo, un cuadrado y un triángulo, respectivamente.

Los resultados de los cálculos de mínima energía obtenidos a partir de la Ecuación (12) tomada de la Subsección II.6.1) del Capítulo II, son reportados en la Tabla 7. La primera columna se refiere a la “no” interacción, mientras que la segunda columna considera el efecto de las interacciones del campo de deformación. Las energías fueron calculadas para las dimensiones críticas de la placa de martensita de este trabajo de investigación (Figura 26 Capítulo II, Subsección II.6.1) y éstas también se presentan en la Tabla 7.





**Tabla 7.** Parámetros críticos calculados ( $c$  y  $a$ ) y las contribuciones de energía críticas para una placa elipsoidal en la aleación Co- 20 % Cr. Las unidades de energía están expresadas en  $pJ$ .

Condición	$c$ [nm]	$a$ [ $\mu\text{m}$ ]	$E_{\text{superficie}}$	$E_{\text{elástica}}$	$E_{\text{química}}$	$E_{\text{interacción}}$	$E_{\text{total}}$
$E_{\text{int}} = 0$	7.150	23.553	26.143	16.654	-34.857	0	7.940
$E_{\text{int}} \neq 0$	6.953	20.176	19.183	13.492	-24.873	-2.110	5.692

Un resultado importante del análisis anterior (ver Tabla 7) indica que las interacciones del campo elástico entre las dislocaciones parciales de Shockley y los embriones de martensita conducen a una reducción neta en las contribuciones de energía de superficie y de deformación para la nucleación de los embriones de martensita.

A su vez, una reducción en la energía total de la barrera energética para la nucleación de  $2.270 pJ$  implica que la nucleación sea altamente favorecida por la propagación de la interacción de los campos elásticos. De esta manera, la nucleación espontánea de la  $\epsilon$ -martensita a térmica es asistida por la disociación de las dislocaciones parciales. La Tabla 7 resume el resultado de los cálculos de las energías libres volumétricas, las energías de barrera críticas y las dimensiones de las placas de martensita a térmica  $a$  y  $c$ .

### IV.3) Propiedades de la aleación Co- 20 % Cr

#### IV.3.1) Propiedades mecánicas

La Figura 17 (a) muestra las curvas (por triplicado) de esfuerzo – deformación para la aleación Co- 20 % Cr en condición colada. La Figura 17 (b) muestra el efecto de aplicar un tratamiento térmico a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  ( $1023.15\text{ K}$ ) durante  $60\text{ minutos}$  respecto a la resistencia y la ductilidad de la aleación Co- 20 % Cr. La Figura 17 (c) es una comparación directa de los resultados más sobresalientes correspondientes a la aleación Co- 20 % Cr en condición de colada y con tratamiento térmico, respectivamente. Note de esta Figura que la aleación en condición de colada exhibe un esfuerzo de cedencia y última resistencia a la tensión de  $204\text{ MPa}$  y  $336\text{ MPa}$ , respectivamente, pero una elongación de tan solo  $4\%$ .

En contraste, al aplicar un tratamiento térmico por debajo de la temperatura de transformación martensítica ( $825\text{ }^\circ\text{C}$  –  $1098.15\text{ K}$  para un porcentaje de cromo del  $20\%$ , aproximadamente) las propiedades mecánicas presentan un dramático incremento en la resistencia de la aleación (ej.  $404\text{ MPa}$  en la última resistencia a la tensión). Más allá de esto, la elongación sufrió un incremento de más del  $70\%$  con un valor de alrededor  $20\%$ , como se puede observar en la Figura 17 (c).

Las Figuras 17 (d-e) muestran las microestructuras relacionadas con las propiedades mecánicas descritas anteriormente para la aleación Co- 20 % Cr en condición de colada y con tratamiento térmico. Se puede apreciar que la microestructura en condición de colada

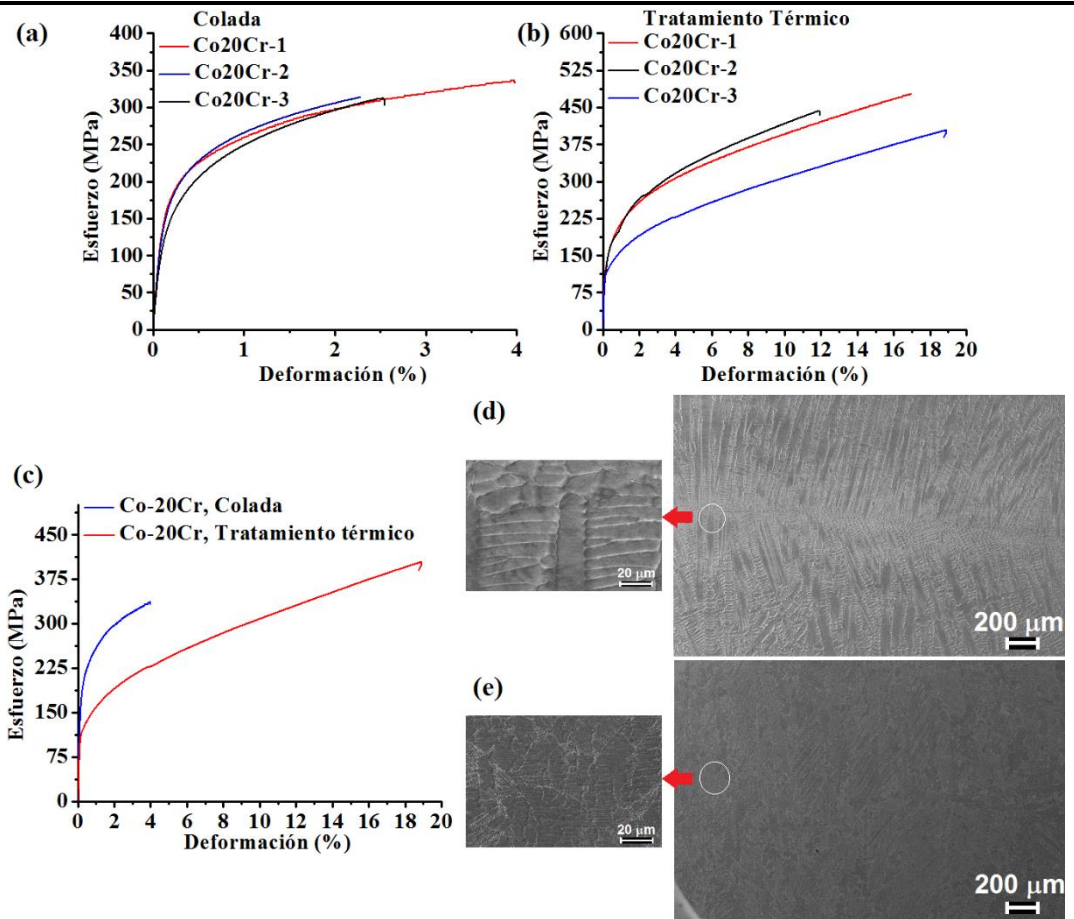




presenta dendritas columnares solidificadas direccionalmente en una orientación preferencial. Además, se puede observar con claridad el choque entre los dos frentes de solidificación al centro de la micrografía electrónica de barrido (Figura 17 (d)). Finalmente, un acercamiento revela las estriaciones características de la  $\epsilon$ -martensita en su modo cinético atómico <sup>[11, 26]</sup>.

La Figura 17 (e) corresponde a la aleación Co- 20 % Cr tratada térmicamente, donde se puede observar una morfología completamente distinta en comparación con la aleación Co- 20 % Cr en condición de colada. Aquí se tiene una microestructura conformada por la fase  $\epsilon$ -martensita transformada en su modo cinético isotérmico <sup>[26]</sup>. Más allá de esto, un acercamiento revela la formación de “granos” que tienen su origen en lo que se ha denominado como frente de solidificación en la muestra en condición de colada. Este hallazgo es tan importante y tiene una influencia tan positiva en lo que concierne a las propiedades mecánicas de la aleación Co-Cr que se explicará en detalle a continuación.





**Figura 17.** (a) Curvas esfuerzo – deformación (por triplicado) correspondientes a la aleación Co- 20 % Cr en condición de colada; (b) Curvas esfuerzo – deformación (por triplicado) correspondientes a la aleación Co- 20 % Cr tratada térmicamente a 750 °C (1023.15 K) durante 60 minutos; (c) Comparación entre las curvas esfuerzo – deformación de la aleación Co- 20 % Cr mostrando las mejores propiedades mecánicas, respectivamente; (d) Micrografía electrónica de barrido relacionada con las propiedades mecánicas de la aleación Co- 20 % Cr en condición de colada y; (e) Micrografía electrónica de barrido relacionada con las propiedades mecánicas de la aleación Co- 20 % Cr tratada térmicamente.

**Tabla 8.** Propiedades de tensión para la aleación Co- 20 % Cr en condición de colada y tratamiento térmico (750 °C – 1023.15 K durante 60 minutos).

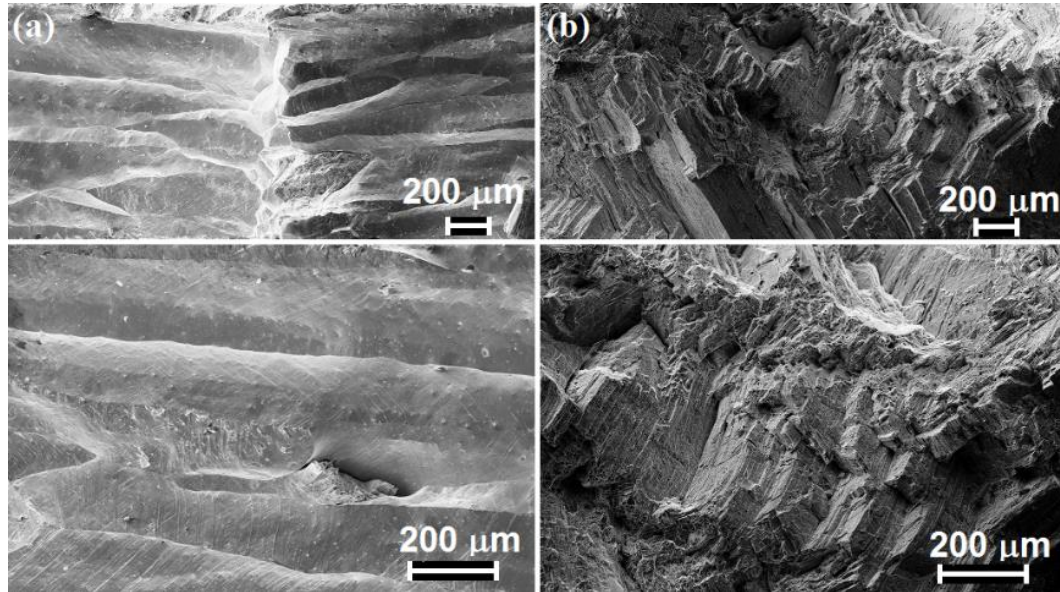
Condición	$\sigma_{cedencia}$ (MPa)	$\sigma_{Ult}$ (MPa)	Elongación (%)	Módulo de Young (GPa)
Colada: Co20Cr-1	204	336	4	171
Colada: Co20Cr-2	204	314	2.3	162
Colada: Co20Cr-3	182	312	2.5	132
TT: Co20Cr-1	154	477	17	141
TT: Co20Cr-2	157	443	11.9	122
TT: Co20Cr-3	125	404	18.8	110







Uno de los datos más sobresalientes de la Tabla 8 es el valor del módulo de Young para la aleación Co- 20 % Cr en distintas condiciones. Destacando que, al aplicar un tratamiento térmico por debajo de la transformación martensítica el valor del módulo de Young decrece de manera significativa (valor promedio de 125 GPa) comparándolo con el valor obtenido para la aleación Co- 20 % Cr en condición de colada (valor promedio de 155 GPa).



**Figura 18.** Fractografía de la aleación Co- 20 % Cr: (a) Condición de colada (“as-chill cast condition”) y; (b) Tratada térmicamente (750 ° C – 1023.15 K durante 60 minutos).

Una examinación de las superficies de fractura (ver Figura 18 (a)) indican que en la condición de colada, la aleación Co- 20 % Cr exhibe una fractura frágil con origen a lo largo de las interfaces interdendríticas columnares. Además, la ruta de la fractura está delimitada por las estriaciones de la fase  $\epsilon$ -martensita atérmica que se encuentran dentro de las dendritas columnares solidificadas direccionalmente. En contraste, la aleación tratada térmicamente presenta una fractura con un modo dúctil en mayor porcentaje que está relacionada con un incremento en el porcentaje de deformación plástica (aproximadamente 20 % de deformación) y se también se puede observar con claridad la formación de hoyuelos (Figura 18 (b)).

#### IV.3.2) Resistencia a la corrosión

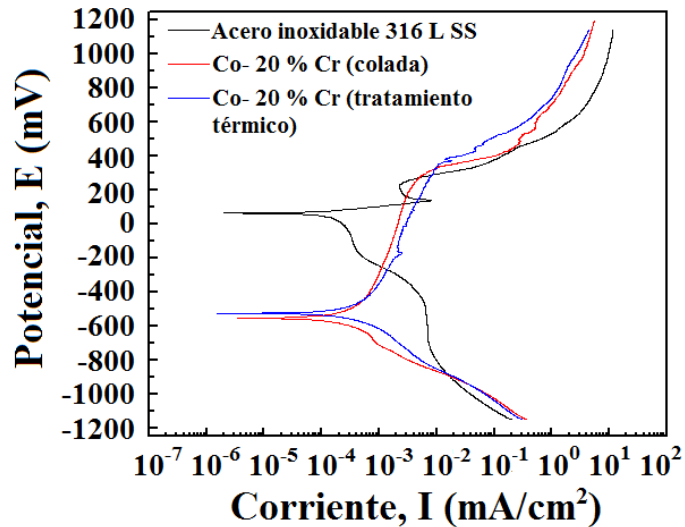
Es bien sabido que las excelentes características de corrosión en las aleaciones Co-Cr se deben a la capa pasiva formada en su superficie [2, 27-29] misma que impide que éstos materiales sufran mayor daño aún ante ambientes biológicos [27-29]. En este sentido, se realizaron ensayos preliminares para medir la resistencia a la corrosión de la aleación Co- 20







% Cr tanto en condición de colada como tratada térmicamente ( $750\text{ }^{\circ}\text{C} - 1023.15\text{ K}$  durante 60 minutos).



**Figura 19.** Curvas de polarización para la aleación Co- 20 % Cr en condición de colada y tratada térmicamente ( $750\text{ }^{\circ}\text{C} - 1023.15\text{ K}$  durante 60 minutos) y la correspondiente comparación con un acero inoxidable SS 316 L.

**Tabla 9.** Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización para las aleaciones Co- 20 % Cr (en condición de colada y con tratamiento térmico) y el acero inoxidable SS 316 L, polarizadas en una solución de saliva artificial.

Aleación	$E_{corr}$ (mV)	$I_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$E_{pit}$ (mV)	$I_{pit}$ (mA/m <sup>2</sup> )	$E_{pasiv.}$ (mV)	$I_{pasiv}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Velocidad de corrosión (mm/año)
Co- 20 % Cr (colada)	-554.2	$1 \times 10^{-4}$	298.2	0.006	-452.1	$5 \times 10^{-4}$	0.00084
Co- 20 % Cr (tratamiento térmico)	-524.19	$4.22 \times 10^{-4}$	384.16	0.014	-460.4	$4.1 \times 10^{-4}$	0.00356
316 L SS	63.3	$8.01 \times 10^{-5}$	229.6	0.0022	139.88	0.0079	0.00091

Los ensayos de polarización potenciostática para la determinación de las velocidades de corrosión se llevaron a cabo utilizando saliva artificial como electrolito. La Figura 19 y la Tabla 9 muestran los potenciales de corrosión para ambas condiciones (colada y tratamiento térmico) de la aleación Co- 20 % Cr. Adicionalmente, se presentan los datos de velocidad de corrosión para el acero inoxidable SS 316 L, con propósitos comparativos.

Note que se encontraron velocidades de corrosión de  $8 \times 10^{-4}$  y  $3.56 \times 10^{-3}\text{ mm/año}$  para la aleación Co- 20 % Cr en condición de colada y tratada térmicamente,

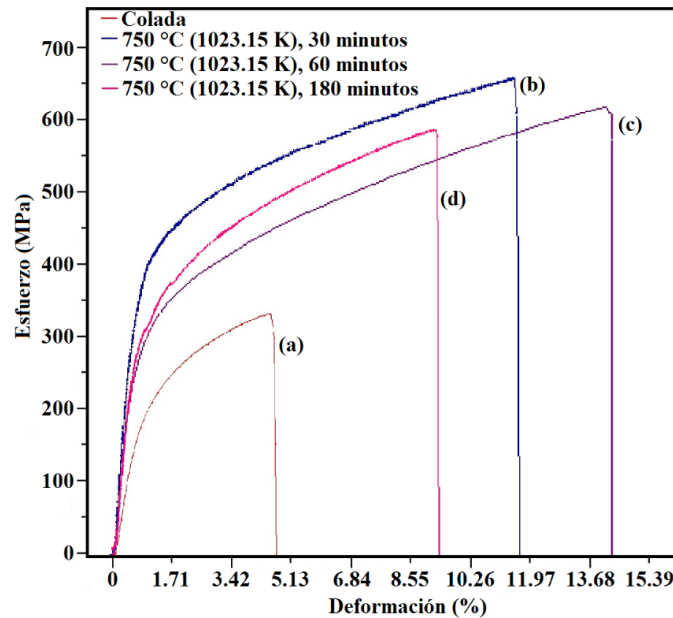




respectivamente. Para el acero inoxidable SS 316 L se tiene un valor de velocidad de corrosión de  $9 \times 10^{-4} \text{ mm/año}$ .

#### IV.4) Propiedades mecánicas de la aleación Co- 20 % Cr y su relación con la evolución microestructural en función del tiempo de tratamiento térmico (isotérmico)

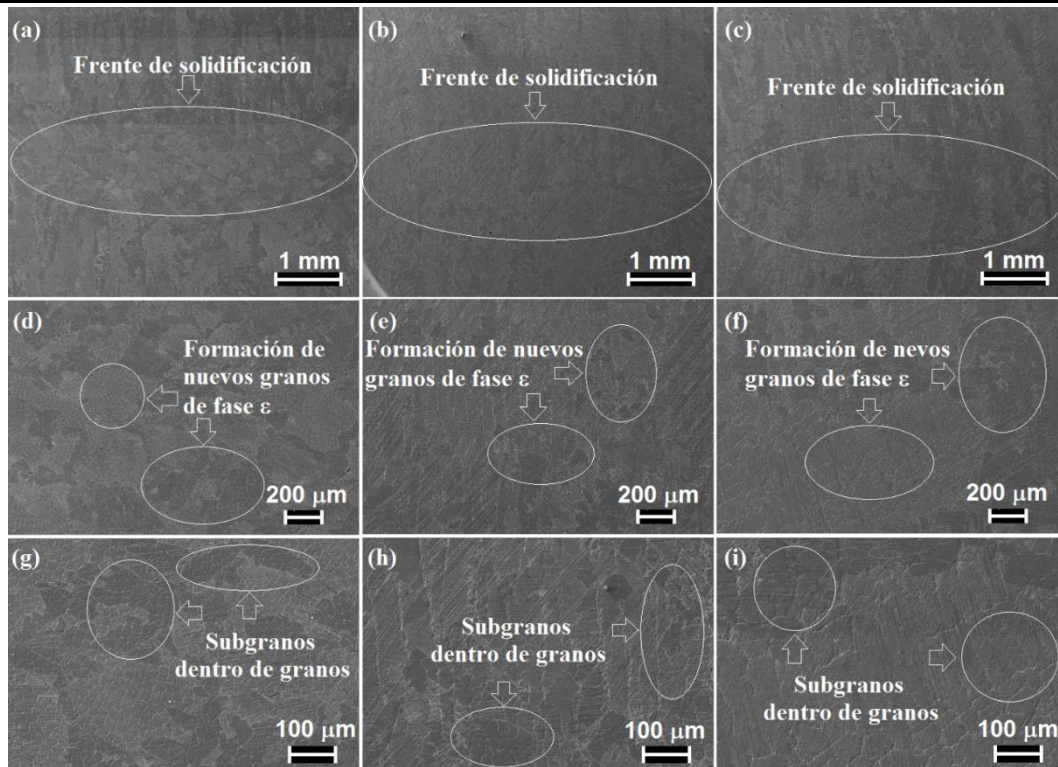
La Figura 20 presenta las curvas esfuerzo – deformación ingenieriles para la aleación Co- 20 % Cr con distintos procesamientos. Como era de esperarse, en condición de colada se tienen las propiedades mecánicas más bajas con tan solo 332 MPa de última resistencia a la tensión, 183 MPa de esfuerzo de cedencia y 4.7 % de elongación.



**Figura 20.** Comparación de curvas esfuerzo – deformación para la aleación Co- 20 % Cr con distinto procesamiento: (a) Condición de colada; (b) tratamiento térmico (isotérmico) a 750 °C (1023.15 K) durante 60 minutos; (c) tratamiento térmico (isotérmico) a 750 °C (1023.15 K) durante 60 minutos; (d) tratamiento térmico (isotérmico) a 750 °C (1023.15 K) durante 180 minutos.

En cambio, sorprendentemente a los 30 minutos de tratamiento térmico la última resistencia a la tensión presenta un valor superior en comparación con los tiempos de 60 y 180 minutos (656 MPa, 618 MPa y 586 MPa, respectivamente). Por otra parte, a los 60 minutos de tratamiento térmico se tiene la mejor elongación con alrededor un 14 %. A los 30 y 180 minutos la elongación presentó valores de 11.8 % y 9.6 %, respectivamente. Finalmente, el esfuerzo de cedencia también incrementó con valores de 335 MPa, 280 MPa y 294 MPa para 30, 60 y 180 minutos, respectivamente. Las microestructuras relacionadas a éste incremento en las propiedades mecánicas para la aleación Co- 20 % Cr se presentan a continuación.



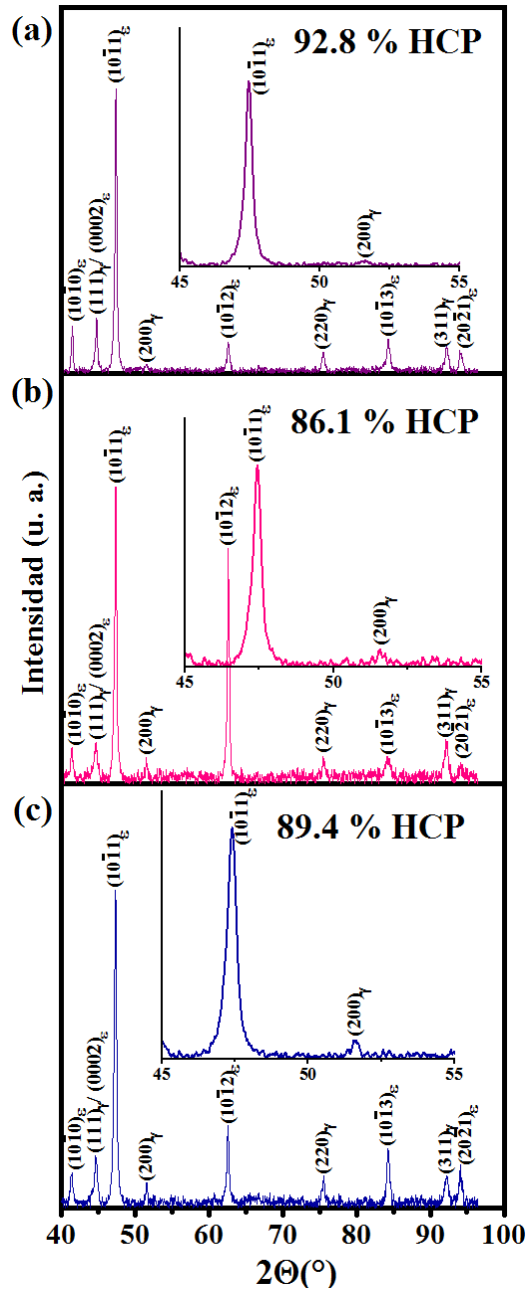


**Figura 21.** Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la aleación Co- 20 % Cr con un tratamiento térmico (isotérmico) a 750 °C (1023.15 K) durante: (a, d, g) 30 minutos a 70 X, 200 X y 500 X, respectivamente; (b, e, h) 60 minutos a 70 X, 200 X y 500 X, respectivamente y; 180 minutos a 70 X, 200 X y 500 X, respectivamente.

En la Figura 21 podemos observar la evolución microestructural de la aleación Co- 20 %Cr tratada térmicamente con distintos tiempos de permanencia. Uno de los resultados más importantes expuesto en el presente trabajo de investigación, es la formación de “nuevos granos” después de someter a la aleación solidificada direccionalmente (Figura 13, Capítulo IV-Resultados) a un tratamiento isotérmico. Como se pudo observar a lo largo de éste Capítulo (IV-Resultados), la formación de nuevos granos de fase  $\epsilon$ -HCP tiene una influencia exageradamente significativa sobre las propiedades mecánicas de la aleación. Ya que a este fenómeno se le atribuye el aumento dramático en la propiedad de elongación (principalmente) para la aleación Co- 20 % Cr.

Como se puede observar en la Figura 21 (a-c) independientemente del tiempo de permanencia (30, 60 o 180 minutos, respectivamente) a la temperatura de 750 °C (1023.15 K), los nuevos granos de fase  $\epsilon$ -HCP comienzan a crecer a partir de lo que se ha denominado “frente de solidificación”.





**Figura 22.** Difractogramas correspondientes a las muestras Co- 20 % Cr tratadas térmicamente a 750 °C (1023.15 K) con distintos tiempos de permanencia: (a) 30 minutos; (b) 60 minutos y; (c) 180 minutos.

Cabe mencionar, que el frente de solidificación es una región donde se concentran una gran cantidad de esfuerzos (esfuerzos internos asociados a la solidificación rápida y al choque entre los dos frentes columnares). Además, dicha zona se caracteriza por tener una gran cantidad de defectos como vacancias y muy probablemente una mayor densidad de dislocaciones.



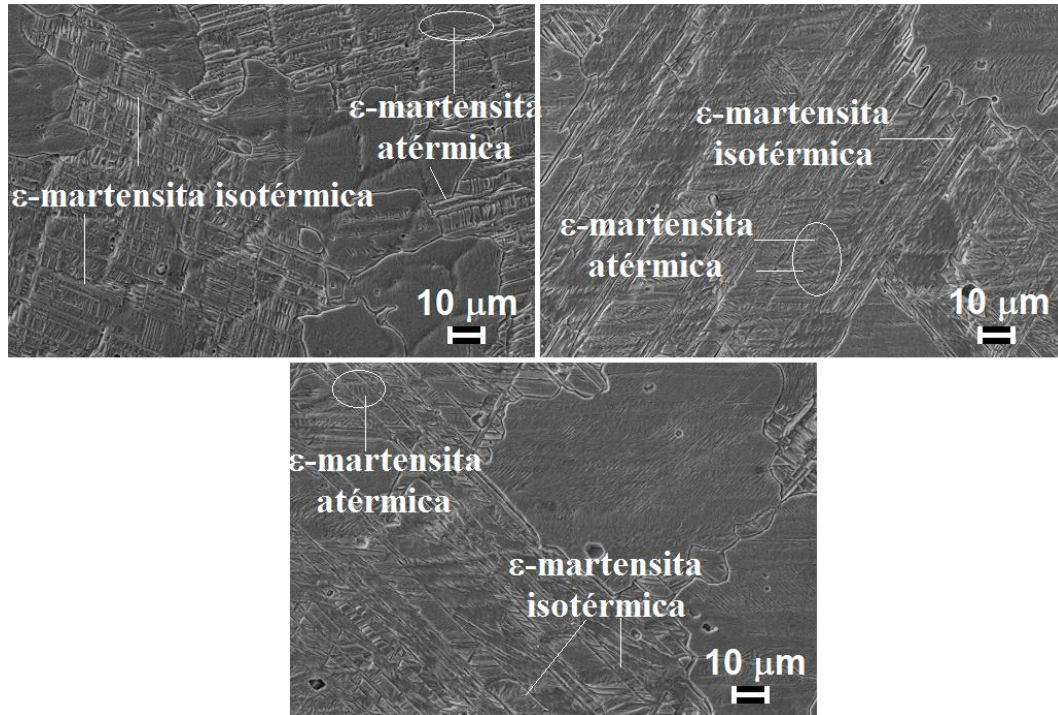


En la Figura 21 se muestra también una serie de micrografías electrónicas de barrido de la aleación Co- 20 % Cr tratada térmicamente a una temperatura de 750 °C (1023.15 K) durante (d) 30 minutos 200 X; (e) 60 minutos 200 X; (f) 180 minutos 200 X; (g) 30 minutos 500 X; (h) 60 minutos 500 X y; (i) 180 minutos 500 X. La Figura 22 muestra las fases constituyentes ( $\gamma$ -Co, FCC y  $\varepsilon$ -Co, HCP) detectadas por la técnica de difracción de rayos-X, correspondientes a las muestras tratadas térmicamente (Figura 21) y los porcentajes en que se presentan. A partir de las Figura 21 (d-i) se determinaron los valores promedio de tamaño de grano y sub – grano de las muestras en cuestión. A los 30 minutos de tratamiento térmico se tiene un tamaño de sub – grano de alrededor 20.82  $\mu\text{m}$  y un tamaño de grano de 289.65  $\mu\text{m}$  (Figura 21 (d-g)); con 60 minutos de permanencia el sub – grano y el grano presentan un valor promedio de 45.23  $\mu\text{m}$  y 112.1  $\mu\text{m}$  (Figura 21 (e-h)), respectivamente. Finalmente, para a los 180 minutos (Figura 21 (f-i)) se tiene un valor de sub – grano y grano de 67.62  $\mu\text{m}$  y de aproximadamente 84.48  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Como se mencionó con anterioridad, los nuevos granos de la fase  $\varepsilon$ -martensita tienen su origen en el frente de solidificación y crecen a lo largo de los brazos dendríticos columnares (Figura 21). Esto indica que los nuevos granos se producen por la coalescencia de los brazos dendríticos secundarios de las dendritas solidificadas direccionalmente. Por otro lado, como se puede observar en la Figura 21 (i) el valor promedio del sub – grano y grano es casi el mismo, lo que indica que a medida que el sub – grano crece dentro de lo que se ha denominado arbitrariamente como grano éstos se unifican para formar una microestructura con un grano más uniforme.

En general, las estimaciones cuantitativas de los porcentajes de las fases  $\gamma$ -Co, FCC y  $\varepsilon$ -Co, HCP que exhibe la aleación Co- 20 % Cr en las tres condiciones de tratamiento térmico se realizaron a partir de la técnica de rayos-X (Figura 22). El método utilizado fue el de Sage and Guillaud <sup>[12]</sup>. En este estudio sistemático, se tiene que la aleación a distintos tiempos de permanencia (a 750 °C – 1023.15 K durante 30, 60 y 180 minutos, Figura 22 (a-c), respectivamente) consiste en dos clases de fase  $\varepsilon$ : la primera es una fase  $\varepsilon$  “difusional”, misma que se caracteriza por la presencia de nuevos subgranos y granos formados durante el tratamiento isotérmico; y la segunda es una fase  $\varepsilon$ -martensita que está conformada por la  $\varepsilon$ -martensita transformada atérmicamente y la  $\varepsilon$ -martensita transformada isotérmicamente <sup>[30]</sup>. Lo anterior está en concordancia con el estudio realizado por A. Chiba y colaboradores <sup>[30]</sup>. Como es de esperarse, la determinación del porcentaje de fase  $\varepsilon$ -martensita transformada atérmica e isotérmicamente no es cuantificable con la técnica de rayos-X. En este sentido, se pueden realizar como trabajo a futuro estudios que impliquen técnicas de análisis de imagen.



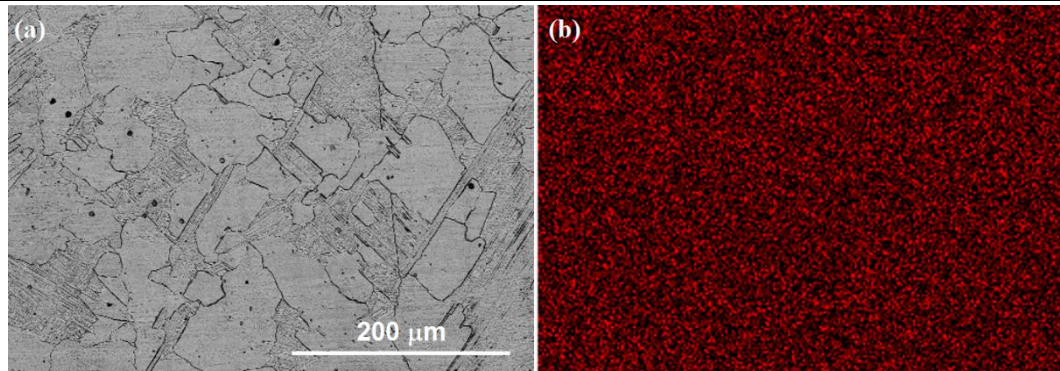




**Figura 23.** Micrografías electrónicas de barrido que muestran con mayor detalles los eventos relacionados con la evolución microestructural de la aleación Co- 20 % Cr tratada térmicamente a 750 °C (1023.15 K) durante: (a) 30 minutos; (b) 60 minutos y; (c) 180 minutos.

La Figura 23 (a) muestra la microestructura correspondiente a la aleación Co- 20 % Cr tratada isotérmicamente a una temperatura de 750 °C (1023.15 K) durante 30 minutos. Aquí se puede apreciar claramente la existencia de la fase  $\epsilon$ -HCP difusional representada por la aparición de nuevos sub – granos dentro de granos de mayor tamaño. Además, se tiene que la estructura también está conformada por la fase  $\epsilon$ -martensita transformada atérmica e isotérmicamente. Finalmente, se exhibe la formación de granos que a lo largo del presente trabajo fueron identificados como  $CoCr$  y  $Co_3Cr$ . La descripción anterior es representativa de las muestras con un tiempo de permanencia de 60 y 180 minutos. Cabe mencionar, que conjuntamente con el crecimiento de los sub – granos y granos al aumentar el tiempo de permanencia de la aleación, se tiene el crecimiento y multiplicación de los precipitados de  $CoCr$  y  $Co_3Cr$  (Figura 23 (a-c)).





**Figura 24.** (a) Micrografía electrónica de barrido de la aleación Co- 20 % Cr tratada térmicamente a 750 °C (1023.15 K) durante 60 minutos (montaje experimental de la Subsección III.2.4), Capítulo III); (b) Mapeo de rayos-X de cromo (Cr) mostrando la distribución homogénea del elemento en la aleación Co 20 % Cr con tratamiento térmico.

La Figura 24 (a-b) muestra una micrografía electrónica de barrido y el análisis de composición de los nuevos sub – granos y granos de fase  $\epsilon$  creciendo a lo largo de lo que originalmente fue una dendrita columnar direccionalmente solidificada. La distribución homogénea de soluto (Cr) indica que no existe ningún cambio en la composición de la aleación a causa de la formación de los nuevos sub – granos y granos de fase  $\epsilon$ . Esto sugiere que los nuevos sub – granos y granos de fase  $\epsilon$  se formaron a partir de las interacciones entre vacancias y dislocaciones, éstos mecanismos fueron activados térmicamente en la aleación Co- 20 % Cr [18, 35].





**REFERENCIAS**

- [1] J. V. Giacchi, C. N. Morando, O. Fornaro, H. A. Palacio, Microstructural characterization of as-cast biocompatible Co–Cr–Mo alloys, *Mater. Charact.* 62 (2011) 53-61.
- [2] T. Narushima, K. Ueda, Alfirano, Co-Cr Alloys as Effective Metallic Biomaterials, in: M. Niinomi, T. Narushima, M. Nakai (Eds.), *Advances in Metallic Biomaterials: Tissues, Materials and Biological Reactions*, Vol. 3, Springer, Japan, 2015.
- [3] Y. Chen, Y. Li, Sh. Kurosu, K. Yamanaka, N. Tang, Y. Koizumi, A. Chiba, Effects of sigma phase and carbide on the wear behavior of CoCrMo alloys in Hanks' solution, *Wear* 310 (2014) 51-62.
- [4] R. Kaiser, K. Williamson, C. O'Brien, D. J. Browne, Effects of section size, surface cooling conditions, and crucible material on microstructure and as-cast properties of investment cast Co-Cr biomedical alloy, *Metall. Mater. Trans. A* 44A (2013) 5333-5342.
- [5] L. Z. Zhuang, E. W. Langer, Effects of alloy additions on the microstructures and tensile properties of cast Co-Cr-Mo alloy used for surgical implants, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 4324-4330.
- [6] L. Z. Zhuang, E. W. Langer, Effects of cooling rate control during the solidification process on the microstructure and mechanical properties of cast Co-Cr-Mo alloy used for surgical implants, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 381-388.
- [7] C. Montero-Ocampo, M. Talavera, H. Lopez, Effect of alloy preheating on the mechanical properties of as-cast Co-Cr-Mo-C alloys, *Metall. Mater. Trans. A* 30A (1999) 611-620.
- [8] Sh. Mineta, Alfirano, Sh. Namba, T. Yoneda, K. Ueda, Phase and formation/dissolution of precipitates in biomedical Co-Cr-Mo alloys with nitrogen addition, *Metall. Mater. Trans. A* 44A (2013) 494-503.
- [9] M. Podrez-Radziszewska, K. Haimann, W. Dudziński, M. Morawska-Sołtysik, Characteristic of intermetallic phases in cast dental CoCrMo alloy, *Arch Foundry Eng* 10 (2010) 51-56.
- [10] R. M. Pilliar, *Metallic biomaterials*. In: R. Narayan (eds.) *Biomedical Materials*, Springer, New York (2009) pp. 41-82.
- [11] C. Song, H. Park, H. F. Lopez, Development of athermal and isothermal  $\epsilon$ -martensite in atomized Co-Cr-Mo-C implant alloy powders, *Metall. Mater. Trans. A* 37A (2006) 3197-3204.
- [12] M. Sage, C. Gillaud, Méthode d'analyse quantitative des variétés allotropiques du Cobalt pre les Rayons X, *Rev Metall.* 49 (1950) 139-145.





- [13] L. Shi, D. O. Northwood, Zh. Cao, Alloy design and microstructure of a biomedical Co-Cr alloy, *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 1312-1315.
- [14] A. Mani, A. Salinas-Rodriguez, H. F. Lopez, Deformation induced FCC to HCP transformation in a Co-27Cr-5Mo-0.05C alloy, *Mater. Sci. Eng. A* 528A (2011) 3037-3043.
- [15] J. W. Edington, *Monographs in Practical Electron Microscopy in Materials Science: Electron Diffraction in the Electron Microscope 2*, Macmillan, Cambridge England, 1975.
- [16] V. Raghavan, Kinetics of martensitic transformations, in: G. B. Olson, W. S. Owen (Eds.), *Martensite. A Tribute to Morris Cohen*, ASM International, USA, 1992, pp. 197-226.
- [17] P. J. Ferreira, P. Müllner, A thermodynamic model for the stacking-fault energy, *Acta Mater.* 46 (1998) 4479-4484.
- [18] J. P. Hirth, J. Lothe, *Theory of Dislocations*, Krieger publishing company, Florida, 1991.
- [19] J. B. Vander-Sande, J. R. Coke, J. Wulff, A transmission electron microscopy study of the mechanisms of strengthening in heat-treated Co-Cr-Mo-C alloys, *Metall. Trans. A* 7A (1976) 389-397.
- [20] K. E. Easterling, A. R. Thölen, The nucleation of martensite in steel, The nucleation of martensite in steel The nucleation of martensite in steel The nucleation of martensite in steel, *Acta Metall.* 24 (1976) 333-341.
- [21] K. Rajan, Phase transformations in a wrought Co-Cr-Mo-C alloy, *Metall. Trans. A* 13 (1982) 1161-1166.
- [22] B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, J. E. Lemons, 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*, Elsevier Inc., San Diego, Cal., USA, 2004, pp. 1-9.
- [23] A. J. Saldívar-García, A. Mani-Medrano, A. Salinas-Rodríguez, Effect of solution treatments on the FCC/HCP isothermal martensitic transformation in Co-27Cr-5Mo-0.05C aged at 800°C, *Scripta Mater.*, 40 (1999) 717-722.
- [24] A. J. Saldívar-García, H. F. Lopez, Microstructural effects on the wear resistance of wrought and as-cast Co-Cr-Mo-C implant alloys, *J. Biomed. Mater. Res. A*, 74A (2005) 269-274.
- [25] P. Huang, A. Salinas-Rodriguez, H. F. Lopez, Tribological behaviour of cast and wrought Co-Cr-Mo implant alloys, *Mater. Sci. Technol.* 15 (1999) 1324-1330.
- [26] H. F. Lopez, A. J. Saldívar-García, Martensitic transformation in a cast Co-Cr-Mo alloy, *Metall. Mater. Trans. A* 39A (2008) 8-18.





- [27] E. N. Codaro, P. Melnikov, I. Ramires, A. C. Guastaldi, Corrosion behavior of a cobalt-chromium-molybdenum alloy, *Russ. J. Electrochem.* 36 (2000) 1117-1121.
- [28] F. Contu, B. Elsener, H. Böhni, Corrosion behavior of CoCrMo implant alloy during fretting in bovine serum, *Corros. Sci.* 47 (2005) 1863-1875.
- [29] Sh. Karimi, T. Nickchi, A. Alfantazi, Effects of bovine serum albumin on the corrosion behavior of AISI 316L, Co-28Cr-6Mo, and Ti-6Al-4V alloys in phosphate buffered saline solutions, 53 (2011) 3262-3272.
- [30] Sh. Kurosu, H. Matsumoto, A. Chiba, Isothermal phase transformation in biomedical Co-29Cr-6Mo alloy without addition of carbon and nitrogen, *Metall. Mater. Trans. A* 41A (2010) 2613-2625.
- [31] F. J. Humphreys, M. Hatherly, *Recrystallization and related annealing phenomena*, Elsevier Ltd., Kidlington, Oxford UK, 1995.





ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** (a) Mapa de diversas fases, compuestos intermetálicos y el constituyente eutéctico encontrados como función de la velocidad de enfriamiento y el porcentaje de *Cr*; Además, se muestran 3 micrografías electrónicas de barrido: (b) Co- 44 % *Cr* a los 2 mm de espesor; (c) Co- 44 % *Cr* a los 6 mm de espesor y; (d) Co- 44 % *Cr* a los 9 mm de espesor de acuerdo con la Figura 1 del Capítulo IV (Sección IV.1)), respectivamente. ----- 122
- Figura 2.** Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a las aleaciones: (a) Co- 20 % *Cr* con una velocidad de enfriamiento de 230 K/s; (b) Co- 30 % *Cr* con una velocidad de enfriamiento de 230 K/s y; (c) Co- 35 % *Cr* con una velocidad de enfriamiento de 230 K/s. ----- 124
- Figura 3.** Micrografía electrónica de barrido correspondiente a la aleación Co- 20 % *Cr* a los 2 mm de espesor (velocidad de enfriamiento de 450 K/s), en la cual se puede apreciar la presencia de dendritas equiaxiadas. ----- 125
- Figura 4.** Micrografías electrónicas de barrido de las aleaciones: (a) Co- 40 % *Cr* y (b) Co- 44 % *Cr*, en las cuales se puede apreciar claramente la presencia del constituyente eutéctico (*CoCr*). Mismo que se localiza entre las dendritas columnares solidificadas direccionalmente. ----- 125
- Figura 5.** Variación del parámetro de red  $a_{FCC}$  respecto al % *Cr* y las tres velocidades de enfriamiento caracterizadas (Figura 1 (a) del Capítulo IV-Resultados). ----- 126
- Figura 6.** (a) Variación del parámetro de red  $a_{HCP}$  respecto al % *Cr* y las tres velocidades de enfriamiento caracterizadas (Figura 1 (a) del Capítulo IV-Resultados); (b) Variación del parámetro de red  $c_{HCP}$  respecto al % *Cr* para las velocidades de enfriamiento propuestas en la Figura 1 (a) del Capítulo IV, Sección IV.1).----- 127
- Figura 7.** Porcentajes de contracción a lo largo del eje *c* en función del porcentaje de *Cr* y la velocidad de enfriamiento. NOTA: A partir de los datos de difracción de rayos-x (ver Figuras 4-8 (a-c) del Capítulo IV, Sección IV.1)), se estimaron los parámetros de red  $a_{FCC}$  y  $c_{HCP}$  para las aleaciones Co- 20, 30, 35, 40 y 44 % *Cr*. ----- 128
- Figura 8.** (a) Micrografía electrónica de barrido de la 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).----- 130





**Figura 9.** (a) Micrografía electrónica de barrido mostrando la aleación Co- 20 % Cr en condición de colada, la cual exhibe una gran cantidad de placas correspondientes a la fase martensita atérmica incluyendo las típicas estriaciones de  $\epsilon$ -martensita dentro de las dendritas columnares solidificadas direccionalmente; Micrografías electrónicas de transmisión: (b) campo claro mostrando placas de  $\epsilon$ -martensita atérmica alineadas en un dirección preferencial (arbitraria) acompañadas de defectos. Además, se muestra una zona de interface  $\gamma$ -Co, FCC/ $\epsilon$ -Co, HCP; (c) patrón de difracción correspondiente a la zona señalada en la Figura 9 (a) (interface  $\gamma$ -Co, FCC/ $\epsilon$ -Co, HCP); (d) Alta densidad de fallas de apilamiento, intersecciones entre fallas de apilamiento e interfaces  $\epsilon$ -Co/ $\epsilon$ -Co y  $\epsilon$ -Co/ $\gamma$ -Co y; (e) exceso de vacancias resultado de la solidificación rápida.----- 131

**Figura 10.** (a) Micrografía electrónica de barrido de las placas de  $\epsilon$ -martensita atérmica y sus correspondientes tamaños; (b) Longitud de las placas de  $\epsilon$ -martensita medidas en la Figura 10 (a), la gráfica está dividida en diferentes regiones con el propósito de identificar la región con un modo estadístico específico.----- 134

**Figura 11.** Micrografía electrónica de transmisión mostrando regiones con la fase  $\gamma$ -Co, FCC que se encuentra de forma residual en la aleación Co- 20 % Cr solidificada direccionalmente. También se muestran las zonas etiquetadas como 1) y 2) que contienen un número importante de placas alineadas de  $\epsilon$ -martensita atérmica en las cuales se realizaron las mediciones de espesor.----- 135

**Figura 12.** Características microestructurales de la aleación Co- 20 % Cr solidificada rápidamente: (a) Micrografía electrónica de barrido mostrando una dendrita columnar solidificada direccionalmente; (b) Micrografía electrónica de transmisión mostrando la coexistencia de las fases  $\gamma$ -Co, FCC/ $\epsilon$ -Co, HCP y su correspondiente patrón de difracción; (c) Micrografía electrónica de transmisión mostrando la aparición de una falla de apilamiento de fase  $\gamma$ -Co, FCC y su correspondiente patrón de difracción; (d) y (e) Micrografías electrónicas de transmisión mostrando una alta densidad de fallas de apilamiento y sus intersecciones; (f) Micrografía electrónica de transmisión donde se exhibe un área con una alta densidad de vacancias; (g) Campo claro de la aleación Co- 20 % Cr donde se muestra el crecimiento de placas de  $\epsilon$ -martensita atérmica a partir de la fase  $\gamma$ -Co, FCC; (h) Campo oscuro del área selecta del correspondiente patrón de difracción con eje de zona  $[\bar{1}14]$ ,  $\gamma$  (recuadro blanco); (i) Campo claro de la aleación Co- 20 % Cr donde se aprecia intersecciones entre placas de  $\epsilon$ -martensita e intersecciones de fallas de apilamiento; (j) Campo oscuro del área selecta 1 del patrón de difracción correspondiente, el cual exhibe la formación de varios “satélites” y; (k) Campo oscuro del área selecta 2 del patrón de difracción que se muestra a la derecha de la micrografía. ----- 138

**Figura 13.** Propiedades mecánicas de tensión para la aleación Co- 20 % Cr en condición de colada y con tratamiento térmico (isotérmico). ----- 140







**Figura 14.** Placas de la aleación Co- 20 % Cr: (a) Placa mostrando una alta cantidad de porosidades y; (b) Placa con una mínima cantidad de porosidades. ----- 141

**Figura 15.** Curvas esfuerzo – deformación para la aleación Co- 20 % Cr, la cual se sometió a un procedimiento correcto de desgasificación y formación de escoria durante su fusión: (a) Condición de colada y; (b) Condición de tratamiento térmico.----- 141

**Figura 16.** Micrografía electrónica de barrido mostrando la microestructura correspondiente a la aleación Co- 20 % Cr después de un tratamiento térmico a una temperatura de 750 °C (1023.15 K) durante 60 minutos. ----- 142

**Figura 17.** Aleación Co- 20 % Cr tratada térmicamente: (a) Micrografía electrónica de transmisión mostrando las placas de  $\epsilon$ -martensita; (b) Patrón de difracción correspondiente. ----- 143

**Figura 18.** Patrones de difracción de rayos-X de la aleación Co- 20 % Cr: (a) Condición de colada (“as-chill condition”); (b) Condición de tratamiento térmico. ----- 144

**Figura 19.** Porcentaje de elongación para distintas aleaciones base Co en función del procesamiento de la aleación. ----- 145

**Figura 20.** Esfuerzo de cedencia para distintas aleaciones base Co en función del procesamiento de la aleación. Nota: <sup>[46]</sup> aleación Co-27Cr-5Mo-0.05C grano grueso (1er valor); <sup>[46]</sup> Co-27Cr-5Mo-0.05C grano fino (2do valor); <sup>[42]</sup> Co-26.5Cr-5.35Mo-0.29C (1er valor); <sup>[42]</sup> Co-26.5Cr-5.35Mo-0.35C (2do valor); <sup>[3]</sup> ASTM F75 (1er valor); <sup>[3]</sup> H.S.21 Enfriada lentamente (2do valor); <sup>[3]</sup> H.S.21 Enfriada rápidamente (3er valor); <sup>[47]</sup> Co-Cr-Mo con un tratamiento de compresión isostático en caliente + 1 hora a 1230 °C (1503.15 K) + temple en agua + 20 horas a 650 °C (923.15 K) (1er valor); <sup>[47]</sup> Co-Cr-Mo con un tratamiento térmico de 4 horas a 815 °C (1088.15 K) + 4 horas a 1225 °C (1498.15 K) + temple en agua (2do valor). ----- 145

**Figura 21.** Ultima resistencia a la tensión para distintas aleaciones base Co en función del procesamiento de la aleación. Nota: <sup>[46]</sup> aleación Co-27Cr-5Mo-0.05C grano grueso (1er valor); <sup>[46]</sup> Co-27Cr-5Mo-0.05C grano fino (2do valor); <sup>[42]</sup> Co-26.5Cr-5.35Mo-0.29C (1er valor); <sup>[42]</sup> Co-26.5Cr-5.35Mo-0.35C (2do valor); <sup>[3]</sup> ASTM F75 (1er valor); <sup>[3]</sup> H.S.21 Enfriada lentamente (2do valor); <sup>[3]</sup> H.S.21 Enfriada rápidamente (3er valor); <sup>[47]</sup> Co-Cr-Mo con un tratamiento de compresión isostático en caliente + 1 hora a 1230 °C (1503.15 K) + temple en agua + 20 horas a 650 °C (923.15 K) (1er valor); <sup>[47]</sup> Co-Cr-Mo con un tratamiento térmico de 4 horas a 815 °C (1088.15 K) + 4 horas a 1225 °C (1498.15 K) + temple en agua (2do valor). ----- 146





**Figura 22.** Características microestructurales de la aleación Co- 20 % Cr tratada térmicamente: (a) Micrografía electrónica de barrido mostrando la  $\epsilon$ -martensita isotérmica resultado de un tratamiento isotérmico a 750 °C (1023.15 K) durante 60 minutos; (b) Micrografía electrónica de transmisión donde se muestra una zona de interfase entre la  $\epsilon$ -martensita atérmica después del tratamiento térmico y un conjunto de fallas de apilamiento con su correspondiente patrón de difracción; (c) Micrografía electrónica de transmisión en la cual se pueden apreciar detalles microestructurales como las bandas de  $\epsilon$ -martensita altamente dislocadas y su correspondiente patrón de difracción; (d) Micrografía electrónica de transmisión donde se exhibe la morfología correspondiente a la  $\epsilon$ -martensita transformada en su modo cinético isotérmico; (e) Micrografía electrónica de transmisión tomada en una región de interfase donde se observa el crecimiento de la  $\epsilon$ -martensita isotérmica creciendo a partir del remanente de la  $\epsilon$ -martensita atérmica; (f) Magnificaciones en campo claro y campo oscuro donde se muestran explícitamente regiones con supersaturación de vacancias; (g) Campo claro de la aleación Co- 20 % Cr mostrando regiones donde se localizan contornos de doblez y zonas con supersaturación de vacancias; (h) Campo oscuro del área selecta del correspondiente patrón de difracción con eje de zona  $[\bar{2}4\bar{2}3]$ ,  $\epsilon$  (recuadro blanco); (i) Campo claro de la aleación Co- 20 % Cr donde se pueden apreciar las bandas de  $\epsilon$ -martensita; (j) Campo oscuro del área selecta del correspondiente patrón de difracción (recuadro blanco) con eje de zona  $[0001]$ ,  $\epsilon$ . ----- 148

**Figura 23.** Micrografías electrónicas de transmisión de la aleación Co- 20 % Cr tratada térmicamente a 750 °C (1023.15 K) durante 30 minutos: (a) Campo claro donde se muestra el crecimiento de la  $\epsilon$ -martensita isotérmica a partir de la fase remanente  $\gamma$ -Co, FCC; (b) Campo oscuro del área selecta etiquetada arbitrariamente como 1) donde se puede ver con claridad una zona microestructural que presenta remanente de fase  $\gamma$ -Co, FCC. La cual está localizada a lo largo del plano  $[200]_{\gamma-Co,FCC}$ ; (c) Campo oscuro correspondiente al área selecta 2) donde se muestran zonas oscuras (círculos blancos) que corresponden a la fase remanente  $\gamma$ -Co, FCC y; (d) Patrón de difracción correspondiente donde se puede apreciar la coexistencia de las fase  $\gamma$ -Co, FCC y  $\epsilon$ -Co, HCP. ----- 151

**Figura 24.** Micrografías electrónicas de transmisión de la aleación Co- 20 % Cr tratada térmicamente a 750 °C (1023.15 K) durante 30 minutos: (a) Campo claro donde se muestra la presencia de la fase  $\epsilon$ -martensita atérmica y la fase remanente  $\gamma$ -Co, FCC; (b) Campo oscuro del área selecta etiquetada arbitrariamente como 1) donde se puede ver con claridad una zona microestructural que presenta remanente de fase  $\gamma$ -Co, FCC. La cual está localizada a lo largo del plano  $[022]_{\gamma-Co,FCC}$ ; (c) Campo oscuro correspondiente al área selecta 2) donde se muestran fallas de apilamiento (círculos blancos) que corresponden a la fase remanente  $\gamma$ -Co, FCC localizadas a lo largo del plano  $[111]_{\gamma-Co,FCC}$  y; (d) Patrón de difracción correspondiente donde se puede apreciar la coexistencia de las fase  $\gamma$ -Co, FCC y  $\epsilon$ -Co, HCP. ----- 153

**Figura 25.** Micrografías electrónicas de transmisión de la aleación Co- 20 % Cr tratada térmicamente a 750 °C (1023.15 K) durante 60 minutos: Campo claro donde se muestra el crecimiento de la  $\epsilon$ -





martensita isotérmica a partir de la  $\varepsilon$ -martensita atérmica; (b) Campo oscuro del área selecta etiquetada arbitrariamente como *I*), en el que se exhibe el plano de crecimiento de la fase  $\varepsilon$ -martensita isotérmica a partir de la atérmica  $[\overline{011}0]_{\varepsilon-Co,HCP}$  y; (c) Patrón de difracción correspondiente con eje de zona  $[0001]_{\varepsilon}$ .----- 154

**Figura 26.** Micrografías electrónicas de transmisión de la aleación Co- 20 % Cr tratada térmicamente a 750 °C (1023.15 K) durante 180 minutos: (a) Campo claro donde se muestra la coexistencia de las fases  $\varepsilon$ -martensita atérmica/isotérmica y la fase remanente  $\gamma$ -Co, FCC; (b) Campo oscuro del área selecta etiquetada arbitrariamente como *I*); (c) Patrón de difracción correspondiente donde se confirma la coexistencia de las fases  $\gamma$ -Co, FCC/ $\varepsilon$ -Co, HCP. ----- 155





---

ÍNDICE DE TABLAS

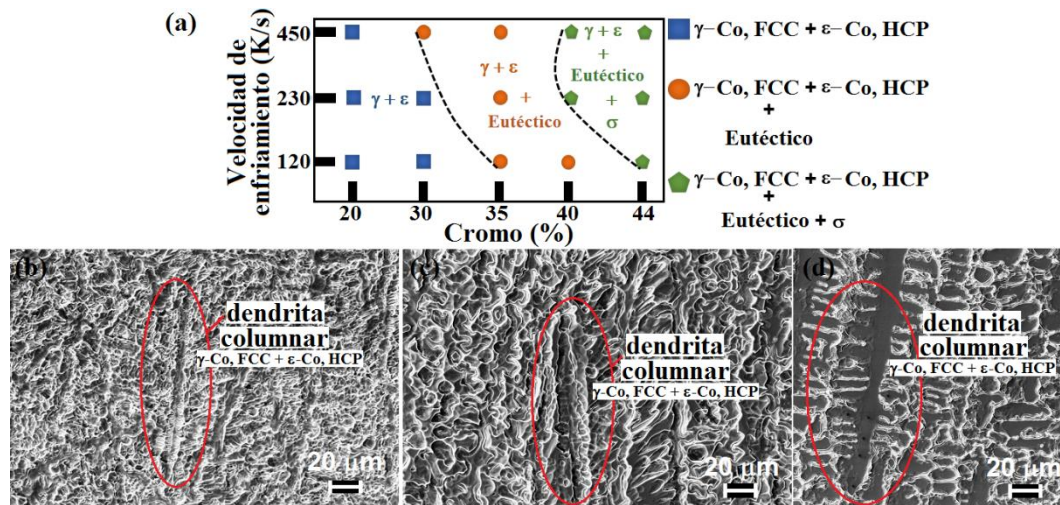
**Tabla 1.** Espaciamiento de los brazos dendríticos columnares primarios  $\lambda_1$  y secundarios  $\lambda_2$  y; espesor de las regiones interdendríticas segregadas para las aleaciones *Co-Cr* solidificadas direccionalmente. ----- 129



V. DISCUSIÓN

V.1) Fases y compuestos intermetálicos en función de la velocidad de enfriamiento presentes en los lingotes en forma de “V”

La Figura 1 (a) muestra un mapa de las diversas fases encontradas como función de la velocidad de enfriamiento y el porcentaje de cromo. Obtenidas a partir del montaje experimental descrito en la Sección III.1.1) del Capítulo III. Se sabe que uno de los efectos constitucionales, consecuencia de trabajar en un régimen de solidificación rápida es la extensión de la solubilidad de soluto en solución sólida [1]. En la aleación Co- 44 % Cr que representa a la composición eutéctica se logró con éxito la extensión de la solubilidad de soluto (Cr) en solución sólida. Puesto que, como se puede observar en el mapa de la Figura 1 (a) las fases  $\gamma$ -Co, FCC y  $\epsilon$ -Co, HCP están presentes aún en la composición eutéctica. Este resultado es evidenciado y se hace contundente en las Figuras 1 (b-d), que corresponden a las posiciones de 2 mm, 6 mm y 9 mm de espesor en los lingotes de cuña para la aleación Co-44 % Cr (Figura 1, Capítulo IV, Sección IV.1)).



**Figura 1.** (a) Mapa de diversas fases, compuestos intermetálicos y el constituyente eutéctico encontrados como función de la velocidad de enfriamiento y el porcentaje de Cr; Además, se muestran 3 micrografías electrónicas de barrido: (b) Co- 44 % Cr a los 2 mm de espesor; (c) Co- 44 % Cr a los 6 mm de espesor y; (d) Co- 44 % Cr a los 9 mm de espesor de acuerdo con la Figura 1 del Capítulo IV (Sección IV.1)), respectivamente.

En las aleaciones Co-Cr solidificadas convencionalmente (Figura 4, Capítulo II, Subsección II.1.3.1)) se tiene una microestructura demasiado inhomogénea, misma que está conformada por granos grandes y dendritas gruesas altamente segregadas (regiones ricas en Co y Cr). En particular, las regiones interdendríticas generalmente contienen varios compuestos cuaternarios, es decir, fases ricas en cobalto, cromo y cromo-molibdeno [2]. Las





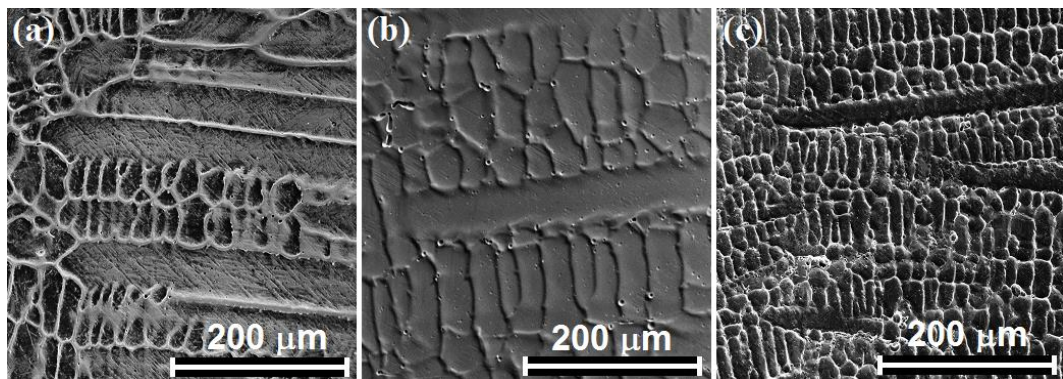
microestructuras encontradas en las aleaciones Co- 35, 40 y 44 % Cr solidificadas rápidamente concuerdan con las reportadas en otras investigaciones <sup>[3-5]</sup>, pero para el sistema binario Co-Cr.

De este trabajo, es evidente que la solidificación rápida promueve la eliminación o la disminución de la segregación interdendrítica para contenidos de Cr por debajo del 30 % en peso (ver Figura 2 (a-b), Capítulo IV, Sección IV.1)). Sin embargo, cuando el contenido de cromo incrementa, las dendritas columnares se observan más segregadas en las regiones interdendríticas. Las determinaciones por difracción de rayos-X confirman la presencia del constituyente eutéctico y de la fase  $\sigma$  (compuesto intermetálico) para contenidos de cromo > 30 % en peso (ver Figuras 6 (a-c), 7 (a-c) y 8 (a-c), Capítulo IV, Sección IV.1)). Además, como se puede leer en la Tabla I del Capítulo IV (Sección IV.1) las intensidades de los picos de rayos-X correspondientes a las fases  $\gamma$ -Co, FCC y  $\epsilon$ -Co, HCP fueron identificadas. Por otra parte, conforme el contenido de Cr incrementa en las aleaciones en condición de colada, existe una reducción en los brazos dendríticos columnares primarios (ver Figura 2 (a-e)) del Capítulo IV, Sección IV.1)). Este efecto es concomitante con el incremento de la segregación interdendrítica (aleaciones Co- 40 y 44 % Cr) y, con la precipitación tanto de la fase eutéctica como del compuesto intermetálico  $\sigma$ , lo cual está en acuerdo con otras investigaciones <sup>[3, 6]</sup>. En contraste, en las aleaciones en condición de colada solidificadas convencionalmente, las microestructuras presentan regiones con segregación interdendrítica más amplias (gruesas), con valores medidos desde los 7  $\mu\text{m}$  a los 18  $\mu\text{m}$  <sup>[4, 5, 7, 8]</sup>, como se muestran en la Figura 3 del Capítulo IV, (Sección IV.1)).

En lo que concierne a la Tabla I del Capítulo IV (Resultados, Sección IV.1)), se tienen resultados relevantes. En primer lugar, es bien sabido que cuando ocurre una solidificación columnar o direccional en una aleación, las fronteras de grano tienden a ser paralelas para los ejes entre brazos primarios y, permanecen continuos a lo largo de la longitud del sólido. De esta manera, cada dendrita forma fronteras de bajo ángulo (por ejemplo; “tilt boundaries”) con las dendritas vecinas y varios “troncos” <sup>[9]</sup>. En este sentido, como se mencionó en el Capítulo II, Sección II.6), Olson y Cohen <sup>[10]</sup> sugieren que dichas fronteras de bajo ángulo son embriones potenciales de  $\epsilon$ -martensita atérmica (fase  $\epsilon$ -Co, HCP). Por esta razón, las aleaciones Co- 20, 30 y 35 % Cr solidificadas a velocidades de enfriamiento de 120 K/s y 230 K/s presentaron porcentajes de  $\epsilon$ -martensita atérmica no menor al 80 % en volumen. Esto como resultado de la obtención de una microestructura compuesta por dendritas columnares solidificadas direccionalmente completamente bien definidas. La Figura 2 (a-c) presenta micrografías electrónicas de barrido de las aleaciones Co- 20, 30 y 35 % Cr, respectivamente. Donde se puede apreciar con claridad las dendritas columnares resultado de la solidificación direccional forzada obtenidas a partir del montaje experimental descrito en el Capítulo III, Subsección III.1.1).



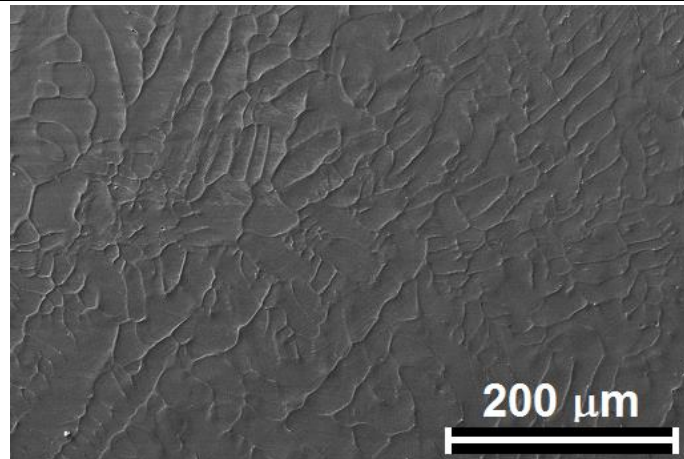




**Figura 2.** Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a las aleaciones: (a) Co- 20 % Cr con una velocidad de enfriamiento de 230 K/s; (b) Co- 30 % Cr con una velocidad de enfriamiento de 230 K/s y; (c) Co- 35 % Cr con una velocidad de enfriamiento de 230 K/s.

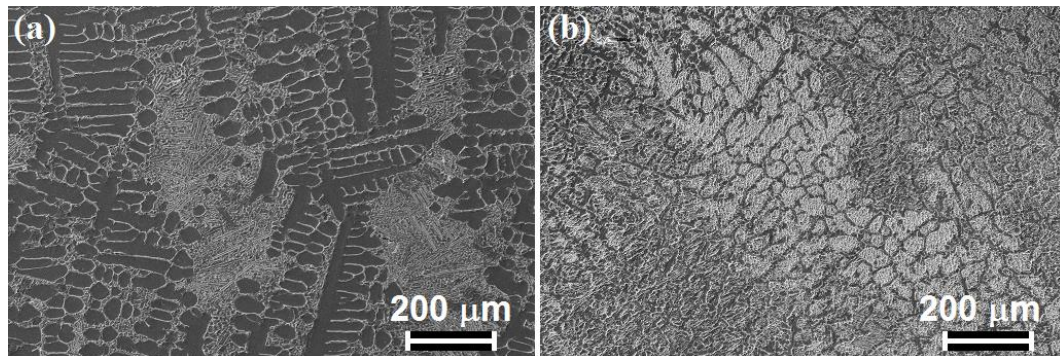
Por el contrario, cuando se tiene una microestructura compuesta por dendritas equiaxiadas (Figura 3), no necesariamente se tiene la presencia de fronteras de bajo ángulo (“*tilt boundaries*”). En consecuencia, es poco probable la obtención de una alta densidad de embriones de  $\epsilon$ -martensita atérmica, lo cual se traduce en una reducción en la transformación martensítica. Esto se puede confirmar con el decremento en el porcentaje de martensita atérmica (hasta 61.6 % en volumen para la aleación Co- 30 % Cr con una velocidad de enfriamiento de 450 K/s) obtenido para las aleaciones Co- 20, 30 y 35 % Cr a una velocidad de enfriamiento de 450 K/s, Tabla 1 del Capítulo IV, Sección IV.1)). Donde se pueden observar dendritas equiaxiadas como las que se muestran en la Figura 3, misma que corresponde a la aleación Co- 20 % Cr solidificada con una velocidad de enfriamiento de 450 K/s.





**Figura 3.** Micrografía electrónica de barrido correspondiente a la aleación Co- 20 % Cr a los 2 mm de espesor (velocidad de enfriamiento de 450 K/s), en la cual se puede apreciar la presencia de dendritas equiaxiadas.

Los bajos porcentajes de  $\epsilon$ -martensita atérmica reportados en la Tabla 1 (Capítulo IV) para las aleaciones Co- 40 y 44 % Cr con velocidades de enfriamiento de 120 K/s están relacionados a la discontinuidad de la aparición de dendritas columnares solidificadas direccionalmente. Y, a su vez, la disminución de fronteras de bajo ángulo que se traduce en una baja densidad de sitios potenciales para la nucleación de embriones de  $\epsilon$ -martensita atérmica. Esto por la precipitación del constituyente eutéctico, el cual se localiza entre las dendritas columnares (Figura 4). Mismo que fue identificado con ayuda de la técnica de difracción de rayos-X (Figuras 7 (c y f) y 8 (c y f) correspondientes a las aleaciones Co- 40 y 44 % Cr, respectivamente (Capítulo IV-Resultados)).



**Figura 4.** Micrografías electrónicas de barrido de las aleaciones: (a) Co- 40 % Cr y (b) Co- 44 % Cr, en las cuales se puede apreciar claramente la presencia del constituyente eutéctico (CoCr). Mismo que se localiza entre las dendritas columnares solidificadas direccionalmente.





V.1.1) Las fases  $\gamma$ -Co, FCC y  $\epsilon$ -Co, HCP

En este trabajo, se encontró que la fase  $\epsilon$ -Co, HCP es capaz de formarse en todas las aleaciones solidificadas rápidamente independientemente del contenido de cromo. De acuerdo con varias investigaciones [11], es bien sabido que la fase  $\epsilon$ -martensita atérmica ocurre por una transformación martensítica a partir de la fase estable a alta temperatura  $\gamma$ -Co, FCC. Se espera que la formación de la  $\epsilon$ -martensita atérmica sea favorecida por el enfriamiento rápido a partir de la fase  $\gamma$ -Co, FCC [11]. Sin embargo, en las aleaciones *Co-Cr-Mo* solidificadas convencionalmente (“investment casting process”) las cantidades reportadas de la fase precipitada  $\epsilon$ -martensita (en su modo cinético atérmico) no exceden el 20 % en volumen [12, 13]. Un máximo del 64 % en volumen fue reportado en los polvos atomizados en agua con diámetro de 80  $\mu\text{m}$  (Figura 9 del Capítulo IV, Sección IV.1)) [14]. Las cantidades de  $\epsilon$ -martensita atérmica son fuertemente influenciadas por las temperaturas de recocido. Ya que se ha encontrado un incremento en las fracciones en volumen en las aleaciones base cobalto cuando se incrementan las temperaturas de recocido [11]. En contraste, bajo las condiciones de enfriamiento impuestas durante la colada en molde de cobre (“chill casting”) en las aleaciones *Co-Cr* (Sección IV.1.1), Capítulo IV), las cantidades de  $\epsilon$ -martensita atérmica precipitada excede el 80 % en volumen como se puede observar en la Tabla 1 del Capítulo IV, Sección IV.1).

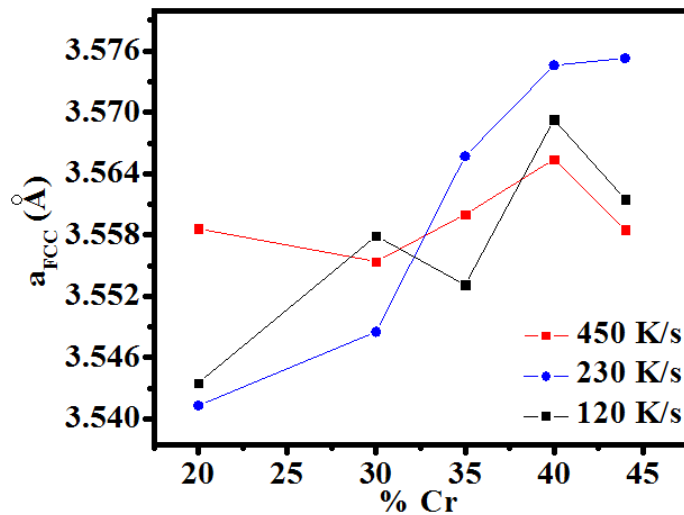


Figura 5. Variación del parámetro de red  $a_{FCC}$  respecto al % Cr y las tres velocidades de enfriamiento caracterizadas (Figura 1 (a) del Capítulo IV-Resultados).

La Figura 5 muestra la variación del parámetro de red,  $a_{FCC}$ , calculado como función del contenido de cromo para tres velocidades de enfriamiento 120 K/s, 230 K/s y 450 K/s. Dichas velocidades de enfriamiento fueron obtenidas a partir de la pendiente de las curvas de enfriamiento mostradas en la Figura 1 (a) del Capítulo IV, Sección IV.1). Para la velocidad de enfriamiento de 230 K/s (curva azul, Figura 5) el parámetro de red correspondiente a la





fase  $\gamma$ -Co, FCC incrementa cuando el contenido de soluto ( $Cr$ ) aumenta, estos valores fueron tomados de los reportados en la Tabla 2 (Capítulo IV-Resultados). Este comportamiento no necesariamente se observa para las velocidades de enfriamiento de  $120\text{ K/s}$  y  $450\text{ K/s}$ , como se puede verificar en los gráficos de la Figura 5 (curva roja y negra, respectivamente). Los parámetros de red ( $a_{FCC}$ ) presentados en la Tabla 2 del Capítulo IV, Sección IV.1) son muy similares a los reportados por Shi, Northwood y Cao <sup>[15]</sup> para las aleaciones  $Co-Cr-Mo-C$  solidificadas en un molde de hierro colado, los cuales presentan valores de  $3.554\text{ \AA}$  y  $3.547\text{ \AA}$ , para la aleación I y la aleación II, respectivamente.

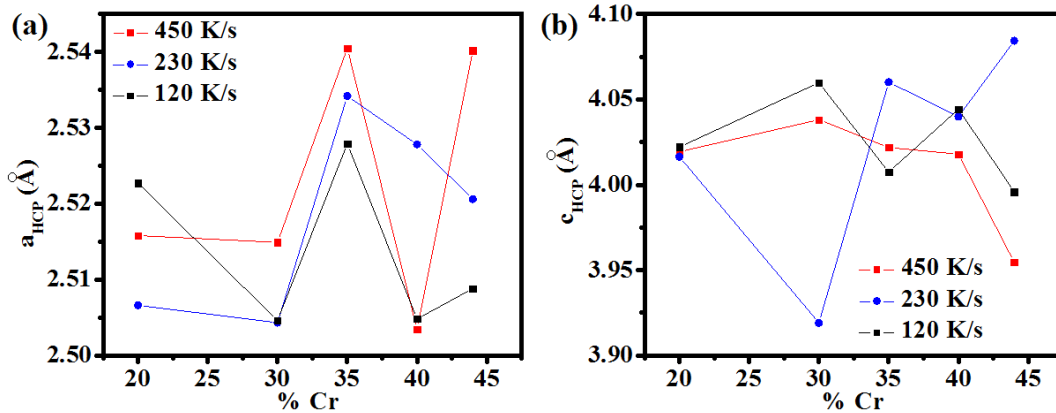
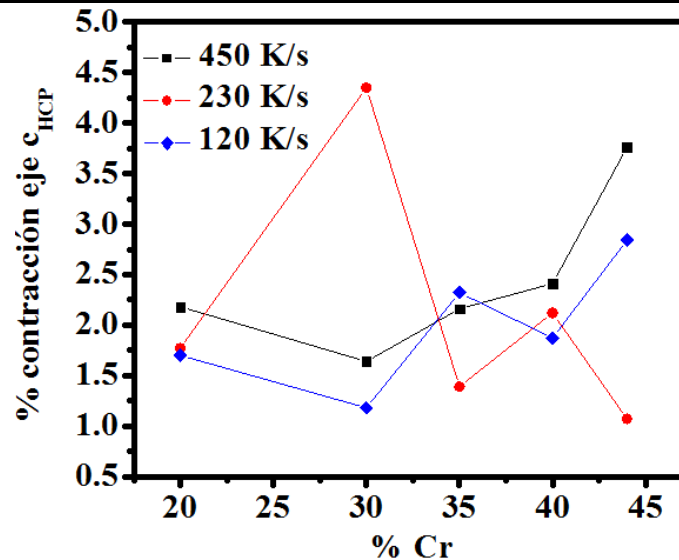


Figura 6. (a) Variación del parámetro de red  $a_{HCP}$  respecto al % Cr y las tres velocidades de enfriamiento caracterizadas (Figura 1 (a) del Capítulo IV-Resultados); (b) Variación del parámetro de red  $c_{HCP}$  respecto al % Cr para las velocidades de enfriamiento propuestas en la Figura 1 (a) del Capítulo IV, Sección IV.1).

En la Figura 6 (a-b) se pueden observar los parámetros de red  $a_{HCP}$  y  $c_{HCP}$  en función del porcentaje de cromo y la velocidad de enfriamiento. Para ambos casos, no existe una clara tendencia a aumentar o disminuir su valor con el aumento de soluto ni la variación de la velocidad de enfriamiento. En la Figura 7 se muestra el porcentaje de contracción en el eje  $c$  de la red cristalina HCP (normal al plano basal), para la relación de estructuras cristalinas  $\gamma$ -Co-FCC/ $\epsilon$ -Co, HCP. Dichos datos fueron tomados de las Tablas 2 y 4 del Capítulo IV, Sección IV.1). El detalle del cálculo del porcentaje de contracción a lo largo del eje  $c$  y la relación entre los parámetros de red de las estructuras cristalinas FCC y HCP se muestran en el Capítulo IV, Sección IV.2), Figura 12.





**Figura 7.** Porcentajes de contracción a lo largo del eje  $c$  en función del porcentaje de  $Cr$  y la velocidad de enfriamiento. NOTA: A partir de los datos de difracción de rayos-x (ver Figuras 4-8 (a-c) del Capítulo IV, Sección IV.1)), se estimaron los parámetros de red  $a_{FCC}$  y  $c_{HCP}$  para las aleaciones Co- 20, 30, 35, 40 y 44 %  $Cr$ .

Como se mencionó en el Capítulo IV, Sección IV.2) los porcentajes de contracción de la Figura 7 pueden ser asociados a una contribución de deformación adicional a la deformación coherente cuando la transformación martésítica ocurre. El concepto de deformación coherente se describe de forma detallada en el Apéndice II. Es importante destacar que para las aleaciones solidificadas rápidamente se obtuvieron porcentajes de contracción de hasta 4.35 % (aleación Co- 30 %  $Cr$  a una velocidad de enfriamiento de 230 K/s), valor que se relaciona con hasta un 90.1 % en volumen de martensita atérmica (Tabla 1, Capítulo IV, Sección IV.1)).

Cabe mencionar que se utilizaron los picos (111), (220) y (311) para determinar el parámetro de red promedio de la fase  $\gamma$ -Co, FCC. Los picos (0002), (10 $\bar{1}$ 1) y (10 $\bar{1}$ 2) sirvieron para el cálculo de los parámetros  $a$  y  $c$  correspondientes a la fase  $\epsilon$ -Co, HCP.

### V.1.2) Aleaciones Co-Cr solidificadas rápidamente: Efectos microestructurales y constitucionales

Jones <sup>[1]</sup> determinó que las características generales de las aleaciones solidificadas rápidamente se pueden dividir en dos efectos principalmente: 1) microestructurales y 2) constitucionales. Respecto a las aleaciones Co-Cr propuestas en el presente trabajo, se tiene que, con el aumento de cromo se observa una disminución del espaciamiento en los brazos primarios de las dendritas columnares ( $\lambda_1$ ). Sin embargo, también se observa un aumento







tanto en los espesores de los espaciamentos interdendríticos, como en la cantidad de precipitados en las regiones interdendríticas (Tabla 1).

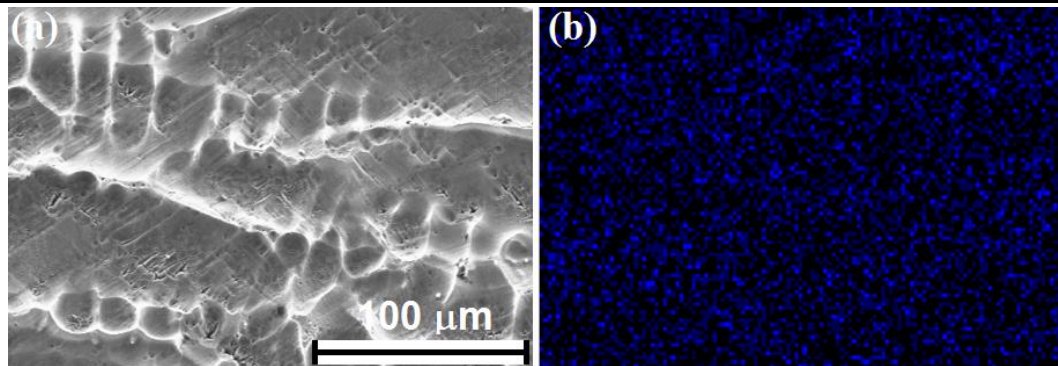
**Tabla 1.** Espaciamiento de los brazos dendríticos columnares primarios ( $\lambda_1$ ) y secundarios ( $\lambda_2$ ) y; espesor de las regiones interdendríticas segregadas para las aleaciones Co-Cr solidificadas direccionalmente.

Cr (% en peso)	20	25	30	35	40	44
$\lambda_1$ (mm)	$5.6 \times 10^{-2}$	$5.2 \times 10^{-2}$	$5.0 \times 10^{-2}$	$1.7 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-2}$	$7.5 \times 10^{-3}$
$\lambda_2$ (mm)	$2.8 \times 10^{-2}$	$2.6 \times 10^{-2}$	$2.5 \times 10^{-2}$	$1.5 \times 10^{-2}$	$8 \times 10^{-3}$	$4.1 \times 10^{-3}$
<b>Espesor de las regiones interdendríticas para las aleaciones Co-Cr (mm)</b>	$2.5 \times 10^{-3}$	$5.0 \times 10^{-3}$	$6.2 \times 10^{-3}$	$6.3 \times 10^{-3}$	$6.8 \times 10^{-3}$	$20.0 \times 10^{-3}$

El refinamiento microestructural presentado en la Figura 2 del Capítulo IV, Sección IV.1) y, la eliminación de defectos como la segregación interdendrítica son características y ventajas de trabajar en regímenes de solidificación rápida [1]. En este sentido, la Figura 10 del Capítulo IV (Resultados) muestra que para las aleaciones Co- 20, 30, 35 % Cr la velocidad suficiente para la retención de casi el 100 % de soluto (Cr) en solución sólida es de aproximadamente 0.1 mm/s. Dicha velocidad se obtuvo a partir de la relación entre el radio de la punta de las dendritas columnares,  $R$ , con respecto a la velocidad del frente de solidificación,  $V$ , (punto azul en los gráficos de la Figura 10 del Capítulo IV). Esta relación se describe de manera explícita en el Apéndice I. Un ejemplo de lo anterior se puede observar para la aleación Co-20 % Cr, donde a una velocidad del frente de solidificación de 0.087 mm/s se retiene alrededor del 19.8 % de cromo en solución sólida (cuadrado rojo en el gráfico 10 (a) del Capítulo IV). Este hecho se ve reflejado en la eliminación de la segregación interdendrítica (Figura 5). Cabe mencionar que, el 0.2 % de cromo restante aparece en forma de precipitados, mismos que fueron identificados como  $Co_3Cr$  y  $CoCr$  en la aleación Co- 20 % Cr (Figura 4 (e-f)). Para las aleaciones Co- 30 y 35 % Cr a una velocidad de frente de solidificación de aproximadamente 0.095 mm/s y 0.105 mm/s se retiene el 29.15 % de cromo y el 34.75 % de cromo, respectivamente (Figura 10 (b-c) del Capítulo IV). Con respecto a la aleación Co- 40 % Cr (Figura 10 (d) del Capítulo IV) se tiene un porcentaje de soluto (Cr) retenido en solución sólida en la matriz de 38.70 %, con una velocidad de frente de solidificación de 0.2 mm/s. Finalmente, para la aleación Co- 44 % Cr podemos observar que el modelo matemático de crecimiento forzado deja de funcionar (Figura 10 (e) del Capítulo IV), como consecuencia de la presencia del constituyente eutéctico. Cabe mencionar que para las aleaciones solidificadas rápidamente se pueden emplear modelos matemáticos [1, 16, 17] para predecir las temperaturas de crecimiento de los constituyentes que compiten durante el proceso de solidificación. Así, la presencia de dendritas columnares conformadas por las fases  $\gamma$ -Co, FCC y  $\epsilon$ -Co, HCP en la composición eutéctica, es una evidencia de los efectos constitucionales de la solidificación rápida (como se mencionó anteriormente).





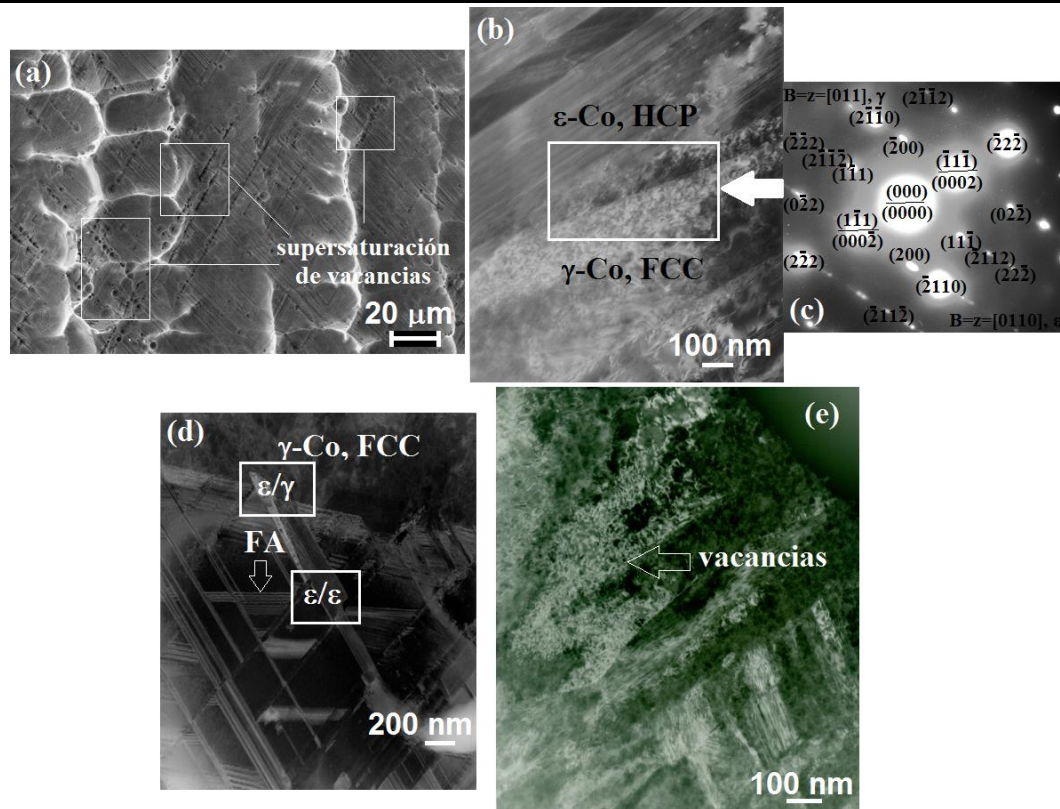


**Figura 8.** (a) Micrografía electrónica de barrido de la aleación Co- 20 % Cr colada en un molde de cobre rectangular con pared fría (montaje experimental de la Subsección III.2.1), Capítulo III) mostrando parte de una dendrita columnar solidificada direccionalmente; (b) Mapeo de rayos-X de cromo (Cr) mostrando la distribución homogénea del elemento en la aleación Co- 20 % Cr (eliminación de zonas segregadas en regiones interdendríticas).

H. Jones <sup>[1]</sup> también describió las condiciones para la solidificación rápida en sistemas de aleaciones. En su trabajo indicó que las velocidades de enfriamiento que exceden valores de  $10^2$  K/s se encuentran en un intervalo de solidificación rápida. De acuerdo a esto, a partir de las curvas de enfriamiento obtenidas experimentalmente y mostradas en la Figura 1 (a) del Capítulo IV, Sección IV.1). Se sabe que para las tres posiciones de los termopares (molde en forma de V) descritas en la Figura 2 del Capítulo III, Subsección III.1.2, las velocidades de enfriamiento están en un régimen de solidificación rápida (120 K/s, 230 K/s y 450 K/s aproximadamente). A partir de la Tabla 1 del Capítulo IV, una estimación de la cantidad de  $\epsilon$ -martensita atérmica transformada en las aleaciones Co- 20, 30, 35, 40 y 44 % Cr solidificadas direccionalmente da valores de más del 80 % en volumen (en la mayoría de los casos). Ya que la transformación  $\gamma$ -Co, FCC  $\leftrightarrow$   $\epsilon$ -Co, HCP está íntimamente relacionada con la habilidad de las fallas de apilamiento a extenderse indefinidamente, dicho proceso depende fuertemente de las variaciones locales de  $\gamma_{SF}$  respecto al contenido de soluto en estas fallas <sup>[18]</sup>. En este sentido, una ventaja evidente de trabajar empleando la solidificación rápida es la eliminación de cualquier defecto perjudicial asociado con la segregación interdendrítica, Figura 8.

Otro efecto microestructural de la solidificación rápida es la generación de defectos de red. Un ejemplo de esto es el exceso de vacancias y una alta densidad de fallas de apilamiento y, en consecuencia, una gran cantidad de intersecciones entre fallas de apilamiento. Este hecho se demostró experimentalmente y se muestra a continuación (Figura 9):





**Figura 9.** (a) Micrografía electrónica de barrido mostrando la aleación Co- 20 % Cr en condición de colada, la cual exhibe una gran cantidad de placas correspondientes a la fase martensita atérmica incluyendo las típicas estriaciones de  $\epsilon$ -martensita dentro de las dendritas columnares solidificadas direccionalmente; Micrografías electrónicas de transmisión: (b) campo claro mostrando placas de  $\epsilon$ -martensita atérmica alineadas en un dirección preferencial (arbitraria) acompañadas de defectos. Además, se muestra una zona de interface  $\gamma$ -Co, FCC/ $\epsilon$ -Co, HCP; (c) patrón de difracción correspondiente a la zona señalada en la Figura 9 (a) (interface  $\gamma$ -Co, FCC/ $\epsilon$ -Co, HCP); (d) Alta densidad de fallas de apilamiento, intersecciones entre fallas de apilamiento e interfaces  $\epsilon$ -Co/ $\epsilon$ -Co y  $\epsilon$ -Co/ $\gamma$ -Co y; (e) exceso de vacancias resultado de la solidificación rápida.

La Figura 9 muestra el origen de la transformación masiva de la  $\epsilon$ -martensita en su modo cinético atérmico. La formación de un exceso de vacancias durante la solidificación rápida (Figura 9 (a) y 9 (e)) de las aleaciones Co-Cr dan origen a una alta densidad de fallas de apilamiento (Figura 9 (d)) y sus correspondientes intersecciones que, a su vez, están considerados como embriones potenciales de  $\epsilon$ -martensita atérmica. Estos defectos de apilamiento deben poseer campos de esfuerzos de largo alcance y, de esta manera, cumplir con la función de ser las fuerzas impulsoras necesarias para que la transformación martensítica en su modo cinético atérmico se lleve a cabo prácticamente de manera espontánea. La micrografía electrónica de barrido (Figura 9 (a)) muestra una alta densidad de placas de martensita con las características estriaciones que corren a lo largo de los planos cristalográficos de empaquetamiento compactos y a partir de los defectos de nucleación (fallas de apilamiento) plausibles. En particular, se puede apreciar la presencia de numerosos





huecos o cavidades a lo largo de los precedentes planos de empaquetamiento compacto FCC que aparentemente se formaron por la condensación del exceso de vacancias. Así, la solidificación rápida da lugar a supersaturaciones de vacancias de forma localizada que, a su vez, dan lugar a fuerzas osmóticas sobre las dislocaciones <sup>[19]</sup>. Estas fuerzas son extremadamente grandes y fácilmente pueden modificar la configuración de las dislocaciones a través de diversas interacciones dislocación-vacancias incluyendo trepado (“*climbing*”), el desarrollo de “*loops*” de dislocaciones y de fallas de apilamiento intrínsecas (dislocaciones parciales de Frank) <sup>[19, 20]</sup>. Además, ya que las dendritas solidificadas direccionalmente no presentan segregación en las regiones interdendríticas (Figura 8), las estriaciones de  $\epsilon$ -martensita (dislocaciones extendidas) avanzan libremente sin notar la presencia de los límites entre dendritas. En este caso, se espera que la mayoría de las misorientaciones entre granos sean pequeñas y favorezcan la nucleación de la martensita atérmica, en particular, éstas pueden ser consideradas fronteras de bajo ángulo (“*tilt boundaries*”). La micrografía electrónica de transmisión de la Figura 9 (b) muestra la existencia de las fases  $\gamma$ -Co, FCC y  $\epsilon$ -Co, HCP con el correspondiente patrón de difracción (Figura 9 (c)) tomado en la interfase  $\gamma$ -Co, FCC/ $\epsilon$ -Co, HCP. En la Figura 9 (d) se observan interfaces  $\epsilon$ -Co/ $\epsilon$ -Co y  $\epsilon$ -Co/ $\gamma$ -Co, una alta densidad de fallas de apilamiento e intersecciones de fallas de apilamiento mismas que también son consideradas como posibles embriones precursores de la fase  $\epsilon$ -martensita. Más allá de estos hallazgos microestructurales, el desarrollo de un exceso de vacancias es mostrado en la Figura 9 (e). De acuerdo a esto, es evidente que la solidificación rápida promueve el desarrollo de una densidad creciente de defectos de apilamiento mismo que fungen como nucleantes que favorecen fuertemente la transformación  $\gamma$ -Co, FCC  $\leftrightarrow$   $\epsilon$ -Co, HCP. De esta manera, es viable producir una matriz casi al 100 % de fase  $\epsilon$ -Co, HCP en las aleaciones Co-Cr (en la condición de colada) propuestas en el presente trabajo de investigación por medio de la implementación de altas velocidades de enfriamiento a través de la solidificación rápida.

La discusión anterior está avalada por diversas investigaciones <sup>[3, 21-24]</sup> en las cuales se ha reportado que la variación en la velocidad de solidificación desde el metal líquido influye de forma drástica en el porcentaje de fase  $\gamma$ -Co, FCC o  $\epsilon$ -Co, HCP presentes en las aleaciones Co-Cr.





**V.2) La transformación martensítica en su modo cinético atérmico para la aleación Co-20 % Cr: Efecto de la solidificación rápida sobre la nucleación de placas de martensita**

Como se ha indicado previamente, en el presente trabajo de investigación se encontró que una alta densidad de fallas de apilamiento y placas de  $\varepsilon$ -martensita se han formado como consecuencia de la solidificación rápida. Esto indica contundentemente que la densidad de defectos de apilamiento la cual promueve la formación espontánea de embriones de  $\varepsilon$ -martensita se aumentó drásticamente. Esto por encima de los valores reportados por Olson y Cohen ( $15^5 - 10^7$  por  $cm^3$ )<sup>[10]</sup>. De esta manera, se ha hecho evidente que una transformación  $\gamma$ -Co, FCC  $\leftrightarrow$   $\varepsilon$ -Co, HCP se puede llevar a cabo de forma total en las aleaciones base cobalto cuando se recurre a velocidades de enfriamiento elevadas en procesos que involucren la solidificación rápida. Las grandes cantidades de martensita transformada son consistentes con resultados experimentales de otros trabajos<sup>[3, 25]</sup> que reportan un incremento en la densidad de dislocaciones disociadas en combinación con fallas de apilamiento e intersecciones de fallas de apilamiento en aleaciones base cobalto solidificadas rápidamente. En la aleación investigada (Co- 20 % Cr) se encontró experimentalmente una distorsión (esfuerzo) en la red cuando la transformación  $\gamma$ -Co, FCC  $\leftrightarrow$   $\varepsilon$ -Co, HCP ocurre. Estos esfuerzos consisten principalmente en una contracción normal al plano basal de aproximadamente 1.8 %. Así, existe una contribución adicional de la energía coherente a la energía del fallo ( $E_{Elastica}$ ) que surge de éstas deformaciones (más allá de éstas debido a las dislocaciones existentes) y que son necesarias para completar la transformación de la red resultante. En el trabajo de Olson y Cohen<sup>[10]</sup>, se tiene una estimación de la contribución de la energía por esfuerzos del 1 % de contracción en las aleaciones Fe-Cr-Ni a lo largo del eje  $c$  (HCP) lo cual conduce a un valor de 42 J/mol que es significativo en el sistema de estudio. Sin embargo, se espera que dicha contribución energética decrezca monótonicamente a medida que los embriones crecen a lo largo de todo el plano de falla. Este proceso está acompañado con el incremento de la separación entre dislocaciones parciales. Una vez que las condiciones descritas en la Ecuación (12) (Capítulo II, Subsección II.6.1)) están satisfechas, la formación espontánea de embriones de  $\varepsilon$ -martensita ocurre. Se puede notar a partir de las Ecuaciones (10) y (11) que la longitud de la placa nucleada de la aleación Co-20 % Cr investigada es relativamente grande comparada con aquellas predichas para otros sistemas de aleación (ver Tabla 5, Capítulo II, Subsección II.6.1). Este hecho se puede relacionar a la contracción relativamente grande en el eje  $c$  (HCP) de 1.8 %, puesto que se espera que dicha contracción incremente la contribución de la energía coherente al menos al doble cuando es comparada con la estimada por Olson y Cohen<sup>[10]</sup>.

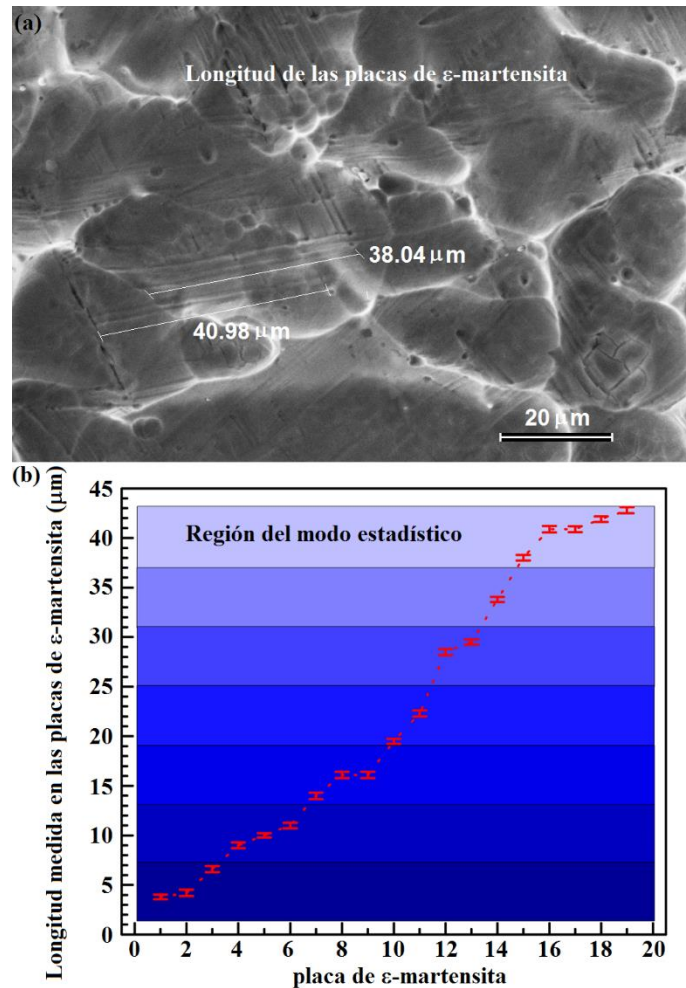
Las determinaciones de los parámetros críticos  $a$  y  $c$  correspondientes a las dimensiones de las placas de martensita fueron hechos a partir de las técnicas de microscopía electrónica de barrido y de transmisión (MEB) y (TEM), respectivamente. La Figura 10 (a) muestra la longitud de las placas de  $\varepsilon$ -martensita resueltas a partir de microscopía electrónica de barrido.







Cabe mencionar que las longitudes de las placas están delimitadas por las estriaciones que corresponden a las dislocaciones extendidas las cuales rodean varias placas de martensita. De esta manera, el plano superficial de la aleación examinada corta diversas placas de martensita en distintas locaciones, una distribución de longitudes de placas se presenta en la Figura 10 (b).



**Figura 10.** (a) Micrografía electrónica de barrido de las placas de ε-martensita atérmica y sus correspondientes tamaños; (b) Longitud de las placas de ε-martensita medidas en la Figura 10 (a), la gráfica está dividida en diferentes regiones con el propósito de identificar la región con un modo estadístico específico.

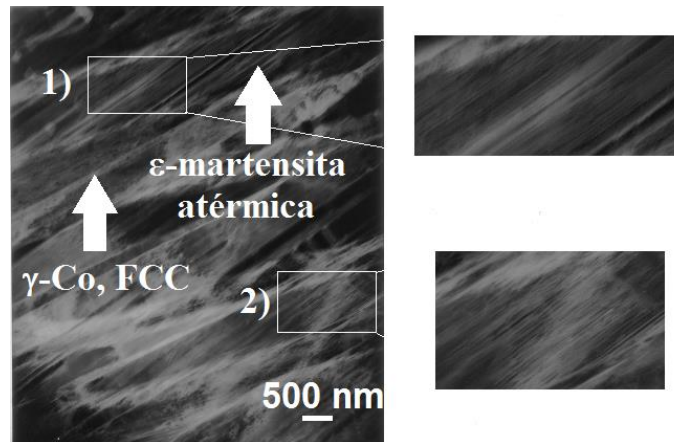
Note de la Figura 10 (b) que la mayoría de las placas están localizadas en un amplio intervalo (37 – 42 μm). Debido a la alta ocurrencia de probabilidad que acompaña al modo estadístico, las mediciones de longitud en esta región pueden ser utilizadas para estimar una longitud representativa de la placa de martensita. La longitud de placa promedio obtenida es de  $40.952 \pm 2.875 \mu m$ , este valor concuerda bien con el predicho en el análisis propuesto (ver Figura 26, Capítulo II, Subsección II.6.1) y Tabla 8, Capítulo 3, Subsección IV.2.3)). Por otro lado,





el espesor de las placas de martensita no puede ser resuelto por medio de MEB. Por esta razón, se llevó a cabo la caracterización correspondiente con microscopía electrónica de transmisión.

La Figura 11 muestra un área que contiene numerosas copias de placas de martensita alineadas en una dirección preferencial. En esta Figura se puede apreciar de forma clara el espesor de diversas placas de  $\epsilon$ -martensita atérmica lo cual hace posible realizar mediciones directas en micrografías de transmisión. Obteniendo valores de aproximadamente  $13.793 \text{ nm}$  (esto corresponde al valor de  $2c$ ). Una comparación de las mediciones experimentales de las dimensiones  $2a$  ( $40.352 \text{ nm}$ ) y  $2c$  ( $13.906 \text{ nm}$ ) con las predicciones basadas en las condiciones de mínima energía para la nucleación espontánea de embriones de martensita conduce a errores de tan solo  $1.486 \%$  y  $0.812 \%$ , respectivamente (ver Tabla 8, Capítulo 3, Subsección IV.2.3)).



**Figura 11.** Micrografía electrónica de transmisión mostrando regiones con la fase  $\gamma$ -Co, FCC que se encuentra de forma residual en la aleación Co- 20 % Cr solidificada direccionalmente. También se muestran las zonas etiquetadas como 1) y 2) que contienen un número importante de placas alineadas de  $\epsilon$ -martensita atérmica en las cuales se realizaron las mediciones de espesor.

Las ligeras variaciones entre la evidencia experimental y las predicciones teóricas pueden ser atribuidas a la sobre-simplificación en los cálculos. Tales como expresiones más en detalle para los componentes de la barrera energética y los parámetros críticos correspondientes, requeridos para incrementar la complejidad de las interacciones que no son están incluidas en el tratamiento de la inclusión de Eshelby. Note que estas estimaciones asumen que durante la transformación atérmica, la nucleación de la martensita es dominante mientras que el crecimiento se ve severamente entorpecido. En particular, a partir de este resultado la densidad de defectos de falla nucleantes pueden ser estimados considerando el volumen de placa promedio  $1.211 \times 10^{-11} \text{ cm}^3$ . Basándonos en este valor, la densidad de defectos de falla (apilamiento) que actúan como sitios de nucleación pueden ser estimados alrededor de  $8.258 \times 10^{10} \text{ embriones/cm}^3$ .







En adición, a partir de las mediciones experimentales del espesor de las placas el número estimado de dislocaciones extendidas en una placa de martensita es del orden de  $16 - 17$ . Este valor representa al menos dos veces el número de dislocaciones extendidas en comparación con las estimadas por Olson y Cohen para el tamaño crítico de embriones de martensita atérmica. Aparentemente, bajo condiciones de solidificación rápida, se tiene la energía de transformación suficiente para vencer las condiciones de una alta energía requerida para la nucleación espontánea en las aleaciones *Co-Cr*. Con propósitos comparativos, la Tabla 5 (Capítulo II, Subsección II.6.1) contiene valores estimados de barreras energéticas para la nucleación incluyendo algunas correspondientes a otros sistemas de aleación. Es importante remarcar que en la aleación solidificada convencionalmente *Co-29Cr-6Mo* (ver Tabla 5 – Capítulo II, Subsección II.6.1), el valor estimado de dislocaciones extendidas es de  $3 - 4$  el cual es cercano al valor predicho por Olson y Cohen. Las magnitudes de las propiedades de la aleación usadas para las determinaciones fueron adquiridas de las referencias dadas en la primera columna de la Tabla.

De los resultados antes mencionados, se hace evidente que la barrera de energía y las dimensiones de placa de martensita críticos están fuertemente influenciados por el  $\Delta G_V$  (energía libre volumétrica). En particular, se encontró que la magnitud del  $\Delta G_V$  para la aleación *Co- 20 % Cr* está por muy debajo de aquellos reportados para otros sistemas de aleación, incluyendo algunas aleaciones base cobalto [18, 26-28]. Aparentemente, en la aleación estudiada (*Co- 20 % Cr*) existe una barrera energética relativamente alta que favorece un incremento en las dimensiones críticas de los embriones de martensita atérmica y esto concuerda con la evidencia experimental reportada en el presente trabajo de investigación (ver Tabla 5 – Capítulo II, Subsección II.6.1). Así, se hace contundente que la solidificación rápida promueve en gran forma la nucleación espontánea de embriones de  $\epsilon$ -martensita incrementando la densidad de defectos de apilamiento en las aleaciones de estudio.

### ***V.3) Propiedades mecánicas de la aleación Co- 20 % Cr y su relación con las fases $\gamma$ -Co, FCC – $\epsilon$ -Co, HCP***

Es bien sabido que el porcentaje presente de las fases  $\gamma$ -Co, FCC o  $\epsilon$ -Co, HCP tiene una influencia determinante respecto a las propiedades mecánicas de las aleaciones *Co-Cr* en general. Por esta razón, existen un gran número de investigaciones que van desde la obtención de la fase  $\epsilon$ -Co, HCP en sus tres modos cinéticos (atérmico, isotérmico e inducido por deformación) [13, 14, 21, 29, 30, 31-33] a partir de la fase  $\gamma$ -Co, FCC. Hasta la estabilización de la fase  $\gamma$ -Co, FCC a través de la adición de diversos elementos aleantes (ej. nitrógeno) [34, 35]. Por otro lado, también se ha investigado la influencia de la velocidad de enfriamiento durante la solidificación sobre la obtención de un mayor o menor porcentaje de fases ( $\gamma$ -Co, FCC/ $\epsilon$ -Co, HCP) [24, 36-39]. Esto con el propósito de mejorar o modificar las propiedades mecánicas de las aleaciones base *Co-Cr*. A pesar de que las aleaciones *Co-Cr* para aplicaciones biomédicas han sido estudiadas por más de 30 años, poco se ha reportado con respecto a las

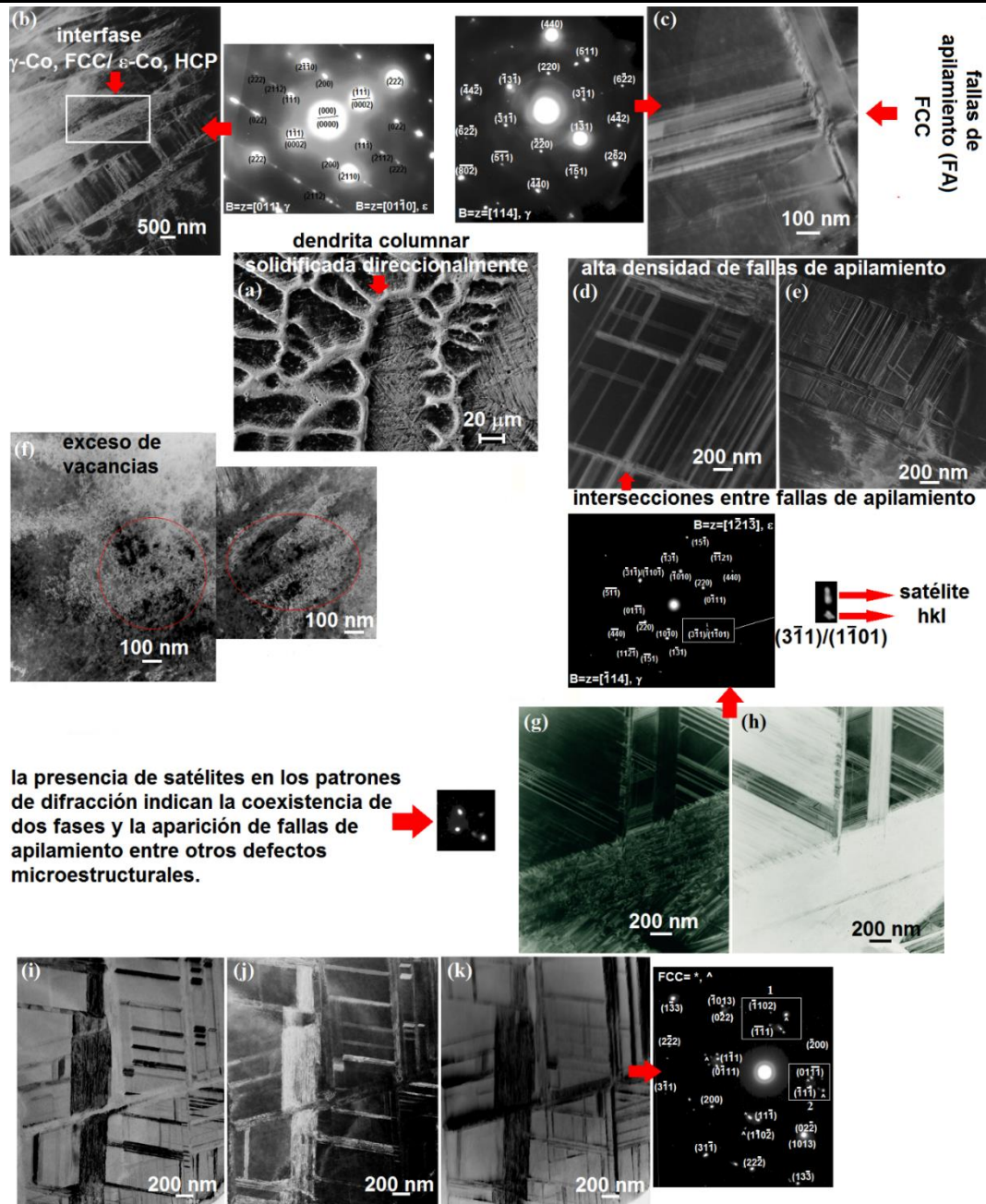




propiedades mecánicas de éstas con altos porcentajes de  $\epsilon$ -martensita atérmica desde su condición de colada. Debido a las dificultades que conlleva la obtención de dicha fase por las limitadas fuerzas impulsoras presentes al momento de la transformación martensítica. En este sentido, por primera ocasión se presenta un estudio sistemático de las propiedades mecánicas de la aleación Co- 20 % Cr conformada casi en un 100 % de  $\epsilon$ -martensita atérmica en condición de colada, obtenida a partir de la implementación de la solidificación rápida. A su vez, se hace una comparación directa con las propiedades mecánicas resultantes al someter dicha aleación a un tratamiento térmico por debajo de la temperatura de transformación martensítica.

Las observaciones microestructurales para la aleación Co- 20 % Cr en condición de colada realizadas por microscopía electrónica de barrido y transmisión (ver Figura 12 (a-b)) son consistentes con las que reporta K. Rajan <sup>[40]</sup> para la  $\epsilon$ -martensita (HCP). A partir del patrón de difracción correspondiente a la Figura 12 (b) se tiene que la fase  $\gamma$ -Co, FCC posee un eje de zona [011] y, la fase  $\epsilon$ -Co, HCP presenta un eje de zona [01 $\bar{1}$ 0], respectivamente. Además, estas fases se distinguen por tener una relación de orientación (1 $\bar{1}$ 1)|| (0002). En la Figura 12 (b) se hace evidente que la fase  $\gamma$ -Co, FCC está presente en la aleación Co- 20 % Cr distribuida entre las finas placas de  $\epsilon$ -martensita atérmica.





la presencia de satélites en los patrones de difracción indican la coexistencia de dos fases y la aparición de fallas de apilamiento entre otros defectos microestructurales.

**Figura 12.** Características microestructurales de la aleación Co- 20 %Cr solidificada rápidamente: (a) Micrografía electrónica de barrido mostrando una dendrita columnar solidificada direccionalmente; (b) Micrografía electrónica de transmisión mostrando la coexistencia de las fases  $\gamma$ -Co, FCC/ $\epsilon$ -Co, HCP y su correspondiente patrón de difracción; (c) Micrografía electrónica de transmisión mostrando la aparición de una falla de apilamiento de fase  $\gamma$ -Co, FCC y su correspondiente patrón de difracción; (d) y (e) Micrografías electrónicas de transmisión mostrando una alta densidad de fallas de apilamiento y sus intersecciones; (f) Micrografía electrónica de transmisión donde se exhibe un área con una alta densidad de vacancias; (g) Campo claro de la aleación Co- 20 % Cr donde se muestra el crecimiento de placas de  $\epsilon$ -martensita atérmica a partir de la fase  $\gamma$ -Co, FCC; (h) Campo oscuro del área selecta del correspondiente patrón de difracción con eje de zona  $[114]_{\gamma}$  (recuadro blanco); (i) Campo claro de la aleación Co- 20 % Cr donde se aprecia





intersecciones entre placas de  $\epsilon$ -martensita e intersecciones de fallas de apilamiento; (j) Campo oscuro del área selecta 1 del patrón de difracción correspondiente, el cual exhibe la formación de varios “satélites” y; (k) Campo oscuro del área selecta 2 del patrón de difracción que se muestra a la derecha de la micrografía.

Aparentemente, una alta densidad de placas de  $\epsilon$ -martensita nuclean y crecen a expensas de la matriz austenítica durante la solidificación, dejando a su paso películas residuales de la fase  $\gamma$ -Co, FCC que se localizan distribuidas entre las placas de  $\epsilon$ -martensita. De esta manera, una nucleación copiosa de  $\epsilon$ -martensita atérmica parece estar altamente favorecida por los efectos del enfriamiento rápido impuesto en las aleaciones *Co-Cr* descritas en este trabajo de investigación. La Figura 12 (c-d) muestra explícitamente las fallas de apilamiento y las intersecciones entre fallas de apilamiento, mismas que, como ya se ha mencionado en la Sección V.3) del presente Capítulo (V-Discusión), se consideran embriones potenciales de la fase  $\epsilon$ -martensita atérmica. Por otro lado, también se ha mencionado previamente que Jones <sup>[1]</sup> determinó que las aleaciones solidificadas rápidamente son propensas a sufrir transformaciones martensíticas por el exceso de vacancias que se generan durante la solidificación (Figura 12 (f)). Adicionalmente, un hallazgo interesante en la interpretación por microscopía electrónica de transmisión es la aparición de “satélites” en diversos patrones de difracción correspondientes a la muestra de estudio (aleación *Co- 20 % Cr*). Dichos satélites indican la presencia de más de una fase y se pueden atribuir a la formación de fallas de apilamiento, entre otros defectos microestructurales <sup>[41]</sup>. Así, la Figura 12 (g) muestra en detalle el crecimiento de placas de  $\epsilon$ -martensita atérmica a partir de la matriz austenítica (FCC) y, a su vez, diversas intersecciones entre fallas de apilamiento. La figura 12 (h) corresponde al campo oscuro del área selecta donde coexisten las fases  $\gamma$ -Co, FCC/ $\epsilon$ -Co, HCP con ejes de zona  $[\bar{1}14]$  y  $[1\bar{2}1\bar{3}]$ , respectivamente. La Figura 12 (i) exhibe más detalles microestructurales de la aleación *Co- 20 % Cr*. Aquí se pueden apreciar nuevamente la presencia de placas de  $\epsilon$ -martensita y fallas de apilamiento. Un resultado interesante en esta serie de micrografías (i-k) recae en el patrón de difracción asociado a la Figura 12 (i-k) donde se aprecian satélites de 4 puntos bien definidos. Los cuales al ser indexados, corresponden a la coexistencia de las fases  $\gamma$ -Co, FCC/ $\epsilon$ -Co, HCP. Mismos que también se pueden atribuir a la presencia de fallas de apilamiento, hecho que se confirma en las micrografías (i-k). Finalmente, la Figura 12 (j-k) corresponde a las áreas selectas etiquetadas como 1 y 2 en el patrón de difracción correspondiente, respectivamente. En resumen, como ya se ha explicado a lo largo del presente escrito, uno de los resultados más relevantes en el presente trabajo de investigación es que la transformación martensítica  $\gamma$ -Co, FCC  $\rightarrow$   $\epsilon$ -Co, HCP es dominante bajo condiciones de solidificación rápida. A su vez, las aleaciones en estudio presentan porcentajes de martensita atérmica en condición de colada por encima del 80 % vol. Esto da lugar a que por primera ocasión se pueda llevar a cabo un estudio sistemático de una aleación *Co-Cr* conformada casi en su totalidad por fase  $\epsilon$ -martensita, HCP.

A partir de los resultados discutidos en la sección V.1) del Capítulo V (Discusión de resultados) se tiene que la aleación *Co- 20 % Cr* presenta las mejores características





microestructurales (ausencia de segregación interdendrítica y una mínima cantidad de precipitados). Por esta razón, se sometió a diversos ensayos adicionales para conocer sus propiedades mecánicas antes y después de ser sometida a un tratamiento térmico a una temperatura de  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $1023.15\text{ K}$ ) durante  $60\text{ minutos}$ . Además de promover la mejora de las propiedades mecánicas de la aleación  $\text{Co-Cr}$  en condición de colada. Dicho tratamiento térmico se utilizó para remover los esfuerzos internos asociados con la solidificación rápida.

En este punto, es importante mencionar que como se pudo observar en la Subsección *IV.3.1*) del Capítulo *IV-Resultados*. Las propiedades mecánicas para la aleación  $\text{Co- } 20\% \text{ Cr}$  tanto en condición de colada como con tratamiento térmico pueden llegar a ser extremadamente variables (ver Figura 13).

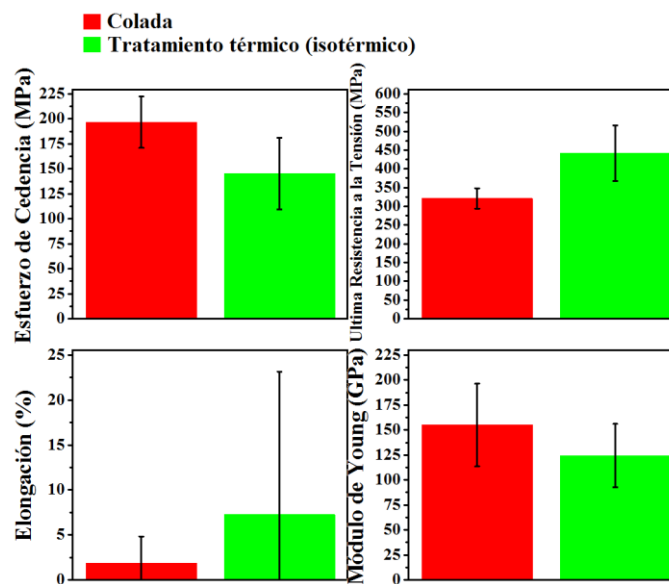


Figura 13. Propiedades mecánicas de tensión para la aleación  $\text{Co- } 20\% \text{ Cr}$  en condición de colada y con tratamiento térmico (isotérmico).

La explicación a este fenómeno tiene origen en el proceso de fusión descrito en la Subsección *III.2.1*) del Capítulo *III-Desarrollo Experimental*. Donde se describen de manera detallada los pasos de desgasado y formación de escoria que tienen que llevarse a cabo durante la fusión y antes de la colada del baño líquido (aleación  $\text{Co-Cr}$  líquida). Estas dos etapas de la fusión de la aleación son sumamente críticas y tienen una influencia más que dramática respecto a las propiedades mecánicas de la misma. Ya que sin una desgasificación adecuada y, posteriormente, un tratamiento de escoria correcto.

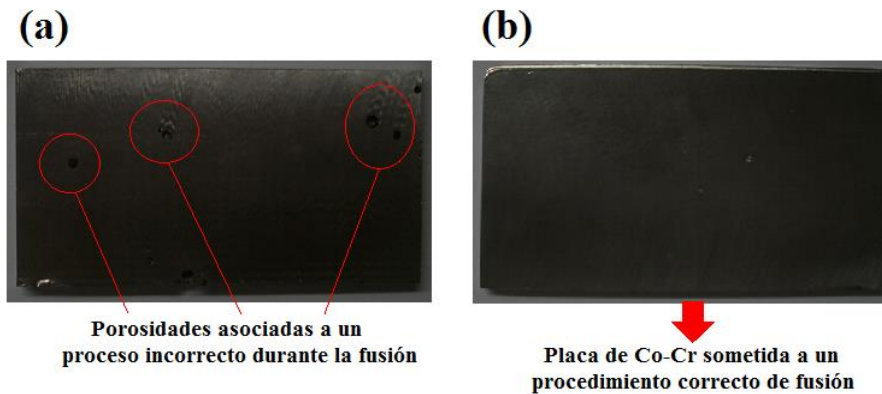
El lingote final de aleación puede presentar una alta cantidad de porosidades e inclusiones no metálicas (ej. óxidos) que traen como consecuencia una baja considerable en el desempeño de éstos materiales.





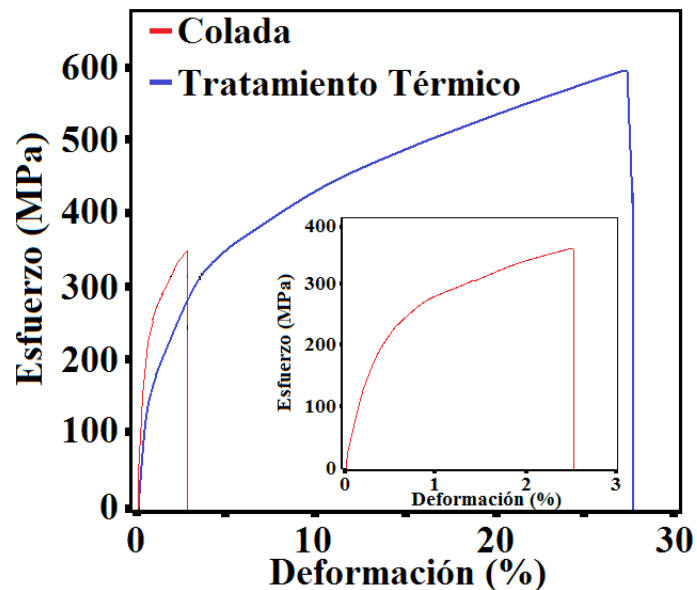


Dichas imperfecciones son heredadas independientemente de los posteriores tratamientos térmicos o termo-mecánicos a los que puede ser sometida la aleación en cuestión.



**Figura 14.** Placas de la aleación Co- 20 % Cr: (a) Placa mostrando una alta cantidad de porosidades y; (b) Placa con una mínima cantidad de porosidades.

De esta manera, las propiedades mecánicas mostradas en la Figura 13 están relacionadas a placas de la aleación Co- 20 % Cr con una cantidad considerable de porosidades (Figura 14 (a)) y muy probablemente con presencia de inclusiones (ej. óxidos). En este sentido, en la Figura 15 se tiene que ante un excelente proceso de desgasificado y formación de escoria durante la fusión de la aleación Co-Cr, las propiedades mecánicas se pueden mejorar de manera formidable.

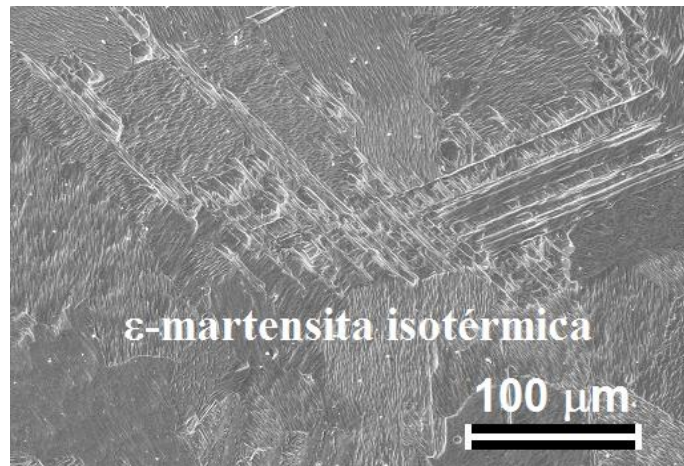


**Figura 15.** Curvas esfuerzo – deformación para la aleación Co- 20 % Cr, la cual se sometió a un procedimiento correcto de desgasificación y formación de escoria durante su fusión: (a) Condición de colada y; (b) Condición de tratamiento térmico.





Llegando hasta casi un 30 % de elongación (Figura 15) en la condición de tratamiento térmico ( $750\text{ }^{\circ}\text{C} - 1023.15\text{ K}$ , durante 60 minutos). Cabe mencionar que dichas propiedades mecánicas están directamente relacionadas a placas obtenidas a partir de procedimientos correctos durante la fusión, colada y solidificación del material (Figura 14 (b)).



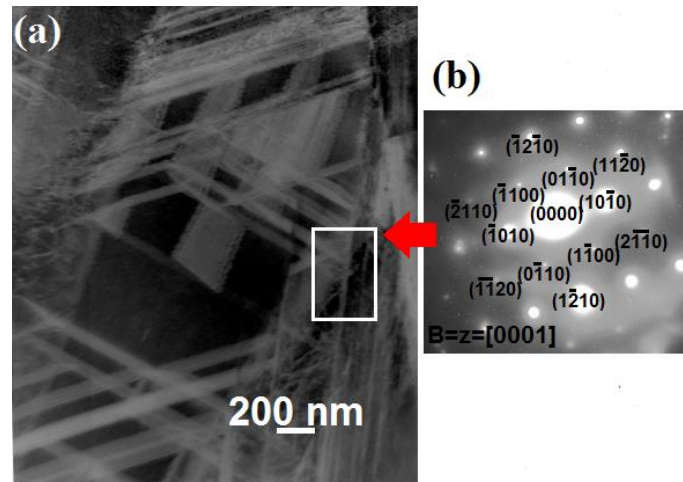
**Figura 16.** Micrografía electrónica de barrido mostrando la microestructura correspondiente a la aleación Co-20 % Cr después de un tratamiento térmico a una temperatura de  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $1023.15\text{ K}$ ) durante 60 minutos.

La Figura 16 muestra el efecto del tratamiento térmico (isotérmico) sobre la microestructura exhibida en la aleación Co-20 % Cr. Se puede notar un drástico cambio morfológico en comparación con la aleación Co-Cr en la condición de colada (Figura 12 (a)), lo que está en concordancia con investigaciones previas<sup>[29-30]</sup>.

La Figura 17 (a) es una micrografía electrónica de transmisión donde se puede apreciar con claridad numerosas fallas de apilamiento acompañadas de placas de  $\epsilon$ -martensita con una alta densidad de dislocaciones. El patrón de difracción correspondiente (Figura 17 (b)) muestra un eje de zona para la fase  $\epsilon$ -Co, HCP de [0001].

En particular, note que la estructura dendrítico – columnar tiende a desvanecerse por el tratamiento térmico (isotérmico). En adición, la cantidad de  $\epsilon$ -martensita incrementó (de un 85 % vol. En condición de colada a un 96 % vol., después del tratamiento térmico, ver Figura 18 (a-b)). Aparentemente, bajo estas condiciones, la  $\epsilon$ -martensita isotérmica se desarrolla a partir de la martensita atérmica y también a costa de la fase remanente  $\gamma$ -Co, FCC. Además (ver Figura 17 (a)), existe un visible engrosamiento de las placas de  $\epsilon$ -martensita y la fase  $\gamma$ -Co, FCC se confina a regiones estrechamente localizadas (Figura 12 (b y g)).

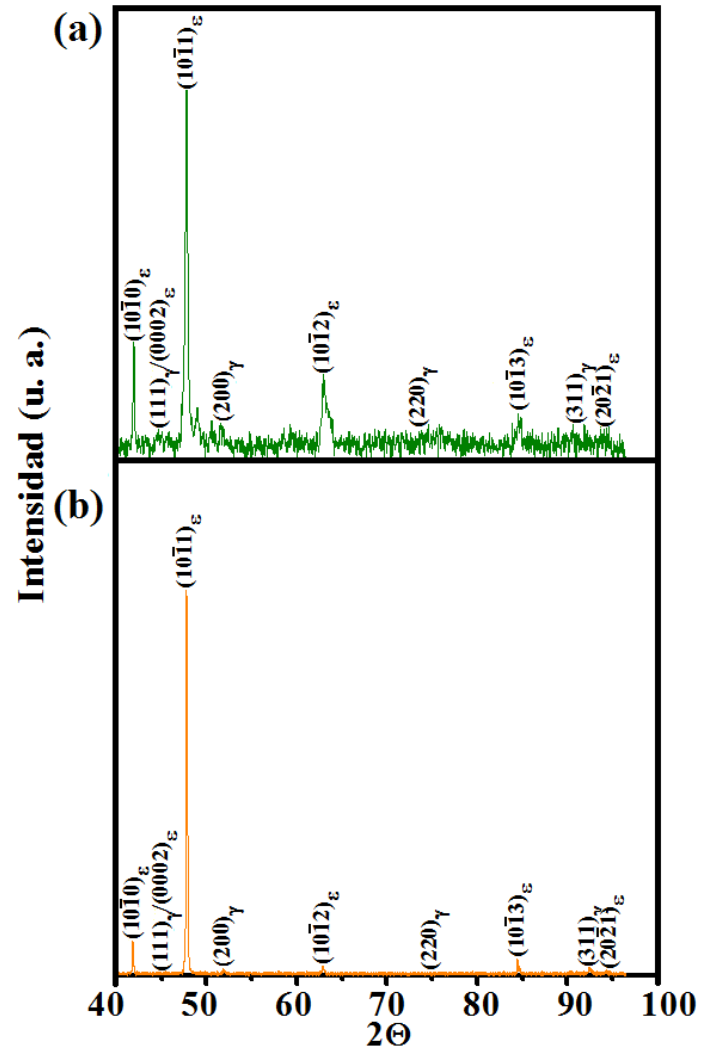




**Figura 17.** Aleación Co- 20 % Cr tratada térmicamente: (a) Micrografía electrónica de transmisión mostrando las placas de  $\epsilon$ -martensita; (b) Patrón de difracción correspondiente.

Respecto a las propiedades mecánicas de la aleación Co- 20 % Cr y la influencia del porcentaje de fase sobre éstas se tiene lo siguiente. Un drástico incremento en la ductilidad (ver Figura 13 y sobre todo la Figura 15) de la aleación fue logrado después del tratamiento térmico isotérmico (ej. porcentajes de elongación en un intervalo del 20 al 30 %). El cual representa un aumento casi 10 veces más, en comparación con la aleación en condición de colada [3, 25, 42, 43]. En particular, el porcentaje de elongación del 30 % es similar a los reportados para otras aleaciones base Co tratadas térmicamente a altas temperaturas [25], forjadas [44] o bien, laminadas en caliente [45], como se muestra en la Figura 19. Se puede notar a partir de los modos de fractura que el efecto de la estructura dendrítico – columnar no es dominante en el patrón final de la fractura correspondiente a la aleación tratada térmicamente (Figura 18 (a-b), Subsección IV.3.1), Capítulo IV-Resultados). Más allá de esto, la ruta de la fractura frágil que exhibe la aleación en condición de colada no está relacionada a una inhomogénea distribución de soluto (Cr). Puesto que la aleación no presenta regiones segregadas en regiones interdendríticas y tiene una mínima cantidad de precipitados o fases intermetálicas. Es decir, se puede afirmar que la solidificación rápida promueve la homogeneidad microestructural. Finalmente, a través de la implementación de un tratamiento térmico, las propiedades mecánicas resultantes se mejoraron drásticamente convirtiendo a la aleación de estudio en un material atractivo para aplicaciones biomédicas.

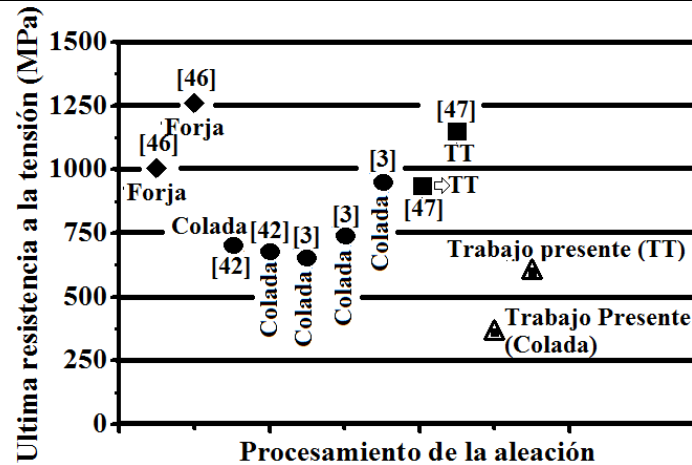




**Figura 18.** Patrones de difracción de rayos-X de la aleación Co-20%Cr: (a) Condición de colada (“as-chill condition”); (b) Condición de tratamiento térmico.







**Figura 21.** Última resistencia a la tensión para distintas aleaciones base *Co* en función del procesamiento de la aleación. Nota: <sup>[46]</sup> aleación *Co-27Cr-5Mo-0.05C* grano grueso (1er valor); <sup>[46]</sup> *Co-27Cr-5Mo-0.05C* grano fino (2do valor); <sup>[42]</sup> *Co-26.5Cr-5.35Mo-0.29C* (1er valor); <sup>[42]</sup> *Co-26.5Cr-5.35Mo-0.35C* (2do valor); <sup>[3]</sup> *ASTM F75* (1er valor); <sup>[3]</sup> *H.S.21* Enfriada lentamente (2do valor); <sup>[3]</sup> *H.S.21* Enfriada rápidamente (3er valor); <sup>[47]</sup> *Co-Cr-Mo* con un tratamiento de compresión isostático en caliente + 1 hora a 1230 °C (1503.15 K) + temple en agua + 20 horas a 650 °C (923.15 K) (1er valor); <sup>[47]</sup> *Co-Cr-Mo* con un tratamiento térmico de 4 horas a 815 °C (1088.15 K) + 4 horas a 1225 °C (1498.15 K) + temple en agua (2do valor).

Las Figuras 20 y 21 muestran una comparación directa de las mejores propiedades mecánicas (Figura 15) obtenidas para la aleación *Co-20%Cr* tanto en condición de colada como tratada térmicamente. Se puede observar que tanto el esfuerzo de cedencia como la última resistencia a la tensión para la aleación de estudio están por debajo de los valores reportados en otros trabajos de investigación. Sin embargo, es de vital importancia mencionar que los valores de tensión para la aleación *Co-Cr* propuesta están relacionados con un casi 100 % de fase  $\epsilon$ -martensita atérmica y  $\epsilon$ -martensita isotérmica para la condición de colada y con tratamiento térmico, respectivamente. Este es un hecho sin precedentes, de aquí la relevancia del presente trabajo de investigación. Más allá de esto, altos valores de esfuerzo de cedencia y resistencia a la tensión no siempre son lo más adecuado cuando nos referimos a aplicaciones biomédicas. En este sentido, muchas investigaciones se han enfocado a la obtención de propiedades mecánicas similares a las del hueso cortical (10-30 GPa en módulo elástico) <sup>[48, 49]</sup>. Específicamente, se pretende tener un valor relativamente bajo del módulo de Young para evitar la reabsorción y atrofia del hueso, lo que tiene como secuela que no ocurra la remodelación o recuperación del mismo <sup>[48, 49]</sup>. Algunos ejemplos de aplicaciones para aleaciones en el campo de la biomedicina son articulaciones de cadera artificial, placas óseas, varillas para fijación espinal <sup>[49]</sup>, entre otras. Otra aplicación viable para las aleaciones *Co-Cr* propuestas en esta investigación son “stents” o válvulas cardiovasculares. Estos materiales tienen como referencia las propiedades mecánicas del acero inoxidable *SS316L* (190 MPa de esfuerzo de cedencia, 490 MPa de última resistencia a la tensión, 40 % de elongación y 193 GPa de módulo de Young) <sup>[50]</sup>. Así, se pretende tener una mejor relación “esfuerzo – ductilidad” para las aleaciones que son altamente potenciales para ser utilizadas

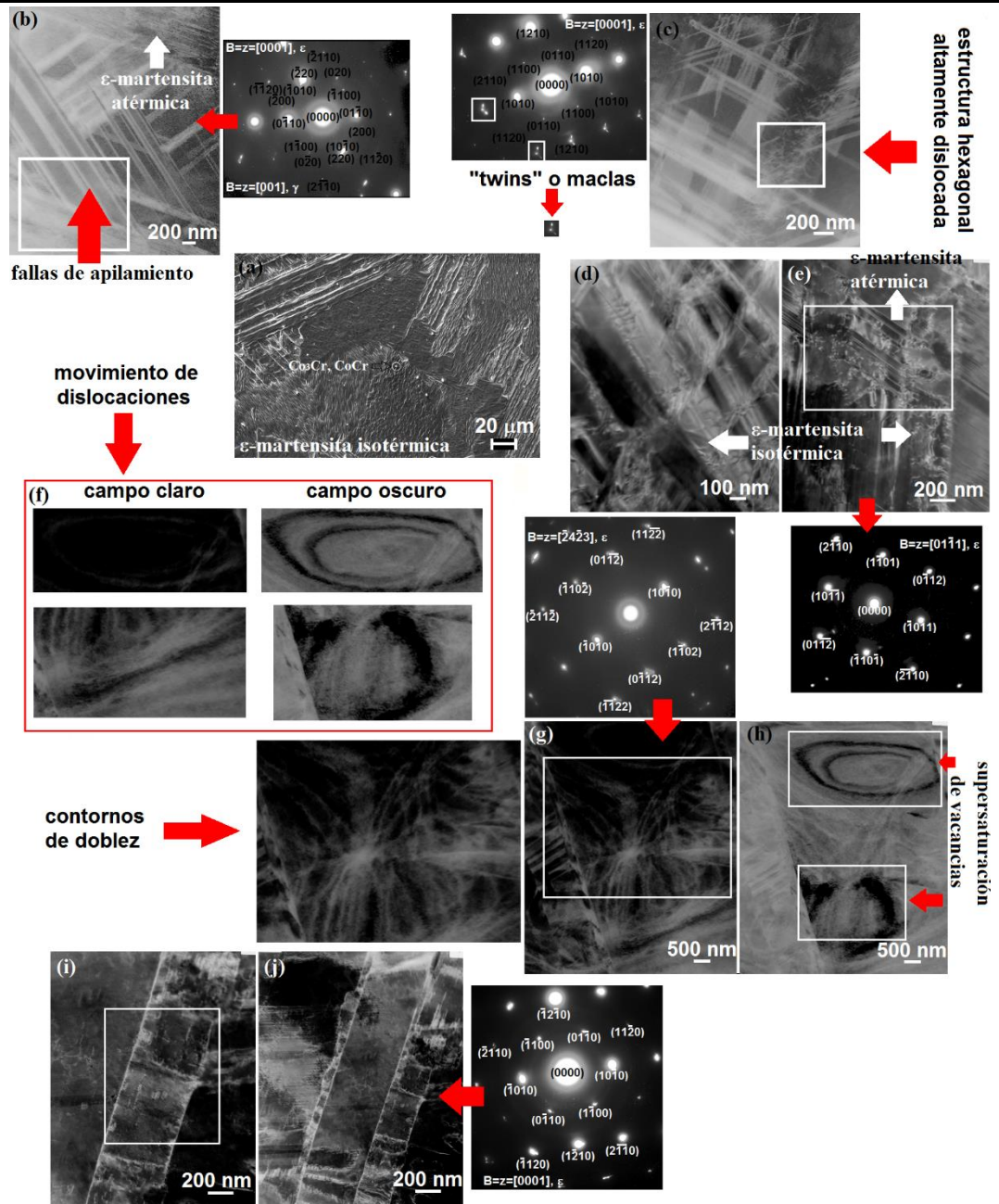




en aplicaciones biomédicas. Conforme a esto, un resultado extremadamente importante en el presente trabajo de investigación es la disminución del módulo elástico para la aleación Co-20 % Cr bajo estudio. Como se puede ver en la Tabla 9 de la Subsección IV.3.1) del Capítulo IV-Resultados, los valores promedio de módulo elástico para la aleación Co- 20 % Cr en condición de colada y con tratamiento térmico son de 155 GPa y 124 GPa, respectivamente. Dichos valores son extremadamente menores en comparación con los que generalmente están reportados para las aleaciones base cobalto en cualquier condición (ej. 240 GPa <sup>[51]</sup>). En resumen y como una primera conclusión positiva del presente trabajo de investigación. Se logró un adelanto en cuanto al procesamiento de las aleaciones base Co-Cr. Esto se ve reflejado en una primera aproximación a lo que puede llegar a ser una mejora considerablemente significativa en cuanto a la relación “esfuerzo – ductilidad” para este tipo de aleaciones. Lo anterior queda comprobado de manera contundente en la obtención de un módulo elástico de aproximadamente 124 GPa con un porcentaje de elongación de casi un 30 % para la aleación Co- 20 % Cr tratada térmicamente. Por último, es substancial remarcar que dicha elongación se logró sin necesidad de elementos altamente tóxicos y dañinos para el cuerpo humano como el níquel. Elemento que es conocido por mejorar la ductilidad de las aleaciones Co-Cr a través de la estabilización de la fase austenítica, FCC <sup>[52-53]</sup>.







**Figura 22.** Características microestructurales de la aleación Co- 20 % Cr tratada térmicamente: (a) Micrografía electrónica de barrido mostrando la  $\epsilon$ -martensita isotérmica resultado de un tratamiento isotérmico a  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $1023.15\text{ K}$ ) durante  $60\text{ minutos}$ ; (b) Micrografía electrónica de transmisión donde se muestra una zona de interfase entre la  $\epsilon$ -martensita atérmica después del tratamiento térmico y un conjunto de fallas de apilamiento con su correspondiente patrón de difracción; (c) Micrografía electrónica de transmisión en la cual se pueden apreciar detalles microestructurales como las bandas de  $\epsilon$ -martensita altamente dislocadas y su correspondiente patrón de difracción; (d) Micrografía electrónica de transmisión donde se exhibe la morfología correspondiente a la  $\epsilon$ -martensita transformada en su modo cinético isotérmico; (e) Micrografía electrónica de transmisión tomada en una región de interfase donde se observa el crecimiento de la  $\epsilon$ -martensita isotérmica creciendo a partir del remanente de la  $\epsilon$ -martensita atérmica; (f) Magnificaciones en





campo claro y campo oscuro donde se muestran explícitamente regiones con supersaturación de vacancias; (g) Campo claro de la aleación Co- 20 % Cr mostrando regiones donde se localizan contornos de doblez y zonas con supersaturación de vacancias; (h) Campo oscuro del área selecta del correspondiente patrón de difracción con eje de zona  $[\bar{2}4\bar{2}3]$ ,  $\varepsilon$  (recuadro blanco); (i) Campo claro de la aleación Co- 20 % Cr donde se pueden apreciar las bandas de  $\varepsilon$ -martensita; (j) Campo oscuro del área selecta del correspondiente patrón de difracción (recuadro blanco) con eje de zona  $[0001]$ ,  $\varepsilon$ .

Las observaciones microestructurales para la aleación Co- 20 % Cr sometida a un tratamiento isotérmico de  $750\text{ }^{\circ}\text{C} - 1023.15\text{ K}$  durante 60 minutos, mismas que fueron realizadas por microscopía electrónica de barrido y transmisión (ver Figura 22 (a-e)) son consistentes con las que reportan diversos autores como H. Lopez y A. Chiba, entre otros <sup>[18, 54]</sup> para la  $\varepsilon$ -martensita transformada isotérmicamente. A partir del patrón correspondiente a la Figura 22 (b) se tiene que las fallas de apilamiento ( $\gamma$ -Co, FCC) poseen un eje de zona  $[001]$  y, el remanente de  $\varepsilon$ -martensita atérmica ( $\varepsilon$ -Co, HCP) presenta un eje de zona  $[0001]$ , respectivamente. Además, la Figura 22 (c) muestra bandas de la fase  $\varepsilon$ -martensita altamente dislocadas; el correspondiente patrón de difracción presenta puntos bien definidos que se atribuyen a la formación de “twins” en la región donde ha sido tomado. La Figura 22 (d) exhibe en detalle la morfología característica de la  $\varepsilon$ -martensita isotérmica de la aleación propuesta en este trabajo de investigación. Por otro lado, en la Figura 22 (e) se puede apreciar con claridad la formación de la  $\varepsilon$ -martensita isotérmica a partir de la  $\varepsilon$ -martensita atérmica, al patrón de difracción de ésta micrografía le corresponde un eje de zona  $[01\bar{1}1]$ . Adicionalmente, un hallazgo sobradamente interesante es la presencia de contornos de doblez, mismos que se pueden observar en el campo claro de la Figura 22 (g). Los contornos de doblez pueden relacionarse a planos que se localizan en regiones con una gran cantidad de esfuerzos elásticos (y plásticos) inducidos (en este caso) por la solidificación rápida <sup>[55]</sup>. La Figura 22 (h) corresponde al campo oscuro del área selecta donde se pueden apreciar con facilidad dos fenómenos: los contornos de doblez ya mencionados con anterioridad que se localizan a una corta distancia de lo que se puede denominar regiones de supersaturación de vacancias, el eje de zona relacionado a dichos defectos de red es el  $[\bar{2}4\bar{2}3]$ . Finalmente, las Figuras 22 (i-j) corresponden al campo claro y el campo oscuro del área selecta del patrón de difracción con eje de zona  $[0001]$ ; en dicha Figura se pueden observar más detalles microestructurales de la aleación Co- 20 % Cr sometida a un tratamiento isotérmico. En este punto es de vital importancia esclarecer el porqué de la elección de una temperatura por debajo de la transformación martensítica para mejorar las propiedades mecánicas de la aleación bajo estudio. En este sentido, en la Sección V.3) se dará respuesta a este cuestionamiento.





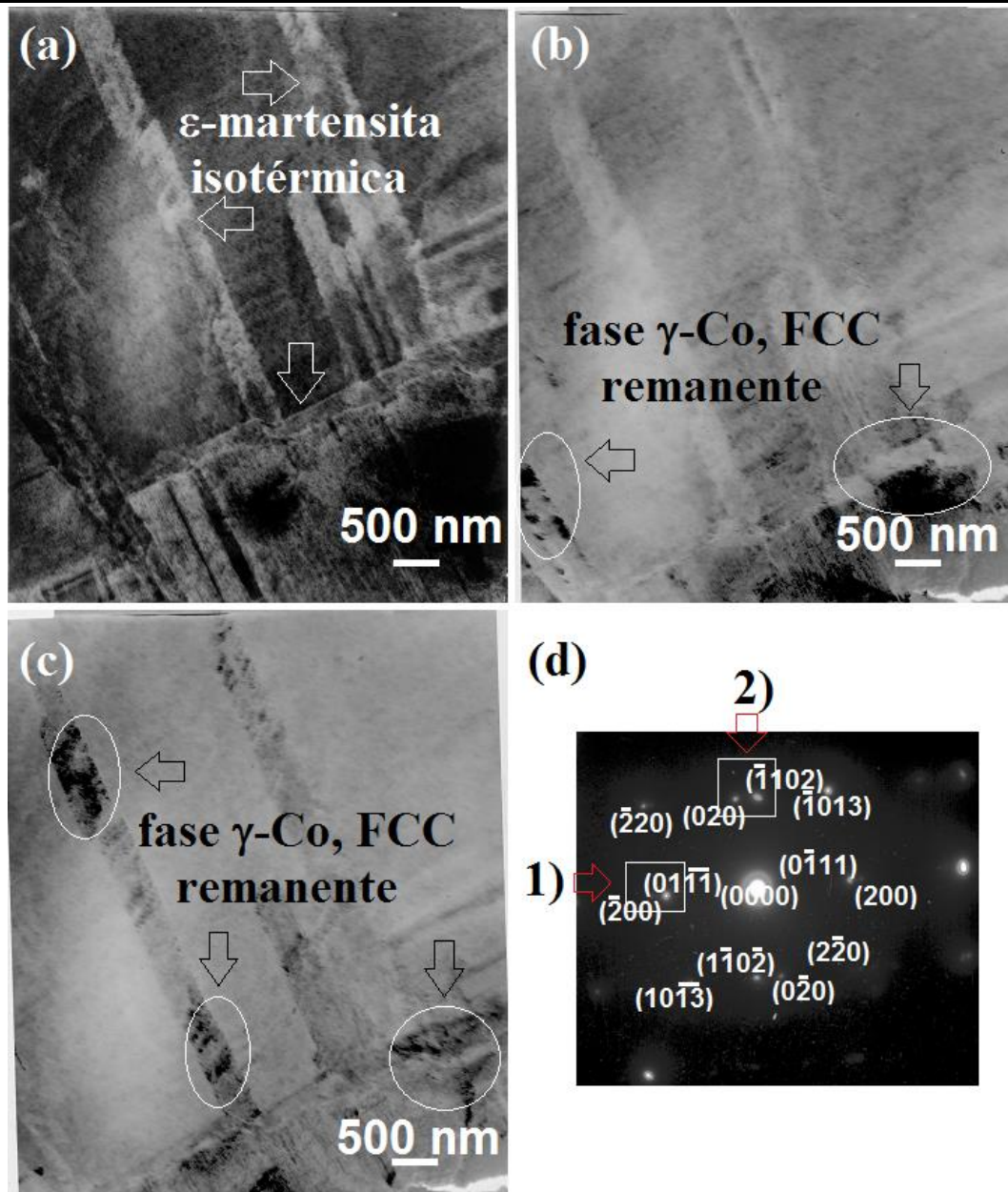
**V.4) Propiedades de resistencia a la corrosión para la aleación Co- 20 % Cr y la relación con su procesamiento**

En la Sección V.3) del Capítulo V-Discusión se concluyó que la aleación Co- 20 % Cr posee una relación “*esfuerzo – ductilidad*” sobresaliente, que la hacen un excelente candidato para ser utilizada en determinadas aplicaciones biomédicas. Por otro lado, otro requerimiento crítico está relacionado con el alto grado de biocompatibilidad dentro del cuerpo humano que debe tener un material metálico para poder ser utilizado como biomaterial. Como se puede consultar en el Apéndice III, el cual está dedicado a describir las características de biocompatibilidad de la aleación Co- 20 % Cr. Ésta propiedad depende íntimamente de la resistencia a la corrosión de la aleación en cuestión. En la Subsección IV.3.2) del Capítulo IV-Resultados (ver Figura 19, Tabla 9) se encontró que las propiedades de corrosión para la aleación Co- 20 % Cr en condición de colada son ligeramente superiores tanto para el acero inoxidable SS 316 L como para la aleación Co- 20 % Cr tratada térmicamente. El último resultado se atribuye a que en la aleación Co- 20 % Cr tratada térmicamente tiene una mayor cantidad de precipitados en comparación con la misma aleación en condición de colada. Lo que se puede relacionar con un mayor grado de citotoxicidad debido a la liberación de una mayor cantidad de productos de corrosión durante los procesos electroquímicos que se llevan a cabo dentro del cuerpo humano <sup>[56]</sup>. Este hecho confirma que la aleación Co- 20 % Cr en condición de colada presenta una microestructura más homogénea y con ausencia de defectos como segregación interdendrítica o fases intermetálicas que pueden desencadenar una severa corrosión localizada. Más allá de esto, para la aleación Co- 20 %Cr en ambas condiciones, las velocidades de corrosión exhibidas son apreciablemente menores que las reportadas en diversas investigaciones para otras aleaciones base Co-Cr <sup>[57]</sup>, bajo condiciones de corrosión similares sometidas a saliva artificial. Así, se hace evidente que a través de un control microestructural implementando la solidificación rápida (ej. supresión de la segregación interdendrítica y la minimización de precipitados y fases intermetálicas) es viable diseñar una aleación Co-Cr con propiedades únicas para poder ser utilizada en aplicaciones biomédicas.

**V.5) Detalles de la evolución microestructural para aleación Co- 20 % Cr en función del tiempo de tratamiento térmico a una temperatura de 750 °C (1023.15 K)**

Como se exhibió en las Figuras 20 y 21 del Capítulo IV-Resultados, las propiedades mecánicas para la aleación Co- 20 % Cr después del tratamiento térmico (Figura 20) están altamente influenciadas por la formación de sub – granos y granos de fase  $\epsilon$ . Teniendo que las mejores propiedades mecánicas fueron obtenidas con un tratamiento isotérmico de 60 minutos a 750 °C (1023.15 K).





**Figura 23.** Micrografías electrónicas de transmisión de la aleación Co- 20 % Cr tratada térmicamente a 750 °C (1023.15 K) durante 30 minutos: (a) Campo claro donde se muestra el crecimiento de la  $\epsilon$ -martensita isotérmica a partir de la fase remanente  $\gamma$ -Co, FCC; (b) Campo oscuro del área selecta etiquetada arbitrariamente como 1) donde se puede ver con claridad una zona microestructural que presenta remanente de fase  $\gamma$ -Co, FCC. La cual está localizada a lo largo del plano  $(200)_{\gamma\text{-Co,FCC}}$ ; (c) Campo oscuro correspondiente al área selecta 2) donde se muestran zonas oscuras (círculos blancos) que corresponden a la fase remanente  $\gamma$ -Co, FCC y; (d) Patrón de difracción correspondiente donde se puede apreciar la coexistencia de las fase  $\gamma$ -Co, FCC y  $\epsilon$ -Co, HCP.





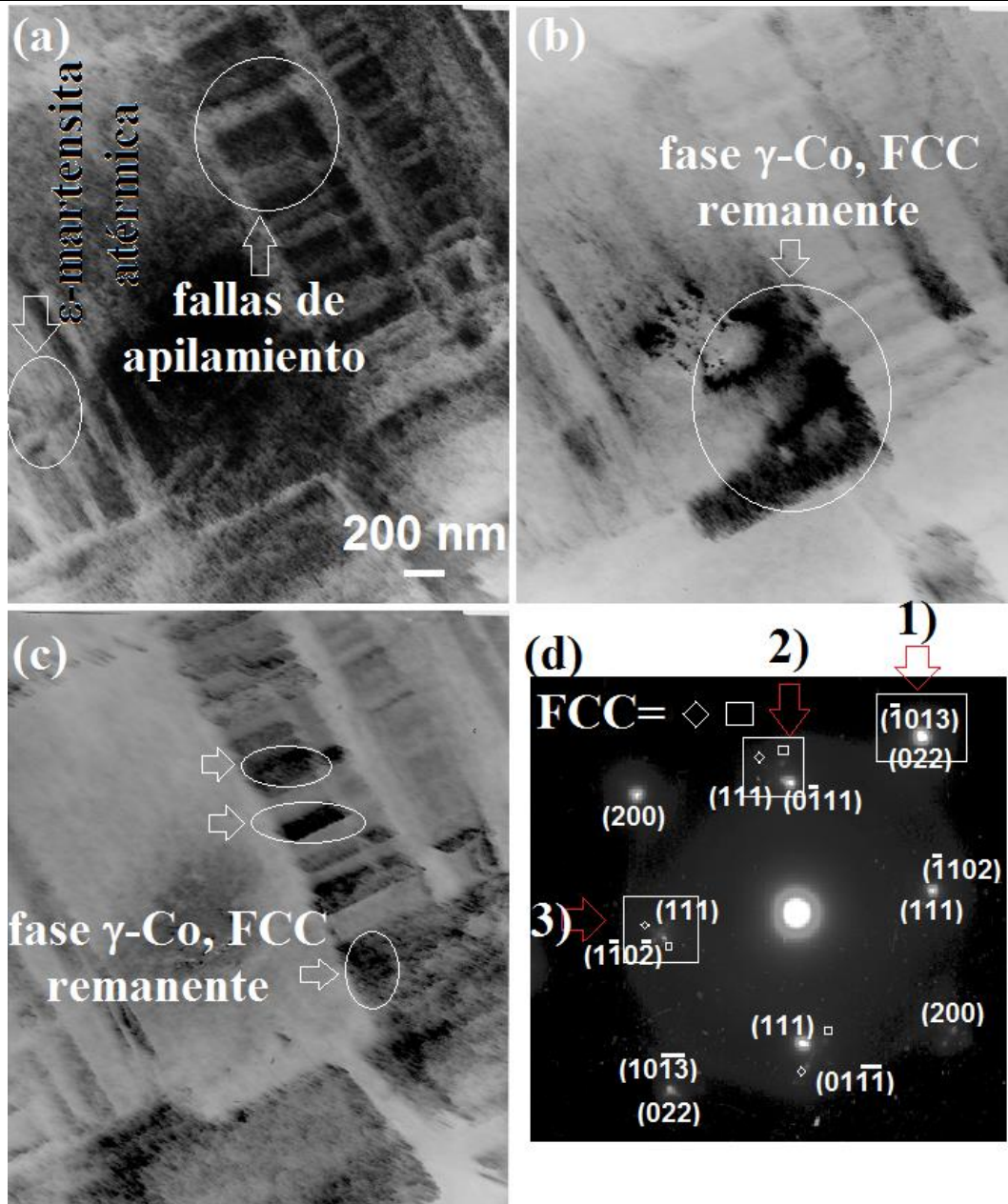


En estas condiciones, la microestructura presenta una buena relación entre tamaño de grano – tamaño de precipitados, lo que permite tener elongaciones de aproximadamente hasta el 30 % (Figura 15, Capítulo V-Discusión). Por otra parte, los subgranos y granos (Figura 21) están constituidos por las fases  $\varepsilon$ -martensita transformada tanto atérmica como isotérmicamente y, adicionalmente se tiene un remanente de fase  $\gamma$ -Co, FCC. Lo último fue confirmado con los correspondientes difractogramas para distintos tiempos de permanencia de tratamiento térmico (Figura 22 (a-c), Capítulo IV-Resultados).

La Figura 23 (a-d) muestra la formación de la fase  $\varepsilon$ -martensita transformada isotérmicamente a partir de la fase remanente  $\gamma$ -Co, FCC en la aleación Co- 20 % Cr tratada isotérmicamente a 750 °C (1023.15 K) durante 30 minutos. La coexistencia de las fases  $\gamma$ -Co, FCC y  $\varepsilon$ -Co, HCP se ha confirmado tanto por difracción de rayos-X de la cual se obtuvo un porcentaje del 92.8 % de  $\varepsilon$ -martensita (Figura 22 (a), Capítulo IV-Resultados) y el correspondiente patrón de difracción mostrado en la Figura 23 (d).

La Figura 24 (a) muestra la presencia de la fase  $\varepsilon$ -martensita atérmica y de la fase remanente  $\gamma$ -Co, FCC en la aleación Co- 20 % Cr tratada isotérmicamente a 750 °C (1023.15 K) durante 30 minutos. Los campos oscuros (Figura 24 (b-c)) correspondientes al área selecta 1) y 2) revelan que la fase  $\gamma$ -Co, FCC se encuentra de manera remanente a lo largo de los planos  $(002)_{\gamma-Co,FCC}$  y entre las fallas de apilamiento localizadas en los planos compactos  $(111)_{\gamma-Co,FCC}$ . El correspondiente patrón de difracción se muestra en la Figura 24 (d), mismo que presenta la coexistencia entre las fases  $\gamma$ -Co, FCC y  $\varepsilon$ -Co, HCP.

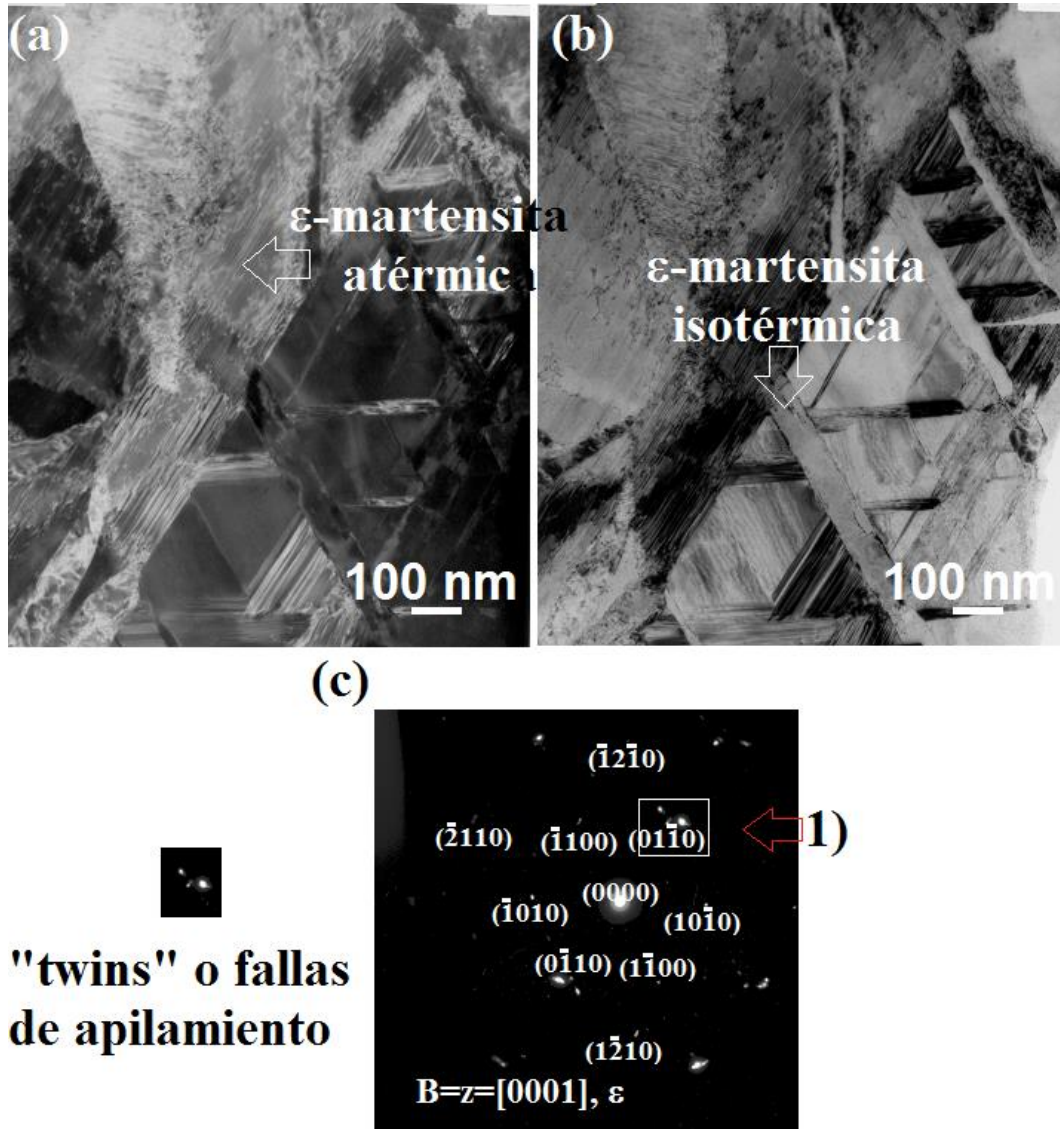




**Figura 24.** Micrografías electrónicas de transmisión de la aleación Co- 20 % Cr tratada térmicamente a 750 °C (1023.15 K) durante 30 minutos: (a) Campo claro donde se muestra la presencia de la fase  $\epsilon$ -martensita atérmica y la fase remanente  $\gamma$ -Co, FCC; (b) Campo oscuro del área selecta etiquetada arbitrariamente como 1) donde se puede ver con claridad una zona microestructural que presenta remanente de fase  $\gamma$ -Co, FCC. La cual está localizada a lo largo del plano  $(022)_{\gamma\text{-Co,FCC}}$ ; (c) Campo oscuro correspondiente al área selecta 2) donde se muestran fallas de apilamiento (círculos blancos) que corresponden a la fase remanente  $\gamma$ -Co, FCC localizadas a lo largo del plano  $(111)_{\gamma\text{-Co,FCC}}$  y; (d) Patrón de difracción correspondiente donde se puede apreciar la coexistencia de las fase  $\gamma$ -Co, FCC y  $\epsilon$ -Co, HCP.



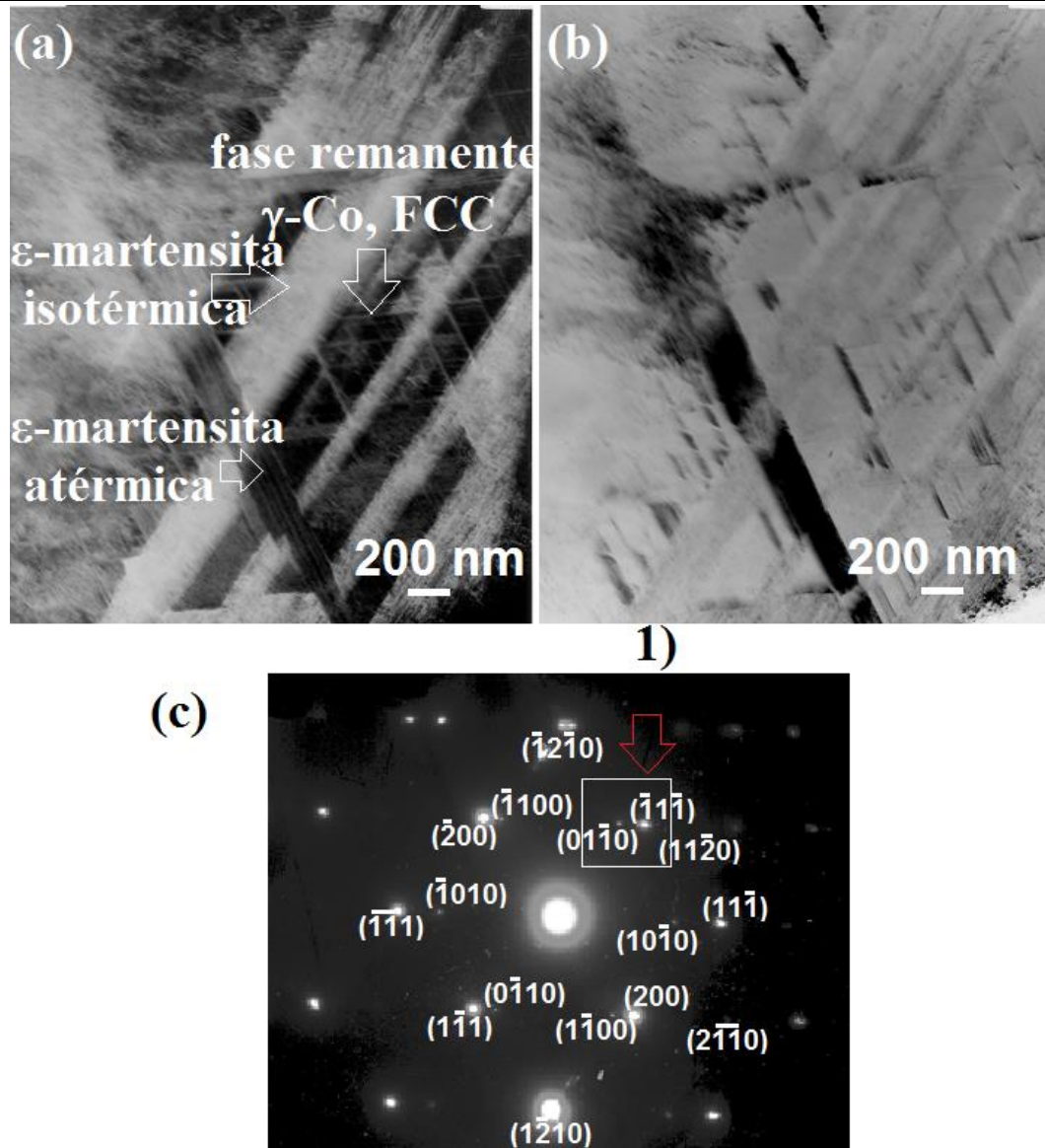




**Figura 25.** Micrografías electrónicas de transmisión de la aleación Co- 20 % Cr tratada térmicamente a 750 °C (1023.15 K) durante 60 minutos: Campo claro donde se muestra el crecimiento de la ε-martensita isotérmica a partir de la ε-martensita atérmica; (b) Campo oscuro del área selecta etiquetada arbitrariamente como 1), en el que se exhibe el plano de crecimiento de la fase ε-martensita isotérmica a partir de la atérmica  $(01\bar{1}0)_{\epsilon-Co,HCP}$  y; (c) Patrón de difracción correspondiente con eje de zona  $[0001]_{\epsilon}$ .

La Figura 25 corresponde a la aleación Co- 20 % Cr con un tiempo de tratamiento térmico de 60 minutos a 750 °C (1023.15 K). La Figura 25 (a) presenta el campo claro donde se puede observar claramente el crecimiento de la fase ε-martensita isotérmica a partir de la atérmica. El campo oscuro revela (Figura 25 (b)) que el crecimiento de la fase ε-martensita isotérmica se origina en el plano  $(01\bar{1}0)_{\epsilon-Co,HCP}$  a partir de la fase ε-martensita atérmica. La Figura 25 (c) muestra el patrón de difracción correspondiente con un eje de zona  $[0001]_{\epsilon}$ .





**Figura 26.** Micrografías electrónicas de transmisión de la aleación Co- 20 % Cr tratada térmicamente a 750 °C (1023.15 K) durante 180 minutos: (a) Campo claro donde se muestra la coexistencia de las fases  $\epsilon$ -martensita atérmica/isotérmica y la fase remanente  $\gamma$ -Co, FCC; (b) Campo oscuro del área selecta etiquetada arbitrariamente como 1); (c) Patrón de difracción correspondiente donde se confirma la coexistencia de las fases  $\gamma$ -Co, FCC/ $\epsilon$ -Co, HCP.

Cabe mencionar que en la inspección realizada a la muestra en cuestión no se lograron obtener regiones de convivencia de las fases  $\gamma$ -Co, FCC/ $\epsilon$ -Co, HCP, pero como se puede verificar en la Figura 22 (b) (Capítulo IV-Resultados) esta convivencia de fases sí existe. Más allá de esto, a los 60 minutos de tratamiento térmico se tiene una disminución en el porcentaje de fase  $\epsilon$ -martensita (86.1 % vol.), lo que confirma la naturaleza reversible de la transformación martensítica [58].





Figura 22 (c) (Capítulo IV-Resultados) se tiene un valor de  $\epsilon$ -martensita del 89.4 % vol., para la aleación Co- 20 % Cr tratada térmicamente durante 180 minutos a 750 °C (1023.15 K), lo que evidencia un mayor porcentaje de fase remanente  $\gamma$ -Co, FCC. La Figura 26 (a) revela la coexistencia de las fases  $\gamma$ -Co, FCC y la  $\epsilon$ -martensita transformada tanto en forma atérmica como isotérmica. Nuevamente, se pone de manifiesto la reversibilidad de la reacción martensítica en las aleaciones Co-Cr<sup>[58]</sup>. Los detalles microestructurales revelados a los 180 minutos de tratamiento térmico, muestran una martensita isotérmica más gruesa en comparación con los tratamientos isotérmicos de 30 y 60 minutos (Figuras 24 y 25, respectivamente). La Figura 26 (b) muestra el campo oscuro tomado en el área selecta denominada como 1) y la Figura 26 (c) corresponde al patrón de difracción, donde se confirma la coexistencia de las fases  $\gamma$ -Co, FCC y  $\epsilon$ -Co, HCP.





REFERENCIAS

- [1] H. Jones, Rapid Solidification of Metals and Alloys, The institution of metallurgists, London, 1982.
- [2] E. Angelini, F. Zucchi, In vitro corrosion of some Co-Cr and Ni-Cr alloys used for removable partial dentures: influence of heat treatments, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2 (1991) 27-35.
- [3] L. Z. Zhuang, E. W. Langer, Effects of cooling rate control during the solidification process on the microstructure and mechanical properties of cast Co-Cr-Mo alloy used for surgical implants. *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 381-388.
- [4] H. Tomas, A. P. Freire, L. M. Abrantes, . Cast Co-Cr alloy and pure chromium in proteinaceous media: an electrochemical characterization. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 5 (1994) 446-451.
- [5] J. Lawrence-Kats, Orthopedic applications. In *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*, Ratner BD, Hoffman, A.S.; Schoen, F.J.; Lemons, J.E. Eds.; Elsevier, London, 2004; pp. 335-346.
- [6] J. V. Gianchi, C. N. Morando, O. Fornaro, H. A. Palacio, Microstructural characterization of as-cast biocompatible Co-Cr-Mo alloys. *Mater. Charact.* 62 (2011) 53-61.
- [7] R. Kaiser, K. Williamson, C. O'Brien, D. J. Browne, Effects of section size, surface cooling conditions, and crucible material on microstructure and as-cast properties of investment cast Co-Cr biomedical alloy. *Metall. Mater. Trans. A* 44A (2013) 5333-5342.
- [8] A. Bogno, H. Nguyen-Thi, G. Reinhart, B. Billia, J. Baruchel, . Growth and interaction of dendritic equiaxed grains: in situ characterization by synchrotron X-ray radiography. *Acta Mater.* 61 (2013) 1302-1315.
- [9] W. Kurz, D. J. Fisher, *Fundamentals of Solidification*, Trans. Tech. Publications, Switzerland, 1984.
- [10] G. B. Olson, M. Cohen, A general mechanism of martensitic nucleation: Part I. General concepts and the FCC  $\rightarrow$  HCP transformation, *Metall. Mater. Trans. A*, 7A (1976) 1897-1904.
- [11] H. F. Lopez, A. Saldivar, P. Huang, Development and properties of  $\epsilon$ -martensite in Co-Cr-Mo alloys for biomedical applications. In *Properties of Complex Inorganic Solids 2*. Meike, A.; Gonis, A.; Turchi, P.; Rajan, K. Eds.; Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999; pp. 307-325.





- [12] P. Huang, A. Salinas-Rodriguez, H. F. Lopez, Tribological behaviour of cast and wrought Co–Cr–Mo implant alloys, *Mater. Sci. Technol.* 15 (1999) 1324-1330.
- [13] A. Saldivar-Garcia, A. Mani-Medrano, A. Salinas-Rodriguez, Effect of solution treatments on the fcc/hcp isothermal martensitic transformation in Co-27Cr-5Mo-0.05C aged at 800 °C, *Scripta Mater.* 40 (1999) 717-722.
- [14] C. Song, H. Park, H. F. Lopez, Development of athermal and isothermal  $\epsilon$ -martensite in atomized Co-Cr-Mo-C implant alloy powders, *Metall. Mater. Trans. A* 37A (2006) 3197-3204.
- [15] L. Shi, D. O. Northwood, Z. Cao, Alloy design and microstructure of a biomedical Co-Cr alloy, *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 1312-1316.
- [16] J. A. Juarez-Islas, Analysis of the microstructural obtained by using unidirectional solidification, tungsten inert gas weld and laser surface melt traversing techniques in Al-Mn alloys, *J. Mater. Sci.* 26 (1991) 5004-5012.
- [17] C. Gonzalez, O. Alvarez, J. Genesca, J. A. Juarez-Islas, Solidification of chill-cast Al-Zn-Mg alloys to be used as sacrificial anodes, *Metall. Mater. Trans. A* 34A (2003) 2991-2997.
- [18] H.F. Lopez, A.J. Saldivar-Garcia, Martensitic transformation in a cast Co-Cr-Mo-C alloy, *Metall. Mater. Trans. A* 39 (2008) 8-18.
- [19] J. P. Hirth, J. Lothe, *Theory of Dislocations*, Krieger publishing company, Florida, 1991.
- [20] W. Bollmann, *Crystal defects and crystalline interfaces*, Springer, Germany, 1970.
- [21] C. B. Song, H. B. Park, H. G. Seong, H. F. Lopez, Development of athermal  $\epsilon$ -martensite in atomized Co-Cr-Mo-C implant alloy powders, *Acta Biomater.* 2 (2006) 685-691.
- [22] S. M. Gaytan, L. E. Murr, E. Martinez, J. L. Martinez, B. I. Machado, D. A. Ramirez, F. Medina, S. Collins, R. B. Wicker, Comparison of microstructures and mechanical properties for solid and mesh cobalt-base alloy prototypes fabricated by electron beam melting, *Metall. Mater. Trans. A* 41A (2010) 3216–3227.
- [23] S. M. Gaytan, L. E. Murr, D. A. Ramirez, B. I. Machado, E. Martinez, D. H. Hernandez, J. L. Martinez, F. Medina, R. B. Wicker, A TEM study of cobalt-base alloy prototypes fabricated by EBM, *Mater. Sci. Appl.* 2 (2011) 355-363.
- [24] J. L. Acevedo-Davila, H. F. Lopez, F. Cepeda-Rodriguez, M. Rodriguez-Reyes, F. Garcia-Vazquez, H. M. Hernandez-Garcia, Microstructural effects on the wear behavior of a biomedical as-cast Co-27Cr-5Mo-0.25C alloy exposed to pulser laser melting, *J. Biomed. Mater. Res. A*, 102 (2014) 2008-2016.







- [25] J. B. Vander-Sande, J. R. Coke, J. Wulff, A transmission electron microscopy study of the mechanisms of strengthening in heat-treated Co-Cr-Mo-C alloys, *Metall. Trans. A* 7A (1976) 389-397.
- [26] K. E. Easterling, A. R. Thölen, The nucleation of martensite in steel, The nucleation of martensite in steel The nucleation of martensite in steel The nucleation of martensite in steel *Acta Metall.* 24 (1976) 333-341.
- [27] K. Yamanaka, M. Mori, S. Kurosu, H. Matsumoto, A. Chiba, Ultrafine grain refinement of biomedical Co-29Cr-6Mo alloy during conventional hot-compression deformation, *Metall. Mater. Trans. A* 40A (2009) 1980-1994.
- [28] R.E. Stoltz, J.B. Vander Sande, The effect of nitrogen on stacking fault energy of Fe-Ni-Cr-Mn steels, *Metall. Trans. A* 11A (1980) 1033-1037.
- [29] A. J. Saldivar, H. F. Lopez, Role of aging on the martensitic transformation in a cast cobalt alloy, *Scripta Mater.* 45 (2001) 427-433.
- [30] A. J. Saldivar-Garcia, A. Mani-Medrano, A. Salinas-Rodriguez, Formation of Hcp martensite during the isothermal aging of an Fcc Co-27Cr-5Mo-0.05C orthopaedic implant alloy, *Metall. Mater. Trans. A* 30A (1999) 1177-1184.
- [31] P. Huang, H. F. Lopez, Strain induced  $\epsilon$ -martensite in a Co-Cr-Mo alloy: grain size effect, *Mater. Lett.* 39 (1999) 244-248.
- [32] Y. Koizumi, Sh. Suzuki, K. Yamanaka, B-S. Lee, K. Sato, Y. Li, Sh. Kurosu, H. Matsumoto, A. Chiba, Strain-induced martensitic transformation near twin boundaries in a biomedical Co-Cr-Mo alloy with negative stacking fault energy, *Acta Mater.* 61 (2013) 1648-1661.
- [33] T. Mitsunobu, Y. Koizumi, B-S. Lee, K. Yamanaka, H. Matsumoto, Y. Li, A. Chiba, Role of strain-induced martensitic transformation on extrusion and intrusion formation during fatigue deformation of biomedical Co-Cr-Mo-N alloys, *Acta Mater.* 81 (2014) 377-385.
- [34] S-H. Lee, N. Nomura, A. Chiba, Significant improvement in mechanical properties of biomedical Co-Cr-Mo alloys with combination of N addition and Cr-enrichment, *Mater. Trans., JIM* 49 (2008) 260-264.
- [35] K. Yamanaka, M. Mori, A. Chiba, Nanoarchitected Co-Cr-Mo orthopedic implant alloys: Nitrogen-enhanced nanostructural evolution and its effect on phase stability, *Acta Biomater.* 9 (2013) 6259-6267.
- [36] C. G. Meacock, R. Vilar, Structure and properties of a biomedical Co-Cr-Mo alloy produced by laser powder microdeposition, *Mater. Sci. Eng. C* 48C (2015) 263-269.







- [37] L. Mingxi, H. Yizhu, S. Guoxiong, Microstructure and wear resistance of laser clad cobalt-based alloy multi-layer coatings, *Appl. Surf. Sci.* 230 (2004) 201-206.
- [38] A. Chiba, N. Nomura, Y. Ono, Microstructure and mechanical properties of biomedical Co–29Cr–8Mo alloy wire fabricated by a modified melt-spinning process, *Acta Mater.* 55 (2007) 2119-2128.
- [39] G. Barucca, E. Santecchia, G. Majni, E. Girardin, E. Bassoli, L. Denti, A. Gatto, L. Iuliano, T. Moskalewics, P. Mengucci, Structural characterization of biomedical Co–Cr–Mo components produced by direct metal laser sintering, *Mater. Sci. Eng. C* 48C (2015) 263-269.
- [40] K. Rajan, Phase transformation in a wrought Co-Cr-Mo-C alloy, *Metall. Mater. Trans. A* 13A (1982) 1161-1166.
- [41] J. W. Edington, *Monographs in Practical Electron Microscopy in Materials Science: Electron Diffraction in the Electron Microscope 2*, Macmillan, Cambridge England, 1975.
- [42] C. Montero-Ocampo, M. Talavera, H. Lopez, Effect of alloy preheating on the mechanical properties of as-cast Co-Cr-Mo-C alloys, *Metall. Mater. Trans. A* 30A (1999) 611-620.
- [43] H. R. Lashgari, Sh. Zangeneh, F. Hasanabadi, M. Sahafi, Microstructural evolution during isothermal aging and strain-induced transformation followed by isothermal aging in Co-Cr-Mo-C alloy: A comparative study, *Mater. Sci. Eng. A* 527A (2010) 4082-4091.
- [44] A. Chiba, K. Kumagai, h. Takeda, N. Nomura, Mechanical properties of forged low Ni and C-containing Co-Cr-Mo, *Mater. Sci. Forum* 475-479 (2005) 2317-2322.
- [45] K. Yamanaka, M. Mori, A. Chiba, Enhanced mechanical properties of as-forged Co-Cr-Mo-N alloys with ultrafine-grained structures, *Metall. Mater. Trans. A* 43A (2012) 5243-5257.
- [46] A. Salinas-Rodriguez, J. L. Rodriguez-Galicia, Deformation behavior of low-carbon Co-Cr-Mo alloys for low-friction implant applications, *J. Biomed. Mater. Res.* 31 (1996) 409-419.
- [47] H. S. Dobbs, J. L. M. Robertson, Heat treatment of cast Co-Cr-Mo for orthopaedic implant use, *J. Mater. Sci.* 18 (1983) 391-401.
- [48] M. Niinomi, Recent metallic materials for biomedical applications, *Metall. Mater. Trans. A* 33A (2002) 477-486.
- [49] M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda, Development of new metallic alloys for biomedical applications: Review, *Acta Biomater.* 8 (2012) 3888-3903.





- [50] H. Hermawan, D. Dubé, D. Mantovani, Developments in metallic biodegradable stents: Review, *Acta Biomater.* 6 (2010) 1693-1697.
- [51] M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani, A. K. Gogia, Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants: A review, *Prog. Mater Sci.* 54 (2009) 397-425.
- [52] P. J. Uggowitzer, R. Magdowski, M. O. Speidel, Nickel free high nitrogen austenitic steels, *ISIJ Int.* 36 (1996) 901-908.
- [53] K. Yang, Y. Ren, Nickel-free austenitic stainless steels for medical applications, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 11 (2010) 1-13.
- [54] M. Mori, K. Yamanaka, A. Chiba, Phase decomposition in biomedical Co-29Cr-6Mo-0.2N alloy during isothermal heat treatment at 1073 K, *J. Alloys Compd.* 590 (2014) 411-416.
- [55] E. A. Stach, T. Freeman, A. M. Minor, D. K. Owen, J. Cumings, M. A. Wall, T. Chraska, R. Hull, J.W. Morris, Jr., A. Zettl, U. Dahmen, Development of a nanoindenter for in situ transmission electron microscopy, *Microsc. Microanal.* 7 (2001) 507-517.
- [56] G. Saravanan, S. Mohan, Structure, composition and corrosion resistance studies of Co-Cr alloy electrodeposited from deep solvent (DES), *J. Alloys Compd.* 522 (2012) 162-166.
- [57] M. Sharma, A. V. Ramesh-Kumar, N. Singh, N. Adya, B. Saluja, Electrochemical corrosion behavior of dental/implant alloys in artificial saliva, *J. Mater. Eng. Perform.* 17 (2008) 695-701.
- [58] R. Bauer, E. A. Jägle, W. Baumann, E. J. Mittemeijer, Kinetics of the allotropic hcp-fcc phase transformation in cobalt, *Philos. Mag.* 91 (2011) 437-457.





## VI. CONCLUSIONES

- (1) En el presente trabajo de investigación se propone un proceso de solidificación alternativo e innovador, el cual puede ser utilizado para producir aleaciones biocompatibles base Co-Cr con microestructuras únicas.
- (2) A través del uso de moldes de cobre en forma de “V”, se alcanzaron regímenes de solidificación rápida en las aleaciones Co-Cr solidificadas.
- (3) En la composición eutéctica (Co- 44 %Cr) donde se obtuvieron cambios constitucionales, como resultado de la solidificación rápida, las fases en solución sólida  $\gamma$ -Co, FCC y  $\epsilon$ -Co, HCP fueron capaces de formarse fuera de los límites del equilibrio termodinámico (extensión de la solubilidad del soluto, Cr, en solución sólida). Además, se logró un refinamiento microestructural (dendritas columnares solidificadas direccionalmente) y la eliminación o reducción de la segregación interdendrítica para las aleaciones Co- 20, 30, 35, 40 y 44% Cr, lo cual puede ser considerado un efecto microestructural debido a la solidificación rápida.
- (4) Otros efectos microestructurales producto de la solidificación rápida tales como exceso de vacancias y la formación de una alta densidad de fallas de apilamiento y sus correspondientes intersecciones, favorecen notablemente la transformación de la  $\epsilon$ -martensita atérmica. Las cantidades de  $\epsilon$ -martensita atérmica exceden el 80 % en volumen para casi todas las velocidades de enfriamiento estudiadas e independientemente del porcentaje de cromo en las aleaciones Co-Cr en condición de colada.





---

---

**ÍNDICE DE TABLAS**

**Tabla AI.1.** Propiedades para las aleaciones seleccionadas. ----- 168





## APÉNDICE I.

**AI.I) Modelo matemático de solidificación direccional bajo condiciones de solidificación forzada (solidificación rápida)**

En 1986 Kurz, Giovanola y Trivedi <sup>[1]</sup> propusieron un modelo matemático para describir el crecimiento direccional de las dendritas columnares bajo condiciones de solidificación forzada (solidificación rápida).

Langer y Müller-Krumbhaar <sup>[2]</sup> demostraron que la punta de una dendrita crece cercano a un estado marginalmente estable. Por lo tanto, se puede escribir la siguiente aproximación:

$$R = \lambda_s \quad (A.1)$$

Donde  $R$  es el radio de la punta de la dendrita creciendo en estado estable y  $\lambda_s$  es la longitud de onda crítica de la interfase sólido-líquido en el límite de estabilidad.

Posteriormente, Müllins y Sekerka <sup>[3]</sup>, concluyen que la longitud de onda marginalmente estable en un frente plano está dada por:

$$\omega^2 \Gamma = m G_c \xi_c - G \quad (A.2)$$

Con  $\omega = 2\pi/\lambda_s$  y

$$\xi_c = 1 - \frac{2k}{\{1 + [4\pi D/(\lambda_s V)]^2\}^{1/2} - 1 + 2k}$$

Donde  $\Gamma$  es el parámetro de Gibbs-Thompson, definido como la relación de la energía de interfase sólido-líquido específica a la entropía de fusión,  $m$  es la pendiente de líquido,  $G_c$  es el gradiente de concentración del líquido en la interfase,  $G$  es el gradiente de temperatura promedio en la interfase,  $k$  es el coeficiente de partición,  $D$  es el coeficiente de difusión y  $V$  es la velocidad en la interfase, Tabla I.

Usando la ecuación (A.1), y definiendo el número de Peclet solutal (la relación de una dimensión característica,  $R$ , del sistema a la capa límite de soluto en la interfase planar) como  $P_c = RV/2D$ , se obtiene:

$$\xi_c = 1 - \frac{2k}{\left[1 + \left(\frac{2\pi}{P_c}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}} - 1 + 2k} \quad (A.3)$$

de la ecuación (A.2):  $\omega = \left\{\frac{m G_c \xi_c - G}{\Gamma}\right\}^{1/2}$ , sustituyendo en  $\lambda_s = \frac{2\pi}{\omega}$ , tenemos:





$$\lambda_s = \frac{2\pi}{\left\{ \frac{mG_c \xi_c - G}{\Gamma} \right\}^{1/2}}$$

$$\lambda_s = \frac{2\pi\Gamma^{1/2}}{\{mG_c \xi_c - G\}^{1/2}}$$

Así,

$$R = 2\pi \left[ \frac{\Gamma}{mG_c \xi_c - G} \right]^{1/2} \quad (A.4)$$

Con números de Peclet solutal altos ( $P_c > \pi^2/\sqrt{k}$ ), la ecuación (A.3) se reduce a

$$\xi_c = \frac{\pi^2}{kP_c^2} \quad (A.5)$$

y, sustituyendo este valor límite en la ecuación (A.2) con  $G = 0$ , tenemos la condición de estabilidad absoluta. En orden de resolver la ecuación (A.6),  $G_c$  y  $G$  deben ser conocidas.

De la ecuación (A.4), el gradiente de concentración,  $G_c$ , al frente del avance de la dendrita puede ser encontrado a partir de un balance de flujo (ecuación A7.9<sup>[4]</sup>). De esta manera,

$$G_c = \frac{-VC_L^*p}{D}$$

$$\text{con } p = (1 - \kappa) \text{ y } C_L^* = \frac{C_0}{1 - (1 - \kappa)Iv(P_c)}$$

$$\text{o bien, } \frac{C_L^*}{C_0} = A(P_c), \text{ donde } A(P_c) = [1 - (1 - \kappa)Iv(P_c)]^{-1}$$

donde  $C_0$  es la composición inicial del líquido y  $Iv(P) = P \exp(P)E_1(P)$  es la solución de Ivantsov,  $E_1$  es la integral exponencial<sup>[5]</sup>. Así, el gradiente de concentración en la punta de la dendrita se puede obtener de la siguiente forma:

$$G_c = \frac{-V(1 - \kappa)C_0A(P_c)}{D}$$

$$G_c = \frac{-V(1 - \kappa)C_0}{D[1 - (1 - \kappa)Iv(P_c)]}$$

Sustituyendo la expresión anterior en la ecuación (A.4):

$$R = \frac{2\pi\Gamma^{1/2}}{\left\{ m \left( \frac{-V(1 - \kappa)C_0}{D[1 - (1 - \kappa)Iv(P_c)]} \right) \xi_c - G \right\}^{1/2}}$$







Pero considerando  $R = \frac{2P_c D}{V}$ , tenemos:

$$\begin{aligned}\frac{2P_c D}{V} &= \frac{2\pi\Gamma^{1/2}}{\left(\frac{-mV(1-\kappa)C_0}{D[1-(1-\kappa)I\nu(P_c)]}\xi_c - G\right)^{1/2}} \\ \frac{P_c D}{V} &= \frac{\pi\Gamma^{1/2}}{\left(\frac{-mV(1-\kappa)C_0\xi_c}{D[1-(1-\kappa)I\nu(P_c)]} - G\right)^{1/2}} \\ \left\{\left(\frac{-mV(1-\kappa)C_0\xi_c}{D[1-(1-\kappa)I\nu(P_c)]} - G\right)^{1/2} P_c D\right\}^2 &= \{\pi\Gamma^{1/2}V\}^2 \\ \left(\frac{-mV(1-\kappa)C_0\xi_c}{D[1-(1-\kappa)I\nu(P_c)]} - G\right) P_c^2 D^2 &= \pi^2\Gamma V^2 \\ \frac{mV(1-\kappa)C_0\xi_c}{D[1-(1-\kappa)I\nu(P_c)]} P_c^2 D^2 + G P_c^2 D^2 + \pi^2\Gamma V^2 &= 0 \\ \frac{mV(1-\kappa)C_0\xi_c P_c^2 D}{[1-(1-\kappa)I\nu(P_c)]} + G P_c^2 D^2 + \pi^2\Gamma V^2 &= 0\end{aligned}$$

Reacomodando términos,

$$\begin{aligned}\pi^2\Gamma V^2 + \frac{m(1-\kappa)C_0\xi_c P_c^2 D}{[1-(1-\kappa)I\nu(P_c)]} V + G P_c^2 D^2 &= 0 \\ \frac{\pi^2\Gamma}{P_c^2 D^2} V^2 + \frac{m(1-\kappa)C_0\xi_c}{D[1-(1-\kappa)I\nu(P_c)]} V + G &= 0\end{aligned}$$

Siguiendo la aproximación de Kurz y Fisher <sup>[6]</sup>, pero usando la solución de Ivantsov para el problema de transporte, obtenemos:

$$AV^2 + BV + C = 0 \quad (A.6)$$

con

$$\begin{aligned}A &= \frac{\pi^2\Gamma}{P_c^2 D^2} \\ B &= \frac{mC_0(1-\kappa)\xi_c}{D[1-(1-\kappa)I\nu(P_c)]} \\ C &= G\end{aligned}$$





Se debe tener en cuenta que tanto el coeficiente de distribución,  $\kappa$ , como la pendiente de líquido,  $m$ , se consideran como constantes con fines de simplicidad. La ecuación cuadrática (A.6), se puede resolver numéricamente. Obteniendo la variación de  $R$  (radio de la punta de la dendrita) con respecto a  $V$  (velocidad de frente de solidificación) para condiciones diferentes de gradiente de temperatura. Estos cálculos fueron hechos para el sistema de aleación  $Co-Cr$  y las propiedades físicas para dicho sistema se encuentran en la Tabla I.

Por otro lado, con el fin de derivar la distribución de soluto ( $Cr$ ) durante la solidificación dendrítico – columnar del sistema de aleación  $Co-Cr$ . Se pueden combinar las ecuaciones correspondientes al radio de la punta de la dendrita ( $R$ ), y el gradiente de soluto ( $Cr$ ) en la punta de la dendrita. Para obtener  $R$  como función del número de Peclet ( $P_c$ ) y, en consecuencia, tener una expresión para la concentración del líquido  $C_l^*$  en la punta de la dendrita:

$$C_l^* = \frac{C_0}{[1 - Plv(P_c)]} \quad (A.7)$$

Finalmente, se puede tener una predicción de la concentración de soluto en el sólido de la punta de la dendrita,  $C_s^*$ :

$$C_s^* = \kappa C_l^* \quad (A.8)$$

La importancia de conocer la distribución de soluto,  $C_s^*$ , a lo largo de la dendrita columnar recae en el hecho de que al retener alrededor del 100% de soluto (solidificación rápida), no existe soluto residual que pueda convertirse en segregación interdendrítica y/o precipitados durante la solidificación de las aleaciones  $Co-Cr$ . Lo cual se traduce en microestructuras libres de defectos que puedan causar la fractura temprana del material. El modelo de crecimiento dendrítico forzado que se muestra en el presente trabajo de investigación, fue considerado para predecir el radio de la punta de la dendrita,  $R$ , y la distribución de soluto,  $C_s^*$ , durante el crecimiento de dendritas columnares, incluyendo velocidades de crecimiento en el intervalo del límite de estabilidad absoluta.

Se sabe que la solidificación rápida ayuda a obtener microestructuras finas y una cantidad mínima de segregación interdendrítica. Teniendo en cuenta que las propiedades mecánicas de un material están intrínsecamente relacionadas con la microestructura del material, tener un control durante el crecimiento de dichas microestructuras es esencial para desarrollar nuevas aleaciones con excelentes propiedades [7, 8, 9]. En este sentido, está ampliamente documentado que los materiales obtenidos a partir de procesos que involucran regímenes de solidificación rápida exhiben mejores propiedades de fatiga, resistencia a la corrosión y desgaste. Como consecuencia de las ventajas microestructurales mencionadas anteriormente [7, 8, 9].





Tabla AI.1. Propiedades para las aleaciones seleccionadas.

Propiedad	Valor en unidades del S. I.	Referencia
$D$	$7.74 \times 10^{-3}$ mm/s	[10, 11]
$k$	0.90	[12]
$\Gamma$	$2.7 \times 10^{-4}$ Kmm	[13]
$m_l$	-2.43 k/% en peso	[13]





---

**REFERENCIAS**

- [1] W. Kurz, B. Giovanola, R. Trivedi, Theory of microstructural development during rapid solidification, *Acta Metall.* 34 (1986) 823-830.
- [2] J. S. Langer, H. Müller-Krumbhaar, Theory of dendritic growth-I. Elements of a stability analysis, *Acta Metall.* 26 (1978) 1681-1687.
- [3] W. W. Müllerins, R. F. Sekerka, Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy, *J. Appl. Phys.* 35 (1964) 444-451.
- [4] W. Kurz, D. J. Fisher, *Fundamentals of Solidification*, Trans. Tech. Publications, Switzerland, 1984.
- [5] *Handbook of mathematical functions* (edited by M. Abramowitz y I. Dover), New York, 1968.
- [6] W. Kurz, D. J. Fisher, Dendrite growth at the limit of stability: tip radius and spacing, *Acta Metall.* 29 (1981) 11-20.
- [7] W. Kurz, B. Giovanola, R. Trivedi, Theory of microstructural development during rapid solidification, *Acta Metall.* 34 (1986) 823-830.
- [8] S. L. Sobolev, Local non-equilibrium diffusion model for solute trapping during rapid solidification, *Acta Mater.* 60 (2012) 2711-2718.
- [9] W. Guo, A. Kar, Interfacial instability and microstructural growth due to rapid solidification in laser processing, *Acta Mater.* 46 (1998) 3485-3490.
- [10] L. Xin, L. Yanmin, W. Meng, F. Liping, C. Jing, H. Weidong, Columnar to equiaxed transition during alloy solidification, *Sci. China Ser. E* 46 (2003) 475-489.
- [11] S. R. Levine, Reaction Diffusion in the NiCrAl and CoCrAl Systems, *Metall. Mater. Trans A* 9A (1978) 1237-1250.
- [12] K. Ishida, T. Nishizawa, The Co-Cr (Cobalt-Chromium) System, *Bull. Alloy Phase Diagr.* 11 (1990) 357-370.
- [13] B. Wei, D. M. Herlach, F. Sommer, W. Kurz, Rapid solidification of undercooled eutectic and monotectic alloys, *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* 173A (1993) 357-361.





## APÉNDICE II.

### AII.1) Teoría de la nucleación martensítica: Modelado matemático

Como se describió en las secciones II.3) y II.5) del Capítulo II (Marco Teórico), con base en la teoría de la nucleación martensítica se tienen las siguientes consideraciones:

- La transformación se lleva a cabo a partir un corte adifusional, en el cual, los embriones de martensita nuclean a partir de la fase matriz austenítica.
- Lo anterior trae como consecuencia una diferencia entre la energía libre de la austenita y la martensita.
- Los pasos involucrados en dicha transformación llevan a la “*inclusión*” (ó embrión de martensita) a un estado de máxima a mínima coherencia.

De esta manera, deben existir características estructurales y cristalográficas comunes entre el embrión de martensita y las placas transformadas.

A continuación, se redacta de forma detallada el modelo de nucleación propuesto por Easterling y Thölen en 1976<sup>[1]</sup>. En el cual se emplea la teoría de inclusión de Eshelby<sup>[2]</sup> para determinar la energía necesaria para superar la barrera energética para la nucleación espontánea de embriones de  $\epsilon$ -martensita atérmica en una matriz austenítica en aleaciones Co-Cr<sup>[3]</sup>.

La energía de inclusión (embrión de  $\epsilon$ -martensita atérmica) está dada por la siguiente ecuación:

$$E_{Total} = E_{Superficie} + E_{Elástica} + E_{Química} + E_{Interacción} \quad (AII.1)$$

donde,

$E_{Total}$  = energía total del cambio asociado con la transformación martensítica

$E_{Superficie}$  = energía interfacial coherente entre la austenita y la martensita

$E_{Elástica}$  = energía relacionada al esfuerzo coherente debido al corrimiento

entre los parámetros de red de las dos redes cristalinas involucradas  $\gamma_{Co,FCC}$  y  $\epsilon_{Co,HCP}$

$E_{Química}$  = energía correspondiente a la diferencia de energías libres entre las fases  $\gamma_{Co,FCC}$  y  $\epsilon_{Co,HCP}$

$E_{Interacción}$  = energía de interacción entre el embrión de  $\epsilon$  – martensita





*atérmica y las dislocaciones asociadas a las transformación*

Los términos que conforman la Ecuación (AII.1) se describirán detalladamente a continuación:

**AII.1.1)  $E_{Superficie}$**

La energía de superficie,  $E_{Superficie}$ , depende del área del embrión de  $\varepsilon$ -martensita atérmica. Así, se propone un embrión de martensita como el que se muestra en la Figura 26 de la Subsección II.5.1), Sección II.5) del Capítulo II (Marco Teórico). Cabe mencionar que la condición indispensable que debe cumplir dicho embrión es:  $\mathbf{a} = \mathbf{b} \gg \mathbf{c}$ .

Por otra parte,  $E_{Superficie} = \mathcal{S}\sigma$ . Donde  $\sigma$ , es la energía de superficie verdadera (representa la porción de superficie del embrión de martensita que interactúa con la matriz de austenita.  $\mathcal{S}$ , es la superficie de la elipsoide.

$$E_{Superficie} = \mathcal{S}\sigma \approx 2\pi a^2\sigma \quad (AII.2)$$

**AII.1.2)  $E_{Elástica}$**

La energía por esfuerzos,  $E_{Elástica}$ , parte de una ecuación elemental conocida como “Ley de Hooke”:

$$\vec{P} = E\vec{e} \quad (AII.3)$$

donde,  $\vec{P} = \text{Esfuerzo}$ ,  $\vec{e} = \text{deformación}$  y  $E = \text{módulo de Young}$

Teniendo en cuenta que la Ecuación (AII.3) representa un tensor de esfuerzos, se recurre a una ecuación generalizada conocida como “Ecuación de Lamé-Hooke”

$$P_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl}e_{kl} \quad (AII.4)$$

donde,  $P_{ij} = \text{Tensor de esfuerzos}$ ,

$C_{ijkl} = \text{representa una matriz de coeficientes}$  y,

$e_{kl} = \text{Tensor de deformación}$

La Ecuación (AII.4) se puede reescribir de la siguiente manera

$$P_{ij} = \lambda e_{ij}\delta_{ij} + 2\mu e_{ij} \quad (AII.5)$$

La energía elástica se escribe en función del tensor de esfuerzos:







$$E_{Elástica} = -\frac{1}{2}VP_{ij}e_{ij} \quad (AII.6)$$

Si definimos  $P_{ij} = -2\mu e_{ij}$  y  $V = \frac{4}{3}\pi abc$  para un elipsoide, se tiene:

$$E_{Elástica} = 2\mu(e_{ij})^2V \quad (AII.7)$$

Considerando una cizalla simple de magnitud  $\left(\frac{S}{2}\right) = e_{ij}$ , tenemos lo siguiente

$$E_{Elástica} = 2\mu V \left(\frac{S}{2}\right)^2 \quad (AII.8)$$

Ahora bien, considerando que dentro de la inclusión se está llevando a cabo una deformación inhomogénea

$$E_{Elástica} = 2\mu V \left(\frac{S}{2}\right)^2 \gamma \quad (AII.9)$$

Sabiendo que la deformación inhomogénea depende del módulo de Poisson y de los parámetros del elipsoide, se tiene lo siguiente

$$\gamma = \eta \frac{c}{a} \quad (AII.10)$$

En el caso específico del elipsoide propuesto en el presente trabajo de investigación se tiene que  $\eta = \pi \frac{(2-\nu)}{4(1-\nu)}$ , con  $\nu = \text{módulo de Poisson}$ .

Así,

$$\gamma = \pi \frac{2(2-\nu)c}{8(1-\nu)a} \quad (AII.11)$$

Redefiniendo la energía elástica tenemos

$$E_{Elástica} = \lambda\mu V \left(\frac{S}{2}\right)^2 \pi \frac{2(2-\nu)c}{8(1-\nu)a} \quad (AII.12)$$

### AII.1.3) $E_{Química}$

El tercer término a la derecha de la Ecuación (AII.1) corresponde a la energía química,  $E_{Química}$ , la cual está dada por la siguiente expresión

$$E_{Química} = \Delta G_V V \quad (AII.13)$$





La energía libre para el sistema Co-20 % en peso de Cr se obtuvo mediante el método propuesto por Allain y colaboradores <sup>[4]</sup>. En este método, la energía libre de Gibbs para la transformación austenita-martensita puede ser estimada utilizando un modelo para una solución regular. Así, considerando un sistema binario Co-Cr, el cual sufre una transformación martensítica, su energía libre de Gibbs está dada por la siguiente Ecuación

$$\Delta G^{Y \rightarrow \varepsilon} = \chi_{Co} \Delta G_{Co}^{Y \rightarrow \varepsilon} + \chi_{Cr} \Delta G_{Cr}^{Y \rightarrow \varepsilon} + \chi_{Co} \chi_{Cr} \Omega_{CoCr}^{Y \rightarrow \varepsilon} + \Delta G_{mg}^{Y \rightarrow \varepsilon} \quad (AII. 14)$$

donde,

$\chi_{Co}$ ,  $\chi_{Cr}$  = fracciones molares de los elementos puros,

$\Delta G_{Co}^{Y \rightarrow \varepsilon} = ({}^0G_{Co}^\varepsilon - {}^0G_{Co}^Y)$  y  $\Delta G_{Cr}^{Y \rightarrow \varepsilon} = ({}^0G_{Cr}^\varepsilon - {}^0G_{Cr}^Y)$  = diferencia de energías molares de Gibbs entre la austenita y la martensita, a partir de los elementos puros

en su estado paramagnético

$\chi_{Co} \chi_{Cr} \Omega_{CoCr}^{Y \rightarrow \varepsilon} = ({}^E G_m^\varepsilon - {}^E G_m^Y)$  = energía molar de Gibbs en exceso debido a la mezcla de elementos en la transformación austenita – martensita y,

$\Delta G_{mg}^{Y \rightarrow \varepsilon} = (G_{mg}^\varepsilon - G_{mg}^Y)$  = diferencia de la energía molar de Gibbs en la transición magnética

Los datos de energía libre para los elementos puros en función de la temperatura fueron extraídos de la base de datos “*Thermochemical database of Scientific Group ThermoData Europe (SGTE)*” <sup>[5-6]</sup>, considerando que la transición de fase ocurre aproximadamente a los 825.15 °C (1098.15 K).

Las expresiones de la energía libre de Gibbs en exceso y la energía de Gibbs asociada con la transición magnética fueron obtenidas a partir del trabajo de Oikawa y colaboradores <sup>[6]</sup>. La energía libre de Gibbs en exceso se puede determinar siguiendo la descripción de Redlich-Kister <sup>[6]</sup>.

$$G_{mg} = RT \ln(\beta + 1) f(\tau) \quad (AII. 15)$$

A la energía molar de Gibbs en la transición magnética está dada por la Ecuación (AII.15), misma que está en función de la temperatura de transformación, ( $T$ ), el número del magnetón de Bohr, ( $\beta$ ) y, la función polinomial,  $f(\tau)$ , cuyos argumentos son la razón entre ( $T$ ) y la temperatura de Curie, ( $T_c$ ), <sup>[6]</sup>.

De las expresiones anteriores se determinó que el valor absoluto  $\Delta G^{Y \rightarrow \varepsilon}$  es de 14.866 J/mol.





Además, en orden de obtener el valor correspondiente de  $\Delta G_V$ , se recurrió a la equivalencia descrita por Ferreira y Müllner<sup>[7]</sup>. En dicho método, ellos consideran un factor de conversión dado por el volumen de un mol de átomos.

En este sentido, el volumen de la celda unidad para la red cristalina HCP ( $V_{HCP}$ ) puede ser estimado del valor experimental obtenido mediante la técnica de rayos-X (Figura 7 - Subsección IV.2.1), Sección IV.2); Capítulo IV (Resultados)). De acuerdo al difractograma correspondiente a la aleación en condición de colada Co- 20 % Cr (Figura 7 Capítulo IV), el parámetro de red para la celda FCC ( $a_{FCC}$ ) es de  $0.3464 \times 10^{-9}$  m. Con respecto a la fase HCP, se observaron contracciones normales al plano basal cuando la transformación  $\gamma - Co \rightarrow \epsilon - Co$  ocurre, dicha contracción fue ubicada en el eje  $c$  y tiene un valor de aproximadamente 1.98 %. De esta manera, se tiene lo siguiente

$$V_{HCP} = \left( \frac{a_{FCC}\sqrt{2}}{2} \right)^2 (1-s) = \left( \frac{a_{FCC}\sqrt{2}}{2} \right)^2 \left( \frac{2a_{FCC}}{\sqrt{3}} (1 - 0.00198) \right) = 2.353 \times 10^{-29} [m^3] \quad (AII.16)$$

La Ecuación (AII.16) representa el volumen de dos átomos en la aleación Co- 20 % Cr<sup>[7]</sup>. Finalmente, considerando el volumen de un mol de átomos, la equivalencia entre  $\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon}$  y  $\Delta G_V$  está dada por

$$\Delta G_V = 141155 * \Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon} [J/m^3] \quad (AII.17)$$

#### AII.1.4) $E_{Interacción}$

Para determinar la energía de interacción,  $E_{Interacción}$ , se debe tomar en cuenta el vector de Burgers para una dislocación parcial. Así, la Ecuación que representa la interacción entre el embrión de martensita y las dislocaciones a su alrededor es la siguiente

$$E_{Interacción} = -\frac{1}{2} (\pi a^2 h) \frac{\mu S B}{a} \frac{2a}{h} \gamma \quad (AII.18)$$

Donde,  $\gamma = \frac{\pi(2-\nu)c}{4(1-\nu)a}$ ,  $h =$  altura del elipsoide y,  $B =$  vector de Burgers

Finalmente,

$$E_{Interacción} = -2\mu S B \pi a c \quad (AII.19)$$





---

**REFERENCIAS**

- [1] K. E. Easterling, A. R. Thölen, The nucleation of martensite in steel, The nucleation of martensite in steel, *Acta Metall.* 24 (1976) 333-341.
- [2] J.D. Eshelby, The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems, *Proc. R. Soc. A* 241A (1957) 376-396.
- [3] A. L. Ramirez-Ledesma, E. Lopez-Molina, H. F. Lopez, J. A. Juarez-Islas, Athermal  $\epsilon$ -martensite transformation in a Co-20Cr alloy: Effect of rapid solidification on plate nucleation, *Acta Mater.* 111 (2016) 138-147.
- [4] S. Allain, J.-P. Chateau, O. Bouaziz, S. Migot, N. Guelton, Correlations between the calculated stacking fault energy and the plasticity mechanisms in Fe-Mn-C alloys, *Mater. Sci. Eng., A*, 387-389A (2004) 158-162.
- [5] A.T. Dinsdale, *CALPHAD* 15 (1991) p. 317.
- [6] K. Oikawa, G.W. Qin, T. Ikeshoji, O. Kitakami, Y. Shimada, K. Ishida, K. Fukamichi, Thermodynamic calculations of phase equilibria of Co-Cr-Pt ternary system and magnetically induced phase separation in the FCC and HCP phases, *J. Magn. Magn. Mater.* 236 (2001) 220-233.
- [7] P. J. Ferreira, P. Müllner, A thermodynamic model for the stacking-fault energy, *Acta Mater.* 46 (1998) 4479-4484.





ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura AIII.1.** Micrografías electrónicas de barrido mostrando la morfología de las células osteoblásticas en: (a) Acero inoxidable 316 L y; (b) Aleación Co- 20 % Cr en condición de colada. ----- 179
- Figura AIII.2.** Viabilidad celular de las células osteoblásticas sobre la aleación Co- 20 % Cr en condición de colada a lo largo de 6 días de cultivo y la correspondiente comparación con el acero inoxidable 316 L, mediante el ensayo “MTT”.----- 179
- Figura AIII.3.** Examinación por microscopía electrónica de barrido de la matriz extra – celular depositada por los osteoblastos humanos. Mismas que revela un aglomeramiento de nódulos de hueso con una forma especial esférica de tamaño homogéneo a los 15 días de cultivo para las aleaciones: (a-c) Acero inoxidable 316 L y; (b-d) Co- 20 % Cr en condición de colada.----- 180





### APÉNDICE III.

#### ***AIII.1) Efecto de la solidificación rápida en la aleación Co- 20 % Cr sobre sus características de biocompatibilidad***

Es bien sabido que en la actualidad, materiales metálicos tales como los aceros inoxidable, el titanio y sus aleaciones y las aleaciones base *Co-Cr* son ampliamente utilizados en aplicaciones biomédicas por su resistencia a la corrosión <sup>[1]</sup>, propiedades mecánicas <sup>[2]</sup> y sus buenas características de biocompatibilidad <sup>[3]</sup>. Estas propiedades son resultado del procesamiento del material, su estructura (fases presentes), composición química y su superficie topográfica, entre otros factores <sup>[4]</sup>.

Puesto que la biocompatibilidad de un material metálico (ej. implantes permanentes o de larga duración <sup>[5-8]</sup> tales como los aceros inoxidable, aleaciones base titanio y base *Co-Cr*, entre otras) se relaciona íntimamente con su comportamiento electroquímico. Es importante remarcar que dicha propiedad depende directamente de la estabilidad electroquímica de dicho material ante ambientes biológicos, es decir, la velocidad de corrosión de la aleación ante la interacción con los tejidos humanos <sup>[9]</sup>. En este sentido, se pueden lograr cambios en el comportamiento bio-inerte o bio-activo y, la bio-interactividad del material a partir de su proceso de fabricación <sup>[4, 9]</sup>.

#### ***AIII.1.1) Biocompatibilidad de la aleación Co- 20 % Cr***

Los ensayos preliminares de biocompatibilidad para la aleación *Co- 20 % Cr* se llevaron a cabo de la siguiente manera:

#### ***AIII.1.2) Procedimiento Experimental***

El ensayo de biocompatibilidad consistió en el uso de células osteoblásticas humanas. Dichas células fueron cultivadas en frascos de cultivo de  $75\text{ cm}^2$ , los cuales contienen medio *DMEM*, complementado con 10 % de suero de bovino fetal (*FBS*), y solución de antibiótico (100  $\mu\text{g/ml}$  de estreptomycin y 100  $\text{U/ml}$  de penicilina marca Sigma Chem. Co). Las células osteoblásticas fueron incubadas en un ambiente humidificado al 100 % a una temperatura de  $37\text{ }^\circ\text{C}$  (310.15 K), en una atmósfera compuesta por 95 % de aire y 5 % de  $\text{CO}_2$ . Para los ensayos de bio-mineralización, las células fueron cultivadas en un “medio mineralizado” (dexametasona  $10^{-7}\text{ M}$ ,  $\beta$ -glicerofosfato 10 mM y 50  $\mu\text{g/ml}$  ácido ascórbico fresco o recién preparado). Se utilizaron las células osteoblásticas en los pasos 2 – 4 para los procedimientos experimentales. La prueba de adhesión celular consistió en la evaluación del acero inoxidable 316 L como material de control y la aleación *Co- 20 % Cr* en condición de colada por microscopía electrónica de barrido después de 24 horas del cultivo celular de los osteoblastos humanos sembrados en una cantidad de 1







$\times 10^3$  células/ml. Además, para la evaluación de biocompatibilidad, los osteoblastos humanos fueron sembrados en una cantidad de  $1 \times 10^4$  células/ml por triplicado sobre el acero inoxidable 316 L y la aleación Co- 20 % Cr en condición de colada.

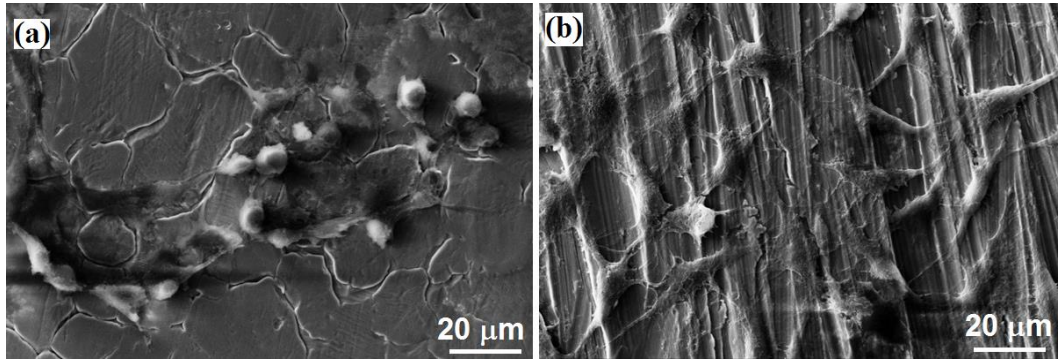
El medio en las placas de cultivo célula-material metálico fue retirado después de 2, 4 y 6 días de cultivo y, de esta manera, la viabilidad celular “*in vitro*” fue determinada a partir del ensato “*MTT (ensayo colorimétrico base tetrazolio)*”<sup>[10]</sup>. Este ensayo se basa en la habilidad de las mitocondrias deshidrogenadas de las células vivas de vivir dentro de una sal de óxido de tetrazolio (3-[4, 5- tiazolilo dimetil -2-y]-2, 5-bromuro de difeniltetrazolio) formando un producto azul de formazan insoluble. La concentración del producto azul de formazan es directamente proporcional al número de células activas metabólicamente. Las células osteoblásticas sembradas en el acero inoxidable y la aleación Co- 20 % Cr en condición de colada en el tiempo prescrito se incubaron con un medio de cultivo fresco conteniendo 0.5 mg/ml de *MTT* durante 4 horas a 37 °C (310.15 K) en la oscuridad. Posteriormente, el sobrenadante se retiró y se añadió dimetilsulfóxido (*DMSO*) a cada frasco de cultivo. Después de 60 minutos de agitación lenta, se transfirieron 200 ml de dicha solución a una placa de 96 frascos de cultivo para el análisis colorimétrico. La densidad óptica fue inmediatamente medida con un espectrofotómetro marca Filtro Max F5, Molecular Devices, a una longitud de onda de 570 nm. El medio de cultivo durante el tiempo de experimentación fue cambiado por medio de cultivo fresco diariamente.

Para los ensayos de mineralización “*in vitro*”, los osteoblastos fueron preparados con una densidad de  $2 \times 10^3$  células/ml sobre el acero inoxidable 316 L y la aleación Co- 20 % Cr en condición de colada, y las células fueron cultivadas durante 15 días. Los depósitos de tejido osteoblástico formados sobre el acero inoxidable 316 L y la aleación Co- 20 % Cr en condición de colada fueron analizados con microscopía electrónica de barrido acoplado a un sistema de microanálisis de rayos-x con energía dispersada marca Oxford. Para éstos propósitos, después de 15 días de cultivo en un medio mineralizado “*DMEM*”, los cultivos fueron fijados con 70 % de etanol y aire seco. Las superficies fueron recubiertas con una película de oro con un espesor aproximado de 100 nm. Esto para evitar perturbaciones en los electrones acelerados, lo cual pueda afectar el análisis de las muestras. Los cultivos fueron analizados con un microscopio electrónico de barrido de la marca Leica-Stereoscan 440 y todos los análisis se realizaron con un voltaje de 20 kV durante 100 segundos.

### ***AIII.1.3) Resultados y discusión***

La Figura AIII.1 muestra los resultados después de la obtención de los osteoblastos incubados sobre las superficies del acero inoxidable 316 L y la aleación Co- 20 % Cr en condición de colada después de 24 horas. Los experimentos iniciales de adhesión celular revelan un incremento significativo de adherencia sobre la aleación Co- 20 % Cr. más allá de esto, los osteoblastos humanos tienen una buena propagación celular y colonizaron ambas superficies metálicas.

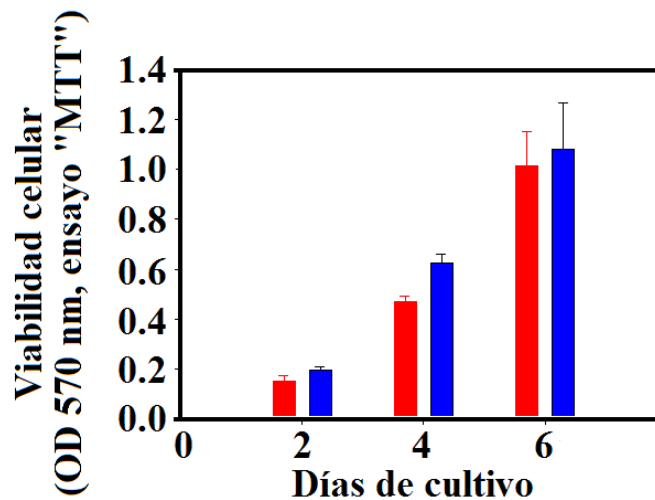




**Figura AIII.1.** Micrografías electrónicas de barrido mostrando la morfología de las células osteoblásticas en: (a) Acero inoxidable 316 L y; (b) Aleación Co- 20 % Cr en condición de colada.

Sin embargo, los análisis morfológicos referentes a las células realizados sobre la aleación Co- 20 % Cr que los osteoblastos cubren su superficie por completo, resultando en un excepcional contacto célula-aleación con una morfología poligonal y extendida con filopodios y lamellipodia. Esto en comparación con el acero inoxidable 316 L donde los osteoblastos humanos aparecen de forma aplanada con pocos filopodios.

La Figura AIII.2 muestra los resultados de citocompatibilidad del cultivo de osteoblastos sobre las superficies metálicas de acero inoxidable 316 L y la aleación Co- 20 % Cr después de 2, 4 y 6 días de ensayo “MTT”. Nuestros resultados exhiben una buena respuesta celular por parte de los osteoblastos humanos sembrados en ambas superficies metálicas con una velocidad de proliferación bastante similar hasta los 6 días de cultivo.



**Figura AIII.2.** Viabilidad celular de las células osteoblásticas sobre la aleación Co- 20 % Cr en condición de colada a lo largo de 6 días de cultivo y la correspondiente comparación con el acero inoxidable 316 L, mediante el ensayo “MTT”.

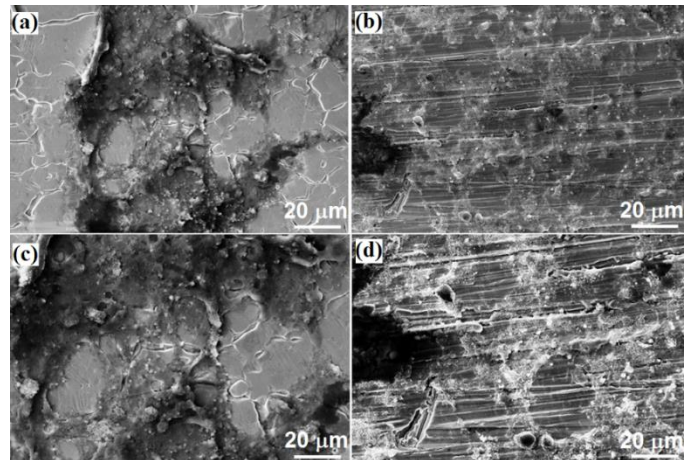
En adición, ambas aleaciones no presentan signos de citotoxicidad “in vitro” durante los seis días de cultivo celular y sus superficies indican una buena biocompatibilidad. Misma que





permite la buena interacción de los osteoblastos, es decir, buena interacción célula-aleación. Además, los resultados que se presentan en este trabajo de investigación indican que la aleación Co- 20 % Cr no tiene ninguna afeción respecto a la adhesión, morfología y viabilidad de las células osteoblásticas en los cultivos celulares “*in vitro*”. Este aspecto puede atribuirse a que la aleación Co- 20 % Cr no contiene Ni. El resultado anterior, está en concordancia con varios estudios que reportan que para las aleaciones base Co-Cr con aplicaciones dentales, tratadas con mucosa oral y modelos celulares *TRI46*. Pueden mejorar sus características de biocompatibilidad quitando la presencia del Ni como elemento aleante [11, 12].

El proceso de diferenciación celular fue analizado estudiando el depósito de la matriz sobre la superficie del acero 316 L y la aleación Co- 20 % Cr después de 15 días de cultivo en un medio osteogénico por microscopía electrónica de barrido. El depósito de la matriz celular en ambos materiales puede ser apreciado en la Figura AIII.3. Las células sobre la superficie completa pueden ser vistas como una monocapa continua con la presencia de nódulos mineralizados sobre el acero inoxidable 316 L y la aleación Co- 20 % Cr en condición de colada. Sin embargo, el depósito de osteoblastos humanos se encuentra más mineralizado en la superficie de la aleación Co- 20 % Cr. En adición, nuestros resultados del depósito de la matriz extra-celular están en concordancia respecto a que los implantes permanentes de Co-Cr han reemplazado a los de acero inoxidable debido a que sus propiedades mecánicas, galvánicas y propiedades de dureza o rigidez son más sobresalientes [13-16].



**Figura AIII.3.** Examinación por microscopía electrónica de barrido de la matriz extra – celular depositada por los osteoblastos humanos. Mismas que revela un aglomeramiento de nódulos de hueso con una forma especial esférica de tamaño homogéneo a los 15 días de cultivo para las aleaciones: (a-c) Acero inoxidable 316 L y; (b-d) Co- 20 % Cr en condición de colada.





**REFERENCIAS**

- [1] A. Balamurugan, S. Rajeswari, G. Balossier, A. H. S. Rebelo, J. M. F. Ferreira, Corrosion aspects of metallic implants: An overview, *Mater. Corros.* 59 (2008) 855-869.
- [2] M. Nakai, M. Niinomi, T. Akahori, Mechanically multifunctional properties and microstructure of new beta-type titanium alloy, Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr, for biomedical applications, *Adv. Mater. Res.* 10 (2008) 167-183.
- [3] F. Guillemot, Recent advances in the design of titanium alloys for orthopedic applications, *Expert. Rev. Med. Dev.* 2 (2005) 741-748.
- [4] I. Demetrescu, D. Ionita, C. Pirvu, Processing metallic biomaterials for a better cell response, in: M. Ramalingam, S. Ramakrishna, S. Best (Eds.), *Biomaterials and Stem Cells in Regenerative Medicine*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2012, pp. 259-280.
- [5] M. Niinomi, T. Hanawa, T. Narushima, Japanese research and development on metallic biomedical, dental, and healthcare materials: Overview, *JOM* 57 (2005) 18-24.
- [6] M. Niinomi, *Metallic biomaterials*, *J. Artif. Organs* 11 (2008) 105-110.
- [7] T. Hanawa, *Materials for metallic stents*, *J. Artif. Organs* 12 (2009) 73-79.
- [8] M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda, Development of new metallic alloys for biomedical applications: Review, *Acta Biomater.* 8 (2012) 3888-3903.
- [9] V. Goriainov, R. Cook, J. M. Latham, D. G. Dunlop, R. O. C. Oreffo, Bone and metal: An orthopaedic perspective on osseointegration of metals; Review, *Acta Biomater.* 10 (2014) 4043-4057.
- [10] D. Sgouras, R. Duncan, Methods for the evaluation of biocompatibility of soluble synthetic polymers which have potential for biomedical use: 1 – Use of the tetrazolium-based colorimetric assay (MTT) as a preliminary screen for evaluation of in vitro cytotoxicity, *J. Mater. Sci. - Mater. Med.* 1 (1990) 61-68.
- [11] E. L. McGinley, G. P. Moran, G. J. P. Fleming, Base-Metal Dental Casting Alloy Biocompatibility Assessment Using a Human-Derived Three-Dimensional Oral Mucosal Model, *Acta Biomater.*, 8 (2012) 432–438.
- [12] E. L. McGinley, G. J. P. Fleming, G. P. Moran, Development of a Discriminatory Biocompatibility Testing Model for Non-Precious Dental Casting Alloys, *Dent. Mater.* 27 (2011) 1295-1306.
- [13] M. Plecko, Ch. Sievert, D. Andermatt, R. Frigg, P. Kronen, K. Klein, S. Stübinger, K. Nuss, A. Bürki, S. Ferguson, U. Stoeckle, B. von Rechenberg, Osseointegration and biocompatibility of Different Metal Implants - A Comparative Experimental Investigation in Sheep. *BMC Musculoskelet Disord.*, 13 (2012) 1471-2474.





- [14] A. Marti, Cobalt-Base Alloys Used in Bone Surgery, *INJURY*, 31 (2000) 18-21.
- [15] M. Fathi, M. Ahmadian, M. Bahrami, Novel Bioactive Co-Based Alloy/FA nanocomposite for Dental Applications, *Dent. Res. J.*, 9 (2012) 173-179.
- [16] F. Sánchez-De Jesús, A.M. Bolarín-Miró, G. Torres-Villaseñor, C.A. Cortés-Escobedo, J.A. Betancourt-Cantera. Mechanical Alloying of Biocompatible Co–28Cr–6Mo Alloy, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 21 (2010) 2021–2026.





























