



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**Efecto de la laminación en caliente y recocido en una aleación Co – 20% Cr solidificada rápidamente para aplicaciones biomédicas.**

**TESIS**

Que para obtener el título de

**INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

**PRESENTA**

Juan Carlos Luna Manuel



Ciudad Universitaria, CDMX A 12 de noviembre, 2020



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

PRESIDENTE: Dr. Bernardo Fabian Campillo Illanes

VOCAL: Dr. José Antonio Barrera Godínez

SECRETARIO: Dra. Ana Laura Ramírez Ledesma

1er. SUPLENTE: Dr. Carlos González Rivera

2do. SUPLENTE: Dra. Rosaura Aparicio Fernández

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Conjunto "D", Departamento de Ingeniería Metalúrgica e Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Laboratorio L-B-007 edificio "B", Departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos; ambos ubicados en Ciudad Universitaria, C.P. 04510, México, Ciudad de México

**Asesor del tema:**

**Supervisor técnico:**

---

Dra. Ana Laura Ramírez Ledesma

---

Dr. Julio Alberto Juárez Islas

**SUSTENTANTE:**

---

Juan Carlos Luna Manuel

## INDICE

<b>1. Resumen.....</b>	<b>8</b>
<b>2. Justificación.....</b>	<b>10</b>
<b>3. Hipótesis.....</b>	<b>10</b>
<b>4. Objetivos. ....</b>	<b>11</b>
4.1. General. ....	11
4.2. Específicos.....	11
<b>5. Marco Teórico. ....</b>	<b>12</b>
5.1. Aleaciones base Cobalto.....	12
5.2. Transformación martensítica.....	13
5.3. Modos cinéticos de transformación martensítica.....	15
5.4. Efectos de los elementos aleantes.....	17
5.5. Aleaciones Co-Cr-Mo solidificadas convencionalmente.....	17
5.6. Solidificación rápida.....	18
5.7. Beneficios de la solidificación rápida. ....	19
5.8. Energía de falla de apilamiento. ....	20
5.9. Efecto de la segregación.....	22
5.10. Recuperación, recristalización y crecimiento de grano. ....	22
5.11. Conformado mecánico y tratamientos térmicos en aleaciones Co-Cr-Mo. 27	
5.11.1. Laminación en caliente. ....	27
5.11.2. Recocido. ....	30
5.11.3. Temple y recocido .....	31

<b>6. Metodología de trabajo.....</b>	<b>33</b>
6.1. Fabricación de aleaciones Co-20%Cr. ....	33
6.2. Laminación en caliente.....	34
6.3. Tratamiento térmico .....	36
6.4. Caracterización microestructural. ....	37
<b>7. Resultados. ....</b>	<b>39</b>
7.1. Difracción de Rayos X. ....	39
7.2. Microscopía Electrónica de Barrido.....	42
7.3. Microscopía Electrónica de Transmisión. ....	46
7.4. Ensayo de tensión. ....	52
<b>8. Discusión de Resultados. ....</b>	<b>60</b>
8.1. Modos cinéticos.....	60
8.2. Recristalización dinámica discontinua. ....	61
8.3. Evolución de la fase durante la laminación y el recocido.....	62
8.4. Transformación martensítica desde $\gamma$ -Co <sub>FCC</sub> residual durante recocido. ....	64
8.5. Endurecimiento de aleaciones Co-20%Cr. ....	65
8.6. Incremento de ductilidad.....	68
8.7. Comparación con otros trabajos .....	71
8.8. Beneficios de la solidificación rápida en el proceso. ....	74
<b>9. Conclusiones. ....</b>	<b>75</b>
<b>10. Referencias. ....</b>	<b>76</b>
<b>11. Anexo 1. Trabajo aceptado en el WBC 2020 (2938). ....</b>	<b>81</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de fases Co-Cr, K. Ishida y T. Nishizawa [2].....	13
Figura 2. Esquema de corte sin variación de la red formando a) deslizamiento de corte y b) corte “twinning” [5].....	14
Figura 3. Micrografías electrónicas de barrido en aleaciones Co-Cr-Mo-C mostrando a) $\epsilon$ -martensita atérmica formada por un temple [7], b) placas de $\epsilon$ -martensita formadas isotérmicamente luego de un tratamiento de 120 horas a 850°C [7] y c) placas de $\epsilon$ -martensita inducida por deformación producida por una laminación al 90% de reducción[9].....	16
Figura 4. Micrografía con enfriamiento lento de aleación Co-Cr-Mo-C solidificada lentamente mostrando gran cantidad de segregación [11].....	17
Figura 5. Diagrama esquemático del recocido de recristalización; a) estado deformado, b)recuperación, c) recristalización parcial, d) recristalización completa, e) crecimiento de grano y f) crecimiento anormal de grano.[21].....	24
Figura 6. Micrografías de laminación en caliente con una reducción de a) 90%[37], b) de 92.8% [38] y c) de 64% [39]. .....	29
Figura 7. Micrografías de ASTM-F75 con tratamientos térmicos en otras investigaciones, a) condición de colada y b)1100°C por 4 horas [42]. .....	31
Figura 8. Micrografía de una aleación Co-Cr-Mo solidificada convencionalmente, templada desde 1150°C y tratada térmicamente a 850°C por a)3h y b)10h [43]. .	32
Figura 9. Diagrama general del proceso de fusión y solidificación.....	34
Figura 10. Diagrama general del proceso de laminación en caliente. ....	36
Figura 11. Esquema de la historia térmica de la placa durante el proceso. ....	37
Figura 12. Difractograma de la muestra de Co-20%Cr a) en condición de colada solidificada rápidamente, b) laminada a 1050°C y c)recocida a 650 °C. ....	39
Figura 13. Micrografía obtenida por MEB de Co-20%Cr en condición de colada solidificada rápidamente, mostrando las estriaciones correspondientes a la martensita atérmica. ....	42
Figura 14. Micrografía obtenida por MEB de Co-20%Cr laminada a 1050°C.....	43

Figura 15. Micrografía obtenida por MEB de Co – 20%Cr solidificada rápidamente, laminada a 1050°C y recocida a 650°C por 30 minutos. ....	45
Figura 16. Micrografías de Co-20%Cr bajo condición de colada observadas por MET a)en campo claro, b) campo oscuro mostrando la morfología de la austenita residual con su correspondiente patrón de difracción c).....	47
Figura 17. Micrografías de Co-20%Cr observadas por MET en a)campo claro b) campo oscuro con su correspondiente patrón de difracción c) de la muestra laminada en caliente. ....	48
Figura 18. Micrografías de Co-20%Cr observadas por MET en a)campo claro b) campo oscuro con su correspondiente patrón de difracción c) de la muestra laminada a 1050°C y recocida a 650°C.....	50
Figura 19. Curvas de esfuerzo deformación real e ingenieril en las condiciones de estudio.....	52
Figura 20. Coeficiente de endurecimiento a partir la ecuación linealizada de Hollomon en las condiciones de estudio. ....	53
Figura 21. Micrografía examinada por MEB de la fractura de probetas de tensión en a)condición de colada, b) de la muestra laminada a 1050°C y c) recocida a 650°C por 30 minutos.....	58
Figura 22. Gráfica comparativa de otros trabajos de investigación [37-39,54]. ....	71

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Energía de Falla de Apilamiento en metales FCC [22].	20
Tabla 2. Comparación de características de Recristalización dinámica discontinua y continua [32].	26
Tabla 3. Intensidades relativas de las fases y %volumen de la martensita.	40
Tabla 4. Propiedades de aleación seleccionadas.	41
Tabla 5. Parámetros de red y $\gamma_{SFE}$ .	41
Tabla 6. Propiedades mecánicas de las aleaciones Co-20%Cr solidificadas rápidamente.	54
Tabla 7. Propiedades mecánicas de las aleaciones Co-20%Cr solidificadas rápidamente y laminadas en caliente.	55
Tabla 8. Propiedades mecánicas de las aleaciones Co-20%Cr solidificadas rápidamente, laminadas en caliente y recocidas.	56
Tabla 9. Resumen de propiedades mecánicas en las 3 condiciones.	57
Tabla 10. Propiedades del acero inoxidable 316L. [55].	73



## 1. Resumen

Las aleaciones base Co son utilizadas en aplicaciones biomédicas tales como ortopedia, cardiovascular, dental, entre otras; gracias a su excelente resistencia a la corrosión, biocompatibilidad, desgaste y propiedades mecánicas. Las aleaciones Co – Cr presentan las fases  $\gamma$ -Co<sub>FCC</sub> (cúbica centrada en caras) y  $\epsilon$ -Co<sub>HCP</sub> (hexagonal compacta). La transformación consiste en la reacción  $\gamma$ -Co<sub>FCC</sub>  $\leftrightarrow$   $\epsilon$ -Co<sub>HCP</sub> alrededor de los 800°C. Por debajo de esta temperatura, la fase termodinámicamente estable es la hexagonal compacta. Sin embargo, esta transformación está limitada por eventos de nucleación, por tanto, se retiene un alto porcentaje de la fase metaestable FCC a temperatura ambiente.

En recientes estudios se demostró que un incremento en la velocidad de solidificación 278 K/s (solidificación rápida) produce efectos positivos en aleaciones base Co – Cr. Entre los que se encuentran una extensión de la solución sólida, refinamiento microestructural, homogenización de la distribución del soluto en la matriz (Cr), eliminación de la segregación interdendrítica y una significativa disminución de precipitados. Lo cual, se refleja en una considerable mejora en la resistencia a la corrosión y características de biocompatibilidad. La solidificación rápida permite tener un control en la transformación martensítica por que induce una alta densidad de defectos (vacancias, fallas de apilamiento, dislocaciones, entre otros). El presente trabajo de tesis tiene como propósito diseñar, desarrollar y validar una ruta de fabricación para una aleación base Co – Cr. A su vez, evaluar el efecto de la laminación en caliente y recocido en una aleación Co – 20% Cr solidificada rápidamente para aplicaciones biomédicas.

Se llevó a cabo la fusión de Co y Cr con pureza comercial, por inducción al vacío con atmosfera controlada de argón (Ar), en crisoles de alúmina recristalizada.

La aleación solidificada en un molde rectangular con un sistema de enfriamiento acoplado. Las placas rectangulares solidificadas rápidamente se sometieron a un tratamiento térmico de homogenización a una temperatura de 1050°C durante 1

hora, posteriormente, se llevó a cabo laminación unidireccional a la misma temperatura hasta un porcentaje de reducción del 80.3., la placa fue enfriada en aire quieto a temperatura ambiente. Para relevar los esfuerzos generados durante la deformación plástica, se realizó un tratamiento térmico de recocido a una temperatura de 650°C durante 30 minutos.

La cuantificación del %volumen de fase  $\epsilon$ -Co<sub>HCP</sub> y  $\gamma$  – Co<sub>FCC</sub> se realizó con patrones de difracción de Rayos X en cada condición. La caracterización se realizó por microscopia electrónica de barrido para evaluar la microestructura durante el proceso, la muestra colada presenta  $\epsilon$ -martensita atérmica ( $\epsilon_{ater}$ ) dentro de dendritas columnares en dirección de la solidificación, la muestra de laminación formó placas de  $\epsilon$ -martensita inducida por deformación ( $\epsilon_{SIT}$ ) dentro de granos austeníticos de bloque en dirección de la laminación. Y por último, el tratamiento térmico de recocido relevó de esfuerzos internos sobre granos refinados, recuperados y recristalizados. Microscopia electrónica de transmisión mostró placas autonucleadas entre placas de  $\epsilon_{SIT}$  en laminación en caliente dentro de granos austeníticos, mientras en recocido, las placas autonucleadas se minimizan. Se realizaron ensayos de tensión bajo la norma ASTM E-08 en una máquina de ensayos universales Instron 1125. La ductilidad paso de 4.3% en condición de colada al 27.8% en condición de recocido y la resistencia última a la tensión incremento de 278.9 a 1166.3 MPa. Las mediciones de dureza Vickers fueron realizadas en un durómetro THBRV -187.5 V.

## **2. Justificación**

El propósito de este proyecto es diseñar una ruta de fabricación de aleaciones base Co – Cr para que puedan usarse para el diseño de dispositivos biomédicos que ayuden a reestablecer funciones biológicas específicas en el cuerpo humano. Proporcionando una mejor calidad de vida en divisiones como ortopedia, cardiovascular, dental y craneofacial.

Los resultados más relevantes del presente trabajo serán presentados de forma oral en el 11° World Biomaterials Congress (WBC) 2020, el cual se llevará a cabo en Glasgow, Escocia.

## **3. Hipótesis.**

La implementación de procesos termo – mecánicos, como lo es, la laminación en caliente aunado a un posterior tratamiento térmico de relevado de esfuerzos, permitirá mejorar las propiedades mecánicas de las aleaciones base Co – Cr solidificadas rápidamente potenciando su uso en aplicaciones biomédicas.

#### **4. Objetivos.**

##### 4.1. General.

Diseñar, desarrollar y validar una ruta de fabricación viable para la obtención de aleaciones base Co – Cr solidificadas rápidamente que involucre el uso de procesos termo – mecánicos y de tratamientos térmicos, los cuales permitirán mejorar las propiedades mecánicas en estas aleaciones.

##### 4.2. Específicos.

- Estudiar el efecto de la laminación en caliente respecto a los cambios microestructurales y propiedades mecánicas de las aleaciones bajo estudio.
- Interpretar el efecto de la laminación en caliente respecto a la transformación martensítica de la aleación Co – Cr solidificada rápidamente.
- Analizar el impacto del tratamiento térmico de relevado de esfuerzos posterior a la laminación en caliente sobre la microestructura y comportamiento mecánico.
- Evaluar las propiedades mecánicas en cada etapa del proceso.

## 5. Marco Teórico.

### 5.1. Aleaciones base Cobalto.

Las aleaciones base Co son ampliamente utilizadas en aplicaciones biomédicas en divisiones como ortopedia, cardiovascular, dental y craneofacial, debido a su excelente resistencia a la corrosión, desgaste y propiedades mecánicas [1]. Usualmente, las aleaciones base Co – Cr presentan las fases  $\gamma$ -Co<sub>FCC</sub> (cúbica centrada en caras) y  $\epsilon$ -Co<sub>HCP</sub> (hexagonal compacta). Así, las propiedades mecánicas, de corrosión y biocompatibilidad que poseen dependen de las cantidades relativas presentes de las mismas en la aleación.

La transformación de fase consiste en pasar de una estructura cristalina  $\gamma$ -Co<sub>FCC</sub> a  $\epsilon$ -Co<sub>HCP</sub>, la cual ocurre alrededor de los 840 °C, como se observa en el diagrama de fases binario del sistema Co – Cr [2], de la *Fig. 1*, según el diagrama de fases, por debajo de esta temperatura, la fase estable es hexagonal compacta,  $\epsilon$ -Co<sub>HCP</sub>[2]. Sin embargo, la transformación de fase  $\gamma \leftrightarrow \epsilon$  está limitada por eventos de nucleación, que producen fallas de apilamiento y esto a su vez, tiene como resultado la presencia de la fase metaestable FCC a temperatura ambiente.

Para poder entender el amplio escenario de la transformación martensítica en las aleaciones base Co solidificadas rápidamente y, a su vez, el impacto de la laminación en caliente y subsecuente tratamiento térmico sobre sus características microestructurales y propiedades mecánicas, se deben tener en cuenta los conceptos que a continuación se esbozan.

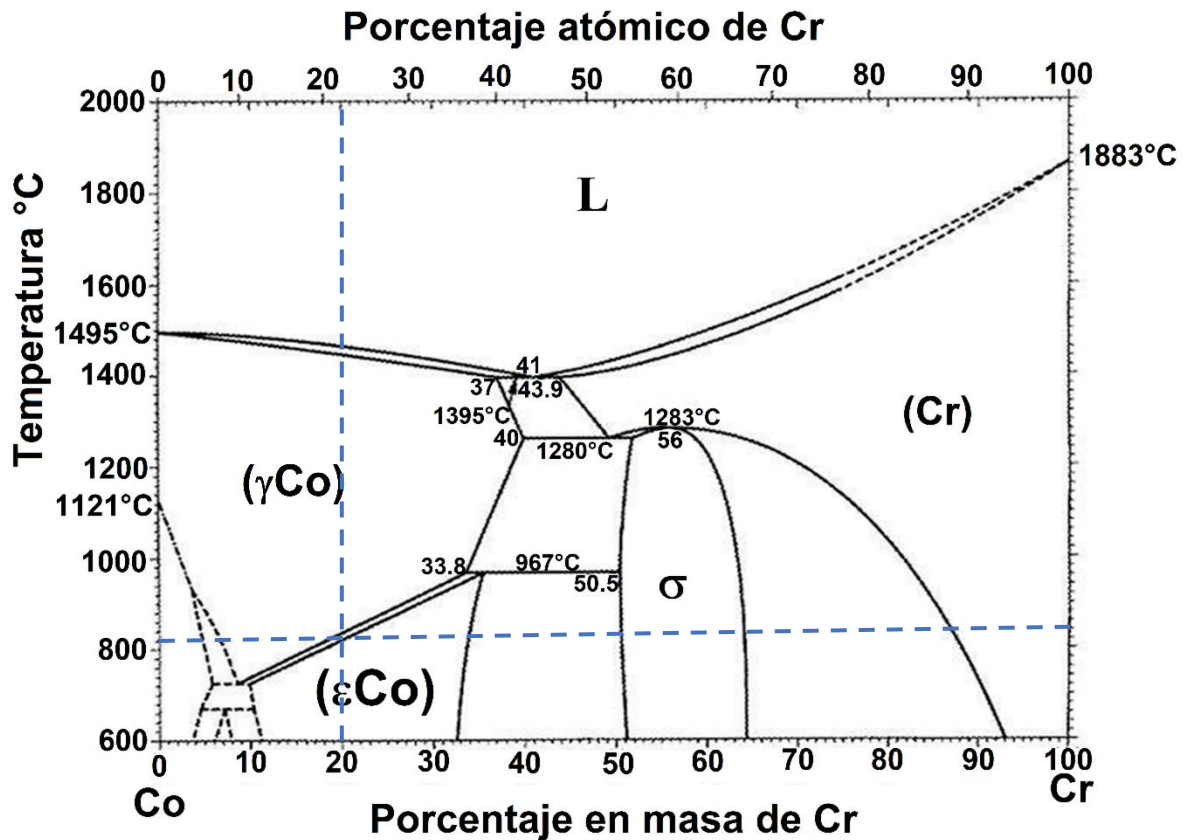


Figura 1. Diagrama de fases Co-Cr, K. Ishida y T. Nishizawa [2].

## 5.2. Transformación martensítica.

La transformación martensítica se define como: “Una transformación de fase que ocurre por un movimiento cooperativo de átomos. Y el producto de dicha reacción es denominado como martensita” [3].

Esta transformación presenta 3 características importantes: 1) es adifusional, es decir, la composición del producto es la misma que la de la fase original [4], 2) se produce por un proceso de deformación por corte, y 2) la cinética y morfología está dominada por la energía de deformación, originada por los desplazamientos de tipo cortante [5], como se ilustra en la Fig. 2.

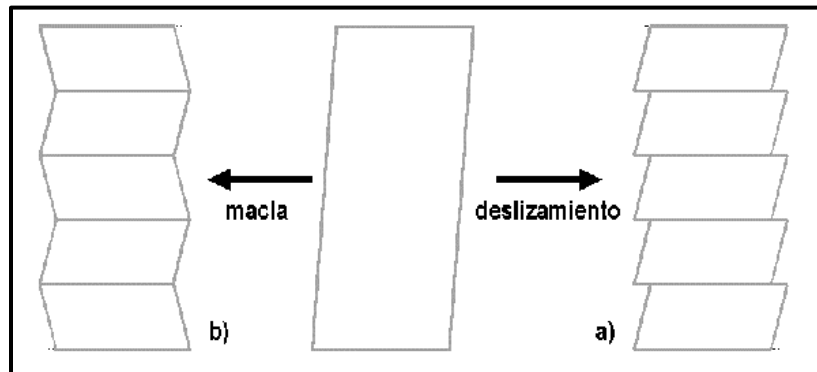


Figura 2. Esquema de corte sin variación de la red formando a) deslizamiento de corte y b) corte "twinning" [5]

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

- La fase  $\gamma\text{-Co}_{FCC}$  se transforma de manera adifusional en  $\epsilon\text{-Co}_{HCP}$  por debajo de los 840°C, aproximadamente (Fig. 1). La transformación de fase ocurre si la diferencia entre las energías libres de  $\gamma\text{-Co}_{FCC}$  y  $\epsilon\text{-Co}_{HCP}$  excede la energía adicional requerida, está en función de la energía de superficie y la energía de esfuerzos por la deformación. Es decir, el exceso de energía libre es necesaria para que la transformación se lleve a cabo [3-5].
- Los cristales de martensita se forman en planos definidos respecto a la estructura cristalina de la fase original. El plano hábito (no distorsionado) corresponde al  $\{111\}\gamma\text{-Co}_{FCC} // \{0001\}\epsilon\text{-Co}_{HCP}$ .
- Los ejes cristalográficos de los cristales  $\epsilon\text{-Co}_{HCP}$  producidos en un cristal  $\gamma\text{-Co}_{FCC}$  tienen una relación definida a aquellos cristales  $\gamma\text{-Co}_{FCC}$  sin transformar.
- Se genera un relieve superficial luego de formarse los cristales de martensita. Debido al cambio de volumen asociado con el cambio de estructura.
- El cambio de forma es compensado mediante mecanismos de deformación por corte de red invariante, es decir, mecanismos de deformación plástica como deslizamiento de dislocaciones y maclado.

También es importante mencionar que la martensita crece en todas direcciones cuando se cuenta con elevado número de centros de nucleación. Los frentes de crecimiento de placas de martensita chocan entre sí, además, con la austenita presente durante el proceso. Provocando esfuerzos internos, de tipo plásticos y elásticos [5].

Estos esfuerzos internos tienen 2 consecuencias: 1) provocan la transformación martensítica desde la austenita formando placas más pequeñas que las iniciales, y a su vez, éstas generan nuevos esfuerzos residuales, provocando nuevas placas. Es decir, se detona la transformación martensítica, este fenómeno ha sido denominado autonucleación, por Cohen [5], 2) parte de la austenita residual no transforma porque se estabiliza a partir de esfuerzos internos cuando el proceso está muy avanzado [5].

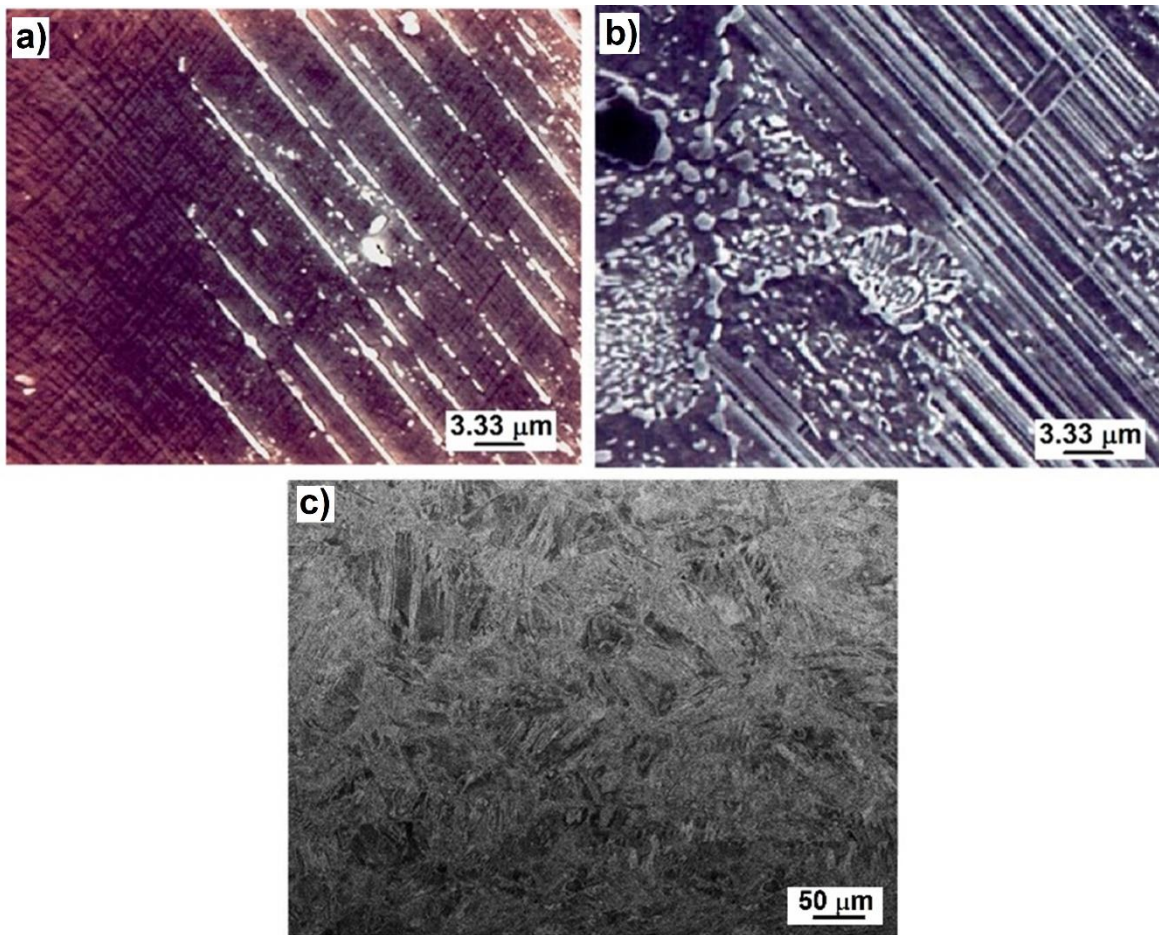
### **5.3. Modos cinéticos de transformación martensítica.**

La transformación martensítica en las aleaciones base Co – Cr puede ser inducida a través de tres modos cinéticos: atérmico, isotérmico e inducida por deformación. Dichos modos cinéticos surgen a partir del mismo mecanismo de transformación martensítica, pero, la diferencia fundamental se encuentra en el crecimiento de las placas de  $\epsilon$ -martensita y el número de centros de nucleación que se generan de éstos. La martensita atérmica tiene una morfología de matrices sobresaturadas de marcas transgranulares rectas conocidas como “estriaciones”, tal como se muestra en la *Fig. 3a*; estas a su vez están conformadas de placas delgadas y cortas. Todo esto está englobado, dentro de dendritas columnares, en aleaciones Co-Cr-Mo-C, y además se forman entorno a precipitados [6,7].

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



La martensita isotérmica consta de una fase  $\epsilon$ - $Co_{HCP}$  “difusional” que consta de granos y subgranos formados durante el tratamiento isotérmico. El crecimiento está en función de la temperatura y tiempo de permanencia, asimismo los precipitados de  $CoCr$  y  $Co_3Cr$  [6,8]. La martensita inducida por deformación presenta una morfología de placas alargadas y gruesas dentro de granos recristalizados, como se observa en la Fig. 3c [9].



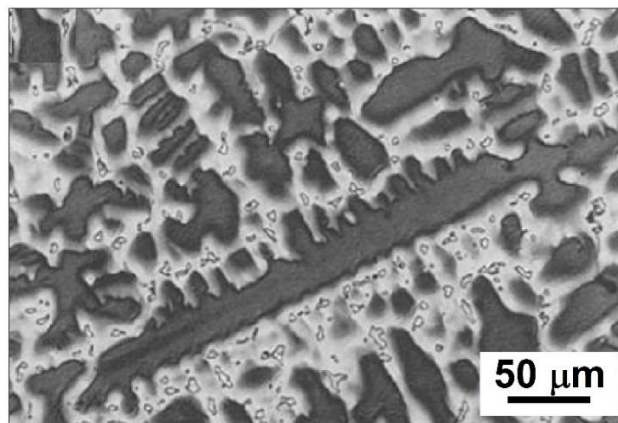
*Figura 3. Micrografías electrónicas de barrido en aleaciones Co-Cr-Mo-C mostrando a)  $\epsilon$ -martensita atérmica formada por un temple [7], b) placas de  $\epsilon$ -martensita formadas isotérmicamente luego de un tratamiento de 120 horas a 850°C [7] y c) placas de  $\epsilon$ -martensita inducida por deformación producida por una laminación al 90% de reducción[9].*

#### 5.4. Efectos de los elementos aleantes.

Las aleaciones Co-Cr pueden contener elementos aleantes que modifiquen la transformación martensítica  $\gamma\text{-Co}_{FCC} \leftrightarrow \varepsilon\text{-Co}_{HCP}$ . Los elementos que estabilizan la fase  $\gamma\text{-Co}_{FCC}$  son C, N, Ni, Fe, Mn, V, Ti, Zr, Ta y Nb, siendo C el elemento más influyente en la transformación, al igual que N como dopante. Los elementos que estabilizan la fase  $\varepsilon\text{-Co}_{HCP}$  son Cr, Mo, Ca y Si [10]. Es importante resaltar que las propiedades mecánicas derivadas, son el producto del manejo de la transformación martensítica.

#### 5.5. Aleaciones Co-Cr-Mo solidificadas convencionalmente.

En las aleaciones Co – Cr – Mo – C solidificadas convencionalmente, es decir, a velocidades de enfriamiento bajas (0.5 K/s), por ejemplo, la fundición por inversión basado en la fundición a cera perdida, se retiene la fase  $\gamma\text{-Co}_{FCC}$  a temperatura ambiente [11]. Además, que este proceso genera una microestructura dendrítica con gran cantidad de precipitados, como carburos y compuestos intermetálicos [12], pero sobre todo se tiene una gran cantidad de segregación interdendrítica[11], como se observa en la *Fig. 4*.



*Figura 4. Micrografía con enfriamiento lento de aleación Co-Cr-Mo-C solidificada lentamente mostrando gran cantidad de segregación [11].*

Las aleaciones Co-Cr-Mo-C tienen una microestructura de colada compuesta de marcadas dendritas donde prevalecen las fases  $\gamma$ ,  $\epsilon$ ,  $\sigma$  y el Eutéctico además de los precipitados en los límites de las dendritas [11,12], en consecuencia, es una microestructura con propiedades mecánicas pobres y una baja resistencia a la corrosión.

### **5.6. Solidificación rápida.**

La solidificación rápida se basa en la extracción de calor del líquido a velocidad elevada. Existen múltiples técnicas agrupadas en técnicas de atomización y técnicas de depósito, por ejemplo; aplastamiento, colada sobre una rueda, atomización, fusión superficial mediante haz de electrones o por láser, etc.

La solidificación rápida (SR) afecta a la microestructura, las propiedades del material solidificado y a su respuesta a los diversos postratamientos térmicos. Las principales variaciones respecto a los métodos convencionales de colada son la extensión de la solubilidad en estado sólido, disminución del tamaño de grano, modificación del esquema de segregación, formación de fases metaestables, obtención de altas concentraciones de defectos de red y de vidrios metálicos [13].

La alta velocidad de enfriamiento permite al líquido tener temperatura inferior a la temperatura de solidificación de equilibrio antes de que se inicie la nucleación de fases sólidas (subenfriamiento). De esta forma, la solidificación tiene lugar en unas condiciones muy alejadas de las de equilibrio, lo que conduce a la obtención de sólidos con microestructuras y propiedades diferentes a las obtenidas por colada convencional. La diferencia entre la temperatura de solidificación en equilibrio y la temperatura a la que se produce la nucleación, se le denomina subenfriamiento de nucleación, el cual está relacionado a la selección de fase en el inicio de la solidificación. El valor de la velocidad del frente de solidificación se relaciona con el tipo de intercara sólido-líquido durante el proceso de solidificación [14].

## 5.7. Beneficios de la solidificación rápida.

Recientemente se ha iniciado el estudio de los beneficios de la solidificación rápida en aleaciones Co–Cr [15-19]. Los resultados experimentales más sobresalientes de diversas investigaciones se resumen a continuación: eliminación de la segregación interdendrítica, disminución de precipitados, refinamiento microestructural, homogenización de la distribución de soluto en la matriz (Cr). Lo anterior, trae consigo, una mejora considerable en resistencia a la corrosión y características de biocompatibilidad en dichos materiales [15,16,17].

También se demostró que la solidificación rápida promueve la formación de una gran cantidad de defectos cristalinos que funcionan como sitios de nucleación efectivos para la formación de embriones de  $\epsilon$ -Co<sub>HCP</sub> martensita facilitando su transformación de fase [15].

Específicamente, A. L. Ramírez – Ledesma y su grupo de trabajo reportaron que la solidificación rápida en aleaciones Co – Cr con una tasa de enfriamiento de ~278 K/s [15], promueve diversas modificaciones microestructurales. Como, por ejemplo, extensión de la solución sólida, con base al diagrama de fases, expuesto en la Fig. 1, eliminación de la segregación interdendrítica, disminución de los precipitados, específicamente la fase  $\sigma$ , refinamiento microestructural, etc. Por otro lado, se obtuvo un incremento en la conversión de la fase de  $\epsilon$ -Co<sub>HCP</sub> (martensita atérmica), con un volumen de 97.26% [16,17].

Esto debido a la gran cantidad de defectos, vacancias, dislocaciones, fallas de apilamiento y sus correspondientes intersecciones, etc. [16].

Finalmente, se ha demostrado que la ausencia de segregación interdendrítica y la disminución de precipitados mejoran la resistencia a la corrosión de estos materiales en medios biológicos, presentando incluso mejor comportamiento que el acero inoxidable 316 L [18,19]. Respecto a las características de biocompatibilidad, resultados preliminares mostraron una mejora en comparación al acero inoxidable 316 L [18,19].

## 5.8. Energía de falla de apilamiento.

La energía de falla de apilamiento (Stacking Fault Energy,  $\gamma_{SFE}$ ) determina la medida en que las dislocaciones unitarias se disocian en dislocaciones parciales. Esta disociación es promovida por un bajo valor de  $\gamma_{SFE}$ , donde se dificulta el trepado y el deslizamiento cruzado de las dislocaciones, por lo tanto, la disociación es responsable de la recuperación.

En metales cúbicos existen 2 mecanismos básicos de deformación, desplazamiento y maclado, este mecanismo se relaciona al valor de  $\gamma_{SFE}$ . La tendencia a deformarse por maclado es predominante si la  $\gamma_{SFE}$  es media a alta, además se incrementa si la temperatura de deformación es baja o la velocidad de deformación se incrementa. [20, 21]

El Pb y Al exhiben valores altos en  $\gamma_{SFE}$ , mientras que Ag y Cu presenta valores bajos. Por otro lado, la Ag alcanza altos valores de densidad de dislocaciones y energía almacenada. Una pequeña parte de la energía gastada durante la deformación es almacenada en los materiales, lo cual corresponde a la disminución de la velocidad de endurecimiento con respecto a la deformación [21]. En general, metales con estructura BCC se deforman por desplazamiento. En la *Tabla 1* se presenta los valores de  $\gamma_{SFE}$  para metales con estructura cristalina FCC.

*Tabla 1. Energía de Falla de Apilamiento en metales FCC [22].*

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

En aleaciones base cobalto, la  $\gamma_{SFE}$  se considera baja entre 0 a 15 mJ/m<sup>2</sup> donde el mecanismo dominante es la transformación inducida por deformación (Strain Induced Transformation, SIT). Y con valores entre 15 a 50 mJ/m<sup>2</sup> se requiere maclado [23].

El método propuesto por Olson y Cohen [24] para calcular de manera termodinámica la energía de falla de apilamiento,  $\gamma_{SFE}$ , para sistemas de aleaciones que sufren transformaciones martensíticas del tipo FCC  $\leftrightarrow$  HCP está planteado en la siguiente expresión. La cual involucra la suma de la energía volumínica y el término de la energía de superficie, y está dada por:

$$\gamma_{SFE} = 2\rho\Delta G^{\gamma\leftrightarrow\varepsilon} + 2\sigma^{\gamma\leftrightarrow\varepsilon}$$

donde  $\Delta G^{\gamma\leftrightarrow\varepsilon}$  (J mol<sup>-1</sup>) y  $\sigma^{\gamma\leftrightarrow\varepsilon}$  (mJ m<sup>-2</sup>) son la diferencia en energía libre de Gibbs y la energía de interfase entre las fases  $\gamma$ -Co<sub>FCC</sub> y  $\varepsilon$ -Co<sub>HCP</sub>, respectivamente. Y  $\rho$  (mol m<sup>-2</sup>) es la densidad atómica del plano {111} $\gamma$ -Co<sub>FCC</sub> por mol, el cual está dado por:

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

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

Las fallas de apilamiento se producen en la fase  $\gamma$ -Co<sub>FCC</sub> cuando las dislocaciones se disocian en parciales de Shockley como consecuencia de presentar energía de falla de apilamiento ( $\gamma_{SFE}$ ) relativamente baja. En particular, un valor de  $\gamma_{SFE}=0$  permite a una falla de apilamiento ser inestable y propagarse indefinidamente por toda la matriz. Un valor de  $\gamma_{SFE}<0$  favorece el desarrollo espontáneo de grupos de dislocaciones parciales o núcleos de fase hexagonal [25].

La densidad de probabilidad de este tipo de defectos es de 10<sup>5</sup>-10<sup>7</sup> núcleos/cm<sup>3</sup>. Durante el recocido por encima de la temperatura crítica, los defectos estructurales de alta energía local requeridos por los embriones de  $\varepsilon$ -Co<sub>HCP</sub> martensita persisten y se crean más [26]. Bajo estas condiciones se espera que las fallas de apilamiento se prolonguen indefinidamente [27,28].

### **5.9. Efecto de la segregación.**

En una aleación de Co-28.5Co-5.7Mo-0.25C-0.35Ni-0.3Fe-0.5Si en condición de colada solidificada convencionalmente, se reporta una microestructura con la presencia de carburos gruesos de tipo  $M_{23}C_6$ , donde M=Cr, Mo, Co, típicamente contenidos en dendritas. Además, se encontró al Cr y Mo con un alto grado de segregación [12]. Se reportó menos del 12% de la fase de martensita  $\epsilon-Co_{HCP}$ , la cual se encontró dentro de las dendritas de  $\gamma-Co_{FCC}$ . La fase de  $\epsilon-Co_{HCP}$  martensita atérmica fue identificada por las estriaciones relacionadas al plano hábito entre ambas fases, sin embargo, la transformación martensítica se llevó de manera incompleta [27]. Por otro lado, un bajo porcentaje de la fase de martensita  $\epsilon-Co_{HCP}$  implica que el crecimiento de la fase martensítica está restringido por la incoherencia de las interfases  $\gamma-Co_{FCC}/\epsilon-Co_{HCP}$ , la energía intrínseca de apilado que produce el C sobresaturado y una baja densidad de núcleos de martensita. Además, en la transformación martensítica influye el tamaño de grano, en este caso dendritas, como se observa en la *Fig. 7a* [29,30,31].

### **5.10. Recuperación, recristalización y crecimiento de grano.**

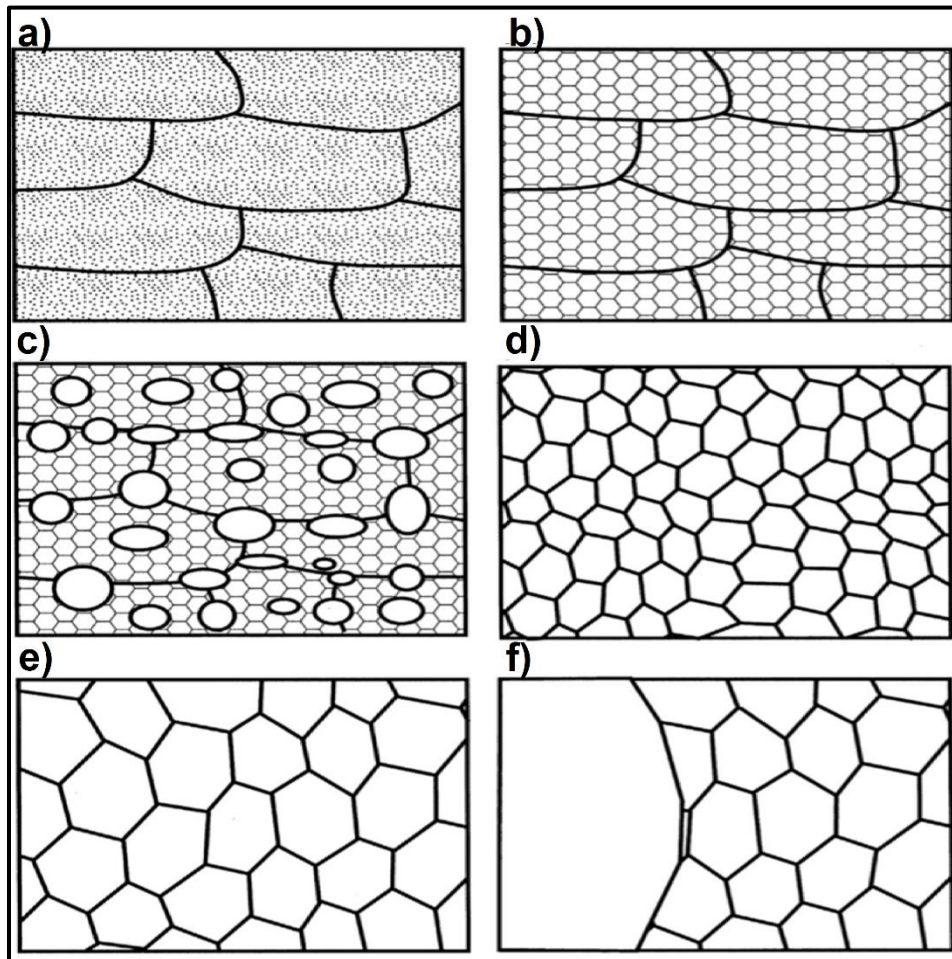
La energía libre de un material cristalino aumenta durante la deformación por la presencia de dislocaciones e interfases, y un material que contiene estos defectos es termodinámicamente inestable. La termodinámica sugiere que los defectos deberían desaparecer espontáneamente, sin embargo, los mecanismos atomísticos necesarios son a menudo muy lentos a bajas temperaturas homólogas, por lo tanto, las estructuras de defectos inestables se retienen después de la deformación, como se presenta en la *Fig. 5a*.

Si el material se calienta posteriormente a una temperatura alta (recocido), los procesos activados térmicamente, como la difusión en estado sólido, proporcionan mecanismos mediante los cuales los defectos pueden eliminarse o disponerse alternativamente en configuraciones de menor energía. Al recocer un metal trabajado en frío a una temperatura elevada, la microestructura y las propiedades pueden restaurarse parcialmente a sus valores originales mediante la recuperación en la que se produce la aniquilación y la reorganización de las dislocaciones [21].

Durante la recuperación, los cambios microestructurales son relativamente homogéneos y generalmente no afectan los límites entre los granos deformados; como se muestra en la *Fig. 5b*. Si los procesos de recuperación ocurren durante la deformación a altas temperaturas, se denomina recuperación dinámica y juega un papel importante en el trabajo en caliente de los materiales [21]. La recuperación, implica solo una restauración parcial de las propiedades porque la estructura de dislocación no se elimina por completo, sino que alcanza un estado metaestable, *Fig. 5b*. Durante la recristalización se forman nuevos granos libres de dislocación dentro de la estructura deformada o recuperada, *Fig. 5c*. Estos luego crecen y consumen los granos viejos, dando como resultado una nueva estructura de grano con una baja densidad de dislocación *Fig. 5d*. La recristalización puede tener lugar durante la deformación a temperaturas elevadas y esto se denomina recristalización dinámica [21].

El material siempre contendrá límites de grano, que son termodinámicamente inestables. Un recocido adicional puede resultar en el crecimiento de granos, en el cual se eliminan los granos más pequeños, crecen los granos más grandes y los límites de los granos suponen una configuración de energía más baja, *Fig. 5e*. En ciertas circunstancias, este crecimiento normal del grano puede dar paso al crecimiento selectivo de unos pocos granos grandes, *Fig. 5f*, un proceso conocido como crecimiento anormal del grano o recristalización secundaria [21].





*Figura 5. Diagrama esquemático del recocido de recristalización; a) estado deformado, b) recuperación, c) recristalización parcial, d) recristalización completa, e) crecimiento de grano y f) crecimiento anormal de grano.[21]*

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

**Discontinuos**, ocurren de manera heterogénea en todo el material, de modo que pueden describirse formalmente en términos de etapas de nucleación y crecimiento, los fenómenos "discontinuos" incluyen crecimiento discontinuo de granos secundarios, recristalización primaria y crecimiento anormal de granos. [20,21]

Alternativamente, **continuos**, pueden ocurrir de manera uniforme, de modo que las microestructuras evolucionen gradualmente sin nucleación identificable y etapas de crecimiento. Los fenómenos "continuos" incluyen la recuperación por crecimiento de granos secundarios, recristalización continua y crecimiento normal de granos. Esta es una categorización fenomenológica que no implica la operación de ningún micromecanismo en particular [21].

La recristalización dinámica se describe como nuevos granos originados en los límites de granos previos, continuando la deformación, la densidad de dislocación en nuevos granos incrementa, así la fuerza motriz para el crecimiento de grano se detiene, y los granos recristalizados eventualmente cesan de crecer, como se explica en la *Tabla. 2* [21].

Tabla 2. Comparación de características de Recristalización dinámica discontinua y continua [32].

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

Donde  $T_f$  es Temperatura de fusión,  $\epsilon_c$  es energía crítica de nucleación y  $\gamma_{SFE}$  es energía de falla de apilamiento.

Cuando la separación entre las dislocaciones parciales aumenta, la falla de apilamiento es mayor y se produce menor  $\gamma_{SFE}$ . A su vez, entre menor sea la  $\gamma_{SFE}$  más difícil será el deslizamiento tipo cruzado, por lo tanto, la recuperación estática se inhibe y la recuperación es dinámica produciendo granos-subgranos menores y de distribución incoherente.

Cuando  $\gamma_{SFE}$  es baja, la recristalización dinámica puede ocurrir simultáneamente con la recuperación dinámica. La recristalización dinámica se promueve solo si la deformación alcanzó un valor crítico en densidad de dislocaciones, debido que estos proveen de energía de deformación necesaria [21].

## **5.11. Conformado mecánico y tratamientos térmicos en aleaciones Co-Cr-Mo.**

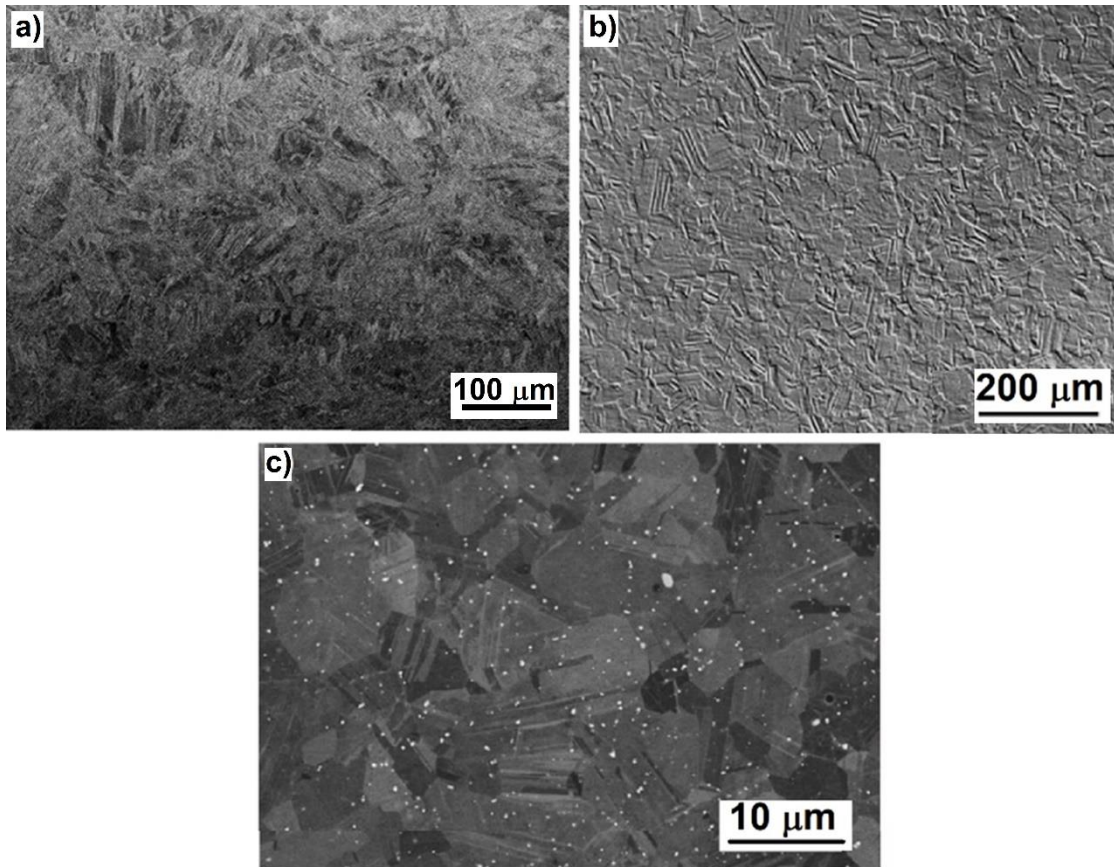
### **5.11.1. Laminación en caliente.**

Los tratamientos termo-mecánicos utilizados determinan el tamaño y la distribución de las placas  $\epsilon$ - $Co_{HCP}$  resultantes y el grado de endurecimiento del material producto de la interacción entre dislocaciones con fronteras de interfase  $\gamma$ - $Co_{FCC}/\epsilon$ - $Co_{HCP}$  a lo largo de la estructura [33]. El porcentaje de fase  $\epsilon$ - $Co_{HCP}$  para las aleaciones Co-Cr-Mo obtenidas por fusión a la cera perdida exhibe valores de 2 a 12 % en volumen [34], los procesos de forja al 10 % muestran un 35 % en volumen [35], partículas atomizadas presentan el 64 % en volumen [36].

Según diversos autores, los tratamientos termo – mecánicos como la forja y laminación en caliente presentan una alternativa de endurecimiento, de manera que exhiben mayor resistencia y ductilidad luego de estos procesos. En sistemas de aleación estandarizados como ASTM F1537 de composición Co–28Cr–6Mo–0.13N–0.04C–0.5Si se logró el endurecimiento con laminación en caliente hasta una reducción del 90%, exhibiendo una resistencia última a la tensión de 1400 MPa y 12% de elongación, en dicho estudio se propone al aumento de densidad de dislocaciones como causa del endurecimiento [37].

En otro estudio, se logró el endurecimiento de una aleación biomédica Co-29Cr-6Mo-0.39Si-0.14N-0.05C con una laminación en caliente hasta una reducción de 92.8%, obteniendo una resistencia última de tensión de 1404 MPa y una elongación de 21.39%. Se propone que el endurecimiento está directamente relacionado con el refinamiento de grano, como se observa en la *Fig. 6b*, y las numerosas maclas de recocido limitan el movimiento de las dislocaciones [38].

La influencia del C en las aleaciones Co-Cr-Mo convencionales es importante porque forma una gran cantidad de carburos diversos que favorece el endurecimiento por precipitación de segunda fase [39]. En dicho estudio se utilizó Co–28Cr–9W–1Si–0.01Ni con variación en la concentración de C, la muestra fue laminada en caliente hasta un 64% de reducción, exhibiendo una resistencia última de tensión de 1400 MPa con 37% de elongación. La elongación aumentó con el incremento del contenido de carbono cuando la concentración de carbono es baja. Las partículas gruesas de carburo  $M_{23}C_6$ , como se observa en la *Fig. 6c*, formadas por concentraciones más altas de carbono fueron perjudiciales para la ductilidad. Por lo tanto, se obtuvo un alargamiento máximo a la falla a concentraciones de carbono de alrededor del 0,1% en masa [39].



*Figura 6. Micrografías de laminación en caliente con una reducción de a) 90% [37], b) de 92.8% [38] y c) de 64% [39].*

Las propiedades mecánicas que presentan las aleaciones con altos porcentajes de Ni son superiores alcanzando una elongación hasta 60% y resistencia última de tensión de 900 MPa, sin embargo, tienen una gran desventaja, los iones de Ni liberados dentro del cuerpo humano producen inflamaciones cutáneas como hinchazón, enrojecimiento, prurito en la piel, reacciones alérgicas hasta cáncer [40].

### 5.11.2. Recocido.

Los tratamientos térmicos de recocido en aleaciones Co-Cr-Mo-C permiten modificar la estructura de colada, obteniendo una matriz de granos homogéneos y en constante crecimiento modificando la estructura dendrítica, se disuelven parcialmente los precipitados en función del contenido de carbono [41]. Sin embargo, altas temperaturas de tratamiento, igual o superior a 1100°C, promueve preferencialmente la precipitación y crecimiento de precipitados en los límites de grano [42], como se observa en la *Fig. 7a*. Por lo tanto, el tamaño y distribución de los precipitados, así como, las propiedades mecánicas resultantes son una función del tratamiento térmico.

El objetivo de los tratamientos térmicos es, principalmente, disolver los precipitados caracterizados como carburos, presentes en las aleaciones como ASTM F-75, como se presenta en la *Fig. 7b* [42-44]. De esta forma, se incrementan las propiedades mecánicas de resistencia y ductilidad. En diversos trabajos de investigación, se reportan tratamientos térmicos en temperaturas desde 815-1100°C por tiempos hasta de 6 horas [42,43]. En dichos trabajos, las propiedades mecánicas alcanzan hasta 800 MPa y 11% de elongación en muestras tratadas térmicamente.

No obstante, la resistencia a la corrosión no presenta cambio considerable, debido a que la muestra tratada térmicamente presenta corrosión intergranular en límites de grano, donde se alojan los precipitados; mientras que en condición de colada las múltiples fases y precipitados favorecen la corrosión [44].

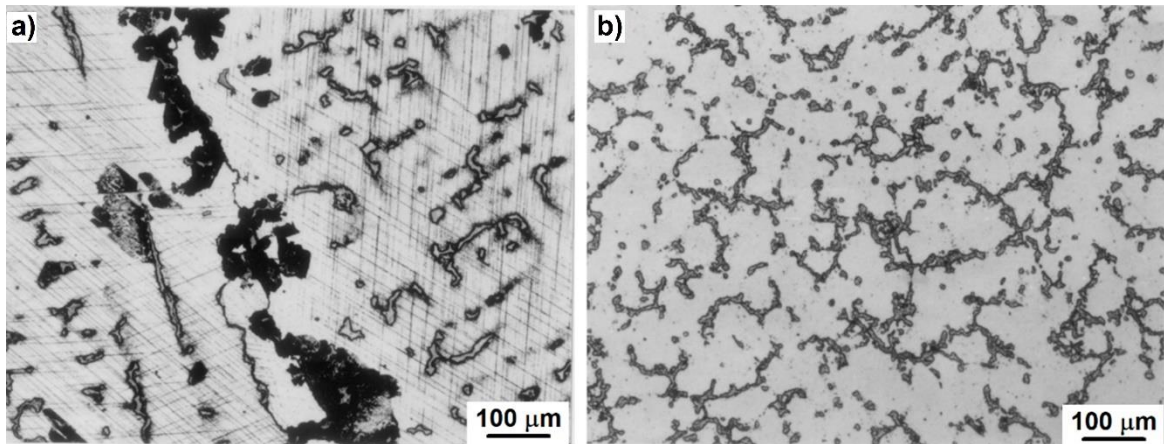


Figura 7. Micrografías de ASTM-F75 con tratamientos térmicos en otras investigaciones, a) condición de colada y b) 1100°C por 4 horas [42].

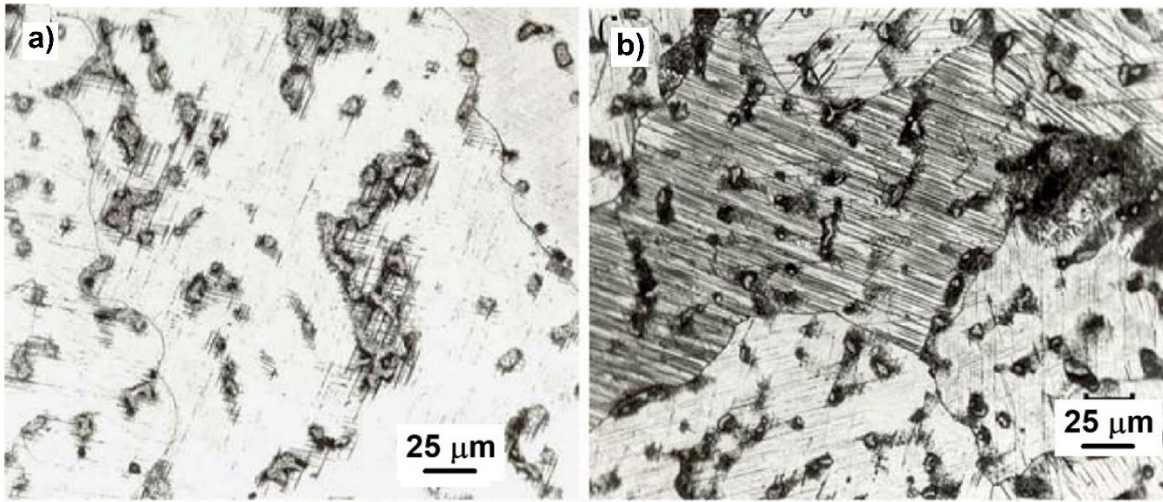
### 5.11.3. Temple y recocido

En aleaciones Co-Cr-Mo, la aplicación de un recocido permite incrementar sitios de nucleación para la transformación martensítica atérmica sobre la aleación templada. El temple o enfriamiento fuera del equilibrio produce sobresaturación de vacancias alrededor de las dislocaciones produciendo una configuración apropiada para desarrollar núcleos de martensita [43].

El recocido a 850°C luego del temple genera nucleación de la fase de martensita  $\epsilon$ -Co<sub>HCP</sub> alrededor de los carburos gruesos y el desarrollo simultáneo de placas de martensita gruesas dispersas paralelas predominantemente desde el centro de los brazos de dendrita, como se observa en la Fig. 8 [12].

La nucleación se produce en regiones que rodean a los carburos gruesos a distancias de 5 a 10 μm de las interfaces de carburo, pero no en las interfases de carburo/matriz. Además, las placas isotérmicas de martensita desarrolladas en la mayor parte de la matriz siguen direcciones paralelas a las estrías asociadas con la martensita atérmica, como se observa en la Fig. 8b.





*Figura 8. Micrografía de una aleación Co-Cr-Mo solidificada convencionalmente, templada desde 1150°C y tratada térmicamente a 850°C por a)3h y b)10h [43].*

## **6. Metodología de trabajo.**

### **6.1. Fabricación de aleaciones Co-20%Cr.**

1. Se partió de Co y Cr, de pureza comercial, estos se colocaron en un crisol de alúmina recristalizada para evitar la contaminación del baño líquido.
2. Se utilizó un horno de inducción con sistema de vacío en el cual se realizaron 3 purgas de argón (Ar) de alta pureza, como se presenta en la *Fig. 9*, en cada una se llegó a una presión de 1 Torr.
3. La fusión tardó 45 minutos utilizando una potencia de 26 kW mientras que la temperatura de fusión llegó a 2000°C(2273.15 K), debido a los altos puntos de fusión del Co y Cr.
4. Durante esta etapa de fabricación, se llevó a cabo una refinación del baño líquido mediante control de la escoria y desgases, en el horno según la Patente en trámite MX/a/2017/008625. 2017/06/28 [45].
5. Antes del vaciado se realizaron 3 vacíos, de 20 minutos cada uno, hasta llegar a una presión de 1 Torr, la temperatura del vaciado fue de 1620°C [15].
6. Se implementó un sistema de enfriamiento acoplado al molde de cobre, para obtener un flujo de agua a temperatura ambiente por todo el tiempo de fusión y proceso de colada.
7. Para obtener las placas 10 cm x 5 cm x 7 mm, la colada del metal líquido de alta pureza se realizó en un molde de Cu con el sistema de enfriamiento acoplado descrito anteriormente.

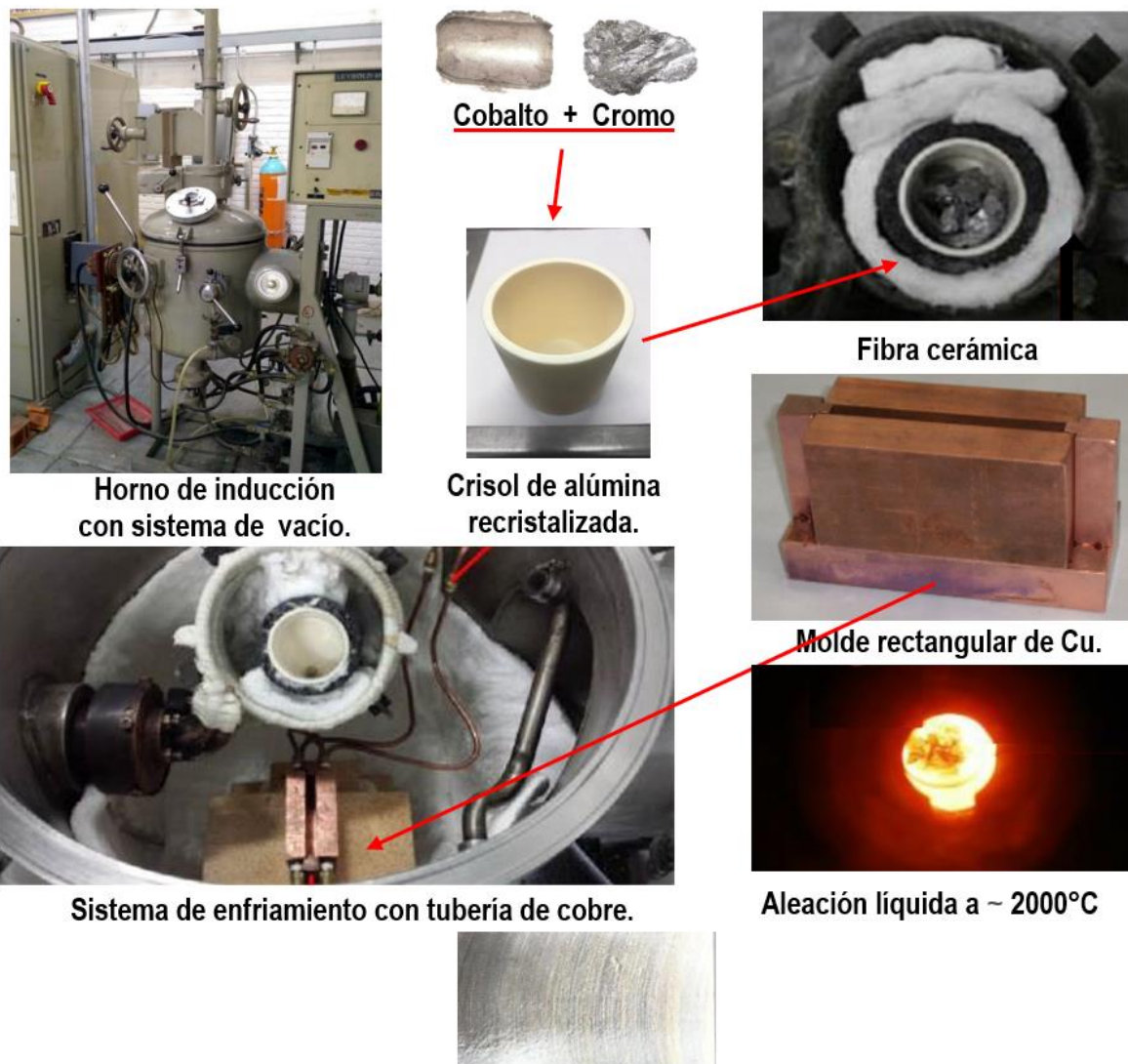


Figura 9. Diagrama general del proceso de fusión y solidificación.

## 6.2. Laminación en caliente.

1. Se utilizó un horno de resistencias de dimensiones internas 40 cm de profundidad, 40 cm de ancho y 50 cm de alto.
2. Las placas generadas fueron careadas en las caras resultando un espesor de 4.06 mm.
3. En la primera etapa, se realizó un tratamiento térmico de homogenización a las placas por 1 hora a 1050°C.

4. Los pasos de laminación fueron realizados en la misma dirección en una laminadora SMILL FENN, como se presenta en la Figura 10, con rodillos de 25.4 cm de diámetro, a una velocidad de 10 RPM, obteniendo una velocidad de deformación de 26 s<sup>-1</sup>, según la siguiente ecuación (2) [21]:

$$\varepsilon = \frac{v}{\sqrt{R\Delta h}} \ln\left(\frac{h_o}{h_f}\right) \quad (2)$$

Donde  $\dot{\varepsilon}$  es la velocidad de deformación,  $v$  es la velocidad del rodillo,  $R$  es el radio del rodillo,  $\Delta h$  es la diferencia de espesores,  $h_o$  es el espesor inicial y  $h_f$  es la altura final.

5. Para evitar formación de fracturas entre cada paso de laminación, las placas se mantuvieron por 2 minutos en el horno a 1050°C.
6. La laminación se detuvo hasta llegar a una reducción del espesor de 80.29%, según la ecuación 3 [21].

$$\%r = \frac{h_i - h_f}{h_i} * 100 \quad (3)$$

7. La placa resultante se dejó enfriar en aire quieto al finalizar el último paso de laminación. Esta placa obtuvo dimensiones de 67.3 cm de largo, 5 cm de ancho y 0.7 mm de espesor.

En la Fig. 10, se presenta de forma general del proceso de laminación y en la Fig. 11 el esquema mostrando la historia térmica de la placa solidificada rápidamente de Co-Cr a lo largo de la laminación en caliente.

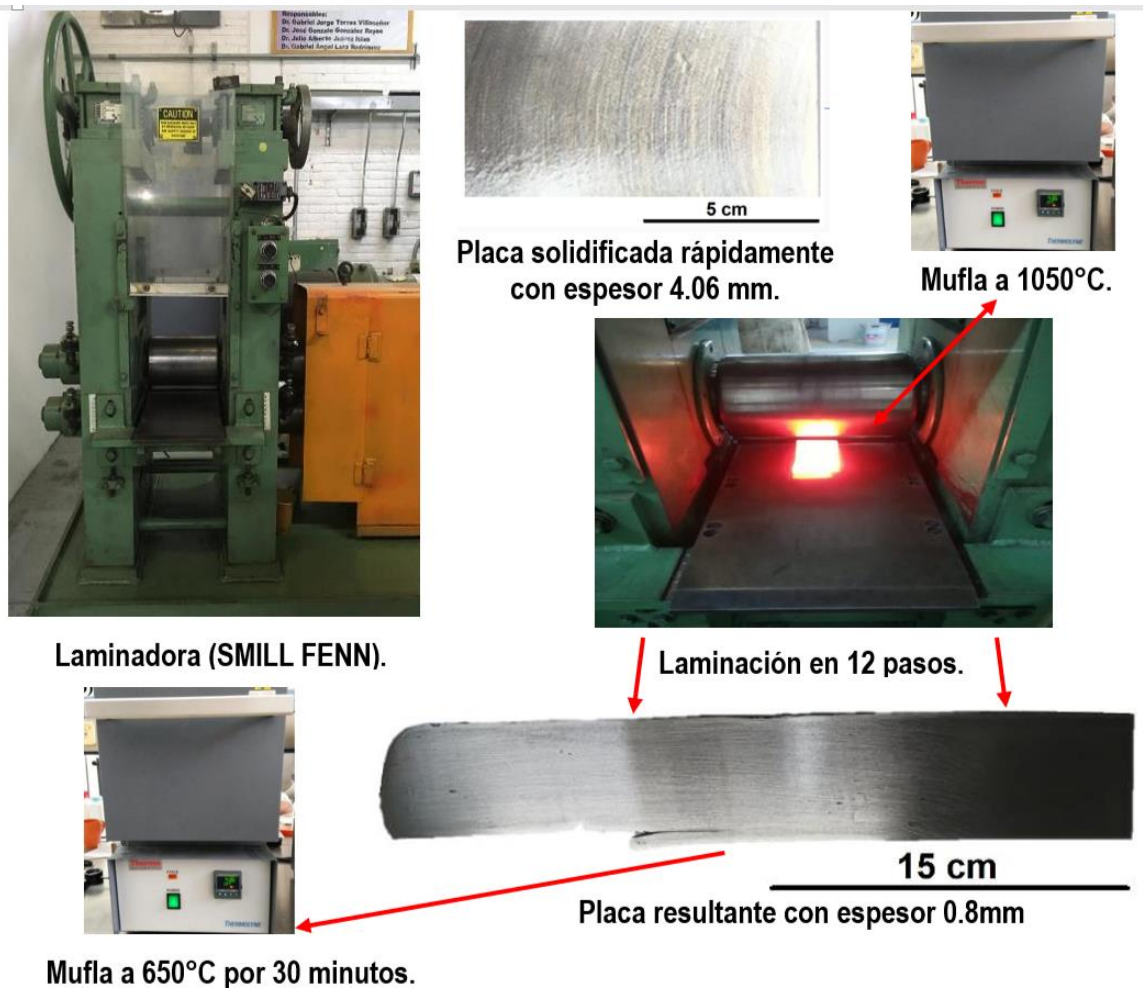


Figura 10. Diagrama general del proceso de laminación en caliente.

### 6.3. Tratamiento térmico

Una sección de 8 cm de largo y 5 cm de ancho se sometió a un tratamiento térmico de recocido 650°C (923.15 K) por un tiempo de 30 minutos.

El esquema del ciclo térmico general se presenta en la Fig. 11.

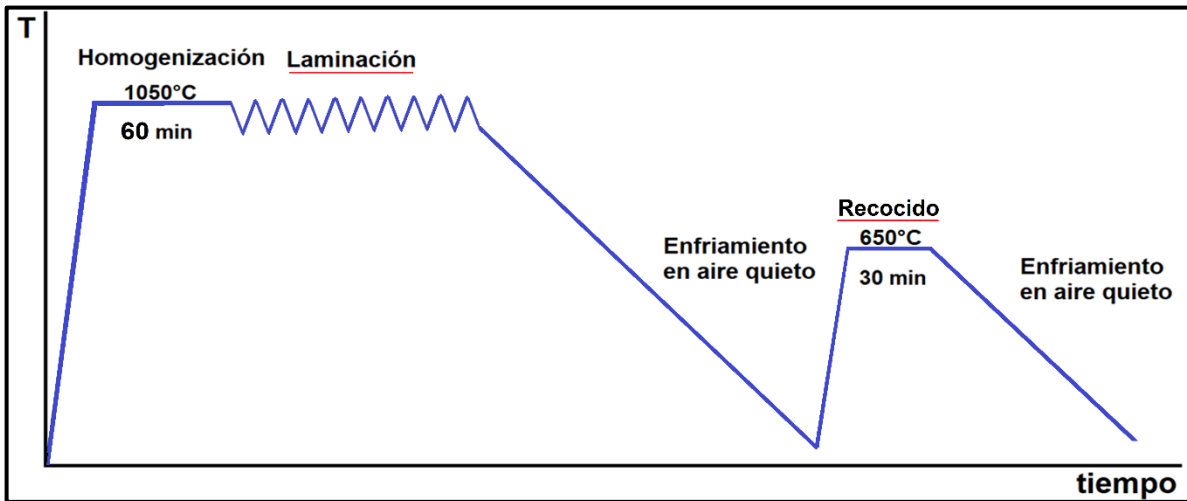


Figura 11. Esquema de la historia térmica de la placa durante el proceso.

#### 6.4. Caracterización microestructural.

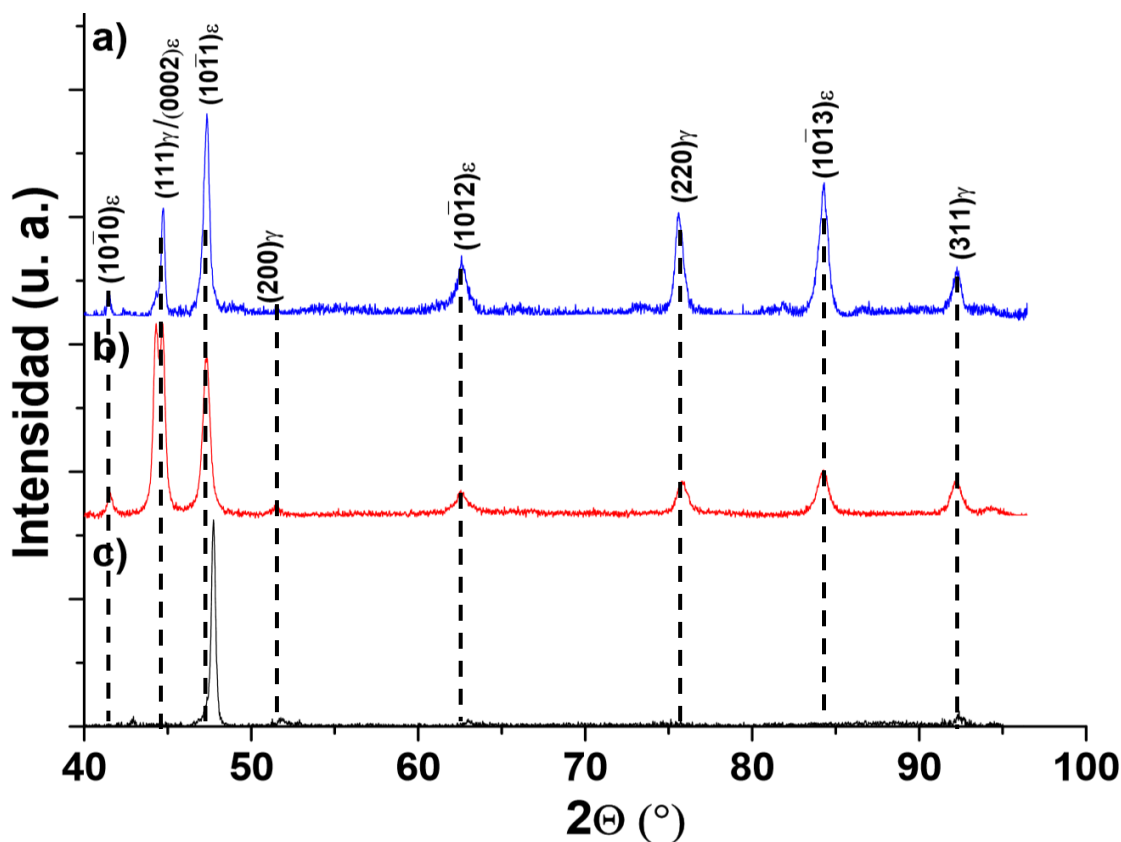
1. Las fases desarrolladas en la placa de recocido a 650°C, laminada a 1050°C y de colada por solidificación rápida, se revelaron y cuantificaron a partir de Difracción de Rayos X usando luz de Cu-K $\alpha$  con longitud de onda ( $\lambda$ ) de 1.5418 Å, en un equipo Siemens D-5000.
2. La preparación metalográfica en las 3 muestras se realizó a partir de desbaste grueso y desbaste fino seguido de pulido con alúmina de tamaño de partícula 1mm.
3. El revelado de la microestructura se llevó a cabo utilizando un electro pulidor de la marca Struers Tenupol (2 3 5 Twin Jet Electro Polisher). El electrolito utilizado fue una solución 60% volumen de HNO<sub>3</sub>, con un potencial de 10 V e intensidad de corriente entre 5 y 7 mA para las muestras por un tiempo de 50 segundos, aproximadamente.
4. La microestructura de las muestras fue examinada en un microscopio electrónico de barrido, JEOL, 7600f, operado con un voltaje de aceleración de 20kV.
5. Para detalles finos la muestra laminada en caliente se examinó en microscopio electrónico de transmisión JEOL, 2010 operando a 200kV.

6. Se realizaron ensayos de tensión por triplicado a cada una de las muestras de sección rectangular, con una máquina Instron 1125 a una velocidad de desplazamiento de 0.5 mm/min y una velocidad de deformación calculada de  $\dot{\epsilon} = 1.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .
7. Las fracturas al finalizar el ensayo de tensión se examinaron en un microscopio electrónico de barrido, JEOL, 7600f, operado con un voltaje de aceleración de 20kV.
8. Se realizaron ensayos de dureza Vickers, aplicando una carga de 98 mN, en una superficie preparada con pulido grueso y pulido fino, para cada una de las condiciones de estudio.

## 7. Resultados.

### 7.1. Difracción de Rayos X.

Mediante esta técnica se obtuvo el patrón de difracción de la *Fig. 12* de la muestra de colada y de laminación en caliente, que nos indica la presencia de planos correspondiente a la fase hexagonal llamada  $\varepsilon$ - $Co_{HCP}$  martensita y la fase cúbica  $\gamma$ - $Co_{FCC}$  austenita, de ambas muestras.



*Figura 12. Difractograma de la muestra de Co-20%Cr a) en condición de colada solidificada rápidamente, b) laminada a 1050°C y c)recocida a 650 °C.*

En la *Fig. 12* se muestran los picos de difracción de rayos-X correspondientes a la condición de colada, laminación en caliente y posterior tratamiento térmico de recocido para la aleación Co – 20%Cr. En las 3 condiciones se identificaron los picos de difracción para la fase  $\gamma$ - $Co_{FCC}$  en los planos (111), (200), (220) y (311) a



valores de ángulo  $2\theta$  de 44.7, 52.7, 75.5 y 92.4 respectivamente. Además, de que para la fase  $\varepsilon\text{-Co}_{HCP}$  los picos se localizaron en los planos  $(10\bar{1}0)$ ,  $(0002)$ ,  $(10\bar{1}1)$ ,  $(10\bar{1}2)$  y  $(10\bar{1}3)$  con valores de  $2\theta$  de 41.5, 44.7, 47.4, 62.6° y 84.1°.

El cambio más apreciable en los patrones de difracción de rayos-x es la partición del pico localizado a un valor de  $2\theta$  de 44.7° en donde se localizarían anteriormente los planos  $(111)_{FCC}$  y  $(0002)_{HCP}$ . Este pico tiene un especial interés por que conforma el plano basal del crecimiento de la fase  $\varepsilon\text{-Co}_{HCP}$  a partir de la fase  $\gamma\text{-Co}_{FCC}$ . El incremento de la intensidad sobre este pico y el ensanchamiento es evidencia de la formación martensita inducida de deformación a partir de la fase, ahora residual, de  $\gamma\text{-Co}_{FCC}$ . Este fenómeno ya se ha apreciado en múltiples estudios de laminación de aleaciones de Co-Cr. [48-50]

Para determinar el porcentaje de martensita atérmica y la inducida por deformación se emplea el método de Sage y Guillaud [46] utilizando la siguiente expresión:

$$\text{HCP (wt. \%)} = \frac{I(10\bar{1}1)_{HCP}}{I(10\bar{1}1)_{HCP} + 1.5 I(200)_{FCC}} \quad (4)$$

En donde  $I(200)_{FCC}$  y  $I(10\bar{1}1)_{HCP}$  son las intensidades integradas de los picos de difracción correspondientes a los planos  $(200)_{\gamma}$  y  $(10\bar{1}1)_{\varepsilon}$  [46]. Siendo la intensidad integrada, la integral de la intensidad en función del ángulo de difracción en el intervalo del plano indicado.

*Tabla 3. Intensidades relativas de las fases y %volumen de la martensita.*

<b>Condición</b>	<b>HCP(vol.%)</b>	<b><math>I(10\bar{1}1)_{HCP}</math> [u<sup>2</sup>]</b>	<b><math>I(200)_{FCC}</math> [u<sup>2</sup>]</b>
<b>Colada</b>	91.85	210.28	12.43
<b>Laminado a 1050°C</b>	93.82	744.74	32.69
<b>Recocido a 650°C</b>	98.87	468.53	3.5709

La intensidad relativa y la cantidad de fase martensítica para cada una de las condiciones de este proyecto se muestran en la *Tabla 3*, en la cual se observa un incremento en el HCP(%vol.), además, todas las condiciones son cercanas al 100% de transformación.

*Tabla 4. Propiedades de aleación seleccionadas.*

<b>Propiedad</b>	<b>Valor en S.I. de unidades.</b>	<b>Referencia</b>
$\sigma$	0.0075 Jm <sup>-2</sup>	[47]
<b>N</b>	6.022x10 <sup>23</sup> at mol <sup>-1</sup>	[48]
$\Delta G^{\gamma \leftrightarrow \epsilon}$	-543.65 J mol <sup>-1</sup>	[15]
$\Delta G_v$	2.098 x10 <sup>6</sup> J m <sup>-3</sup>	[15]

*Tabla 5. Parámetros de red y  $\gamma_{SFE}$ .*

<b>Condición</b>	<b>a<sub>FCC</sub>[Å]</b>	<b>a<sub>HCP</sub>[Å]</b>	<b>c<sub>HCP</sub>[Å]</b>	<b><math>\rho</math>[mol m<sup>-2</sup>]</b>	<b><math>\gamma_{SFE}</math>[mJ m<sup>-2</sup>]</b>
<b>Colada</b>	3.52	2.43	3.98	3.101 x10 <sup>-5</sup>	-18.72
<b>Laminada a 1050°C</b>	3.55	2.51	4.06	3.051 x10 <sup>-5</sup>	-18.17
<b>Recocida a 650°C</b>	3.50	2.52	4.07	3.129 x10 <sup>-5</sup>	-19.14

La obtención de la densidad planar ( $\rho$ ) en el plano (111) y la energía de falla de apilamiento ( $\gamma_{SFE}$ ) para todas las condiciones presentadas en la *Tabla 5* se describe en el Marco Teórico.

La  $\gamma_{SFE}$  depende del arreglo atómico, una falla es una interrupción en la secuencia de capas, la energía almacenada es una consecuencia del balance de la fuerza repulsiva entre dos dislocaciones parciales y la fuerza de atracción debido a la tensión superficial de la falla de apilamiento [21].

Es importante resaltar, los bajos valores de  $\gamma_{SFE}$ , que serán clave de comprender la modificación microestructural del presente estudio, porque, cuando  $\gamma_{SFE}=0$  las dislocaciones en la estructura se disocian en dislocaciones parciales de Shockley, esta disociación se propaga hasta una frontera física, la cual puede ser límite de grano, segregación, etc. Es decir, la  $\gamma_{SFE}$  permite comprender el mecanismo de recuperación, así como de endurecimiento.

## 7.2. Microscopía Electrónica de Barrido.

Con apoyo de MEB se examinó la morfología de la muestra de colada, laminación en caliente y recocida de la aleación Co-20%Cr.

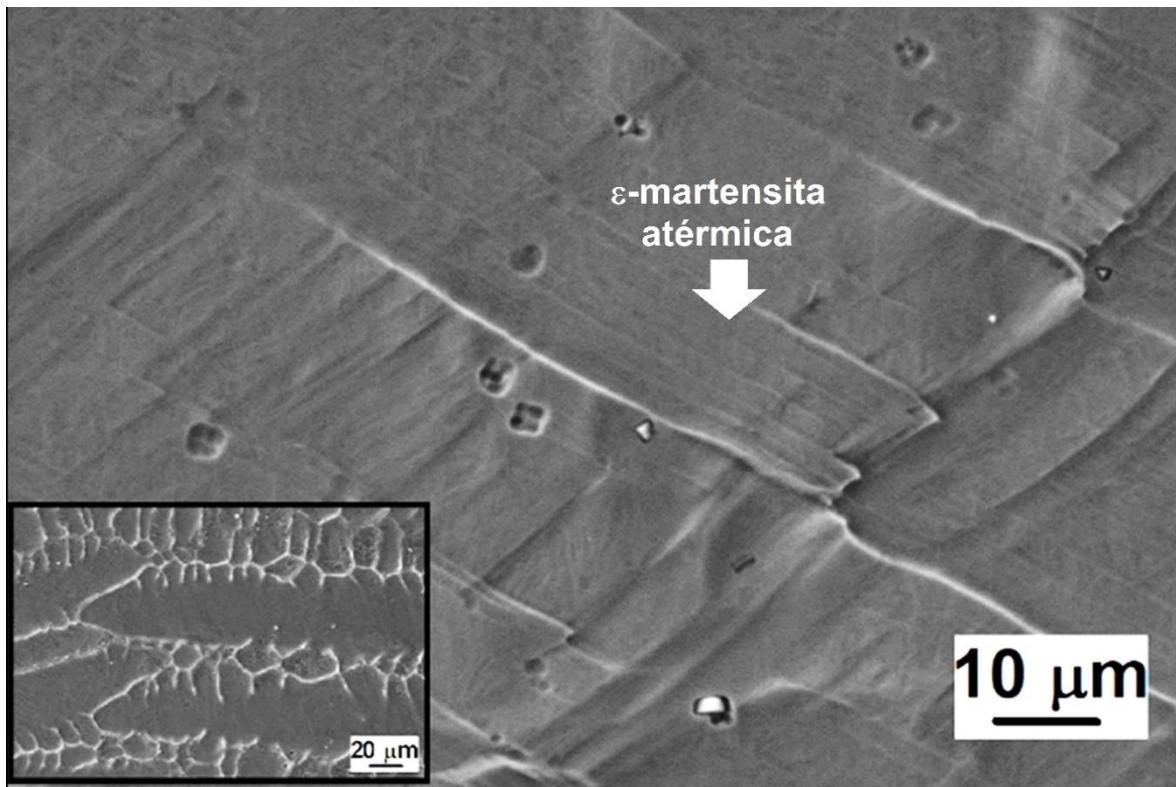
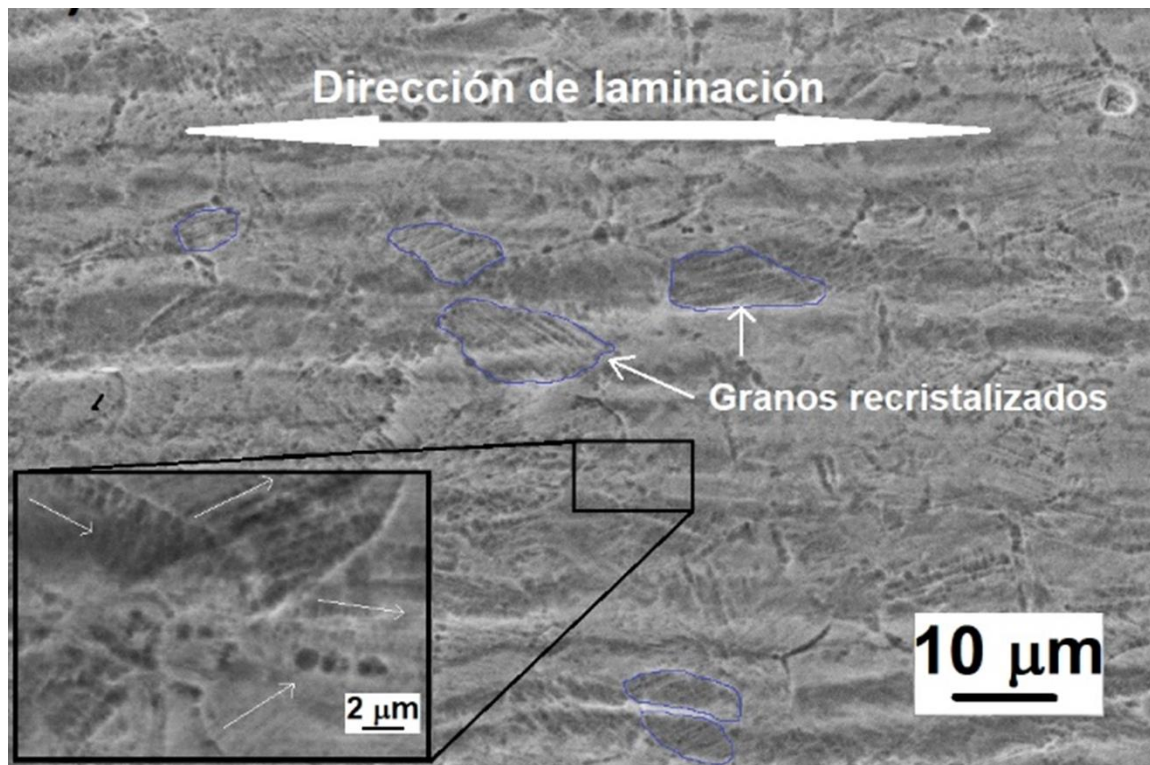


Figura 13. Micrografía obtenida por MEB de Co-20%Cr en condición de colada solidificada rápidamente, mostrando las estriaciones correspondientes a la martensita atérmica.

En la *Fig. 13* se observan dendritas columnares a bajos aumentos, en donde se observa que no existe segregación interdendrítica. En los brazos dendríticos primarios se identifica la presencia de marcas transgranulares, estriaciones, y delimitadas por fallas de apilamiento las cuales se observan como bandas, correspondientes a  $\epsilon$ - $\text{Co}_{HCP}$  martensita en su modo cinético atérmico. Se observa un mínimo de precipitados a lo largo de la microestructura. Dichas características microestructurales pertenecientes a la martensita atérmica se encuentran reportados en múltiples estudios.[7-12,15,17,24,33-36]



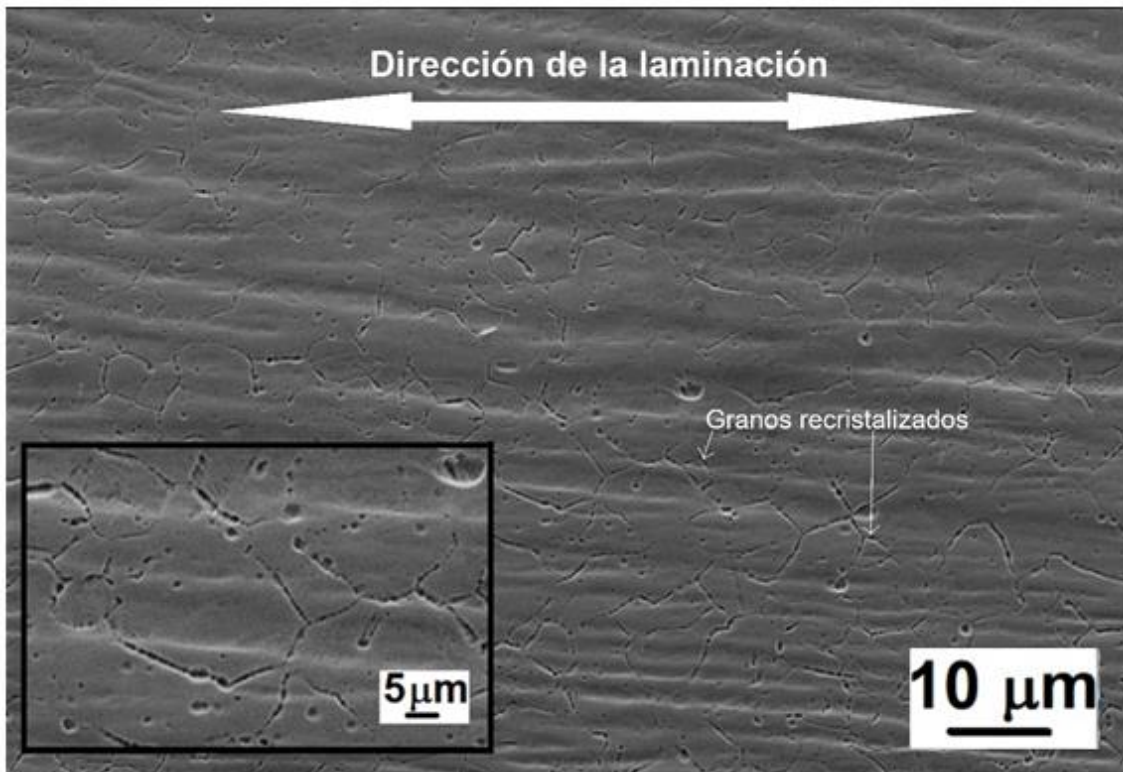
*Figura 14. Micrografía obtenida por MEB de Co-20%Cr laminada a 1050°C.*

En la *Fig. 14* se distinguen marcas pertenecientes a bandas de deformación, así como la presencia de granos de diferentes tamaños con forma de bloque o “pan cake” y orientados en dirección de la laminación, producto de recristalización y crecimiento heterogéneo de grano, una característica principal de la recristalización

dinámica discontinua [21]. En estos granos, se observa la orientación de fase  $\epsilon$ - $\text{Co}_{\text{HCP}}$  martensita en su modo cinético inducido por deformaciones, predominantemente, la cual presenta una morfología de placas, a diferencia del modo cinético atérmico de esta fase, solo se pueden apreciar estriaciones pertenecientes a un conjunto de muchas placas de martensita.

En la micrografía de la muestra laminada en caliente de la *Fig. 14*, dentro de los granos se puede observar placas de martensita con la misma orientación de forma especular para cada grano en particular. En la micrografía que se encuentra a mayores aumentos, se resaltó la orientación de las placas de martensita inducida por deformación (remarcada por una flecha blanca) en los granos recristalizados. En este sentido, se distingue, la formación repetitiva de un ángulo de  $54.7^\circ$  entre la orientación de las placas recristalizadas y un plano en tono más claro, siendo este último el plano basal de la transformación martensítica  $(111)_{\text{FCC}}$ , mientras que la orientación de las placas pertenece seguramente el plano  $(0002)_{\text{HCP}}$  [4].

En la *Fig. 14*, la micrografía a mayores aumentos se presentan puntos negros o cavidades en gran parte de la matriz, los cuales se asocian con cúmulos de vacancias. Se ha reportado recientemente, un incremento de vacancias alrededor de dislocaciones produce una configuración apropiada para desarrollar núcleos de martensita [35]. Dichas cavidades están presentes en toda la matriz y límites de grano. Las anteriores observaciones implican que la placa obtenida por laminación en caliente presenta cierto grado de esfuerzos internos.



*Figura 15. Micrografía obtenida por MEB de Co – 20%Cr solidificada rápidamente, laminada a 1050°C y recocida a 650°C por 30 minutos.*

En la *Fig. 15* se muestran marcas pertenecientes a bandas de deformación en dirección de la laminación en caliente, es evidente la presencia de granos de diferentes tamaños en la imagen a mayores aumentos. A pesar de no observarse las estriaciones pertenecientes a placas de martensita, están presentes. Se observa en todos los límites de grano, sin excepción, cavidades que se presume son cúmulos de defectos como vacancias [21]. Se aprecian diferencias según el tamaño de los granos. Los granos grandes preservan forma de bloque, están orientados en dirección de la laminación, cuentan con cavidades al interior del grano y en el límite de estos. Mientras, los granos pequeños casi son circunferencias y no tienen cavidades dentro de los granos. Otra diferencia, los granos pequeños se situaron generalmente entre los de mayor tamaño.

Estas diferencias clasifican a los granos “previos” (grandes) en proceso de recuperación y a los granos “nuevos” (pequeños) en proceso de recristalización. Por lo anterior, la temperatura de recocido a 650°C (mayor a la mitad de la Temperatura de fusión) implica una estructura donde el principal mecanismo es la recuperación. Por lo anterior, se infiere, la estructura de recocido presenta reblandecimiento y las dislocaciones presentes simplemente se han reorganizado.

Es importante resaltar que los granos “previos” se encuentran rodeados por granos de la misma fase  $\epsilon$ -Co<sub>HCP</sub> de menor tamaño, sin excepción. Al igual que la muestra de colada y la laminación en caliente, se preservan los beneficios de la solidificación rápida, un mínimo de precipitados en la matriz, gracias al proceso de solidificación rápida de las aleaciones Co – 20%Cr [16].

### **7.3. Microscopía Electrónica de Transmisión.**

La microestructura fue examinada con esta técnica porque las aleaciones Co-Cr presentan una transformación de fase alrededor de los 840 °C  $\gamma$ -Co<sub>FCC</sub>  $\leftrightarrow$   $\epsilon$ -Co<sub>HCP</sub> la cual está limitada por eventos de nucleación limitando el desarrollo de  $\epsilon$ -Co<sub>HCP</sub>. Mediante solidificación rápida el crecimiento de la fase hexagonal se incrementa considerablemente, produciendo morfologías que requieren elevada magnificación para poder indagar satisfactoriamente en los mecanismos presentes.



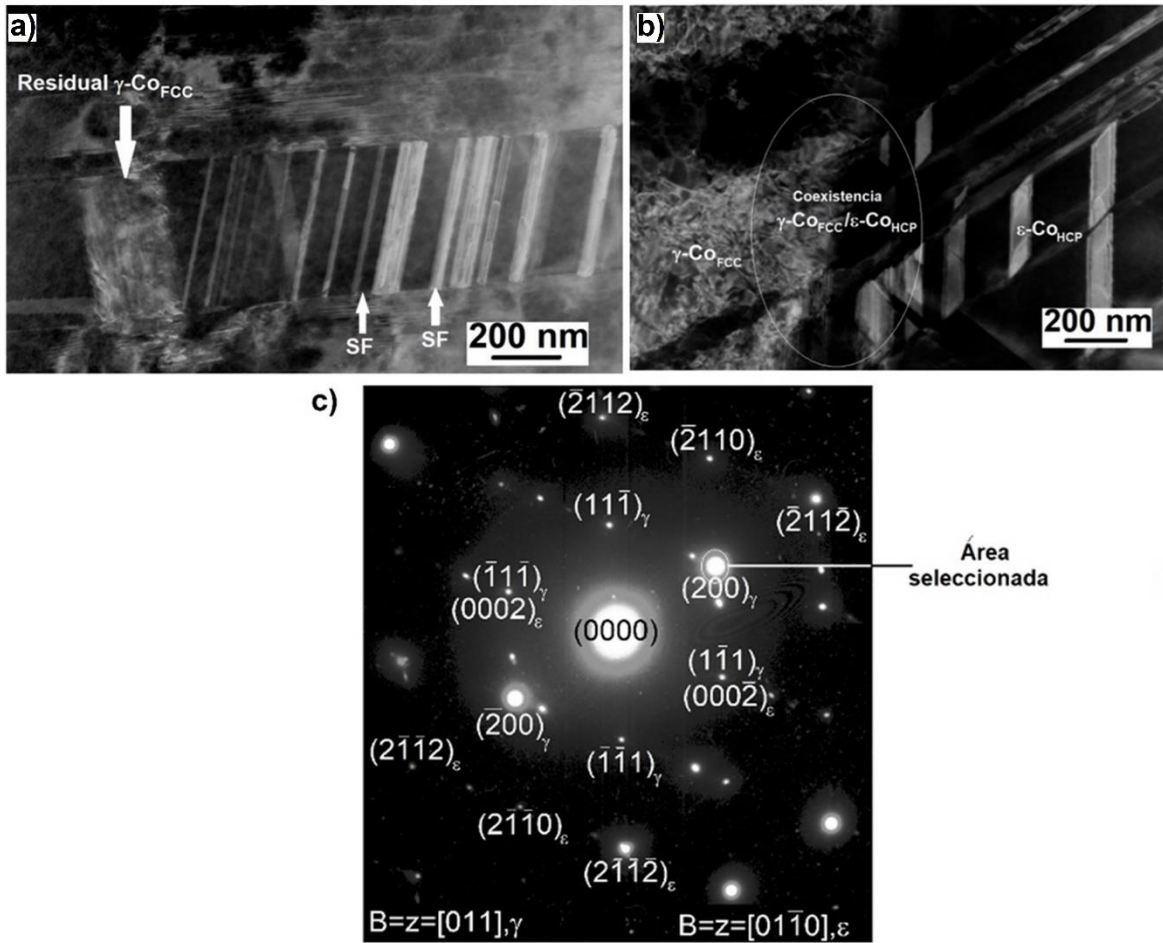


Figura 16. Micrografías de Co-20%Cr bajo condición de colada observadas por MET a) en campo claro, b) campo oscuro mostrando la morfología de la austenita residual con su correspondiente patrón de difracción c).

La Fig. 16a exhibe una gran cantidad de fallas de apilamiento, intersección de fallas de apilamiento, de manera horizontal las placas delgadas de  $\epsilon$ -Co<sub>HCP</sub> martensita en su modo cinético atérmico, las cuales dan lugar a las estriaciones, también se observan las interfases coherentes entre las fases  $\epsilon$ -Co<sub>HCP</sub>/ $\gamma$ -Co<sub>FCC</sub>. Las placas de martensita atérmica solo son definidas con la técnica de microscopía electrónica de transmisión, mientras en microscopía de barrido no se alcanzan a determinar. Cabe resaltar que esta morfología se encuentra dentro de las dendritas columnares que se presentaron en la Fig. 13.



La Fig. 16b muestra el campo oscuro donde se revela claramente la formación de  $\epsilon\text{-Co}_{\text{HCP}}$  martensita en su modo cinético atérmico a partir de la fase  $\gamma\text{-Co}_{\text{FCC}}$  austenita, a través de la región de coexistencia de  $\epsilon\text{-Co}_{\text{HCP}}/\gamma\text{-Co}_{\text{HCP}}$ . También se observa la morfología correspondiente a la fase de austenita residual con rugosidad asociada al cambio de volumen. Este campo oscuro está asociado al correspondiente patrón de difracción Fig. 16c en el área selecta (200).

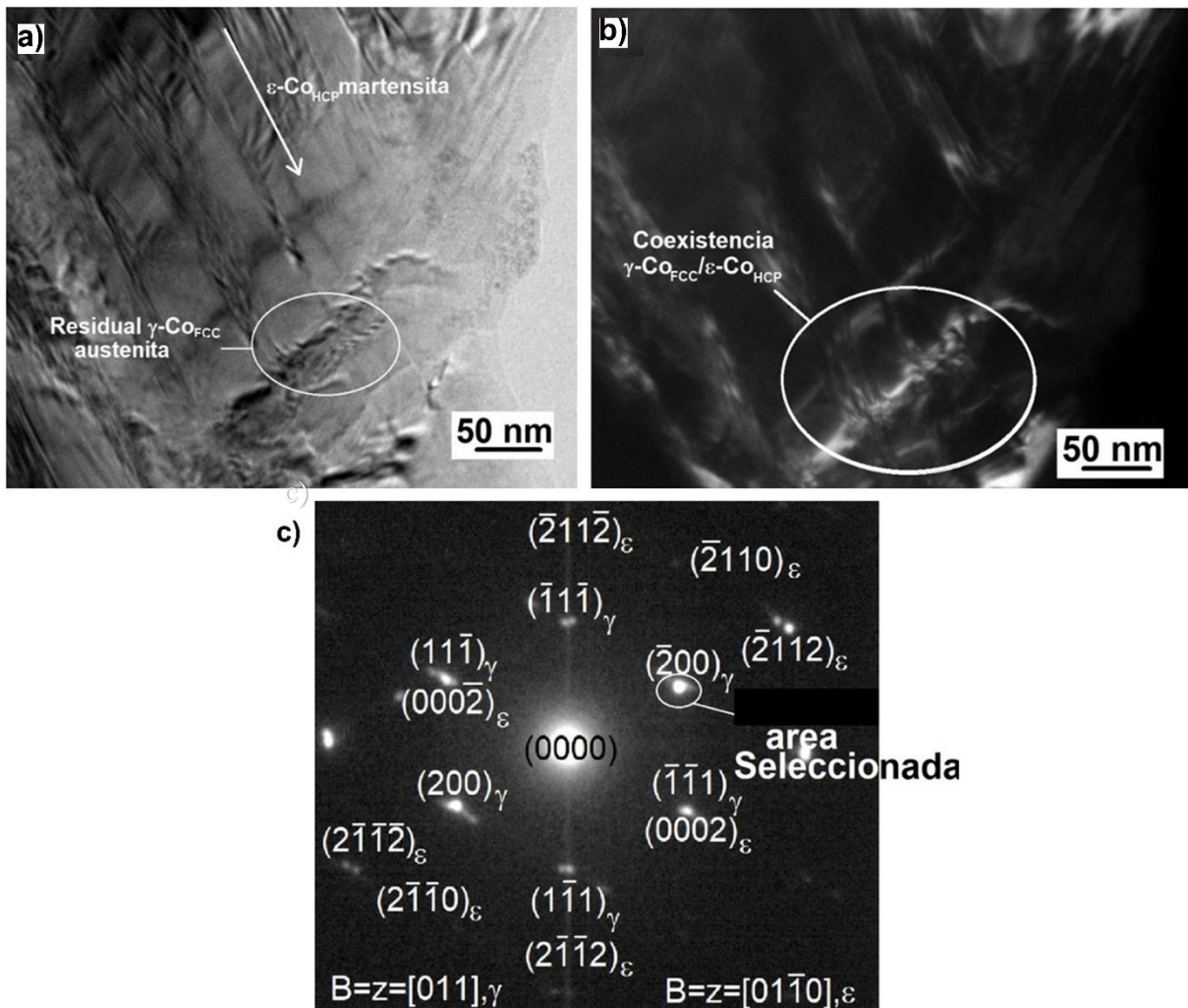


Figura 17. Micrográficas de Co-20%Cr observadas por MET en a) campo claro b) campo oscuro con su correspondiente patrón de difracción c) de la muestra laminada en caliente.

La *Fig. 17a*) revela la microestructura de la muestra laminada en caliente en donde se identifica la presencia de placas de martensita con diferente morfología y orientación, en comparación con la muestra de colada, estas se aprecian concretamente como láminas. Por lo tanto, se presume que esta morfología consiste en la fase  $\varepsilon\text{-Co}_{HCP}$  martensita, estas placas también se aprecian en la *Fig. 14* en la micrografía a mayores aumentos. Dichas placas presentan diferentes espesores, entre placas gruesas de martensita coexisten placas más delgadas, las más delgadas son producto de autonucleación, descrita por Cohen [5], donde la austenita se transforma debido a esfuerzos internos producidos por el choque entre placas, produciendo nuevas placas con menores dimensiones. El campo claro presenta la fase de  $\gamma\text{-Co}_{FCC}$  austenita residual en la muestra laminada a  $1050^{\circ}\text{C}$ , la cual presenta cierta rugosidad asociada a la contracción de la red debida al cambio de estructura cristalina mayoritario hacia  $\varepsilon\text{-Co}_{HCP}$ .

El campo oscuro, en la *Fig. 17b*), muestra la coexistencia entre ambas fases  $\varepsilon\text{-Co}_{HCP}/\gamma\text{-Co}_{FCC}$ , es notoria la menor proporción de  $\gamma\text{-Co}_{FCC}$  austenita residual, comparado con la micrografía de la *Fig. 17b*), donde resaltando el área selecta (200) asociado al patrón de difracción c).

Es importante ver, de la *Fig. 17*, la muestra laminada en caliente no presenta las fallas de apilamiento en la misma relación que la condición de colada, ni placas delgadas de martensita atérmica, sin embargo, presenta placas de martensita inducida por deformación posteriores a la recristalización motivada por la deformación plástica a alta temperatura que generó la laminación.

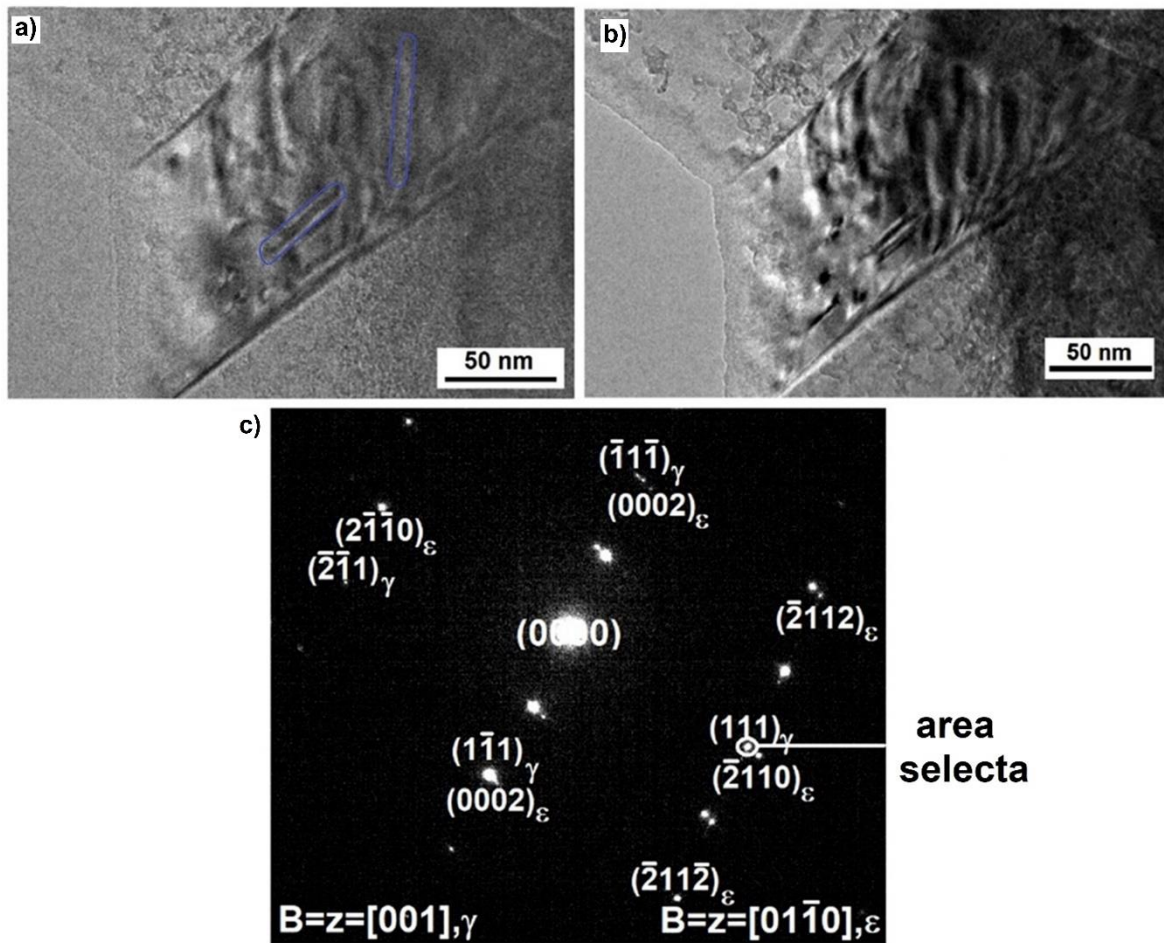


Figura 18. Micrografías de Co-20%Cr observadas por MET en a) campo claro b) campo oscuro con su correspondiente patrón de difracción c) de la muestra laminada a 1050°C y recocida a 650°C.

El campo claro, Fig. 18a, se observa una matriz correspondiente a la fase  $\epsilon$ -Co<sub>HCP</sub>, en forma de 2 placas gruesas a los extremos, al centro se observa una placa, la cual contiene una pequeña porción de  $\gamma$ -Co<sub>FCC</sub> austenita residual, la cual se identificó por la rugosidad que presenta debido al cambio de fase mayoritario hacia  $\epsilon$ -Co<sub>HCP</sub>. La placa central además presenta placas más delgadas dentro y en distintas direcciones, unas entre otras, evidencia el mecanismo de autonucleación descrito por Cohen [5], las placas interiores son delgadas y alargadas [49]. Cabe

resaltar, las placas interiores producto de autonucleación a temperatura por debajo de la transformación de fase no generan esfuerzos internos similares a la placa de la laminación.

En el campo oscuro, de la *Fig. 18b*), se exhiben principalmente detalles dentro de la placa central, donde se encuentra la morfología de la austenita residual, se resaltan los bordes de las placas delgadas de martensita, las orientaciones. El campo oscuro este asociado al patrón de difracción en el área selecta (200), *Fig. 18c*). Además, es importante resaltar que el patrón de difracción presenta menor cantidad de planos correspondientes a la red cúbica, comparado con las anteriores condiciones de la aleación Co-20%Cr. Esta evidencia resulta contrastante y corresponde a los valores de la *Tabla 3* donde se presenta el porcentaje en volumen de cada fase.

#### 7.4. Ensayo de tensión.

Las propiedades mecánicas fueron examinadas mediante diversos ensayos de tensión a temperatura ambiente, según la norma ASTM E8, con el objetivo de analizar los cambios significativos en las muestras a lo largo del proceso.

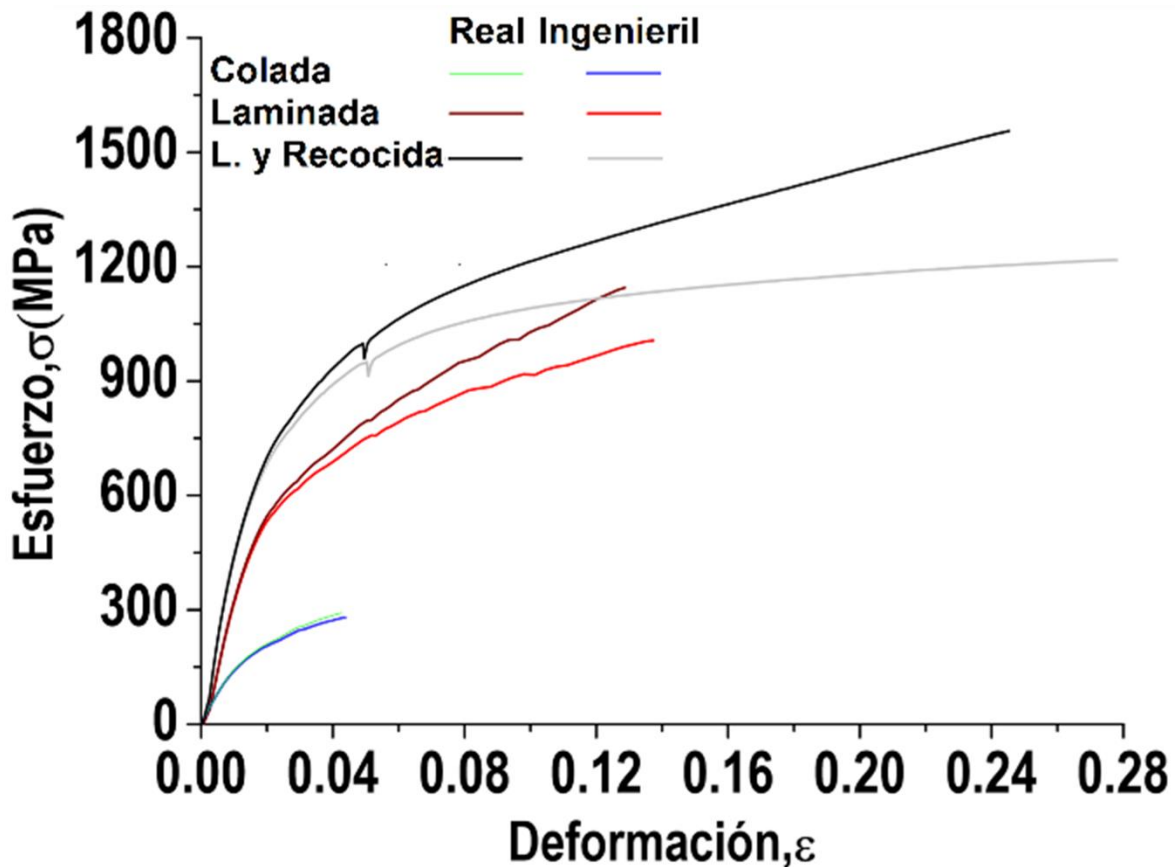


Figura 19. Curvas de esfuerzo deformación real e ingenieril en las condiciones de estudio.

A partir de las curvas de esfuerzo deformación de la Fig. 19 se puede observar que la laminación en caliente incrementó drásticamente las propiedades mecánicas, es decir, se incrementó elongación, módulo de elasticidad, resistencia a la cedencia y de la última resistencia a la tensión. Cabe resaltar, que el tratamiento térmico de

recocido a 650°C por 30 minutos sobre la placa laminada, incremento aún más dichas propiedades. En estas curvas se presentan únicamente los resultados provenientes de aquellas probetas que no contenían en su interior o exterior ninguna clase de defecto, así como óxidos debidos a la laminación en caliente o el recocido.

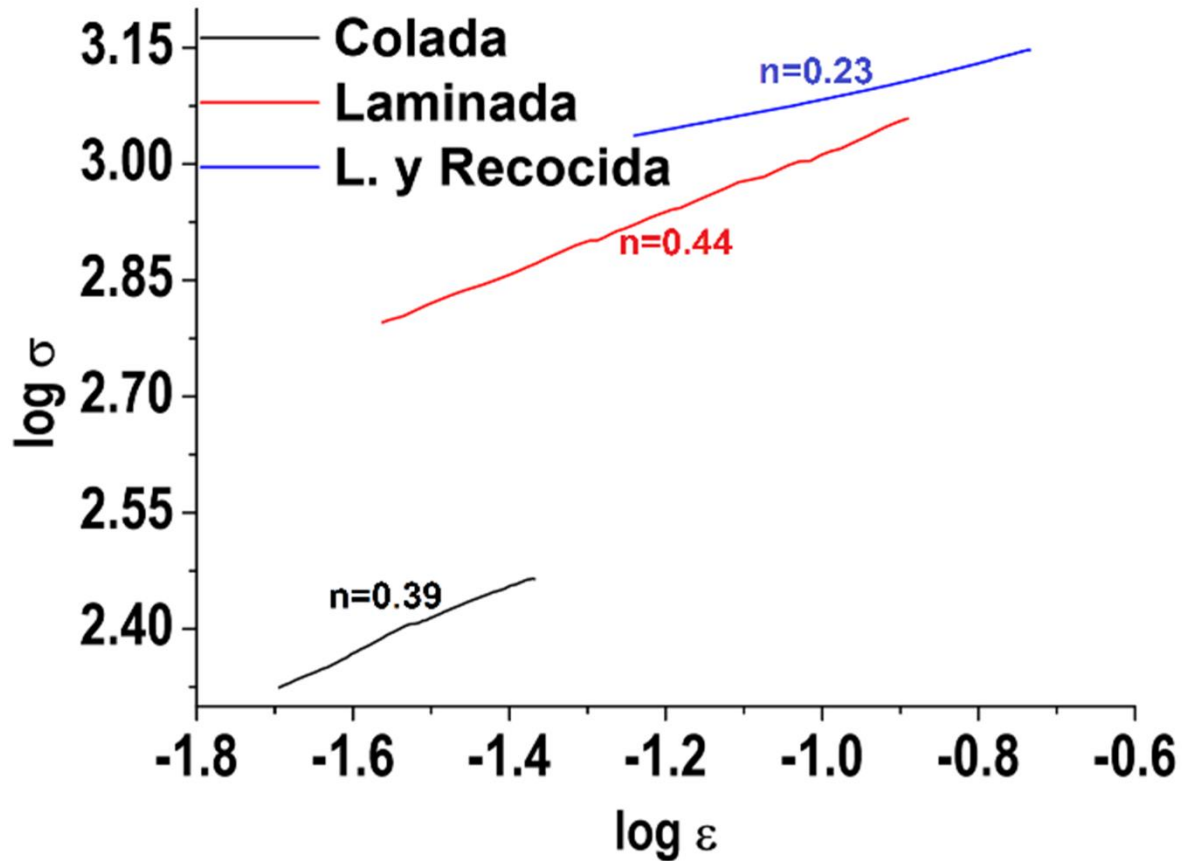


Figura 20. Coeficiente de endurecimiento a partir la ecuación linealizada de Hollomon en las condiciones de estudio.

El coeficiente de endurecimiento se determinó gráficamente y se presenta en la Fig. 20, mediante la ecuación linealizada de Hollomon ec. 5 [50].

$$\log \sigma = \log K + n \log \varepsilon \quad (5)$$

Donde  $\sigma$  es el esfuerzo real, K es una constante definida de endurecimiento,  $\varepsilon$  es la deformación real en la zona plástica y el logaritmo es base 10.

En las *Tablas 6, 7 y 8* se presenta un análisis estadístico en los ensayos mecánicos, se determinó el promedio, la desviación estándar y el error típico normal, los cuales se definen mediante las *ecuaciones 6, 7 y 8*, respectivamente.

$$\bar{X} = \frac{\sum_1^n x_i}{n} \quad (6)$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \frac{\sum_1^n (x_i - \bar{X})^2}{n}} \quad (7)$$

$$se = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (8)$$

Donde  $\bar{X}$  es el promedio,  $x_i$  es el valor de la  $i$ -ésima prueba,  $n$  es el número total de pruebas,  $S$  es la desviación estándar muestral,  $se$  es el error típico normal de alguna propiedad mecánica.

*Tabla 6. Propiedades mecánicas de las aleaciones Co-20%Cr solidificadas rápidamente.*

	<b>Promedio</b>	<b>Desviación Estándar</b>	<b>Error Típico Normal</b>
<b>Esfuerzo de Cedencia/[MPa]</b>	116.24	33.12	17.13
<b>Esfuerzo de Tracción/[MPa]</b>	278.96	23.65	11.06
<b>%Elongación</b>	4.38	2.18	1.13
<b>Módulo de Young/[GPa]</b>	17.30	5.11	2.36
<b>Coef. Endurecimiento</b>	0.39	0.03	0.01

Las propiedades mecánicas obtenidas en los ensayos de tensión en la muestra de colada se presentan en la *Tabla 6*, se observa una pobre elongación, resistencia a la cedencia y tracción. Las propiedades mecánicas dependen de la microestructura presente en la matriz de Co-Cr, en la condición de colada se presenta la fase  $\epsilon$ - $Co_{HCP}$  martensita en su modo cinético atérmico la cual presenta una morfología de placas muy delgadas, cerca de ser una estructura acicular, estas placas están delimitadas entre fallas de apilamiento, y a su vez dentro de las dendritas

columnares y presentan pocos precipitados. Principalmente, la estructura dendrítica tiene un comportamiento frágil. Dicha morfología presenta una gran desventaja sobre aquellas que tienen granos recristalizados.

*Tabla 7. Propiedades mecánicas de las aleaciones Co-20%Cr solidificadas rápidamente y laminadas en caliente.*

	<b>Promedio</b>	<b>Desviación Estándar</b>	<b>Error Típico Normal</b>
<b>Esfuerzo de Cedencia/[MPa]</b>	509.50	77.72	34.76
<b>Esfuerzo de Tracción/[MPa]</b>	1021.87	119.57	53.47
<b>%Elongación</b>	13.75	3.74	1.67
<b>Módulo de Young/[GPa]</b>	64.12	15.77	7.05
<b>Coef. Endurecimiento</b>	0.44	0.04	0.02

En la *Tabla 7* de manera general se establece un considerable incremento en las propiedades mecánicas del sistema de aleación bajo condición de laminación a 1050°C comparado con la condición de colada. Se observa la desviación estándar de 3.74% en %elongación, está relacionado a las probetas rectas con defectos externos utilizadas en el ensayo de tensión, dichos defectos concentraron esfuerzos y produjeron una falla temprana. En cambio, la elongación incrementó 3 veces más en comparación de la muestra de colada y la resistencia a la tracción fue casi 4 veces mayor. Como ya se discutió en las secciones anteriores, los modos cinéticos de la transformación martensítica en el sistema de aleación Co-Cr modificaron completamente su comportamiento mecánico. En este caso, la laminación en caliente generó una transformación martensítica en el modo cinético inducido por deformaciones, el cual se caracterizó por presentar granos en forma de bloque orientados en la dirección de la laminación, dentro de los cuales se presentan placas gruesas de este tipo de martensita.



*Tabla 8. Propiedades mecánicas de las aleaciones Co-20%Cr solidificadas rápidamente, laminadas en caliente y recocidas.*

	<b>Promedio</b>	<b>Desviación. Estándar</b>	<b>Error Típico Normal</b>
<b>Esfuerzo de Cedencia/[MPa]</b>	588.01	15.00	7.50
<b>Esfuerzo de Tracción/[MPa]</b>	1166.26	36.64	18.32
<b>%Elongación</b>	27.8	4.35	2.18
<b>Módulo de Young/[GPa]</b>	180.02	8.68	5.00
<b>Coef. Endurecimiento</b>	0.23	0.03	0.01

En la *Tabla 8* se presentan los resultados correspondientes a los ensayos de tensión realizados a probetas en condición de recocido. El resultado más sobresaliente es la elongación, siendo de 27.8%, 5 veces mayor a la condición de colada y más del doble que la condición de laminación. También hay que resaltar que el esfuerzo de tracción es el doble del esfuerzo de cedencia. Por otro lado, la resistencia a la tracción resultó ser muy similar a la condición de laminación, sin embargo, esta es más de 4 veces mayor en la condición de colada. Una vez más, este comportamiento se asocia a la morfología, la cual consta principalmente de grandes granos orientados en proceso de recuperación.

El coeficiente de endurecimiento está relacionado a la capacidad del material a endurecerse, por lo tanto, está estrechamente vinculado a la morfología, en este caso a los modos cinéticos de transformación martensítica. Por lo tanto, se asocia un coeficiente de endurecimiento de 0.39 a la martensita atérmica completamente; en el caso de la martensita inducida por deformaciones se presenta un coeficiente de endurecimiento de 0.44, correspondiente a la muestra laminada en caliente. Por último, la muestra recocida presenta una mezcla entre martensita inducida por deformación de mayor espesor y en etapa de recuperación; a esta combinación se le asocia un coeficiente de 0.23.

Comparando las tres condiciones, la solidificación rápida permitió un incremento en el porcentaje de fase hexagonal y mantuvo un mínimo de precipitados, el tratamiento termo mecánico de laminación logro un endurecimiento y el recocido incremento la ductilidad. Las propiedades mecánicas en condición de recocido reflejan un incremento de la capacidad de las aleaciones Co-20%Cr de generación y movimiento de dislocaciones a través de la estructura, respecto a las anteriores condiciones. Este incremento está fuertemente relacionado al porcentaje relativo de la fase hexagonal, al modo cinético, al espesor de las placas de martensita y la microestructura de granos orientados.

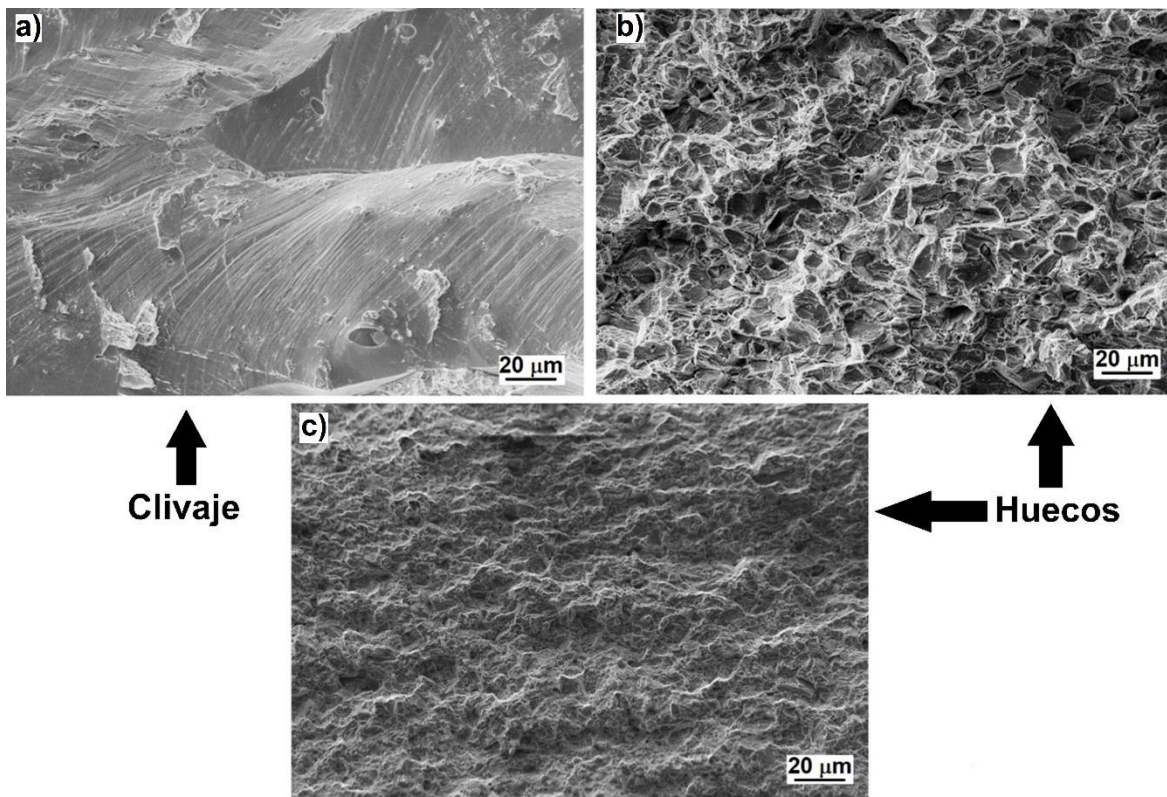
*Tabla 9. Resumen de propiedades mecánicas en las 3 condiciones.*

<b>Condición</b>	<b><math>\epsilon</math>(%)</b>	<b>UTS(MPa)</b>	<b>YS(MPa)</b>	<b>E(GPa)</b>	<b>n</b>	<b>HV 0.1</b>	<b>Tenacidad (J)</b>
<b>Colada</b>	4.31	278.97	112.84	13.65	0.39	333.33	8.45
<b>Laminada en caliente</b>	13.73	1006.48	509.50	64.12	0.44	435.00	103.59
<b>Recocida</b>	27.8	1166.26	588.01	180.02	0.23	462.67	292.53

En la *Tabla 9* se presenta el resumen de propiedades mecánicas obtenidas de las *Tablas 6, 7 y 8*, además, la dureza obtenida en cada una de las condiciones, mediante el ensayo de microdureza Vickers. La dureza HV 0.1 incrementa conforme avanzamos en el procesamiento de las muestras de Co – 20%Cr, es decir, refleja el mismo comportamiento que se observa en la *Fig. 19*, un incremento resistencia del material, justificado en la modificación de la microestructura, así como la evolución de la recristalización, el porcentaje relativo de fase y tamaño de los granos determinaron la dureza, en cada una de las condiciones. Como es bien sabido las aleaciones Co – Cr poseen elevada resistencia al desgaste, una manera de interpretar esta propiedad, indirectamente, es la dureza, debido a que la dureza es la respuesta a una carga superficial.

También se observa en la curva de esfuerzo deformación de la condición de recocido a 650°C la zona de fluencia al 5% de deformación representado con una caída del esfuerzo.

Además, en la *Tabla 9* se presenta la tenacidad obtenida por el ensayo de tensión, siendo la integral bajo la curva en todo el rango de deformación. Es evidente el incremento de la cantidad de energía necesaria para que se presente fractura a lo largo de las diferentes etapas.



*Figura 21. Micrografía examinada por MEB de la fractura de probetas de tensión en a) condición de colada, b) de la muestra laminada a 1050°C y c) recocida a 650°C por 30 minutos.*

Un material frágil es aquel que presenta plasticidad reducida debido a múltiples factores, en este caso la *Fig. 21a* se muestra la fractografía de la muestra de colada, donde se aprecian facetas cristalográficas de la fase  $\epsilon$ - $Co_{HCP}$  en su modo cinético atómico, esta fractura es intragranular, además sobre esa superficie se aprecian pocos precipitados, sin embargo, indica completamente clivaje.

Por otro lado, un material dúctil presenta elevada capacidad de distorsión a macroescala favorecida por su microestructura, en este caso la *Fig. 21b* muestra la fractografía de la muestra laminada a 1050°C donde se observan marcas de una fractura intergranular porque se presenta deformación plástica pronunciada en los bordes de los granos, además existe formación y coalescencia de huecos.

La fractografía de la muestra recocida, *Fig. 21c*, presenta una fractura intergranular, donde se presenta formación y coalescencia de huecos, muy similar a la muestra laminada en caliente, y a diferencia de ésta, la superficie de fractura presenta huecos de mayores dimensiones. Porque el recocido a 650°C incrementó el tamaño de los pocos precipitados presentes, aunque los precipitados sean más grandes la fracción volumétrica se mantiene al mínimo.

En microscopía electrónica de barrido se considera que las superficies más claras presentan mayor deformación. Por lo tanto, la fractura de laminación tiene mayor deformación plástica en el borde de grano, comparada con la fractura de recocido, aunque la muestra de recocido presentó mayor elongación, en consecuencia, la deformación está uniformemente distribuida en la estructura de granos recocidos, mientras, en la fractura de laminación, la carga se acumuló en los límites de grano. Por consiguiente, hay que enfatizar que la estructura de laminación presenta considerable endurecimiento, así como observa en la *Fig. 14*.

El mecanismo de fractura en la muestra de laminación y recocido es el mismo, disociación de dislocaciones y dislocaciones en fase hexagonal. Las diferencias radican en el tamaño de grano, además la fractura de la muestra en laminación se presentó sobre las intersecciones de placas de martensita porque es una zona deformada localmente, está se encuentra dislocada por los choques entre frentes de crecimiento de placas.

Resulta importante resaltar, los precipitados no se presentan dentro de los huecos señales de presencia de precipitados porque estos generalmente se desprenden al presentarse la fractura.

## **8. Discusión de Resultados.**

### **8.1. Modos cinéticos.**

A través de los resultados de difracción de Rayos X se logró determinar la presencia de planos correspondientes a cada fase y a su vez el %HCP en volumen, reportados en la *Tabla 3*. Sin embargo, es importante resaltar, en condición de colada solidificada rápidamente se asegura la presencia de la fase  $\epsilon$ -Co<sub>HCP</sub> martensita atérmica con 91.85% en volumen. Mientras que la muestra laminada a 1050°C se podría contar con la presencia de varios modos cinéticos de esta transformación martensítica, resultando un porcentaje de fase en volumen de 93.82.

En la condición de recocido a 650°C se presentó el mayor porcentaje de fase en volumen, 98.87 debido a que la fase  $\gamma$ -Co<sub>FCC</sub> de austenita residual es una fase metaestable debajo de los 840°C aproximadamente y el tratamiento térmico de recocido promovió la transformación martensítica a partir de dicha austenita residual, motivado principalmente por los esfuerzos internos que genera la martensita autonucleada. Además de lo anterior, esta condición preserva el modo cinético inducido por deformación.

## 8.2. Recristalización dinámica discontinua.

A partir de los hallazgos microestructurales y la caracterización fenomenológica de las aleaciones Co – Cr laminadas en caliente y recocidas, presentadas en la *Fig. 14* y *Fig. 15*, respectivamente, y comparando con la *Tabla 2* [32] se plantea que dicho sistema de aleación presenta recristalización dinámica discontinua posterior a la deformación plástica a alta temperatura que representa la laminación a 1050°C.

Además, los resultados de energía de falla de apilamiento, presentados en la *Tabla 5* confirman la anterior afirmación en todos los casos, siendo una energía de falla de apilamiento muy baja, de acuerdo con lo reportado en estudios recientes [15]. Otra característica importante de esta clase de recristalización es ser un proceso intermitente [21] porque la laminación en caliente se realiza por etapas.

En la *Fig. 15* además se muestran granos de tamaños variados como lo indica la recristalización dinámica discontinua, la recuperación se lleva a la par de la recristalización, entre granos grandes y pequeños. Se cumplen todas las características de esta clase de recristalización.

La microestructura laminada a 1050°C y recocido a 650°C tienen similitudes como presentar granos heterogéneos, es decir, tamaños variados. Por otro lado, la diferencia más relevante se observa en la ubicación de las cavidades asociadas a los cúmulos de dislocaciones. La muestra laminada presenta cavidades a lo largo de toda la matriz, incluyendo en la cercanía de las placas de martensita y los límites de grano. La muestra recocida a 650°C presenta cavidades mayoritariamente en los límites de grano y dentro de los granos “previos” únicamente; asimismo los granos “nuevos” presentan forma circular y en los granos “previos” prevalece la forma de bloque en dirección de la laminación.

El cambio en la ubicación de las cavidades indica que el recocido a 650°C activó el proceso de recuperación y recristalización. En cambio, los granos “previos” que presentan cavidades internas son evidencia de la recuperación dinámica, la cual tiene como principal característica llevarse a cabo a la par de la recristalización dinámica y una posterior reorientación de los granos.

En conclusión, la microestructura de la muestra de laminación presenta granos recristalizados y a la vez granos parcialmente deformados, debido a las diferentes etapas de la laminación, mientras que, la microestructura presenta granos parcialmente recuperados y otros recristalizados, lo anterior, implica un reblandecimiento de la matriz recristalizada. Se presumen que la densidad de dislocaciones y otros defectos, en cúmulos, sea mayor en la muestra laminada que en la muestra recocido, lo anterior, influirá ampliamente en el comportamiento mecánico.

### **8.3. Evolución de la fase durante la laminación y el recocido.**

A lo largo del desarrollo experimental se implementó un tratamiento térmico a 1050°C por 60 minutos, una laminación a 1050°C de 80% a través de 12 etapas de reducción en espesor; y, por último, se llevó a cabo un tratamiento térmico a 650°C por 30 minutos, al que llamamos recocido. Durante este proceso se modificó la microestructura y resulta importante destacar ciertas claves que cambiaron el comportamiento mecánico de frágil a dúctil.

La estructura de colada, como se observa en la *Fig. 14*, consta de dendritas columnares y en la condición de laminación, de la *Fig. 15*, se presenta un increíble refinamiento de grano. La muestra de colada contenía elevados esfuerzos internos, derivada de la contracción en estado sólido al disminuir la temperatura y por la transformación martensítica atérmica que conlleva dicho método de solidificación.

Los esfuerzos internos junto con los defectos (como fallas de apilamiento, intersecciones, interfases  $\epsilon$ - $Co_{HCP}/\gamma$ - $Co_{FCC}$ ) durante el calentamiento a 1050°C fomentaron la formación de elevado número de centros de nucleación de nuevos granos, porque las zonas altamente deformadas son los sitios ideales para comenzar la nucleación de nuevos granos [21].

En este sentido, la recristalización dinámica discontinua se favoreció por la ausencia de fronteras físicas, como segregación interdendrítica, es decir, se facilitó la recuperación dinámica y el movimiento de dislocaciones [24]. Mientras tanto los precipitados se disolvieron a elevada temperatura.

Una vez que se superó la temperatura de transformación  $\epsilon \leftrightarrow \gamma$  por calentamiento, aproximadamente a 840°C, la fase estable fue  $\gamma$ - $Co_{FCC}$  austenita, la cual heredó la increíble cantidad de defectos y deformación en la red; los cuales son la fuerza motriz de la inmediata recuperación y recristalización, es decir, durante el tiempo de residencia se generó una estructura inicial de fase  $\gamma$ - $Co_{FCC}$  parcialmente recristalizada y posiblemente con granos que crecieron.

La evidencia experimental muestra que la placa de Co – 20%Cr mantuvo una temperatura casi constante de 1050°C entre cada uno de los 12 pasos de laminación, lo que implica que toda la deformación por la reducción de espesor fue absorbida por la fase cúbica. Este proceso, por lo tanto, mantuvo un balance entre deformación y recristalización dinámica discontinua, produciendo el refinamiento de la matriz con base en la presencia de granos en fase cúbica.

En el último paso de laminación, la estructura cambió de fase cúbica a martensita por acción de la deformación y la extracción de calor de los rodillos, a partir de este punto, el enfriamiento fue en aire quieto. Hay que resaltar que la morfología de granos orientados en dirección de la laminación se formó durante la laminación a alta temperatura, es decir, en fase austenítica. Lo anterior, implica que en el último



paso, la deformación plástica generó una red de martensita inmersa en granos austeníticos, el mecanismo de la transformación martensítica es igual para todos los modos cinéticos, la principal diferencia son el número de centros de nucleación según el proceso, formando los diferentes modos cinéticos. Por lo tanto, la muestra de laminación presenta esfuerzos internos originados a raíz de la contracción de la red durante la transformación martensítica y por la reducción de espesor al 80.23%.

El recocido se llevó a 650°C por 30 minutos y a una temperatura por debajo de la transformación martensítica, por lo tanto, la recuperación y recristalización dinámica discontinua continuó sobre la fase hexagonal  $\epsilon$ -Co<sub>HCP</sub> bajo estas condiciones de tiempo y temperatura, teniendo como fuerza motriz la deformación que produjeron la laminación en caliente. Entonces, el recocido permitió recuperación de granos deformados, así como, nucleación y crecimiento algunos granos “libres” de defectos. La morfología martensítica resultante es de vital importancia para entender el impresionante incremento en la elongación entre la condición de recocido y el estado anterior, es decir, el cambio de un material frágil a dúctil.

#### **8.4. Transformación martensítica desde $\gamma$ -Co<sub>FCC</sub> residual durante recocido.**

En la *Fig. 18a* se muestra una micrografía donde existen placas de martensita inmersas en austenita residual. Hay que resaltar que la morfología de este modo cinético implica el mismo mecanismo de transformación martensítica [5]. Sin embargo, las placas de martensita resultantes son alargadas, las cuales son producto de autonucleación, donde ya no poseen un espacio tan amplio para crecer.

La transformación martensítica dentro la austenita residual durante el tratamiento térmico no se completó por factores como el tiempo y temperatura; el tiempo de permanencia a la temperatura de recocido no fue suficiente.

La transformación martensítica inducida por deformaciones y atérmica, es rápida, es decir, que una alta densidad de núcleos de martensita se propaga simultáneamente, de manera que, posterior a la transformación de fase, la austenita  $\gamma\text{-Co}_{FCC}$  queda encapsulada en pequeñas regiones, producida por el choque de dos frentes de crecimiento o propagación. Por este motivo siempre existirá austenita residual. Además, esta transformación conlleva un cambio de dimensiones en la estructura debido a la transformación de fase, de cúbica a hexagonal, por lo tanto, se genera deformación plástica en la estructura cúbica, los esfuerzos residuales generados son responsables de estabilizar la estructura cúbica  $\gamma\text{-Co}_{FCC}$ , ahora dislocada [5]. Según lo anterior, la austenita estabilizada por esfuerzos internos es el motivo por el que el tratamiento térmico a  $650^{\circ}\text{C}$  por 30 minutos no presentó un 100% de martensita, visto en la *Tabla 3*.

Es importante resaltar que durante el tratamiento térmico de recocido se activa la recristalización dinámica discontinua, proceso en el cual, las dislocaciones comienzan a interactuar y se ordenan en combinaciones de baja energía; la estructura resultante está libre de defectos, en teoría. Durante el tratamiento térmico las placas de martensita inducida por deformaciones  $\epsilon_{SIT}$  se han agrupado en la misma dirección cristalográfica dentro de los granos, además las abundantes placas de martensita autonucleada de la condición anterior han desaparecido, es decir, que se absorbieron sobre la placa resultante eliminando los esfuerzos internos entre placas que éstas producían. Produciendo un reblandecimiento de la matriz.

### **8.5. Endurecimiento de aleaciones Co-20%Cr.**

El incremento considerable de propiedades mecánicas se logró a través de la manipulación de la microestructura por un tratamiento termo – mecánico, y posteriormente, un tratamiento térmico de recocido. Inicialmente se contaba con una estructura de dendritas columnares llena de defectos, como dislocaciones y

fallas de apilamiento, observable en la *Fig. 13 y 16*, para obtener una microestructura de granos parcialmente deformados bien delimitados en forma de bloques o “pan-cake” orientados en la dirección de la laminación, observable en la *Fig. 14 y 17*. Y, por último, se obtuvo una microestructura de granos en periodo de recuperación y granos recristalizados.

Los datos de la curva de esfuerzo deformación real presentados en la *Fig. 19* se utilizaron para determinar el coeficiente de endurecimiento para las tres condiciones de estudio. La muestra laminada tiene un coeficiente de endurecimiento de 0.44, mientras que para la condición de colada se obtuvo un valor de 0.39; y al final, la muestra recocida presenta un coeficiente de endurecimiento de 0.23. El coeficiente de endurecimiento indica la capacidad de endurecerse del material [50]. La condición de colada presente en la *Fig. 13 y 16*, como ya se ha analizado en secciones anteriores, cuenta con una alta cantidad de defectos planares, fallas de apilamiento, e intersecciones de fallas, por lo tanto, el movimiento de las dislocaciones está limitado por dichos defectos planares. Además, este valor de coeficiente de endurecimiento es directamente relacionado con la martensita atómica. La muestra de colada presenta elevada cantidad de esfuerzos internos porque la solidificación rápida produce contracción del sólido, porque los frentes de crecimiento de martensita chocan entre sí y por la intersección de fallas de apilamiento. La austenita retenida presenta esfuerzos internos provocados por los choques, por lo tanto, es austenita altamente dislocada.

En el caso de la laminación en caliente se produjo una microestructura de granos de origen austenítico, recristalizados dentro de los cuales hay presencia de placas de la fase  $\epsilon$ - $CO_{HCP}$  martensita inducida por deformación, principalmente, vistos en la *Fig. 14 y 17*. Estas placas presentan mayor capacidad de deformación, movimiento e interacción de dislocaciones durante la deformación plástica en el ensayo de tensión porque están orientadas en la dirección de laminación,

preferencialmente; además de no presentar tantas barreras físicas como defectos planares, que en condición de colada están presentes. El incremento e interacción de las dislocaciones, generadas durante la deformación plástica en el ensayo de tensión está más reducida en la muestra de colada.

El caso de la muestra solidificada rápidamente, laminada en caliente y recocida se presenta una configuración microestructural que no cumple con la tendencia del coeficiente de endurecimiento, donde este crece proporcional a la capacidad de endurecerse del material. Sin embargo, al obtener un 0.23 en coeficiente de endurecimiento para esta muestra, se debe a un balance entre la formación de dislocaciones y la recuperación dinámica durante el ensayo de tensión. Se mencionó que la condición de recocido presenta una microestructura con mayor porcentaje de recristalización que la muestra en laminación, por lo tanto, soportará mayor proporción de dislocaciones generadas en el ensayo. En este sentido, los granos presentan menor cantidad de esfuerzos internos.

Esta muestra presenta una distribución de granos, en general pequeños, en donde prevalece un proceso de recuperación dinámica, así como de granos diminutos completamente recristalizados. La combinación de estos genera una elevada resistencia y un incremento en su ductilidad. Durante un esfuerzo unidireccional, en la zona plástica de un material se presentan, generalmente, mecanismos de deformación como desplazamiento de planos o maclado; debido a la baja energía en falla de apilamiento ( $\gamma_{SFE}$ ). El mecanismo de deformación plástica es una transformación martensítica inducida por deformación, donde el movimiento de dislocaciones generadas es de tipo cruzado [21]. En este caso, los granos recristalizados permiten un mejor movimiento de dislocaciones, a comparación, de la muestra laminada parcialmente deformada; y por lo tanto, los granos recristalizados están aportando de igual manera a la generación y movimiento de dislocaciones, ya que previo a la deformación no contaban con defectos.

Este mecanismo de transformación martensítica, inducida por deformación, es muy similar al de los aceros austeníticos de plasticidad inducida por maclado, TWIP (Twinning-Induced Plasticity steel). Estos aceros contienen alto contenido de Mn, lo cual les permite mantener la fase austenita a temperatura ambiente, y el valor en energía de falla de apilamiento es muy bajo, similar al del sistema de aleación del presente estudio. Cuando se aplica un esfuerzo en la red, su estructura austenítica, en lugar de iniciar con un deslizamiento de planos, está se inicia formando maclas de FCC que promueven plasticidad, obteniendo un material de elevada resistencia y elongación. Este tipo de aceros es utilizado en la industria automotriz para componentes que se puedan fabricar por estampado [51]. La morfología que presentan es de placas de martensita alineados a la deformación aplicada dentro de granos recristalizados, muy similar a la del presente trabajo de laminación en caliente de Co-20%Cr y otros trabajos de laminación [48-50].

### **8.6. Incremento de ductilidad**

Como ya se mencionó anteriormente, la elongación superó las expectativas bajo condición de recocido a 650°C por 30 minutos, en la cual, la microestructura está compuesta de granos refinados y alineados en cierta distribución de tamaños, estos granos son provenientes del proceso de recristalización dinámica discontinua, según la energía en falla de apilamiento y los hallazgos microestructurales concordantes.

La curva de esfuerzo deformación en condición de recocido, en la *Fig. 19*, además de presentar las mayores propiedades mecánicas, es evidente la zona de transición de zona plástica a elástica a una deformación de 5% aproximadamente. Por lo tanto, resulta importante analizar los mecanismos de cada zona en la curva de esfuerzo deformación.

La sección del mínimo de esfuerzo se denomina zona de fluencia del material y está caracterizada por que, a partir de este punto, la deformación es permanente y las propiedades del material se ven modificadas por diversos mecanismos de deformación plástica, además de endurecimiento de la red, causado por la generación y movimiento de dislocaciones.

En la zona plástica, el esfuerzo depende del balance entre generación de dislocaciones y recuperación dinámica antes de la fractura. En este caso, para las aleaciones Co – Cr, la zona plástica también depende de la transformación martensítica porque es el mecanismo de deformación plástica predominante debido su baja energía de falla de apilamiento. Este aparece en su modo cinético inducido por deformación a partir de la austenita residual, la cual además se encuentra altamente dislocada por esfuerzos internos. Hay que mencionar, la transformación martensítica inducida por deformaciones es el mecanismo de deformación plástica que ocurre en todas las condiciones, solidificación rápida, laminación y recocido. Por lo tanto, no es el factor determinante para incrementar la elongación en la muestra de recocido a 650°C por 30 minutos. El factor determinante en el incremento de la elongación vuelve a ser la microestructura.

La muestra de solidificación rápida es constituida de dendritas columnares libres de segregación interdendrítica, cualquier estructura dendrítica de materiales metálicos es frágil. Además, cuando comienza la deformación plástica, las dislocaciones al ser generadas, tienen una elevada cantidad de barreras físicas que limitan su movimiento, así como, fallas de apilamiento, intersecciones de estas, límites de dendrita, interfases  $\gamma$ -Co<sub>FCC</sub>/ $\epsilon$ -Co<sub>HCP</sub>, la austenita residual está altamente dislocada y las mismas placas de martensita atérmica. Se produce una saturación de dislocaciones dentro de toda la matriz y se orientan en la misma dirección generando una interfase, de modo que se produce una fractura intragranular, con evidentes marcas de clivaje.

La laminación a 1050°C produjo de una estructura de granos orientados en la dirección de la laminación, morfología heredada de la laminación en caliente sobre la fase  $\gamma$ -Co<sub>FCC</sub>. Al último paso de la laminación se presentó la transformación martensítica, produciendo una microestructura con esfuerzos internos derivados de la transformación martensítica y la reducción de espesor. Es importante distinguir, la morfología de placas está parcialmente deformada, contienen cúmulos, que son defectos presentados como cavidades, esta evidencia se observa en la *Fig. 14*. Cuando comienza la deformación plástica, el mecanismo predominante es la transformación martensítica, además la estructura hexagonal es la responsable de movilizar las dislocaciones que se vayan generando hacia los límites de grano. Esta condición es la que permite un incremento en la elongación, y que la matriz presenta una pequeña acumulación de dislocaciones por la deformación final en la laminación, lo que produce un endurecimiento “temprano”, sin embargo, la formación y coalescencia de huecos, observados en la *Fig. 21b*, indican una matriz dúctil.

En el caso de la placa de recocido, la morfología es muy similar, la diferencia principal es que presenta mayor grado de recristalización, es decir, presenta mayor cantidad de granos técnicamente libres de defectos, además de un marcado reblandecimiento de la matriz. Estas diferencias permiten el balance entre endurecimiento por generación de dislocaciones y recuperación dinámica, permitiendo un marcado aumento en la elongación, comparado con la condición de laminación.

Existen otras posibilidades que impliquen el incremento de ductilidad, como son: que las placas se agrupen en la misma dirección cristalográfica; que las placas y granos se orienten en dirección de la carga axial durante el ensayo de tensión; que la austenita se ubique en los límites de placa y bordes de grano; que la austenita retenida se transforme durante la deformación plástica permitiendo una

reorientación de las placas de martensita en dirección de la carga axial, de modo que, al llegar al final de la transformación, la matriz de martensita se saturó de dislocaciones y el material llegue a la fractura. También existe la posibilidad, los defectos que implican la transformación martensítica activen planos de deslizamiento en la fase hexagonal, como se ha reportado en aleaciones de Ti [53]. En todos los casos, la influencia de precipitados es irrelevante porque se presentan en una fracción volumétrica muy pequeña.

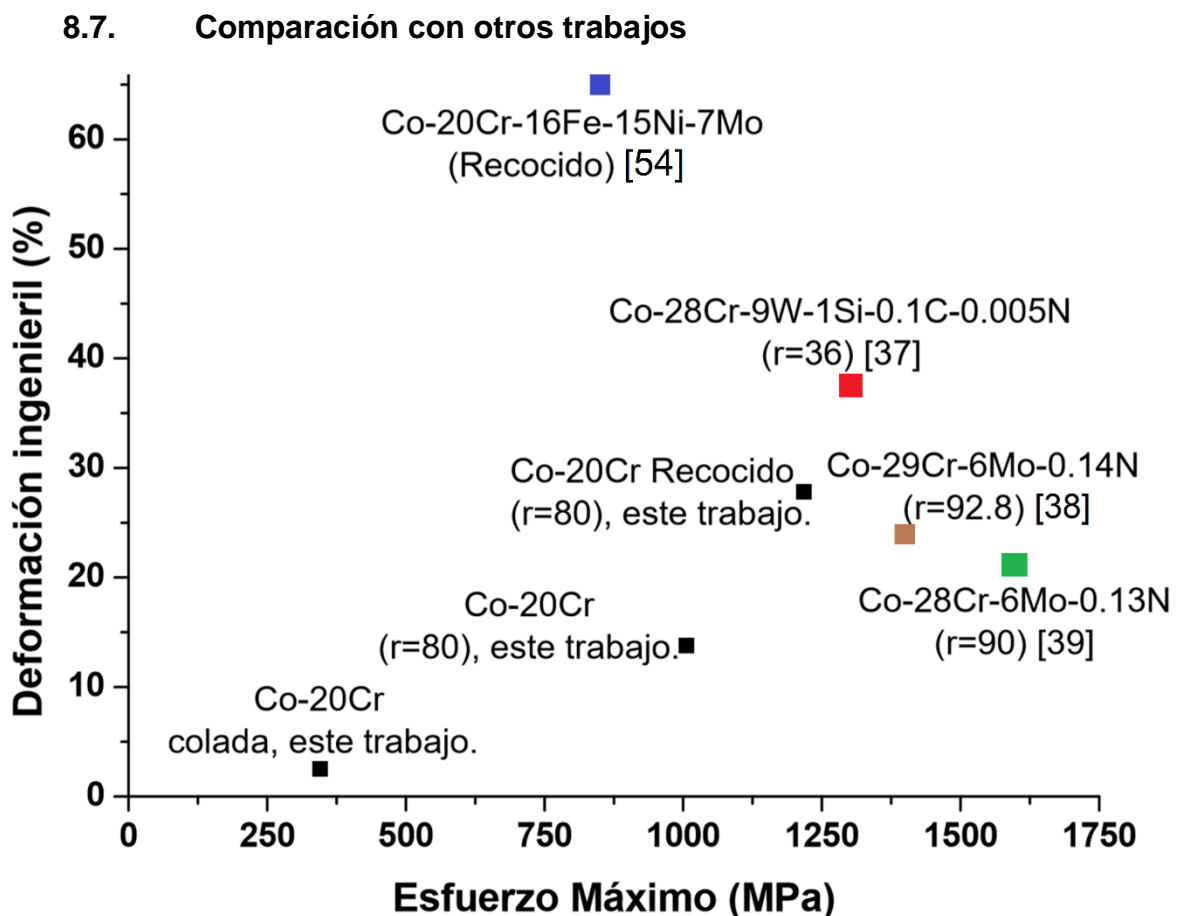


Figura 22. Gráfica comparativa de otros trabajos de investigación [37-39,54].



Este estudio del efecto de la laminación en caliente y recocido de aleaciones Co-20%Cr solidificadas rápidamente es comparado con otros trabajos de investigación a través de las propiedades mecánicas en la gráfica de la *Fig. 22*, se puede apreciar el incremento considerable de las propiedades mecánicas luego de la laminación en caliente a partir del material de colada, sobre todo en cuestión de la resistencia.

Diversas investigaciones proponen sistemas de aleación con propiedades mecánicas superiores, sin embargo, los procesos convencionales de fabricación representan un alto costo, comparado con las aleaciones Co-Cr solidificadas rápidamente [15-17,19] y del presente estudio. El proceso de fabricación de aleaciones Co-Cr-Mo consiste en la fusión de la aleación Co-Cr-Mo-C y su solidificación por el método de la cera perdida para la obtención de lingotes. Posteriormente son sometidos a un tratamiento térmico de homogenización a una temperatura entre 1100 y 1200°C por tiempos largos alrededor de 6 horas, debido a la gran cantidad de precipitados y segregación en la microestructura. Este proceso es seguido de una deformación en caliente hasta una reducción de alrededor 50% para promover la recristalización de grano. La siguiente etapa es un recocido a la misma temperatura por tiempo de 10 a 30 minutos para promover el crecimiento de grano, finalizando con un temple en agua para retener la fase  $\gamma$ -Co<sub>FCC</sub>. Al finalizar este proceso se lleva a cabo la laminación en caliente para lograr el mejoramiento de las propiedades mecánicas, produciendo las microestructuras presentes en la *Fig. 6* [37-39]. Además, en algunas ocasiones resulta conveniente realizar un tratamiento térmico. Otra desventaja creciente de las aleaciones Co-Cr-Mo con aplicaciones biomédicas convencionales es la presencia de carburos de tipo M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, donde M puede ser Co, Cr, Mo, Fe, Mn y otros, que reducen la resistencia a la corrosión y biocompatibilidad [52]; incluso si no existe un control en el crecimiento de estos carburos, resultan perjudiciales para las propiedades mecánicas [37].

El presente estudio plantea un incremento de las propiedades mecánicas a través de un proceso eficiente, simple, rápido y económico; además de producir un producto con elevada resistencia a la corrosión y biocompatibilidad.

Cabe resaltar que actualmente el sistema de aleación usado en stents cardiovasculares para tratar la arterioesclerosis es el acero 316L. El cual posee las propiedades mecánicas expuestas en la *Tabla 10*.

*Tabla 10. Propiedades del acero inoxidable 316L. [55]*

<b>Resistencia a la Cedencia(MPa)</b>	<b>Resistencia a la tracción (MPa)</b>	<b>Módulo de Young (MPa)</b>	<b>Elongación (%)</b>
190	490	193	40

El acero inoxidable 316L es utilizado debido a su resistencia elevada a la corrosión, sin embargo, el contenido de Ni en su composición es una desventaja considerable en el uso de este biomaterial para la fabricación de stents cardiovasculares.

En aleaciones Co-Cr-Mo-C, el Ni también es usado para estabilizar la fase  $\gamma_{\text{FCC-Co}}$  a temperatura ambiente, está reportado que este elemento incrementa la ductilidad hasta un 50-60% en un rango de composición de 10-15% en peso de Ni con una resistencia última a la tensión alrededor de 900 MPa [53] en un estado de recocido, como se observa en la *Fig. 22*. Sin embargo, los iones de Ni liberados dentro del cuerpo humano producen reacciones adversas, desde inflamaciones cutáneas como hinchazón, enrojecimiento, prurito en la piel, entre otros. Incluso en situaciones más graves produce reacciones alérgicas, teratogenicidad (malformaciones en el feto durante cualquiera de sus etapas de desarrollo) y carcinogenicidad (propiedad de producir cáncer en animales o en el hombre) [56].

## **8.8. Beneficios de la solidificación rápida en el proceso.**

Las aleaciones Co-Cr son altamente utilizadas en aplicaciones biomédicas por sus características de biocompatibilidad y resistencia a la corrosión, producto de su estabilidad química, así como de estables productos de corrosión. En otras investigaciones los precipitados se reducen por procesos termo mecánicos [48-50]. En trabajos anteriores se implementó la solidificación rápida como alternativa de disminución de precipitados no deseables en la microestructura. Como se puede observar en las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido de las *Fig. 13, 14 y 15*, se presentan una cantidad mínima de precipitados de tipo CoCr y Co<sub>3</sub>Cr, por lo tanto, se logró preservar este beneficio producido de la solidificación rápida. Bajo este argumento, se presume que se conserva la elevada resistencia a la corrosión y características de biocompatibilidad que tienen las aleaciones Co20%Cr solidificadas rápidamente [18,19].

Por otro lado, la aplicación de las aleaciones Co-Cr en algunas de las divisiones; ortopedia, craneofacial o cardiovascular, dependerá de las propiedades mecánicas obtenidas.

## 9. Conclusiones.

- Se preservaron los beneficios de la solidificación rápida como presentar un mínimo de precipitados intermetálicos y extensión de la solución sólida, además, se obtuvieron dendritas columnares refinadas comparadas con otras técnicas de solidificación.
- La eliminación de la segregación interdendrítica facilitó la recrystalización.
- La energía de falla de apilamiento ( $\gamma_{SFE}$ ) presentó valores muy bajos luego del procesamiento de laminación y recocido.
- Se presentó recrystalización dinámica discontinua porque la laminación fue un proceso intermitente y la caracterización fenomenológica fue concordante.
- El tratamiento térmico de recocido activó la recuperación y recrystalización. Las placas de martensita resultantes tuvieron mayor espesor, se encontraron dentro de pequeños granos recrystalizados, el porcentaje de austenita residual se disminuyó. Se eliminaron las intersecciones de placas producidas por autonucleación.
- La resistencia mecánica y tenacidad se incrementaron porque la deformación plástica durante la laminación en caliente produjo refinamiento de grano.
- La ductilidad, entre la condición de colada y el recocido, aumentó del 4.3 a 27.8%, la resistencia a la tracción de 278 a 1166 MPa. La ductilidad aumentó por diversos motivos, entre ellos, los granos recrystalizados posterior al recocido estuvieron libres de defectos; las placas de  $\epsilon_{SIT}$  se agruparon en la misma dirección dentro de los granos; la austenita retenida se transformó en la zona plástica.
- La aleación Co – 20% Cr presentó un cambio de comportamiento frágil a dúctil por las propiedades mecánicas y la morfología de las fracturas.
- La ruta recomendada para obtener una aleación Co-20%Cr de elevada resistencia y ductilidad es fusión, solidificación rápida, laminación unidireccional a 1050 °C y recocido a 650 °C por 30 minutos.

## 10. Referencias.

- [1] Niinomi, M. Nakai, M. Hieda, J. Development of new metallic alloys for biomedical applications. *Acta Biomater.* 8 (2012) 3888–3903.
- [2] Ishida, K.; Nishizawa, T. *El sistema Co-Cr (Cobalto-Cromo)*. Boletín de diagrama de fases para aleaciones. 1990, 11 No.4, 357-370.
- [3] Z. Nishiyama, *Martensitic Transformation*, Academic Press, Japan, 1978.
- [4] J. W. Christian, *The theory of transformations in metals and alloys*, Elsevier Science, Third Ed., 2002.
- [5] M. Cohen, *Martensitic transformations in materials science and engineering*, T. Jpn. I. Met., 29 (1988) 609-624.
- [6] K. Rajan, Phase transformations in a wrought Co-Cr-Mo-C alloy, *Metall. Trans. A* 13 (1982) 1161-1166.
- [7] H. F. Lopez, A. J. Saldivar-Garcia, Martensitic transformation in a cast Co-Cr-Mo alloy, *Metall. Mater. Trans. A* 39A (2008) 8-18.
- [8] 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.
- [9] K. Yamanaka, M. Mori, S. Sato, A. chiba, Stacking-fault strengthening of biomedical Co–Cr–Mo alloy via multipass thermomechanical processing, *Scientific Reports* 7:10808 (2017) 1-13.
- [10] 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.
- [11] A.J. 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, *Scr. Mater.* 40 (1999) 717-722.
- [12] 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.

- [13] N.J.E. Adkins, N. Saunders, PTsakiropoulos, *Maten Sci. Eng.*, 96, 1988, 217-219.
- [14] T.W. Clyne, R.A. Ricks, E.J. Goodhew, *Int J. Rapid Solidification*, 1,1984, 59-80.
- [15] A.L. Ramírez-Ledesma, E. Lopez-Molina, H.F. Lopez, J.A. Juarez-Islas. Athermal  $\epsilon$ -martensite transformation in a Co-20Cr alloy: Effect of rapid solidification on plate nucleation. *Acta Mater.* 111 (2016) 138-147.
- [16] A.L. Ramírez-Ledesma, H.F. Lopez, J.A. Juarez-Islas. Constrained Dendritic Growth and Solute Concentration Effects in Rapidly Solidified Co-Cr Alloys. *Metall. Mater. Trans. A* 50 (2019) 2272-2278.
- [17] A.L. Ramírez-Ledesma, H.F. Lopez, J.A. Juarez-Islas. Evaluation of Chill Cast Co-Cr Alloys for Biomedical Applications. *Metals.* 6 (2016) 1–17.
- [18] R. A. Rodríguez-Díaz, A. L. Ramirez-Ledesma, M. A. Aguilar-Mendez, J. Uruchurtu Chavarin, M. A. Hernández Gallegos, J A Juarez-Islas. Electrochemical Corrosion Behavior of a Co20Cr Alloy in Artificial Saliva. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10 (2015) 7212 – 7226.
- [19] A. L. Ramírez-Ledesma, P. Roncagliolo, M. A. Álvarez-Pérez, H. F. Lopez & J. A. Juárez-Islas. Corrosion Assessment of an Implantable Dental Co-Cr Alloy in Artificial Saliva and Biocompatibility Behavior. *Journal of Materials and Performance. J. of Materi Eng and Perform.* 29 (2020) 1657–1670
- [20] J. E. Burke and D. Turnbull. *Progress in metal physics.* Elsevier. Volumen 3, 1952. 264-266,278-282.
- [21] F. J. Humphreys, M. Hatherly, *Recrystallization and related annealing phenomena*, Third Edition. Elsevier Ltd., Kidlington, Oxford UK, 1995. 20-22, 34, 428-435.
- [22] Murr L. *Interfacial phenomena in metals and alloys.* Hadcover. 1975.
- [23] L. Remy, A. Pineau, *Mater. Sci. Eng.* 26 (1976) 123.
- [24] 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.

[25] J.P. Hirth: Metall. Trans. A, 1970, vol. 1, p. 2367.

[26] G.B. Olson and M. Cohen: Metall. Trans. A, 1976, vol. 7A, pp. 1915–23.

[27] T. Ericsson: Acta Metall., 1966, vol. 14, p. 853.

[28] M. Cohen and C.M. Wayman: Metallurgical Treatises, Conf. Proc., J.K. Tien and J.F. Elliot, eds., Beijing, China, 1981, p. 445.

[29] A.J. Saldivar Garcia, A. Mani Medrano, and A. Salinas Rodriguez: Scripta Mater., 1999, vol. 40, pp. 717–22.

[25] J.P. Hirth: Metall. Trans. A, 1970, vol. 1, p. 2367.

[26] G.B. Olson and M. Cohen: Metall. Trans. A, 1976, vol. 7A, pp. 1915–23.

[27] T. Ericsson: Acta Metall., 1966, vol. 14, p. 853.

[28] M. Cohen and C.M. Wayman: Metallurgical Treatises, Conf. Proc., J.K. Tien and J.F. Elliot, eds., Beijing, China, 1981, p. 445.

[29] A.J. Saldivar Garcia, A. Mani Medrano, and A. Salinas Rodriguez: Scripta Mater., 1999, vol. 40, pp. 717–22.

[30] P. Huang and H.F. López: Mater. Sci. Technol., 1999, vol. 15, p. 157.

[31] M. Cohen and C.M. Wayman: Metallurgical Treatises, Conf. Proc., J.K. Tien and J.F. Elliot, eds., Beijing, China, 1981, p. 445.

[32] T. Sakai, A. Belyakov, R. Kaibyshev, H. Miura. Dynamic and post-dynamic recrystallization under hot, cold and severe plastic deformation conditions. Prog. Mater. Sci. 60 (2014) 130-207.

[33] 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.

[34] 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.

[35] 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.

[36] P. J. Ferreira, P. Müllner, A thermodynamic model for the stacking-fault energy, *Acta Mater.* 46 (1998) 4479-4484.

[37] K. Yamanaka, M. Mori, S. Sato, A. chiba, Stacking-fault strengthening of biomedical Co–Cr–Mo alloy via multipass thermomechanical processing, *Scientific Reports* 7:10808 (2017) 1-13.

[38] M. Mori, K. Yamanaka, S. Sato, K. Wagatsuma, A. chiba, Microstructures and Mechanical Properties of Biomedical Co-29Cr-6Mo-0.14N Alloys Processed by Hot Rolling, *Metall. Mater. Trans. A* 43 (2012) 3108-3119.

[39] K. Yamanaka, M. Mori, A. chiba, Influence of carbon addition on mechanical properties and microstructures of Ni-free Co-Cr-W alloys subjected to thermomechanical processing. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 37(2014) 274-285.

[40] M. Niinomi, Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 4 (2003) 445-454.

[41] Alfirano, S. Mineta, S. Namba, T. Yoneda, K. Ueda, T. Narushima. Precipitates in As-Cast and Heat-Treated ASTM F75 Co-Cr-Mo-C Alloys Containing Si and/or Mn, *Metall. Mater. Trans. A* 42,(2011) 1941-1949.

[42] C. Montero-Ocampo, M. Talavera, and H. Lopez. Effect of Alloy Preheating on the Mechanical Properties of As-Cast Co-Cr-Mo-C Alloys. *Metall. Mater. Trans. A* 30 (1997), 611-620.

[43]Alfirano, S. Mineta, S. Namba, T. Yoneda, K. Ueda, T. Narushima. Precipitates in Biomedical Co-Cr-Mo-C-N-Si-Mn Alloys. *Metall. Mater. Trans. A* 43, (2012) 2125-2132.

[44] K. Mallik, M. Das, V. Krishna, C. Srinivasa, V.V. S. Kesava. Additive manufacturing of Co-Cr-Mo alloy: influence of heat treatment on microstructure, tribological and electrochemical properties. *Front. Mech. Eng.* 1, (2015), 1-7.

[45] A.L. Ramírez-Ledesma, J.A. Juárez-Islas. Proceso de Fusión Solidificación de Aleaciones Cobalto-Cromo libre de Níquel, solidificada rápidamente para aplicaciones biomédicas. Patente MX/a/2017/008625. 2017/06/28



- [46] M. Sage, C. Gillaud, Méthode d'analyse quantitative des variétés allotropiques du Cobalt pre les Rayons X, *Rev. Metall.* 49 (1950) 139-145.
- [47] K. Yamanaka, M. Mori, S. Sato, A. chiba. Enhanced Mechanical Properties of As-Forged Co-Cr-Mo-N Alloys with Ultrafine-Grained Structures. *A* 43. (2012) 5243-5257.
- [48] Chang. *Química General*. Séptima Edición. Mc Graw Hill. 2002.
- [49] A. L. Ramírez-Ledesma, M. A. Aguilar-Mendez, R. A. Rodríguez-Díaz, J. A. Juárez-Islas. Effect of rapid solidification and heat treatment on Co-20 wt. %Cr alloy for biomedical applications. *Journal of Physics: Conference Series* 582 (2015) 1-5.
- [50] Hollomon. (1945) Tensile Deformation, *Trans. AIME*, (162) 268.
- [51] Frommeyer, G., Brück, U. & Neumann, P. Supra-Ductile and High-Strength Manganese-TRIP/TWIP Steels for High Energy Absorption Purposes. *ISIJ Int.* 43, 438–446 (2003).
- [52] 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.
- [53] F. Sun, J.Y. Zhang, M. Marteleur, C. Brozek, E.F. Rauch, M. Veron, P. Vermaut, P.J. Jacques and F. Prima. A new titanium alloy with a combination of high strength, high strain hardening and improved ductility. *Scripta Mater.*, 94 1 (2015) 17-20
- [54] 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
- [55] Ficha técnica del Acero Inoxidable 316L. Carbone Stainless Steel. Fecha de consulta: 20/10/2019. Disponible en: <https://www.empresascarbone.com/pdf/ficha-tecnica-del-acero-inoxidable.pdf>
- [56] K. Yang, Y. Ren, Nickel-free austenitic stainless steels for medical applications, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 11 (2010) 014 105.

# 11. Anexo 1. Trabajo aceptado en el WBC 2020 (2938).

## Free Session

*Biomaterial synthesis and characterisation*

WBC2020-2938

**Effect of rapid solidification on the microstructural evolution and mechanical properties of a biomedical Co – Cr alloy subjected to thermomechanical processing.**

Julio Juarez - Islas<sup>1</sup>, Juan Luna - Manuel<sup>2</sup>, Sebastian Lagar - Quinto<sup>2</sup>, Hugo Lopez<sup>3</sup>, Ana Ramirez - Ledesma<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Materiales Metalicos y Ceramicos, Instituto de Investigaciones en Materiales, <sup>2</sup>Departamento de Ingenieria Metalurgica, Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Ciudad de Mexico, Mexico, <sup>3</sup>Materials Science and Engineering Department, CEAS , University of Wisconsin-Milwaukee , Milwaukee, United States

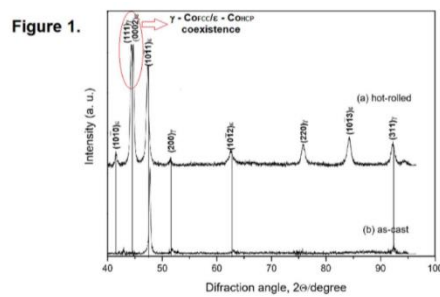
**Please select your preferred method of presentation:** Free Sesion - Oral

**Introduction:** Co – based alloys are widely used in various biomedical applications [1, 2]. For fabricating stents, commercial Co – based alloys contain a large amount of Ni due this element increases considerable the ductility of these materials but, also is well known that cause allergies [2]. In the present work, it is introduced, the microstructural features and mechanical properties of a hot rolled Ni – free Co – Cr alloy produced by implementing rapid solidification techniques [3].

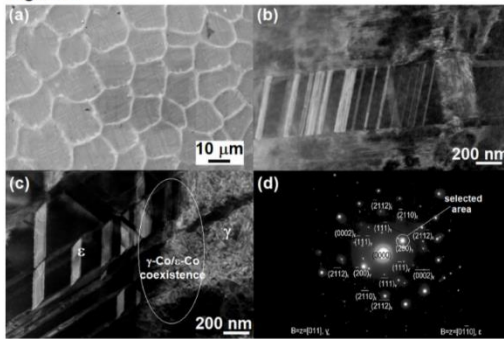
**Experimental methods:** High purity cobalt (99.99 %) and chromium (99.99 %) were used for processing the experimental Co – 20 wt. % Cr alloy. The alloy was processed by vacuum induction melting under an argon (Ar) atmosphere. A drastic increase in the formation of athermal  $\epsilon$  – martensite was experimentally found after casting the alloy in a water – cooled Cu – mold. Under these conditions, rapid solidification was achieved with an alloy cooling rate of 278 K/s (approx.) [3]. Plates with 10 cm length, 5 cm with and 7 mm thickness were hot - rolled at 1050 °C, to obtain plates with 800 microns thickness as a final product.

Microstructural characterization was carried – out by scanning electron microscopy (SEM – JSM JEOL7600F) coupled with an energy dispersed X – ray microanalysis (EDS). Phase identification was performed by X – ray diffraction technique using a SIEMENS (D – 5000) diffractometer with  $K\alpha$  – Cu (1.5418 Å). Crystallographic and microstructural details were revealed by transmission electron microscopy (JEOL – TEM) and high – resolution transmission electron microscopy (HRTEM – JEM ARM200F). Mechanical properties were evaluated according to ASTM E8 – 04 specifications. The as – rolled samples were pulled to fracture at room temperature at a strain rate of  $4.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  using an Instron (1125) machine.

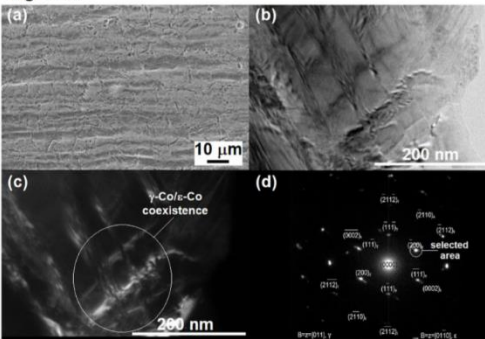
**Image:**



**Figure 2.**



**Figure 3.**



**Results and discussions:** Diffraction patterns of the as – cast and as – rolled Co – 20Cr alloy are showed in Fig. 1, the amount of  $\epsilon$  – martensite for each condition was obtained employing the equation proposed by Sage and Guillaud (Table 1) [4]. As – cast microstructure conformed by equiaxed dendrites is exhibit in Fig. 2 (a), where it is noticeable the athermal martensite surrounded by stacking faults. Fig. 2 (b – c) corresponds to bright and dark field images where it is possible to distinguish the  $\gamma$  – Co/ $\epsilon$  – Co phase coexistence in a highly dislocated microstructure due to rapid solidification. The corresponding diffraction pattern is shown in Fig. 2 (d). A dramatic microstructural change can be observed in Fig. 3 (a) after hot rolling, with a microstructure conformed by recrystallized equiaxed grains with an average size of 10  $\mu$ m. Bright and dark field images in Fig. 3 (b – c) revealed fine details such as the coexistence of the residual  $\gamma$  – Co and the  $\epsilon$  – martensite induced by deformation morphology. The corresponding diffraction pattern is shown in Fig. 3 (d). A resume of the tensile properties for the Co – Cr alloy subjected to hot rolling is showed in Table 1.

**Conclusions:** It is plausible to produce an almost fully HCP matrix since the as – cast condition in a Co – Cr alloy by implementing high cooling rates through rapid solidification. After hot rolling, the HCP phase is preserved but is present in its strain - induced kinetic mode and, an increment on the mechanical properties was observed.

**References/Acknowledgements:** [1] M. Zhang et al., J. Alloy Compd. 750 (2018) 878 – 886.

[2] M. Mori et al., J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 55 (2016) 201 – 214.

[3] A. L. Ramirez - Ledesma et al., Acta Mater. 111 (2016) 138 – 147.

[4] M. Sage et al., Rev Metall. 49 (1950) 139 – 145.

This work was supported by the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT).

**Disclosure of Interest:** None Declared

**Keywords:** Biocompatibility, Mechanical characterisation, Metallic biomaterials/implants

---