



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO.**



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

**PROGRAMA DE MAESTRÍA EN
METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

**EFEECTO DE LAS ADICIONES DE BORO Y CARBONO EN LA
MICROESTRUCTURA Y RESISTENCIA AL DESGASTE DE UNA
ALEACIÓN Co-Cr-Mo.**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN METALURGIA Y
CIENCIAS
DE LOS MATERIALES.**

PRESENTA:

ING. JOSUÉ QUINTERO ORTIZ.

DIRECTOR:

DR. FRANCISCO VAPEANI GUERRA LÓPEZ.

CO-DIRECTOR:

DR. ARNOLDO BEDOLLA JACUINDE.

Morelia, Michoacán. Agosto 2022.



Instituto de Investigación
en Metalurgia y Materiales

Of. Num. IIMM-ST-018-2022

Morelia, Mich., a 05 de Agosto de 2022

ING. JOSUE QUINTERO ORTIZ
Presente

Por medio de la presente, esta dirección del Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, tiene a bien informarle que para presentar su examen de grado de Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales con la tesis titulada: “Efecto de las adiciones de boro y carbono en la microestructura y resistencia al desgaste de una aleación Co-Cr-Mo”, le ha sido asignada la siguiente mesa sinodal:

19000243	DR. FRANCISCO VAPEANI GUERRA LOPEZ	(PRESIDENTE)
01003062	DR. ARNOLDO BEDOLLA JACUINDE	(Co-director)
02001616	DR. CARLOS ALBERTO LEON PATIÑO	(Vocal)
97003948	DR. ALBERTO RUIZ MARINES	(Vocal)
91002524	DR. GERARDO ANTONIO ROSAS TREJO	(Vocal)
01000489	DR. JORGE ALEJANDRO VERDUZCO MARTINEZ	(Suplente)

Agradeciendo de antemano las atenciones que se sirva prestar a la presente, aprovecho para enviarle un cordial saludo.

Atentamente


Dr. Victor Hugo López Morelos
Director

Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



AGRADECIMIENTOS

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

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado durante el periodo de estudio de la maestría.

Al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales (IIMM) por otorgarme la oportunidad de pertenecer al programa de maestría en Metalurgia y Ciencias de los Materiales.

Al departamento de Fundición del IIMM, Al Dr. Arnoldo Bedolla Jacuinde por su apoyo, orientación y paciencia brindada durante esta investigación. A mi asesor, el Dr. Francisco V. Guerra López agradezco el apoyo, consejos, confianza, y, sobre todo, su amistad. De igual manera a mis compañeros y amigos Héctor, Adán, Lizeth y Eva

A mi novia María Trinidad quien me apoyo en este proceso, por estar a mi lado en todo momento y brindarme su apoyo incondicional.

A mi comité total por las contribuciones y observaciones para lograr concluir este proyecto.

A todo el personal del IIMM que hace posible el desarrollo de proyectos de ciencia e investigación.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	ii
ÍNDICE	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
ÍNDICE DE TABLAS.....	x
RESUMEN.....	xii
Palabras clave: Aleaciones de cobalto, desgaste por deslizamiento, adición de boro.....	xii
ABSTRACT	xiii
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	1
1.2 Objetivos.....	2
1.2.1 Objetivo general	2
1.2.2 Objetivos particulares.....	2
1.3 Justificación	3
1.4 Hipótesis	3
1.6 Metas científicas	4
CAPÍTULO 2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Generalidades.....	5
2.2 Propiedades físicas y químicas del cobalto.....	6
2.3 Características de la aleación ASTM F75.....	6
2.3.1 Especificaciones de la norma ASTM F75.....	6
2.3.2 Microestructura de la aleación ASTM F-75.....	7
2.4 Especificaciones de la aleación Stellite 12®	9
2.5 Efecto del contenido de carbono.....	10
2.6 Efecto del contenido de Hierro en las aleaciones Co-Cr-Mo	11
2.7 Efecto de los carburos en las aleaciones Co-Cr-Mo	11
2.8 Efecto del Boro en las aleaciones Co-Cr-Mo	12

2.9 Efecto de la velocidad de enfriamiento.....	16
2.10 Procesos de fabricación de aleaciones Co-Cr-Mo	17
2.11 Tratamiento térmico de solubilización.....	18
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	25
3.1 Diseño y fabricación del molde	26
3.2 Proceso de fabricación de las aleaciones	27
3.3 Seccionamiento de las muestras.....	30
3.4 Preparación metalográfica de las muestras	31
3.5 Tratamientos térmicos.....	32
3.6 Caracterización e identificación de las fases	33
3.7 Cuantificación del volumen de fases	35
3.8 Ensayos de desgaste.....	35
3.9 Ensayos de perfilometría.....	37
3.10 Ensayo de dureza y microdureza	37
CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	38
4.1 Análisis químico.	38
4.2 Modelado termodinámico y cinético de fases (JMatPro)	38
4.2.2 predicción termodinámica de las fases para las aleaciones en condiciones de colada.	39
4.3 Caracterización de las aleaciones en condiciones de colada	43
4.4 Caracterización microestructural de las aleaciones en condiciones de colada.	44
4.5 Caracterización microestructural de las muestras tratadas térmicamente.....	59
4.6 Comparación de la microestructura de la aleación BC en condiciones de colada y posterior al tratamiento térmico.	63
4.7 Cuantificación de fases	63
4.8 Dureza y microdureza.	66
4.9 Valores de microdureza.	69
4.10 Coeficiente de fricción.....	69

4.11 Ensayos de desgaste por deslizamiento.	71
4.11.1 Desgaste de las aleaciones en condiciones de colada con carga de 50 N.....	72
4.11.2 Desgaste en aleaciones tratadas térmicamente con carga de 50 N.....	76
4.11.3 Desgaste de aleaciones en condiciones de colada con carga de 100 N.....	78
4.11.4 Desgastes en Aleaciones tratadas térmicamente bajo carga de 100N.....	80
4.12 Evaluación de los mecanismos de desgaste de las aleaciones en condiciones de colada mediante MEB.	82
4.13 Evaluación de los mecanismos de desgaste de las aleaciones en tratadas térmicamente mediante MEB.	88
4.14 Análisis de la sección transversal de las aleaciones.....	90
Capítulo 5. Conclusiones.....	91

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Microestructura típica de una aleación Co-Cr-Mo en condiciones de colada [25]..	8
Figura 2.2 Microestructura de la aleación Stellite 12® [29].	10
Figura 2.3 Diagrama de equilibrio del sistema cobalto-boro [42].	15
Figura 2.4 Representación esquemática del desgaste adhesivo.	23
Figura 2.5 Esquemas de una superficie rugosa y dura , donde a) es una superficie montada con granos abrasivos que se deslizan sobre una superficie más blanda, y (b) son granos abrasivos libres atrapados entre las superficies [71].	24
Figura 2.6 Superficie desgastada de una aleación Co-Cr-Mo que presenta desgaste por surcamiento por partículas duras[72].	24
Figura 3.1 Diagrama de flujo del desarrollo experimental del presente proyecto.	25
Figura 3.2 Diseño del molde metálico en SolidWorks a) Vista isométrica del molde b) Sección transversal del molde.	26
Figura 3.3 Sección transversal de la simulación del llenado en molde metálico.	26
Figura 3.4 Molde metálico fabricado a) Molde armado, b) Sección transversal del molde desmontado.	27
Figura 3.5 Horno de inducción con cámara de vacío marca Consarc®.	29
Figura 3.6 Crisol con carga metálica y molde dentro del horno de inducción al vacío.	30
Figura 3.7 Etapa de la extracción de las barras metálicas. a) Desensamble del molde, b) Barras extraídas.	30
Figura 3.8 Cortadora metalográfica marca Buehler.	31
Figura 3.9 Electroerocionadora de la marca McLane®.	31
Figura 3.10 Pulidora metalográfica de la marca Buehler®	32
Figura 3.11 Horno de tratamiento térmico tipo mufla, marca Carbolite	33
Figura 3.12 Esquema de ciclo térmico del tratamiento térmico de solubilizado.	33
Figura 3.13 Difractómetro de rayos X marca Bruker® D8.	34
Figura 3.13 Esquema del sistema de desgaste block on ring.	36
Figura 3.14 Equipo para ensayos de desgaste por deslizamiento.	36

Figura 3.9 Perfilómetro óptico 2D de la marca Nanovea®.	37
Figura 4.1 Diagrama de la predicción de las fases presentes en la aleación Base.	40
Figura 4.2 Diagrama de la predicción de las fases presentes en la aleación C1.	41
Figura 4.3 Diagrama de la predicción de las fases presentes en la aleación B2.	42
Figura 4.4 Diagrama de la predicción de las fases presentes en la aleación BC.	43
Figura 4.5 Difractogramas de rayos-X generados para las cuatro aleaciones fabricadas a) Aleación Base, b) Aleación C1, c) Aleación B2. d) Aleación BC.	44
Figura 4.6 Micrografía de electrones secundarios mostrando las diferentes fases de la Aleación Base con una magnificación de 1000X.	45
Figura 4.7 Micrografía de electrones secundarios mostrando las diferentes fases de la Aleación C1 con una magnificación de 1000X.	46
Figura 4.8 Micrografía de electrones secundarios mostrando las diferentes fases de la Aleación B2 con una magnificación de 1000X.	47
Figura 4.9 Micrografía de electrones secundarios mostrando las diferentes fases de la Aleación BC con una magnificación de 1000X.	48
Figura 4.10 Microestructura de las aleaciones experimentales a 200X de magnificación,	49
a) Base, b) C1, c) B2 y d) BC.	49
Figura 4.11 Microestructura en condiciones de colada de las aleaciones experimentales obtenidas mediante electrones retrodispersados en MEB, a) Base b) Aleación C1 c) Aleación B2 d) Aleación BC.	50
Figura 4.12 a) Predicciones termodinámicas de la fase σ en la aleación base bajo condiciones de enfriamiento continuo, b) Espectro EDS de la fase σ	51
Figura 4.13 Microestructura de la aleación Base a 1500 X en condiciones de colada, a) Imagen de SE b) Co c) Cr d) Mo.	52
Figura 4.14 Predicciones termodinámicas de los componentes de la fase a) σ y b) Co- γ	53
Figura 4.15 Microestructura de la aleación C1 a 5000X en condiciones de colada. a) Imagen de EDS, b) Co, c) Cr, d) Mo, e) Si, f) Fe.	54
Figura 4.16 a) Predicción de la composición química del carburo $M_{23}C_6$, b) Espectro de EDS del carburo $M_{23}C_6$	55

Figura 4.17 Espectro de EDS de la fase σ	55
Figura 4.18 Microestructura de la aleación B2 a 5000X en condiciones de colada.....	56
Figura 4.19 Predicciones termodinámicas de la aleación B2. a) Fases de la aleación B2 b) Composición del boruro M_3B_2	57
Figura 4.20 Microestructura de la aleación BC a 5000X de magnificación en condiciones de colada.	58
Figura 4.21 a) Predicciones termodinámicas para la fase M_3B_2 , b) Difractograma de la fase M_3B_2	59
Figura 4.23 Diagramas TTT para las cuatro aleaciones generados mediante JMatPro.....	60
Figura 4.24 Microestructura de la aleación base tratada térmicamente con una amplificación de 2500X, a) Base b) Aleación C1 c) Aleación B2 d) Aleación BC.....	61
Figura 4.25 Microestructura de la aleación BC con magnificación de 500X a) en condiciones de colada b) tratada térmicamente.	63
Figura 4.26 Grafica del ensayo de dureza de las aleaciones en condiciones de colada y tratadas térmicamente.	68
Figura 4.27 Grafica del coeficiente de fricción de la aleación BC 50 N.....	70
Figura 4.28 Imágenes 3D y de la superficie de las huellas de desgaste, para las muestras en condiciones de colada con carga de 50 N generadas por el perfilómetro después del ensayo de desgaste y, a) Aleación Base, b) Aleación C1	73
Figura 4.29 Imágenes 3D y de la superficie de las huellas de desgaste, para las muestras en condiciones de colada con carga de 50 N generadas por el perfilómetro después del ensayo de desgaste y, a) Aleación C2, b) BC.....	74
Figura 4.30 Partículas desprendidas del desgaste a 50 N para las muestras a) Base b) Aleación C1 c) Aleación B2 d) Aleación CB.	75
Figura 4.31 Análisis químico puntual de las partículas desprendidas durante el ensayo de desgaste para la aleación BC con carga de 50N	76
Figura 4.32 Grafica comparativa de la pérdida de volumen de las aleaciones colada y tratadas térmicamente, sometidas a una carga de 50 N.	77
Figura 4.33 Grafica de la pérdida de volumen en mm^3 de las aleaciones en condiciones de colada sometidas a cargas de 50N y 100 N.....	79

Figura 4.34 Grafica comparativa de la pérdida de volumen de las aleaciones coladas y tratadas térmicamente, sometidas a una carga de 100 N.....	81
Figura 4.35 Superficie desgasta de la aleación Base con carga de 50 N con magnificación de a)250X y b)500X.....	83
Figura 4.36 a) Imagen de la superficie desgastada en la aleación Base con carga de 50N b) perfil de rugosidad en una región de la superficie desgastada para la aleación Base.....	84
Figura 4.37 Superficie desgasta de la aleación Base con carga de 50 N con magnificación de a)250X y b)500X.....	84
Figura 4.38 a) Imagen de la superficie desgastada en la aleación Base con carga de 50N b) perfil de rugosidad en una región de la superficie desgastada para la aleación BC.....	85
Figura 4.39 Imágenes de MEB de las superficies desgastadas de las aleaciones en condiciones de colada sometidas a una carga de 50N, con una amplificación de 250X, a) Base, b) Aleación C1, c) Aleación B2 d) Aleación BC.	86
Figura 4.40 Imágenes de MEB de las superficies desgastadas de las aleaciones en condiciones de colada sometidas a una carga de 50N, con una amplificación de 500X, a) Base, b) Aleación C1, c) Aleación B2 d) Aleación BC.	87
Figura 4.41 Imágenes de MEB de las superficies desgastadas de las aleaciones en condiciones de colada sometidas a una carga de 50N, con una amplificación de 500X, a) Base, b) Aleación C1, c) Aleación B2 d) Aleación BC.	89
Figura 4.42 Cortes transversales a la superficie desgastada con carga de 50 N a) Aleación Base b) Aleación C1, c) Aleación B2, d) Aleación BC	90

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 2.1 Composición química (% peso) de la aleación ASTM F75.	7
Tabla 2.2 Propiedades mecánicas de la aleación ASTM F75 [10].	7
Tabla 2.3 Composición química (% peso) de la aleación Stellite 12®.	9
Tabla 2.4 Propiedades mecánicas de la aleación Stellite 12®.	9
Tabla 2.5 Valores calculados de $mC0(k - 1)$ de varios elementos en cobalto utilizando diagramas binarios [40].	14
Tabla 3.1 Composición nominal de las 4 aleaciones fabricadas (% peso).	28
Tabla 3.2 Composición Química del ferro-boro. (% peso).	28
Tabla 3.3 Composición química del ferro-cromo A/C (% peso).	28
Tabla 3.4 Balances para la cargar de las cuatro aleaciones propuestas, en % en peso.	28
Tabla 3.5 Contenido del reactivo Beraha III	32
Tabla 4.1 Composición química de las aleaciones experimentales (% peso).	38
Tabla 4.1 Composición química de la fase \square obtenida mediante análisis puntual.	53
Tabla 4.2 Composición química de la fase γ obtenida mediante análisis puntual.	53
Tabla 4.3 Análisis puntual de los elementos presentes en el carburo $M_{23}C_6$	55
Tabla 4.4 Análisis puntual de los elementos presentes en el la fase σ	55
Tabla 4.5 Cuantificación de fases (% volumen) de las aleaciones en condiciones de colada mediante procesamiento de imágenes.	63
Tabla 4.6 Cuantificación de fases (% en volumen) de las aleaciones tratadas térmicamente, mediante procesamiento de imágenes.	65
Tabla 4.7 Dureza (HRC) de muestras en condiciones de colada y posterior al solubilizado. .	67
Tabla 4.7 Microdureza (HV_{100}) de muestras en condiciones de colada	69
Tabla 4.9 Coeficientes de fricción determinados de las gráficas para las aleaciones en ambas condiciones y bajo las dos cargas de ensayo	71
Tabla 4.10 Pérdida de volumen (mm^3) de las muestras en condiciones de colada bajo carga de 50 N.	76

Tabla 4.11 Pérdida de volumen de las muestras tratadas térmicamente bajo una carga de 50 N
76

Tabla 4.12 Pérdida de volumen de las muestras en condiciones de colada con carga de 100 N
78

Tabla 4.13 Pérdida de volumen de las muestras tratadas térmicamente bajo carga de 100 N.80

RESUMEN

El presente estudio analiza el efecto de las adiciones de boro y carbono sobre la microestructura y el comportamiento frente al desgaste de una aleación de Co-30Cr-5Mo. Esta aleación se basó inicialmente en la composición química de la aleación ASTM F75, que se usa con frecuencia en turbinas de gas y aplicaciones de alta temperatura sujetas a desgaste. La dureza de estas aleaciones se ha mejorado aleando con C, B, N y elementos formadores de carburo como Cr y W. Para este estudio se utilizaron adiciones de 0.5% en peso de boro y carbono para modificar la microestructura y obtener un 36% vol. de fases reforzantes compuestas por carburos $M_{23}C_6$ y boruros M_3B_2 . La microestructura de esta aleación mostró una red formada por las fases de refuerzo similar a la microestructura observada en las aleaciones Co-30Cr-8.5W que exhibe valores de dureza entre 43-48 HRC y excelentes propiedades de desgaste. La caracterización se realizó mediante microscopía óptica, electrónica y difracción de rayos X para la identificación de fases en condición de colada y después del tratamiento térmico a 1200°C durante 3 horas. La dureza y la microdureza se midieron en ambas condiciones en las escalas Rockwell C y Vickers respectivamente. Se realizaron pruebas de desgaste por deslizamiento basadas en el estándar G77 con 50 y 100 N de carga durante 5 km de distancia de deslizamiento. El coeficiente de fricción se controló durante las pruebas midiendo las fuerzas normales y tangenciales. La profundidad de desgaste, la rugosidad de la superficie y las pérdidas por desgaste de volumen se midieron utilizando un perfilador 3D sin contacto. Los resultados muestran un aumento en la dureza y la reducción de las pérdidas por desgaste en la aleación con la adición simultánea de 0,5% en peso de B y 0,5% en peso de C. Una disminución en el coeficiente de fricción promedio con el aumento en el volumen de refuerzo fases también se observó. La aleación ASTM F75 mostró un alto grado de adherencia y mayores valores de rugosidad. Por otro lado, el mecanismo de desgaste predominante en las aleaciones reforzadas fue el desgaste oxidativo seguido de un pequeño grado de adherencia y microsurcamiento causado por los productos del desgaste entre las superficies deslizantes. El análisis de la sección transversal mostró un menor grado de deformación debajo de la superficie en las aleaciones con adición de boro y carbono, atribuido a la presencia de las fases de refuerzo y el fortalecimiento de la matriz promovió la transición del desgaste adhesivo al desgaste oxidativo.

Palabras clave: Aleaciones de cobalto, desgaste por deslizamiento, adición de boro.

ABSTRACT

The present study analyzes the effect of boron and carbon additions on the microstructure and wear performance of a Co-30Cr-5Mo alloy. This alloy was initially based on the chemical composition of the ASTM F75 alloy which is frequently used in gas turbine and high temperature applications subject to wear. Hardness of these alloys has been improved by alloying with C, B, N and carbide forming elements such as Cr yW. For this study a 0.5 wt% B and C additions were used to modify the microstructure and obtain a 36.7 vol.% of reinforcing phases composed by $M_{23}C_6$ carbides and M_3B_2 borides. The microstructure of this alloy showed a network formed by the reinforcing phases similarly to the microstructure observed in the Co-30Cr-8.5W alloys which is exhibits hardness values between 43-48 HRC and excellent wear properties. Characterization was made through optical and electronic microscopy and X ray diffraction for phase identification in the as-cast and after heat treatment at 1200° C for 3 hours. Hardness and microhardness were measured in both conditions in Rockwell C and Vickers scales respectively. Sliding wear test based on G77 standard were undertaken with 50 and 100 N of load during 5 km of sliding distance. Friction coefficient was monitored during the tests by measuring the normal and tangential forces. Wear depth, surface roughness and volume wear losses were measured by using a non-contact 3D profiler. Results show an increase on the hardness and the reduction of the wear losses, in the alloy with the simultaneous addition of 0.5% wt of B and 0.5% wt of C. A decrease in the average friction coefficient with the increase in the volume of reinforcing phases the was also observed. ASTM F75 alloy showed a high degree of adhesion and higher roughness values. On the other hand, the predominantly wear mechanism in the reinforced alloys was oxidative wear followed by a small degree of adhesion and micro-ploughing caused by the wear products between sliding surfaces. Cross sectional analysis showed a lower degree of deformation under the surface in the B and C added alloys, attributed to the presence of the reinforcing phases and the strengthening of the matrix promoted the transition from adhesive wear to oxidative wear.

Keywords: Cobalt alloys, sliding wear, boron adition.

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción.

Desde inicios del siglo XX, el cobalto se ha utilizado para la fabricación de aleaciones resistentes a la corrosión, aleaciones resistentes al calor y aleaciones resistentes al desgaste, debido a su relación costo beneficio, llegaron a sustituir a materiales tales como aceros para herramientas y carburos cementados, que, convencionalmente habían sido utilizados para soportar estas condiciones de trabajo.

En el área aeroespacial, las aleaciones base cobalto comúnmente empleadas para fabricar las caras de asiento de las válvulas, muestran una gran variación en su comportamiento frente al desgaste cuando altas cargas actúan directamente sobre las superficies de contacto.

El desgaste de las válvulas en los motores de combustión, ha sido un problema durante varias décadas y en varios tipos de motores. Las investigaciones comenzaron con un primer análisis detallado de los daños y la observación de una capa protectora de óxido, seguido del análisis de los parámetros de funcionamiento como los son, presión de combustión, temperatura) que afectaban el desgaste de las válvulas utilizando equipos de prueba especiales y el desarrollo de materiales alternativos para las válvulas. Los grandes motores de gas natural de última generación son muy eficientes y, a menudo, se utilizan para la generación de energía respetuosa con el medio ambiente. Sin embargo, la tendencia a una mayor eficiencia y menores emisiones da como resultado presiones y temperaturas de combustión más altas durante el funcionamiento de los ejes de las válvulas. La reducción de los residuos de combustión del combustible y los lubricantes reduce los valores de emisión. Desde un punto de vista tribológico, el funcionamiento del ciclo de la válvula en el proceso de combustión se puede separar en el cierre de la válvula (impacto) y la presión máxima de combustión provocando la deflexión del disco de la válvula (deslizamiento). Las pruebas con un banco de pruebas de componentes recientemente desarrollado que separa estos dos modos muestran que el desgaste por microdeslizamiento contribuye significativamente al desgaste de la válvula, pero es menos sensible a la temperatura que el desgaste por impacto.

Este trabajo cubre el desgaste por deslizamiento de una aleación CoCrMo con adiciones simultáneas de boro y carbono (ASTM F75) contra un anillo de asiento de acero endurecido M2 para tener un emparejamiento de materiales e interacciones tribológicas cercanas a la realidad. La información reportada en la literatura [1-4], indica que la adición de carbono reduce

el contenido de la fase sigma e incrementa la dureza de estas aleaciones mediante la formación del carburo $M_{23}C_6$, mientras que el boro reduce el tamaño de grano en estas aleaciones y propician la formación de boruros alrededor de los límites de los granos que mejoraron la fuerza de unión entre los granos, sin embargo, el comportamiento de aleaciones base cobalto con altos contenidos de boro, por ello, al incrementar el contenido de carbono y adicionar pequeñas cantidades de boro en la aleación, se espera la formación de una mayor cantidad de carburos y precipitados de elevada dureza que mejoren la resistencia al desgaste de estas aleaciones y evitar la formación de fases intermetálicas frágiles indeseables como es el caso de σ , μ entre otras.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Evaluar los cambios en la microestructura y resistencia al desgaste en una aleación Co-30Cr-5Mo modificada con B y C, tanto en condiciones de colada y posterior al tratamiento térmico de solubilizado.

1.2.2 Objetivos particulares

- Fabricar cuatro aleaciones Co30Cr5Mo con contenidos de 0.5% en peso de carbono y boro en un horno de inducción al vacío.
- Realizar tratamientos térmicos para generar endurecimiento por precipitación de carburos y boruros secundarios.
- Realizar tratamientos térmicos de solubilización a una temperatura de 1200 °C en las aleaciones con el objetivo de solubilizar fases de baja temperatura que afectan a las propiedades mecánicas y precipitar fases que contribuyan al mejoramiento de la resistencia al desgaste.
- Estudiar los cambios que causan las adiciones de boro y carbono en la microestructura bajo condiciones de colada y tratamiento térmico.
- Evaluar la dureza de las diferentes aleaciones en condiciones de colada y posterior al tratamiento térmico.
- Realizar ensayos de desgaste por deslizamiento sin lubricación a las aleaciones en condiciones de colada y tratamiento térmico.

1.3 Justificación

Las aleaciones de cobalto son consideradas como aleaciones en desarrollo debido a su reciente reincorporación a aplicaciones industriales, por lo que no han sido estudiadas tan ampliamente como algunas aleaciones ferrosas como los aceros inoxidable austeníticos o las superaleaciones base níquel, por lo tanto, son aleaciones muy interesantes desde el punto de vista científico.

Además, la mejora de la resistencia al desgaste de estas aleaciones puede incrementar considerablemente su vida útil en servicio, lo cual se podría ver reflejando en un beneficio económico y social debido a su aplicación en el área biomédica. Así mismo, mejorar la resistencia al desgaste, puede ampliar la gama de aplicación de estas aleaciones, como es su uso en asientos de válvulas para motores de combustión interna de alto desempeño. Estas aplicaciones requieren de componentes cada vez más resistentes para poder ofrecer una mayor eficiencia energética y vida de servicio.

El desarrollo de una aleación con propiedades mecánicas superiores, permitirá a los diseñadores contar con materiales capaces de soportar ciclos de trabajo mayores, para dar lugar al desarrollo de nuevas tecnologías.

Por lo tanto, el desarrollo de una aleación base cobalto modificada mediante la adición de boro y carbono, que cuente con una mayor resistencia al desgaste, representaría una mejora considerable a desempeño de estas aleaciones desde el punto de vista tecnológico, económico, social y científico.

1.4 Hipótesis

La adición simultánea de boro y carbono en la aleación ASTM F75, modificará la microestructura de la aleación, generando una mejora en la resistencia al desgaste. Por un lado, la adición de boro tendrá la función de inoculante en la aleación proveyendo de centros de nucleación para el inicio de la solidificación heterogénea, generando un refinamiento de la microestructura, por otro lado, se espera que la adición de carbono de lugar a la formación preferencial de carburos de elevada dureza y que al mismo tiempo impidan la formación de fases intermetálicas como la fase μ , σ .

1.6 Metas científicas

Obtener el aumento del 15% en la presencia de fase de refuerzo, así como eliminar completamente la formación de la fase σ .

Generar un incremento de un 20 % la dureza de la aleación, en comparación con la aleación Base.

Disminuir el coeficiente de fricción un 5% respecto de la aleación base.

Reducir en un 30 % las pérdidas en volumen en el ensayo de desgaste.

CAPÍTULO 2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Generalidades

Con la llegada de la segunda revolución industrial y las dos guerras mundiales, se extendió el uso del cobalto a un gran número de aplicaciones industriales tales como la fabricación de herramientas de corte de alta velocidad, brocas perforadoras para pozos petroleros, válvulas, rejas de arado, asientos de válvulas en motores de combustión interna entre otras [5].

Las primeras aleaciones base cobalto de importancia comercial fueron desarrolladas por Elwood Haynes, a estas las llamó aleaciones Stellite. Este nombre proviene del latín stella para estrella, debido a su brillo característico al ser pulidas. Al principio comenzaron siendo aleaciones binarias simples de Co-Cr que posteriormente se modificaron y mejoraron mediante la adición de tungsteno, molibdeno o ambos. Estas primeras aleaciones ternarias y cuaternarias, junto con la adición de carbono y silicio, que acompañaban a las técnicas de producción pirometalúrgica de esa época, continúan siendo fabricadas hasta nuestros días, con prácticamente las mismas limitaciones de composición sugeridas por Haynes [6].

El uso del cobalto ha tenido altos y bajos a través de los años, debido en gran medida a que los mayores proveedores de cobalto son la República Democrática del Congo (antes Zaire) y Zambia, países en constante conflicto político [7]. En la década de 1950 y 1970 surgió una escasez de cobalto, lo que provocó un cambio a las aleaciones a base de níquel, debido a los conflictos en África. Paralelamente desarrolló una escasez de otros elementos como el tantalio y el molibdeno. Esto generó una intensa presión por desarrollar una aleación en la década que sustituyera las de base cobalto. Para sustituir a las aleaciones base cobalto, se desarrollaron aleaciones base níquel, las cuales se saturaron con fases de refuerzo, lo que provocó un agrietamiento prematuro de la aleación y una reducción del rendimiento de la fluencia y la ruptura. Resultando en una vida útil significativamente más corta en comparación con las aleaciones principales de cobalto, esto en aplicaciones de turbinas de gas industriales, así como en motores de aviones [8]. En años recientes se ha retomado su uso y con ellos la investigación de nuevos sistemas de aleación base cobalto, por lo que para el presente estudio se propone la adición de boro y carbono para modificar la microestructura de la aleación ASTM F75.

2.2 Propiedades físicas y químicas del cobalto

Con número atómico 27, el cobalto (Co) se encuentra entre el hierro y el níquel en la tabla periódica. Su densidad es de 8.85 g/cm^3 , que es similar a la del níquel (8.902 g/cm^3). Presenta un punto de fusión de $1493 \text{ }^\circ\text{C}$ y un C_p de $0.414 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$ a temperatura ambiente.

El cobalto es un elemento alotrópico, el cual presenta una estructura hexagonal compacta HCP conocida como cobalto- ϵ presente a temperaturas por debajo de los $417 \text{ }^\circ\text{C}$ (690.15 K), mientras que a temperaturas entre los $417 \text{ }^\circ\text{C}$ (690.15 K) y los $1493 \text{ }^\circ\text{C}$ (1766.15) que corresponde a su punto de fusión, el cobalto presenta una estructura cubica centrada en las caras FCC conocida como cobalto- γ [7]. Cada una de las estructuras mencionadas muestran propiedades diferentes al desgaste y a la corrosión, en esta investigación se planea obtener una estructura cobalto- γ ya que XXX describe que la fase XX cuenta con mejores propiedades al desgaste a pesar de contar con un mayor número de sistemas de deslizamiento.

2.3 Características de la aleación ASTM F75

La norma ASTM F75 corresponde a una aleación Co-Cr-Mo obtenida por medio de fundición, la cual se puede encontrar bajo diferentes nombres comerciales, como: Vitallium (Howmedica Inc.), Haynes Stellite 21 (Cabot Co), Protasul-2 (Sulzer AG) y Zimaloy Zimmer Co). La aleación ASTM F75 tiene una larga trayectoria tanto en la industria aeroespacial como en la de implantes biomédicos, como articulaciones óseas. El atributo principal de esta aleación es su excelente resistencia a la corrosión. El Cr y el Mo son altamente solubles en la matriz de cobalto, formando una solución sólida con el cobalto. El cromo tiene una doble función, es tanto el formador de carburo predominante, así como el elemento de aleación más importante en la matriz, ya que promueve su endurecimiento por solución sólida además de proporcionarle una mayor resistencia a la corrosión y oxidación. Forma una capa pasiva en su superficie de óxido de cromo (Cr_2O_3), que le brinda la excelente resistencia a la corrosión que las caracteriza [7, 9]. El molibdeno es añadido para promover el refinamiento de grano, lo que conduce a una mejora en la resistencia a la tracción y ductilidad, así como a la resistencia a la corrosión [9].

2.3.1 Especificaciones de la norma ASTM F75

La norma ASTM establece que la aleación F75 cumpla con los requisitos de composición química y propiedades mecánicas mostrados en la Tabla 2.1 y Tabla 2.2 respectivamente. [10].

Tabla 2.1 Composición química (% peso) de la aleación ASTM F75.

	Cr	Mo	Ni	Fe	C	Si	Mn	W	P	S	N	Al	Ti	B	Co
Max	30	7	0.5	0.75	0.35	1	1	0.2	0.02	0.01	0.25	0.1	0.1	0.01	Bal.
Min	27	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Bal.

Tabla 2.2 Propiedades mecánicas de la aleación ASTM F75 [10].

Resistencia a tensión.	Resistencia a cedencia.	Elongación	Dureza HRC
655 MPa	455 MPa	8%	25-35 HRC

2.3.2 Microestructura de la aleación ASTM F-75

Las aleaciones base cobalto basadas en la norma ASTM F-75 están constituidas por dos matrices de fase primaria, que son, la fase Co- γ (FCC) y la fase Co- ϵ (HCP). Estas muestran precipitados interdendríticos. Generalmente estos precipitados están constituidos por una mezcla de carburos $M_{23}C_6$ y una fase intermetálica σ [11].

La Figura 2.1, presenta una microestructura típica de esta aleación en condiciones de colada presenta una microestructura formada por una matriz dendrítica Co- γ rica en Cr y Mo, y fases secundarias, principalmente carburos en bloque del tipo $M_{23}C_6$, que aparecen en las regiones interdendríticas y límite de grano. La fase Co- γ la cual presenta un arreglo cristalino del tipo FCC, es la fase de alta temperatura y se forma de manera metaestable a temperatura ambiente al enfriar de manera rápida, esto debido a que la transformación Co- γ a Co- ϵ involucra tiempos prolongados de enfriamiento. La fase Co- ϵ es la fase de baja temperatura caracterizada por estrías en forma de placa (tipo martensita) en la microestructura. La matriz de cobalto es la causante de conferir cohesión y tenacidad a la aleación, esta debe dar un soporte suficiente para evitar el desprendimiento de carburos. La fase Co- ϵ presenta una estructura cristalina HCP que mejora la resistencia y la resistencia al desgaste de la aleación, pero también conduce a un bajo alargamiento. Varios experimentos de prueba de tracción, en aleaciones Co-Cr-Mo con fase Co- ϵ , como fase dominante han mostrado fractura frágil con pobre alargamiento, causado por su bajo número de sistemas de deslizamiento. Para este estudio los contenidos de cromo y de los demás elementos se seleccionan de manera que la matriz esté compuesta por una solución

sólida de cromo y molibdeno en cobalto (Co- γ) [12]. Un factor importante que decide la estructura de estos materiales es la alta solubilidad de los elementos de aleación en la matriz Co- γ . Esto da la posibilidad no solo de endurecimiento por solución sólida, sino también de su descomposición controlada que conduce a fases estables que dan como resultado el endurecimiento por precipitación. Tanto el molibdeno como el tungsteno, a menudo presentes en estas aleaciones, se agregan para obtener el efecto de endurecimiento por solución. Estos dos elementos generalmente se aplican indistintamente. Dependiendo de la concentración de carbono, que puede llegar al 0.40 Wt% y de los elementos de aleación, se puede producir una precipitación por reacción eutéctica o precipitación simple [13, 14]. El endurecimiento por precipitación en tales aleaciones es causado por precipitados interdendríticos de carburos de los elementos de aleación. Debido a la presencia de cromo, los carburos de tipo $M_{23}C_6$ dominan en las aleaciones a base de cobalto [15], estos se encuentran presentes en regiones interdendríticas. También existe la presencia de fases intermetálicas frágiles compuesta de Co(CrMo) conocida como fase σ (sigma) y carburos M_6C como constituyentes menores de fases secundarias agregadas [16-22].

Caudillo y col. [11], revelaron la presencia de fase sigma tanto en piezas fundidas como tratadas térmicamente. Estudios realizados por Ramírez y col. [23] en muestras templadas durante la solidificación dirigida han demostrado que la solidificación de estas aleaciones termina con la precipitación de la fase sigma alrededor de los 1220 °C, que a su vez se transforma en el carburo $M_{23}C_6$ a temperaturas por debajo de los 1150 °C.

La otra característica principal de las aleaciones basadas en cobalto es la presencia de carbono formador de carburo cuya distribución y tamaño está influenciado por el proceso de fabricación [11, 24].

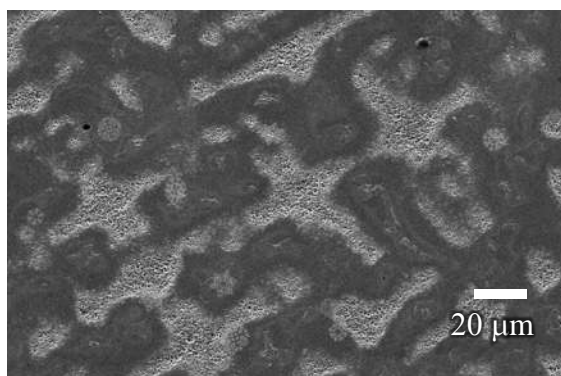


Figura 2.1 Microestructura típica de una aleación Co-Cr-Mo en condiciones de colada [25].

En estas aleaciones, también se ha observado un componente laminar en los límites de grano. Durante los estudios de solidificación direccional realizados en esta aleación por Ramírez y col.

[26], muestran que esta estructura laminar corresponde a un constituyente eutectoide que en una aleación con un contenido de C de 0,26% precipita por debajo de 989 °C, cuando la velocidad de enfriamiento es inferior a 35 °C/min.

Los carburos tienen efectos importantes sobre el rendimiento frente a la corrosión y la resistencia al desgaste de la aleación ASTM F75. Cawley y col. [27] demostraron que la fracción de volumen, el tamaño y la distribución de los carburos son críticos para el desarrollo de un sistema de baja tasa de desgaste. Observaron que los materiales fundidos tienen una mayor resistencia al desgaste abrasivo en comparación con los materiales tratados térmicamente individuales o múltiples. También Wang y col. [28] concluyeron que la resistencia al desgaste del par Co–Cr recién fundido sobre la aleación de Co–Cr recién forjado era superior.

2.4 Especificaciones de la aleación Stellite 12®

La aleación conocida como Stellite 12® (30Cr-7Mo-8.5W-1.5C) es usada típicamente para válvulas de intercambio de gases y anillos de asiento en motores de gas de gran calibre donde están sujetos a condiciones de operación severas. La combustión limpia y la disminución del flujo de aceite hacia el eje de la válvula/anillo del asiento del tribosistema en los motores alimentados con gas natural provocan un desgaste excesivo cuando se opera a altas presiones de combustión y temperaturas elevadas [29].

Tabla 2.3 Composición química (% peso) de la aleación Stellite 12®.

	Cr	Mo	Ni	Fe	C	Si	W	B	Co
Max	30	7	0.5	-	1.8	1	8.5	0.01	Bal.
Min	27	5	-	-	-	-	-	-	Bal.

Tabla 2.4 Propiedades mecánicas de la aleación Stellite 12®.

Resistencia a tensión	Resistencia a cedencia	Elongación	Dureza (HRC)
740 MPa	580 MPa	<1%	43-48

La figura 2.2 Presenta la microestructura típica directa de colada de la aleación Stellite 12®, la cual presenta una matriz dendrítica de Co, así como Carburos del tipo $M_{23}C_6$ ricos en cromo (oscuros) y carburos de tungsteno ricos en CoCr (blanco). Esta aleación en comparación con la aleación base propuesta en esta investigación con tiene un 8.5% en peso de tungsteno, así como

1.8% en peso de carbono, esto anterior es lo que le atortora su alta dureza y su buen comportamiento al desgaste.

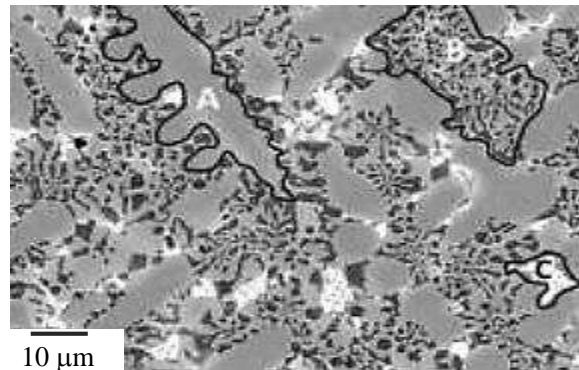


Figura 2.2 Microestructura de la aleación Stellite 12® [29].

2.5 Efecto del contenido de carbono

Las aleaciones de desgaste a base de cobalto de hoy en día han cambiado poco con respecto a las primeras aleaciones de Elwood Haynes. Las diferencias más importantes se relacionan con el control del carbono, que eran impurezas en las primeras aleaciones. De hecho, las principales diferencias en los grados de aleación de Stellite actuales son los contenidos de carbono y tungsteno, de ahí la cantidad y el tipo de formación de carburo en la microestructura durante la solidificación.

La principal diferencia entre las aleaciones individuales resistentes al desgaste de Stellite es el contenido de carbono y, por lo tanto, la fracción de volumen de carburo en el material. Por ejemplo, a un nivel de carbono del 2,4 % en peso (Stellite 3), los carburos constituyen aproximadamente el 30 % en peso del material. Estos son del tipo M_7C_3 (primario rico en cromo) y M_6C (eutéctico rico en tungsteno), donde M representa el componente metálico (por ejemplo, M_7C_3 que corresponde al Cr_7C_3). Con un 1 % en peso de carbono (Stellite 6B), los carburos constituyen aproximadamente el 13 % en peso del material, siendo éstos predominantemente carburos eutécticos ricos en cromo del tipo M_7C_3 . El tamaño y la forma de las partículas de carburo dentro de las aleaciones Stellite están fuertemente influenciados por la velocidad de enfriamiento y los cambios químicos sutiles. Dichos cambios afectan notablemente la resistencia al desgaste, porque existe una relación distinta entre el tamaño de las especies abrasivas, el tamaño de las partículas duras estructurales y la tasa de desgaste abrasivo [7].

El efecto del contenido de carbono sobre la resistencia a la corrosión del Co-Cr-Mo ASTM-F75 fue estudiado por K Beer y col. [30] quienes observaron que el con un mayor contenido de carbono el porcentaje de precipitados de carburo aumenta y su naturaleza cambia de carburo eutéctico a carburo de bloque. La fracción de carburos presentes en las piezas fundidas depende sustancialmente de la composición de la aleación, así como de las condiciones de enfriamiento en las que se solidificó la aleación. Si bien la velocidad de enfriamiento no afecta la fracción de carburos, el contenido de carbono sí la afecta, tal como lo describe Ramirez y col. [31] quienes describen el efecto del contenido de carbono sobre las fracciones volumétricas de carburos, se observa que la fracción de carburos de bloque aumenta proporcionalmente con el aumento del contenido de carbono. La fracción eutectoide muestra un comportamiento diferente; para contenido de carbono por debajo de 0,36%, la fracción eutectoide se mantiene prácticamente constante, por debajo de 0,05, y aumenta repentinamente a 0,12 cuando el contenido de carbono se incrementa a 0,45%.

2.6 Efecto del contenido de Hierro en las aleaciones Co-Cr-Mo

En las aleaciones Co-Cr-Mo elementos aleantes como el hierro, es estabilizador de la fase austenítica Co- γ (FCC), estable por encima de los 417 °C en el cobalto puro. Esta transformación alotrópica de Co- ϵ a Co- γ requiere de mucha energía para producirse por lo que es fácil retenerla a temperatura ambiente en forma metaestable. Con el agregado de los elementos estabilizadores de la fase Co- γ , se logra retener en forma metaestable dicha fase a temperatura ambiente [32].

2.7 Efecto de los carburos en las aleaciones Co-Cr-Mo

Las aleaciones de estelita derivan su fuerza y su resistencia al desgaste de la presencia de carburos y otras fases intermetálicas incrustadas en la matriz rica en Co [33]. En las aleaciones base cobalto los carburos son la segunda fase más importante. Consisten en una combinación de Cr o Mo y C. Se denotan con la nomenclatura M_nC_n , donde M representa el componente metálico, que puede ser Co, Cr o Mo. Estas aleaciones contienen principalmente carburos del tipo $M_{23}C_6$ ricos en Cr o Mo que se forman en regiones interdendríticas y fronteras de grano durante la solidificación [34]. Los carburos finos formados en las regiones intragranulares fortalecen la precipitación en condición de colada y los carburos de bloque gruesos actúan como

anclajes de dislocaciones y fallas de apilamiento cuando el material está sujeto a cargas mecánicas, pero también pueden causar fragilidad en el material [24, 35-37].

Los carburos tienen efectos importantes sobre el comportamiento frente a la corrosión y la resistencia al desgaste de la aleación ASTM F75. Cawley y col. [27] mostraron que la fracción de volumen, el tamaño y la distribución de los carburos son fundamentales para el desarrollo de una tasa de desgaste baja. Observaron que los materiales en condiciones de colada tienen una mayor resistencia al desgaste por abrasión en comparación con los materiales tratados térmicamente. También Wang [28] llegó a la conclusión de que la resistencia al desgaste en la aleación de Co-Cr fundido fue superior comparado a la de alto contenido de carbono forjada.

El tamaño, distribución, morfología y extensión de los carburos es de gran importancia, debido a su efecto sobre las propiedades mecánicas. Por lo que, las investigaciones han buscado mejorar las propiedades mecánicas y la resistencia al desgaste de la aleación ASTM F75 [3].

Se sabe también que el tamaño y la forma de las partículas de carburo dentro de las aleaciones Stellite están fuertemente influenciados por la velocidad de enfriamiento y los cambios químicos sutiles. Tales cambios afectan notablemente a la resistencia a la abrasión, debido a que existe una relación distinta entre el tamaño de las especies abrasivas, el tamaño de las partículas estructurales duras y la tasa de desgaste abrasivo [7].

Por lo que el contenido de carbono juega un papel indispensable en las aleaciones base cobalto, al aumentar el contenido de carbono aumenta la fracción de volumen de carburos en el material por esta razón se decidió utilizar un alto contenido de carbono para este estudio. Por ejemplo, a un nivel de carbono del 2,4% en peso (Stellite 3), los carburos constituyen aproximadamente el 30% en peso del material. Estos son de los tipos M_7C_3 (primario rico en cromo) y M_6C (eutéctico rico en tungsteno), donde M representa el componente metálico, por ejemplo, M_7C_3 corresponde a Cr_7C_3 . Con 1% en peso de carbono (Stellite 6), donde los carburos constituyen aproximadamente el 13% en peso del material [7].

2.8 Efecto del Boro en las aleaciones Co-Cr-Mo

Para las superaleaciones en general, las propiedades mecánicas de los componentes mejoran con la disminución del tamaño de grano, o una disminución en el espaciamiento dendrítico Secundario (DAS) a temperatura ambiente. La aplicación final del componente determinará la necesidad de granos equiaxiales finos o granos columnares gruesos. En cualquier caso, es evidente que es importante comprender los mecanismos que controlan el tamaño y la morfología del grano durante la solidificación de las aleaciones de cobalto. Tradicionalmente,

el tamaño de grano y la morfología de las superaleaciones se han controlado mediante una cuidadosa manipulación de los parámetros de solidificación (tasa de enfriamiento, gradiente térmico, etc.) y el diseño del molde [38].

De los pocos estudios que examinan el refinamiento de grano de aleaciones de cobalto mediante inoculantes químicos, parece haber una comprensión limitada del importante papel que tienen tanto los agentes de nucleación como los elementos solutos en el refinamiento de grano. En otros sistemas de aleación, se entiende bien que, además de potentes partículas nucleantes, el refinamiento efectivo del grano también requiere un soluto para proporcionar un subenfriamiento constitucional y restringir el crecimiento. La eficacia de refinado de grano de un soluto puede predecirse mediante un parámetro conocido como factor de restricción de crecimiento (Q), dado por $Q = mC_0(k - 1)$, donde m es el gradiente de liquidus (del diagrama de fase de la aleación), C_0 es la composición de la aleación en porcentaje en peso y k es el coeficiente de partición. El factor de restricción del crecimiento fue derivado por primera vez por Maxwell y Hellawell [39] y se demostró que tiene una relación inversa con el tamaño del grano. El refinamiento del grano durante la solidificación ocurre porque la segregación de soluto que tiene un valor alto de $mC_0(k - 1)$ hace que se desarrolle rápidamente una zona constitucionalmente subenfriada alrededor del grano en crecimiento. Esto restringe el crecimiento adicional del grano y permite que se activen las partículas nucleantes adyacentes en la zona subenfriada constitucionalmente. La Tabla 2.5 presenta una lista de factores de restricción de crecimiento calculados para numerosos elementos en cobalto. Se puede ver que el boro tiene el factor de restricción de crecimiento más alto en el sistema de cobalto, y en este trabajo se investigará su efecto en la microestructura de las aleaciones base cobalto en condiciones de colada.

Tabla 2.5 Valores calculados de $mC_0(k - 1)$ de varios elementos en cobalto utilizando diagramas binarios [40].

Elemento	k	m	$m(k - 1)$
W	1	-0.6	0
Ni	1	-4.6	0
Fe	1	-1.36	0
Cr	0.9	-2.63	0.26
Mo	0.77	-4.5	1.04
Al	0.71	-6.5	1.89
Ti	0.68	-17.5	5.6
Nb	0.4	-13.8	8.29
Y	0	-14	14
Zr	0.13	-16.64	14.48
Be	0.52	-60.1	28.85
C	0.32	-68.5	46.58
B	0	-86	86

El trabajo realizado por Berminham y col. [41] indicaron que la adición de boro a aleaciones base cobalto fabricadas mediante fundición no logró promover la transición columnar a equiaxial, pero, a pesar de no tener este efecto, informan que se refinó significativamente el ancho de los granos columnares. La zona subenfriada constitucionalmente que es probable que se forme tras la segregación del soluto de boro puede refinar el ancho de la columna al restringir el crecimiento en la dirección lateral y permitiendo así el continuo crecimiento columnar de granos vecinos menos favorablemente orientados.

En el diagrama de la Figura 2.3 nos muestras las distintas fases que se pueden presentar al combinar el cobalto y el boro [42]. El átomo de boro tiene la posibilidad de difundir en la matriz de cobalto y formar boruros de cobalto del tipo Co_3B , Co_2B y CoB , debido a la gran afinidad con los metales; cuanta con un radio atómico de 0.085 nm, lo cual es pequeño comparado con el radio atómico del cobalto de 0.152 nm, esto le permite colocarse entre los espacios intersticiales de los átomos de cobalto tal como lo describe Mangonon [43].

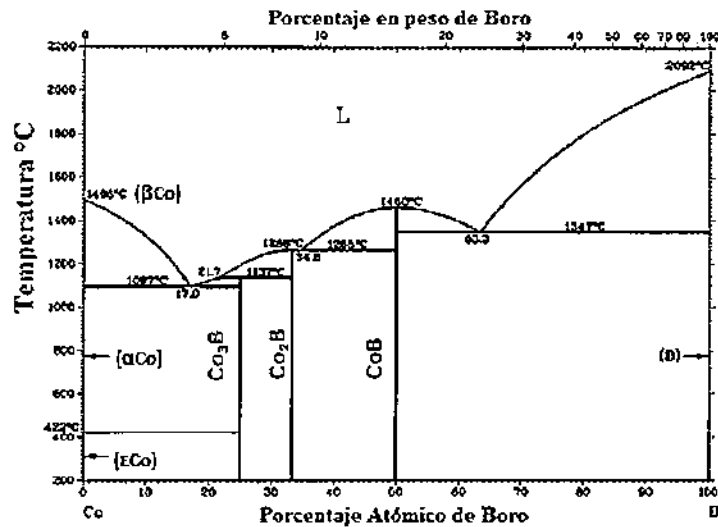


Figura 2.3 Diagrama de equilibrio del sistema cobalto-boro [42].

El papel del boro en la metalurgia de las superaleaciones es controvertido. Se han presentado varias razones contradictorias para sus efectos beneficiosos. Por ejemplo, Briant y Messmer [44, 45] han enfatizado el efecto de los enlaces químicos sobre la fragilización de los límites del grano; por tanto, cuando un elemento de impureza reside en el límite del grano, se puede esperar que altere localmente el enlace químico sobre la base de una electronegatividad diferente. Dichos efectos atraerán la carga de los átomos del metal a la impureza y, como consecuencia, habrá menos carga disponible para participar en el enlace metal-metal local. Así se produce la fragilidad. Pero el boro no extrae carga de los átomos del metal, sino que forman enlaces covalentes y, por lo tanto, la cohesión podría aumentar en los límites de los granos.

Para el caso de las aleaciones base cobalto el aumento del contenido de boro cambia su microestructura, dando como resultado una mayor precipitación de compuestos interdendríticos, lo que conduce a un refinamiento de la microestructura. Sin embargo, se ha observado que un aumento considerable de este elemento puede afectar la resistencia al desgaste lo cual puede estar ligado a la precipitación interdendrítica secundaria. Por lo que un elevado contenido de precipitados de gran tamaño puede dar lugar a la fractura y posterior desprendimiento de los mismos durante los ensayos de desgaste [46].

Opiekun [4] realizó adiciones de boro (0.09-1.48%) en aleaciones base cobalto resistentes al calor y encontró una significativa disminución en el tiempo de incubación para la formación de núcleos de carburos. En menores adiciones causó reducción de tamaño de fases primarias mientras que los altos contenidos crearon fases de boruros metálicos que pueden estar formados de una combinación de elementos como el cromo o el molibdeno. Sin embargo, su composición precisa y cristalografía siguen siendo dudosas [46].

Además, se ha encontrado que el boro se segrega a la interfaz Co- γ en los límites de los granos, presumiblemente debido a su tamaño y su baja solubilidad en esas fases [47]. Se ha sugerido que cualquier interacción fuerte entre los átomos de boro y los núcleos de dislocación podría impedir el movimiento de la dislocación y, por lo tanto, aumentar la resistencia al agrietamiento por fatiga [48]. Los límites de grano sirven como obstáculos para el movimiento de dislocación, creando acumulaciones de dislocaciones en las proximidades de los límites de los granos. Esto da como resultado una concentración de esfuerzos, la iniciación de microgrietas y eventualmente una falla prematura. Por lo tanto, se ha sugerido que el boro, puede no mejorar la resistencia del material, sino que, por el contrario, lo ablandan facilitando el movimiento de dislocación del límite de grano.

Se debe tener cuidado al sacar conclusiones, particularmente debido a la dificultad para caracterizar y cuantificar los niveles de boro, la observación más común encuentra que el boro está segregado en los límites de los granos, se ha observado tanto la segregación de boro como la precipitación de boruros, mientras que la observación menos común es la presencia de boro en carburos como MC y $M_{23}C_6$. Lo que está claro es que la aplicación de técnicas de caracterización de alta resolución ayudará a racionalizar el efecto boro [49].

2.9 Efecto de la velocidad de enfriamiento.

Como ya se mencionó anteriormente la velocidad de enfriamiento tiene pocos efectos sobre el efecto de la presencia de carburos en las aleaciones ASTM F75 tal como lo reporta Ramirez y col. [31] donde muestran que la fracción volumétrica de carburos de bloque y carburos eutecticos no se vio afectada significativamente por las velocidades de enfriamiento observadas en las diferentes muestras que estudiaron.

Pero por otro lado, para el caso de la formación de la fase intermetálica σ , la velocidad de enfriamiento tiene efecto significativo ya que como lo reporta Herrera y col.[24] la precipitación de la fase sigma, disminuye cuando aumenta el subenfriamiento del inicio de la solidificación. El efecto del subenfriamiento para el inicio de la solidificación sobre la temperatura de precipitación de la fase sigma estaría relacionado con el efecto del subenfriamiento sobre la microsegregación generada durante la solidificación, la cual tenderá a disminuir a medida que aumente el subenfriamiento de la solidificación.

2.10 Procesos de fabricación de aleaciones Co-Cr-Mo

Las aleaciones base cobalto presentan dificultades para ser mecanizadas, por lo que los métodos de conformado por pulvimetalurgia y fundición son los más comunes ya que con ellos se logra obtener una forma cercana a la final, minimizando de esta manera el trabajado mecánico posterior. En el caso de las prótesis producidas por pulvimetalurgia, se realiza un compactado isostático en caliente de los polvos de la aleación producidos por atomización reduciendo de esta manera la porosidad y logrando una muy buena homogeneidad microestructural y de propiedades mecánicas [50]. Para el caso de la fundición, comúnmente se utiliza el método de la cera perdida, que permite alcanzar dimensiones cercanas a las finales. Aunque las propiedades mecánicas son menores comparadas con procesos de pulvimetalurgia, se reducen en forma considerable los costos de fabricación [51]. Los principales defectos que se encuentran en condiciones de colada son: la baja ductilidad y resistencia a la fatiga, porosidad, inhomogeneidad química, tamaño de grano grande microestructura con precipitados duros interdendríticos que las hace frágiles a promover la iniciación crecimiento de fisuras, debido a defectos de la solidificación lenta. Estas propiedades dependen directamente de la morfología distribución de los carburos que, a su vez, son función de la composición química de la aleación y del procedimiento de colada. Éstas pueden ser mejoradas con tratamientos térmicos posteriores cuyo objetivo es remover la extensa red de precipitados y desarrollar una estructura homogénea y equiaxial al disolver la estructura dendrítica [32, 52]. No obstante, el tamaño de los carburos disminuye a medida que aumenta la velocidad de enfriamiento y que la velocidad de enfriamiento no afecta la fracción de carburos, el contenido de carbono sí lo hace [31].

El principal mecanismo de endurecimiento en estas aleaciones es la precipitación de carburos, que se forman en una reacción eutéctica y precipitan normalmente en regiones interdendríticas y borde de grano. Debido a las bajas velocidades de enfriamiento asociadas al método de fabricación, se presentan dos morfologías principales: una “tipo bloque” y otra “tipo perlita” producto de la reacción eutéctica, mezcla de finas láminas de carburo $M_{23}C_6$ intercaladas con fase Co- γ [53].

Tradicionalmente, el tamaño de grano y la morfología de las superaleaciones se ha controlado mediante la manipulación cuidadosa de los parámetros de solidificación (velocidad de enfriamiento, gradiente térmico, etc.) y el diseño del molde [38].

El hecho de que la morfología y el tamaño de los granos dependan en gran medida del molde y la temperatura de vertido sugiere una ausencia de partículas nucleantes en las masas fundidas sobrecalentadas. Una consecuencia de la falta de partículas nucleantes en las aleaciones de

cobalto sobrecalentadas es que la formación y el refinamiento de granos equiaxiales no serán posibles hasta que se encuentren partículas nucleantes adecuadas. Se espera que la adición de boro promueva la transición, de granos columnares a equiaxiales independientemente de la temperatura de fundición o molde. Es necesario seguir trabajando para identificar las partículas nucleantes adecuadas para las aleaciones de cobalto.

2.11 Tratamiento térmico de solubilización.

Las características microestructurales de la aleación recién colada, es decir, el tipo, el tamaño y la fracción de carburos, dependen de las condiciones de solidificación, así como de la composición química. El contenido de elementos formadores de carburo junto con el del carbono influye en la composición química de los precipitados de carburo. Además, se ha demostrado que tiempos de tratamiento cortos mejoran las propiedades mecánicas de la aleación, sin embargo, tiempos de tratamiento prolongados conducen a una ganancia de ductilidad a expensas de otras propiedades mecánicas.¹⁰ En cuanto a la temperatura de tratamiento, esta está limitada por el punto de fusión de la aleación interdendrítica. precipitados de carburo [54].

Para mejorar las propiedades mecánicas y al desgaste, así como prevenir el fallo por fatiga como ocurre en aleaciones fundidas, se aplican diferentes tipos de tratamientos como los son: el tratamiento en solubilización convencional [55], prensado isostático en caliente, y tratamientos de refinado de carburo [56]. El recocido generalmente produce resultados no deseados y los tratamientos en solución convencionales requieren un control muy estrecho de las condiciones del tratamiento. En cuanto a los costes y el nivel tecnológico que requieren los diferentes tipos de tratamientos, la tecnología más cara y exigente son los tratamientos de prensado isostático en caliente, mientras que los tratamientos de solución convencionales presentan el menor costo [57].

Debido a las características intrínsecas de las aleaciones, todos los procesos antes mencionados presentan dificultades técnicas que requieren un control riguroso de los procesos de fabricación. En los tratamientos térmicos en solución convencionales, el rango de temperatura disponible para disolver la mayoría de los carburos es muy estrecho. A bajas temperaturas, se observa la esferoidización y el engrosamiento de los carburos, pero quedan fuera de la solución en la matriz de Co- γ [58].

Se han realizado varios estudios para determinar el comportamiento de la aleación Co-Cr-Mo como consecuencia de los tratamientos térmicos y se ha obtenido una gran variación en los

resultados, lo que lleva a las siguientes conclusiones: 1). Las muestras con tratamientos cortos de solución (1 a 3 horas), mostraron una transformación de carburos laminares en globulares que propiciaron propiedades mecánicas adecuadas a los requerimientos de la norma ASTM F75. 2) Las pruebas mecánicas realizadas mostraron que un excesivo tiempo de disolución, disminuye las propiedades mecánicas considerablemente. Las muestras con disolución por 6 horas presentaron valores de elongación y resistencia a tracción muy baja [59].

Los tratamientos térmicos breves (de 1 a 4 horas) después de la formación del carburo a aproximadamente 1200 °C (1473 K) pueden ayudar a disolver parcialmente los carburos para mejorar la ductilidad, el límite elástico y la resistencia máxima a la tracción. La prolongación del período de tratamiento térmico conduce a un exceso de ductilidad con pérdida de otras propiedades mecánicas [60].

Herrera y [24] col. tratamientos térmicos a aleaciones ASTM F75 con diversos contenidos de carbono, y observaron que independientemente de la aleación y la duración del tratamiento, el tratamiento en solución mejoró la ductilidad. La disminución del contenido de carburo provocada por el tratamiento en solución tuvo efectos diferentes sobre la resistencia de las aleaciones, según la duración del tratamiento. Los tiempos de tratamiento cortos resultaron en un mayor endurecimiento, en contraste, la extensa disolución de carburo asociada con tratamientos largos tuvo un efecto adverso al endurecimiento.

Dobbs y Robertson [60] sugieren que el precipitado en la frontera del grano es la característica más perjudicial de la microestructura. Una vez que se elimina mediante tratamiento térmico, se mejoran la resistencia a la tracción, la ductilidad y la vida a la fatiga. La fracción de carburos presente en las piezas fundidas puede depender sustancialmente de la composición de la aleación, así como de las condiciones de enfriamiento en las que solidificó la aleación.

La composición química de la aleación junto con la temperatura y la duración del tratamiento térmico ha creado discrepancias y variaciones en cuanto a las mejoras informadas de las propiedades mecánicas [51].

Vale la pena resaltar las notables diferencias existentes entre las temperaturas de fusión reportadas en la literatura para los carburos interdendríticos. En los tratamientos térmicos de solución realizados por Doobs y col.[60] a 1240 °C (1513 K) así como por Taylor y col. [61] a 1250 °C (1523 K), no se observó fusión de los carburos interdendríticos. En contraste, Clemow [27] detecto la fusión de este tipo de carburos a temperaturas tan bajas como 1493 K. Además, Kilner y col. [62] determinaron una temperatura de fusión de 1245 °C (1508 K) para los carburos interdendríticos utilizando técnicas de análisis térmico.

A pesar de que las aleaciones base cobalto han recorrido un largo camino desde su creación hasta nuestros días, aun no se cuenta con la información suficiente para describir por completo la influencia de cada uno de los elementos aleantes sobre el comportamiento del material. Debido a que poco han cambiado su composición desde las primeras aleaciones fabricadas por Haynes al inicio del siglo, que desde entonces ha contado con un excelente comportamiento ante condiciones extremas de temperatura y desgaste, por lo que aún es poco lo que la literatura nos puede decir acerca del cómo estas aleaciones obtienen sus propiedades bajo diferentes variaciones de la composición química.

Las aleaciones a base de cobalto son sistemas de aleación de elementos múltiples. La composición química influye significativamente en el comportamiento de solidificación. Sin embargo, el efecto de los constituyentes sobre el comportamiento de solidificación de estas aleaciones es muy complejo debido a la constitución de múltiples elementos y la complejidad metalúrgica.

Aunque los resultados reportados en la literatura indican que un tratamiento de solución adecuado mejora las propiedades mecánicas del material, todavía existe una amplia variación en los valores de las propiedades resultantes, así como en las variables involucradas, particularmente con respecto a la composición química de la aleación, su microestructura, así como el tiempo y la temperatura para el tratamiento térmico.

Existe aún mucho por investigar acerca del comportamiento de estas aleaciones, el cómo mejorar aún más su resistencia al desgaste disminuyendo la cantidad de elementos aleantes que pudieran aumentar la variabilidad de la composición química durante el proceso de fabricación, así como disminuir la presencia de fases indeseables, potenciando la formación de carburos, como también estabilizar la fase Co- γ .

2.11 Resistencia al desgaste de la aleación ASTM F75

El desgaste se define como el proceso en el cual material es desprendido de una o de ambas superficies que se encuentran en contacto y con movimiento relativo una con otra. Todo componente mecánico sometido a un contacto deslizante o rodante está sujeto a algún grado de desgaste. El desgaste de los componentes puede variar de un desgaste suave que causa un pulimento, a un desgaste severo que causa una remoción del material con un deterioro superficial. Un determinado desgaste constituye una falla en un componente si es que este afecta al desempeño satisfactorio del mismo. Una de las ventajas de las aleaciones Co-Cr-Mo es su alta resistencia al desgaste.

Los principales factores que afectan la resistencia al desgaste de las aleaciones de Co-Cr-Mo desde el punto de vista metalúrgico, es la cantidad de carbono, la homogeneidad de la distribución de carburos y la presencia de la estructura cristalina HCP correspondiente a la fase Co- ϵ [27, 63, 64], debido a que esta estructura cuenta con menores sistemas de deslizamiento comparada con la fase Co- γ . Sin embargo, algunos estudios como el de Saldivar y col. [65] se reportan en la literatura sobre este último tema. Ellos verificaron que un sistema tribológico con una estructura HCP (Co- ϵ) casi completa en ambos componentes deslizantes presenta una menor pérdida por desgaste en comparación con la estructura FCC (Co- γ). Por el contrario, Varano y col. [66] afirmaron que las aleaciones con mayor cantidad de fase Co- γ , estabilizada por el contenido de carbono, que inhibe la transformación martensítica de Co- γ a Co- ϵ , presentan menor desgaste, debido a que la estructura cristalina HCP (Co- ϵ) es más frágil y perjudicial para aplicaciones de desgaste.

Los carburos influyen en el desgaste por medio de la dureza y la buena coherencia con la matriz circundante, actuando como barrera protectora contra la delaminación de la matriz [66]. Sin embargo, la alta dureza de los carburos puede llegar a causar daño por desgaste abrasivo, cuando son arrancados y arrastrados sobre las regiones de contacto, disminuyendo la resistencia a la fatiga superficial [67].

Por otro lado, los ensayos por deslizamiento realizados por Persson y col. [68], muestran como el desgaste por deslizamiento en una aleación base cobalto presenta un endurecimiento en las superficies desgastadas, ya que se presenta la transformación de la fase Co- γ \rightarrow Co- ϵ durante el ensayo, por las altas temperaturas y los esfuerzos generados en las superficies durante los ensayos, lo que condujo a una disminución del coeficiente de fricción esto agregado a los diferentes mecanismos de desgaste presentes.

Recordando también que el desgaste de un material es dependiente de las condiciones de fricción. En las aleaciones base cobalto se presentan varios mecanismos de desgaste como lo son: el desgaste adhesivo, abrasivo, y fatiga superficial. Cabe resaltar que más de un mecanismo de desgaste puede operar de manera simultánea [2, 69, 70]. A continuación, se presenta la descripción de los mecanismos de desgaste antes mencionados.

Desgaste por adhesión: El desgaste del adhesivo ocurre cuando dos superficies sólidas entran en contacto con movimiento relativo entre ellas. La adhesión es el fenómeno que ocurre cuando dos superficies se presionan juntas, ya sea bajo una fuerza normal pura (carga) o bajo fuerzas normales y de corte combinadas [71]. La adhesión se produce en los contactos de aspereza en

la interfaz, estos contactos tienden a fracturarse por acción de un esfuerzo cortante por un movimiento relativo, lo que puede provocar el desprendimiento de un fragmento de una superficie y la unión a la otra. El fragmento se separa de una superficie y se transfiere a la superficie de acoplamiento, estos fragmentos permanecen adheridos a una superficie, de contacto o a otro fragmento previamente adherido; en el último caso, un aglomerado más grande se desprende como una gran partícula de desgaste suelta.

Aunque la adherencia de los fragmentos presupone una unión fuerte entre los fragmentos y la superficie sobre la que se transfieren, la formación de la partícula suelta final implica una unión débil. La formación de una partícula suelta a menudo resulta de cambios químicos en el fragmento. Los fragmentos tienen un área superficial grande y tienden a oxidarse fácilmente, lo que reduce la fuerza adhesiva y se sueltan fácilmente. Un segundo mecanismo responsable de la formación de partículas sueltas implica la energía elástica residual de los fragmentos adherentes. Cuando se intercala entre dos superficies, el fragmento sufre una fuerte tensión. A medida que avanza la otra superficie, solo quedan tensiones elásticas residuales. Si la energía elástica es mayor que la energía adhesiva, un fragmento se desprende como una partícula de desgaste. En combinaciones de materiales con materiales diferentes, se forman partículas de desgaste de ambos materiales, aunque se forman más partículas de desgaste del material más blando y, por lo general, son más grandes que las del material más duro. Debido a defectos y grietas dentro del material más duro, existen regiones locales de baja resistencia. Si las regiones locales de baja resistencia del material más duro coinciden con las regiones locales de alta resistencia del material más blando en un contacto fuerte, se forma el fragmento del material más duro. La formación de fragmentos del material más duro también puede producirse por desprendimiento del material transferido por adhesión a la superficie más dura por un proceso de fatiga como resultado de una serie de ciclos de carga y descarga. La transferencia de material e una superficie a otra ha sido estudiada por varios investigadores como Archard, quien señaló que el cizallamiento puede ocurrir en la interfaz original o en la región más débil en uno de los dos cuerpos [48]. En la mayoría de las aplicaciones de ingeniería, el proceso de adhesión es indeseable debido a que su presencia genera fricción y desgaste, por lo que debe ser controlado. A continuación, la Figura 2.4 muestra ilustración que describe como ocurre el desgaste adhesivo entre dos superficies sólidas. Donde la Figura 2.4a muestra el momento del contacto entre asperezas del material duro y el material suave, la Figura 2.4b presenta como parte de la aspereza de la superficie suave queda adherida a la superficie dura.

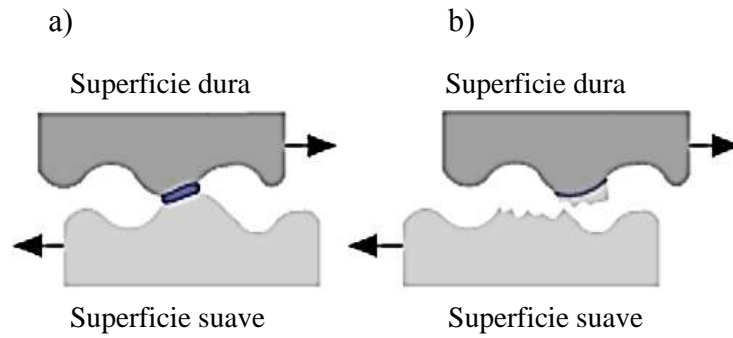


Figura 2.4 Representación esquemática del desgaste adhesivo.

Desgaste abrasivo: El desgaste por abrasión se presenta cuando existe deslizamiento entre dos superficies duras y rugosas, conocida como abrasión de dos cuerpos, o puede presentarse el caso cuando partículas duras se deslizan sobre una superficie más blanda y dañan la interfaz por deformación plástica o fractura, en donde de estas partículas pueden presentarse como un tercer cuerpo atrapado entre las dos superficies de contacto (Figura 2.5). Este último tipo de desgaste se presenta de manera común en aleaciones base cobalto, iniciando como desgaste adhesivo, lo que genera desprendimiento de material de la matriz llevando consigo cierta cantidad de carburos que quedan atrapados en la interfase, dando como resultado un desgaste abrasivo de tres cuerpos [46].

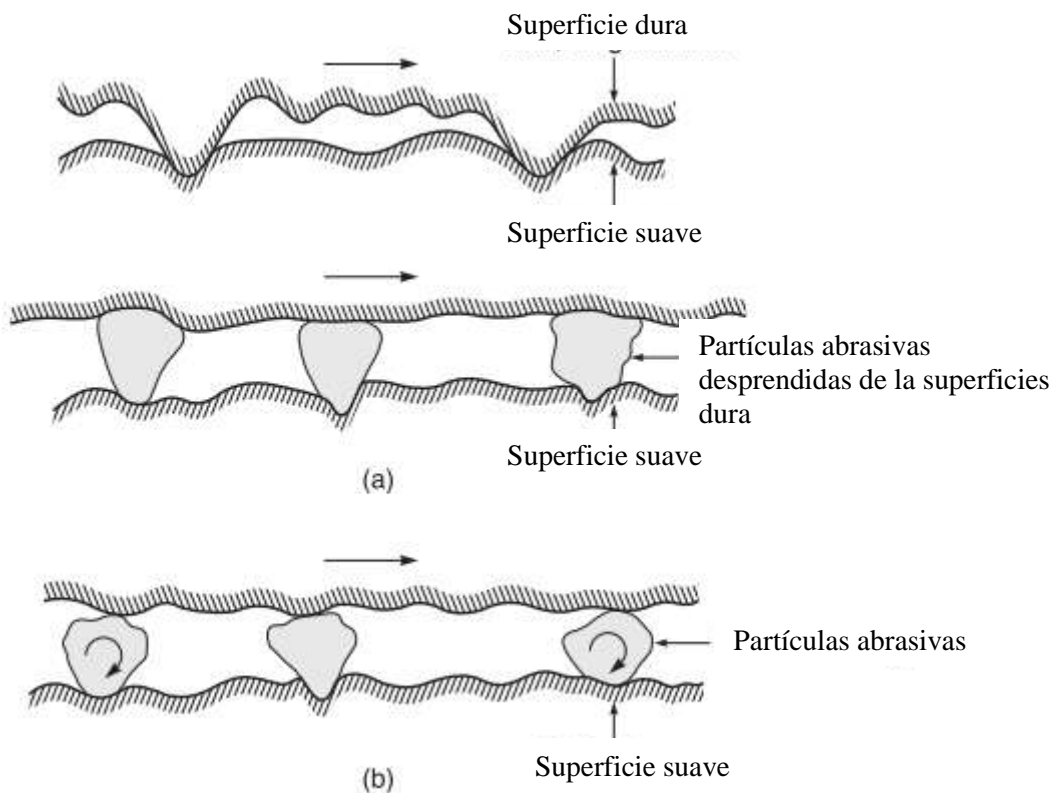


Figura 2.5 Esquemas de una superficie rugosa y dura , donde a) es una superficie montada con granos abrasivos que se deslizan sobre una superficie más blanda, y (b) son granos abrasivos libres atrapados entre las superficies [71].

En la mayoría de las situaciones de desgaste por abrasión, el rayado (principalmente de la superficie más blanda) se observa como una serie de surcos paralelos a la dirección de deslizamiento (arado). En la Figura 2.6 se muestra una micrografía electrónica de barrido de una superficie de una aleación Co-Cr-Mo después del desgaste abrasivo, en el ensayo con geometría ball-on-disk, al deslizarse contra la superficie en presencia de partículas de alúmina en condiciones no lubricadas. Se pueden ver surcos en la dirección de deslizamiento generados por el arrastre de partículas duras sobre la superficie más suave.

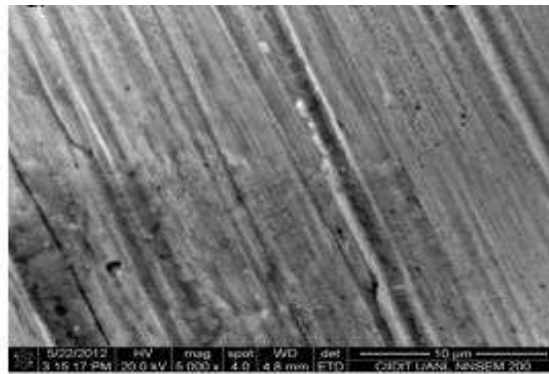


Figura 2.6 Superficie desgastada de una aleación Co-Cr-Mo que presenta desgaste por surcamiento por partículas duras[72].

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se detalla la forma y especificaciones mediante las cuales se llevó a cabo el desarrollo de la experimentación. La Figura 3.1 presenta el diagrama de flujo que muestra paso a paso la secuencia de actividades realizadas.

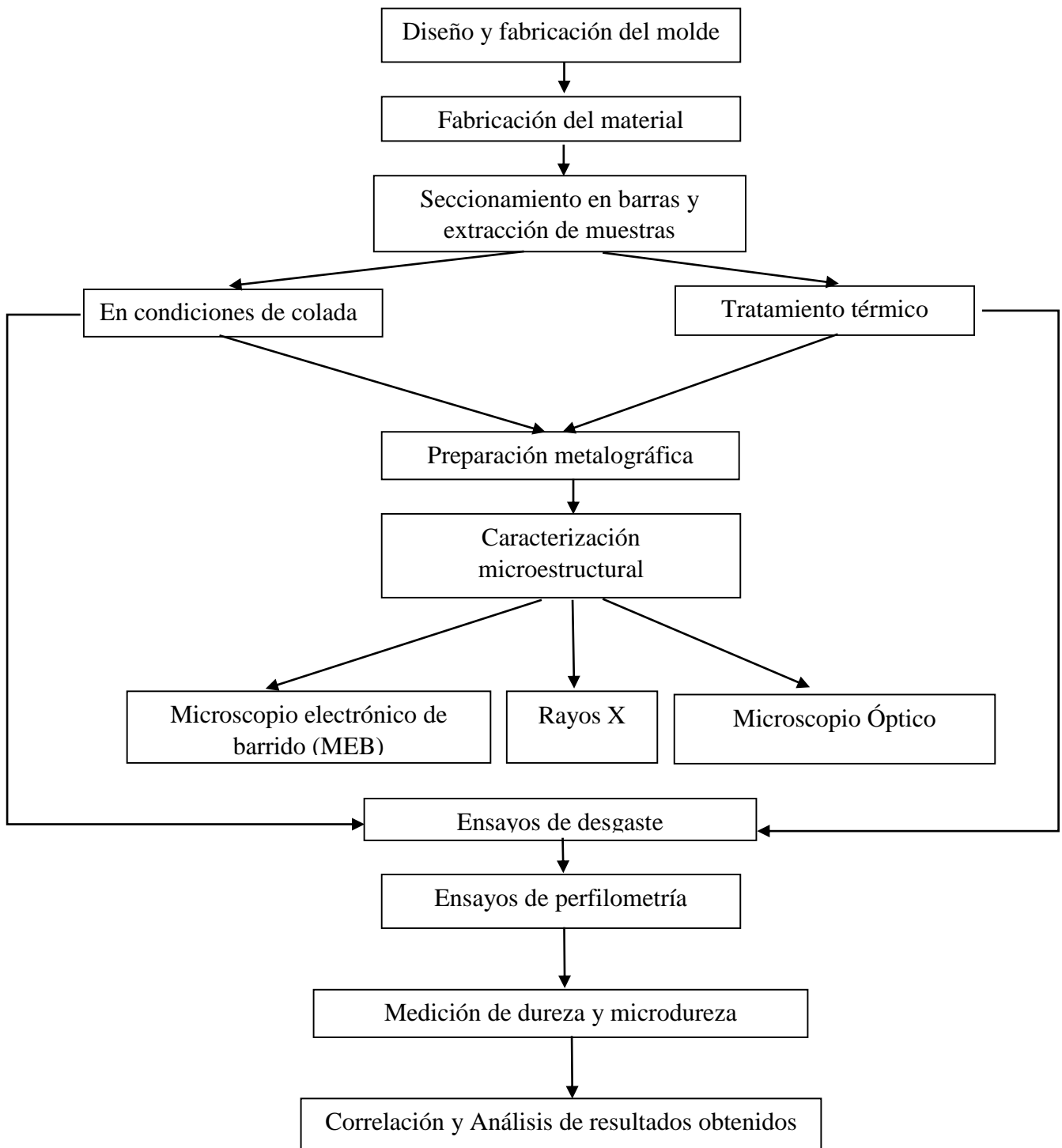


Figura 3.1 Diagrama de flujo del desarrollo experimental del presente proyecto.

3.1 Diseño y fabricación del molde

La fabricación del molde comenzó con el diseño en base a parámetros tales como, la velocidad de solidificación, tamaño del molde y la cantidad de material a fundir.

Las dimensiones generales del molde fueron de 160x330x150 mm, en base a estas medidas se realizó el modelado con el uso del software SolidWorks (Figura 3.2), la Figura 3.2b muestra la sección transversal del molde, donde se pueden apreciar las cavidades por donde el metal fundido entrará; posteriormente al diseño del modelo se realizó la simulación del vaciado con ayuda del software ProCast, simulando una velocidad de vaciado de 0.8 kg/s, y una temperatura de vaciado de 1500 °C. En la simulación que se muestra en la Figura 3.3 se observa la sección transversal del interior del molde, el cual presenta un llenado completo aun cuando este se encuentra inicialmente a temperatura ambiente, lo que a su vez asegura velocidades de solidificación y enfriamiento relativamente altas.

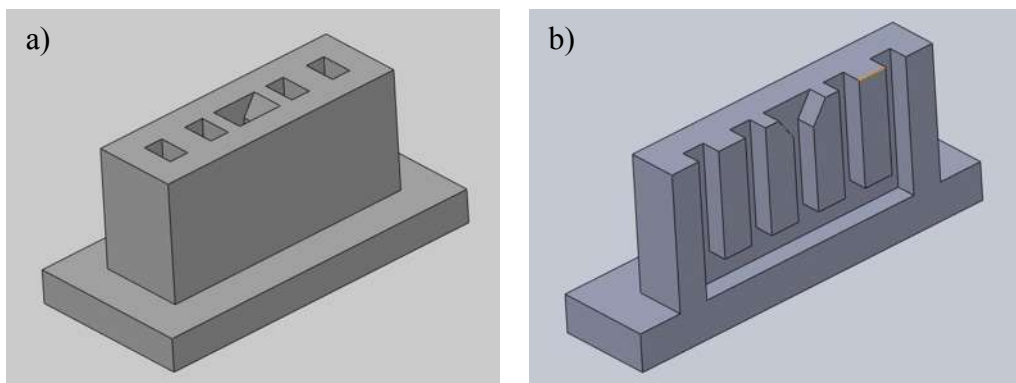


Figura 3.2 Diseño del molde metálico en SolidWorks a) Vista isométrica del molde b) Sección transversal del molde.

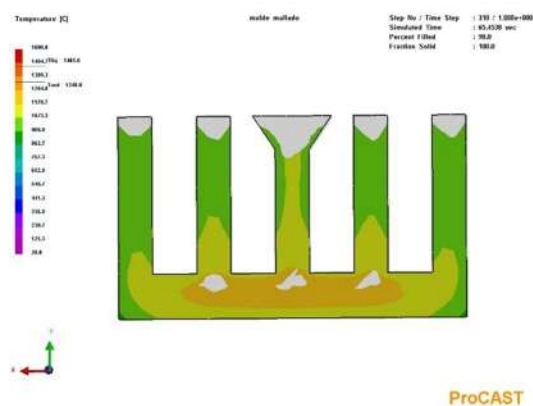


Figura 3.3 Sección transversal de la simulación del llenado en molde metálico.

Para la fabricación del molde (Figura 3.4a), se utilizó placa de acero comercial A-36, con un grosor de 3/4 de pulgada, para soportar las altas temperaturas durante el vaciado y disipar el calor de manera rápida. Al ser fabricado de acero A-36, se obtuvo una alta velocidad de solidificación, esto con el fin de promover una microestructura fina, con una reducción de la precipitación de fases secundarias y menores grados de segregación de acuerdo con lo reportado por M. Alvarez y col. [73].

El molde fabricado tiene la característica de ser desmontable (Figura 3.3b), lo cual permite su utilización continua, siendo así utilizado para vaciar en él, las 4 aleaciones propuestas.

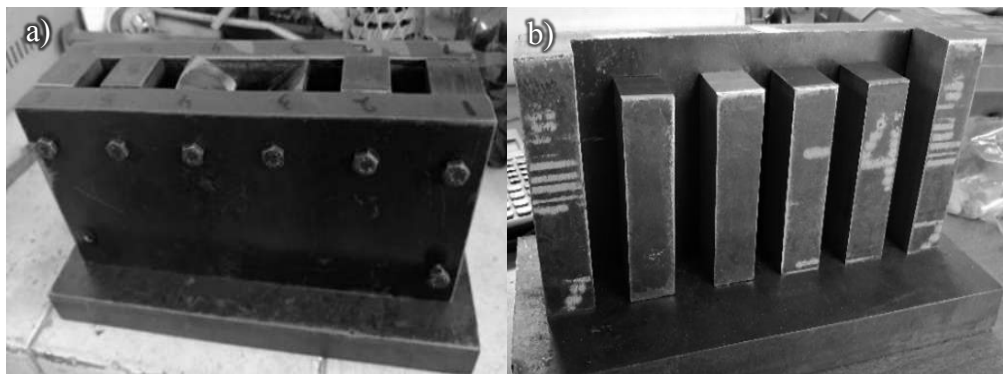


Figura 3.4 Molde metálico fabricado a) Molde armado, b) Sección transversal del molde desmontado.

3.2 Proceso de fabricación de las aleaciones

Las aleaciones fueron fabricadas en el laboratorio de fundición del Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales (IIMM) de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH).

Para la fabricación de las aleaciones se utilizó el proceso de fundición al vacío, utilizando un horno de inducción de la marca Consarc® (Figura 3.5), con crisol de alúmina, este horno tiene la capacidad máxima para fundir hasta 6 Kg de material; como atmosfera protectora se utilizó argón de ultra alta pureza, lo anterior con el propósito de evitar las pérdidas por oxidación y controlar el contenido de nitrógeno, ya que una pequeña variación en el contenido de este elemento (N), afecta en el volumen de las fases presentes en las aleaciones base cobalto [74].

La composición nominal de las aleaciones fabricadas se muestra en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Composición nominal de las 4 aleaciones fabricadas (% peso).

Aleación	Cr	Mo	Fe	Si	C	B	Co
Base	30	5	3.8	1	0	0	Bal
C1	30	5	3.8	1	0.5	0	Bal
B2	30	5	3.8	1	0	0.5	Bal
BC	30	5	3.8	1	0.5	0.5	Bal

Para fabricar las 4 aleaciones se utilizó cobalto, cromo, molibdeno, y silicio de alta pureza para evitar la presencia de elementos indeseables. El cálculo de carga para las aleaciones se hizo para una base de 5 kg. La adición de boro y carbono se realizó por medio de ferroaleaciones, esto para favorecer la disolución de estos elementos en el baño metálico. Para adicionar boro se utilizó ferro-boro cuya composición se muestra en la Tabla 3.2, para la adición de carbono se utilizó ferro-cromo alto carbono cuya composición se muestra en al Tabla 3.3.

Tabla 3.2 Composición Química del ferro-boro. (% peso).

Elemento:	B	Al	C	Si	P	S
	18.5	0.19	0.41	0.87	0.028	0.006

Tabla 3.3 Composición química del ferro-cromo A/C (% peso).

Elemento	Cr	C	Si	P	S	Fe
	63.02	8.43	0.43	0.03	0.04	Bal.

Tomando en consideración el uso de las diferentes ferro-aleaciones se realizaron los balances de carga correspondientes para las 4 aleaciones, los cuales se muestran en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Balances para la cargar de las cuatro aleaciones propuestas, en % en peso.

Aleación	Cr	Mo	Si	Fe	Fe-Cr (A/C)	Fe-B	Co
Base	30	5.00	1.00	3.80	0	0	Bal
B1	26.26	5.00	0.97	2.13	3.80	0	Bal
C2	30.00	5.00	0.97	1.62	0	2.71	Bal
BC	26.26	5.00	0.95	0	5.93	2.71	Bal

El proceso de fabricación de las aleaciones se realizó de acuerdo a la siguiente secuencia:

Los materiales en las cantidades descritas se cargaron en el crisol de alúmina del horno (Figura 3.6), con excepción de los elementos que se encuentran en menor proporción como el ferroboro. Estos elementos, se colocaron en un dispositivo ubicado por encima del crisol de alúmina, dentro del horno, conocido como carrusel, que, de manera mecánica adiciona las ferroaleaciones; la adición de los ferroaleantes se realizó en la parte final de la fusión, cuando toda la aleación se encuentra en estado líquido.

Posteriormente se colocó el molde dentro del horno, se adaptó una copa de vaciado de material refractario sobre el molde metálico con el propósito de direccionar el flujo del metal fundido (Figura 3.5). Después de esto, se llevó a cabo el sellado mecánico y extracción de aire dentro de la cámara para generar un vacío a una presión de 13.33 Pa. En la etapa inicial se aplicó una potencia de 1 kW para después incrementar la potencia hasta 10 kW. El horno está equipado con un pirómetro óptico, de manera que es posible monitorear la temperatura de manera continua un aproximado de la temperatura en la superficie del metal líquido durante todo el proceso de fusión. Las aleaciones fueron fundidas y vaciadas a una temperatura de 1500 °C dentro del molde metálico; esto se realiza de manera mecánica mediante el basculamiento del crisol por medio de una palanca externa y observando a través de la mirilla para garantizar el vaciado en el molde; una vez realizado el vaciado se adicionó argón hasta alcanzar una presión de 133.33 Pa, posterior al vaciado, las aleaciones permanecieron dentro del horno durante una hora antes de retirarlo fuera de este.



Figura 3.5 Horno de inducción con cámara de vacío marca Consarc®.



Figura 3.6 Crisol con carga metálica y molde dentro del horno de inducción al vacío.

Pasado este tiempo se procedió a la extracción del molde fuera del horno, donde se dejó enfriar al aire, hasta llegar a una temperatura ambiente. La extracción de la pieza se realizó mediante el desensamble de las partes del molde, como se muestra en la Figura 3.7.

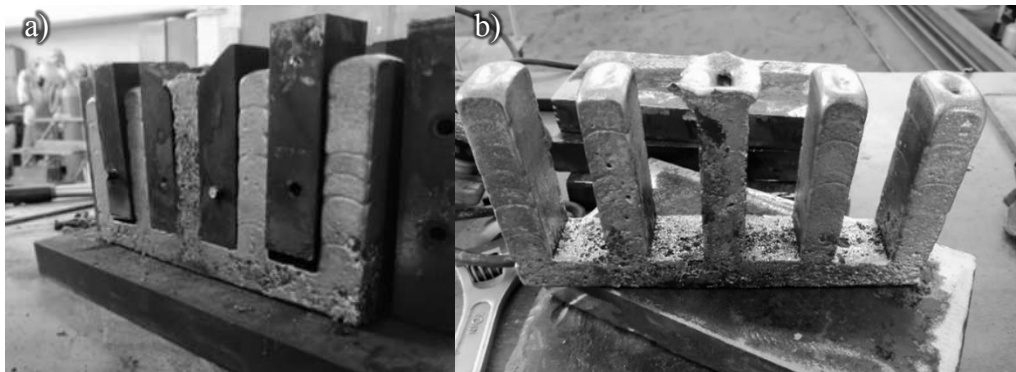


Figura 3.7 Etapa de la extracción de las barras metálicas. a) Desensamble del molde, b) Barras extraídas.

3.3 Seccionamiento de las muestras

Terminando el proceso de fabricación de las aleaciones, se procedió a seccionar muestras para los diferentes análisis y ensayos que posteriormente serán aplicados. Se comenzó separando las secciones en forma de barra con el uso de una cortadora metalográfica de la marca AbrasiMet® (Figura 3.8) la cual cuenta con un sistema de refrigeración evita que las aleaciones se vean afectadas térmicamente.



Figura 3.8 Cortadora metalográfica marca Buehler.

Para poder realizar la caracterización microestructural y aplicación de tratamientos térmicos se cortaron muestras de aproximadamente $15 \times 15 \times 10$ mm. Al igual que se cortaron muestras de $20 \times 30 \times 10$ mm para realizar los ensayos de desgaste por deslizamiento. El proceso de corte se realizó mediante corte con electroerosión, con hilo de molibdeno (Figura 3.9). Se optó por esta técnica por ser un proceso que no perjudica las propiedades microestructurales por calentamiento durante el corte.



Figura 3.9 Electroerosionadora de la marca McLane®.

3.4 Preparación metalográfica de las muestras

Las muestras en condiciones de colada y tratadas térmicamente fueron preparadas para metalografía mediante desbaste abrasivo lo cual fue el primer paso en la preparación superficial de las muestras el cual consiste en eliminar los defectos superficiales, mediante la fricción contra un material abrasivo. Para esto, se utilizó papel abrasivo de carburo de silicio, con una sucesión de grano de 80, 150, 240, 320, 400, 600, 800, 1200, y por último un pulido fino con suspensión de diamante hasta $1 \mu\text{m}$, esto con el fin de obtener un acabado espejo en la superficie de las muestras, el pulido fue manual utilizando una pulidora metalográfica como la mostrada en la Figura 3.10.



Figura 3.10 Pulidora metalográfica de la marca Buehler®

Posteriormente, para el revelado de la microestructura, se optó por el uso de ataque químico con un reactivo conocido como Beraha III, cuyo contenido se muestra en la Tabla 3.5. Este reactivo reveló la microestructura adecuadamente, consiguiendo resaltar el contenido de carburos presentes en el interior de la matriz.

El procedimiento para llevar a cabo el microataque fue el siguiente: primero se introdujeron las muestras previamente pulidas en el reactivo Beraha III durante 30 segundos, este tiempo es el adecuado para no generar sobre ataque de las muestras; mientras las muestras están sumergidas en el reactivo, las probetas se mantuvieron en movimiento constante dentro del reactivo hasta que la superficie adquirió una tonalidad opaca. Una vez transcurridos los 30 segundos las muestras se lavaron y enjuagaron con agua destilada, para posteriormente ser lavarlas en etanol para evitar impurezas en la superficie, y finalmente se secaron con aire caliente. Este procedimiento fue el mismo para la preparación de todas las muestras. Finalmente, todas las muestras fueron colocadas en un recipiente sellado para su posterior análisis.

Tabla 3.5 Contenido del reactivo Beraha III

Reactivo	Contenido
NH_4HF_2	7.5 g
Agua destilada	90 ml
HCl	60 ml
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$	0.5g

3.5 Tratamientos térmicos

El tratamiento térmico de solubilizado se realizó en una mufla de calentamiento por medio de resistencias eléctrica en atmosfera de aire Figura 3.11. En este horno se colocaron las muestras de las cuatro aleaciones fabricadas, el proceso del tratamiento térmico se muestra continuación.



Figura 3.11 Horno de tratamiento térmico tipo mufla, marca Carbolite

Guiados por la literatura y las predicciones termodinámicas; se seleccionó una temperatura de solubilización de 1200 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min tal como lo muestra la ruta de calentamiento de la Figura 3.12, esta temperatura permite que las fases entren en solución con la matriz Co- γ . Una vez alcanzada la temperatura deseada, se le dio un tiempo de permanencia de 3 horas, posteriormente las muestras fueron extraídas, e inmediatamente fueron sumergidas en agua a una temperatura de 27 °C con el fin de retener su microestructura.

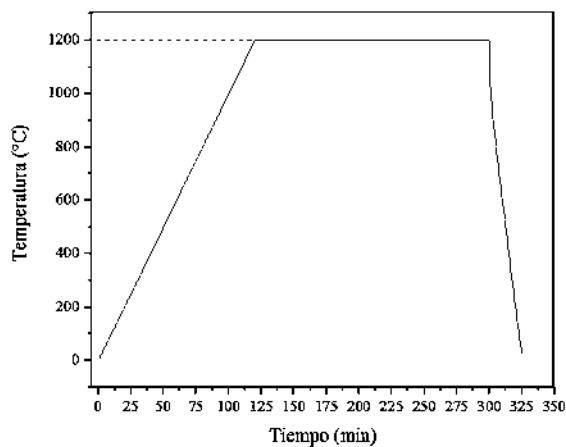


Figura 3.12 Esquema de ciclo térmico del tratamiento térmico de solubilizado.

3.6 Caracterización e identificación de las fases

La caracterización de las aleaciones tanto en condiciones de colada como posterior al tratamiento térmico se realizó mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (MEB), microanálisis por espectrometría de energía dispersiva (EDS), difracción de rayos X (DRX) y análisis de imágenes para la cuantificación de las fases con el software SigmaScanPro.

La caracterización comenzó con el análisis químico de las aleaciones fabricadas, mediante fluorescencia de rayos X complementados con espectroscopia de chispa, así como análisis por combustión para el caso de la detección del contenido de carbono.

La caracterización del material en condición es de colada y después de ser tratada térmicamente se realizó mediante el uso de microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (MEB) así como la identificación de fases por medio de ensayos de DRX para la identificación de las fases presentes en las aleaciones de acuerdo con los picos característicos de difracción de cada una de las fases.

El ensayo de DRX se realizó para cada muestra en un difractómetro de la marca Bruker® modelo D8 ADVANCE DAVINCI (Figura 3.13), utilizando radiación Cu-K α en un rango angular de 2θ de 20° a 110° .



Figura 3.13 Difractómetro de rayos X marca Bruker® D8.

Para la microscopía óptica, se utilizó un microscopio de la marca NIKON modelo EPIPHOT 300, con magnificaciones de 50, 100, 200 y 500X. Para el caso de la microscopía electrónica de barrido (MEB), se realizó en un microscopio de la marca JEOL modelo 7600, operado a 15 KV para observar las diferentes fases a mayor magnificación además de realizar mapeos y análisis químico puntual por medio de espectroscopía de energía dispersiva (EDS), así mismo, se observó la microestructura por medio de electrones retrodispersados para observar un mayor contraste.

3.7 Cuantificación del volumen de fases

La cuantificación del volumen de las fases de refuerzo en el material en condiciones de colada y tratadas térmicamente, se realizó mediante análisis de imágenes utilizando fotografías digitales obtenidas del microscopio electrónico de barrido a 500 magnificaciones. Se analizaron 10 fotografías por muestra, obtenidas de diferentes puntos, y analizadas con ayuda del software SigmaScan Pro versión V5.

3.8 Ensayos de desgaste

Los ensayos de desgaste se realizaron de acuerdo con la norma ASTM G77 [75].

Con este ensayo se estudia el desgaste por deslizamiento mediante la colocación de un bloque que se presiona contra un anillo en rotación, de manera que el material más blando se va desgastando, o ambos materiales a la vez. En este tipo de ensayo es posible medir continuamente la fuerza de fricción en cada momento mediante, como lo es en este caso, una celda de carga tipo S. Algunos de los parámetros que se pueden hacer variar, son carga aplicada, distancia recorrida, velocidad de rotación, etc., para corresponder a los requisitos del servicio. La prueba utiliza una máquina de prueba de fricción y de desgaste del block - on ring para listar pares de materiales según sus características de desplazamiento del desgaste bajo varias condiciones. Además, las pruebas pueden realizarse con varios lubricantes, líquidos, o atmósferas gaseosas.

Para el ensayo se colocó una muestra con forma de bloque de manera estacionaria presiona con un par constante contra una muestra de anillo giratorio a 90° con respecto al eje de rotación del anillo. La fricción entre las superficies deslizantes del bloque y el anillo da como resultado la pérdida de material de menor dureza. La prueba se ejecuta a las cargas, velocidades y temperaturas que simulan condiciones de servicio.

Para producir un contacto homogéneo, las muestras fueron pulidas asta acabado espejo, con pasta de diamante de $1\ \mu\text{m}$, junto con el anillo de acero endurecido. El ensayo se aplicó a las aleaciones experimentales en una máquina de laboratorio, se utilizó un sistema de deslizamiento con una geometría conocida como block-on-ring (Figura 3.7), las muestras se seccionaron según las especificaciones mencionadas, las cuales se deslizaron sobre un anillo de acero M2 de 60 mm de diámetro, que fue endurecido por medio de temple y revenido para obtener una dureza de 62 HRC.

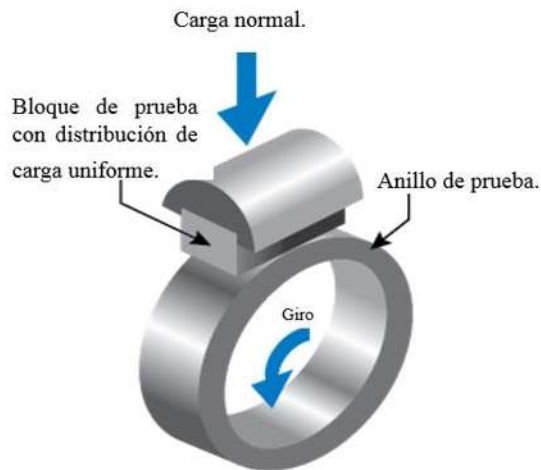


Figura 3.13 Esquema del sistema de desgaste block on ring.

Los ensayos de desgaste se realizaron con el equipo que se muestra en la Figura 3.8. El anillo se hizo girar a 200 RPM, para generar una velocidad de deslizamiento constante entre ambas superficies de 0.6 m/s, durante 2.3 horas para obtener una distancia de deslizamiento de 5000 m. Los ensayos se realizaron con una variación de carga de 50 N y 100 N sin lubricación para cada una de las muestras. Mediante el uso de una tarjeta de adquisición de datos se monitoreo la carga tangencial para determinar las variaciones en el coeficiente de fricción y se obtuvieron datos acerca de los coeficientes de fricción los cuales serán analizados posteriormente.



Figura 3.14 Equipo para ensayos de desgaste por deslizamiento.

Posterior a los ensayos de desgaste se realizó el seccionamiento de las muestras y la preparación metalográfica para analizar por medio de microscopía electrónica de barrido la superficie desgastada, así como la sección transversal de las aleaciones por debajo de la superficie desgastada

3.9 Ensayos de perfilometría.

Una vez realizados los ensayos de desgaste a cada una de las muestras, se procedió a medir el volumen perdido en mm^3 para ambas condiciones de deslizamiento, esto mediante el uso de un perfilómetro óptico 3D de la marca Nanovea® (Figura 3.9).

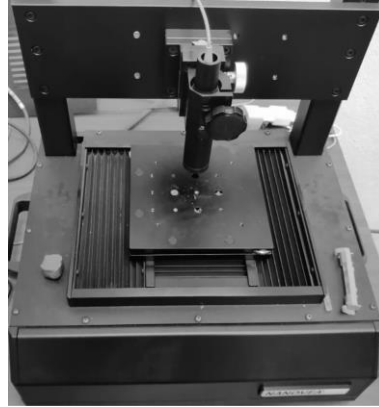


Figura 3.9 Perfilómetro óptico 2D de la marca Nanovea®.

Las huellas escaneadas por el perfilómetro óptico fueron analizadas y procesadas con el software Professional 3D®, con el cual se obtuvieron análisis de profundidad de las huellas, la pérdida de volumen en las aleaciones en mm^3 , así como sus perfiles de rugosidad.

3.10 Ensayo de dureza y microdureza

Los ensayos de dureza se realizaron en un durómetro Vickers de la marca Wilson® sobre las muestras pulidas con acabado espejo y con superficies paralelas, para una correcta medición, para el caso de dureza y microdureza se efectuaron 10 indentaciones sobre la superficie de cada uno de las muestras, obteniéndose al final la media de todos estos valores y dando por aceptable dicho valor si estadísticamente también lo da la desviación típica. Además, los ensayos de microdureza se realizaron con un durómetro de la marca Nanovea, el procedimiento de microindentación se llevó a cabo en diferentes lugares de la muestra, con un indentador de diamante, con una carga de 100 g, aplicada durante 15 segundos, de tal manera que los valores obtenidos puedan ser comparables entre ellos.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la investigación, aquí se analizarán y se expondrán los resultados obtenidos en la experimentación.

4.1 Análisis químico.

Los resultados de análisis en composición química de las aleaciones en condiciones de colada se muestran en la Tabla 4.1. Nótese que para la aleación B2, se cuenta con la presencia de un 0.08% en peso de carbono, esto debido a la presentación en que se adicionó; en esta se utilizó ferro-boro, donde la ficha técnica de este ferroaleante (Tabla 3.2) reporta un contenido de carbono del 0.08% en peso. El contenido de boro es el nominal.

Tabla 4.1 Composición química de las aleaciones experimentales (% peso).

Elemento	Cr	Mo	Si	Fe	C	B (nom)	Co
Base	30.51	5.10	1.04	3.75	-	-	Bal.
B1	30.23	5.17	1.10	3.90	0.51	-	Bal.
C2	29.78	5.22	1.21	3.85	0.08	0.5	Bal.
BC	29.95	5.31	1.23	3.67	0.52	0.5	Bal.

4.2 Modelado termodinámico y cinético de fases (JMatPro)

El modelado termodinámico utilizado para esta investigación aplica el enfoque CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) [76, 77], que es un método ampliamente establecido para la predicción de equilibrios termodinámicos en sistemas multicomponente. Tales predicciones son útiles para refinar la planificación experimental y apoyar la interpretación de los datos experimentales. El enfoque CALPHAD se basa en el hecho de que un diagrama de fases es una manifestación de las propiedades termodinámicas de equilibrio del sistema, que son la suma de las propiedades de las fases individuales que constituyen el sistema [78]. Por lo tanto, es posible calcular un diagrama de fases mediante la evaluación individual de las propiedades termodinámicas de todas las fases que coexisten en el sistema. En la actualidad, existen seis paquetes informáticos basados en el método CALPHAD disponibles en el mercado, tales como JMatPro, y Thermo-Calc, por mencionar algunos. Para la presente investigación, se utilizó el software JMatPro, que comprende una suite integrada de software y datos diseñadas para

permitir calcular el equilibrio de fase para cualquier sistema de aleación, lo que hace posible considerar a estos métodos de cálculo termodinámico como verdaderas herramientas de simulación termodinámicas para entender, no solo la estabilidad de fases en el material sino su evolución bajo diversas condiciones [79].

4.2.2 predicción termodinámica de las fases para las aleaciones en condiciones de colada.

La Figura 4.1 muestra la predicción termodinámica de las fases que se encuentran presentes en la aleación Base, tal como se puede observar, la secuencia de solidificación comienza a una temperatura de 1360 °C, iniciando con la formación de la fase Co- γ la cual tiene una estructura cristalina FCC, a esta temperatura el cobalto disuelve a los demás elementos de aleación (Cr,Mo,Fe), formando esta única fase antes mencionada, esta fase continúa hasta llegar a una temperatura de 1160 °C, donde ocurre segregación de Mo y Cr, estos elementos dan lugar a la formación de la fase intermetálica σ , la cual inicia su formación a una temperatura de 1060 °C, que alcanza un valor máximo de 25% en peso de la aleación a 860°C y posteriormente comienza transformación en Co- ϵ a expensas de la fase Co- γ y la fase σ . Cabe recordar que el cobalto es un metal alotrópico por lo que cambia su estructura con la temperatura. Por ello, es común encontrar la matriz de cobalto en la estructura final puede ser una mezcla de Co- γ y Co- ϵ . La figura también muestra la formación de la fase μ a una temperatura por debajo de los 760 °C, sin embargo, al haber utilizado un molde metálico para la fabricación de las aleaciones en el actual proyecto, la velocidad de enfriamiento es muy alta, lo que ocasionará que la formación de las fases esté sujeta a excepciones, por lo que las predicciones solo servirán como una buena aproximación para entender el proceso de solidificación y las fases que se presenten.

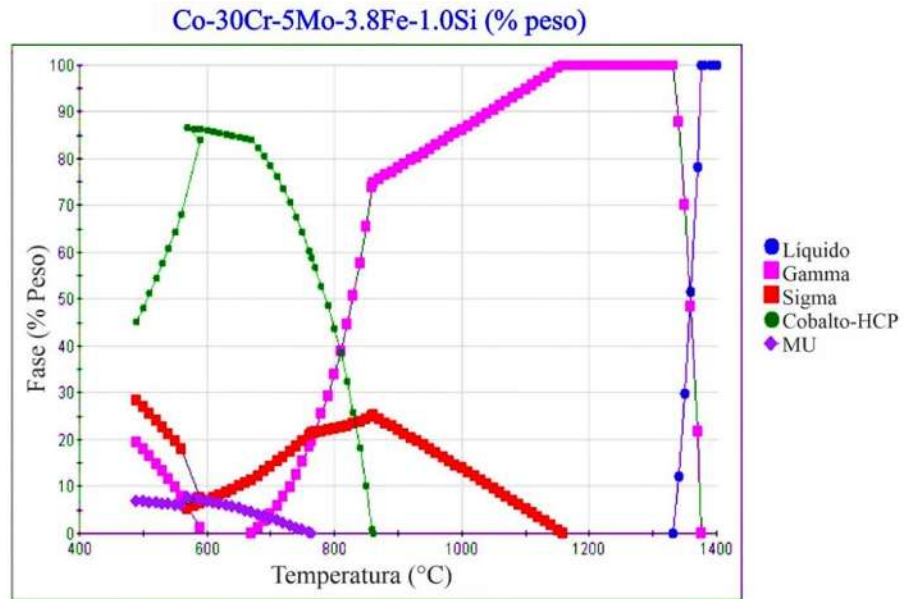


Figura 4.1 Diagrama de la predicción de las fases presentes en la aleación Base.

Para la aleación C1, la Figura 4.2 muestra que el inicio de la solidificación ocurre a una temperatura de 1315 °C, es una temperatura menor para el inicio de la solidificación comparada con la aleación base; al igual que la aleación base la solidificación comienza con la formación de la fase Co- γ a partir del líquido, una vez que concluye la transformación de líquido a sólido, la matriz ya misionada, comienza el procesos de segregación de solutos como el molibdeno, cromo y el carbono, y debido a la alta afinidad entre estas elementos, comienza la formación del carburo $M_{23}C_6$ a una temperatura de 1275 °C con una proporción casi constante de 9.5% en peso de la aleación fabricada. En comparación con la Aleación Base, el contenido de la fase Co- γ se presenta en menor proporción con un máximo de 91% en peso, debido a que la adición de carbono en la aleación, produce la formación del carburo mencionado, el cual es rico en cromo, provocando una reducción de este elemento en la fase Co- γ .

También se observa la formación de la fase σ , la cual presenta una disminución en su proporción comparada con la Aleación Base, teniendo un contenido máximo de 7.5% en peso, al igual que su temperatura de formación disminuye de 1160 °C a 950 °C, esto provocado por la presencia del carburo $M_{23}C_6$ que limita la cantidad de cromo para la formación de la fase σ .

Por último, se presenta la transformación de la fase Co- γ a Co- ϵ , que al igual que la aleación base, se presenta a una temperatura de 860 °C.

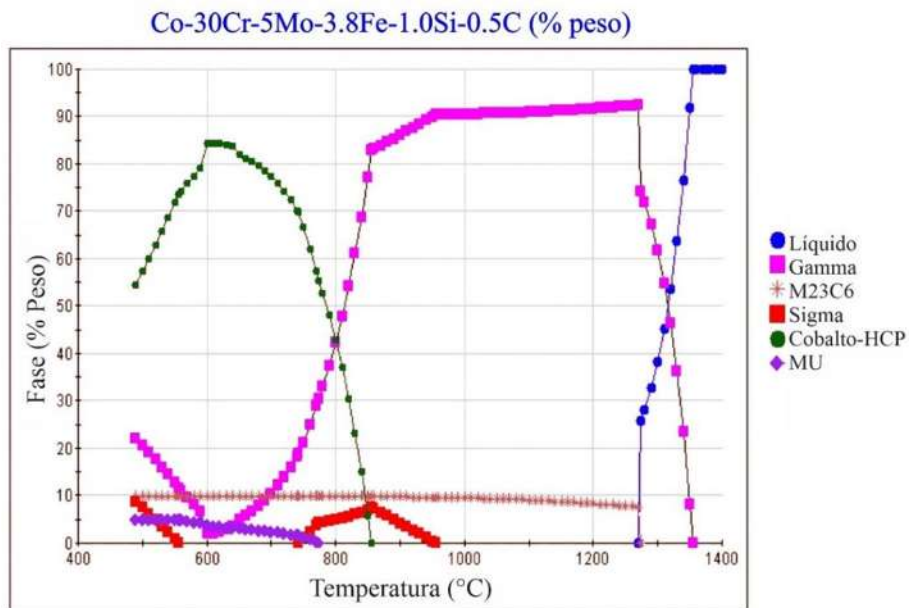


Figura 4.2 Diagrama de la predicción de las fases presentes en la aleación C1.

En la Figura 4.3 se muestra la predicción de las fases que se presentarán en la aleación B2, con contenido 0.5% en peso de boro. En esta aleación se puede observar que tanto la fase Co- γ como el boruro M_3B_2 se forman de manera eutéctica a una temperatura de 1300 °C, se puede observar que la adición de boro en esta aleación inhibe la formación de la fase σ , así como también incrementa el contenido de la fase Co- γ de un 90% a un 94% en peso comparada con la aleación que solo contiene carbono (aleación C1), la proporción de esta fase se mantiene constante hasta una temperatura de 900 °C donde ocurre la transformación de Co- γ a Co- ϵ , la cual presenta un incremento en su temperatura de formación, por lo que es posible su presencia en las aleaciones fabricadas.

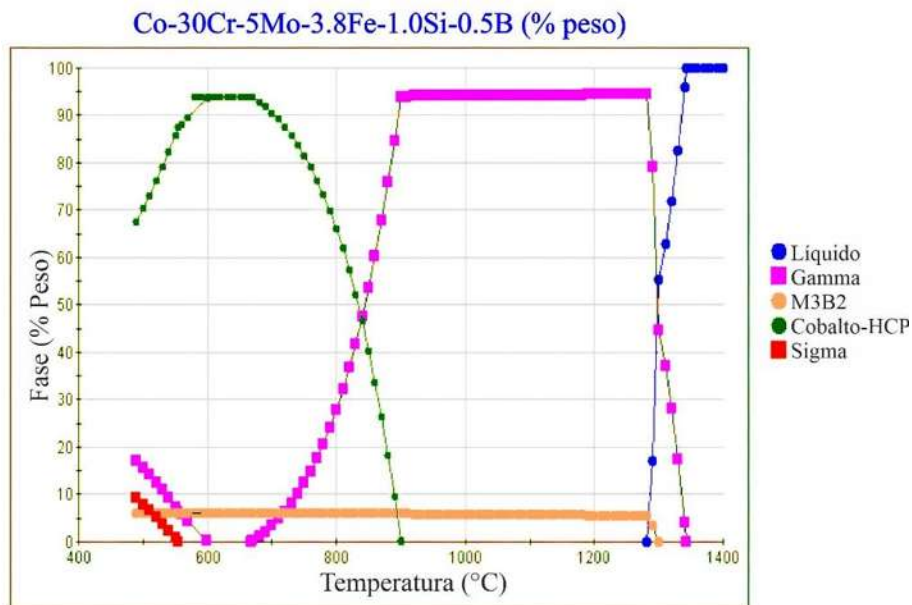


Figura 4.3 Diagrama de la predicción de las fases presentes en la aleación B2.

Finalmente, en la Figura 4.4, se presenta el diagrama generado para la aleación BC, con adición simultánea de boro y carbono, se observa que la solidificación inicia a una temperatura de 1260 °C, la cual, comparada con las aleaciones anteriores, es la más baja; mientras que la temperatura del final de la solidificación ocurre a una temperatura de 1230 °C, durante este rango de solidificación, se presenta la segregación de los elementos formadores de las fases de refuerzo. En esta aleación la solidificación comienza de manera eutéctica, con la formación de la fase Co- γ y el boruro M_3B_2 , y a una temperatura de 1239 °C comienza la formación del carburo $M_{23}C_6$. Como ya se mencionó, la adición de boro en esta aleación inhibe la formación de la fase sigma y sustituyéndola por el carburo y el boruro, también se puede observar que la adición simultánea de boro y carbono, estabilizan a fase Co- γ , así como retrasan la transformación de Co- γ a Co- ϵ hasta una temperatura de 845 °C, por lo que se espera que la matriz de esta aleación sea una mezcla de las fases Co- γ y Co- ϵ reforzadas con el carburo $M_{23}C_6$ y el boruro M_3C_2 .

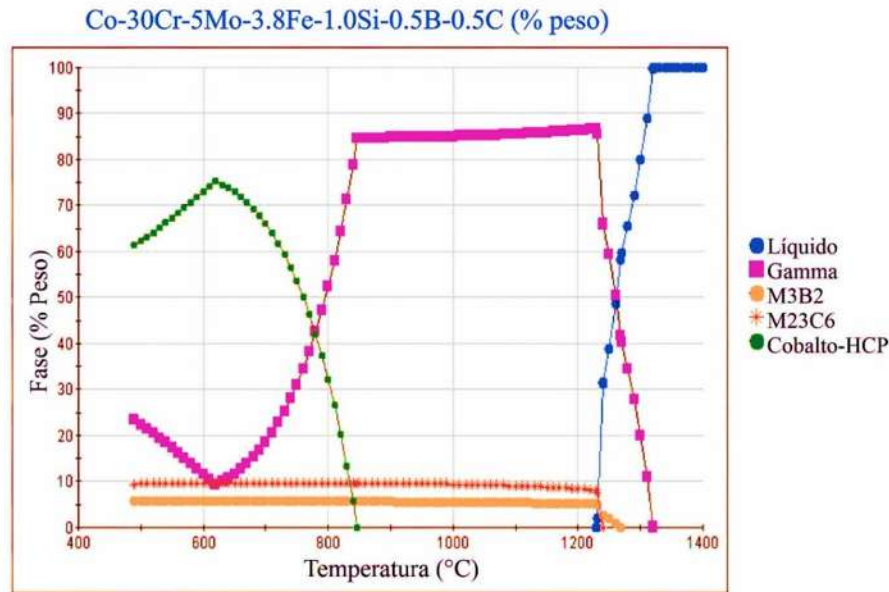


Figura 4.4 Diagrama de la predicción de las fases presentes en la aleación BC.

4.3 Caracterización de las aleaciones en condiciones de colada

En soporte a las predicciones termodinámicas, la Figura 4.5, muestra los difractogramas de rayos X para las cuatro aleaciones en condiciones de colada. Los difractogramas muestran presencia de fases Co- γ y Co- ϵ presentes en las cuatro aleaciones; lo que muestra que la matriz en las aleaciones es una mezcla de ambas fases.

La segregación de la fase sigma desapareció con la adición de boro, esto debido a que a la presencia de este elemento tiende a formar boruros, disminuyendo la cantidad de elementos concentración de boro los elementos que forman fases intermetálicas compuestas por (Co-CrMo).

Para el caso de la Aleación Base y la Aleación C1 (Figuras 4.5a-b), muestran la presencia de la fase σ , tal y como se había mostrado en las predicciones termodinámicas de la Figuras 4.1 y 4.2 correspondientemente.

En la aleación C1 (Figura 4.5b) se observan los picos del carburo $M_{23}C_6$ los cuales se traslapan con los picos de la fase Co- γ y Co- ϵ , Caua y col. [80] quienes reportan la presencia de la fase sigma traslapándose con picos de Co- ϵ , mientras que los del carburo $M_{23}C_6$ se traslapan en posiciones con de los picos de la matriz con ambas estructuras.

En el caso de las aleaciones B2 y BC (Figuras 4.5c-b), la adición de boro en las aleaciones no dio lugar a la formación de la fase σ , esto ocasionado por la presencia del carburo $M_{23}C_6$ rico

en cromo el boruro M_3C_2 rico en molibdeno, los picos de este último concuerdan con lo reportados en la literatura por Patel B y col [81].

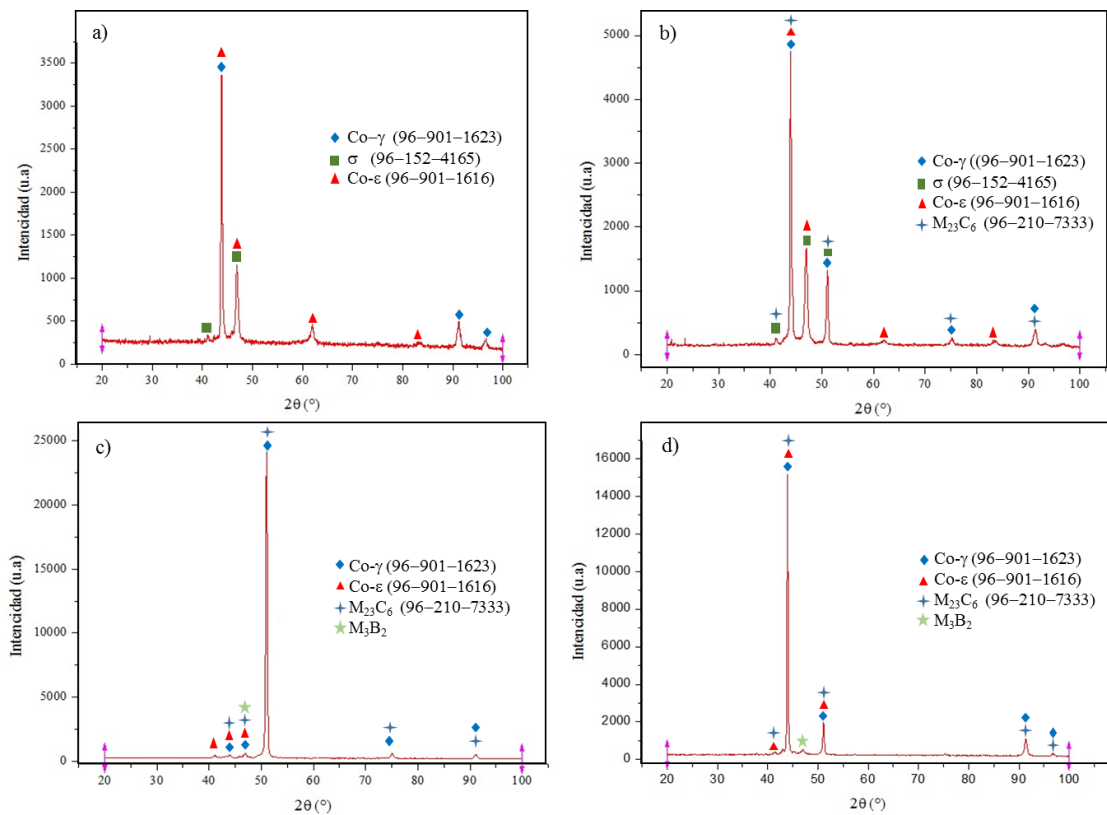


Figura 4.5 Difractogramas de rayos-X generados para las cuatro aleaciones fabricadas a) Aleación Base, b) Aleación C1, c) Aleación B2. d) Aleación BC.

4.4 Caracterización microestructural de las aleaciones en condiciones de colada.

En las aleaciones en condiciones de colada se observaron precipitados que rodean a una matriz dendrítica. Fue posible observar la fase σ incrustada en la matriz Co- γ y Co- ϵ para la aleación base correspondiente a la norma ASTM F75. Esta microestructura fundida se informó previamente en la literatura [69, 70]. Sin embargo, se observó que la microestructura de las muestras B1-BC se modificó fuertemente por la precipitación de partículas por las adiciones de boro y carbono. La precipitación de un enriquecimiento interdendrítico está relacionada con un aumento del contenido de boro, el cual da como resultado la formación de compuestos complejos como Co_x-B_x , Cr_x-B_x , Mo_x-B_x y B_x-C_x , que han sido informados por otros autores [82, 83]. Estas fases mejoraron la red interdendrítica de la aleación, lo que resultó en el refinamiento de la microestructura y una mejora en la dureza, como se muestra en las Figs. 4.10a y 4.10b, respectivamente.

A continuación, en la Figura 4.6, se muestra la micrografía de MEB de bajas ampliaciones, en la cual se observa la microestructura general de la aleación Base. La cual presenta una solidificación dendrítica; en esta microestructura se aprecian 3 fases diferentes, la matriz compuesta por la mezcla de Co- γ y Co- ϵ , donde la primera corresponde a la zona de color gris oscuro, la segunda a la zona de gris claro, estas se presentan en mayor proporción debido a la falta de partículas nucleantes que detuviesen su crecimiento, y se presentan de esta manera debido a que la diferencia que existe en composición y estructura cristalina de ambas fases. Por ultimo las zonas blancas distribuidas en la matriz, corresponden a la fase intermetálica σ , la cual se presenta por la segregación del cromo y molibdeno durante la solidificación.

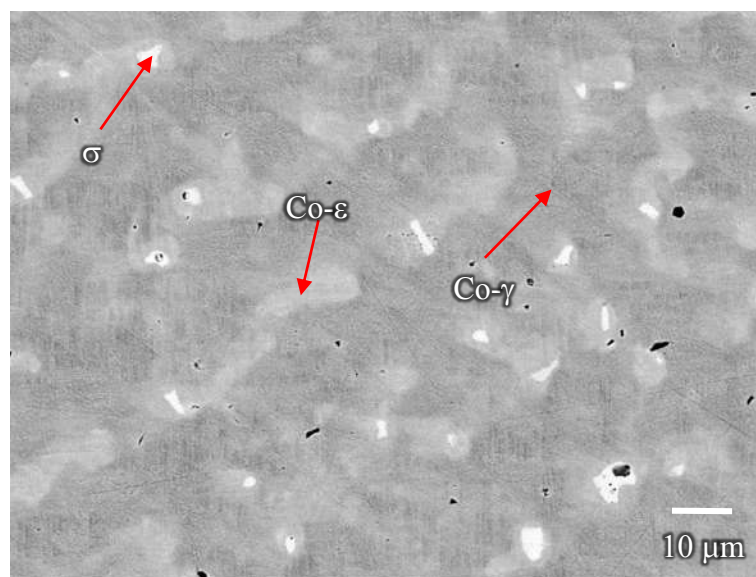


Figura 4.6 Micrografía de electrones secundarios mostrando las diferentes fases de la Aleación Base con una magnificación de 1000X.

La figura 4.7, es una imagen SEM de electrones secundarios con las diferentes fases identificadas de la aleación C1, donde la microestructura detectada incluye carburos $M_{23}C_6$ con morfología laminar, una fase tetragonal σ precipitada en el espacio interdendrítico con una distribución laminar fina, y una matriz conformada por la mezcla de Co- γ y Co- ϵ . Kilner y col.. [19] informaron que las colonias "perlíticas" observadas consistían en placas intercaladas de $M_{23}C_6$ y matriz rica en Co- γ . Su resultado es consistente con la formación de carburo laminar reportada durante el enfriamiento continuo a alrededor de 990 °C [7,18] y nuestros resultados. En cuanto a la fase σ , Ramírez y col. [18] declaró que esta fase está presente tanto como partículas individuales como parte de un eutéctico binario dentro de la matriz Co- γ . En este

trabajo, la fase σ se encontró tanto como partículas individuales como precipitadas sobre el carburo $M_{23}C_6$, lo que puede corroborar la relación de transformación entre estas fases establecida por Sims [15].

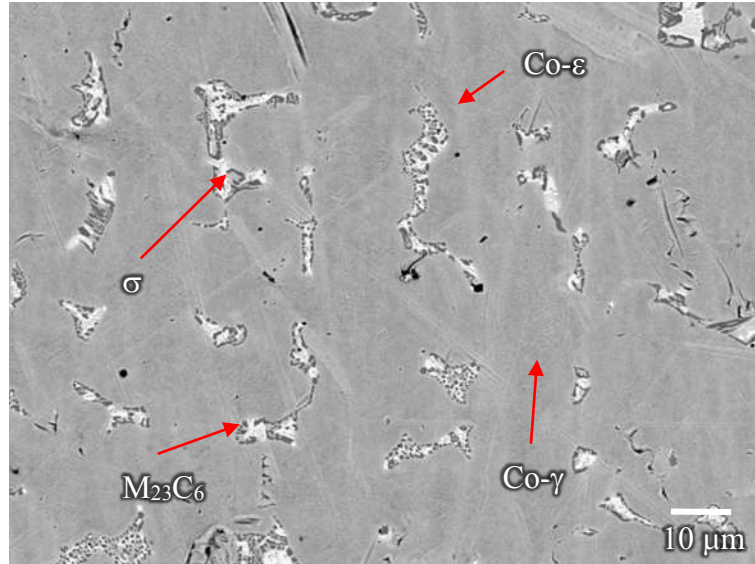


Figura 4.7 Micrografía de electrones secundarios mostrando las diferentes fases de la Aleación C1 con una magnificación de 1000X.

En la Figura 4.8, se muestra la micrografía de la aleación B2, la cual está constituida por una matriz de Co- γ . Cabe recordar que esta aleación cuenta con un contenido de carbono del 0.02% en peso, por la manera en que se fabricó, y durante la solidificación esta cantidad de carbono generó la formación de pequeños carburos $M_{23}C_6$ en pequeñas cantidades sobre los brazos interdendríticos de la fase Co- ϵ , así como también se cuenta con la presencia del boruro M_3B_2 que se encuentra localizado en el centro de las fases interdendríticas, debido a que este boruro se forma a partir del líquido junto con la matriz, funciona como agente nucleante para la formación y crecimiento de las fases interdendríticas como el carburo $M_{23}C_6$.

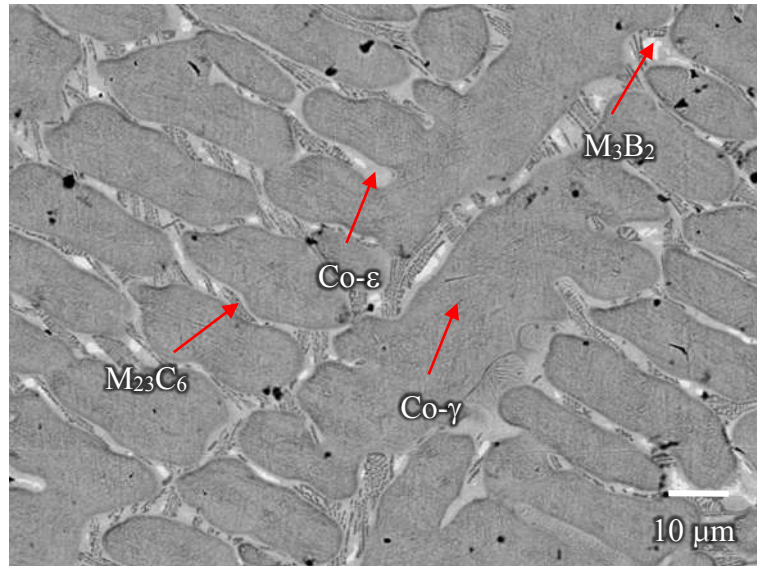


Figura 4.8 Micrografía de electrones secundarios mostrando las diferentes fases de la Aleación B2 con una magnificación de 1000X.

Por último, la Figura 4.9 presenta la micrografía de la aleación BC, que es la aleación principal en este estudio, tiene la peculiaridad de presentar en su matriz Co- γ una geometría de enrejado, que está rodeada de fases de refuerzo que fueron formadas durante la solidificación por el fenómeno de la segregación de los elementos de aleación, comenzando con la formación del boruro M_3B_2 el cual se inicia su formación a altas temperaturas; a partir de este comienza el crecimiento de la red de Co- ϵ que contiene a los carburos $M_{23}C_6$ que comenzaron su formación a partir de cromo y el carbono presentes en estos brazos interdendriticos, pero debido a la alta velocidad de enfriamiento de las piezas fabricadas la difusión del carbono y el cromo no fue la suficiente como para formar carburos de mayor tamaño; los carburos crecieron a expensas de la fase Co- ϵ , por lo que su morfología presenta laminas intercaladas de carburo $M_{23}C_6$ y de Co- ϵ . En comparación con la aleación anterior, se observa, en primera instancia, que el tamaño de las fases interdendriticas se encuentra en mayor proporción, con ausencia de la fase σ , es esta configuración de fases, brinda a esta aleación su propiedad de resistencia al desgaste y alta dureza.

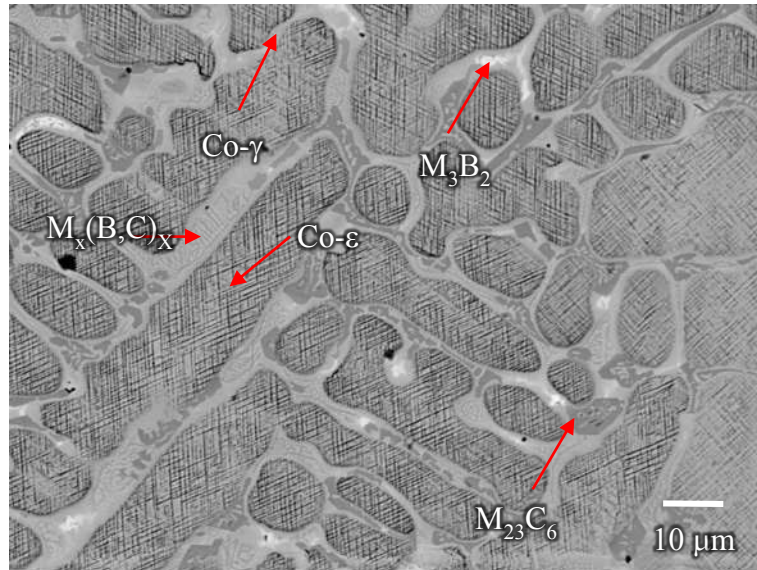


Figura 4.9 Micrografía de electrones secundarios mostrando las diferentes fases de la Aleación BC con una magnificación de 1000X.

La Figura 4.10 presenta una serie de micrografías obtenidas mediante microscopía óptica a 200 aumentos, donde claramente se observa que las aleaciones ocurrieron de manera dendrítica. Cabe recordar que las aleaciones se fabricaron utilizando el mismo molde metálico, a la misma temperatura, por lo que es de esperar que las velocidades de enfriamiento fueran bastante similares, y con esto obtener un grado similar de refinamiento de las microestructuras, pero se observa que conforme se agregan elementos de aleación como el carbono y el boro, la microestructura va refinándose más y más hasta llegar con la aleación BC que presenta un mayor refinamiento de la microestructura comparada con las demás, lo anterior se presenta por la adición simultánea que boro y carbono; el primero de estos funge como inoculante y el segundo como potenciador de la formación del carburo laminar $M_{23}C_6$. Siendo esta última aleación la aleación que presentó una mayor dureza y mejor respuesta ante los ensayos de resistencia al desgaste por deslizamiento

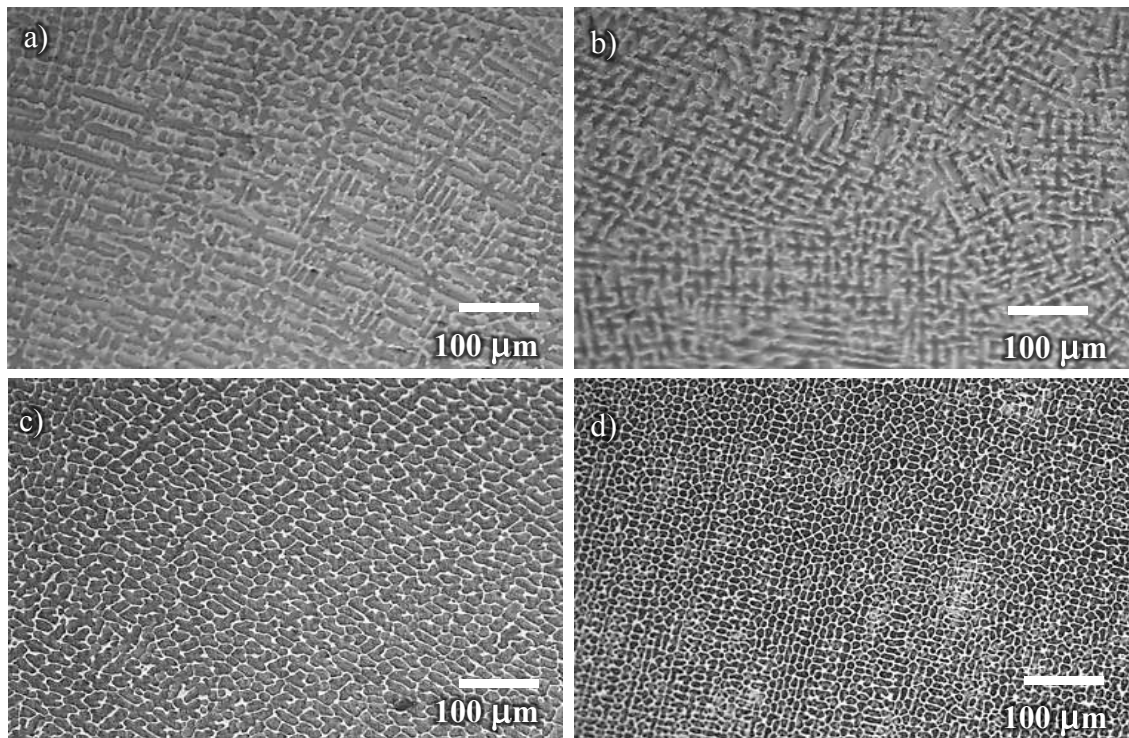


Figura 4.10 Microestructura de las aleaciones experimentales a 200X de magnificación,
a) Base, b) C1, c) B2 y d) BC

La Figura 4.11 muestra la microestructura de estas aleaciones a mayor magnificación, donde se observan de forma más clara las diferencias microestructurales en condiciones de colada donde se pueden identificar las diferentes fases presentes.

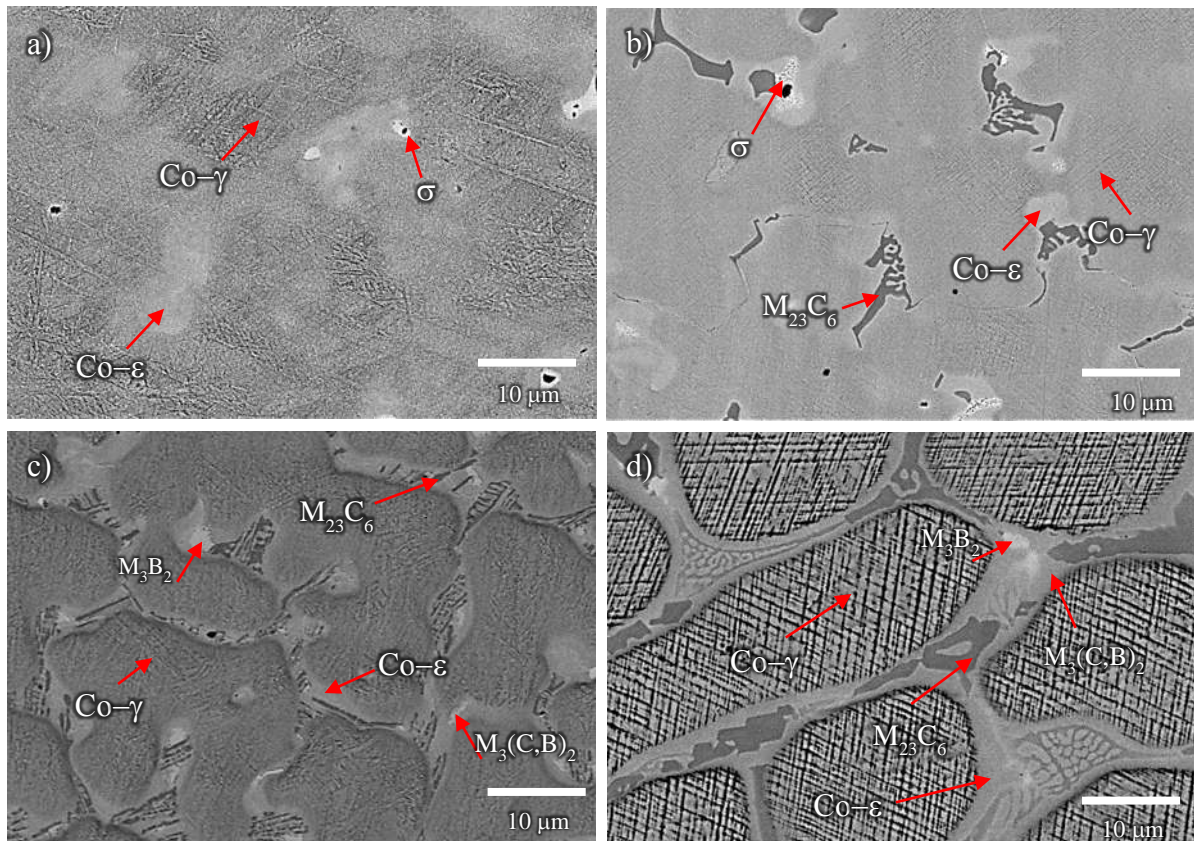


Figura 4.11 Microestructura en condiciones de colada de las aleaciones experimentales obtenidas mediante electrones retrodispersados en MEB, a) Aleación Base b) Aleación C1 c) Aleación B2 d) Aleación BC

En las muestras provenientes de colada, se observa una estructura de solidificación dendrítica con precipitados interdendríticos formados por un eutéctico entre carburos y cobalto- γ . Algunos autores encontraron fase σ en estos precipitados interdendríticos [7].

Como se puede observar en la secuencia de micrografías de la figura anterior, existen diferencias notables en el contenido de fases en cada aleación. En el caso de la aleación base sin adición de boro ni carbono, se observa una microestructura compuesta por Co- γ , Co- ϵ y la fase σ , esta aleación se usó como grupo de control y exhibió la microestructura típica ASTM-F75 esperada. A medida que aumentaba el contenido de boro y carbón de manera simultánea, las microestructuras mostraron una mayor precipitación interdendrítica de partículas duras en la matriz, que pueden reducir el deslizamiento de las dislocaciones y fortalecer la aleación, lo cual concuerda con las fases presentes a alta temperatura en la predicción termodinámica realizada en condiciones de equilibrio. Sin embargo, debido al enfriamiento continuo experimentado después del vaciado de la aleación en un molde metálico, las fases presentes a temperatura ambiente pueden diferir y retener las fases que son estables a alta temperatura. Por

lo tanto, se realizaron predicciones termodinámicas con un enfriamiento continuo los cuales se muestran en la Figura 4.12a para la aleación base, así como en el difractograma de rayos X de la Figura 4.5a donde se confirma la presencia de las fases Co- γ , Co- ϵ y la fase σ .

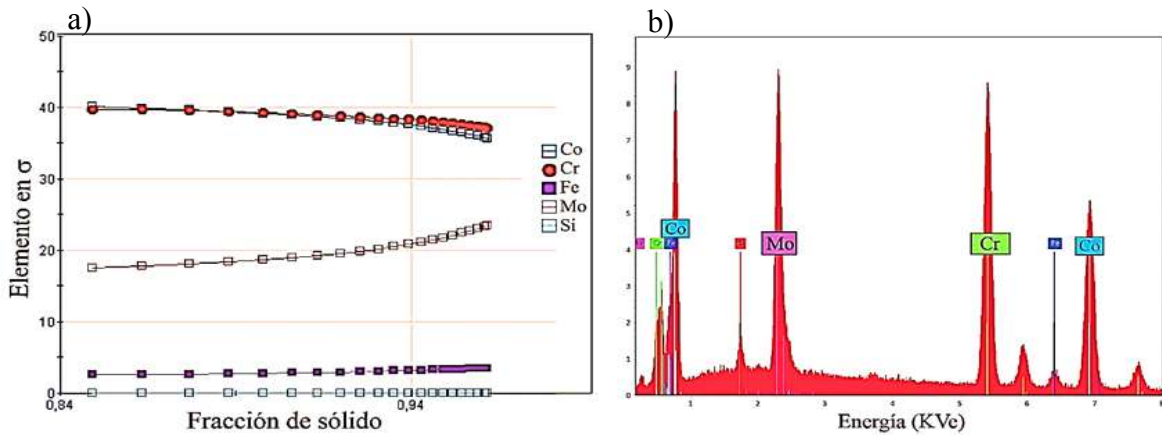


Figura 4.12 a) Predicciones termodinámicas de la fase σ en la aleación base bajo condiciones de enfriamiento continuo, b) Espectro EDS de la fase σ .

En el caso de las aleaciones con adiciones de boro y/o carbono, la Figura 4.11c muestra que las fases presentes en la aleación corresponden a la fase Co- γ y Co- ϵ para la matriz y la presencia de carburos, boruros y carbo-boruros, lo cual coincide con los picos identificados por medio de difracción de rayos X para cada una de las aleaciones.

En el caso de la aleación con adición de boro correspondiente a la aleación B2 (Figura 4.10c) muestra la presencia de pequeñas cantidades de carburo del tipo $M_{23}C_6$ debido al contenido de carbono proveniente del ferro-boro, el cual contiene 0.418% en peso por lo que se obtiene un 0.02% de carbono residual como se mostró en los resultados del análisis químico. La presencia de boruros del tipo M_3B_2 ha sido previamente reportada por AL Ramirez y col [54], quienes reportan también la presencia de estas fases los cuales también han sido identificados por DRX, coincide la morfología. Por otra parte, en la aleación BC, el contenido de carburos incrementa notablemente además de darse lugar a la formación de carbo-boruros del tipo $M_3(C,B)_2$, este tipo de carbo-boruros han sido reportados en la literatura [55, 56].

La Figura 4.13 muestra una imagen de electrones secundarios y los mapeos elementales de la aleación Base. Las figuras 4.13b-d muestran los mapeos de composición química obtenidos por EDS para el cobalto, cromo y molibdeno, respectivamente.

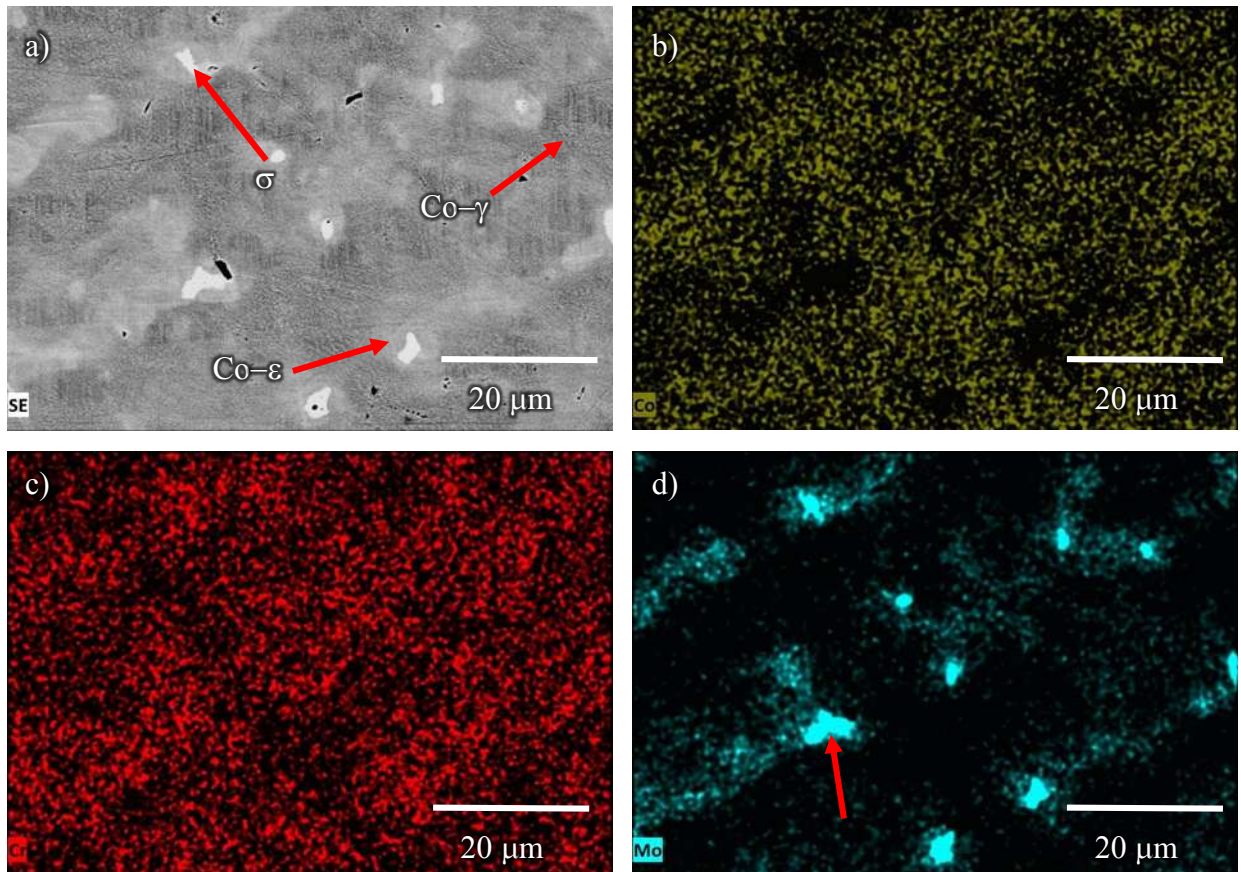


Figura 4.13 Microestructura de la aleación Base a 1500 X en condiciones de colada, a) Imagen de SE b) Co c) Cr d) Mo

En esta aleación se observa que la fase blanca, señalada con flechas en la Figura 4.13a correspondiente a la fase σ rica en molibdeno como lo muestran las zonas iluminadas en la figura 4.13d del espectro de análisis químico puntual. Estas observaciones concuerdan con las predicciones termodinámicas que se muestran en la Figura 4.13a-b, donde se muestra la composición en porcentaje peso de las fases Co- γ y σ respectivamente, así como la composición química de cada una de las fases obtenidas mediante microanálisis puntual que se muestra en la Tabla 4.1 y la Tabla 4.2.

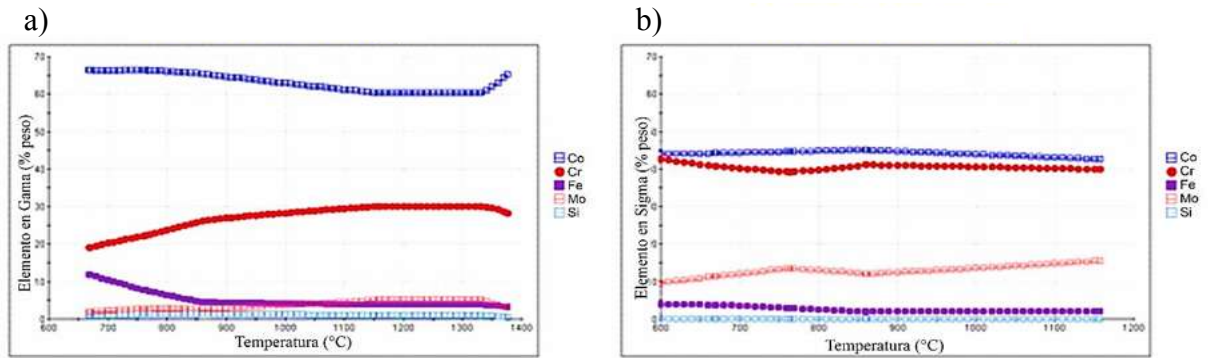


Figura 4.14 Predicciones termodinámicas de los componentes de la fase a) σ y b) Co- γ .

Tabla 4.1 Composición química de la fase σ obtenida mediante análisis puntual.

Elemento	Si	Cr	Fe	Mo	Co
Wt%	1.84	30.75	2.78	17.89	45.64

Tabla 4.2 Composición química de la fase γ obtenida mediante análisis puntual.

Elemento	Si	Cr	Fe	Mo	Co
Wt%	1.22	27.64	4.2	3.26	63.68

De la figura 4.13a se observa que la composición de la fase Co- γ es en su mayoría una mezcla de Co y Cr, con pequeñas cantidades de Mo como lo muestra la tabla 4.2, y como se observa en la Figura 4.13a es la fase predominante en la aleación, a diferencia de la fase σ , que se muestra en menor proporción como se aprecia en la Figura 4.13a. Para el caso de la fase σ se observa por medio de la predicción termodinámica de la Figura 4.13b que la cantidad de Mo es mayor que en la fase Co- ϵ , conteniendo hasta 17.89% en peso de este elemento y tal como se mencionado anteriormente esto será un indicativo para poder identificar esta fase en las imágenes de análisis puntual en esta aleación.

La Figura 4.15 muestra el mapeo elemental para la aleación C1, esto mediante imagen de electrones secundarios y los mapeos elementales.

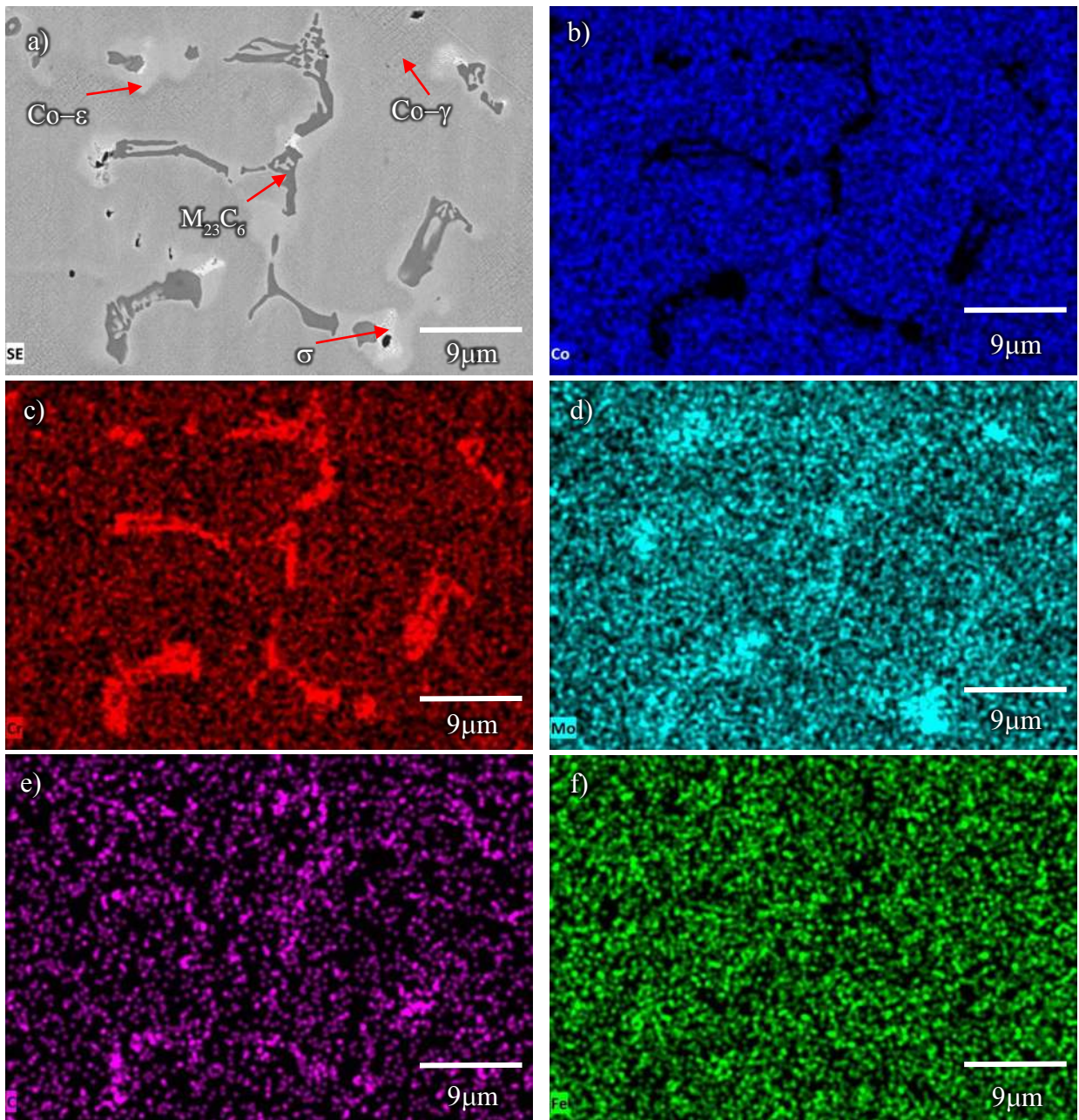


Figura 4.15 Microestructura de la aleación C1 a 5000X en condiciones de colada. a) Imagen de EDS, b) Co, c) Cr, d) Mo, e) Si, f) Fe.

Como se puede observar en los análisis químicos puntuales de la Figura 4.15c, existen zonas ricas en cromo, las cuales corresponde al carburo M₂₃C₆, lo cual se comprueba con el espectro que se muestra en la Figura 4.16b y la Tabla 4.3, correspondiente al microanálisis puntual realizado en esta fase e indicado en la Figura 4.15a para el carburo. Además, en la Figura 4.15d

se observa la presencia de una fase rica en molibdeno, la cual corresponde a la fase σ , como se muestra en el espectro de la Figura 4.16 y microanálisis puntual que también se muestra en la Tabla 4.4.

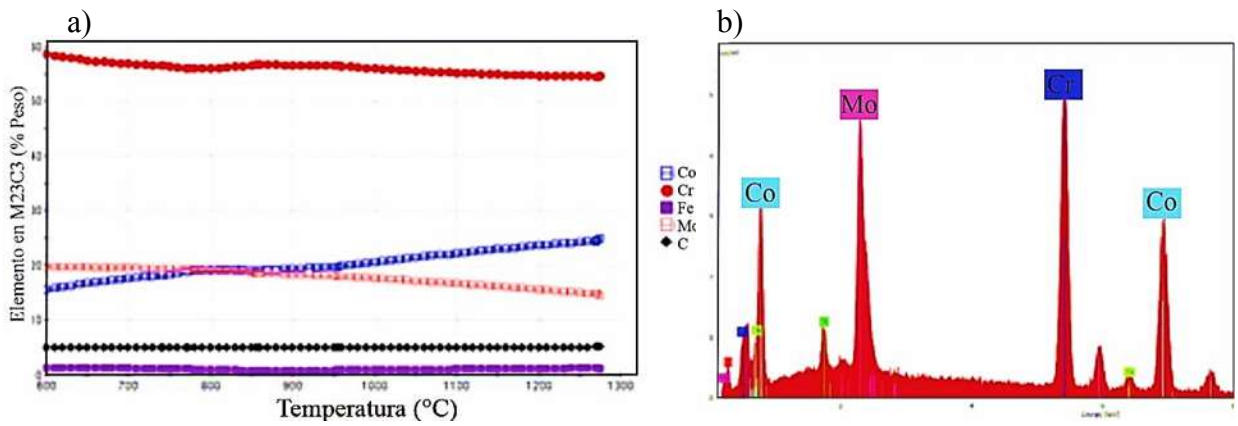


Figura 4.16 a) Predicción de la composición química del carburo $M_{23}C_6$, b) Espectro de EDS del carburo $M_{23}C_6$

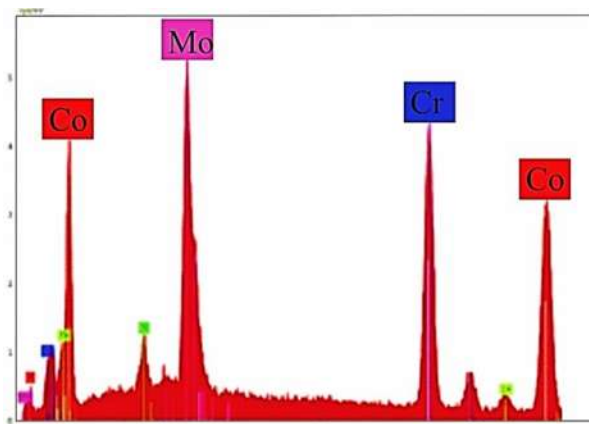


Figura 4.17 Espectro de EDS de la fase σ .

Tabla 4.3 Análisis puntual de los elementos presentes en el carburo $M_{23}C_6$

Elemento	Co	Cr	Mo	C	Si	Fe
% Peso	40.68	32.27	19.04	0.97	1.41	2.42

Tabla 4.4 Análisis puntual de los elementos presentes en el la fase σ

Elemento	Co	Cr	Mo	C	Si	Fe
%Peso	41.94	24.64	20.39	.71	1.27	2.56

La Figura 4.18 muestra los mapeos elementales obtenidos en la aleación B2, que con la adición de Ferro-Boro, por lo que se puede observar la presencia de pequeñas cantidades de carburos del tipo $M_{23}C_6$ (fase oscura) señalados con flechas.

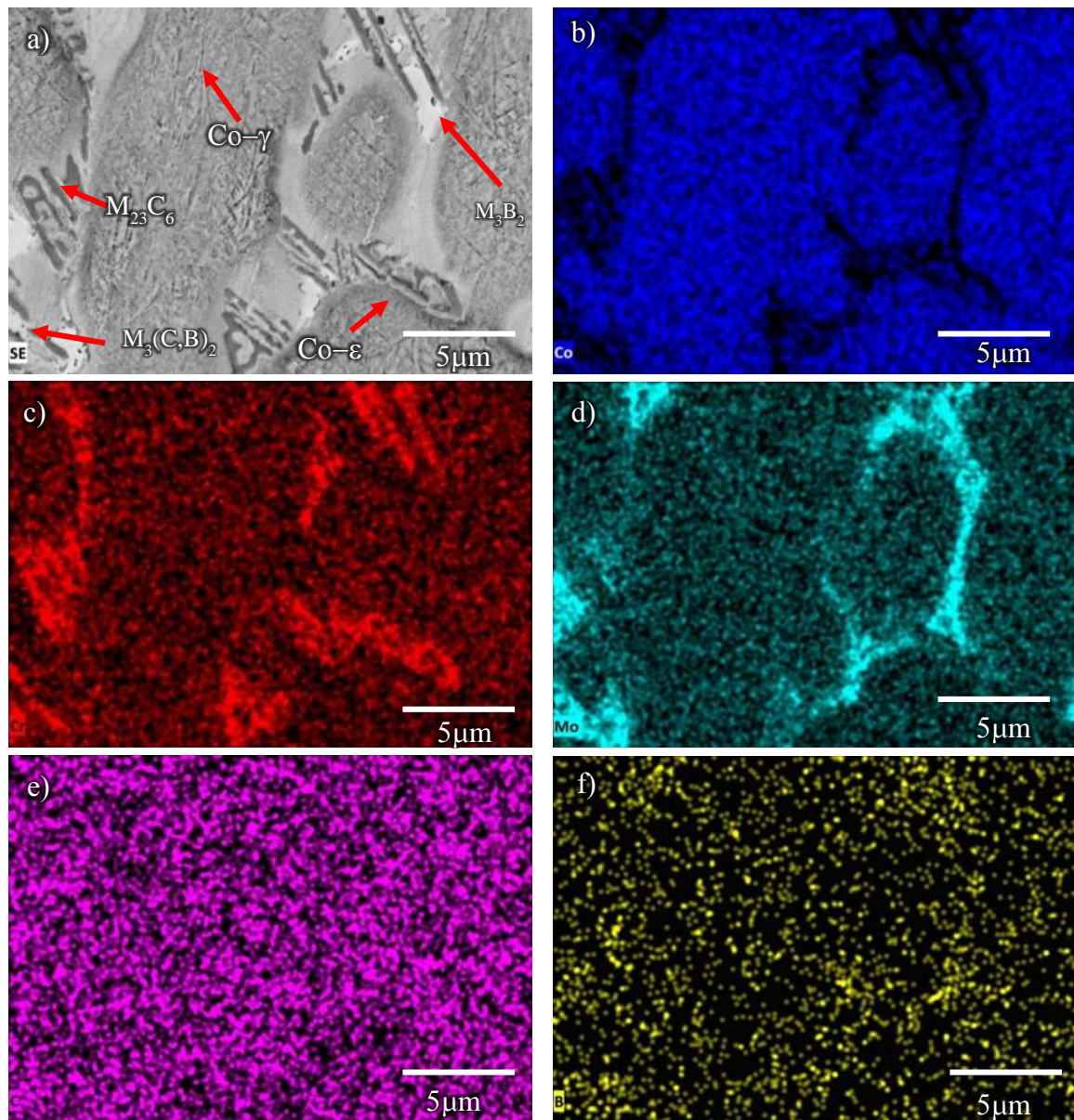


Figura 4.18 Microestructura de la aleación B2 a 5000X en condiciones de colada.

Como se observa en la Figura 4.18d, existen zonas con alta concentración de molibdeno, las cuales corresponden al boruro M_3B_2 , tal como se había mencionado, la fase σ no se encuentra presente en esta aleación y estas zonas corresponderán al boruro antes mencionado. Cabe señalar que esta técnica no es adecuada para la identificación de elementos ligeros como el boro, sin embargo, la evidencia mostrada mediante difracción de rayos X (Figura 4.5c) y los predicciones termodinámicas (Figura 4.3), los cuales concuerdan con lo reportado por Hu, Zhaowei y col. [84], los cuales nos permitieron identificar esta fase. La Figura 4.18 muestra las

predicciones de la composición química en porcentaje en peso en función de la temperatura para las diferentes fases en la aleación con adición de boro.

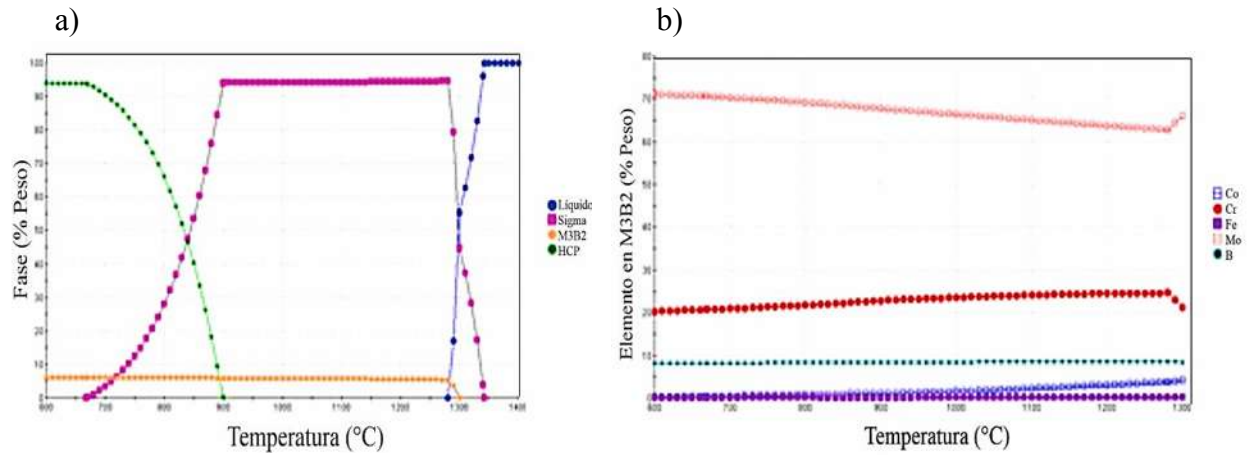


Figura 4.19 Predicciones termodinámicas de la aleación B2. a) Fases de la aleación B2 b) Composición del boruro M_3B_2 .

En la Figura 4.19a, se presenta la manera en que las fases comienzan a precipitar al comenzar la solidificación, siendo la fase Co- γ junto con el boruro M_3B_2 las primeras en formarse, en la Figura 4.19b se aprecia una predicción en la composición de este último boruro, en cual presenta altos contenidos de molibdeno, con esto, se corrobora la presencia de esta fase en esta aleación.

Así mismo, en la Figura 4.19d, se observan zonas donde la intensidad del molibdeno disminuye ligeramente lo cual se atribuye a la formación del carbo-boruro del tipo $M_3(CB)_2$ el cual tiene un contenido ligeramente mayor en cromo como se muestra en la predicción de la Figura 4.18b.

Por último, la Figura 4.20 muestra la imagen de electrones secundarios y los mapeos elementales correspondientes a la aleación BC, la cual es la aleación principal para el actual estudio, en la cual se observa la presencia de boruros ricos en molibdeno y un notable incremento en el volumen de carburos y carbo-boruros en la microestructura con respecto a la aleación con 0.02% de carbono debido al mayor contenido de este elemento. Como se puede observar, en las zonas donde se indica la presencia de boruros, existe una mayor concentración de molibdeno, la cual disminuye ligeramente en las zonas donde se da la formación del carbo-boruro. La Figura 4.20b-d muestra una serie de espectros de EDS junto con la predicción de la composición de las diferentes fases presentes en esta aleación los cuales tienen un alto grado de concordancia. Cabe recordar que estas fases fueron previamente identificadas por medio de difracción de rayos X y en el caso de las aleaciones con adición de boro, estas fueron

comparadas con las reportadas en la literatura debido a la dificultad de identificar el boro mediante microanálisis convencional por EDS.

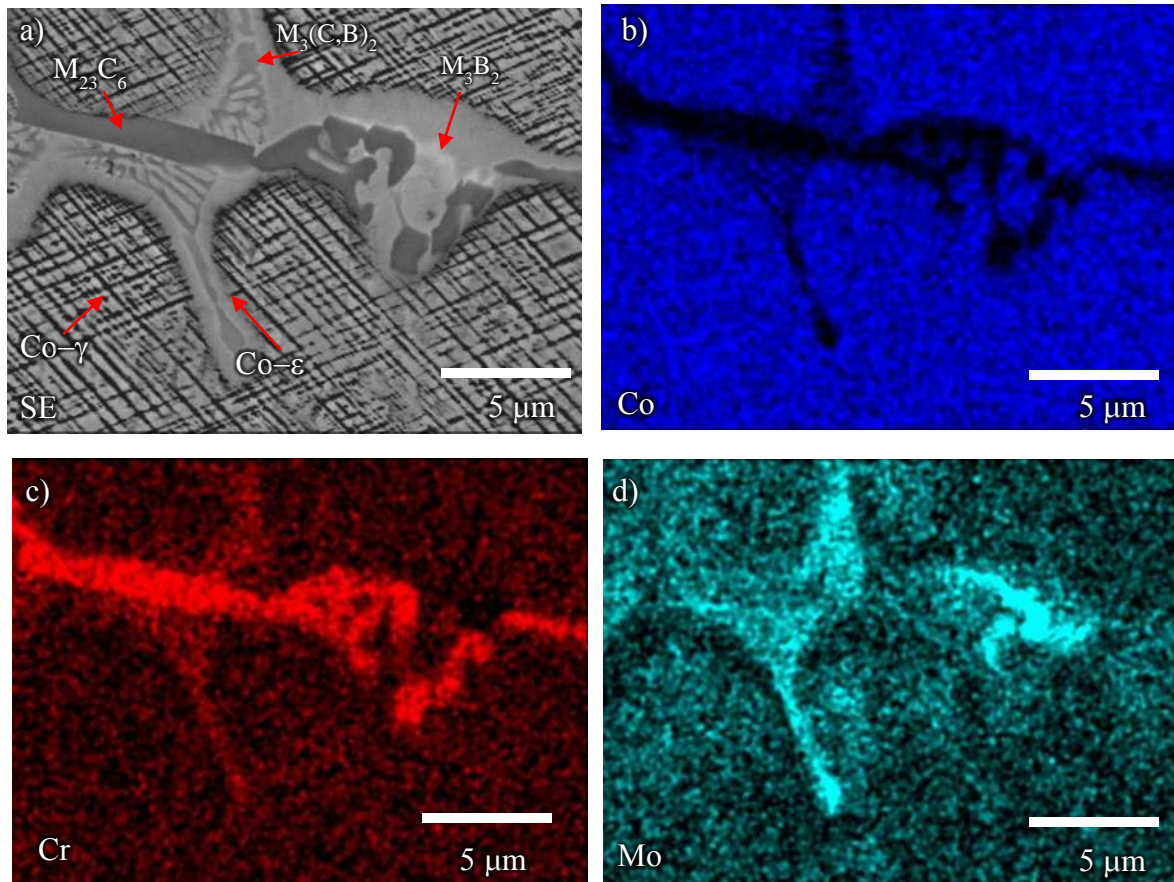


Figura 4.20 Microestructura de la aleación BC a 5000X de magnificación en condiciones de colada.

Al analizar la Figura 4.20, se aprecia la desaparición de la fase σ , ya que no se observan zonas claras con morfologías similares a la fases σ , tal y como se habían predicho con los predicciones termodinámicas de la Figura 4.4. Como se puede observar, en esta aleación existe la presencia de Fases ricas en Cr y Mo, estos elementos conforman en su gran mayoría al carburo $M_{23}C_6$ y al boruro M_3B_2 respectivamente, esto de acuerdo con predicciones termodinámicas realizadas mediante JMatPro (Figura 4.21) en condiciones de equilibrio. Así mismo, la Figura 4.1a-b muestra el cálculo termodinámico y el espectro de EDS para la composición de las diferentes fases indicadas en la Figura 4.20a de electrones secundarios.

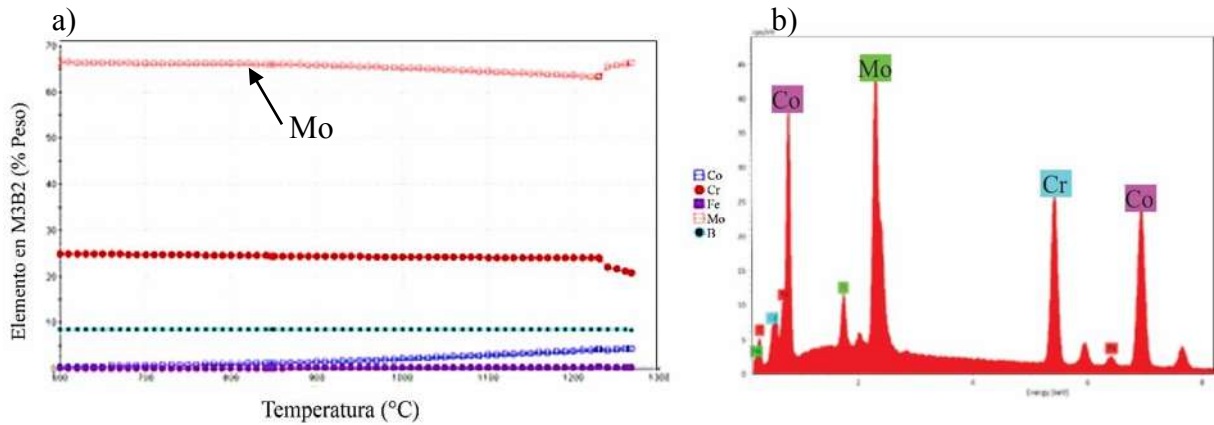


Figura 4.21 a) Predicciones termodinámicas para la fase M₃B₂, b) Difractograma de la fase M₃B₂

La finalidad de adicionar boro y carbono de manera conjunta, es la de promover la formación preferencial de Carburo M₂₃C₆ y al M₃B₂, los cuales, se espera puedan mejorar la resistencia al desgaste. Sin embargo, estas aleaciones serán sometidas a tratamiento térmico para homogenizar su composición química y obtener las fases esperadas ya que durante la solidificación se da lugar a altos grados de segregación, por lo que, las fases que se obtienen pueden diferir de las que muestran las predicciones termodinámicas en condiciones de equilibrio

4.5 Caracterización microestructural de las muestras tratadas térmicamente.

La Figura 4.23 muestra los diagramas tiempo-temperatura-transformación (TTT) simulados para cada una de las cuatro aleaciones generados por el software JMatPro. En los diagramas se observa las curvas graficadas en los ejes X y Y que corresponden a la temperatura en °C vs tiempo en horas respectivamente; las cuales muestran el inicio de la formación de la fase σ , representada por una curva roja. En el caso particular, del tratamiento de solubilización, el objetivo fundamental es disolver la fase sigma que se encuentra presente las aleaciones coladas. De los diagramas de la Figura XX se observa claramente que las curvas presentan ligeras variaciones en su posición en función de la composición química; sin embargo, y lo más importante, es que la fase σ queda completamente disuelta si se lleva el material a temperaturas de solubilización ligeramente arriba de 1100°C y si el material es enfriado rápidamente posterior al tratamiento térmico. En el presente trabajo se realizaron tratamientos de solubilización a 1200°C por de 3 horas.

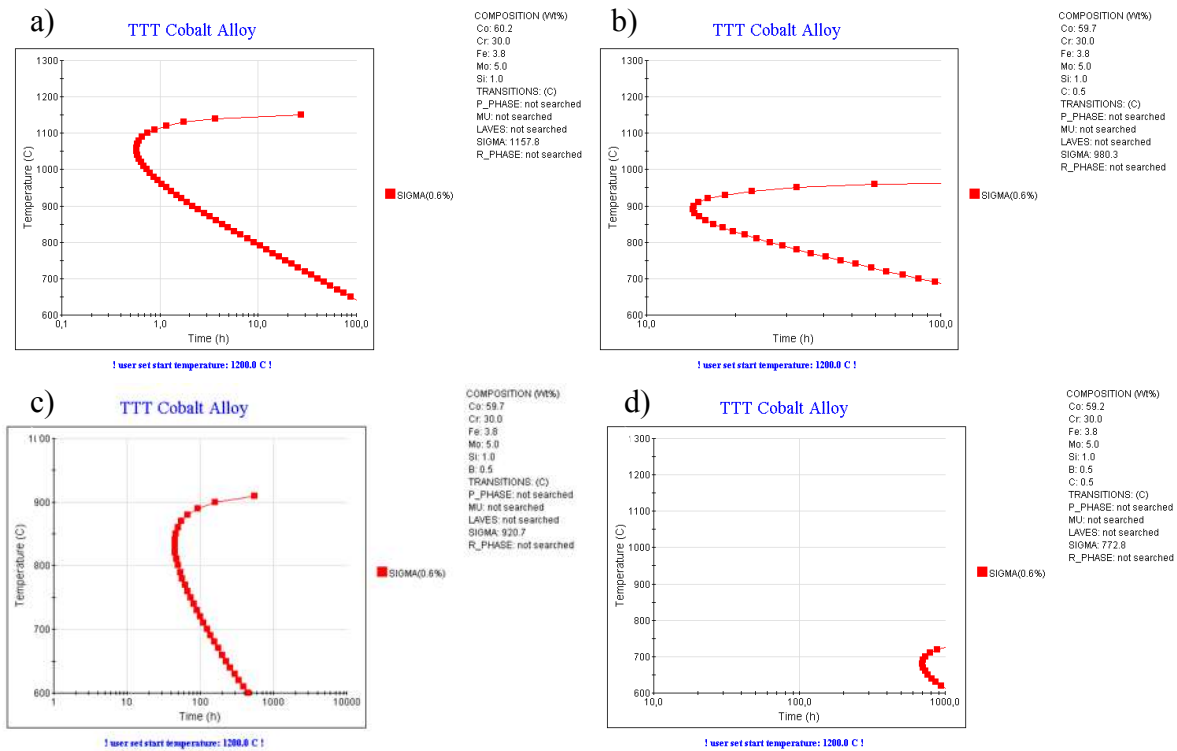


Figura 4.23 Diagramas TTT para las cuatro aleaciones generados mediante JMatPro.

En la Figura 4.24 se presentan las imágenes obtenidas mediante MEB de la microestructura de las aleaciones posterior al tratamiento de solubilizado, en donde se puede observar que para las aleación Base como para la aleación C1, la fase Co- ϵ se disolvió por completo en la matriz Co- γ ; y para el caso de las aleación B2 y BC el tratamiento de solubilizado, genero una disminución interconexión de las fases de refuerzo, haciendo crecen en su lugar grandes cúmulos que contienen a las fases Co- ϵ , el carburo $M_{23}C_6$, el boruro M_3B_2 y el carboboruro $M_x(B,C)$, los cuales presentan una reducción en tamaño así como una distribución homogénea dentro de los cúmulos.

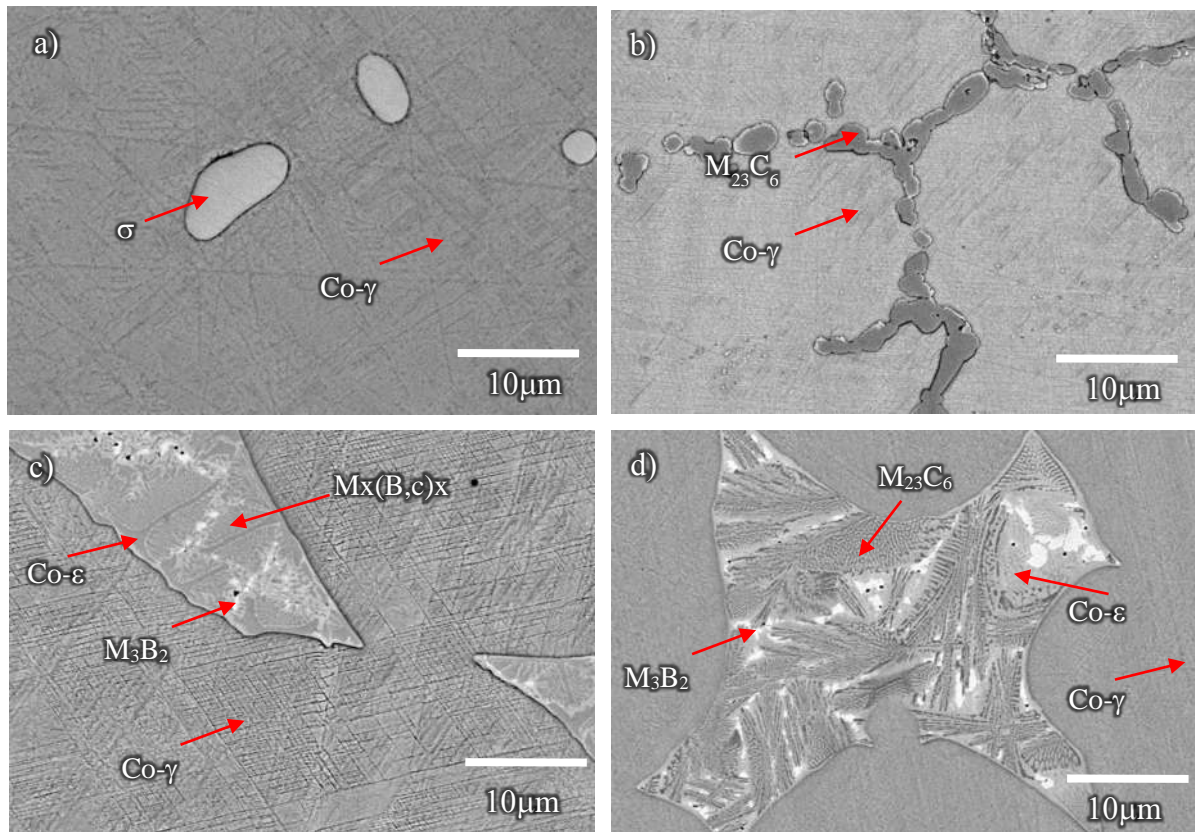


Figura 4.24 Microestructura de la aleación base tratada térmicamente con una amplificación de 2500X, a) Base b) Aleación C1 c) Aleación B2 d) Aleación BC

En el caso de la aleación Base (Figura 4.24a), se puede observar que existe una disminución de la fase σ , que como se puede observar en las predicciones termodinámicas de la Figura 4.1, es una fase que se disuelve a temperaturas inferiores de 1100°C ; la fase $\text{Co-}\epsilon$ que se encontraba presente en esta aleación en condiciones de colada, tendió a disolverse por completo en la matriz $\text{Co-}\gamma$, debido a esto se espera que debido a la aplicación del tratamiento de solubilizado sobre esta aleación se genere una disminución de su dureza.

La aleación C1 (Figura 4.24b) muestra que los carburos de bloque M_{23}C_6 disminuyen su interconectividad. En la condición de as-cast, los precipitados estaban constituidos por un carburo M_{23}C_6 , una fase intermetálica σ , una fase $\text{Co-}\epsilon$ y la matriz $\text{Co-}\gamma$. En especímenes sometidos a tratamiento de solución por diferentes tiempos, un carburo M_{23}C_6 fue la única fase encontrada en los precipitados. Esto indicó que el carburo M_{23}C_6 presente en la aleación as-cast se disuelve directamente en la matriz sin sufrir ninguna transformación de fase previa. Los diagramas de fase calculados mostraron que el carburo M_{23}C_6 es estable en un amplio rango de composición y la fase σ no es una fase estable a la temperatura de tratamiento de la solución por lo que como se muestra en la figura 4.24b esta se disuelve por completo. En contraste con

los datos informados en la literatura, no se identificó un carburo M_6C como una fase estable dentro del rango de composición y temperatura de interés. También se encontró que la cinética de disolución del carburo era sensible a la velocidad de calentamiento. Este efecto se atribuyó a cambios morfológicos inducidos en los precipitados interdendríticos durante la etapa de calentamiento. Una velocidad de calentamiento más lenta disminuyó el área interfacial matriz/precipitado debido a un engrosamiento de los aglomerados que constituyen los precipitados interdendríticos.[11]

Por otro lado, la aleación B2 (Figura 4.21c) muestra un alto grado de refinamiento de las fases de refuerzo, se observa que parte de la fase $Co-\epsilon$ se disolvió en la matriz $Co-\gamma$, haciendo que la interconectividad de esta fase disminuyera en comparación con la aleación en condiciones de colada, así como también la interconectividad de los carburos de bloque $M_{23}C_6$, disminuyó considerablemente, debido a que el tratamiento de solubilizado disolvió parte de este carburo en la matriz; el carboboruro $M_x(C,B)_x$ al igual que los carburos se disolvió parcialmente en la matriz, por último el boruro el boruro M_3B_2 que las fases se encuentren menos interconectadas incrementando así su dureza de marea general por el contenido de estas fases duras en la matriz. Por último, la aleación BC muestra una menor interconexión entre las fases de refuerzo, se observa que al igual que las dos aleaciones mencionadas el tamaño de los carburos disminuyó debido al tratamiento de solubilizado, en donde el carburo se disolvió directamente en la matriz sin transformarse primero en un carburo M_6C , como lo informa M. Caudillo [11], como se muestra en los análisis termodinámicos de la Figura 4.3, las fases propensas a disolverse a una temperatura de $1200^\circ C$, sería la fase $Co-\epsilon$, pero por lo observado en la Figura 4.24d, y por análisis químico puntual, cierta cantidad de carbono presente en la aleación se difundió en la matriz, lo cual es un fenómeno común, como lo reporta Yao y col. [85] para estas aleaciones. Lo que genera un refinamiento del carburo $M_{23}C_6$, así como también se observa un refinamiento de las fases M_3B_2 , el carboboruro $M_x(B,C)_x$, y por último una disminución en el contenido de la fase $Co-\epsilon$.

El contenido de las fases descritas anteriormente posteriores al tratamiento de solubilizado, generaran cambio en las propiedades de resistencia al desgaste y dureza de las aleaciones.

4.6 Comparación de la microestructura de la aleación BC en condiciones de colada y posterior al tratamiento térmico.

La Figura 4.25 muestra la comparación dos fotomicrografías de MEB de la aleación BC en condiciones de colada (Figura 4.25a) y después de haber sido solubilizada por 3 horas a 1200 °C (Figura 4.25b). Como ya se había mencionado anteriormente, esta aleación en condiciones de colada está formada por una matriz Co- γ , con fases interdendríticas compuestas por carburos de bloque $M_{23}C_6$, el boruro M_3B_2 , el carborburo $M_x(B,C)_x$ todo unido mediante una fase Co- ϵ , donde se observa que posterior al proceso de solubilizado, la red formada por las fases interdendríticas desaparecen para formar cúmulos que contienen estas fases, pero con una distribución más homogénea en tamaño.

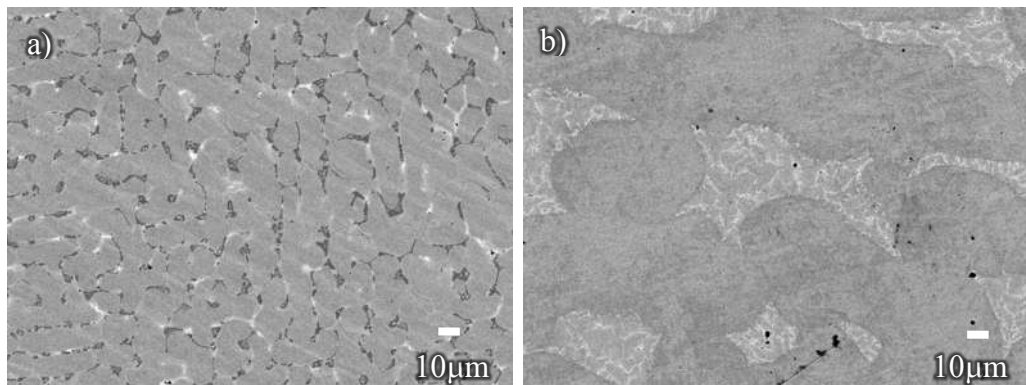


Figura 4.25 Microestructura de la aleación BC con magnificación de 500X a) en condiciones de colada b) tratada térmicamente.

4.7 Cuantificación de fases

A continuación, la Tabla 4.5 muestra los resultados de la cuantificación de las fases en las aleaciones experimentales en condiciones de colada, la cual se llevó a cabo por medio del procesamiento y análisis de imágenes como se mencionó en el desarrollo experimental.

Tabla 4.5 Cuantificación de fases (% volumen) de las aleaciones en condiciones de colada mediante procesamiento de imágenes.

Fase	Base	C1	B2	BC
Co- γ	83	79.24	71.74	63.14
Co- ϵ	14.70	15.22	18.37	21.38

M_3B_2	0	0	1.34	1.22
$M_{23}C_6$	0	3.30	4.85	8.82
$M_x(B,C)_x$	0	0	3.7	5.45
σ	2.30	2.24	0	0

Como se puede observar la aleación Base cuenta con la presencia de las fases Co- γ , Co- ϵ y σ siendo esta última la fase que se encuentra distribuida en la matriz rodeada por la fase Co- ϵ como se muestra en la Figura 4.24, al no contar con elementos de aleación como boro y carbono, no se muestra presencia de ninguna fase de refuerzo, lo cual coincide con las predicciones termodinámicas de la Figura 4.1.

La aleación C1 cuenta con un 28 % de fase dura, se puede observar que un contenido del 0.5% en peso de carbono en esta aleación, genera la formación de carburos del tipo $M_{23}C_6$, el cual utiliza elementos como el cromo y el molibdeno para su formación, empobreciendo la fase σ , así como también el carbono tiene afinidad con estos elementos y forma ese tipos de carburos, provoca que la matriz no solidifique por solución sólida, pero como podemos observar esta cantidad de carbono no genera un impacto importante en el contenido de la fase de refuerzo.

La aleación B2 al contener un 0.02% en peso de carbono residual por la manera en que se fabricó, presenta, en menor medida, cierta cantidad del carburo $M_{23}C_6$ comparada con la aleación C1, y un incremento en el contenido del boruro M_3B_2 , la presencia de esta pequeña cantidad de carbono junto con un contenido del 0.5% en peso de boro, dan lugar a la formación de carboboruros del tipo $M_x(C,B)_x$, esto conlleva a la inhibición de la formación de la fase σ tal y como se muestra en la Tabla 4.5 y como en la Figura 4.3 donde se muestra la predicción de la formación de estas fases.

Por último, se puede observar que la aleación BC presenta una disminución en el contenido de la fase γ (Figura 4.21d) y una desaparición de la fase σ esto debido a los contenidos de carbono y boro, que provocan la formación de carburos del tipo $M_{23}C_6$, así como de boruros M_3C_2 y carboboruros $M_x(C,B)_x$ que empobrecen de elementos como cromo y molibdeno a la matriz, esto con el fin de aumentar su contenido de fases secundarias duras.

Con estos resultados podemos observar que la cuantificación de fases se aproxima a los valores predichos por las predicciones termodinámicas presentados en la Figura 4.4, pero debido al tipo de enfriamiento al que fue sometida la aleación para su fabricación, se cuentan con fases que están presentes a altas temperaturas, así como algunas fases de baja temperatura que requieren de enriamientos lentos para poder transformar, para lo cual se aplicaron los tratamientos de

solubilizado correspondientes. Por lo tanto, es de esperarse que los incrementos en las fases de refuerzo tengan un efecto positivo sobre la dureza y resistencia al desgaste de las diferentes aleaciones como se muestra y discute en el siguiente capítulo.

Por lo que, la aleación BC, al contar con un mayor volumen de fase de refuerzo, se espera obtener un notable incremento en la dureza y resistencia al desgaste, ya que, de acuerdo con Mineta y col [86], estas fases presentan durezas considerablemente mayores que la matriz de cobalto y debido a la proporción en la que se presenta, en general la aleación tendera a endurecerse.

Para el caso de las aleaciones con tratamiento térmico de solubilizado. La Tabla 4.6 muestra la cuantificación de fases mediante el procesamiento de las imágenes de la microestructura de cada aleación.

Tabla 4.6 Cuantificación de fases (% en volumen) de las aleaciones tratadas térmicamente, mediante procesamiento de imágenes.

Fase	Base	C1	B2	BC
Co-γ	95.60	92.35	81.33	68.14
Co-ϵ	0	0	3.19	3.18
M₃B₂	0	0	4.24	1.22
M₂₃C₆	0	7.65	8.04	25.57
M_x(B,C)_x	0	0	1.2	3.23
σ	4.40	0	0	0

La tabla anterior muestra que el tratamiento de solubilizado, genero una reducción de las fases de refuerzo esto debido a que los elementos formadores de carburos entraron en solución sólida con la matriz Co- γ así como también presentaron una reducción de las fases presentes a baja temperatura. Para el caso de la aleación Base se observa que el tratamiento de solubilizado genero la disolución de la fase Co- ϵ , como se presenta en la Figura 4.24a donde se observa que esta fase se disolvió en la matriz Co- γ en forma de solución sólida, dejando únicamente una mezcla de Co- γ con la fase σ en las proporciones mostradas en la Tabla 4.6 , lo anterior concuerda con la predicción termodinámica de la Figura 4.1 .

La cuantificación de las fases para la aleación C1 que en condiciones de colada presentaba las fases Co- γ , Co- ϵ y σ , posterior al tratamiento térmico al igual que la aleación Base, la fase Co- ϵ se disolvió, lo que ocasiono que elementos formadores de carburos como el cromo, quedaran

libres para formar carburos $M_{23}C_6$; en comparación con esta misma aleación en condiciones de colada el contenido de este carburo obtuvo un aumento de más del doble en volumen.

En el caso de la aleación B2 se produjo una disminución del volumen de la fase Co- ϵ , así como un incremento en la fase de refuerzo formada por los carburos $M_{23}C_6$ y el boruro M_3B_2 , y una disminución del contenido de la fase Co- γ .

Para la aleación BC, posterior al tratamiento de solubilizado, se tuvo una reducción en el contenido de la fase Co- ϵ , una reducción en el tamaño de los carburos de bloque, así como una disolución parcial de estas fases, que con el tiempo y la temperatura se dio lugar a la difusión de los elementos, esto se puede corroborar en la Figura 4.25.

4.8 Dureza y microdureza.

La resistencia al desgaste aumenta (disminuye el volumen de desgaste) a medida que aumenta la dureza. Sin embargo, la forma en que se logra la dureza del material es importante en situaciones de desgaste. El endurecimiento por trabajo en frío o precipitación es considerablemente menos efectivo que el endurecimiento por dispersión o solución sólida. No obstante, la dureza sigue siendo un indicador válido de la resistencia al desgaste de un material [6]. Las durezas de la mayoría de las aleaciones de Stellite se derivan de dispersiones de carburos duros en aleaciones de matriz de solución sólida algo más blandas. La dureza exacta depende de la composición, la cinética de solidificación. Sin embargo, en una primera aproximación, la dureza de las aleaciones de Stellite está dictada principalmente por el contenido de carbono y/o carbono combinado más boro[87].

Los valores de las mediciones de dureza realizadas en las diferentes aleaciones experimentales tanto en condiciones de colada como después de la solubilización, se muestra en la Tabla 4.6. Estos valores son un indicativo previo de la susceptibilidad de cada aleación a ser desgastada durante el ensayo de desgaste por deslizamiento.

Se encontró que estos incrementaron tanto con el contenido de boro como con el tratamiento térmico debido al refinamiento de grano y al aumento en la precipitación de fases duras. Se ha reportado [59, 60, 88] que al realizar tratamiento térmico a temperaturas altas (1200-1350°C) los carburos tienden a disolverse en la matriz disminuyendo así la dureza del material.

Tabla 4.7 Dureza (HRC) de muestras en condiciones de colada y posterior al solubilizado.

Aleación	Base	C1	B2	BC	Stellite 12®
Colada	34.3	38.8	39.0	43.4	45.5
Tratadas Térmicamente	32.8	35.9	40.3	44.1	

La evolución de las durezas, guarda relación con la microestructura descrita anteriormente.

Como se pudo observar, en las aleaciones sometidas a tratamiento térmico de solubilizado, la dureza no presentó cambios significativos, al contrario, para el caso de la aleación Base y la aleación C1 el valor de dureza disminuyó. El efecto más significativo del tratamiento posterior a la fundición fue aumentar la ductilidad de las aleaciones.

De manera general, se observa que las adiciones de boro y carbono de manera simultánea, generan un incremento en la dureza general de las aleaciones Co-Cr-Mo, debido a que como se describió anteriormente la microestructura de esta aleación cuenta con la precipitación de carburos de elevada dureza. Luego del tratamiento de solubilización, disminuye la cantidad de carburos precipitados provocando una disminución en la dureza en las aleaciones 1C y B2, para el caso de la aleación base, la disminución en dureza posterior al tratamiento térmico, fue debido a la disminución de la fase intermetálica σ .

Ahora, de manera puntual, se observa que para la aleación la aleación BC en condiciones de colada, que es la aleación principal en este estudio, se alcanza una dureza de 43.4 HRC, con una desviación estándar de 1.2 HRC, lo cual corresponde al máximo valor observado para las 4 aleaciones fabricadas en condiciones de colada. Lo anterior se debe a la presencia de 36.87 de volumen de fase de refuerzo ($M_{23}C_6$, M_3C_2 , $M_x(C,B)_x$) y la manera en que están distribuidos en la microestructura. Al compararla con la misma aleación, pero tratada térmicamente, no se presentó un aumento significativo de la dureza (44 HRC). En comparación con la medición de la dureza de la aleación comercial Stellite 12® que cuenta con una dureza de 45.6 HRC, con una desviación estándar de 0.91 HRC, este valor de dureza es muy próximo al valor obtenido por la aleación BC en condiciones de colada, lo cual muestra que la aleación BC podría ser un buen sustituto de la aleación comercial Stellite 12®.

Por otro lado, la aleación Base en tratada térmicamente presentó la menor dureza de todas las aleaciones, con un 32.8 HRC, debido a que las fases duras presentes a bajas temperaturas se disolvieron por el tratamiento de solubilizado, por lo que se espera que debido a esto presente una pérdida de volumen mayor en los ensayos de desgaste [89].

Por otro lado, la aleación B2 presenta una dureza mayor en condiciones de colada que la misma aleación tratada térmicamente, con una disminución de dureza del 23%, esto debido a que

durante el tratamiento térmico las fases de refuerzo disminuyeron su cantidad en un 40 % respecto a la misma aleación en condiciones de colada.

Por último, la aleación C1 con contenido de carbono de 0.5%, al igual que la aleación B2 presentó una dureza mayor en condiciones de colada que al ser tratada térmicamente, ya que los mecanismos de endurecimiento por los cuales obtiene su dureza requieren de la presencia de carbono, pero a la vez fue inferior a la aleación con adiciones de boro y carbono.

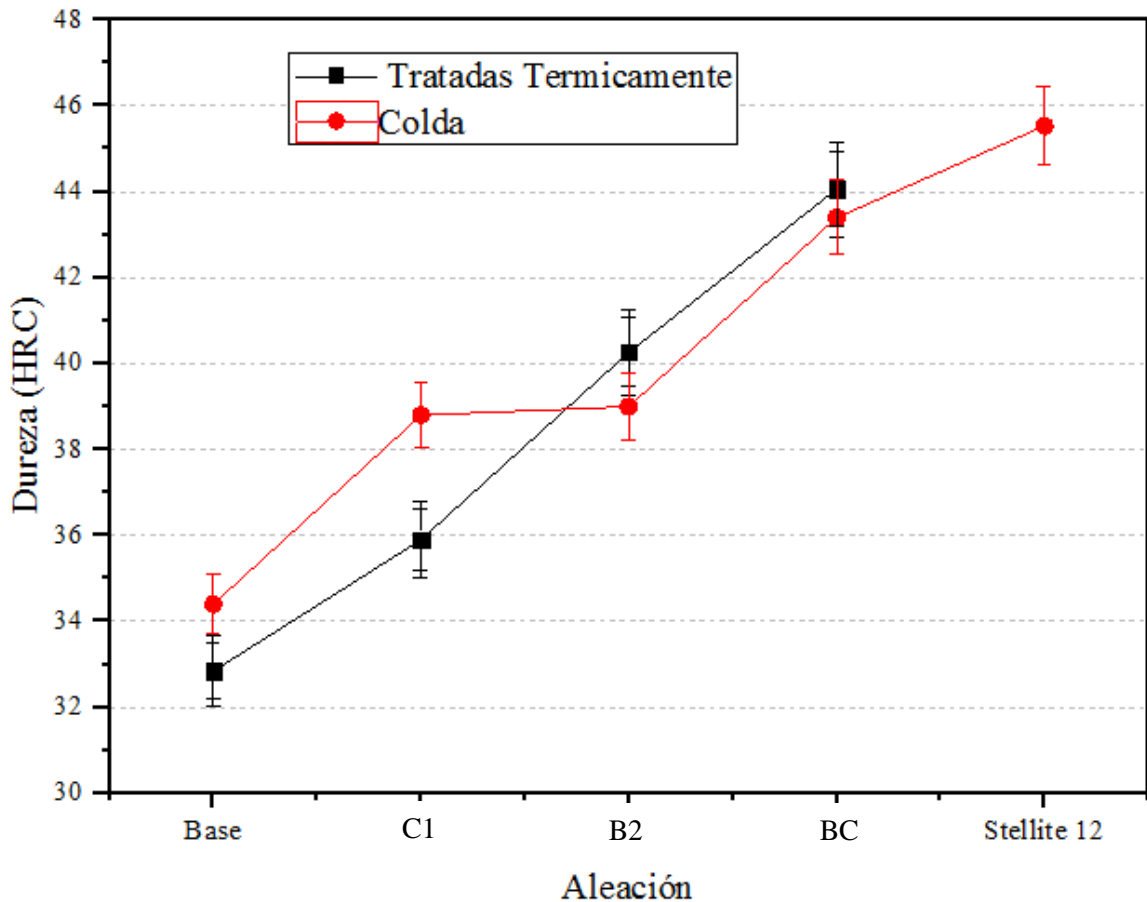


Figura 4.26 Gráfica del ensayo de dureza de las aleaciones en condiciones de colada y tratadas térmicamente.

Con la gráfica de la figura anterior, podemos observar de manera más ilustrativa, la tendencia en valores de dureza en las muestras, tanto para las aleaciones en condiciones de colada, así como las tratadas térmicamente, donde se observa que, en las aleaciones tratadas con contenido de boro y carbono, presentan un endurecimiento superior a aquellas que solo tenían carbono o presentaban ausencia de este. Esto debido a que, durante el tratamiento térmico, la aleación base disuelve cierto porcentaje de fases duras como lo es la fase σ , y al no contener elementos

carbono o boro, no se presentan fases de refuerzo lo que provoca una disminución de su dureza en un 4.2%, tal y como se observa en la gráfica de la Figura 4.26.

Mientras que las aleaciones con contenido de carbono y boro durante el tratamiento de solubilizado se tienda a disolver el carbono de las fases de refuerzo, provocando que la matriz se enriquezca con carbono y cromo, provocando un endurecimiento por solución sólida, lo cual es un proceso común en aleaciones de cobalto con contenidos de carbono, como lo menciona Yao y col. [85], y en conjunto al haber sido enfriadas bruscamente por el temple después del tratamiento de solubilizado, estas aleaciones presentan esfuerzos residuales que se ven reflejados en un incremento en su dureza, pero como podemos observar la Figura 4.26 el endurecimiento en la aleación BC tratada es notable pero no significativo.

4.9 Valores de microdureza.

En la Tabla 4.7 se presentan los valores obtenidos de dureza Vickers de los la matriz y los precipitados para cada una de las aleaciones en condiciones de colada, en donde, la dureza de los precipitados incrementa conforme se agregan elementos inoculantes y formadores de carburos (boro y carbono) a la aleación ASTM F75. Los valores obtenidos concuerdan con los valores de dureza obtenidos en la Tabla 4.6, en donde la mayor dureza se presenta en la aleación BC y la aleación comercial Stellite 12®.

Tabla 4.7 Microdureza (HV₁₀₀) de muestras en condiciones de colada

Aleación	Base	C1	B2	BC	Stellite 12®
Matriz	355±8	404±10	398±9	467±8	515±9
Precipitados	390±7	446±9	460±9	510±10	540±12

4.10 Coeficiente de fricción

Durante los ensayos de desgaste por el deslizamiento, se realizó la medición del coeficiente de fricción para las muestras bajo las cargas de 50 y 100 N, ya que este valor es un indicativo del comportamiento tribológico del material el cual se correlacionará con la dureza, la pérdida de volumen y los mecanismos de desgaste que se presentaron durante los ensayos. La Figura 4.27a y 4.27b muestra la comparación de los coeficientes de fricción para la aleación BC en condiciones de colada y tratada térmicamente en deslizamiento en seco bajo carga de 50 N

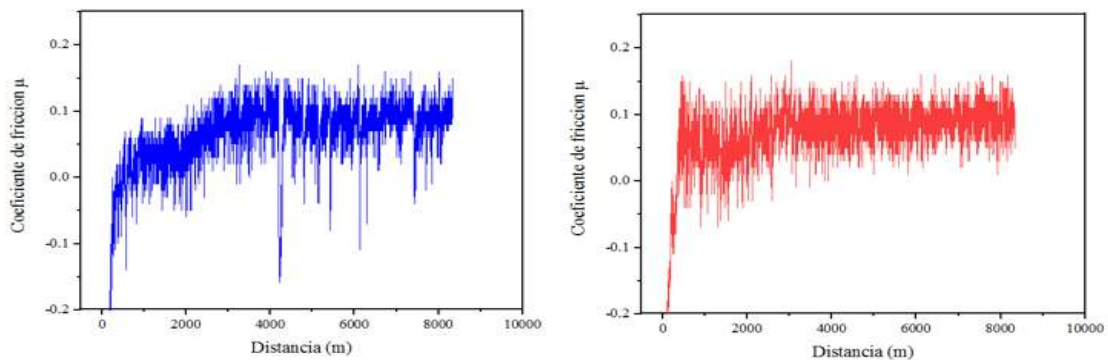


Figura 4.27 Grafica del coeficiente de fricción de la aleación BC 50 N

Como lo muestran las gráficas, la medición del coeficiente de fricción presenta pequeñas variaciones, debido a algunos factores externos, como es la vibración del equipo de ensayos de desgaste, remoción de películas de óxido, o cambios en los mecanismos de desgaste, por mencionar algunos, así como también esta oscilación del coeficiente de fricción que surge de la despasivación y repasivación de la superficie metálica, esto debido a que durante el acoplamiento de las superficies, se genera un incremento en la temperatura en las superficies en contacto causada por la fricción, lo que genera la formación de una capa pasiva de óxidos.

El coeficiente de fricción que se presente en la etapa inicial del ensayo parte de un valor pequeños, debido a que las superficies de ambos materiales están completamente pulidas; una vez recorrida una distancia de deslizamiento de entre 500 y 700 m, comienza la etapa de acoplamiento entre las superficies, es ahí donde se tomó la medición del coeficiente de fricción promedio.

La Tabla 4.9 muestra los coeficientes de fricción promedio medidos para las aleaciones en condiciones de colada y tratadas térmicamente, sometidas a cargas de 50 N y 100 N. De estos datos, en términos generales, se observan mayores coeficientes de fricción para las aleaciones las cuales se les aplico el tratamiento térmico de solubilizado, lo cual como ya se mencionó anteriormente, ocasionó una disminución de la dureza de las aleaciones, y valores menores para las aleaciones obtenidas directa de colada. En función de la carga, los valores mayores se presentaron para los ensayos a 100 N y valores menores a 50 N indicando la factibilidad de que el mecanismo de desgaste predominante no sea el oxidativo. En función de la dureza general del material, también se nota que las aleaciones más duras, carbono y boro presentan los menores valores del coeficiente de fricción. Esto no es absoluto, pero es una tendencia general

del comportamiento del material, lo cual concuerda con las teorías de desgaste que relacionan la dureza con la fricción.

Al comparar el valor del coeficiente de fricción de la aleación comercial Stellite 12® con la aleación BC en condiciones de colada, sometidos a una carga de 50 N, se observa que el coeficiente de fricción de la aleación BC tiende a aproximarse al valor presentado por la Stellite 12, esto guarda relación con los valores de dureza presentados en la Tabla 4.6.

Para las aleaciones en condiciones de colada, los coeficientes de fricción

Tabla 4.9 Coeficientes de fricción determinados de las gráficas para las aleaciones en ambas condiciones y bajo las dos cargas de ensayo

Aleación	Carga de 50 N		Carga de 100 N	
	Colada	Tratada	Colada	Tratada
Base	0.091	0.29	0.29	0.28
C1	0.085	0.25	0.21	0.23
B2	0.07	0.23	0.17	0.18
BC	0.068	0.12	0.12	0.16
Stellite 12®	0.055		0.14	

4.11 Ensayos de desgaste por deslizamiento.

Con el fin de comprender los mecanismos en situaciones de contacto no lubricado y de metal con metal, se llevaron a cabo pruebas de desgaste por deslizamiento con geometría block-on-ring, para las aleaciones en ambas condiciones; se investigan los efectos de la microestructura y la dureza en la respuesta de fricción y desgaste. Los resultados de desgaste cuantitativos en combinación con el análisis microestructural y de mecanismos de desgaste proporcionan la base para una descripción fenomenológica del comportamiento de desgaste en estas aleaciones. Se ha encontrado que la tendencia a formar óxidos es un factor decisivo en términos de la severidad del desgaste para las aleaciones fabricadas.

A continuación, se muestran y analizan los resultados obtenidos de los ensayos de desgaste por deslizamiento de las aleaciones en condiciones de colada y tratadas térmicamente ensayadas con 50 y 100 N de carga.

4.11.1 Desgaste de las aleaciones en condiciones de colada con carga de 50 N

En la Tabla 4.10 presenta la pérdida de volumen de las aleaciones en condiciones de colada bajo carga de 50 N.

Se comienza con el análisis de la aleación Base y la aleación C1 bajo carga de 50 N, estas aleaciones presentaron la mayor pérdida de volumen de las aleaciones en condiciones de colada, ya que, como se mencionó anteriormente son las aleaciones que cuentan con la menor dureza y no cuentan con fases de refuerzo debido a la ausencia de carbono.

La Figura 4.28a muestra el desgaste que sufrió la aleación Base, la huella generada por el ensayo por deslizamiento tiene una superficie de 83.95 mm^2 , siendo esta muestra la que presenta mayor pérdida de volumen de todas las aleaciones en condiciones de colada, esto se ve reflejado en una mayor profundidad y mayor superficie desgastada y un coeficiente de fricción mayor (Tabla 4.9); Este comportamiento al desgaste desempeñado por esta aleación, se presentó debido a que su microestructura (Figura 4.6) no contiene elementos formadores de carburos, lo que no genera fases de refuerzo, tal y como se presentaba en las predicciones termodinámicas (Figura 4.1), esto a la vez provoca que esta aleación presente el menor grado de dureza comparada con las aleaciones fabricadas.

La figura 4.28a presenta una vista 3D de la superficie de la aleación Base, que permite observar la profundidad de la huella, la cual es de $191.55 \text{ }\mu\text{m}$, así como el ancho y largo de la huella. La caracterización del residuo del desgaste se realizó por MEB. Se observaron las partículas desprendidas mediante electrones secundarios (Figura 4.30a), en donde se observa que, se encuentra integrado por partículas de tamaños que van desde $1 \text{ }\mu\text{m}$ hasta partículas de aproximadamente $10 \text{ }\mu\text{m}$. Esta gran variedad en tamaños se debe a que las partículas que se desprenden durante el ensayo no abandonan inmediatamente el tribosistema, estas se mantienen por un tiempo, actuando como material abrasivo (depende de la naturaleza de la partícula), esto hace que, la partícula reduzca su tamaño ciclo tras ciclo, por el deslizamiento y las cargas repetitivas durante el ensayo donde se aprecian pequeños surcos provocados por el ensayo de desgaste.

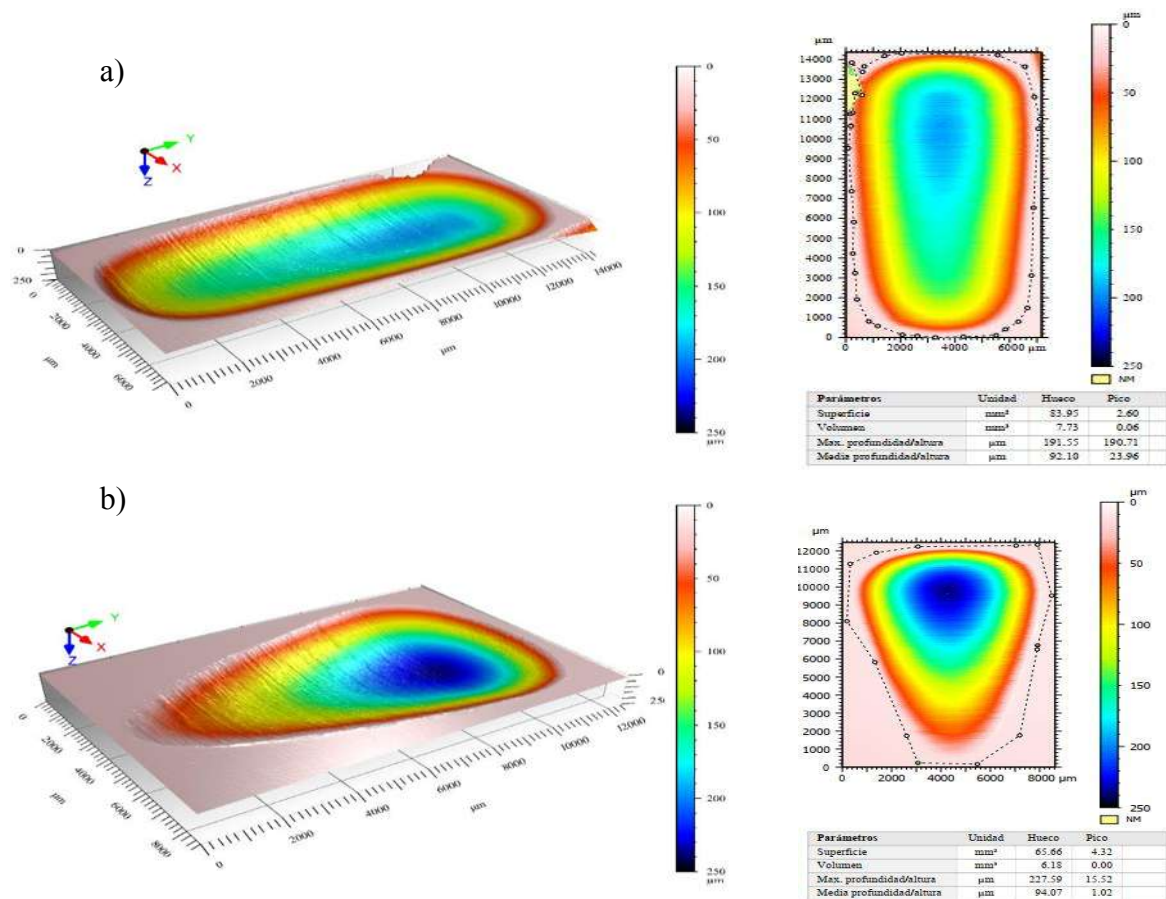


Figura 4.28 Imágenes 3D y de la superficie de las huellas de desgaste, para las muestras en condiciones de colada con carga de 50 N generadas por el perfilómetro después del ensayo de desgaste y, a) Aleación Base, b) Aleación C1

Para el caso de la aleación C1 la profundidad de las huellas provocadas por el desgaste fue menor, comparada con la aleación base; esta tuvo una pérdida de volumen de 6.18 mm^3 ; lo que está relacionado con la presencia de carburos de bloque M_{23}C_6 en su microestructura, así como también cuenta con cierta cantidad de la Fase Co- ϵ lo cual generó un incremento en la dureza de la aleación (Tabla 4.7), por último también se pudo observar un menor coeficiente de fricción como paraca con la aleación Base. En esta aleación se observaron las partículas desprendidas (Figura 4.30b), que tuvieron tamaños de entre 1 μm y 15 μm ; estas partículas están compuestas en su mayoría por óxidos de cobalto, óxidos de hierro y partículas duras desprendidas durante el deslizamiento[6].

En la aleación B2 (Figura 4.29a) la pérdida de volumen fue menor que en las aleaciones anteriores, con una pérdida de volumen de 5.49 mm^3 ; la pérdida de material se redujo debido a la presencia de pequeñas cantidades del carburo de bloque M_{23}C_6 , el boruro M_3B_2 , del carboboruro $\text{M}_x(\text{B,C})_x$ dentro de una matriz Co- ϵ , lo cual le brindaron una mayor dureza a la

aleación y por consiguiente una mejor respuesta ante el desgaste por deslizamiento. Las partículas desprendidas durante el desgaste en esta aleación se presentan en la Figura 4.30b, comparadas con las aleaciones anteriores las partículas tienen un menor tamaño (Figura 4.30c), de entre 9 μm hasta 1 μm .

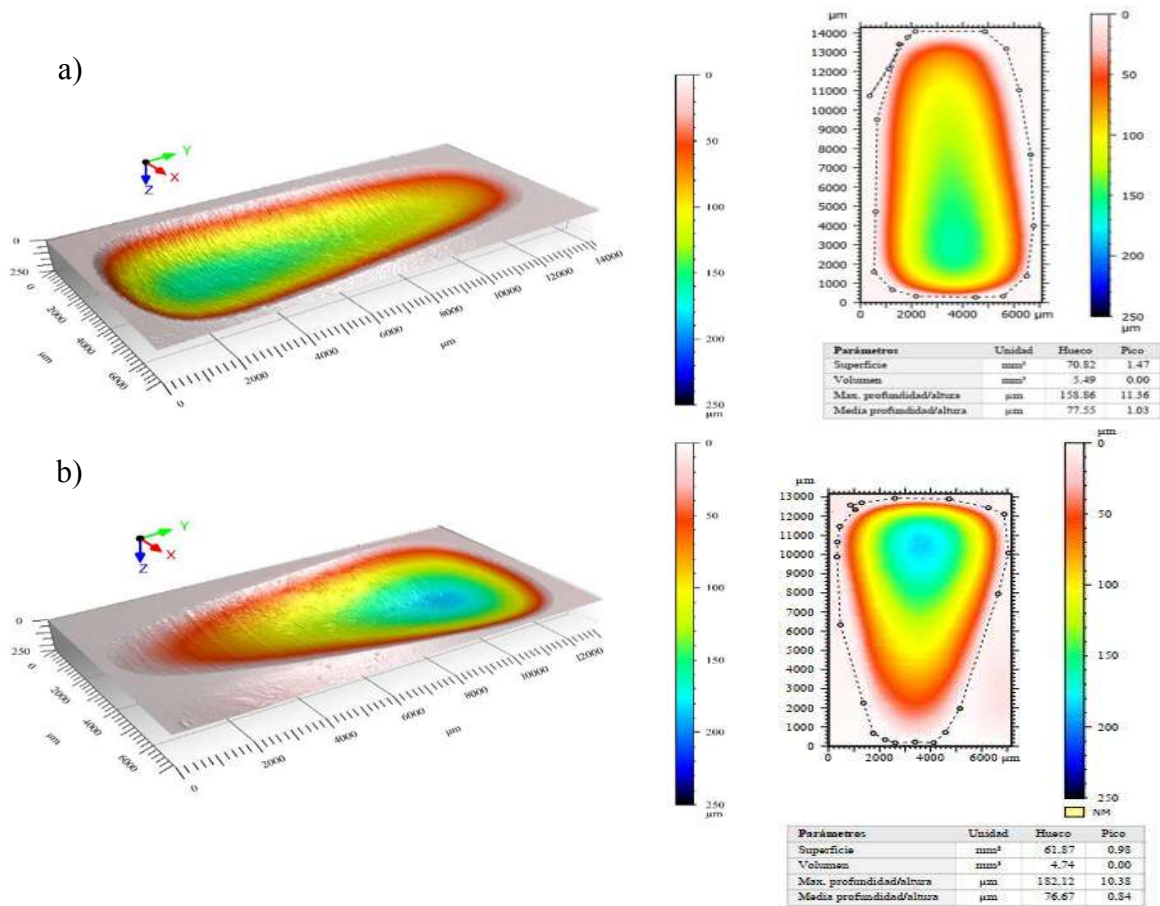


Figura 4.29 Imágenes 3D y de la superficie de las huellas de desgaste, para las muestras en condiciones de colada con carga de 50 N generadas por el perfilómetro después del ensayo de desgaste y, a) Aleación C2, b) BC

Por último, la aleación BC (Figura 4.29b), es la aleación con la mejor respuesta a la resistencia al desgaste de las aleaciones en condiciones de colada bajo carga de 50 N, teniendo una pérdida de volumen de 4.74 mm^3 , lo cual representa una disminución del 40% comparada con la aleación Base y comparada con la aleación comercial Stellite12 la aleación BC presenta una pérdida de volumen del 35% mayor bajo estas condiciones de deslizamiento. Esta aleación presentó la menor superficie desgastada de todas las aleaciones fabricadas. Estas disminuciones se deben principalmente a que la microestructura presenta una microestructura más fina con una mayor cantidad de fase de refuerzo. Además, si se toma en cuenta el valor de dureza, según la ley de Archard [90], a mayor dureza, menor es el desgaste. Los residuos del desgaste en esta

aleación se presentan como los más pequeños de todas las aleaciones en condiciones de colada (Figura 4.30d), con tamaños de entre 5 μm hasta 0.5 μm , estos residuos en su mayoría están provienen del desgaste oxidativo que la aleación sufrió durante el ensayo, lo cual se puede corroborar con el análisis químico puntual realizado mediante MEB, este análisis se presenta en la figura 4.31 en donde se observa la presencia de oxígeno de un 11.55% en masa junto con elementos como el cobalto, cromo y hierro, que como lo reporta XX y col [6] son los elementos formadores de óxido durante el ensayo de desgaste por deslizamiento. También se puede apreciar la presencia de carbono y cromo, lo que indica el desprendimiento de carburos M_{23}C_6 durante el ensayo, por último, se observa la presencia de molibdeno, con lo que podemos intuir la presencia de los boruros en las partículas desprendidas durante de desgaste

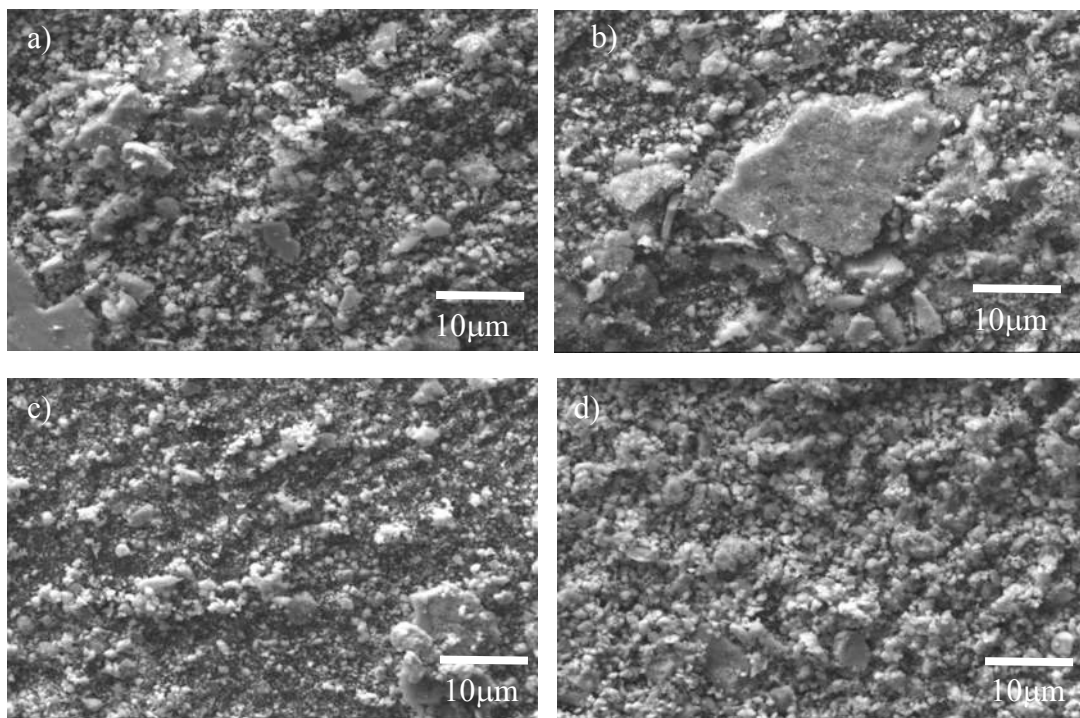


Figura 4.30 Partículas desprendidas del desgaste a 50 N para las muestras a) Base b) Aleación C1 c) Aleación B2 d) Aleación CB.

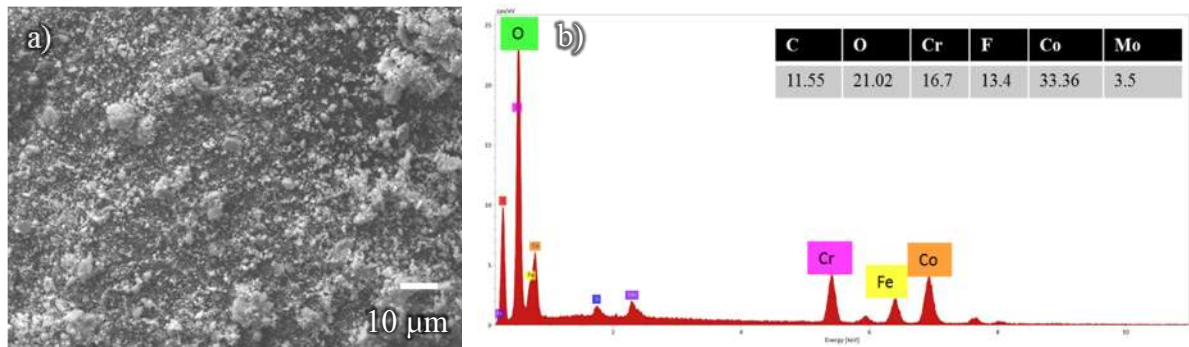


Figura 4.31 Análisis químico puntual de las partículas desprendidas durante el ensayo de desgaste para la aleación BC con carga de 50N

Tabla 4.10 Pérdida de volumen (mm^3) de las muestras en condiciones de colada bajo carga de 50 N.

Muestra	Base	C1	B2	BC	Stellite 12®
Pérdida de volumen	7.73	6.3	5.5	3.8	2.7

4.11.2 Desgaste en aleaciones tratadas térmicamente con carga de 50 N.

La Tabla 4.11 muestra los valores obtenidos de los ensayos de desgaste aplicados sobre las aleaciones tratadas térmicamente, estos expresados en mm^3 ; para este ensayo la carga aplicada fue de 50 N bajo los parámetros descritos en el desarrollo experimental.

En general se observa que las aleaciones con tratamiento de solubilizado presentan una disminución en dureza lo que se ve reflejado en incremento en las pérdidas en volumen como se muestra en la Tabla 4.11, donde la aleación Base, C1, B2, y BC presentan un incremento en pérdida de volumen de 41%, 42%, 27.3% y 6.74% respectivamente.

Tabla 4.11 Pérdida de volumen de las muestras tratadas térmicamente bajo una carga de 50 N

Muestra	Base	C1	B2	BC
Volumen perdido (mm^3)	13.3	10.94	7.6	4.2

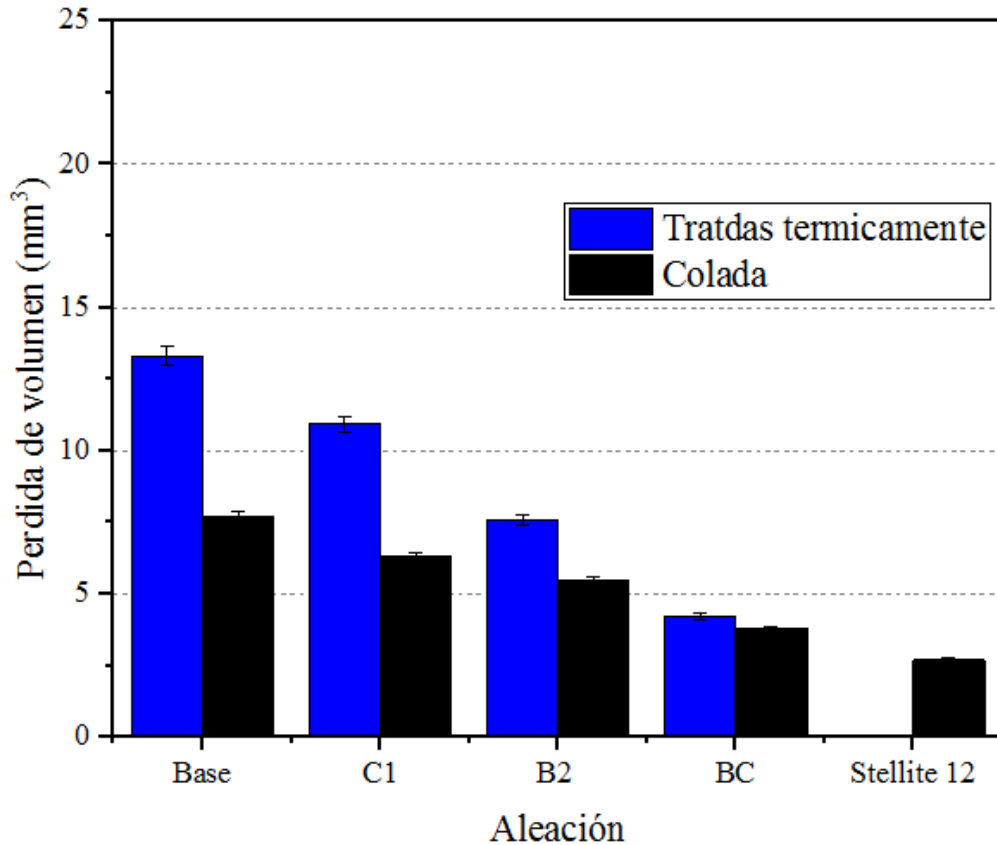


Figura 4.32 Grafica comparativa de la pérdida de volumen de las aleaciones colada y tratadas térmicamente, sometidas a una carga de 50 N.

En la gráfica de la figura anterior se muestra una gráfica comparativa, de la pérdida de volumen en mm^3 , entre las aleaciones en condiciones de colada, así como las aleaciones es tratadas térmicamente, donde se observa que bajo la aplicación de una carga de 50N y bajo las mismas condiciones de deslizamiento, las aleaciones en condiciones de cola, en general, presentan una pérdida de volumen de hasta un 25% menor en promedio que las aleaciones sometidas al tratamiento de solubilizados.

Para la aleación Base esto se describe como un comportamiento normal, debido a que el tratamiento de solubilizado a 1200°C disolvió gran parte de las fases duras presentes a bajas temperaturas lo cual se vio reflejado en una pérdida superior de volumen con respecto a la misma aleación, pero directo de colada

De igual manera, la aleación C 1 tratada térmicamente, presentó una pérdida de volumen superior a la misma aleación, pero bajo condiciones de colada, lo cual concuerda con los valores de dureza presentados en la Tabla 4.10, la cual, sufrió una disminución posterior al tratamiento de solubilizado.

La aleación B2 junto con la aleación BC tratadas térmicamente, muestran una pérdida de volumen mayor a sus correspondientes aleaciones, pero en condiciones de colada, este comportamiento se describirá posteriormente, mediante el análisis estructural de la sección transversal de las huellas producidas por el deslizamiento en la superficie de las muestras.

Por último, se observa que la aleación Stellite 12® presenta una pérdida de volumen menor a

todos los sistemas de aleación sometidos a desgaste esto es debido en gran medida al alto contenido de carbono y tungsteno presente en la aleación.

Por otro lado, la aleación BC que es la aleación central de este estudio, la cual con contenidos de hasta 0.5% de carbono y 0.5% de boro en peso, presenta valores de desgaste próximos a la aleación Stellite 12®, mostrando que sus valores de desgaste no se alejan mucho.

Posterior a los ensayos de desgaste con cargas de 50 N se realizó un segundo ensayo bajo las mismas condiciones de deslizamiento, pero, ahora las muestras fueron sometidas a una carga de 100 N. En la siguiente tabla se presentan los valores de pérdida de volumen en mm³ para las aleaciones en condiciones de colada.

4.11.3 Desgaste de aleaciones en condiciones de colada con carga de 100 N

En la Tabla 4.12, al igual que las muestras analizadas anteriormente, se presenta una tendencia descendente en la pérdida de volumen en las aleaciones, pero debido a que el ensayo de desgaste se llevó a cabo utilizando una carga mayor, las pérdidas en volumen fueron superiores que, en los valores presentado en la Tabla 4.11 para las muestras bajo una carga de 50 N.

Tabla 4.12 Pérdida de volumen de las muestras en condiciones de colada con carga de 100 N

Aleación	Base	C1	B2	BC	Stellite 12®
Pérdida de volumen (mm³)	20.2	17.5	16.3	8.27	6.9

La aleación Base, fue la aleación que sufrió una pérdida de material mayor que las demás aleaciones en condiciones de colada sometidas a la misma carga de 100 N, esto debido a que presenta una baja dureza debido a su microestructura, lo cual concuerda con los valores de dureza de la Tabla 4.7.

Por otro lado, la aleación C1 al contener un 0.5% en peso de carbono, cuenta con la presencia de carburos de bloque M₂₃C₆, por lo que mostró una pérdida de volumen de 20% menos que en comparación a la aleación base. Así como también presentó un coeficiente de fricción (Tabla

4.10) menor que la aleación base.

La aleación B2, logró un mejor desempeño a desgaste comparada con las aleaciones antes mencionadas, se puede observar que la resistencia al desgaste aumentó, esto, debido a la presencia del boro en la microestructura. La aleación BC, presentó la menor pérdida de volumen, en comparación con las aleaciones anteriores, lo que es un comportamiento esperado, debido al alto contenido de fases de refuerzo, presentes en el material.

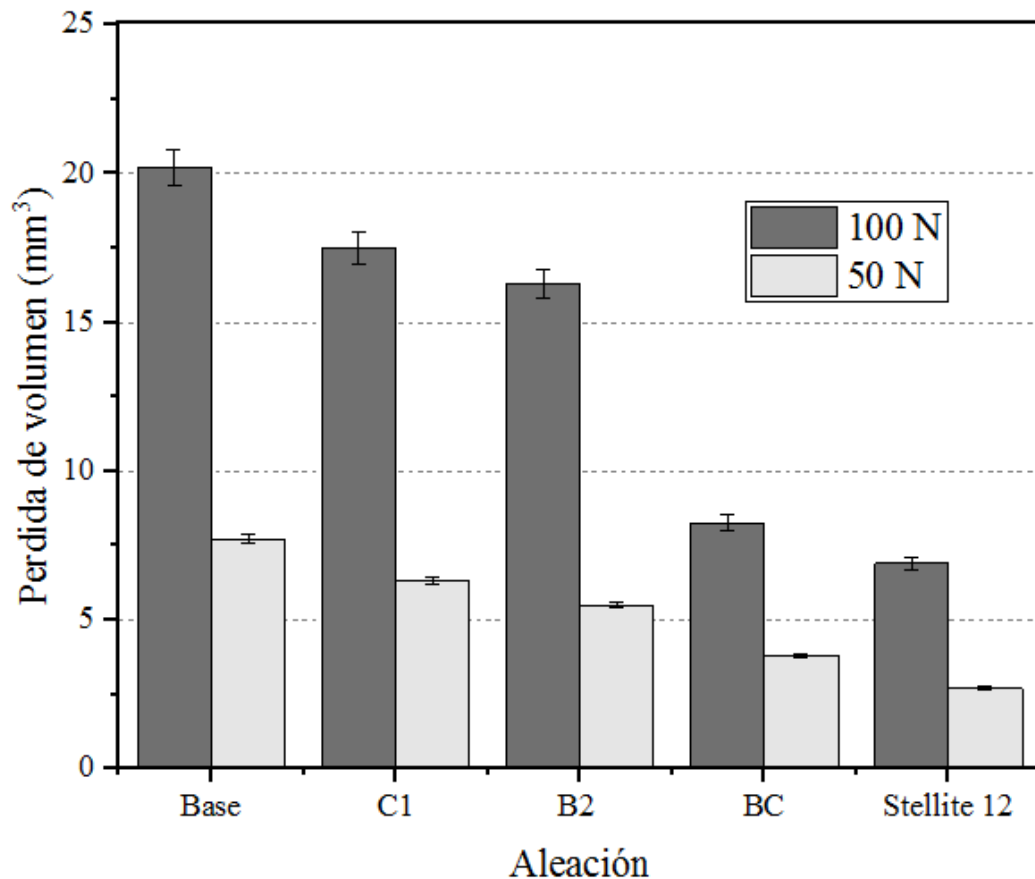


Figura 4.33 Grafica de la pérdida de volumen en mm³ de las aleaciones en condiciones de colada, sometidas a cargas de 50N y 100 N.

En la Figura 4.24 se presenta la gráfica de barras, en donde se hace la comparación de la pérdida de volumen entre las aleaciones en condiciones de colada, sobre las cuales se realizó ensayo de deslizamiento, con cargas de 50N y 100N.

Claramente se puede ver que la pérdida de volumen para las aleaciones en condiciones de colada bajo la carga de 100 N fue mayor que para las aleaciones sometidas a la carga de 50 N.

Para la aleación Base, bajo una carga de 50N, la pérdida de volumen incremento en un 41% comparada con la aleación sometida a una carga de 100N que representa un aumento

considerable con el doble de carga, al igual que la aleación C1 que presentó un incremento similar en la pérdida de volumen durante el ensayo de desgaste, junto con esta la aleación B2 la cual

La aleación BC, que es la aleación principal en este estudio, presentó un comportamiento particular, ya que al ser sometidas a una carga de 100N, obtuvo una pérdida de material 6% mayor que la aleación en condiciones de colada bajo una carga de 50 N mostrando que la adición de boro y carbono de manera simultánea genera un refinamiento de la microestructura de la aleación Co30Cr5Mo lo que se vio reflejado en una disminución del coeficiente de fricción, un aumento de la dureza y una mejora en la resistencia al desgaste para estas cargas aplicadas.

4.11.4 Desgastes en Aleaciones tratadas térmicamente bajo carga de 100N.

Tabla 4.13 Pérdida de volumen de las muestras tratadas térmicamente bajo carga de 100 N

Muestra	Base	C1	B2	BC
Pérdida de volumen (mm³)	22.9	20.1	18.2	12.3

En la tabla anterior, se muestran los valores de pérdida de material en las aleaciones tratadas térmicamente, las cuales presentan una tendencia descendente en la pérdida de volumen en las aleaciones, debido a que, en este ensayo de desgaste, la carga aplicada fue de 100N, los valores de desgaste son mayores a las aleaciones bajo la carga de 50N.

Para este caso, la aleación base, fue la aleación que sufrió una pérdida de material mayor que las demás aleaciones en condiciones de colada sometidas a la misma carga, esto debido a que no presenta fases lo suficientemente duras, lo cual concuerda con los valores de dureza de la Tabla 4.6, en donde el tratamiento de solubilizado provocó una disminución en la dureza de esta aleación comparada con esta misma, pero en condiciones de colada.

Por otro lado, la aleación C1 al contener un 0.5% en peso de carbono, conteniendo así carburos del tipo $M_{23}C_6$, por lo que mostró una pérdida en volumen del 13% menos en comparación con la aleación base, esto de acuerdo con los valores de dureza de la Tabla 4.6, en donde, la dureza de ambas aleaciones disminuyó posterior al tratamiento de solubilizado.

La aleación B2, logró un mejor desempeño a desgaste comparada con las aleaciones antes mencionadas, con una pérdida de volumen de 18.2 mm³, esto es un 10% menor respecto a la aleación C1.

La aleación BC, presentó la menor pérdida de volumen, en comparación con las aleaciones anteriores, lo que es un comportamiento esperado, debido al alto contenido de fases de refuerzo, presentes en el material.

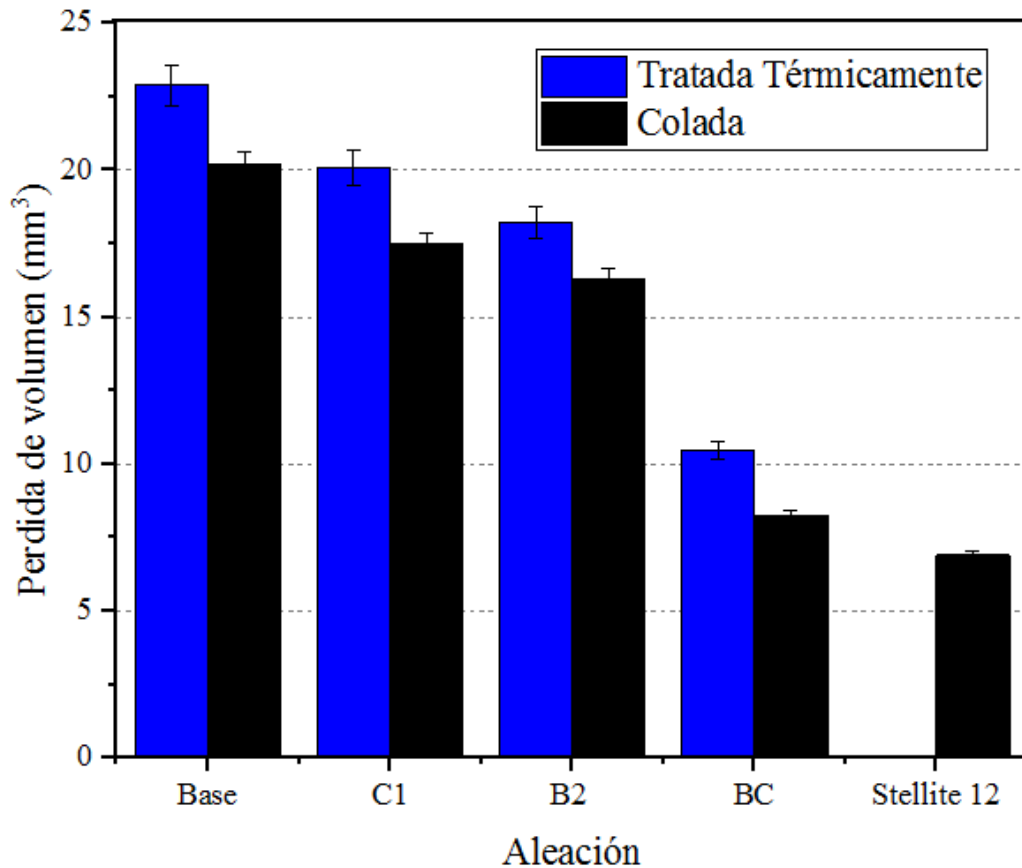


Figura 4.34 Grafica comparativa de la pérdida de volumen de las aleaciones coladas y tratadas térmicamente, sometidas a una carga de 100 N.

La grafica de la figura anterior presenta la comparación entre el volumen de material perdido durante el desgaste en mm^3 , de las aleaciones en condiciones de cola y las aleaciones tratadas, las cuales fueron sometidas a una carga de 100N, donde se aprecia que las aleaciones tratadas obtuvieron en general, una mayor pérdida de volumen, lo que cual para la aleación base se debe a que el tratamiento de solubilizado a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ disolvió parte de la fase σ , la cual es una fase que se presenta a bajas temperaturas, lo que provocó también, que la dureza de la aleación disminuyera como se muestra en la Tabla 4.6.

En el caso de la aleación C1 tratada térmicamente se generó una pérdida de volumen mayor que la misma aleación en condiciones de colada bajo la misma carga, esto está relacionado la disminución en dureza que esta aleación experimento durante el tratamiento de solubilizado,

debido a que cuenta cantidad de carburos presentes en la aleación antes del solubilizado fueron disueltos en la matriz de cobalto, lo que provoco que su resistencia al desgaste disminuyera.

La aleación B2 tratada térmicamente, obtuvo una pérdida de volumen mayor que la misma aleación, pero en condiciones de colada, siendo esta primera la que presentó valores de dureza mayores en comparación con la aleación en condiciones de colada, esto debido a que durante el tratamiento de solubilizado, parte del carbono presente en esta aleación, se disolvió en la matriz endureciéndola por solución sólida, este endurecimiento, provocó la fractura y desprendimiento de los carburos y boruros presente en la aleación, lo que provoco la presencia de partículas abrasivas que incrementaron la severidad del desgaste durante el ensayo.

Por último, la aleación BC presenta un comportamiento similar a la aleación B 2, pero la presencia de carbono y boro en esta aleación se muestra que las aleaciones con tratamiento de solubilizado, sometidas a una carga de 100N durante el desgaste por deslizamiento, tuvieron una pérdida de material mayor a las aleaciones en condiciones de colada, esto debido a la severidad del desgaste, ya que existe la posibilidad de que esta carga, provoque desprendimiento de partículas duras que propiciaron un desgaste más severo sobre las superficies esto se percibe de una manera más clara en las aleaciones con contenido de carbono o boro, lo anterior será corroborado al someter las muestras a análisis de MEB sobre la superficie desgastada y al analizar las partículas desprendidas bajo esta misma técnica.

4.12 Evaluación de los mecanismos de desgaste de las aleaciones en condiciones de colada mediante MEB.

Durante los ensayos de desgaste se generaron en cada una de las aleaciones se generó una huella sobre la superficie, esta huella es generada por la geometría que conlleva este ensayo, estas superficies se analizarán y se describirán los mecanismos de desgaste presentes durante estos ensayos de desgaste por deslizamiento en las aleaciones en condiciones de colada, así como en las aleaciones tratadas térmicamente.

Durante los ensayos se observó que en todas las aleaciones presentaron desgaste oxidativo, por una reacción triboquímica entre las superficies, esto se debe a que durante el deslizamiento, se generan altas temperaturas que se presentan de manera instantánea, las cuales son sufrientes para generar una reacción química entre el oxígeno presente en la atmosfera y la los elementos presentes en la superficie, esto se puede corroborar con los análisis químicos puntuales de los residuos en donde se presentan altos contenidos de oxígeno, lo cual es un indicativo de la presencia de óxidos metálicos, dado que la concentración de oxígeno aumenta al mismo tiempo,

se puede suponer la formación de los siguientes óxidos: Co_3O_4 , MoO_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 , así como óxidos mixtos a base de estos [29]. Sumado a esto se presentan mecanismos de desgaste adhesivo y desgaste por surcamiento de partículas duras, fueron desprendidas de las superficies en contacto, generando desgaste del

En la Figura 4.35 se presenta una serie de micrografías obtenidas mediante MEB de las superficies desgastadas, con una flecha de color rojo se indica la dirección del desgaste.

Para este ensayo la aleación Base, que mostró la tasa de desgaste más alta de las aleaciones durante el ensayo de desgaste bajo carga de 50 N, el mecanismo de desgaste observado para esta aleación (Figura 4.35) es el desgaste adhesivo de la superficie de la aleación con la superficie del anillo endurecido, en la figura 4.34b se muestra el desgaste de la superficie a mayor amplificación donde se aprecian pequeños surcos en la superficie así como desprendimiento de material en forma de hojuelas; debido a que en su mayoría esta aleación está constituida por una matriz de $\text{Co-}\gamma$ dúctil tal y como lo presentan los valores de la Tabla 4.7, esto genera que la superficies se deforme y se adhiera a la superficie dura, mezclado con el desgaste oxidativo sobre la superficie, esto se vio reflejado también en el incremento del coeficiente de fricción de esta aleación sobre las demás aleaciones en condiciones de colada, lo anterior concuerda con los análisis de las partículas desprendidas durante el ensayo, esta aleación presenta grandes partículas constituidas por óxidos y fragmentos de la matriz $\text{Co-}\gamma$.

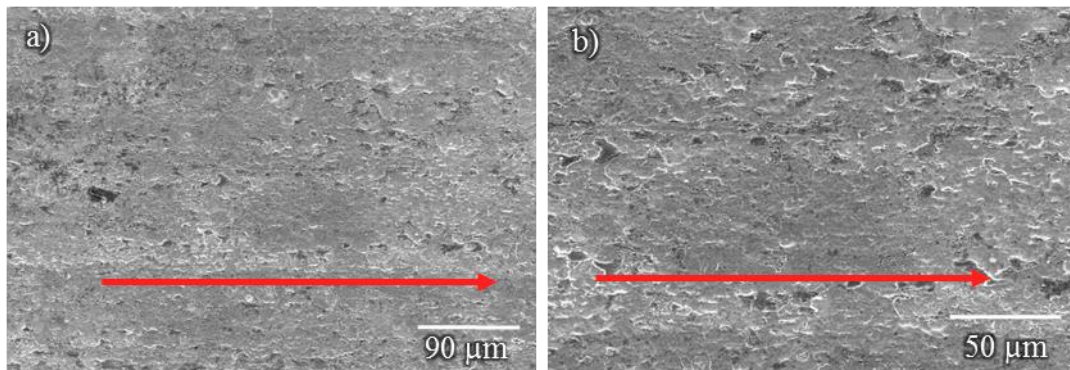


Figura 4.35 Superficie desgasta de la aleación Base con carga de 50 N con magnificación de a)250X y b)500X

En las Figura 4.36a se presenta la imagen generada por perfilometría óptica de la aleación Base donde se aprecia como regiones de la superficie fueron desprendidas por el deslizamiento adhesivo, la gráfica de la Figura 4.36b del perfil de la superficie muestra la rugosidad generada por el arranque de material de la superficie.

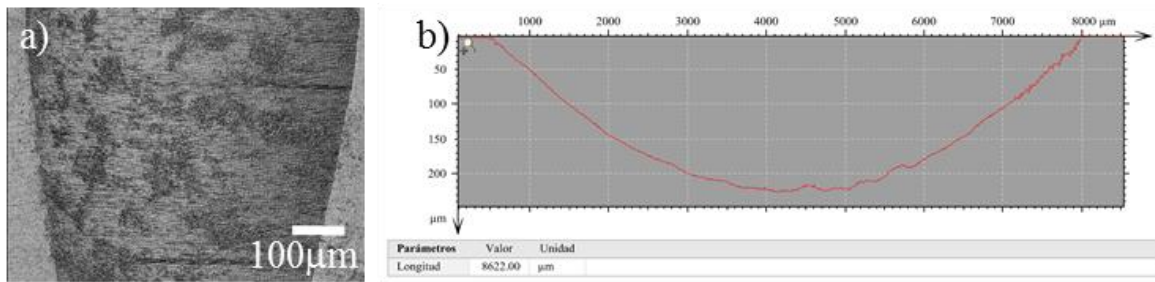


Figura 4.36 a) Imagen de la superficie desgastada en la aleación Base con carga de 50N b) perfil de rugosidad en una región de la superficie desgastada para la aleación Base

Comparada con la aleación anterior, la aleación BC presentó un menor daño que la aleación Base y las demás aleaciones fabricadas; en las micrografías de la Figura 4.37 se puede observar que a 250 ni a 500 ampliaciones se observan el desgaste por surcamiento por partículas duras desprendidas, solo se presenta la estructura dendrítica de la aleación, en la cual no se observan fracturas en la fase de refuerzo; como recordatorio, esta aleación está compuesta por una matriz Co- γ dúctil rodeada de fases duras interdendríticas, esta microestructura es la responsable de brindarle la alta resistencia al desgaste; se observa que la fase que sufre más desgaste es la fase Co- γ que deja al descubiertas las fase de refuerzo, esas fases se encuentran distribuidas de manera uniforme en toda la aleación esto ocasionó que el coeficiente de fricción presentado por esta aleación fuera muy bajo.

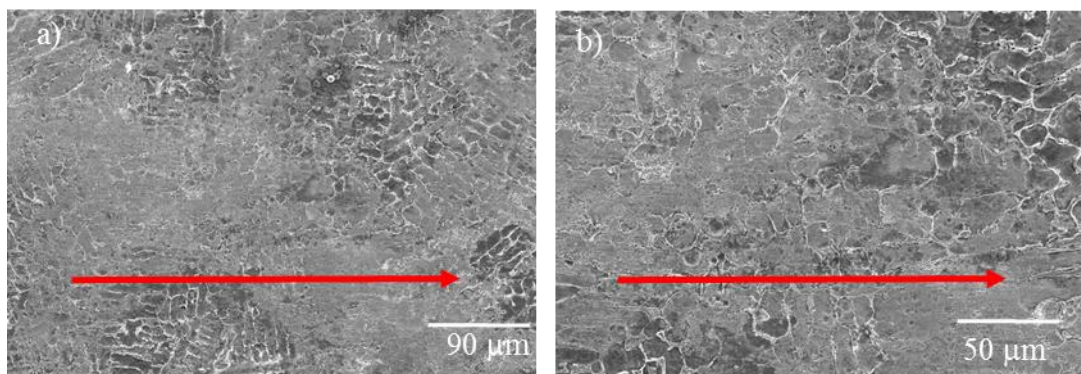


Figura 4.37 Superficie desgasta de la aleación Base con carga de 50 N con magnificación de a)250X y b)500X

A menores ampliaciones, la superficie s de la aleación BC posterior al desgaste presenta líneas en dirección transversal que correspondería a la presencia del mecanismo de desgaste por

surcamiento, las profundidades de estos surcos son muy bajas en comparación con la aleación base, esto se puede corroborar con la gráfica de la Figura 4.38 que muestra el perfil de la huella

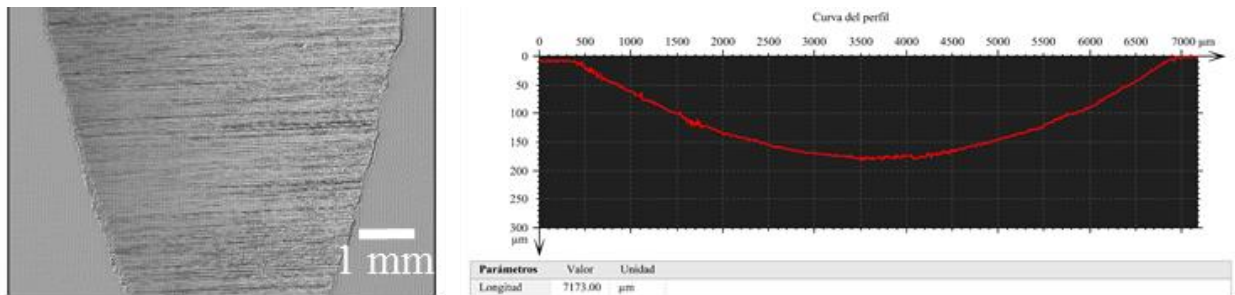


Figura 4.38 a) Imagen de la superficie desgastada en la aleación Base con carga de 50N b) perfil de rugosidad en una región de la superficie desgastada para la aleación BC.

De manera general se puede apreciar el desgaste sufrido por las aleaciones en condiciones de colada con carga de 50 N que se presenta en la Figura 4.39 El mecanismo de desgaste dominante en todas las condiciones fue el desgaste oxidativo y abrasivo, como se esperaba para este tipo de prueba de configuración. Sin embargo, a con la adición de boro y carbono, el mecanismo abrasivo es menos severo. Esto puede estar relacionado con el aumento de la precipitación interdentrítica secundaria y el refinamiento de la microestructura. Además, los compuestos de la red exhibieron una resistencia a ser arrancados y desfragmentados por fractura frágil; permaneciendo en la matriz durante todas las pruebas tribológicas Los carburos duros pueden agrietarse, fracturarse y arrancarse durante el desgaste en contacto con otra fase dura y provocar daños en el tercer cuerpo. Además, su alta dureza se considera una causa importante de daño por abrasión. En cualquier caso, si tienen una buena coherencia con la matriz circundante, podrían actuar como una barrera para la deslaminación de la matriz debido a que se generó una microestructura que posee una mayor integridad mecánica local [66]. Por otro lado, el coeficiente de fricción disminuyó ligeramente a medida que aumentó el contenido de boro y carbono de manera simultánea.

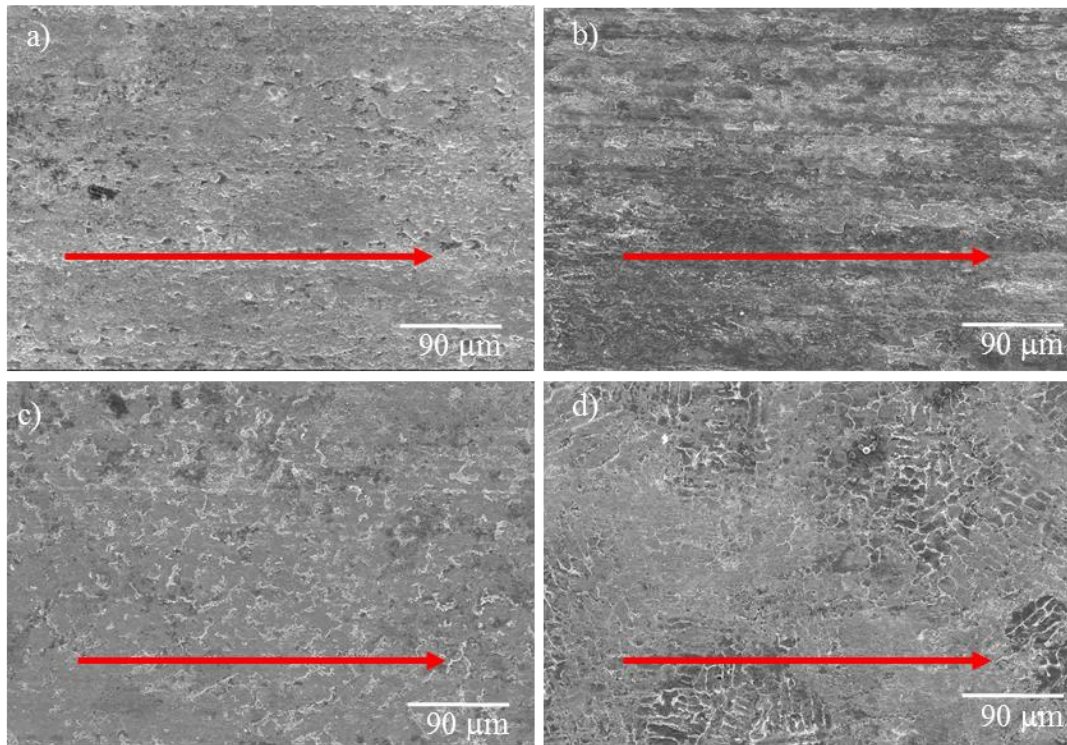


Figura 4.39 Imágenes de MEB de las superficies desgastadas de las aleaciones en condiciones de colada sometidas a una carga de 50N, con una amplificación de 250X, a) Base, b) Aleación C1, c) Aleación B2 d) Aleación BC.

La aleación en condiciones de colada sometidas a desgaste bajo carga de 100 N se puede observar que el grado de desgaste en las superficies es mucho mayor que en las aleaciones bajo carga de 50 N lo cual representa un comportamiento normal, al ser mayor la carga el esfuerzo soportado por las superficies será mayor, lo cual representó un incremento en los coeficientes de fricción de las aleaciones. Para este ensayo, bajo carga de 100 N, las aleaciones presentaron los mismos mecanismos de desgaste, con la única diferencia de que la severidad fue mayor. Tal es el caso para la aleación Base que durante el desgaste presentó un incremento en la pérdida de volumen de casi el 50% comparada con la misma aleación, pero con carga menor; la micrografía de la Figura 4.29a muestra la superficie desgastada de la aleación Base, en donde el desgaste adhesivo se presentó de manera más severa, estos restos adheridos a las superficies del anillo de acero endurecido, generaron pequeños surcos en la superficie de la aleación.

En la aleación C1 también presentó desgaste oxidativo en su superficie, así como desgaste adhesivo el cual se observa en forma de arranque de material en la superficie, como lo muestran el análisis de los polvos de la Figura 4.30, esto se puede observar en la micrografías de la Figura 4.37 de superficie desgastada de esta aleación; la dirección del desgaste se presenta de izquierda a derecha, donde se aprecian pequeños surcos generados por el desprendimiento de partículas

duras sobre la superficie, estas partículas corresponden al carburo de bloque $M_{23}C_6$ el cual esta incrustado en una matriz de $Co-\gamma$, esta matriz tiende a ser dúctil (Tabla 4.7) provocando el arranque de este tipo de carburos, generando posteriormente surcamiento generado por el desgaste abrasivo del tercer cuerpo debido a que estas partículas no abandonan el tribosistema inmediatamente, cabe recordar que esta aleación presentó un mayor desgaste después de la aleación Base (Tabla 4).

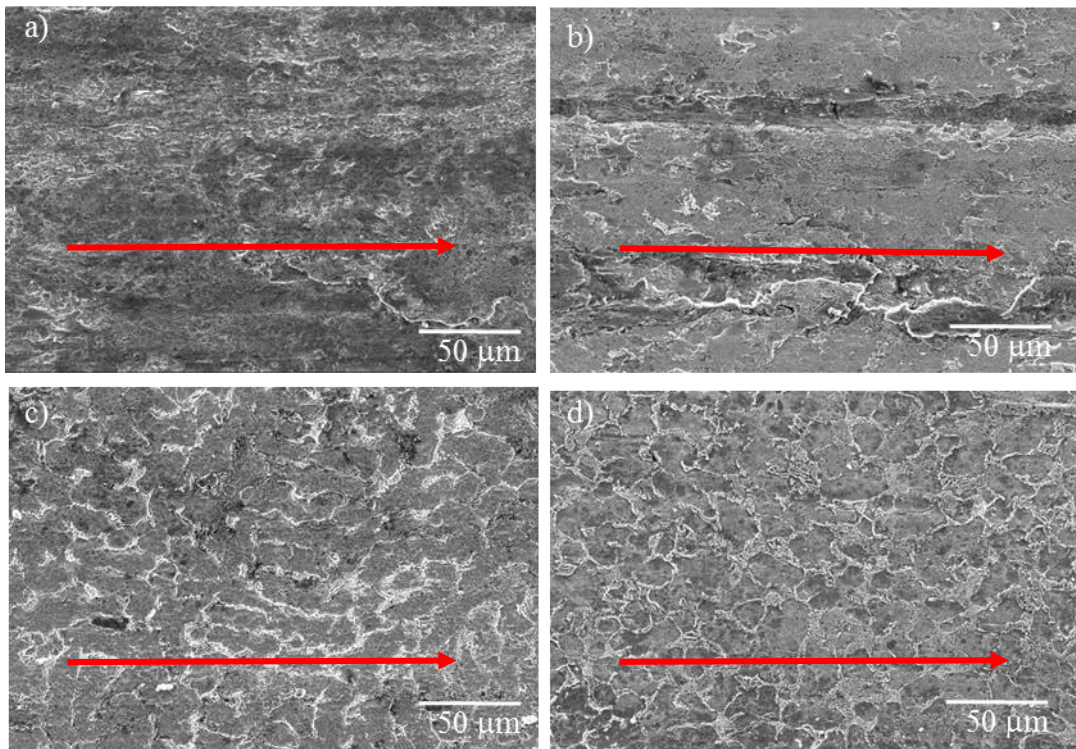


Figura 4.40 Imágenes de MEB de las superficies desgastadas de las aleaciones en condiciones de colada sometidas a una carga de 50N, con una amplificación de 500X, a) Base, b) Aleación C1, c) Aleación B2 d) Aleación BC.

4.13 Evaluación de los mecanismos de desgaste de las aleaciones en tratadas térmicamente mediante MEB.

A continuación, se presentarán las superficies obtenidas de los ensayos de deslizamiento de las aleaciones tratadas térmicamente. Cabe recordar que estas aleaciones presentaron una pérdida en los valores de dureza posterior a los tratamientos térmicos, que se vio reflejado en un aumento en la tasa de desgaste generado durante los ensayos, así como un incremento en los valores de los coeficientes de fricción

En la figura 4.41 se muestra una serie de micrografías que presentan las superficies desgastadas bajo carga de 100 N en donde se aprecia de manera general como las superficies sufrieron un grado de desgaste mayor con surcos más pronunciados y mayor desprendimiento de material. Posterior al tratamiento térmico la aleación Base tuvo una disminución en su dureza generada por la disolución de fases duras de baja temperatura, formando una matriz Co- γ , con pequeñas cantidades de la fase intermetálica σ , lo que se vio reflejado una mayor pérdida de material durante el ensayo de desgaste; en la micrografía de la Figura 4.40a se observan zonas donde hubo desprendimiento de material debido al desgaste adhesivo, donde los surcos en la que se presentan en la superficie son debido al arrastre de material desprendido así como de óxidos entre las superficies en contacto.

El desgaste que la aleación BC sufrió durante el ensayo fue 70% menor que el presentado por la aleación base; la adición de boro y carbono de manera simultánea en la aleación ASTM F75 genera fases de refuerzo distribuidas de manera homogénea de elevada dureza que le brinda a la aleación una dureza superior incluso posterior al tratamiento térmico de solubilizado, en la Figura 4.41d se observa que la superficie desgastada de la aleación no presentó un daño tan severo como que el presentaron las demás aleación, gran parte del material desgastado en esta aleación o conformaba la matriz Co- γ .

En lo que respecta a la aleación C1 y B2 (Figura 4.41b-c), presentaron un desgaste mayor debido a que los tratamientos de solubilizado generaron una disminución en su dureza, los mecanismos de desgaste que se presentaron fueron iguales a los que se presentaron en las aleaciones en condiciones de colada, con la única diferencia de que la severidad del desgaste mayor, debido al aumento de la ductilidad de las aleaciones.

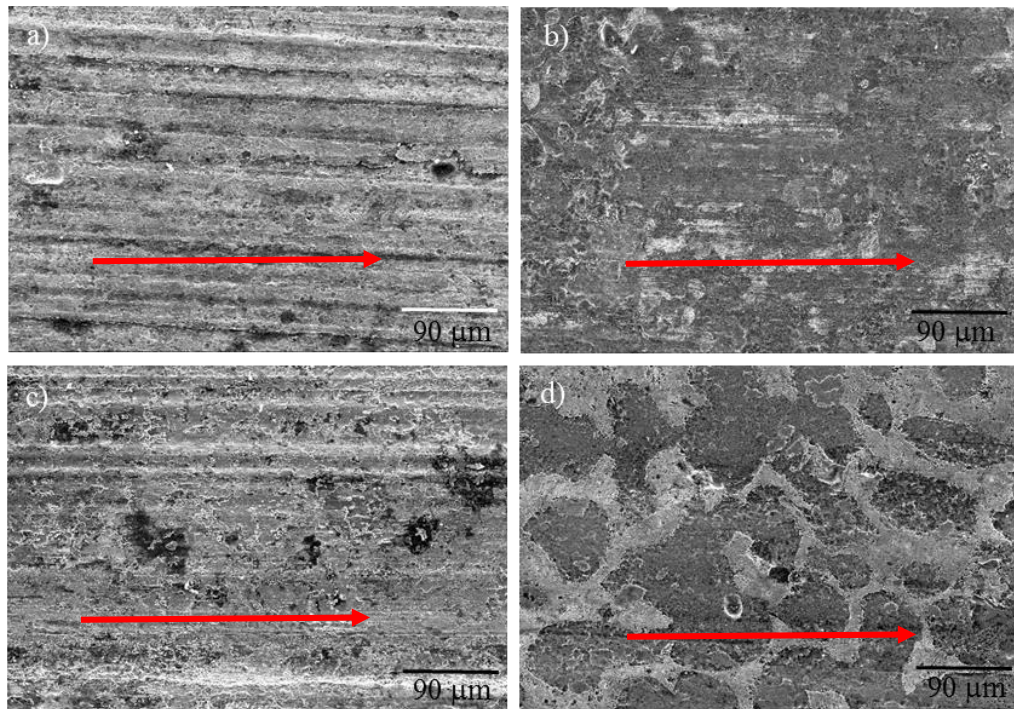


Figura 4.41 Imágenes de MEB de las superficies desgastadas de las aleaciones en condiciones de colada sometidas a una carga de 50N, con una amplificación de 500X, a) Base, b) Aleación C1, c) Aleación B2 d) Aleación BC.

Está claro que el comportamiento de las tres diferentes etapas de desgaste se vieron directamente afectado por el contenido de boro y carbono. Este efecto sobre las muestras se puede explicar de la siguiente manera: a medida que aumentaba el contenido de boro y carbono, el mecanismo de desgaste por abrasión era menos severo. Esto puede estar relacionado con el aumento de precipitados duros y el refinamiento de la microestructura. Además, los compuestos interdendríticos exhibieron resistencia a ser arrancados o desfragmentados al retener fracturas frágiles en la matriz. Esto es favorable para disminuir el desgaste porque estas microestructuras producen una mejor integridad mecánica local y evitan los desprendimientos de carburos que se han relacionado con la abrasión y la corrosión del tercer cuerpo [91-93]. Las ranuras abrasivas y la profundidad de las picaduras en la superficie de la aleación Base debido a la mala integridad mecánica son evidentes (Figura 4.40a), pero este efecto de desgaste se hizo menos severo con la adición de boro y carbono (Figura 4.40d).

Los resultados del presente estudio sobre las partículas de desgaste demostraron que no hubo diferencia significativa en cuanto al tamaño de las partículas para las diferentes condiciones. En términos de comparaciones, los tamaños de partículas encontrados en el estudio actual fueron similares a los informados en la literatura [94-96].

4.14 Análisis de la sección transversal de las aleaciones.

La serie de micrografías de las Figura 4.41 presenta la sección transversal de las aleaciones en condiciones de colada sometidas a desgaste por deslizamiento bajo carga de 50 N, donde se puede observar si se presentó deformación bajo la superficie desgastada.

El corte de la sección transversal de la aleación Base (Figura 4.42a) no se aprecian completamente los surcos que se mencionó anteriormente, a diferencia de la aleación C1 en donde se puede observar los surcos generados por el arrastre de partículas duras provenientes del tribosistema, así como también los surcos generados por el fenómeno de adhesión entre las superficies (Figura 4.41b), para esta aleación no se observó deformación de debajo de la superficie, así como tampoco se observó fractura de los carburos de bloque $M_{23}C_6$.

En el caso de la aleación B2 (Figura 4.42c), el corte de la sección transversal muestra pequeños surcos generado por el desgaste abrasivo de partículas desprendidas durante el ensayo, al igual que la aleación anterior no presenta deformación plástica debajo de la superficie desgastada.

Por último, en la aleación BC, las adiciones simultaneas de boro y carbono le otorgo una alta resistencia a la aleación, como se muestra en la micrografía de la Figura 4.42d la sección transversal de la aleación no presenta deformación de la matriz Co- γ , ni fracturas en la fase de refuerzo.

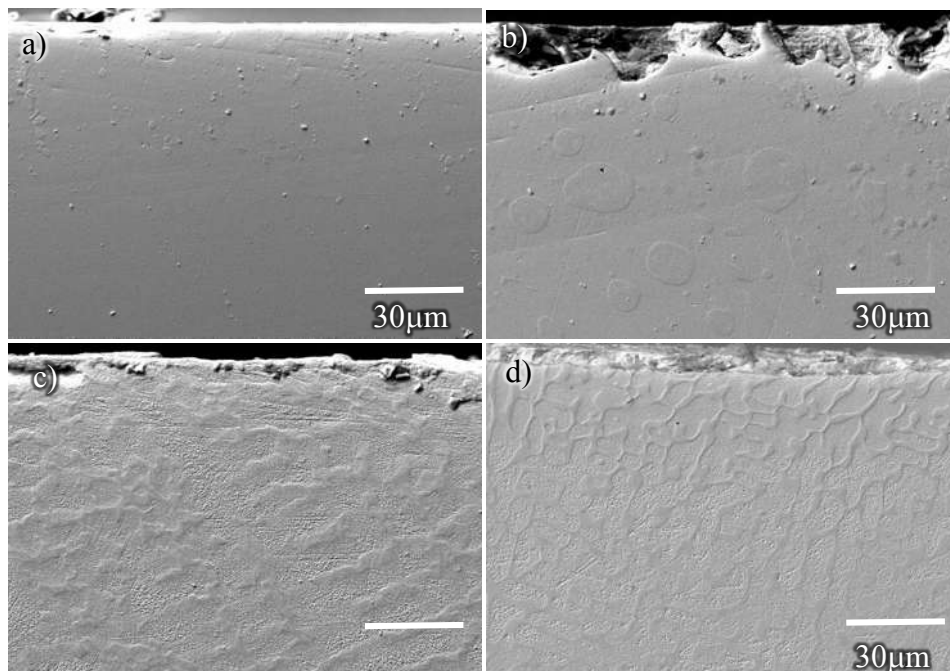


Figura 4.42 Cortes transversales a la superficie desgastada con carga de 50 N a) Aleación Base b) Aleación C1, c) Aleación B2, d) Aleación BC

Capítulo 5. Conclusiones.

- La adición de 0.5% de boro y 0.5% de carbono en peso de manera simultánea, generó la precipitación de carburos $M_{23}C_6$ y boruros M_3B_2 en la aleación Co-30Cr-5Mo, que produjeron una microestructura fina, y una distribución de fases homogénea.
- Las adiciones de 0.5% de boro y 0.5% de carbono en peso de manera simultánea inhibe la aparición de la fase σ , formando en su lugar carburos y boruros del tipo $M_{23}C_6$ y M_3B_2 , lo cual generó un incremento en la dureza de la aleación de 34 a 43 HRC lo cual representa un incremento del 26% respecto a la aleación base (ASTM F75), y por consiguiente una mejoría en sus propiedades de resistencia al desgaste.
- Las adiciones de 0.5% de boro y 0.5% de carbono en peso, generaron un incremento en la resistencia al desgaste, disminuyendo la pérdida de volumen un de 22.86 mm^3 a 6.75 mm^3 , lo que representa una disminución de 41% con respecto a la Aleación Base.

Referencias bibliográficas

- [1] Bocchini P J, Sudbrack C K, Noebe R D, Dunand D C and Seidman D N. *Microstructural and creep properties of boron- and zirconium-containing cobalt-based superalloys*. **Materials Science and Engineering: A**. 682, 2017.
- [2] Narushima T and Ueda K. *Co-Cr Alloys as Effective Metallic Biomaterials*. 157-178. 2015.
- [3] Niinomi M, Hanawa T and Narushima T. *Japanese research and development on metallic biomedical, dental, and healthcare materials*. **JOM**. 57, 4, 2005.
- [4] Opiekun Z. *Kinetics of secondary carbide precipitation in boron-modified cobalt alloys of MAR-M509 type*. **Journal of materials science**. 26, 12, 1991.
- [5] Barceloux D G and Barceloux D. *Cobalt*. **Journal of Toxicology: Clinical Toxicology**. 37, 2, 1999.
- [6] Antony K. *Wear-Resistant Cobalt-Base Alloys*. **JOM**. 35, 2013.
- [7] Davis J R. *Nickel, cobalt, and their alloys*. ASM international. 2000.
- [8] Sims C T. *A history of superalloy metallurgy for superalloy metallurgists*. **Superalloys**. 1984, 1984.
- [9] Lizárraga R, Pan F, Bergqvist L, Holmström E, Gercsi Z and Vitos L. *First Principles Theory of the hcp-fcc Phase Transition in Cobalt*. **Scientific Reports**. 7, 1, 2017.
- [10] Astm. *ASTM F 75-07*. 2007.
- [11] Caudillo M, Herrera-Trejo M, Castro M, Ramirez E, Gonzalez C and Juarez J. *On carbide dissolution in an as-cast ASTM F-75 alloy*. **Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials**. 59, 2, 2002.
- [12] Vitalariu A, Leata R, Chelariu R, Munteanu C, Cimpoesu R, Ilie M, Comaneci R and Moisei M. *Influence of the Casting Conditions on the Structure and Properties of a Co-Cr-Mo Dental Alloy*. **Rev. Chim.(Bucharest)**. 66, 12, 2015.
- [13] Narushima T, Mineta S, Kurihara Y and Ueda K. *Precipitates in biomedical Co-Cr alloys*. **Jom**. 65, 4, 2013.
- [14] Popescu A I, Tarcolea M, Oprisan V, Comaneanu R M, Dumitrescu R a G and Pangica A M. *Analysis by Microscopy Techniques of Metal-Ceramic Dental Restorations with Ni-Cr Support*. **REVISTA DE CHIMIE**. 66, 10, 2015.
- [15] Podrez-Radziszewska M, Haimann K, Dudziński W and Morawska-Softysik M. *Characteristic of intermetallic phases in cast dental CoCrMo alloy*. **Archives of Foundry Engineering**. 10, 3, 2010.
- [16] Atamert S and Stekly J. *MICROSTRUCTURE, WEAR RESISTANCE, AND STABILITY OF COBALT BASED AND ALTERNATIVE IRON BASED HARDFACING ALLOYS*. **Surface Engineering**. 9, 3, 1993.
- [17] Lee Sang Hak N N, Chiba Akihiko. *Significant improvement in mechanical properties of biomedical Co-Cr-Mo alloys with combination of N addition and Cr-enrichment*. 2008.
- [18] Li Y, Yamashita Y, Tang N, Liu B, Kurosu S, Matsumoto H, Koizumi Y and Chiba A. *Influence of carbon and nitrogen addition on microstructure and hot deformation behavior of biomedical Co-Cr-Mo alloy*. **Materials Chemistry and Physics**. 135, 2012.

- [19] Sun S H, Koizumi, Yuichiro, Kurosu, Shingo, Li, Yun Ping, Chiba, Akihiko. *Effect of phase transformation on tensile behavior of Co-Cr-Mo alloy fabricated by electron-beam melting*. 2014.
- [20] Yamanaka K, Mori M and Chiba A. *Effects of nitrogen addition on microstructure and mechanical behavior of biomedical Co-Cr-Mo alloys*. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**. 29, 2013.
- [21] Yamanaka K, Mori M and Chiba A. *Effects of nitrogen addition on microstructure and mechanical behavior of biomedical Co-Cr-Mo alloys*. **journal of the mechanical behavior of biomedical materials**. 29, 2014.
- [22] Yoda K, Suyalatu, Takaichi A, Nomura N, Tsutsumi Y, Doi H, Kurosu S, Chiba A, Igarashi Y and Hanawa T. *Effects of chromium and nitrogen content on the microstructures and mechanical properties of as-cast Co-Cr-Mo alloys for dental applications*. **Acta biomaterialia**. 8, 2012.
- [23] Ramirez L, Castro M, Méndez M, Lacaze J, Herrera M and Lesoult G. *Precipitation path of secondary phases during solidification of the Co-25.5% Cr-5.5% Mo-0.26% C alloy*. **Scripta materialia**. 47, 12, 2002.
- [24] Herrera M, Espinoza A, Méndez J, Castro M, López J and Rendón J. *Effect of C content on the mechanical properties of solution treated as-cast ASTM F-75 alloys*. **Journal of materials science. Materials in medicine**. 16, 2005.
- [25] Zeng L, Xiang N and Wei B. *A comparison of corrosion resistance of cobalt-chromium-molybdenum metal ceramic alloy fabricated with selective laser melting and traditional processing*. **The Journal of prosthetic dentistry**. 112, 5, 2014.
- [26] Ramírez-Vidaurre L, Castro-Román M, Herrera-Trejo M, García-López C and Almanza-Casas E. *Cooling rate and carbon content effect on the fraction of secondary phases precipitate in as-cast microstructure of ASTM F75 alloy*. **Journal of materials processing technology**. 209, 4, 2009.
- [27] Cawley J, Metcalf J, Jones A H, Band T and Skupien D. *A tribological study of cobalt chromium molybdenum alloys used in metal-on-metal resurfacing hip arthroplasty*. **Wear**. 255, 7-12, 2003.
- [28] Wang K K, Wang A and Gustavson L J. *Metal-on-metal wear testing of Co-Cr alloys*. 1999.
- [29] Renz A, Prakash B, Hardell J and Lehmann O. *High-temperature sliding wear behaviour of Stellite® 12 and Tribaloy® T400*. **Wear**. 402, 2018.
- [30] Beer-Lech K, Surowska B, Pałka K and Walczak M. *Analysis of the Carbon Content Effect on the Microstructure and Thermal Behavior of Cobalt-Matrix Dental Alloy*. **International Journal of Metalcasting**. 14, 2, 2020.
- [31] Ramírez-Vidaurre L, Castro-Roman M, Herrera-Trejo M, Garcia-Lopez C and Almanza-Casas E. *Cooling rate and carbon content effect on the fraction of secondary phases precipitate in as-cast microstructure of ASTM F75 alloy*. **Journal of materials processing technology**. 209, 4, 2009.
- [32] Borrás V A, Paolini A, Ballester J M, Escuder A V and Sanchis F R. *Estudio de la influencia de los tratamientos térmicos en la microdureza y microestructura de aleaciones Co-Cr-Mo*. **Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos, Gandia**. 487-496. 2002.
- [33] Dilawary S a A, Motallebzadeh A, Akhter R, Atar E and Cimenoglu H. *Enhanced wear resistance of Stellite 12 by Mo addition and LSM*. **Surface Engineering**. 34, 8, 2018.
- [34] Zhuang L Z and Langer E W. *Effects of cooling rate control during the solidification process on the microstructure and mechanical properties of cast Co-Cr-Mo alloy used for surgical implants*. **Journal of Materials Science**. 24, 2, 1989.

- [35] Caudillo M, Herrera-Trejo M, Castro-Roman M, Ramírez E, Gonzalez-Rivera C and Juarez J. *On carbide dissolution in an as-cast ASTM F-75 alloy*. **Journal of biomedical materials research**. 59, 2002.
- [36] Garza Z, Herrera-Trejo M, Castro-Roman M, V E, N M and Mendez J. *Effect of Zr Additions on Mechanical Properties of an ASTM F-75 Alloy*. **Journal of Materials Engineering and Performance**. 10, 2001.
- [37] Ramírez L E, Castro-Roman M, Méndez M, Lacaze J, Herrera M and Lesoult G. *Precipitation path of secondary phases during solidification of the Co–25.5%Cr–5.5%Mo–0.26%C alloy*. **Scripta Materialia**. 47, 2002.
- [38] Reed R C. *The superalloys: fundamentals and applications*. Cambridge university press. 2008.
- [39] Maxwell I and Hellawell A. *A simple model for grain refinement during solidification*. **Acta Metallurgica**. 23, 2, 1975.
- [40] Easton M and Stjohn D. *Grain refinement of aluminum alloys: Part II. Confirmation of, and a mechanism for, the solute paradigm*. **Metallurgical and Materials Transactions A**. 30, 6, 1999.
- [41] Bermingham M J, Mcdonald S D, Stjohn D H and Dargusch M S. *The effect of boron on the refinement of microstructure in cast cobalt alloys*. **Journal of Materials Research**. 26, 7, 2011.
- [42] Liao P and Spear K. *The B– Co (Boron-Cobalt) system*. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**. 9, 4, 1988.
- [43] Mangonon P L. *The principles of materials selection for engineering design*. Prentice Hall. 1999.
- [44] Briant C and Messmer R. *An electronic model for the effect of alloying elements on the phosphorus induced grain boundary embrittlement of steel*. **Acta Metallurgica**. 30, 9, 1982.
- [45] Messmer R and Briant C. *The role of chemical bonding in grain boundary embrittlement*. **Acta Metallurgica**. 30, 2, 1982.
- [46] Alvarez-Vera M, Juarez-Hernandez A, Gonzalez-Rivera C E, Mercado-Solis R D and Hernandez-Rodriguez M a L. *Biotribological response of Co • Cr alloy with added boron under ball-on-disc tests*. **Wear**. 301, 1, 2013.
- [47] Holt R T and Wallace W. *Impurities and trace elements in nickel-base superalloys*. **International Metals Reviews**. 21, 1, 1976.
- [48] Xiao L, Chen D and Chaturvedi M. *Effect of boron on fatigue crack growth behavior in superalloy IN 718 at RT and 650 C*. **Materials Science and Engineering: A**. 428, 1-2, 2006.
- [49] Kontis P, Yusof H a M, Pedrazzini S, Danaie M, Moore K L, Bagot P a J, Moody M P, Grovenor C R M and Reed R C. *On the effect of boron on grain boundary character in a new polycrystalline superalloy*. **Acta Materialia**. 103, 2016.
- [50] Priya P, Mercer B, Huang S, Aboukhatwa M, Yuan L and Chaudhuri S. *Towards prediction of microstructure during laser based additive manufacturing process of Co-Cr-Mo powder beds*. **Materials & Design**. 196, 2020.
- [51] Escobedo J, Méndez J, Cortés D, Gómez J, Méndez M and Mancha H. *Effect of nitrogen on the microstructure and mechanical properties of a Co-Cr- Mo alloy*. **Materials & Design**. 17, 2, 1996.
- [52] Montero-Ocampo C, Lopez H and Talavera M. *Effect of alloy preheating on the mechanical properties of as-cast Co-Cr-Mo-C alloys*. **Metallurgical and Materials Transactions A**. 30, 3, 1999.

- [53] Montero- Ocampo C and Salinas Rodriguez A. *Effect of carbon content on the resistance to localized corrosion of as-cast cobalt-based alloys in an aqueous chloride solution.* **Journal of biomedical materials research.** 29, 4, 1995.
- [54] Jiang W, Guan H and Hu Z. *Effects of heat treatment on microstructures and mechanical properties of a directionally solidified cobalt-base superalloy.* **Materials Science and Engineering: A.** 271, 1-2, 1999.
- [55] Asgar K and Peyton F A. *Effect of microstructure on the physical properties of cobalt-base alloys.* **Journal of dental research.** 40, 1, 1961.
- [56] Vander Sande J, Coke J and Wulff J. *A transmission electron microscopy study of the mechanisms of strengthening in heat-treated Co-Cr-Mo-C alloys.* **Metallurgical Transactions A.** 7, 3, 1976.
- [57] Mancha H, Escalante J, Mendoza G, Méndez M, Carranza E, Cepedal F and Valdés E. *M 23 C 6 carbide dissolution mechanisms during heat treatment of ASTM F-75 implant alloys.* **Metallurgical and Materials Transactions A.** 32, 4, 2001.
- [58] De Andrés C G, Caruana G and Alvarez L. *Control of M23C6 carbides in 0.45 C–13Cr martensitic stainless steel by means of three representative heat treatment parameters.* **Materials Science and Engineering: A.** 241, 1-2, 1998.
- [59] Bedolla Y, Ávila A, Juárez A, Rangel J, Hdz M and Km C T-M. *INFLUENCIA DE TRATAMIENTOS TÉRMICOS EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE UNA ALEACIÓN BIOCOMPATIBLE ASTM F75.*
- [60] Dobbs H and Robertson J. *Heat treatment of cast Co-Cr-Mo for orthopaedic implant use.* **Journal of Materials Science.** 18, 2, 1983.
- [61] Taylor R N J and Waterhouse R B. *A study of the ageing behaviour of a cobalt based implant alloy.* **Journal of Materials Science.** 18, 11, 1983.
- [62] Kilner T, Pilliar R, Weatherly G and Allibert C. *Phase identification and incipient melting in a cast Co- Cr surgical implant alloy.* **Journal of biomedical materials research.** 16, 1, 1982.
- [63] Long W T. *The clinical performance of metal-on-metal as an articulation surface in total hip replacement.* **The Iowa orthopaedic journal.** 25, 2005.
- [64] Yan Y, Neville A and Dowson D. *Tribo-corrosion properties of cobalt-based medical implant alloys in simulated biological environments.* **Wear.** 263, 7-12, 2007.
- [65] Saldívar- García A and López H. *Microstructural effects on the wear resistance of wrought and as- cast Co- Cr- Mo- C implant alloys.* **Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials.** 74, 2, 2005.
- [66] Varano R, Bobyn J, Medley J and Yue S. *The effect of microstructure on the wear of cobalt-based alloys used in metal-on-metal hip implants.* **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine.** 220, 2, 2006.
- [67] Chiba A, Kumagai K, Nomura N and Miyakawa S. *Pin-on-disk wear behavior in a like-on-like configuration in a biological environment of high carbon cast and low carbon forged Co–29Cr–6Mo alloys.* **Acta materialia.** 55, 4, 2007.
- [68] Persson D H, Jacobson S and Hogmark S. *The influence of phase transformations and oxidation on the galling resistance and low friction behaviour of a laser processed Co-based alloy.* **Wear.** 254, 11, 2003.
- [69] Giacchi J, Morando C, Fornaro O and Palacio H. *Microstructural characterization of as-cast biocompatible Co–Cr–Mo alloys.* **Materials characterization.** 62, 1, 2011.
- [70] Rosenthal R, Cardoso B, Bott I, Paranhos R and Carvalho E. *Phase characterization in as-cast F-75 Co–Cr–Mo–C alloy.* **Journal of materials science.** 45, 15, 2010.

- [71] Bhushan B. *Introduction to tribology*. John Wiley & Sons. 2013.
- [72] Dreano A, Fouvry S and Guillon G. *Understanding and formalization of the fretting-wear behavior of a cobalt-based alloy at high temperature*. **Wear**. 452, 2020.
- [73] Vera M, Hernández-Rodríguez A, Hernández-Rodríguez M a L, Juárez Hernandez A, Benavides-Treviño J R and García-Duarte J H. *Effect of cooling rate during solidification on the hard phases of M23C6-type of cast CoCrMo alloy*. **Metalurgija**. 55, 2016.
- [74] Li Y, Yu J, Kurosu S, Koizumi Y, Matsumoto H and Chiba A. *Role of nitrogen addition in stabilizing the γ phase of Biomedical Co–29Cr–6Mo alloy*. **Materials Chemistry and Physics**. 133, 1, 2012.
- [75] *Ranking Resistance of Materials to Sliding Wear Using Block-on-Ring Wear Test*, 1999.
- [76] Kaufman L and Bernstein H. *Computer calculation of phase diagrams. With special reference to refractory metals*. 1970.
- [77] Spencer P. *A brief history of CALPHAD*. **Calphad**. 32, 1, 2008.
- [78] Liu Z-K and Wang Y. *Computational thermodynamics of materials*. Cambridge University Press. 2016.
- [79] Aranda M and Capdevila C. *Herramientas termodinámicas para el diseño de aleaciones metálicas. Modelización de diagramas de fase y su aplicación en el diseño de materiales metálicos*. 2014.
- [80] Cua-Moreu C, Alvarez-Vera M, García-Sánchez E, Maldonado-Cortés D, Juárez-Hernández A and Hernández-Rodríguez M. *Characterization of a duplex coating (boriding+ sputter-deposited AlCrON) synthesized on an ASTM F-75 cobalt alloy*. **Thin Solid Films**. 712, 2020.
- [81] Patel B, Favaro G, Inam F, Reece M J, Angadji A, Bonfield W, Huang J and Edirisinghe M. *Cobalt-based orthopaedic alloys: Relationship between forming route, microstructure and tribological performance*. **Materials Science and Engineering: C**. 32, 5, 2012.
- [82] Rogl P. *Boron-carbon-chromium*. **Landolt Börnstein**. 11, 2009.
- [83] Rogl P, Korniyenko K and Velikanova T. *Boron-Carbon-Molybdenum*. **Landolt Börnstein**. 11, 2009.
- [84] Hu Z, Li W and Zhao Y. *Microstructure and properties of M3B2-type boride-based cermet coatings prepared by laser cladding synthesis*. **Coatings**. 9, 8, 2019.
- [85] Yao P F, Li S and Liu R. *Performance Characterization of Modified ASTM F75 Alloy for Hip Implant Application*.
- [86] Mineta S, Namba S, Yoneda T, Ueda K and Narushima T. *Precipitates in as-cast and heat-treated ASTM F75 Co-Cr-Mo-C alloys containing Si and/or Mn*. **Metallurgical and Materials Transactions A**. 42, 7, 2011.
- [87] Rabinowicz E and Tanner R. *Friction and wear of materials*. **Journal of Applied Mechanics**. 33, 2, 1966.
- [88] Clemow A J and Daniell B L. *Solution treatment behavior of Co-Cr-Mo alloy*. **J Biomed Mater Res**. 13, 2, 1979.
- [89] Kurosu S, Nomura N and Chiba A. *Effect of sigma phase in Co-29Cr-6Mo alloy on corrosion behavior in saline solution*. **Materials transactions**. 47, 8, 2006.
- [90] Archard J. *Contact and rubbing of flat surfaces*. **Journal of applied physics**. 24, 8, 1953.
- [91] Mathew M, Runa M, Laurent M, Jacobs J, Rocha L and Wimmer M. *Tribocorrosion behavior of CoCrMo alloy for hip prosthesis as a function of loads: a comparison between two testing systems*. **Wear**. 271, 9-10, 2011.
- [92] Sun D, Wharton J, Wood R, Ma L and Rainforth W. *Microabrasion–corrosion of cast CoCrMo alloy in simulated body fluids*. **Tribology International**. 42, 1, 2009.

- [93] Yan Y, Neville A, Dowson D, Williams S and Fisher J. *Effect of metallic nanoparticles on the biotribocorrosion behaviour of Metal-on-Metal hip prostheses*. **Wear**. 267, 5-8, 2009.
- [94] Bowsher J, Hussain A, Williams P and Shelton J. *Metal-on-metal hip simulator study of increased wear particle surface area due to 'severe' patient activity*. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine**. 220, 2, 2006.
- [95] Catelas I, Campbell P, Bobyn J, Medley J and Huk O. *Wear particles from metal-on-metal total hip replacements: effects of implant design and implantation time*. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine**. 220, 2, 2006.
- [96] Doorn P F, Campbell P A, Worrall J, Benya P D, Mckellop H A and Amstutz H C. *Metal wear particle characterization from metal on metal total hip replacements: transmission electron microscopy study of periprosthetic tissues and isolated particles*. **Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and the Australian Society for Biomaterials**. 42, 1, 1998.