



**UNIVERSIDAD MICHUACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

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

**“EFECTO DE LA ADICIÓN DE PEQUEÑOS CONTENIDOS DE Ti, Nb Y C EN LAS
PROPIEDADES DE DESGASTE DE LA ALEACION Co-30Cr-5Mo”**

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

PRESENTA:

ING. MARICRUZ VELÁZQUEZ RAMOS

DIRECTOR:

DR. JORGE ALEJANDRO VERDUZCO MARTÍNEZ

CO-DIRECTOR:

DR. ARNOLDO BEDOLLA JACUINDE

Morelia, Mich. Febrero 2021



Instituto de Investigación
en Metalurgia y Materiales

Of. Num. IIMM-ST-008-2021

Morelia, Mich., a 23 de Febrero de 2021

C. ING. MARICRUZ VELAZQUEZ RAMOS
Presente

Por este medio, la 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 Maestría en Metalurgia y Ciencias de los Materiales con la tesis titulada: "EFECTO DE LA ADICIÓN DE PEQUEÑOS CONTENIDOS DE Ti, Nb Y C EN LAS PROPIEDADES DE DESGASTE DE LA ALEACION Co-30Cr-5Mo", le ha sido asignada la siguiente mesa sinodal:

01000489	DR. JORGE ALEJANDRO VERDUZCO MARTINEZ	(Presidente)
91002524	DR. GERARDO ANTONIO ROSAS TREJO	(Vocal 1)
02001578	DRA. ENA ATENEA AGUILAR REYES	(Vocal 2)
76005461	DRA. MA. EUGENIA CONTRERAS GARCIA	(Vocal 3)
02001616	DR. CARLOS ALBERTO LEON PATIÑO	(Vocal 4)
01003062	DR. ARNOLDO BEDOLLA JACUINDE	(Co-asesor, Suplente)

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

Atentamente


Dr. Víctor Hugo López Morelos
Director

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

U. M. S. N. H.



Instituto de Investigación
en Metalurgia y Materiales

Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales • www.iim.umich.mx

Tel. (+52) 322 3500 Ext. 4018 y 4020 • Edificio U • Av. Francisco J. Múgica S/N C.U. Morelia, Mich. 58230

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el sustento económico brindado durante el periodo de maestría.

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

Al Dr. Arnoldo Bedolla Jacuinde por el apoyo y orientación brindado para el desarrollo de este proyecto.

A mi director de tesis Dr. Jorge A. Verduzco y al comité tutorial por las contribuciones y observaciones para realizar este proyecto.

Al departamento de fundición por brindarme las herramientas necesarias para el éxito del proyecto al igual que al laboratorio de materiales compuestos por brindarme sus instalaciones y apoyo durante mi estancia.

A todo el personal de IIMM que hace posible el desarrollo de proyectos de ciencia e investigación en especial a los técnicos Tony, Sayil y Simon quienes brindaron su conocimiento y apoyo para la exitosa culminación de este proyecto de investigación.

DEDICATORIAS

Dedico este trabajo a mis padres Patricia Ramos Espinoza y Martín Velázquez Fonseca quienes son mis ángeles detrás del arcoíris y mi motivo para ser mejor persona cada día, a mi familia y amigos quienes han sido mi soporte durante esta travesía.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....	II
DEDICATORIAS	IV
ÍNDICE.....	V
ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
ÍNDICE DE TABLAS	XVII
RESUMEN	XVIII
ABSTRACT	XIX
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 INTRODUCCIÓN	1
1.2 OBJETIVOS	2
1.2.1 <i>Objetivo general</i>	2
1.2.2 <i>Objetivos particulares</i>	2
1.3 JUSTIFICACIÓN.....	2
1.4 HIPÓTESIS	3
1.5 METAS CIENTÍFICAS.....	3
CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 BIOMATERIALES.....	6
2.1.1 <i>Clasificación de materiales biomédicos</i>	7
2.2 ALEACIONES BASE CO-CR-MO	14
2.2.1 <i>Composición química de la aleación Co-Cr-Mo</i>	15
2.2.2 <i>Microestructura</i>	17

2.2.3	<i>Procesamiento metalúrgico de aleaciones Co-Cr-Mo</i>	22
2.2.4	<i>Propiedades físico químicas y mecánicas de las aleaciones CoCrMo</i>	28
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL		48
3.1	ANÁLISIS TERMODINÁMICO.....	49
3.2	FABRICACIÓN DE LAS ALEACIONES	51
3.2.1	<i>Fabricación del molde</i>	51
3.2.2	<i>Materia prima</i>	52
3.3	CÁLCULO DE CARGA	53
3.4	PROCESO DE FABRICACIÓN EN HORNO DE INDUCCIÓN AL VACÍO.....	53
3.5	CORTE DE PROBETAS	54
3.6	TRATAMIENTOS TÉRMICOS.....	55
3.7	CARACTERIZACIÓN METALOGRÁFICA	56
3.7.1	<i>Preparación de muestras</i>	56
3.8	IDENTIFICACIÓN DE FASES.....	57
3.9	CUANTIFICACIÓN DE POROS	57
3.10	DUREZA	58
3.11	DESGASTE POR DESLIZAMIENTO	59
3.12	CÁLCULO DE VOLUMEN DESGASTADO.....	59
3.13	COEFICIENTE DE FRICCIÓN	60
3.14	CARACTERIZACIÓN POSTERIOR A ENSAYOS DE DESGASTE.....	61
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN		62
4.1	ANÁLISIS Y PREDICCIÓN DE FASES CON JMATPRO.....	63
4.2	CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LAS ALEACIONES COLADAS.....	66
4.2.1	<i>Microscopía electrónica de barrido general</i>	66
4.2.2	<i>Difracción de rayos X en condiciones de colada</i>	69

4.2.3	<i>Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, EDS e imagen con electrones retrodispersados</i>	70
4.3	MEDICIÓN DE LA POROSIDAD OBTENIDA EN CONDICIONES DE COLADA	84
4.4	TRATAMIENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZACIÓN U HOMOGENEIZADO.....	85
4.5	TRATAMIENTO TÉRMICO DE ENVEJECIDO	88
4.6	DUREZA DE LAS ALEACIONES	92
4.7	DESGASTE DE LAS ALEACIONES.....	93
4.7.1	<i>Desgaste por deslizamiento en seco</i>	93
4.7.2	<i>Desgaste por deslizamiento lubricado</i>	111
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES		124
RECOMENDACIONES PARA TRABAJO A FUTURO.....		126
REFERENCIAS.....		127

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Biomateriales	10
Figura 2.2 Identificación microestructural de una aleación CoCrMo en condiciones de colada.	17
Figura 2.3 Diagrama de fases para Co-xCr-6Mo-0.23C-0.17N. [3]	17
Figura 2.4 Efecto del contenido de carbono en las intensidades relativas de los picos más fuertes de precipitados en la aleación Co-28Cr-6Mo-(0 to 0.41)C en condiciones de colada [22].	18
Figura 2.5 Morfología de los precipitados observados en la aleación biomédica Co-Cr-Mo: (a) fase σ (bloque- denso), (b) fase χ (bloque- denso), (c) fase η (bloque- denso), (d) fase π -p (estrella-densa), (e) tipo $M_{23}X_6$ (bloque- denso), (f) tipo $M_{23}X_6$ (como estrella con patrones de rayas), (g) tipo M_7X_3 (como una estrella con microestructura complicada), y (h) tipo M_2X (colonia con forma laminar) [22]......	19
Figura 2.6 Precipitación de fases y región completa de disolución de precipitados en aleación Co-28Cr-6Mo con a) 0, (b) 0.12, (c) 0.16, (d) 0.24, (e) 0.33, y (f) 0.41% en masa de C [25]......	21
Figura 2.7 Patrones de DRX de las muestras envejecidas a) 850 °C y b) 950°C [35].	26
Figura 2.8 Formación progresiva de carburos en la fase HCP ₁ durante el envejecimiento (a) 4 h y (b) 24 h [35].	27
Figura 2.9 Formación de fase HCP ₂ tipo laminar en los límites de grano a 850 °C [35]......	27
Figura 2.10 Efecto de la cantidad de fase sobre la liberación de iones metálico, a) iones Co b) iones Cr, Mo y Ni. [39].	32
Figura 2.11 Niveles de metales en cabello (en ppm) en el seguimiento de 3 a 6 años[40].	34
Figura 2.12 Niveles de metales (en ppm) antes y después de la cirugía de revisión en los casos de metalosis [40].	34

Figura 2.13 Relación de diferentes técnicas de esterilización sobre la viabilidad celular de los metamateriales [45].	37
Figura 2.14 Desgaste por adhesión [48].	38
Figura 2.15 Desgaste abrasivo [47]	39
Figura 2.16 Desgaste por mecanismo de fatiga [50].	39
Figura 2.17 Desgaste por erosión[51].	40
Figura 2.18 Análisis de composición de las fases brillantes y oscuras para a) aleaciones LC y b) HC[38].	43
Figura 2.19 Micrografías detalladas de SE; de las muestras desgastadas (a) - (c) LC y (d) - (e) HC, en los que la aleación LC muestra abrasión, micro picaduras (deslaminación superficial) y adhesión, y HC uno muestra abrasión, picaduras y grietas, adhesión [38].	44
Figura 2.20 Coeficiente de fricción promedio en ambiente seco y con 25% porcentaje en peso de lubricación por NCS.	45
Figura 2.21 Volumen de desgaste a), máximo ancho de desgaste b) y máxima profundidad de desgaste c) para una aleación CoCrMo en contacto con diferentes materiales.	47
Figura 3.1 Esquema representativo de la metodología.....	48
Figura 3.2 Pantalla de inicio del software JMatPro y las opciones que proporciona.....	49
Figura 3.3 Diagrama de transformación de fase.....	50
Figura 3.4 Efecto de la variación del porcentaje del elemento aleante (c) en el porcentaje de las fases presentes durante la solidificación.....	50
Figura 3.5 Fracción de las fases generadas durante la solidificación.....	50
Figura 3.6 Aleaciones en condiciones de colada a)A1,b)A2, c)A3 y d)A4	51
Figura 3.7 Vista superior del molde de arena.....	51

Figura 3.8 Materia prima utilizada para el proceso de fundición antes de ser introducidas al horno de inducción al vacío.	¡Error! Marcador no definido.
Figura 3.9 Preparación de elementos para la fundición	53
Figura 3.10 Pieza solidificada a velocidad de enfriamiento controlada dentro del horno	54
Figura 3.11 Desmonte de la pieza obtenida durante la fabricación.....	54
Figura 3.12 Ilustración esquemática del proceso de tratamiento térmico.	55
Figura 3.13 Condiciones de tratamientos térmicos	56
Figura 3.14 Identificación de poros en imágenes a 250x	58
Figura 3.15 Esquema representativo de un ensayo de dureza con indentador de diamante.....	58
Figura 3.16 Equipo de desgaste con geometría pin-on-ring.....	59
Figura 3.18 Imagen digitalizada del perfil de muestra desgastada.....	60
Figura 3.17 Perfilómetro de no- contacto para calcular la pérdida de volumen.....	60
Figura 3.19 Centro de carga tipo s.....	61
Figura 4.1 Predicción termodinámica de las fases presentes para la aleación 1.	63
Figura 4.2 Predicción termodinámica de las fases presentes para la aleación 2.	64
Figura 4.3 Predicción termodinámica de las fases presentes para la aleación 3.	65
Figura 4.4 Predicción termodinámica de las fases presentes para la aleación 4.	66
Figura 4.5 Microestructuras de SEM de la aleación 1 tomada con electrones secundarios mostrando un panorama general de la estructura dendrítica de la aleación y la presencia de otras fases en las regiones interdendríticas.....	67
Figura 4.6 Fotomicrografías de SEM (electrones secundarios) para visualizar la generalización de las microestructuras obtenidas en cada una de las cuatro aleaciones en condiciones de colada. Note la presencia de microporosidades por efecto de contracción durante el proceso de solidificación.	68

Figura 4.7 Difractogramas de rayos-X generados para las cuatro aleaciones fabricadas donde se muestra la presencia de las principales fases que corresponden a la matriz de cobalto en ambas estructuras cobalto γ y cobalto ϵ , así como la presencia de carburos $M_{23}C_6$ (M). Los picos fueron identificados utilizando las tarjetas: 00-365-0783 para el $Cr_{23}C_6$, 00-15-0806 para cobalto fcc y la 00-05-0727 para cobalto hcp.	69
Figura 4.8 Fotomicrografías de electrones secundarios mostrando las diferentes fases de la aleación 1. Note la distinción en tonalidad en las fases interdendríticas.	70
Figura 4.9 Fotomicrografía de electrones secundarios mostrando las diferentes zonas en la matriz de la aleación 1.	71
Figura 4.10 Microanálisis por EDS de las dos zonas en la Fotografía de la Figura 4.9. Note el mayor contenido de cromo en la zona 2 (cobalto hcp) que en la zona 1 (cobalto fcc). Note también la presencia de los demás elementos de aleación disueltos en la matriz: Mo	72
Figura 4.11 Detalle de las fases interdendríticas observadas en la aleación 1	73
Figura 4.12 Microanálisis por EDS de las zonas 1 ($M_{23}C_6$) y zona 2 (fase sigma) mostradas en la fotomicrografía de la Figura 4.11.	75
Figura 4.13 Fotomicrografías de SEM de electrones retrodispersados mostrando las diferentes fases observadas en la aleación 1. (Carburo de Cromo $M_{23}C_6$, fase sigma σ , matriz de cobalto γ y matriz de cobalto ϵ	76
Figura 4.14 Micrografías de SEM de electrones retrodispersados mostrando las diferentes fases observadas en la aleación 2. Carburo de cromo $M_{23}C_6$, fase sigma σ , matriz de cobalto γ y matriz de cobalto ϵ	77
Figura 4.15 Fotomicrografías de SEM de electrones retrodispersados mostrando las diferentes fases observadas en la aleación 3 (0.5%Ti). Carburo de cromo $M_{23}C_6$, fase sigma σ , matriz de cobalto γ , matriz de cobalto ϵ y partículas de carburo de titanio señaladas con flechas rojas.	78

Figura 4.16 Fotomicrografías de SEM mostrando las diferentes fases observadas en la aleación 3 (0.5%Ti). Carburo de cromo $M_{23}C_6$, fase sigma σ , matriz de cobalto γ , matriz de cobalto ϵ y partículas de carburo de titanio señaladas con flechas.	79
Figura 4.17 Mapeo elemental en el SEM mostrando la distribución de los principales elementos en la aleación 3 (0.5%Ti). Evidenciando la presencia de carburo de cromo $M_{23}C_6$ y partículas de carburo de titanio TiC.....	80
Figura 4.18 Fotomicrografías de SEM mostrando las diferentes fases observadas en la aleación 4 (0.5%Nb). Carburo de cromo $M_{23}C_6$, fase sigma σ , matriz de cobalto γ , matriz de cobalto ϵ y partículas de carburo de niobio.....	81
Figura 4.19 Fotomicrografías de SEM mostrando las diferentes fases observadas en la aleación 4 (0.5%Nb). Carburo de cromo $M_{23}C_6$, fase sigma σ , matriz de cobalto γ , matriz de cobalto ϵ y partículas de carburo de niobio.....	82
Figura 4.20 Mapeo elemental en el SEM mostrando la distribución de los principales elementos en la aleación 4 (0.5%Nb). Evidenciando la presencia de carburo de cromo $M_{23}C_6$ y partículas de carburo de niobio NbC.	83
Figura 4.21 Frecuencia de tamaños de poros para cada una de las aleaciones.	85
Figura 4.22 Diagramas TTT para las cuatro aleaciones generados por JMatPro.....	86
Figura 4.23 Fotomicrografías de SEM mostrando la solubilización de la fase sigma; a) en condiciones de colada, y b) después de solubilizado a 1200°C por 3 horas.	87
Figura 4.24 Fotomicrografías de SEM correspondientes a las cuatro aleaciones analizadas mostrando la solubilización de la fase sigma y la presencia de carburos $M_{23}C_6$. Muestras solubilizadas a 1200°C por 3 horas.....	88
Figura 4.25 Fotomicrografías de SEM mostrando la precipitación de partículas de tamaño nanométrico de $M_{23}C_6$ después del tratamiento de envejecido en la aleación 1.	89

Figura 4.27 Fotomicrografías de SEM mostrando la precipitación de partículas de tamaño nanométrico de $M_{23}C_6$ y de barras alargadas del mismo carburo después del tratamiento de envejecido en la aleación 3.....	90
Figura 4.26 Fotomicrografías de SEM mostrando la precipitación de partículas de tamaño nanométrico de $M_{23}C_6$ y de barras alargadas del mismo carburo después del tratamiento de envejecido en la aleación 2.....	90
Figura 4.28 Fotomicrografías de SEM correspondientes a las cuatro aleaciones analizadas mostrando la estructura típica de envejecido con la presencia de carburos $M_{23}C_6$ en forma de barras alargadas alineadas en direcciones preferenciales. Muestras envejecidas por 10 horas a 900°C.	91
Figura 4.29 Resultados de dureza para las cuatro aleaciones analizadas en las diferentes condiciones; coladas, solubilizadas y envejecidas.	92
Figura 4.30 Coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento para la aleación 1 a 52 N (figura superior) y 78 N (Figura inferior) en condiciones de colada, solubilizada y envejecida.	94
Figura 4.31 Coeficiente de fricción para la aleación 3 bajo las dos condiciones de carga (52 y 78 N) y en las diferentes condiciones de la aleación: Colada (COL), Solubilizada (SOL) y Envejecida (ENV).	96
Figura 4.32 Volumen perdido después del ensayo de desgaste por deslizamiento en seco en función de la carga aplicada para cada una de las cuatro aleaciones y en las tres condiciones microestructurales estudiadas: coladas, solubilizadas y envejecidas.	98
Figura 4.33 Imágenes tridimensionales de las huellas de desgaste generadas por el perfilómetro después del ensayo de desgaste en la Aleación 1 indicando el volumen perdido en cada caso. ...	99

Figura 4.34 Imágenes tridimensionales de las huellas de desgaste generadas por el perfilómetro después del ensayo de desgaste en las Aleaciones 3 y 4 en condiciones de envejecido, indicando el volumen perdido en cada caso.	100
Figura 4.35 Datos de perfilometría para la medición de la rugosidad de una huella de desgaste. Imágenes tridimensionales de la huella, perfil de rugosidad, detalle de la superficie y valores de rugosidad calculados por el software del perfil generado de la imagen tridimensional.	102
Figura 4.36 Imágenes de SEM mostrando la apariencia de la superficie desgastada de la aleación 3 en condiciones de colada, solubilizada y envejecida, después de haber sido ensayada a 52 N.	103
Figura 4.37 Fotomicrografías de SEM mostrando detalle de la superficie desgastada de la aleación 4 (0.3%C-0.5%Nb) en condiciones de solubilizado. Note el detalle de los surcos (a y b) y el alto grado de deformación plástica por el acumulamiento de material en la periferia de la huella de desgaste (c y d).	104
Figura 4.38 Microanálisis por EDS de la superficie desgastada de la Figura 4.37 b) mostrando la presencia de pequeñas cantidades de oxígeno en la superficie y sugiriendo un leve grado de oxidación durante el desgaste.	105
Figura 4.39 Microanálisis por EDS del material acumulado en la periferia de la huella de desgaste de la Figura 4.37 c) mostrando que la acumulación de material corresponde solo a metal de la aleación.	106
Figura 4.40 Fragmentos de desgaste de la aleación 4 solubilizada y ensayada a 78 N de carga, mostrando que dichos fragmentos están compuestos por una mezcla de partículas metálicas y partículas de óxido de tamaño micrométrico.	107

Figura 4.41 Fotomicrografías de SEM de la superficie desgastada de la aleación 4 en condiciones de envejecido y ensayada a 78 N de carga. Note la presencia de partículas metálicas adheridas a la superficie lisa.....	108
Figura 4.42 Fotomicrografías de SEM de la superficie desgastada de la aleación 4 en condiciones de envejecido y ensayada a 78 N de carga, mostrando detalle de material acumulado en la periferia de la huella de desgaste y evidenciando mediante EDS que se trata de material oxidado.	109
Figura 4.43 Fragmentos de desgaste de la aleación 4 envejecida y ensayada a 78 N de carga, mostrando que dichos fragmentos están compuestos por una mezcla de partículas metálicas y partículas de óxido de tamaño micrométrico.....	110
Figura 4.44 Coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento para la aleación 3 a 52 N (figura superior) y 78 N (Figura inferior) en condiciones de colada, solubilizada y envejecida.	112
Figura 4.45 Volumen perdido después del ensayo de desgaste por deslizamiento lubricado en función de la carga aplicada para cada una de las cuatro aleaciones y en las tres condiciones microestructurales estudiadas: coladas, solubilizadas y envejecidas.	113
Figura 4.46 Huella de desgaste generada por el perfilómetro de la aleación 3 en condiciones de solubilizada después de haber sido ensayada a 78 N bajo condiciones de lubricación. Note que el volumen perdido después del ensayo es de solo 0.79 mm ³	114
Figura 4.47 Imágenes tridimensionales de las huellas de desgaste generadas por el perfilómetro después del ensayo de desgaste lubricado en la Aleación 4 indicando el volumen perdido en cada caso.	115
Figura 4.48 Análisis de perfilometría de la aleación 1 en condiciones de solubilizado mostrando el perfil de rugosidad medido por el software.	116

Figura 4.49 Superficie desgastada de la aleación 1 en condiciones de colada y ensayada en desgaste lubricado a 52 N (a) y a 78 N (b).....	117
Figura 4.50 Superficies desgastadas de la aleación 3 en condiciones de solubilizado y ensayadas en desgaste lubricado a 52 N y a 78 N. Diferente magnificación para mayor detalle. Las flechas indican la presencia de desprendimiento de material por fatiga.....	118
Figura 4.51 Superficie desgastada de la aleación 2 en condiciones de envejecido y ensayada en desgaste lubricado a 52 N (a) y a 78 N (b).	119
Figura 4.52 Fotomicrografía de SEM mostrando detalle de la superficie desgastada y microanálisis realizado en el círculo rojo indicando que la composición de la superficie es puramente metálica, es decir sin la formación de ningún tipo de óxido. Muestra de la aleación 3 en condiciones de solubilizado y ensayada a 52 N.	120
Figura 4.53 Micrografías de SEM mostrando (a) la periferia de la huella de desgaste y (b y c) detalle del agrietamiento que se presenta comúnmente en esas zonas. Muestra de la aleación 4 en condiciones de envejecida y ensayada a 78 N.	120
Figura 4.54 Detalle de partículas aglomeradas en la superficie desgastada de la aleación 1 envejecida y ensayada a 78 N y microanálisis de las partículas señaladas en la micrografía	121
Figura 4.55 Detalle a varias magnificaciones de la periferia de la huella de desgaste de la aleación 3 en condiciones de solubilizado evidenciando la ligera acumulación de material metálico.....	122
Figura 4.56 Detalle a diferente magnificación de la periferia de la huella de desgaste de la aleación 3 en condiciones de envejecido evidenciando la ausencia de acumulamiento de material y la presencia solo de surcos de abrasión	123

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Categorías de los aceros inoxidables y aplicaciones médicas típicas [13].	13
Tabla 2.2 Aleaciones de CoCr utilizadas en implantes quirúrgicos.	15
Tabla 2.3 Roles de los elementos de aleación [10].	16
Tabla 2.4 Propiedades de las aleaciones de cobalto fundidas y forjadas.	29
Tabla 2.5 Cantidad de iones metálicos liberados durante 30 días de muestras de metal puro disueltos en solución de Hank's con un pH específico.	31
Tabla 2.6 Cantidad de iones metálicos liberados durante 30 días de muestras de la aleación CoCrMo disueltos en solución de Hank's con un pH específico.	31
Tabla 2.7 Coeficiente de desgaste [46].	38
Tabla 2.8 Composición química de la aleación LC y HC (wt%) [36].	43
Tabla 2.9 Resultados de composición en los puntos numerados análisis por EPMA [36].	43
Tabla 3.1 Composición química de las aleaciones.	52
Tabla 3.2 Cálculo de carga para la fabricación de las aleaciones.	53
Tabla 4.1 Composición química de las aleaciones.	62
Tabla 4.2 Coeficientes de fricción determinados de las gráficas para todas las aleaciones en todas las condiciones y bajo las dos cargas de ensayo.	97
Tabla 4.3 Rugosidad para todas las aleaciones en todas las condiciones y bajo las dos cargas de ensayo.	102
Tabla 4.4 Coeficientes de fricción determinados de las gráficas para todas las aleaciones en todas las condiciones y bajo las dos cargas de ensayo lubricado.	112

RESUMEN

Este trabajo estudió el efecto de adicionar contenidos de 0.5% de niobio o titanio en una aleación Co-30Cr-5Mo, así como incrementar el contenido de carbono de 0.1 a 0.3%. El objetivo fundamental de tales adiciones fue mejorar la resistencia al desgaste por deslizamiento de las aleaciones mediante la formación adicional de carburos de Ti y Nb. Tanto el carbono como titanio y niobio se presentan en forma de ferroaleaciones en el mercado, por lo que adicionarlos a las aleaciones implica también adicionar hierro a la composición. Estudios de predicción microestructural por JMatPro, indicaron que las adiciones de todos estos elementos promueven un incremento en la cantidad de la fase sigma, la cual es indeseable por ser un compuesto muy duro y frágil. Afortunadamente, esta fase indeseable se pudo eliminar mediante un tratamiento térmico de solubilizado a 1200°C por tres horas, lo cual baja la dureza de las aleaciones. Un tratamiento térmico adicional de envejecido produjo la precipitación de carburos de cromo del tipo $M_{23}C_6$ en forma de barras alargadas en forma dispersa en la matriz de cobalto produciendo la máxima dureza en las aleaciones. Cada una de las aleaciones fue ensayada en desgaste bajo dos cargas 52 y 78 N y bajo condiciones de deslizamiento en seco y en contacto lubricado mediante solución de Hank y a una velocidad de deslizamiento de 0.5 m/s. Los resultados indicaron que las adiciones de Ti y Nb producen pequeñas cantidades de NbC y TiC y un ligero aumento en el contenido de la fase sigma, lo cual incrementa la dureza en condiciones de colada. Estas mismas aleaciones, con adiciones de Nb y Ti presentaron los valores máximos de dureza en condiciones de envejecido. La resistencia al desgaste de las aleaciones presentó una concordancia clara con la dureza particularmente en el proceso de desgaste sin lubricación. La resistencia al desgaste fue mayor para las aleaciones más duras (con adiciones de Nb y Ti y en condiciones de envejecido) y varió de manera inversa con la carga, a mayor carga menor resistencia al desgaste. En el caso del desgaste lubricado, estas tendencias también se observaron, pero no de manera contundente como en el caso de deslizamiento en seco. Sin embargo, la fricción y el desgaste en condiciones de deslizamiento lubricado presentaron valores extremadamente bajos comparados con los observados en el desgaste por deslizamiento en seco.

Palabras clave: Aleaciones biomédicas; Tratamientos térmicos; Carburos primarios, Desgaste por deslizamiento; Desgaste por abrasión.

ABSTRACT

This work studies the addition of 0.5%Nb or 0.5%Ti in a Co-30Cr-5Mo alloy as well as the increase of carbon from 0.1 to 0.3%. The main goal was to increase the wear resistance of the alloy with such additions due to the formation of primary carbides (TiC and NbC). The additions of carbon, niobium and titanium were as ferroalloys, which implies the addition of iron into the chemistry of the alloy. Microstructural prediction studies by JMatPro indicate that the addition of all of these elements promotes an increase in the amount of the sigma phase, an undesirable phase because it is a hard brittle intermetallic compound. However, this undesirable phase could be eliminated from the structure by means of a solubilization heat treatment undertaken at 1200°C for two hours; this heat treatment lowered the values of hardness of the alloys. An additional aging heat treatment promoted the precipitation of chromium carbides of the type $M_{23}C_6$ as dispersed elongated bars within the cobalt matrix, which notably increased the hardness of the alloys. Each alloy was wear tested under two loads 52 and 78 N and under dry sliding and also under lubricated sliding using Hank's solution as lubricant; the tests were undertaken at a sliding speed of 0.5 m/s. Results indicated that the addition of Ti and Nb produced small amounts of TiC and NbC in addition to a light increase in the amount of the sigma phase which increased hardness in the as-cast conditions. These alloys, with Ti and Nb additions, showed the higher hardness values in the as-aged conditions. The wear resistance of the alloys was in agreement with the hardness results particularly for the dry sliding tests. Wear resistance was higher for the harder alloys (those with Nb and Ti additions in the as-aged conditions) and it was lower for the higher applied load. For the case of the lubricated wear tests, such a trend was also observed but not so clearly as for the unlubricated tests. However, friction and wear for the lubricated experiments showed values extremely low compared to these observed for the unlubricated sliding wear tests.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción

Las aleaciones base cobalto con aplicaciones biomédicas son comúnmente utilizadas en implantes ortopédicos como articulaciones de rodilla e implantes de cadera donde se exige altas propiedades como resistencia a la corrosión y resistencia al desgaste. Estas propiedades son dependientes de la microestructura del material que a su vez dependen de la composición química y el historial térmico del material. Los implantes articulares anteriormente tenían mayor demanda en población con edad avanzada donde las exigencias en cuanto a vida útil eran mínimas por el estilo de vida sedentaria de esta población, en la actualidad los implantes son utilizados por población más activa donde se requiere de una mejora en sus propiedades. Por ende, su desarrollo y estudio de nuevas modificaciones en la composición química buscando mejorar las propiedades de estas aleaciones es de suma importancia.

Los implantes biomédicos se utilizan en el cuerpo humano para reparar o alterar partes humanas naturales [1]. Debido a sus propiedades mecánicas y su aceptable biocompatibilidad, los materiales metálicos se emplean ampliamente como dispositivos protésicos como articulaciones de rodilla y cadera. Entre ellos, las aleaciones de cobalto-cromo es el material permanente más utilizado para aplicaciones de prótesis. Sin embargo, bajo el fluido dinámico del cuerpo humano y la carga repetitiva durante un largo periodo, el metal sufre degradación causando la liberación de iones metálicos generando reacciones no deseadas[2]. Se utiliza con frecuencia como una alternativa al titanio debido a su bajo costo comparable con mayor dureza y resistencia a la tracción que está fuertemente ligada a la microestructura del material, que a su vez depende de la composición química y del historial térmico del material [3]. En este proyecto se analizaron cuatro aleaciones base cobalto con distinta composición química, modificando la aleación convencional que comúnmente contiene 30%Cr, 5%Mo, 0.1%C y trazas de otros elementos, así como el balance de cobalto, se decidió adicionar un poco más de carbono 0.3% y cantidades separadas de niobio y titanio (0.5%). El objetivo era promover la formación de carburos primarios de Ti y Nb que se considera pueden contribuir a mejorar las características de resistencia al desgaste. Sin embargo, la adición de estos elementos, que se presentan como ferroaleantes, contribuye a incrementar el contenido de Fe en la aleación lo cual podría a su vez promover la formación de la fase sigma que

es indeseable para estas aleaciones ya que es una fase frágil la cual se busca evitar en la microestructura del material.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

El objetivo del presente proyecto es analizar el efecto que causa la adición de dos contenidos de carbono 0.1 y 0.3%, así como la adición de 0.5% de Ti o 0.5%Nb en la formación de carburos u otras fases y cómo la presencia de estos elementos afecta la dureza y resistencia al desgaste de una aleación CoCrMo (65%-30%-5%) generalmente utilizada en implantes de cadera y rodilla.

1.2.2 Objetivos particulares

- Fabricar cuatro aleaciones CoCrMo (Co65%-Cr30%-5%Mo-0.1%C) con dos contenidos de carbono (0, 0.1 y 0.3% en peso) y 0.5%Nb o 0.5%Ti en un horno de inducción al vacío.
- Evaluar el grado de porosidad generada por el proceso de solidificación, ya que estas aleaciones se utilizan como piezas fundidas; así como caracterizar la estructura de colada de las aleaciones.
- Realizar tratamientos térmicos de solubilización y envejecido en las aleaciones con el objetivo de solubilizar fases indeseables que afectan a las propiedades tanto mecánicas como biológicas y precipitar fases que contribuyan al mejoramiento de la resistencia al desgaste.
- Realizar ensayos de desgaste por deslizamiento para evaluar la resistencia al desgaste bajo las diferentes condiciones de procesamiento.

1.3 Justificación

En la actualidad existen una gran cantidad de materiales que suplen o restauran alguna función en el cuerpo humano sin que dañen al mismo, dentro de los materiales más utilizados se encuentran los biomateriales metálicos; que comprenden el acero inoxidable 316 y 316L, las aleaciones CoCrMo y aleaciones base titanio.

Las aleaciones CoCrMo con aplicaciones biomédicas son utilizadas primordialmente en implantes de cadera, rodilla e incluso dentales.

Una de las primordiales razones de este uso generalizado es la buena biocompatibilidad con el cuerpo humano, así como la buena resistencia al desgaste que estas aleaciones exhiben. La vida útil de los implantes metálicos ha aumentado con la tecnología y diseño de nuevos materiales, anteriormente se tenía un estimado de aproximadamente 6 años mientras que en la actualidad el reto se encuentra en un periodo de hasta 20 años para su vida útil por lo cual es importante desarrollar nuevos materiales que ofrezcan una mayor resistencia al desgaste aumentando la vida útil del implante.

La presencia de carbono en estas aleaciones genera la formación de carburos duros con los elementos presentes en la aleación, principalmente con el cromo y el molibdeno, lo cual favorece la resistencia al desgaste en dichas aleaciones. Sin embargo, la variación de la microestructura puede ser modificada mediante tratamientos térmicos, por lo tanto, es necesario encontrar un equilibrio entre estas dos propiedades mediante variación química y tratamientos térmicos para obtener una estructura adecuada.

1.4 Hipótesis

El comportamiento tribológico de los materiales depende de la microestructura y por consiguiente de la dureza del mismo. Con la adición de carbono, niobio y titanio en la aleación Co₃₀Cr₅Mo se generará la formación de carburos primarios dándole a las aleaciones un incremento en la dureza aumentando su resistencia al desgaste.

1.5 Metas científicas

Mejorar en al menos un 10% la resistencia al desgaste por deslizamiento en aleaciones CoCrMo

Formación de carburos de tipo MC (donde M es Nb y Ti) en las aleaciones con adiciones de 0.5% de Ti y Nb.

CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

A lo largo de la historia humana se ha registrado la fabricación de distintos artefactos “prótesis” con la finalidad de suplir funciones del cuerpo humano. Las prótesis son extensiones cuyo objetivo es remplazar la falta total o parcial, de un órgano o miembro. Se habla de brazos artificiales, piernas, dientes, prótesis mamarias, ojos y otros ingenios similares. El uso de prótesis se remonta hasta el antiguo Egipto, se han encontrado dos réplicas de dedo gordo del pie en una momia enterrada en las cercanías de Luxor, Egipto fabricadas con madera y cuero. Los análisis concluyen que fueron realizadas entre 950 y 750 A.C. Para los años 350 A. C, en pleno Imperio Romano se reporta la fabricación de una prótesis de una pierna hecha de hierro y bronce, con un núcleo de madera, y habría servido de apoyo a un amputado por debajo de la rodilla. Durante la edad media se reportan pocos avances en protésica. Los únicos hechos destacables, fueron una pata de palo y el gancho de mano que, sin embargo, estaba limitada a la sociedad adinerada, las prótesis para el resto eran poco funcionales y estaban más enfocadas en disimular heridas o deformidades que para ser útiles en el día a día.

Desafortunadamente, en las guerras es donde más avanzan las disciplinas médicas como la cirugía o la protésica. Fue a golpe de batalla en las que el número de amputados se encontraba por cientos cuando las prótesis empezaron a tener diseños que permitieran mayores movimientos. En 1536 el cirujano de tropas del ejército francés Ambroise Paré se convirtió en un experto en la fabricación de miembros artificiales para soldados amputados. Históricamente a Paré se le conoce como el padre de la cirugía y la protésica moderna. Quizás su invento más destacado sea una mano de hierro con una muñeca articulada y dedos móviles diseñada para el alemán Götz Berlinchingen [4].

Posteriormente, se utilizaron materiales más ligeros, como aluminio, para que las prótesis fueran más manejables, las piernas artificiales se hicieron articulables, ganando movilidad. Recordando que, a la fecha, se trataba de elementos que no tenían contacto íntimo con el tejido vivo. En este mismo siglo surge el uso de materiales metálicos para implantes médicos, siendo impulsado su desarrollo principalmente por las demandas para la reparación ósea, típicamente fractura interna, fijación de huesos largos, entre otras.

Los materiales utilizados para realizar implantes en el cuerpo humano pueden ser cerámicos, metálicos, poliméricos o compuestos. A pesar de la gran cantidad de metales y aleaciones que pueden ser producidas en la industria, solo unos pocos son biocompatibles y capaces de tener un largo éxito como material de implante.

El uso de materiales metálicos para implantes médicos se remonta a mediados del siglo XIX, siendo su desarrollo impulsado principalmente por las demandas para la reparación ósea, típicamente fractura interna, fijación de huesos largos, entre otras. En 1860 se implementó una técnica quirúrgica por Lister siendo un tratamiento para fracturas abiertas utilizando un antiséptico elaborado con cloruro de zinc y sulfitos y, desde entonces, los biomateriales metálicos han predominado en la cirugía ortopédica, jugando un papel importante en la mayoría de los implantes ortopédicos, incluidos los implantes temporales (por ejemplo, placas óseas, pasadores y tornillos) e implantes permanentes (por ejemplo, remplazos totales de articulaciones) [5]. Al mismo tiempo los biomateriales metálicos han encontrado nuevas aplicaciones en la práctica dental y de ortodoncia, incluido la implantación de raíces y rellenos dentales.

A lo largo de la historia, estadísticamente se ha reportado un incremento en la utilización de este tipo de implantes. Los datos estadísticos nacionales obtenidos a través del censo de población realizado en 2010 evidencia que del total de personas con discapacidad en el país, 58% sufren de dificultad para moverse, caminar, o extremidades artificiales como resultado de un accidente, una enfermedad, edad avanzada entre otros factores que los fuerza a utilizar distintos artefactos para realizar actividades básicas como caminar, subir o bajar escaleras entre otras [6]. Así pues, la reconstrucción protésica ha tenido durante décadas buenos resultados a nivel mundial en cadera, rodilla, hombro y pequeñas articulaciones, sin embargo, la medicina enfrenta nuevos retos debido a que los pacientes cada día son más jóvenes y económicamente más activos. En 2017 el número de prótesis de rodilla colocadas en países de la OCDE asciende a los 251 en Suiza, seguido por Australia con 227 y en último lugar México con 4 por cada 100000 habitantes [7]. Con el exitoso uso rutinario de la variedad de los biometálicos, problemas asociados con el mantenimiento a largo plazo y la integridad de los implantes también han surgido en temas críticos como la toxicidad sistémica de los iones metálicos liberados debido a la corrosión, falla por fatiga de los componentes estructurales debido a la carga repetitiva, y desgaste de las articulaciones debido al movimiento. La vida útil de los implantes metálicos ha aumentado con la tecnología y diseño de nuevos

materiales, anteriormente se tenía un estimado de aproximadamente 6 años mientras que en la actualidad el reto se encuentra en un periodo de hasta 20 años para su vida útil.

Las aleaciones metálicas con utilidad biomédica principalmente se centran en cuatro categorías basados en el elemento principal de aleación; aceros inoxidables, aleaciones base Ti, aleaciones base Co y otros (por ejemplo, NiTi y aleaciones Mg y Ta). La última aleación mencionada se ha desarrollado recientemente debido a sus propiedades únicas como aleación con memoria de forma de NiTi y la degradabilidad de las aleaciones Mg que podrían potencialmente cubrir tejidos más especializados.

Las aleaciones de cobalto son las más utilizadas para fines ortopédicos y fueron inicialmente desarrolladas por E. Haynes a principios del siglo XX. Haynes desarrolló una serie de aleaciones cobalto llamadas Stellites, en 1913 las aleaciones CoCrW fueron patentadas teniendo como especificaciones en su contenido 30% Cr, 7% W y 0.5% C; más adelante el tungsteno fue remplazado por 5% Mo, esto debido al efecto en el refinamiento de grano, mejoramiento en la solución sólida y un aumento en la resistencia a la corrosión. La composición química de las aleaciones CoCrMo no ha cambiado significativamente desde entonces. El mayor cambio se relaciona con el estricto control del contenido de carbono y, en consecuencia, la distribución más homogénea de los carburos generados por la adición del mismo, lo que repercute en la resistencia al desgaste del material y la variación en la composición química puede sacar a la aleación de los estándares permitidos en la liberación de los iones metálicos afectando la biocompatibilidad [5,6].

En este proyecto se fabricaron aleaciones base CoCrMo con aplicaciones biomédicas por lo cual se dará un panorama más detallado sobre la clasificación de estos materiales con la finalidad de su mejor entendimiento.

2.1 Biomateriales

Los materiales que interactúan con sistemas biológicos se denominan biomateriales, son materiales utilizados para ser implantados dentro de un sistema vivo. Estos materiales reemplazan o restauran alguna parte del cuerpo, de tal manera que van a estar en contacto de forma permanente o intermitente con sus fluidos, por lo que deben ser compatibles con él y no producir reacciones no deseadas. Estos materiales tienen en la actualidad distintas aplicaciones que abarcan desde prótesis

(por ejemplo implantes de cadera y válvulas cardíacas artificiales), regeneración de tejidos, dispositivos médicos, hasta la administración de fármacos [1,7,8]. Una de las primeras definiciones de “biomateriales” fue dada en 1987 por Williams, *“un biomaterial es un dispositivo médico, destinado a interactuar con sistemas biológicos sin causar un grado inaceptable de daño”*[12]. Williams sugiere que la biocompatibilidad cubre todos los aspectos de la función del biodispositivo, incluida la interacción de células y tejidos con los biomateriales implantados, la biocompatibilidad de los biomateriales se clasifica según su capacidad para inducir la muerte de células o tejidos (citotoxicidad), formación de cáncer (carcinogenicidad), a daño genético (mutagenicidad), respuestas inmunes (pirogenicidad y alergenidad) o coagulación sanguínea (trombogenicidad). Teniendo en cuenta estos tipos de problemas de biocompatibilidad que también va de la mano de la aplicación de diseño, es decir, se espera que un material utilizado en implantes esté hecho de materiales no tóxicos y, por lo tanto, no cause reacciones inflamatorias o alérgicas medibles en el cuerpo humano. Sin embargo, un material utilizado satisfactoriamente en una cirugía ortopédica puede ser inadecuado en aplicaciones cardiovasculares debido a sus propiedades trombogénicas no aceptables para este sistema. Otros factores importantes para el diseño de un implante es la geometría, propiedades físicas y mecánicas. Por lo anterior es fundamental conocer la clasificación de los materiales biomédicos para ser asignada su aplicación.

2.1.1 Clasificación de materiales biomédicos

Los dispositivos médicos están clasificados por distintas autoridades gubernamentales, por mencionar algunas, la Administración de Alimentos y Medicamentos por sus siglas en inglés (FDA), la Oficina de Dispositivos Médicos de Salud de Canadá, la Comisión Europea de Salud y Consumidores (ECHC) y la Administración de productos Terapéuticos (TGA). La clasificación de los dispositivos médicos se basa en la complejidad del dispositivo, el nivel de control necesario para garantizar su seguridad y eficiencia, en Australia se otorga una clasificación más alta a los dispositivos con mayor grado de inactividad, dependiendo del tejido al que se aplica el dispositivo. En general se clasifican en cuatro categorías de acuerdo con el grado de interacción con el organismo que tendrá el biomaterial en función [13]:

- Uso no invasivo y/o transitorio, por ejemplo, uso dérmico; instrumentos quirúrgicos, barreras mecánicas. Las restricciones son muy generales y su riesgo a la salud es catalogado como bajo.

- Mínimamente invasivo, a corto plazo, por ejemplo, ojos, canal auditivo; lentes de contacto, sondas de ultrasonido. Tiene restricciones de forma general y específico con riesgos a la salud en baja/moderado.
- Contacto de corto a medio plazo con sangre, mucosidad oral/nasal; implantes ortopédicos, máquinas de diálisis. Las restricciones son de control general y aprobaciones previas a la comercialización debido a que el riesgo a la salud es moderado/alto.
- Contacto a medio y largo plazo, implantes crónicos, sistemas de control; marcapasos, bombas de perfusión, stents vasculares. Las restricciones son muy altas debido al considerado riesgo a la salud “alto”.

Los biomateriales son elegidos específicamente en función de su compatibilidad con el tejido huésped y la integridad estructural sobre su vida diseñada, por lo anterior los materiales pueden ser clasificados en otra categoría según el material con el que es fabricado; metales, cerámicos, polímeros y compuestos descritos a continuación:

Cerámicos: Las principales características de los materiales cerámicos son su fragilidad, alta dureza, aislamiento térmico y eléctrico, y alta resistencia a la corrosión. Los materiales cerámicos con aplicaciones biomédicas, generalmente denominados biocerámicos son mayormente utilizados en aplicaciones relacionadas con la reparación del sistema esquelético, que comprende huesos, articulaciones y dientes, y para aumentar tanto el tejido duro y blando. Según los tipos de biocerámicas y las interacciones del tejido del huésped, se pueden clasificar como bioinertes (alúmina y zirconia) o bioactivos (fosfatos de calcio, vidrios bioactivos, y vitrocerámicos); los cerámicos bioactivos pueden ser reabsorbibles o no reabsorbibles y todos ellos pueden fabricarse en forma de masa porosa o densa o en gránulos o revestimientos. [14]

Polímeros: Tienen propiedades cercanas a los tejidos vivos. Son los biomateriales más usados en implantes e ingeniería de tejidos. Estos materiales comúnmente son utilizados como implantes biomédicos, vehículos de administración de fármacos e incluso las formulaciones de fármacos terapéuticos. Una posible clasificación de biopolímeros según su origen, organiza a éstos en tres grandes categorías [14]:

- Biopolímeros naturales, sintetizados por los seres vivos, como ácidos nucleicos (ADN, ARN, etc.), proteínas (fibrinas, globulinas, etc.), polisacáridos (celulosa, alginatos, etc.).
- Biopolímeros derivados, sintetizados artificialmente, pero a partir de sustancias naturales, como los celuloideos.
- Biopolímeros sintéticos, empleados en implantes, como siliconas.

Además, éstos últimos se dividen, en aplicaciones de la ingeniería de tejidos de la siguiente manera

- Poliésteres alifáticos saturados: ácido poli-láctico (PLA), ácido poliglicólico (PGA), ácido poliláctico-co-glicólico (PLGA) y copolímeros y ácido policaprolactona (PCL).
- Poliésteres lineales no saturados: Polipropileno fumarato (PPF).
- Poliésteres alifáticos: Polihidroxialcanoatos (PHB, PHBV, P4HB).

Los biopolímeros sintéticos son capaces de experimentar una degradación hidrolítica, por lo que es el grupo de polímeros a tener más en cuenta en este proyecto fin de carrera, en concreto, el ácido poli-láctico y sus copolímeros.

En Figura 2.1, se muestra esquemáticamente los factores más importantes a considerar en materiales con aplicaciones biomédicas.

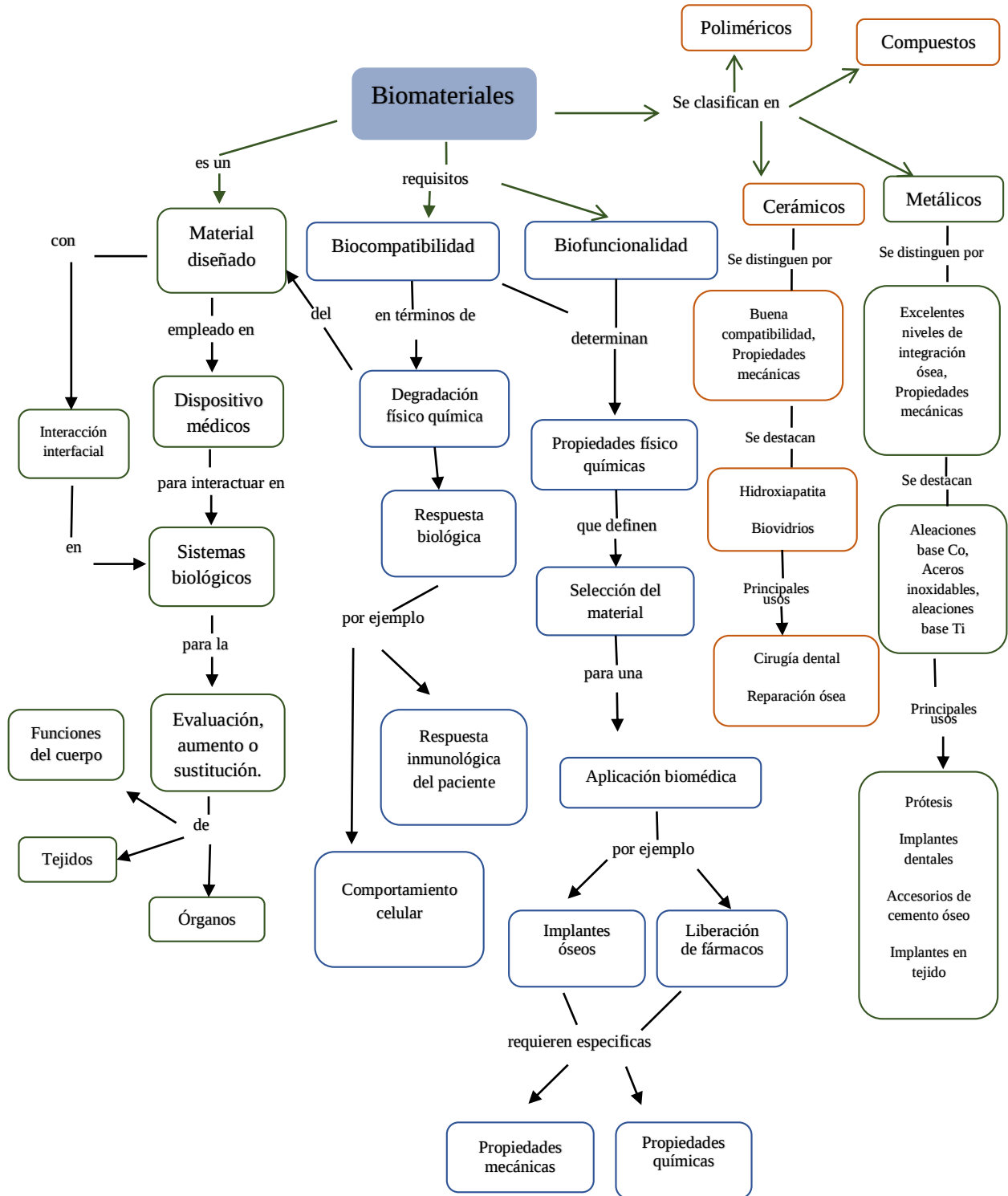


Figura 2.1 Biomateriales

Biomateriales metálicos: Los biomateriales altamente funcionales y seguros pueden contribuir al desarrollo de tecnologías médicas y dentales e ingeniería de tejidos. Debido a la resistencia mecánica y la ductilidad de los biomateriales metálicos, podían remplazar el tejido duro dañado. Se sabe que el 70-80 % de los implantes se fabrican con biomateriales metálicos como los aceros inoxidables, las aleaciones cromo-cobalto y las aleaciones de titanio debido a que exhiben alta resistencia mecánica y excelente ductilidad necesaria en este campo. Sin embargo, la principal limitación es la liberación de iones metálicos tóxicos que pueden provocar diversas reacciones tisulares adversas y/o reacciones de hipersensibilidad [15].

Aleaciones base titanio: El titanio es el único metal puro que puede usarse en implantes y prótesis. Las aleaciones a base de titanio, que son las más usuales en ortopedia, poseen dos fases alotrópicas (α y β) que aparecen según la temperatura. El añadido de aluminio (6%) y de vanadio (4%) hace posible que estas dos fases coexistan a la misma temperatura. A esta aleación se le denomina clásicamente como Ti6Al4V. Más tarde y con el fin de evitar los posibles efectos tóxicos del vanadio, en la composición de las aleaciones a base de titanio aparecieron otros elementos. En comparación con las aleaciones base cobalto y los aceros inoxidables, las aleaciones base titanio han demostrado ser superiores en términos de biocompatibilidad debido a su resistencia a la corrosión. Sin embargo, el material tiene mala resistencia a la tribocorrosión causando algunas relaciones alérgicas en el cuerpo humano[16].

Aleaciones α comúnmente conocidas como primera generación. La aleación representativa de esta clasificación es el titanio CP (98.9-99.6% Ti) que es esencialmente todo titanio α con resistencia relativamente baja y alta ductilidad, el UTS y el límite elástico que varía de 240 a 550 MPa, y de 170 a 480 MPa, respectivamente, como resultado de variaciones en los niveles intersticiales de impurezas (O y Fe principalmente) y la resistencia aumenta a medida que aumenta su contenido. Existen aleaciones CP-Ti casi α , es decir, tienen pequeñas adiciones de estabilizadores β también clasificadas como superaleaciones. Desafortunadamente, sus aplicaciones en dispositivos médicos se han visto limitadas por su baja resistencia en las condiciones ambientales en comparación de las aleaciones CP-Ti β [17].

Las aleaciones de titanio de segunda generación (aleaciones de titanio β) se han desarrollado e investigado con gran interés. La mayoría de los potenciales biomateriales son aleaciones β Ti. Muchas investigaciones se han centrado en el desarrollo de aleaciones de titanio de fase β y casi β

con elementos no tóxicos y estabilizadores de la fase β como Mo, Ti y Zr [18]. Se consideran relativamente seguros, en comparación con el vanadio y el aluminio. En estas aleaciones la fase β puede ser retenida completamente a temperatura ambiente con un enfriamiento suficientemente rápido, después de un tratamiento con solución. Estas aleaciones tienen una excelente conformidad en frío y tienen también una alta capacidad de endurecimiento. Posterior a un tratamiento de envejecido a 450-650 °C, las partículas finas de la fase α pueden precipitar y distribuirse en la matriz β , que es esencialmente la microestructura deseada en términos de fortalecimiento del precipitado. El desarrollo de estas aleaciones en implantes ortopédicos tuvo lugar en 1990 las ventajas principales de las aleaciones β Ti incluyen módulos de elasticidad inferiores, buena resistencia a la corrosión y mayor biocompatibilidad en comparación con las aleaciones Ti α y otras aleaciones α - β [19].

Las aplicaciones biomédicas de las aleaciones base titanio para los grados CP-Ti incluyen marcapasos, alojamientos para dispositivos de asistencia ventricular y bombas de infusión implantables, implantes dentales, implantes maxilofaciales y craneofaciales, y piezas de repuesto para articulaciones de cadera, rodilla, hombro, columna vertebral, codo y muñeca; dispositivos de fijación de huesos como clavos, tornillos, grapas y tuercas para cirugía ortopédica[15].

Aceros inoxidables: El acero inoxidable es el nombre genérico de varias aleaciones a base de hierro con un alto porcentaje (11-30% en peso) de cromo y cantidades variables de níquel. Los aceros inoxidables se pueden clasificar en dos grupos: los tipos cromo y cromo-níquel, según su composición química. Alternamente, también pueden clasificarse en cuatro familias en función de la microestructura característica de las aleaciones: martensítica, ferrítica, austenítica o dúplex (austenítica más ferrítica). Los principales elementos aleantes para los aceros inoxidables con aplicaciones médicas son el Cr, Ni, Mo, Mn y N. El Cr acelera la pasivación y mejora la resistencia a la corrosión en soluciones de ácido oxidante y resistencia a la corrosión por picadura en soluciones de cloruros. El Mo contribuye a la estabilidad de las películas pasivas y mejora la resistencia a la corrosión en soluciones de cloruro. El Mn estabiliza la fase austenita, aumenta la solubilidad de N y disminuye la susceptibilidad magnética [10,11]. En la Tabla 2.1, se muestra esta clasificación, aplicaciones y algunos ejemplos para cada categoría.

Tabla 2.1 Categorías de los aceros inoxidable y aplicaciones médicas típicas [13].

Tipo de material	Grado de aplicación	Ejemplos
Martensítico	Instrumentos dentales y quirúrgicos.	Curetas óseas y gubias, fresas dentales, cinceles dentales, curetas, exploradores, elevadores y separadores de raíces, fórceps, hemostatos, retractores, alicates de ortodoncia y escalpelos
Ferrítico	Instrumentos quirúrgicos muy limitados	Mangos sólidos para instrumentos, pasadores de guía y sujetadores.
Austenítico	Un gran número de dispositivos médicos no implantables. Muchos implantes a corto plazo Remplazo totales de cadera	Cánulas, cubetas de impresión dental, pasadores guía, huecos, agujas hipodérmicas, esterilizadores de vapor, gabinetes de almacenamiento y superficies de trabajo, y retractores torácicos. Remplazos totales de cadera.
Dúplex	Aún no tiene aplicaciones en el campo biomédico.	

El uso de acero inoxidable en implantes médicos comenzó en la década de 1930, cuando aún no se tenían establecidos los estándares de citotoxicidad. Por lo tanto, no existen registros de análisis “in vivo” o “in vitro” que se centren en la biocompatibilidad de los aceros inoxidable a partir de este periodo. Sin embargo, para los años 60 y 70, se reporta una biocompatibilidad razonablemente buena. Los aceros 316L y sus variaciones son las utilizadas para implantes médicos. Si bien los aceros inoxidable 316L son mucho más fuertes que los huesos, en términos de módulo elástico, UTS y resistencia a la fractura, su historial de aplicación clínica ha revelado que no son seguros para usarlos en un dispositivo permanente en sitios de carga, comparado con las aleaciones base Co y base Ti; el comportamiento por fatiga es menormente reportado debido a que estos son

utilizados a corto plazo en el cuerpo humano por su alta degradación corrosiva, en el campo de la biocompatibilidad estas aleaciones en comparación con las aleaciones base Co y base Ti no es tan buena debido a sus mayores tasas de corrosión. Hoy en día, los aceros inoxidable 316L se usan raramente en implantes a largo plazo. Sin embargo, su bajo costo ha mantenido su aplicación en gran cantidad de dispositivos temporales, como fijación interna de fracturas y la tracción de la columna vertebral, tornillos óseos y otros más expuestos en la Tabla 2.1. El uso de implantes a corto plazo (pocos meses a años) no garantiza que no existan fallas en los implantes colocados, pues se han expuesto diversos casos de implantes de acero inoxidable fracturados durante su uso sometiendo al paciente a procesos quirúrgicos adicionales y traumas alternos [13].

Aleaciones base Co-Cr-Mo: Las aleaciones base cobalto para aplicaciones quirúrgicas se caracterizan por ser no magnéticas, resistentes al desgaste, a la corrosión y alta resistencia (incluso a temperaturas elevadas). Los tipos recomendados para aplicaciones en implantes son las aleaciones forjadas, aunque se utilizan en ocasiones las aleaciones coladas a la cera perdida, del tipo CoCrMo (VitalliumTM)[21].

Como se ha mencionado anteriormente en este proyecto se fabricaron aleaciones base cobalto con modificaciones en la composición química por lo cual es importante entrar más a detalle en las especificaciones, aplicaciones y propiedades de estas aleaciones.

2.2 Aleaciones base Co-Cr-Mo

El comienzo de la aplicación de las aleaciones base cobalto data de principios del siglo XX, cuando Elwood Haynes patentó las aleaciones llamadas Stellites. Desde entonces el uso de las aleaciones base Co en aplicaciones quirúrgicas se relacionan principalmente con prótesis ortopédicas para rodilla, el hombro y la cadera, así como dispositivos de fijación de fractura. Son implantes típicos a largo plazo por lo que es importante la resistencia a la corrosión y la biocompatibilidad.

Las aleaciones CoCrMo (VitalliumTM), están normalizadas bajo la ASTM F75, tienen la siguiente composición química; 59-69% Co, 27-30% Cr, 5-7% Mo. Sin embargo, poseen las más bajas propiedades mecánicas de toda la familia de aleaciones Co-Cr. Estas aleaciones son muy usadas por su bajo costo y por la facilidad para producir formas difíciles. Las aleaciones CoCrMo forjadas están normalizadas en la ASTM 799, su composición química es 58-59% Co, 27-30% Cr, 5-7%

Mo. Poseen propiedades de resistencia a la fluencia, a la tensión y a la fatiga las cuales son el doble de las exhibidas por la ASTM F75 añadiendo diversos elementos (molibdeno, tungsteno, níquel). Muchas propiedades de la aleación se originan de la naturaleza cristalográfica del cobalto, el endurecimiento por solución sólida efecto del cromo y molibdeno, la formación de carburos impuesta por el cromo[11,13].

2.2.1 Composición química de la aleación Co-Cr-Mo

Las aleaciones biomédicas están estandarizadas, las aleaciones de tipo CoCrMo (Vitallium™) comúnmente utilizadas para propósitos ortopédicos están regidas por la ASTM F75 que al paso de los años ha sufrido modificaciones en su composición química con el propósito de mejorar las propiedades bioquímicas y mecánicas según sea lo requerido. Al modificar el Vitallium, estas aleaciones se han desarrollado en varias composiciones, como se indica en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Aleaciones de CoCr utilizadas en implantes quirúrgicos.

Norma ASTM	Composiciones nominales	Estado de fundición / forjado	Aplicación médica
F75-98	Co – 28Cr – 6Mo	Fundición	Implante permanente
F90-97	Co – 20Cr – 15W – 10Ni	Forjado	Implante a corto plazo
F562-95	Co – 35Ni – 20Cr – 10Mo	Forjado	Implante permanente
F563-95	Co – Ni – Cr – Mo – W – Fe	Forjado	Implante a corto plazo
F799-99	Co – 28Cr – 6Mo	Forjado	Implante permanente
F961-96	Co – 35Ni – 20Cr – 10Mo	Forjado	Implante permanente
F1058-97	Co – Cr – Ni – Mo – Fe	Forjado	Implante permanente
F1537-94	Co – 28Cr – 6Mo	Forjado	Implante permanente

Cada modificación en la composición química de estas aleaciones se ha realizado con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas y asignarles nuevas aplicaciones. Cada elemento aporta distintas propiedades al material las cuales se explican de forma simplificada en la Tabla 2.3 donde se describen elementos más comunes que se han añadido las aleaciones descritas.

Tabla 2.3 Roles de los elementos de aleación [10].

Elementos	Resistencia a la corrosión	Sobre microestructura	En las propiedades mecánicas
Cr	Cr ₂ O ₃ a la resistencia a la corrosión	Forma Cr ₂₃ C ₆	• Mejorar la resistencia al desgaste
Mo	Aumenta la resistencia a la corrosión.	Refinar tamaño de grano	• Mejorar el endurecimiento por solución sólida
Ni	Aumenta la resistencia a la corrosión.		• Mejorar el endurecimiento por solución sólida
C		Forma Cr ₂₃ C ₆	• Aumentar la colabilidad
			• Mejora la resistencia al desgaste
			• Aumenta la colabilidad
W	Disminuir la resistencia a la corrosión.	Reduce las cavidades de contracción, hoyos por gases y la segregación de los límites de grano	• Mejora el endurecimiento por solución sólida
			• Disminuye la resistencia a la fatiga por corrosión

La composición química de la aleación es un factor determinante para la microestructura que ésta desarrollará en el proceso de fabricación, así bien como los tratamientos térmicos o mecánicos a los que ésta será sometida. La microestructura obtenida en un material define las propiedades físicas y mecánicas que el material tendrá en su vida útil, así como el ambiente al que estará sometido.

2.2.2 Microestructura

El cobalto puro tiene una microestructura hexagonal compacta (hcp) a temperatura ambiente, y muestra una transformación alotrópica a una estructura cúbica centrada en las caras (fcc) a 400°C. Las aleaciones CoCrMo fabricadas por el proceso de colada están estandarizadas bajo la norma ASTM F75 de acuerdo al diagrama de fases (Figura 2.3[3]) la microestructura de estas aleaciones se conforma por una matriz metaestable γ (fcc) y ϵ (hcp) así como la fase σ , carburos $M_{23}C_6$ entre otros que serán descritos a continuación [23].

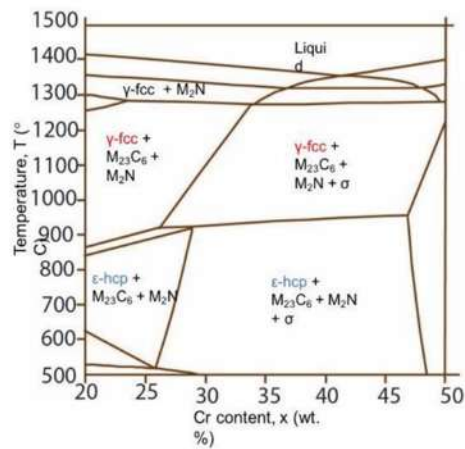


Figura 2.3 Diagrama de fases para Co-xCr-6Mo-0.23C-0.17N. [3]

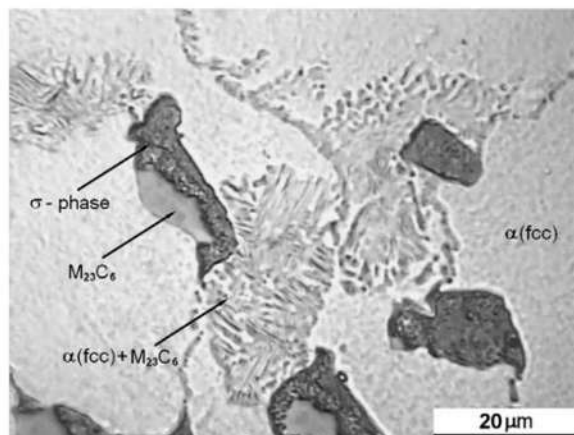


Figura 2.2 Identificación microestructural de una aleación CoCrMo en condiciones de colada.

Las aleaciones Co-Cr-Mo típicamente contiene C y N para evitar la formación de la fase σ (Co(Cr, Mo)). Los elementos C y N forman precipitados de carbonitruro en aleaciones Co-Cr-Mo durante los procesos de solidificación y tratamiento térmico.

La variación del contenido de carbono afecta la intensidad de las fases generadas durante la solidificación del material (Figura 2.4). Numerosos tipos de precipitados se han informado que ocurren en las aleaciones Co-Cr-Mo como el σ , tipo $M_{23}X_6$, η (tipo M_6X - $M_{12}X$), π (tipo M_2T_3X), χ , tipo M_7X_3 y fases tipo M_2X (donde M y T representan elementos metálicos, y X representa C y/o N), la morfología de estas fases reportadas, se observa en la Figura 2.5.

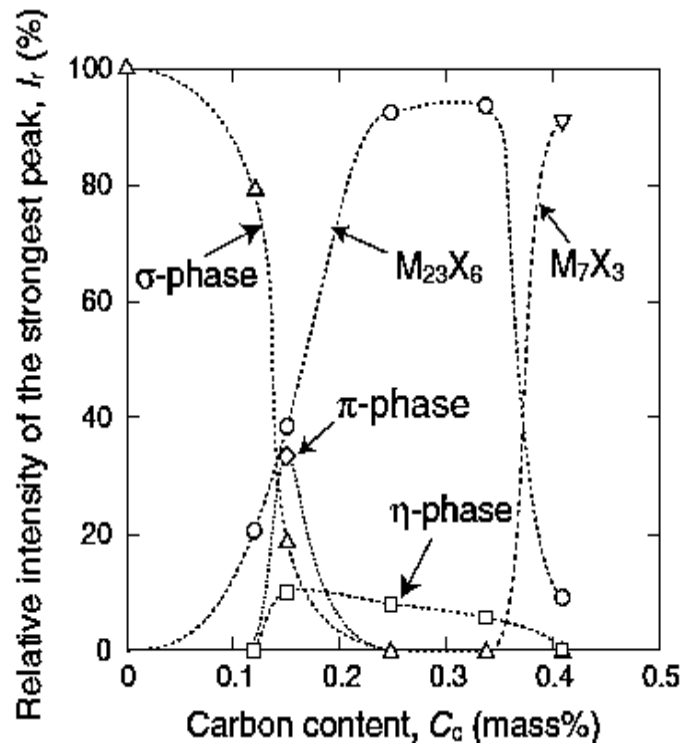


Figura 2.4 Efecto del contenido de carbono en las intensidades relativas de los picos más fuertes de precipitados en la aleación Co-28Cr-6Mo-(0 to 0.41)C en condiciones de colada [22].

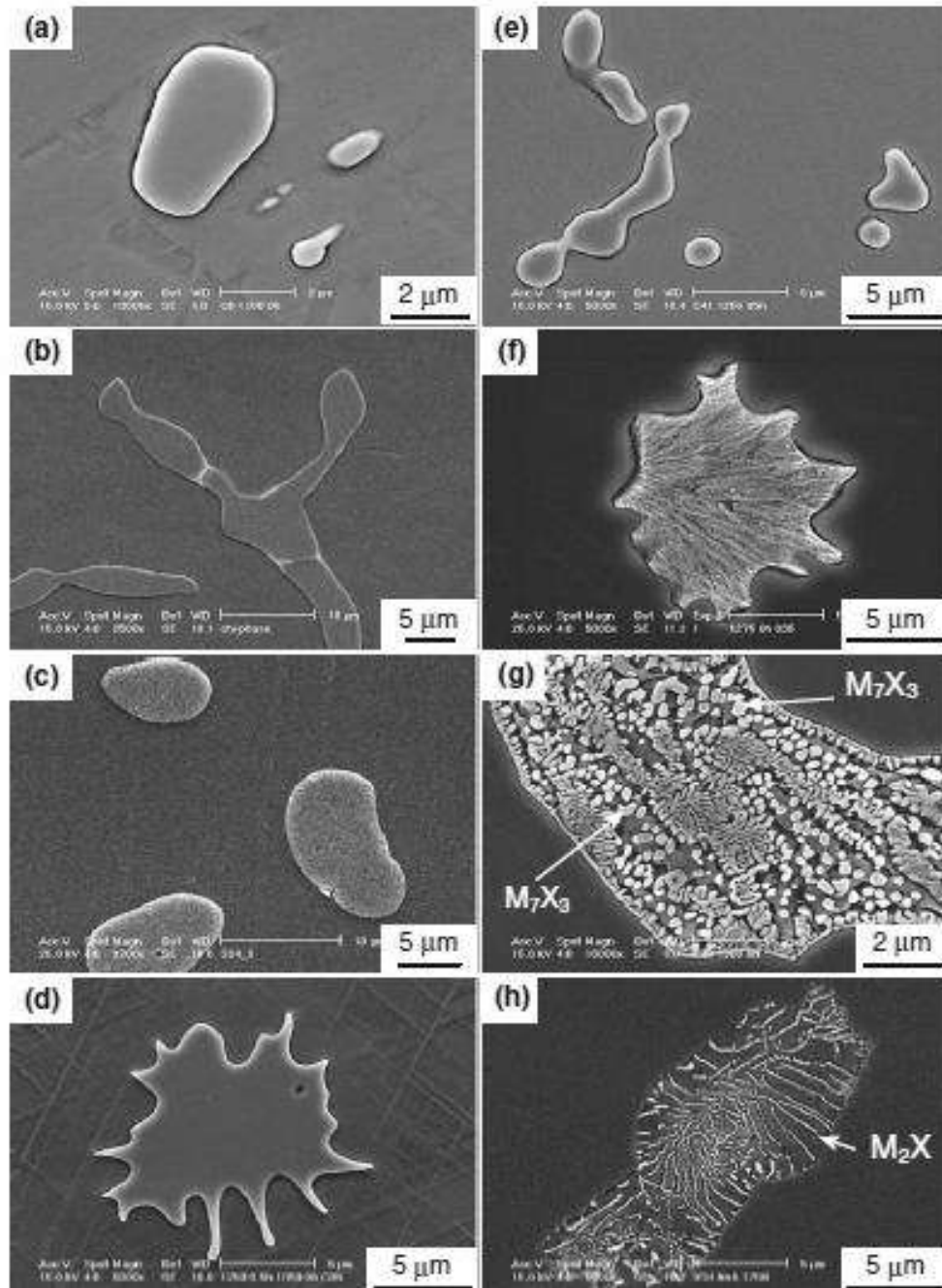


Figura 2.5 Morfología de los precipitados observados en la aleación biomédica Co-Cr-Mo: (a) fase σ (bloque- denso), (b) fase χ (bloque- denso), (c) fase η (bloque- denso), (d) fase π -p (estrella- densa), (e) tipo $M_{23}X_6$ (bloque- denso), (f) tipo $M_{23}X_6$ (como estrella con patrones de rayas), (g) tipo M_7X_3 (como una estrella con microestructura complicada), y (h) tipo M_2X (colonia con forma laminar) [22].

La presencia de los precipitados depende de la composición química de la aleación, así como los procesos de tratamientos térmicos. Rosenthal y col.[24] reportan las fases características de una aleación F-75 en condiciones de colada, reportando la presencia de la fase σ así como la presencia de carburos tipo $M_{23}C_6$. Narushima y col. [25] reportan la presencia de las fases anteriormente mencionadas en aleaciones Co-Cr-Mo con aplicaciones biomédicas, el efecto de ser tratadas térmicamente, así como el efecto que generan los elementos aleantes como N, C, Si y Mn. Ellos concluyen el efecto del carbono en la aleación Co-28Cr-6Mo-(0.12-0.35)C en condiciones de colada disminuye la presencia de la fase sigma, con 0.16%C se reporta la presencia de la fase π (tipo M_2T_3X) que, posteriormente, al aumentar el contenido de carbono, ya no se encuentra presente esto debido a la cinética de transformación (Figura 2.4) y a mayor contenido de carbono la presencia de las fases tipo $M_{23}X_6$, η (M_6X y $M_{12}X$) y tipo M_7X_3 se incrementa su intensidad. La precipitación de las fases y las regiones de completa disolución según la temperatura son presentadas en la Figura 2.6, donde los incisos b) y e) son similares a las aleaciones propuestas en este proyecto.

El efecto del Si en la aleación Co-Cr-Mo el tiempo de espera para la disolución completa del precipitado, y hay dos razones probables para esto. Uno es la formación de la fase π en las aleaciones que contienen Si a temperaturas de tratamiento térmico relativamente bajas tales como 1523 K (1250°C). El N es un estabilizador de la fase γ (FCC) en aleaciones Co-Cr-Mo y suprime la transformación de la fase γ a la fase ϵ , que lo convierte en un elemento efectivo para mejorar las propiedades mecánicas y trabajabilidad de estas aleaciones. Como se mencionó anteriormente, los

tratamientos térmicos juegan un papel importante en la formación de los precipitados y consecuentemente, en la modificación de las propiedades mecánicas.

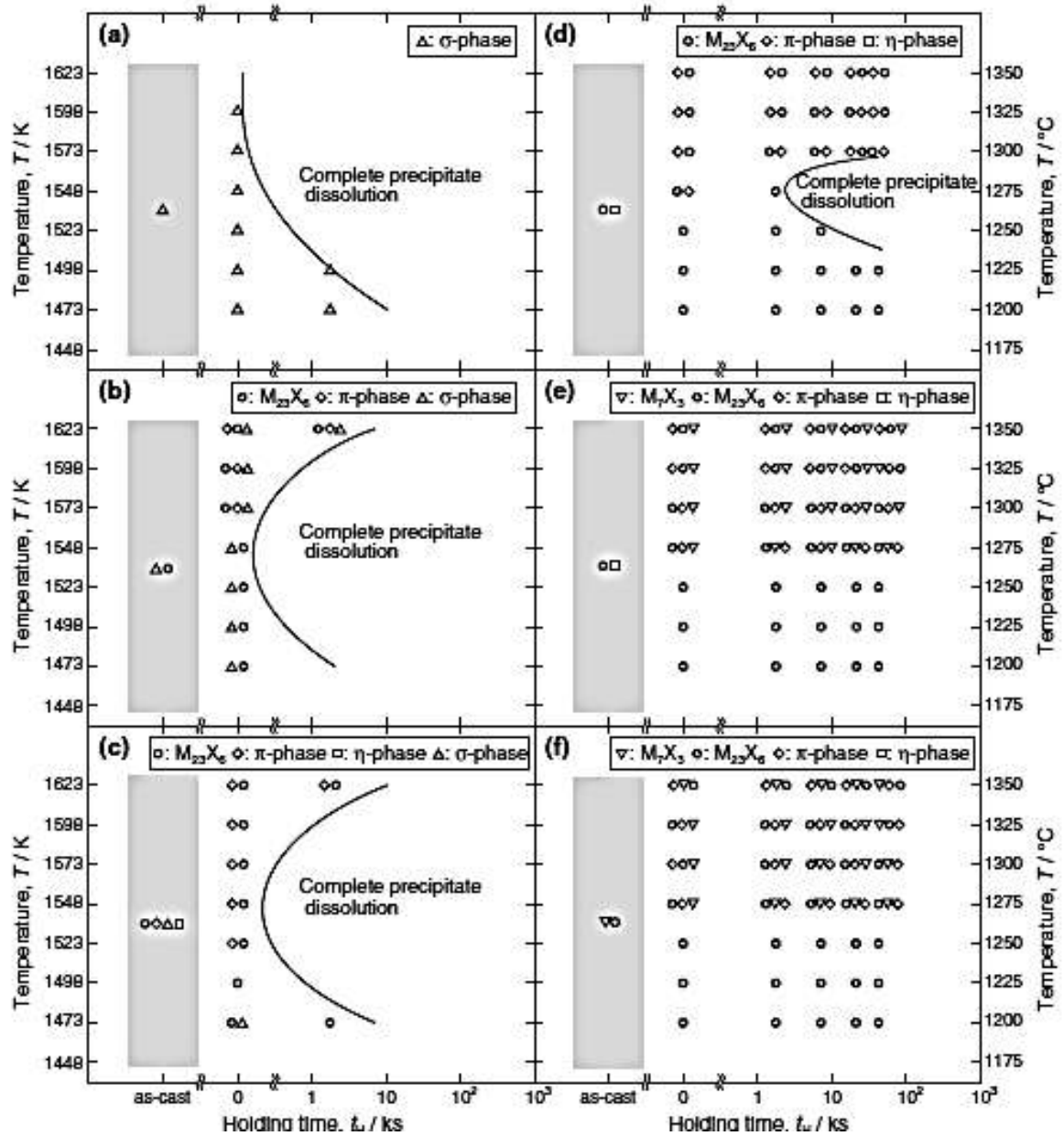


Figura 2.6 Precipitación de fases y región completa de disolución de precipitados en aleación Co-28Cr-6Mo con a) 0, (b) 0.12, (c) 0.16, (d) 0.24, (e) 0.33, y (f) 0.41% en masa de C [25].

2.2.3 Procesamiento metalúrgico de aleaciones Co-Cr-Mo

El objetivo final del metalurgista es diseñar un proceso de producción que permita obtener un producto que cumpla un conjunto de especificaciones, es decir, con determinadas propiedades mecánicas. Las propiedades de la fundición están definidas por su microestructura, que está determinada por los cambios de fase que ocurren durante el enfriamiento del material en el molde. Por este motivo, el objetivo primario que se debe cumplir para lograr una pieza con las características deseadas es diseñar un proceso que produzca una microestructura acorde a las mismas. Actualmente es habitual el uso de modelos metalúrgicos que simulan los cambios de fase microscópicos, aplicando leyes de nucleación y de crecimiento, capaces de aportar información sobre las características microestructurales del material. Estos modelos metalúrgicos microestructurales se acoplan a modelos macroscópicos de transporte y mecánicos [26]. Usualmente, los materiales metálicos pasan por procesos de fundición, solidificación, conformación y tratamientos térmicos. Cada material es sometido a distintas condiciones en cada una de las etapas mencionadas según sea el propósito deseado. Las aleaciones CoCrMo comúnmente se obtienen mediante microfusión o colado[20].

2.2.3.1 Fabricación de aleaciones Co-Cr-Mo

El proceso de fabricación de aleaciones consiste en la fundición de la materia prima para la formación de lingotes o piezas con geometrías requeridas, con una composición química deseada.

El molde cerrado es la forma más importante de producción en las operaciones de fundición de estas aleaciones. Recordando que existe una infinidad de materiales con los que se elaboran los moldes, el más común en la industria son los moldes de arena. Tan pronto como el material fundido en el molde empieza a enfriarse, y conforme desciende la temperatura lo suficiente, al punto de solidificación de un metal puro, empieza la solidificación que involucra un cambio de fase en el metal [27]. El control de la estructura de solidificación constituye un objetivo primordial en diferentes procesos de obtención de las aleaciones metálicas. Entre los parámetros estructurales que resultan de mayor importancia están la dirección y el tamaño de los granos. Uno de los fenómenos que dificulta la obtención de granos uniformes es la transición de estructura columnar a equiaxial (TCE), que puede ocurrir durante la solidificación. [28].

Las aleaciones CrCoMo son fabricadas utilizando la técnica de fundición al vacío debido a que ésta tiene como principal ventaja reducir el contenido de gases en los metales, tales como H_2 , O_2 y SO_2 . Estos son absorbidos en pequeñas cantidades, difíciles de detectar, que producen grandes cambios en las propiedades mecánicas. Si la liberación de estos gases disueltos no fuera correcta, se podría producir la aparición de poros. Pueden ser eliminados por medio de un tratamiento térmico o bien bajo las condiciones apropiadas de fundición. La fundición al vacío posee ventajas como disminuir la oxidación y mantener sin variación los constituyentes de las aleaciones, no obstante, se ha demostrado que el solo hecho de reducir la presión sobre el metal fundido no asegura la eliminación de la porosidad debida a los gases, que como se mencionó, son causantes de cambios en las propiedades mecánicas. Por lo anterior, la mejor manera de producir estas aleaciones es bajo condiciones de atmósfera controlada o vacío [29].

Como se mencionó anteriormente tras la colada, el material presentará una serie de defectos que afectará en gran medida sus propiedades; estos defectos son[30]:

Porosidad: es el defecto de fundición por el cual se observa la existencia de poros de diversos gases, según la causa de la misma, diseminados en ciertas zonas de la masa de la pieza. Se pueden presentar en forma de microporosidad o en forma de macroporosidad. Las causas que provocan este defecto pueden ser diversas:

1. Liberación de los gases al pasar del estado sólido a líquido: la solubilidad de los gases aumenta con la temperatura y experimenta una gran variación de solubilidad en el paso del líquido a sólido. Si en el proceso de solidificación los gases disueltos que se liberan no encuentran el camino de salida al exterior, quedan ocluidos en la masa sólida conformando la porosidad.
2. Liberación de gases por los productos de la reacción de los componentes en la masa líquida o en las paredes del molde: en ocasiones la porosidad se debe a los gases producto de reacciones que tienen lugar en el interior de la masa fundida, bien entre sus componentes o bien entre éstos y las paredes del molde. Estos poros son más esféricos y distribuidos por toda la masa.
3. Contracción de la masa fundida en el proceso de solidificación: los cambios de volumen durante la solidificación se realizan en tres etapas; la primera es la contracción en el líquido y se puede compensar colando el material adicional en los bebederos del molde conforme

se pierde el sobrecalentamiento. La segunda es contracción de solidificación, etapa en la cual se forman los rechupes o grandes poros debido a la imposibilidad de suministro de líquido por el aislamiento sólido. Y la tercera es la contracción en estado sólido que tiene lugar después de la solidificación y es la causa principal del cambio dimensional a un tamaño menor.

Grietas de fundición: son producidas por el desgarro en caliente debido a los cambios de volumen en el enfriamiento en la fase sólida. La probabilidad de desgarro aumenta cuando la contracción en la fase sólida de la pieza fundida queda impedida por la rigidez del molde y cuando el alargamiento máximo del material en cada uno de los puntos de la pieza interior al exigido por la contracción impedida de la misma.

El material, tras la etapa de colada, presenta una estructura de solidificación dendrítica y precipitados interdendríticos formados por un eutéctico. Las propiedades proporcionadas por el material en condiciones de colada son deficientes por lo cual estas aleaciones son sometidas a diversos tratamientos térmicos con el objetivo de mejorarlas.

2.2.3.2 Tratamientos térmicos

Los tratamientos térmicos, en general, son operaciones de calentamiento y enfriamiento de los metales o aleaciones, a temperaturas y velocidades, mediante las cuales se persigue fundamentalmente, conseguir cambios en la microestructura, transformaciones de fases, bien en su número o proporción, o distribución. Para cada caso las variables más importantes son; la temperatura de calentamiento, el tiempo de permanencia a dicha temperatura y la velocidad de enfriamiento [21, 22].

En el caso de las aleaciones basadas en Co, son biomateriales altamente biocompatibles ampliamente utilizados como materiales de implantes ortopédicos en la práctica clínica. Su uso se basa en la alta resistencia a la corrosión bien establecida en medios fisiológicos, impartida por una película de óxido pasivo que se forma espontáneamente sobre la superficie de la aleación y por sus excelentes propiedades mecánicas. Para la correcta fabricación de la superficie de implantes ortopédicos de aleaciones Co-Cr-Mo es necesario la aplicación de tratamientos térmicos a altas

temperaturas, la aplicación adecuada de los diferentes tratamientos sobre implantes ortopédicos y recubrimientos superficiales facilita y aumenta la osteointegración en el implante [33].

Con el fin de mejorar las propiedades físico-químicas y mecánicas de estas aleaciones de CoCrMo, se realizan tratamientos térmicos en los materiales de base. Estos tratamientos producen una modificación muy importante de la microestructura de la aleación, lo cual puede cambiar la biocompatibilidad de las aleaciones a través de la modificación de las propiedades electroquímicas. Los principales cambios metalúrgicos producidos por el ciclo de tratamientos térmicos consisten en la disolución de los carburos interdendríticos, la precipitación masiva de fases, etc.

Las propiedades tribológicas y mecánicas de las aleaciones base Co dependen en gran medida de su microestructura. En las aleaciones CoCrMo, coexisten las estructuras cristalinas cúbicas centradas en la cara (por sus siglas en inglés FCC) y hexagonales compactas (HCP). Normalmente, la fase de FCC es predominante a temperatura ambiente, pero la transformación martensítica $FCC \rightarrow HCP$ podría ser isotérmica o inducida por tensión, mejorando el comportamiento tribológico. Además de la presencia de la estructura HCP existen otros factores que benefician las propiedades mecánicas y tribológicas de las aleaciones CoCrMo como lo son la cantidad de carbono y la homogeneidad de la distribución de carburos. Esta transformación es posible si al material se le realiza un tratamiento térmico de solubilizado y envejecido, las condiciones reportadas para dichos tratamientos varían de 1200 a 1260 °C para la primera etapa donde se busca solubilizar y homogenizar la fase γ (FCC) y realizar un enfriamiento en agua generando la transformación martensítica. Posteriormente, el segundo tratamiento (envejecido) se genera a temperaturas entre 650 y 970 °C con tiempos de permanencia desde 8 hasta más de 25 horas. Todo esto dependiendo de la composición de la aleación. Según el tiempo de permanencia en la segunda etapa del tratamiento la presencia de la fase HCP se volverá más estable, a mayor tiempo mayor transformación volumétrica $FCC \rightarrow HCP$ se tendrá y por consecuencia, un mejor comportamiento tribológico. Existen numerosas investigaciones que relacionan la influencia de los tratamientos térmicos con el comportamiento corrosivo de las aleaciones para implantes médicos, pero en general concuerdan que esta relación se relaciona más con la composición química y la formación de la capa pasiva.

Como anteriormente se mencionó, el principal efecto durante el tratamiento térmico es la precipitación, distribución y homogeneidad de los carburos presentes en la aleación. Existen

distintas investigaciones referentes al efecto del tiempo en la microestructura de las aleaciones base Co durante el envejecido. Saldívar y col. [34], y. Zangeneh y col. [35] realizaron la comparación del efecto del tiempo de envejecido con la formación de martensita HCP en una aleación Co-27Cr-5Mo-0.05C y el efecto de envejecimiento isotérmico sobre la evolución microestructural de la aleación Co-28Cr-5Mo-0.3C variando el tiempo y la temperatura respectivamente.

Saldívar y col. establecen que a mayor tiempo la transformación FCC a HCP se incrementa gradualmente con el tiempo de envejecido, se alcanza una completa transformación a 800 °C con 12 horas. Las propiedades de resistencia al desgaste evaluadas aumentan con la presencia de la estructura HCP en la aleación. Por otro lado, Zangeneh y col. [35] establecen que a 850 °C la transformación de FCC a HCP se ve reflejada en el incremento de la intensidad de los picos $(10\bar{1}0)$ HCP y $(10\bar{1}1)$ HCP mostrado en la Figura 2.7 donde también se muestran las diferencias de intensidad en los picos (111) FCC esto asociado a la formación del carburo $M_{23}C_6$ durante el tratamiento de envejecimiento. También mencionan que la transformación de FCC (metaestable) $\rightarrow$ HCP involucra la formación de dos microestructuras diferentes nombradas hcp1 mostradas en la Figura 2.8 de forma discontinua a tiempos cortos (4 h) y continua a tiempos largos (24 h) que como la fase HCP₂ mostradas en la Figura 2.9 donde difiere su morfología.

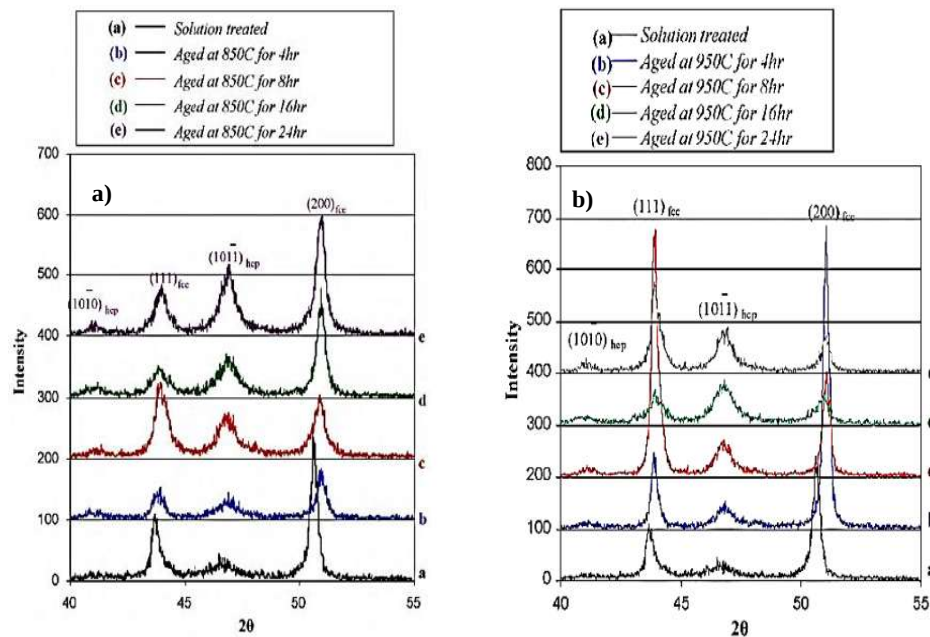


Figura 2.7 Patrones de DRX de las muestras envejecidas a) 850 °C y b) 950°C [35].

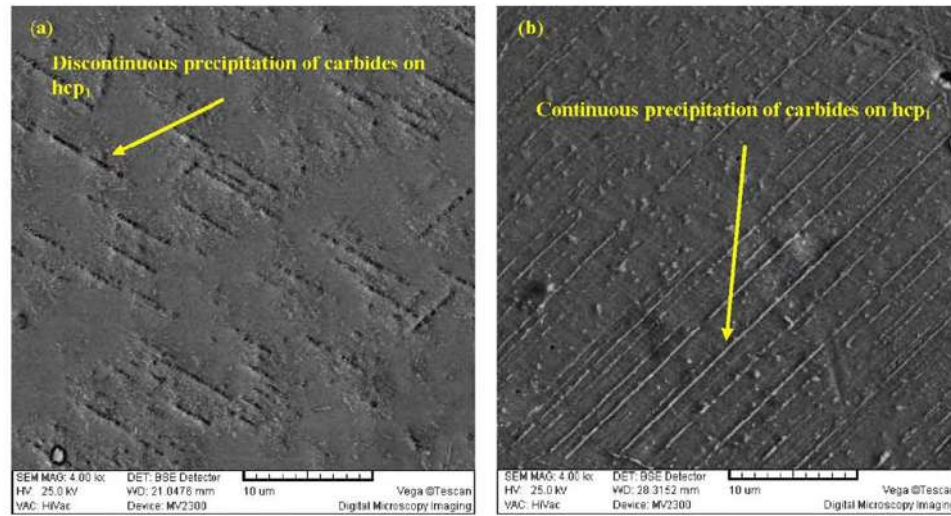


Figura 2.8 Formación progresiva de carburos en la fase HCP₁ durante el envejecimiento (a) 4 h y (b) 24 h [35].

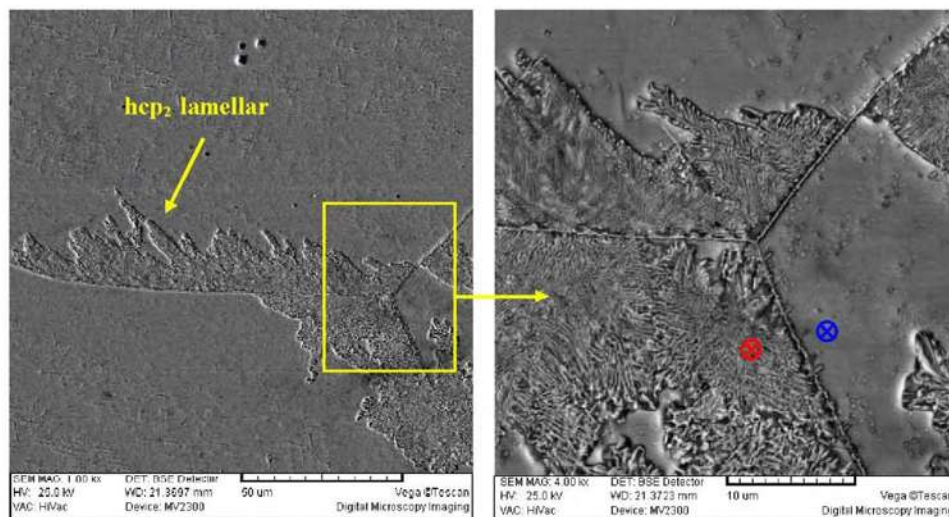


Figura 2.9 Formación de fase HCP₂ tipo laminar en los límites de grano a 850 °C [35].

El envejecimiento isotérmico a 950 °C condujo a la formación progresiva de carburos en los límites de los granos, así como en el interior de los granos y luego, después de aproximadamente 16 h, se reemplazaron por componentes de tipo laminar (HCP₂) que se formaron abruptamente en los límites del grano. La mejora de la dureza después del envejecimiento isotérmico a 850 y 950 °C por 24 h fueron aproximadamente 25 y 65%, respectivamente. El valor más alto de dureza a 950

°C en comparación con 850 °C, puede justificarse por la presencia de profusa precipitación de carburos a mayor temperatura constituyentes que se forman abruptamente en los límites del grano.

Como este estudio existen otros similares, pero en conclusión lo que se busca de los tratamientos térmicos, en las aleaciones base cobalto, es la homogeneidad en las fases para el mejoramiento de sus propiedades biomecánicas para un desempeño óptimo en implantes ortopédicos.

2.2.4 Propiedades físico químicas y mecánicas de las aleaciones CoCrMo.

Para el estudio de aleaciones biomédicas es necesario conocer la estructura y propiedades para delimitar las ventajas que cada uno puede ofrecer. Para un material con uso médico como se ha mencionado anteriormente es necesario cumplir con propiedades como resistencia a la corrosión que a su vez afecta la biocompatibilidad del material, comportamiento mecánico como es la resistencia al desgaste, la dureza, entre otras que afectan el comportamiento en el sistema de trabajo. Por lo anterior se exponen características de estas aleaciones para su entendimiento.

El proceso realizado en las aleaciones tiene contribuciones en las propiedades y comportamiento de las aleaciones en su medio de trabajo. En general, las aleaciones base Co- Cr forjadas, trabajadas en frío y forjadas en caliente tienen valores más altos que las aleaciones en condiciones de fundición. En la Tabla 2.4, se presentan las propiedades mecánicas de las aleaciones base cobalto con aplicaciones biomédicas según sea el tratamiento realizado por motivos de comparación.

En general, la mayoría de las aleaciones de cobalto tienen rendimientos superiores a 500 MPa, muy por encima de los valores biológicos (huesos de piernas y brazos están en un rango de 100 a 200 MPa y la de los cuerpos vertebrales es de 1 a 10 MPa) y, por lo tanto, se consideran seguras para las aplicaciones de implantes de brazos y piernas. Por lo tanto, el método preferido para producir implantes de aleación a base de cobalto será una función de la compensación entre costo y propiedades. Cuando se requiere la máxima resistencia, el método preferido es el prensado en caliente y/o la forja.

Tabla 2.4 Propiedades de las aleaciones de cobalto fundidas y forjadas.

Aleaciones	Módulo de Young (GPa)	UTS (MPa)	0.2% de resistencia (MPa)	Alargamiento (%)	Resistencia a la fatiga suave sin muescas / MPa (10⁶ ciclos $R = -1$)
F75 / fundida, recocido	210	650–890	450–520	15	200–310
F75 / P / M HIP	250	1280	840		725–950
F799 / Forjado	210	1400-1590	900–1030	28	600–900
F90 / Recocido	210	950–1220	450–650		N / A
F90 / 44% trabajado en frío.	210	1900	1610		590
F562 / Forjado	230	1210	960–1000		500
F562 / trabajado en frío, envejecido.	230	1800	1500	8	690–790
F563 / recocido	230	600	280	50	
F563 / frío trabajado	230	1000–1310	830–1170	12-18	
F563 / trabajado en frío, envejecido.	230	1590	1310		
Alambre f1058	230	1860–2280	1240–1450		

Resistencia a la corrosión

Recordando que la resistencia a la corrosión (afecta la biocompatibilidad) de las aleaciones con aplicaciones biomédicas es una de las propiedades más importantes y al comparar las aleaciones base cobalto con las aleaciones biometálicas antes mencionadas encontramos que la resistencia a la corrosión de las aleaciones de Co-Cr es de mayor magnitud que la de los aceros inoxidables,

pero menor que las aleaciones base titanio, sin embargo, esta propiedad no dicta en su totalidad la aplicación a la que se somete cada aplicación, las aleaciones base cobalto poseen excelentes propiedades mecánicas en comparación con las otras dos familias de aleaciones, por ejemplo, la resistencia al desgaste.

La corrosión es el resultado destructivo por una reacción química o electroquímica entre un metal o aleación y su medio ambiente, en donde los átomos metálicos pasan a compuestos químicos o minerales, ya que la corrosión es la tendencia que tienen los metales a volver al estado combinado, es decir, al mismo estado en que se encontraban en la naturaleza, que es, en términos termodinámicos, el estado más estable. La corrosión electroquímica es un proceso espontáneo donde existe una zona anódica (que sufre la corrosión), una zona catódica (la cual está protegida) y un electrolito, y es imprescindible la existencia de estos tres elementos, además de una buena unión eléctrica entre ánodos y cátodos, para que este tipo de corrosión pueda tener lugar [36].

Las aleaciones base Co se caracterizan por tener una alta resistencia a la corrosión debido a la formación de una capa pasiva, el grosor de la película pasiva puede llegar a medir hasta 4 nm de espesor, que consiste principalmente en Cr_2O_3 y $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Esta capa protege al material del ambiente en el que se encuentra, debido a que este tipo de aleaciones se utilizan para estar en contacto con los fluidos corporales es importante analizar el comportamiento mediante ensayos con fluidos sintéticos donde se estima que la cantidad de iones metálicos liberados por las aleaciones no sobrepasen lo permitido [37]. Generalmente, las disoluciones de los iones metálicos dependen del metal o aleación, así como el pH de la solución o ambiente expuesto. Mirjana y col. [37] analizaron el comportamiento corrosivo de los elementos Co, Cr y Mo así como la aleación CoCrMo sumergidos en una solución de Hank con diferentes pH (2 y 6.8). Ellos reportan que la pasivación de la aleación es similar al cromo, pero, aunque el comportamiento corrosivo pasivo de la aleación está determinado por el Cr, su resistencia a la corrosión es mayor que el cromo debido a los beneficios aportados por el Mo. Los análisis cuantitativos de los iones metálicos en la solución de Hank's mostró que las cantidades de los iones de Mo y Co liberados por los metales puros son mucho más altos que los liberados por la aleación mientras que las cantidades de iones liberados de Cr puro son ligeramente mayores (Tabla 2.5 y Tabla 2.6) .

Tabla 2.5 Cantidad de iones metálicos liberados durante 30 días de muestras de metal puro disueltos en solución de Hank con un pH específico.

Metal	Cantidad de iones liberados ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	
	pH = 2.0	pH = 6.8
Co	2808.8 ± 39.0	608.0 ± 5.5
Cr	0.030 ± 0.003	0.004 ± 0.001
Mo	18.30 ± 0.30	64.30 ± 0.80

Tabla 2.6 Cantidad de iones metálicos liberados durante 30 días de muestras de la aleación CoCrMo disueltos en solución de Hank's con un pH específico.

Metal	Cantidad de iones liberados ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	
	pH = 2.0	pH = 6.8
Co	1.343 ± 0.012	0.734 ± 0.013
Cr	0.085 ± 0.001	0.014 ± 0.001
Mo	0.098 ± 0.003	0.040 ± 0.003

La microestructura de la aleación afecta las propiedades de las aleaciones, la fase σ disminuye la resistencia a la corrosión debido a que se genera corrosión galvánica y corrosión por picaduras. [35, 36]. Kurosu y col. [39] evaluaron la fracción precipitada de la fase sigma en una aleación Co-29Cr-6Mo-1Ni bajo tratamientos de solubilizado y envejecido a distintas condiciones. A mayor contenido de la fase sigma se disminuye la resistencia a la corrosión. En la Figura 2.10 se muestra esquemáticamente este comportamiento, se puede observar que el comportamiento es directamente proporcional, es decir, a mayor fracción de la fase σ la liberación de iones metálicos es mayor.

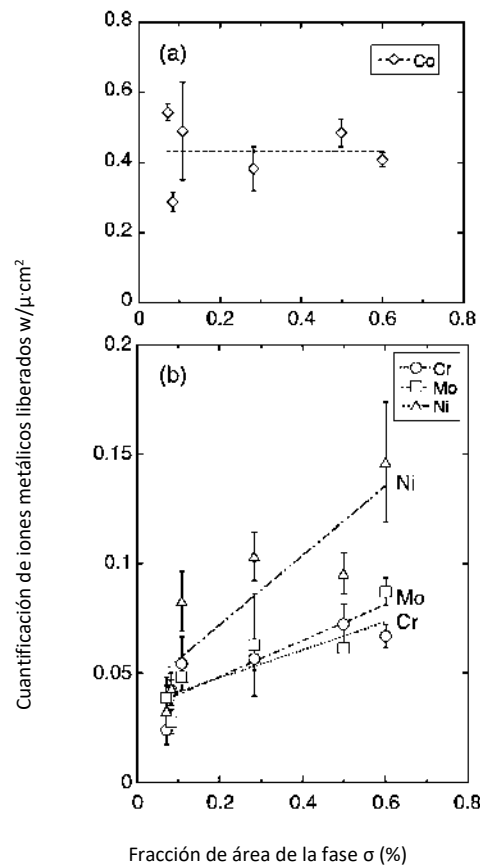


Figura 2.10 Efecto de la cantidad de fase sobre la liberación de iones metálico, a) iones Co b) iones Cr, Mo y Ni. [39].

La cantidad de iones Cr y Mo liberados muestran valores más bajos en comparación a los iones de Ni, esto se debe a que los iones Co, Cr y Mo son mas difíciles de liberar ya que éstos contribuyen la formación de la capa pasiva mientras que el Ni no. Por otro lado, el ion Co liberado no se ve afectado por la precipitación de fase σ al menos tan pequeña como 0.6% en la fracción de área. Aunque los materiales utilizados para dispositivos con uso biomédico son analizados previamente, también es de importancia realizar estudios sobre el comportamiento de los implantes durante su vida útil. La mayor complicación a largo plazo de las artroplastias de cadera es el desgase de sus componentes y la secundaria aparición de osteólisis. Se sabe que algunos modelos de artroplastias

metal-metal (M-M) pueden producir diferentes alteraciones clínicas derivadas de la presencia de iones metálicos en sangre y orina, sobre todo cromo (Cr), cobalto (Co) y molibdeno (Mo) entre otros metales.

La liberación de iones metálicos posterior a una implantación es evaluada con diferentes protocolos de seguimiento con orientaciones de cifras normales de iones en sangre y orina, sobre los niveles máximos admisibles. Se conoce que los niveles en la población normal oscilan para Cr entre 0.11-0.52 ppm; Co 0.004-0.14 ppm; y Mo 0.01-0.028 ppm [40]. Su determinación evita medidas invasivas y molestias al paciente, mostrando la intoxicación que pueden producir estos iones. C. Dover y col [41] reportan un aumento en las concentraciones de cobalto y cromo en pacientes que se sometieron a artroplastia total de cadera no cementada metal sobre polietileno diez años posterior a la cirugía. En este análisis se realiza la comparación de distintos tamaños de implantes, aunque este resultara no ser un factor importante, la liberación de iones metálicos posterior a una cirugía de implante debe ser evaluada debido a las consecuencias negativas que pueden perjudicar la salud del paciente donde en casos extremos será necesario el retiro del implante. Otra técnica para conocer las concentraciones de iones metálicos en pacientes con implantes metálicos es midiendo los niveles en el cabello ya que representa un potencial destacable como biomarcador reflejando la exposición histórica a diversas sustancias, entre las que se encuentran metales pesados. Existen diversas técnicas para análisis de metales traza en cabello entre las que se encuentran fluorescencia de rayos X, análisis elemental por espectroscopia de dispersión de energía a través de un detector de electrones acoplado a un microscopio electrónico de barrido, radiación de sincrotrón e ICP-MS.

D. Hernández y col. [40] realizaron un estudio de detección de iones metálicos en cabello tras artroplastia de cadera metal-metal en 45 pacientes con características como; edad de 35-76 años, con índice medio de masa corporal de 29.43 ± 5.37 , dos mujeres y 43 hombres y un tiempo en un rango de 29 a 85 meses posterior al implante de artroplastia, utilizando muestras mínimas de 0.5 g con 4 cm de largo desde la piel a punta, haciendo uso de la técnica ICP-MS y la cuantificación de los metales se llevó a cabo mediante espectroscopia de masas. Los resultados obtenidos de este muestreo se dividen en dos aspectos; niveles de metales en cabello (ppm) en seguimiento de 3 a 6 años (Figura 2.11), en condiciones de antes de la cirugía de revisión y posterior a la misma Figura 2.12

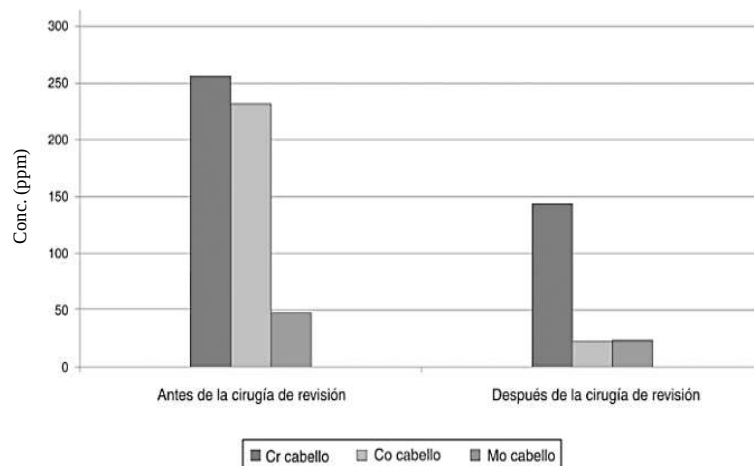


Figura 2.12 Niveles de metales (en ppm) antes y después de la cirugía de revisión en los casos de metalosis [40].

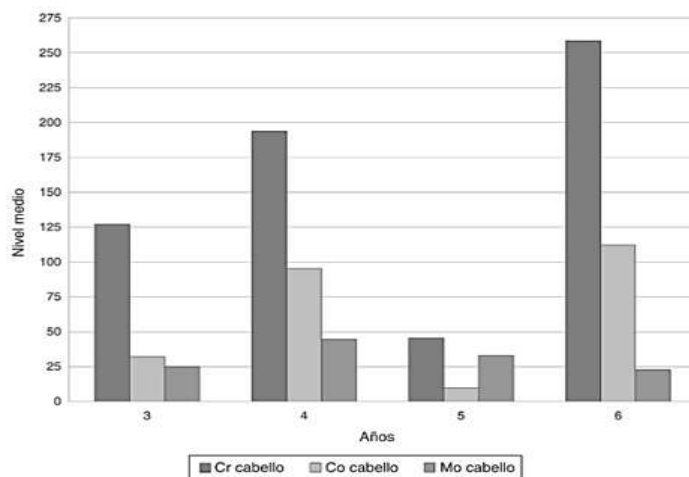


Figura 2.11 Niveles de metales en cabello (en ppm) en el seguimiento de 3 a 6 años[40].

Con los datos obtenidos se observa que existe un incremento de la liberación de iones metálicos (Co, Cr, Mo) en pacientes con implantes de cadera M-M comparados con la población normal y que ésta es disminuida al retirar el implante. La liberación de estos metales pesados se ve incrementada con el transcurso del tiempo al estar en contacto con el medio de trabajo, y en un tiempo de 5 años ésta disminuye y vuelve a incrementar lo cual se le puede atribuir al comportamiento generado en materiales donde se crea una capa pasiva de óxido (Cr_2O_3 para

aleaciones base cobalto-cromo) y su ruptura lo cual acelera la corrosión del material. Al retirar el implante es comprensible que los iones metálicos presentes en el sistema del paciente disminuyen ya que se está eliminando la fuente de los mismos.

Biocompatibilidad

Las reacciones a los productos de degradación de implantes articulares son el mecanismo más común de fracaso de artroplastias después de 10 años. Los productos de degradación en forma de partículas desencadenan intensas respuestas de defensa local del huésped, que implica células de inflamación inespecíficas reclutadas localmente o de origen sistémico. Esto da como resultado un estado inflamatorio local mantenido por la producción continua de partículas, que finalmente termina en una reabsorción ósea por los osteoclastos [16,17].

Los biomateriales deben de ser examinados por su inocuidad, seguridad y eficacia para su indicación clínica. Las pruebas de biocompatibilidad contribuyen a reducir los procedimientos de pruebas en animales (in vivo) y el número de animales utilizados. El Consejo Canadiense para el Cuidado de Animales (CCAC por sus siglas en inglés, 2017) y el Centro Nacional de Reino Unido para el Reemplazo de Refinamiento y reducción de animales en Investigación (NC3Rs, 2017) que guían a los científicos sobre el uso ético de los animales en la ciencia con el principio de las tres R (Reemplazo, Reducción y Refinamiento). El reemplazo sugiere evitar o reemplazar animales en un área donde no es necesario como en la investigación in vitro. La reducción se refiere a estrategias que utilizan un mínimo de animales que proporcionan para análisis estadísticos cuando sea posible. Finalmente, el refinamiento recomienda adaptar la cría de animales para tomar medidas con el fin de minimizar el dolor y la angustia tanto como sea posible (es decir, el uso de premios para el refuerzo positivo y proporcionar actividades estimulantes apropiadas para los animales) [43].

Los ensayos in vitro constituyen una alternativa para obtener datos preliminares sobre la biocompatibilidad y bioactividad de los materiales con el fin de minimizar los riesgos involucrados en el uso de dispositivos con aplicaciones biomédicas, todos los peligros conocidos y razonablemente previsibles deberán ser identificados, y los riesgos derivados de los peligros identificados deberán ser estimados y evaluados. Existen normativas que estandarizan la gestión de riesgos a evaluar para dispositivos médicos, como la ISO 14971. Para una mejor evaluación es importante conocer, el historial del dispositivo, los materiales utilizados en su fabricación, el modo

de preparación y producción del dispositivo, así como el comportamiento de dispositivos similares existentes. Una parte importante de los peligros identificados y los riesgos asociados estarán relacionados con aspectos de seguridad biológica, tanto para pruebas de toxicidad como para agentes de enfermedades infecciosas [44]. Usualmente los ensayos in vitro consisten en poner el material a estudiar en contacto con un líquido, el líquido es un medio semifisiológico, ya sea polar (por ejemplo, solución salina), no polar (por ejemplo, aceite de semilla de algodón o de sésamo), o un medio de cultivo celular. Estos medios (líquido + dispositivo) son expuestos a una incubadora durante 24-72 h a 37°C; alternativamente se puede usar una temperatura más alta y un tiempo de exposición más corto. Posteriormente este medio es analizado según sea el ensayo requerido.

La citocompatibilidad también se realiza a través de la prueba MTT, este ensayo se ha adoptado en investigaciones inmunológicas, investigación del cáncer y, evaluación de biocompatibilidad. Este ensayo mide sólo las células vivas in vitro y los resultados están directamente relacionados con el número de células cultivadas viables. Este ensayo se caracteriza por ser rápido, factible y reproducible características importantes para la evaluación de un biomaterial en estudio.

Che y col. [45] reportan la investigación de las propiedades biológicas y mecánicas de estructuras con forma cuadradas y forma de diamante fundidas por láser para la aplicación de implantes ortopédicos. El material demostró tener excelentes propiedades biológicas posterior a 14 días de cultivo celular en el ensayo MTT realizado. Antes de analizar su biocompatibilidad, las aleaciones fueron catalogadas en dos grupos experimentales donde los materiales se esterilizaron de manera diferente; (1) autoclave (AC) con un rango de temperatura de 105°C a 135°C y (2) irradiación gamma (GR) con dosis de exposición de 25 KGy. Las nomenclaturas presentadas, se refieren a la geometría de las estructuras realizadas, cuadradas (Square) y diamante (Diamond). Para las asignaciones de 1 a 5, son las distintas porosidades del material fabricados por láser y estudiados en este trabajo. Según lo reportado en la literatura, la relación de viabilidad debe de ser mayor o igual a un 70% por lo que en la Figura 2.13 se muestra que la condición S4 es la más apropiada relacionando el método de esterilización previo al ensayo MTT.

Existen distintos reportes de evaluación biológica de materiales con aplicaciones médicas, tanto en implantes internos como externos, utensilios quirúrgicos, cualquier material que esté en contacto con un fluido biológico durante su vida útil o las distintas operaciones realizadas previas a su utilidad deben de ser evaluados biológicamente asegurando la integridad del receptor del implante o dispositivo.

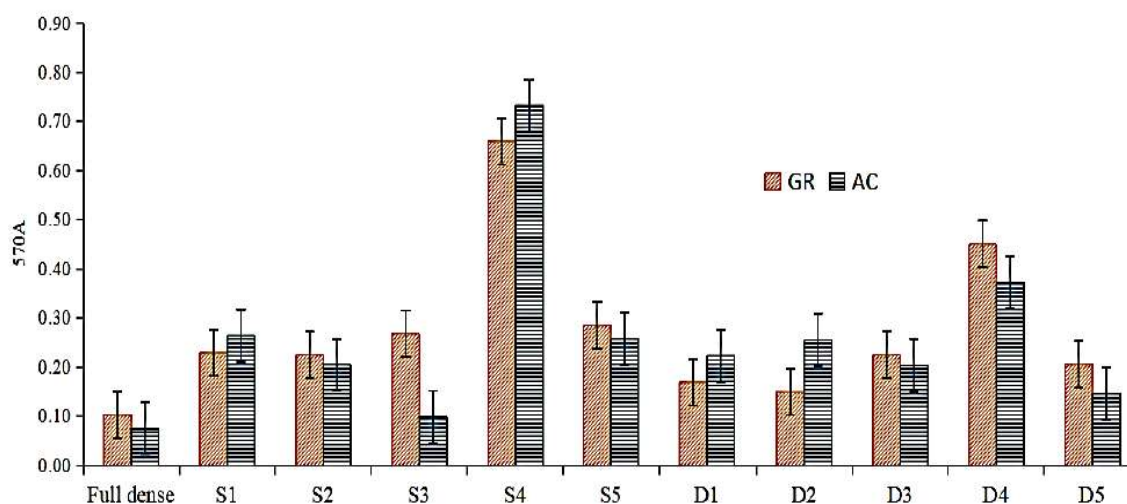


Figura 2.13 Relación de diferentes técnicas de esterilización sobre la viabilidad celular de los metamateriales [45].

Resistencia al desgaste

El desgaste puede ser definido como el proceso en el cual material es desprendido de una o de ambas superficies que se encuentran en contacto, ocurriendo cuando estas se encuentran en movimiento relativo de una y otra cara. 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 de apariencia superficial. Un determinado desgaste constituye una falla si este afecta al desempeño satisfactorio del componente.

Una de las ventajas de los materiales biometálicos utilizados como implantes como lo son las aleaciones CoCrMo es su alta resistencia al desgaste. En la Tabla 2.7, se muestra el comportamiento de desgaste de las aleaciones biomédicas más utilizadas.

Tabla 2.7 Coeficiente de desgaste [46]

Teniendo pareja	Coeficiente de desgaste, K_w ($\text{mm}^3 / \text{N} / \text{m}$)
PCD en PCD	0.00459×10^{-8}
Cerámica (Al_2O_3) en cerámica (Al_2O_3)	0.2×10^{-8}
Metal (Co–Cr–Mo) en	0.5×10^{-8} (corriendo)
metal (Co–Cr–Mo)	0.15×10^{-8} (estado estable)

Recordando que el desgaste de un material es dependiente de las condiciones de fricción y las propiedades del material. Se han identificado varios mecanismos de desgaste; adhesivo, abrasivo, erosivo, corrosión y fatiga superficial. Más de un mecanismo de desgaste puede operar al mismo tiempo [18,25].

Desgaste por adhesión: El desgaste adhesivo ocurre cuando dos cuerpos sólidos nominalmente planos están en contacto deslizante, estén lubricados o no. La adhesión se produce en los contactos de aspereza en la interfaz. Estos contactos se cortan por un movimiento relativo, lo que puede provocar el desprendimiento de un fragmento de una superficie y la unión a la otra. A medida que continúa el deslizamiento, los fragmentos transferidos pueden volver a la superficie original o pueden formar partículas de desgaste sueltas. Algunos se fracturarán por un proceso de fatiga durante las acciones repetidas de carga y descarga. Archard (1953) señaló que el cizallamiento puede ocurrir en la interfaz original o en la región más débil en uno de los dos cuerpos, como se muestra en la Figura 2.14 [48].

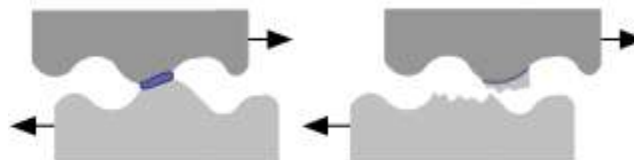


Figura 2.14 Desgaste por adhesión [48].

Desgaste abrasivo: El desgaste abrasivo se produce cuando las asperezas de una superficie dura y rugosa o las partículas duras se deslizan sobre una superficie más blanda y dañan la interfaz por deformación plástica o fractura (Figura 2.15). Hay dos situaciones generales de desgaste abrasivo:

(1) la superficie dura es la más dura de las dos superficies de fricción (también conocida como abrasión de dos cuerpos) y,

(2) la superficie dura es un tercer cuerpo (también conocido como abrasión de tres cuerpos). En muchos casos, el mecanismo de desgaste inicial es adhesivo, generando partículas de desgaste, que quedan atrapadas en la interfaz, lo que resulta en un desgaste abrasivo de tres cuerpos[46,47].

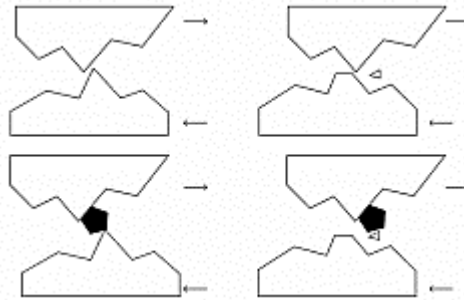


Figura 2.15 Desgaste abrasivo [47]

Desgaste por fatiga: El desgaste por fatiga se genera después de repetitivos ciclos de fricción. Cuando la falla superficial es generada por fatiga, el desgaste se denomina desgaste por fatiga. Este fenómeno ocurre cuando los esfuerzos cortantes cíclicos superficiales o las deformaciones en el material más blando exceden el límite de fatiga del material. Bajo las condiciones de carga cíclica y repetitiva, puede ocurrir la deslaminación y el agrietamiento de la superficie, eventualmente conduciendo a la liberación de partículas (Figura 2.16)[50].

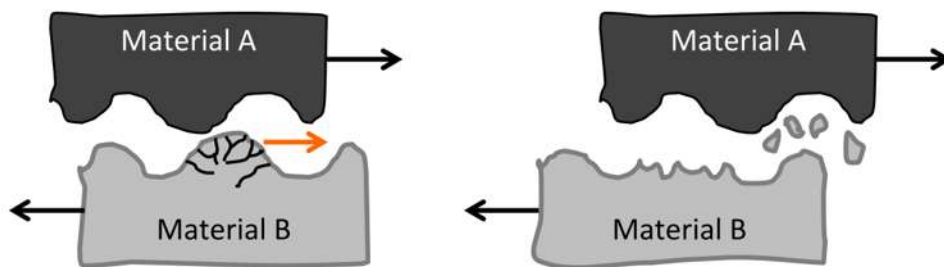


Figura 2.16 Desgaste por mecanismo de fatiga [50].

Desgaste corrosivo: el desgaste corrosivo es un mecanismo de desgaste indirecto. Los restos de la corrosión actúan como un tercer cuerpo abrasivo en el sistema. También puede considerarse un

mecanismo de aceleración de la corrosión, porque los movimientos de las dos contrapartes pueden eliminar los productos corrosivos y la capa pasiva protectora. En una acción triboquímica, la superficie debe activarse mediante un proceso de frotamiento para que se produzca la reacción. Puede establecerse una distinción entre una reacción superficial activada tribológicamente que compite directamente con la eliminación tribológica de los productos de reacción y una reacción química ordinaria con los componentes ambientales seguida de un proceso de frotamiento separado para eliminar los productos de reacción[46,48].

Desgaste por erosión: El desgaste por erosión se produce cuando las partículas sólidas duras impactan una superficie provocando la pérdida de material debido a la erosión (Figura 2.17) . Los procesos de erosión y desgaste por erosión dependen del ángulo de impacto, la dureza y la velocidad de las partículas[51].

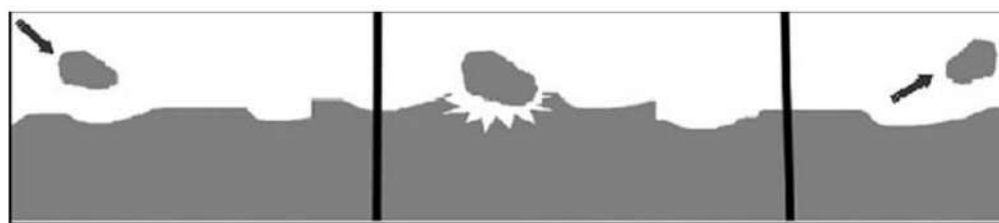


Figura 2.17 Desgaste por erosión[51].

Uno de los factores importantes a evaluar durante un ensayo de desgaste es la pérdida del material. Durante el paso inicial del mecanismo, el movimiento relativo de las superficies puede provocar la ruptura de un gran número de asperezas, lo que determina una alta tasa de desgaste. Después de este primer paso, el área de contacto entre las dos contrapartes aumenta, la tasa de desgaste disminuye debido a una especie de adaptación entre las superficies. Por lo tanto, con el tiempo, la tasa de desgaste disminuye y puede volverse linealmente dependiente de la fuerza de contacto y la distancia de deslizamiento., La cantidad de desgaste (pérdida de material) generalmente se considera proporcional a la carga aplicada (W) y la distancia de deslizamiento (x , y generalmente es inversamente proporcional a la dureza de la superficie desgastada (H). como se muestra en la siguiente ecuación. Donde k es un coeficiente de desgaste adimensional del material en contacto[48].

$$v = k \frac{w}{h} x \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Desde el punto de vista ingenieril, la fricción es una de las principales causas del desperdicio de energía disipada en forma de calor, y una de las principales causas de fracaso en componentes y equipos. La fricción por deslizamiento ha sido descrita por las siguientes leyes[51].

Primera Ley de Fricción: Establece que la fuerza de fricción F entre un par de superficies deslizantes la carga es proporcional a la carga normal W , es decir, la fuerza tangencial requerida para deslizar el cuerpo a lo largo de una superficie es proporcional al peso de cuerpo. La constante de proporcionalidad entre F y W es como coeficiente de fricción μ . La primera ley se puede expresar mediante la Ecuación 2.2.

$$F = \mu W \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Donde μ es el coeficiente de fricción. Esta expresión también implica la segunda ley.

Segunda Ley: La segunda ley de fricción se deriva de la primera; la fuerza de fricción es independiente del área aparente de contacto. Una vez que se detiene el deslizamiento, la fuerza necesaria para iniciar el deslizamiento (fricción estática) es mayor que la fuerza necesaria para sostener el deslizamiento (fricción cinética). La dependencia de la fuerza de fricción con la velocidad de deslizamiento es muy pequeña.

Tercera ley: La fricción cinética es independiente de la velocidad de deslizamiento, que es realmente una aproximación. Las dos primeras leyes se conocen como leyes de Amonton (1699).

Estas leyes no se derivan de principios fundamentales, sino son bastante empíricos basados en observaciones experimentales. Para entender cuando estas leyes pueden ser aplicadas, es necesario analizar sus orígenes físicos.

A pesar del reconocido éxito clínico de los implantes, el desgaste de las superficies articuladas sigue siendo uno de los problemas críticos que influyen en el rendimiento. Las combinaciones de materiales comunes utilizados en el diseño de implantes, específicamente en implantes de cadera, incluyen metal sobre polímero (MoP), cerámico sobre polímero (CoP), metal sobre metal (MoM) y cerámico sobre cerámico (CoC). Además de los materiales utilizados, varios factores pueden

influir en el rendimiento al desgaste [52]. El principal problema relacionado con el desgaste es la generación de partículas, que pueden incitar a una respuesta inflamatoria altamente biológica y conducir a la pérdida de ósea periprotésica localizada y, en consecuencia, a una nueva cirugía. En este escenario, donde la seguridad y la eficacia para el paciente son las prioridades, es fundamental evaluar y predecir la tasa de desgaste del diseño del implante antes de ser trasplantado. Las pruebas simplificadas se hacen con un tribómetro; las principales ventajas del uso de este equipo son su bajo costo, simplicidad y disponibilidad de resultados. El tribómetro clasifica diferentes materiales en relación a su tasa de desgaste y coeficiente de fricción. Esta evaluación del desempeño tribológico es sólo preliminar, es decir, no es posible evaluar el efecto de otras características importantes, tales como el diseño de la articulación, sobre el desgaste. Esta limitación está relacionada con la geometría elemental utilizada en las superficies de contacto, los intervalos de carga aplicados y las condiciones ambientales, que no reproducen exactamente las condiciones *in vivo*.

Las pruebas realizadas en equipos adecuados, en los que tanto el diseño como las propiedades de desgaste del material se pueden evaluar simultáneamente con el uso de implantes reales de articulación de cadera, pueden traer resultados preclínicos importantes sobre el desgaste del implante. El método mundialmente aceptado para evaluar el diseño y las propiedades de desgaste del material de implantes ortopédicos implica el uso de un simulador. Como el propio nombre ya dice, un simulador reproduce las condiciones de carga, los desplazamientos angulares (abducción/aducción, rotación interna/externa y flexión/extensión) y el ambiente conforme observados en la marcha humana[52]. Sin embargo, las evaluaciones pre-implantación no son suficientes por lo que existen evaluaciones a pacientes post operatorio para evaluar el comportamiento del implante en condiciones de trabajo.

Como se mencionó anteriormente, la presencia de la estructura HCP y otros factores como lo son la cantidad de carbono y la homogeneidad de la distribución de carburos benefician las propiedades mecánicas y tribológicas de las aleaciones CoCrMo.

Chen y col. [38] analizaron el efecto que causa la presencia de la fase sigma y los carburos ante un ensayo de desgaste con geometría pin-on-disk utilizando como lubricante la solución de Hank. Bajo condiciones de 9.8 N de carga a una velocidad de 20 mm/s (24 rpm) y una distancia de 12.1 km, a una temperatura de 37 ± 2 °C en una atmósfera de argón.

En esta investigación se reporta la comparación de dos aleaciones que nombran como LC y HC con diferente composición química como se muestra en la Tabla 2.8. los detalles de las fases que precipitan en estas aleaciones se observan en la Figura 2.18 así como en la Tabla 2.9.

Las fases brillantes y oscuras señaladas por flechas fueron catalogadas por fase σ y carburo $M_{23}C_6$ (M=Cr, Mo) respectivamente.

Tabla 2.8 Composición química de la aleación LC y HC (wt%) [38].

Aleación	Co	Cr	Mo	C	Si	Mn	N
LC	Bal.	27.7	5.5	0.05	0.52	0.55	0.13
HC	Bal.	27.6	5.5	0.27	0.65	0.57	0.14

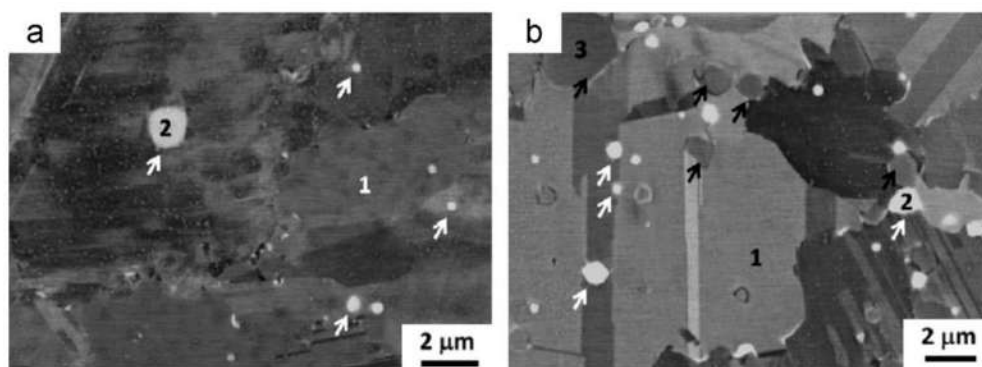


Figura 2.18 Análisis de composición de las fases brillantes y oscuras para
a) aleaciones LC y b) HC[38].

Tabla 2.9 Resultados de composición en los puntos numerados análisis por EPMA [38].

Punto		Co	Cr	Mo	C	Si	Mn
LC	1	64.16	29.239	6.476	0.279	0.798	0.675
	2	48.382	35.199	15.931	0.263	1.049	0.641
HC	1	65.399	27.347	6.614	0.579	0.654	0.714
	2	32.491	22.983	39.778	1.862	2.897	0.277
	3	16.315	65.505	12.27	3.801	0.016	0.565

En este trabajo, se demostró que la microestructura de aleaciones CoCrMo es afectada por las diferentes concentraciones de carbono en las aleaciones, lo que se ve reflejado en el comportamiento ante los ensayos de desgaste (Figura 2.19). La aleación HC, debido a su mayor contenido de carbono genera una precipitación de carburos más duros por lo cual exhibieron un coeficiente de fricción más alto que los obtenidos en las aleaciones LC. Las topografías reportadas para la aleación LC se caracterizaron por cuencas de grano rayado con precipitados de fases a lo largo del límite de grano mientras que para la aleación HC se caracterizó por la presencia de picaduras y grietas mixtas.

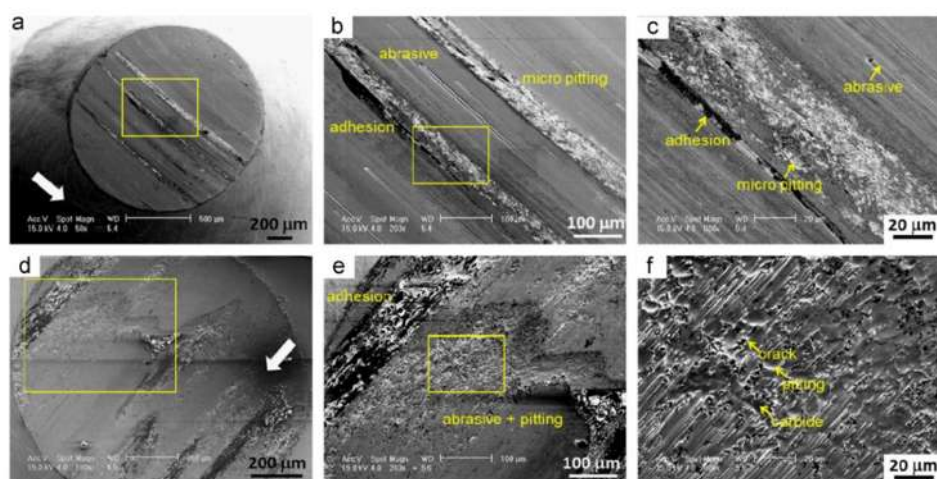


Figura 2.19 Micrografías detalladas de SE; de las muestras desgastadas (a) - (c) LC y (d) - (f) HC, en los que la aleación LC muestra abrasión, micro picaduras (deslaminación superficial) y adhesión, y HC una muestra abrasión, picaduras y grietas, adhesión [38].

Las muestras de LC mostraron un desgaste significativamente menor que el HC, ya que el primero está dominado por la fase σ inducida por fractura desgaste abrasivo de dos cuerpos, mientras que este último por la fatiga superficial inducida por el precipitado y el desgaste abrasivo de tres cuerpos. También se reporta la presencia de martensita inducida por deformación la cual fue observada en las muestras LC desgastadas lo cual contribuyó al aumento de la dureza y la abrasión.

Por último, se concluye que la combinación de la fase σ y la precipitación de carburos es perjudicial para el comportamiento de desgaste de aleaciones CoCrMo por lo cual distintos autores reportan la importancia de los tratamientos térmicos que inhiben la presencia de esta fase en la microestructura de dichas aleaciones.

Xiang y col.[53] discuten las propiedades tribológicas de una aleación Co-Cr-Mo en sistemas de MOC y MOM (metal on ceramic y metal on metal, por sus siglas en inglés) para usos en discos cervicales artificiales. La aleación de Co-Cr-Mo fue cortado en formas de discos y se fabricaron balines de ZrO_2 , Si_3N_4 , 316L y Ti6Al4V (Nombrando a los sistemas P1, P2, P3 y P4). Se utilizó un sistema ball-on-disc en movimiento recíproco para desarrollar las pruebas de tribología. Los ensayos se desarrollaron en ambiente en seco y con un 25%, porcentaje en peso, en suero de ternero recién nacido (NCR, por sus siglas en inglés newborn calf serum); utilizaron una carga de 3N y una frecuencia de movimiento de 2 Hz y la distancia de desgaste fue de 3 mm, cercano a la distancia de desgaste en los discos cervicales; la velocidad de movimiento fue de 0.0012 m/s. Determinaron la dureza de la aleación Co-Cr-Mo en 489 ± 4.4 HV.

De acuerdo a los trabajos experimentales se puede corroborar que en ambientes lubricados el coeficiente de fricción (COF) disminuye en comparación de ambientes seco. Como se observa en la Figura 2.20.

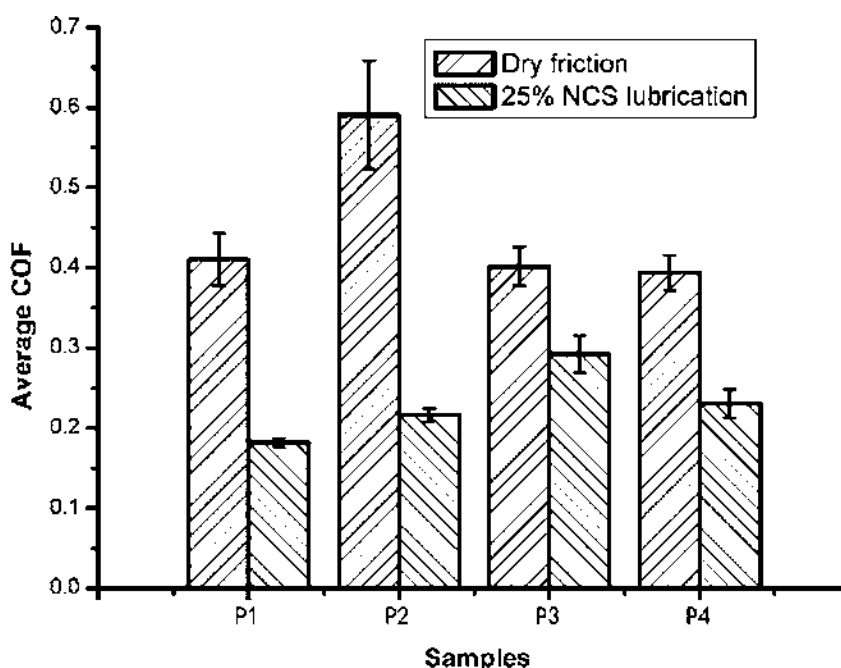


Figura 2.20 Coeficiente de fricción promedio en ambiente seco y con 25% porcentaje en peso de lubricación por NCS.

A partir del COF se pudo calcular el desgaste sufrido en el material, los resultados son mostrados en la Figura 2.21 donde se observa que la condición P4 es la que presenta peores propiedades al desgaste. Esto se relaciona con las diferencias de dureza de los materiales; siendo que los materiales

cerámicos tienen una dureza mayor que la aleación de Co-Cr-Mo y los materiales metálicos su dureza es cercana a la de la aleación, por lo que a durezas cercanas se obtiene un peor desgaste.

A partir de estas graficas se puede concluir que a mayor COF mayor volumen de desgaste se va a obtener. Un factor importante a considerar cuando se interpretan los resultados de tribología es el mecanismo de desgaste ya que cada uno de ellos puede influenciar en los valores obtenidos. En este estudio el mecanismo de mayor influencia en el COF que ocurre en la muestra P2, donde se concluyó que un mecanismo de adhesión es el responsable de que presente mayor coeficiente de fricción. Los sistemas MOM presentan mecanismos de desgaste abrasivos y además corrosión electroquímica; debido a que al haber mayor desprendimiento de material la capa pasiva de la aleación COCrMo se ve arrancada dejando nueva superficie para corroer siendo atacada por el ambiente tanto en seco como en NCS. Por lo que los sistemas MOC presentan mejores propiedades de desgaste que los sistemas MOM, siendo el sistema P1 de CoCrMo- ZrO₂ el de mejores cualidades

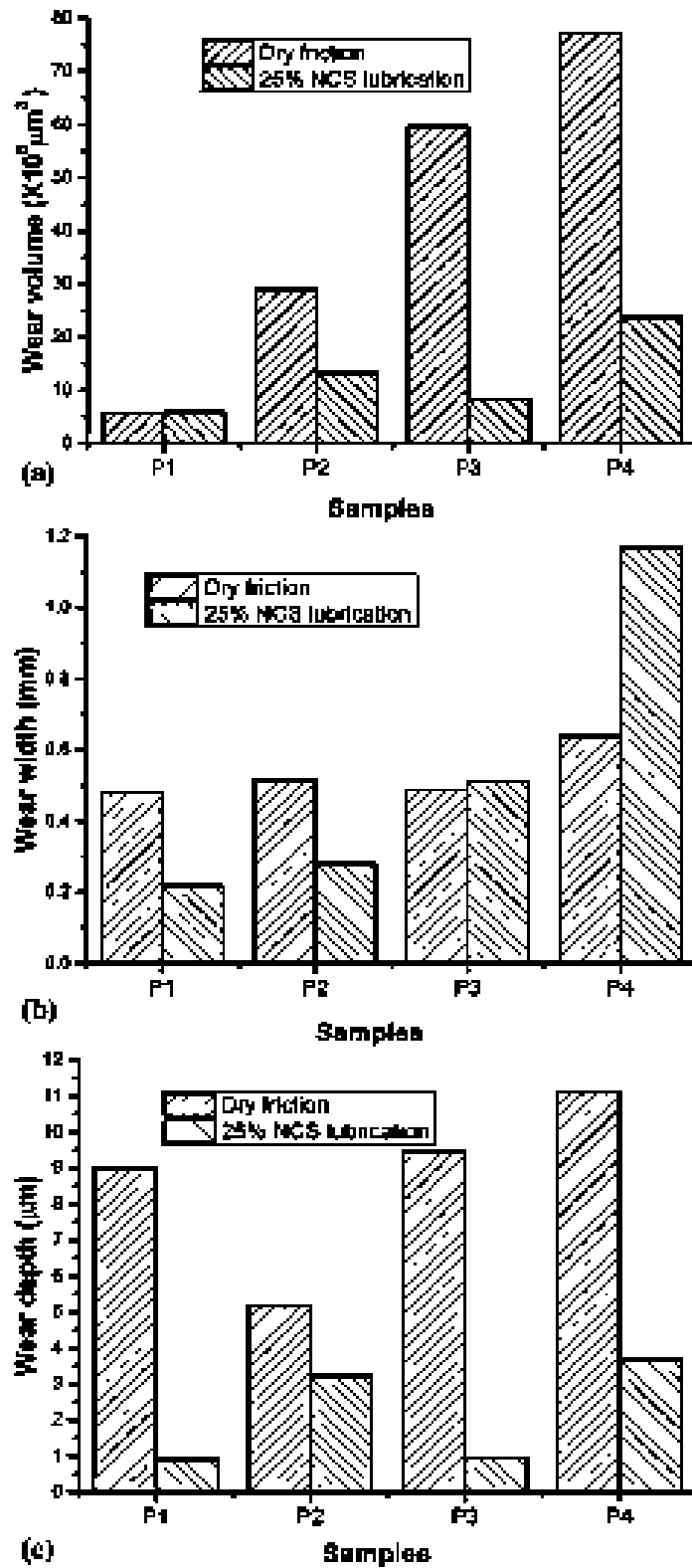


Figura 2.21 Volumen de desgaste a), máximo ancho de desgaste b) y máxima profundidad de desgaste c) para una aleación CoCrMo en contacto con diferentes materiales.

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

A continuación, se describe la metodología empleada para la fabricación de las aleaciones estudiadas en este proyecto, así como la preparación realizada para su análisis en cada una de las técnicas utilizadas. En la Figura 3.1, se describe esquemáticamente el trabajo realizado durante el proyecto.



Figura 3.1 Esquema representativo de la metodología.

3.1 Análisis termodinámico

En este proyecto se evaluó el efecto que causa la variación del contenido de los elementos aleantes C, Ti y Nb, así como el efecto que causa la variación del tiempo y la temperatura en los tratamientos térmicos para las aleaciones CoCrMo por lo cual se realizaron simulaciones con el software JMatPro con la finalidad de predecir los posibles resultados a esperar.

JMatPro es un software de simulación que calcula una amplia gama de propiedades de materiales para aleaciones y está especialmente dirigido a aleaciones multicomponente utilizadas en la práctica industrial. Con este software se pueden realizar cálculos como: comportamiento y propiedades de solidificación, propiedades mecánicas, termofísicas y físicas, transformaciones de fase y propiedades químicas como se muestra en la Figura 3.2.

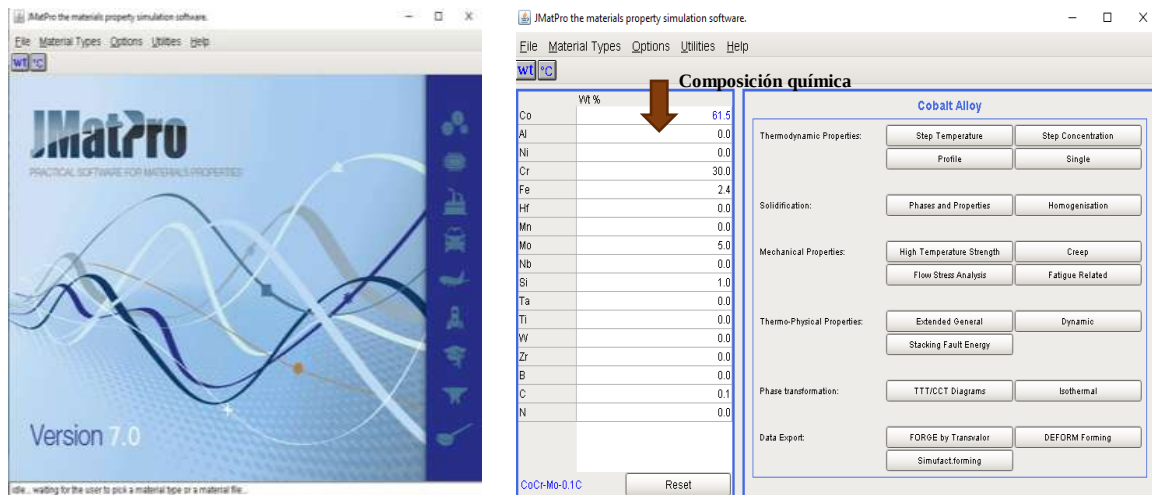


Figura 3.2 Pantalla de inicio del software JMatPro y las opciones que proporciona.

Con esta herramienta es posible variar la composición química de cada aleación para su estudio, es importante resaltar que los resultados proporcionados se basan en condiciones ideales por lo cual los datos obtenidos sirvieron como punto de partida para los resultados a obtener. Este software, como se mencionó anteriormente, proporciona datos como las fases generadas y la fracción de éstas durante la solidificación según la aleación a estudiar (Figura 3.5), el efecto del porcentaje de los elementos aleantes en las fracción de las fases presentes en el material (Figura 3.4) y la

transformación de fases generadas por el tratamiento térmico (Figura 3.3). Este tipo de gráficas se obtuvieron para cada una de las aleaciones estudiadas en este proyecto.

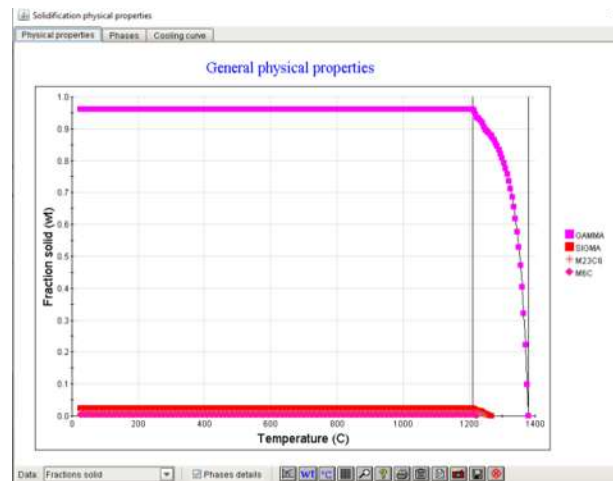


Figura 3.5 Fracción de las fases generadas durante la solidificación.

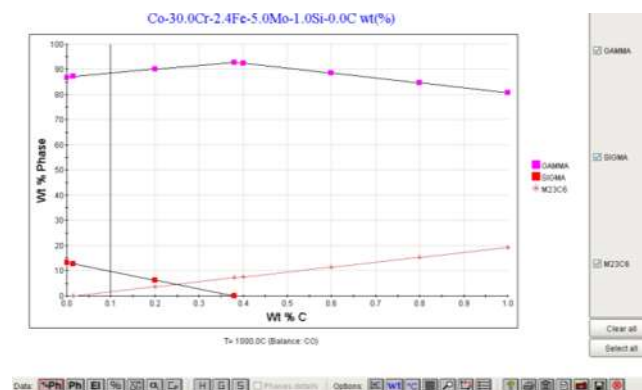


Figura 3.4 Efecto de la variación del porcentaje del elemento aleante (c) en el porcentaje de las fases presentes durante la solidificación.

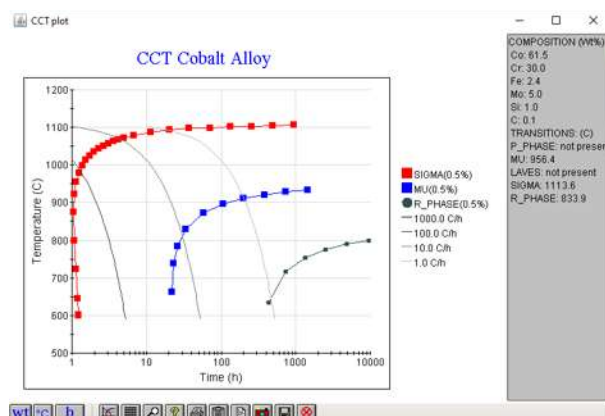


Figura 3.3 Diagrama de transformación de fase.

3.2 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).

3.2.1 Fabricación del molde

Para la fabricación del molde se utilizaron 7 kg de arena (Sílice) y 21 g de silicato de sodio realizando una mezcla homogénea para ser vertida en un recipiente cilíndrico. En este recipiente cilíndrico se colocó el patrón con las dimensiones ligeramente mayores, tomando en consideración la contracción, tolerancia de la pieza final y a su vez el sistema de vaciado (Figura 3.7). El molde de arcilla fue diseñado para obtener barras metálicas de sección rectangular con dimensiones 2.5x1.2x20 cm.



Figura 3.7 Vista superior del molde de arena.

Con apoyo de un alambre se realizaron pequeños orificios con la finalidad que actuaran como respiraderos en la arena, esto con el fin de evitar que el CO_2 reaccione. Se inyectó CO_2 cubriendo el molde con una cámara por un tiempo aproximado de 15 min, provocando el endurecimiento de la arena debido a la reacción química $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2$.

Para darle un mejor acabado superficial al molde, el molde se recubrió con pintura de zirconia (ZrO_2), prendiendo fuego para causar la evaporación de alcohol presente. Para evitar la presencia

de humedad o cualquier tipo de elementos volátiles presentes que pudieran causar alguna reacción con la fundición a depositar, el molde se colocó en un horno tipo mufla

3.2.2 Materia prima

Se realizó la fabricación de 2 kg de aleación a partir de Cr, Mo, Si, Co, Ti, Nb y Sorel (Fe 4%), este último proporcionó el carbono requerido según la aleación correspondiente. Para la adición de Nb y Ti se utilizaron aleaciones Fe-Nb y Fe-Ti, respectivamente. La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestra los elementos en estado sólido utilizados para la fundición (materia prima). En la Tabla 3.1 se muestra la variación de la composición química con porcentaje en peso de las aleaciones fabricadas.



Tabla 3.1

Tabla 3.1 Composición química de las aleaciones.

Aleación	% Cr	% Co	% Mo	% Si	% Fe	% C	% Ti	% Nb
Aleación 1	30.00	61.50	5.00	1.00	2.40	0.10	-	-
Aleación 2	30.00	56.50	5.00	1.00	7.20	0.30	-	-
Aleación 3	30.00	56.50	5.00	1.00	7.20	0.30	0.50	-
Aleación 4	30.00	56.50	5.00	1.00	7.20	0.30	-	0.50

3.3 Cálculo de carga

Para el cálculo de carga se tomó en cuenta 2 kg para cada aleación. Para cada aleación se realizó el peso de la materia prima necesaria para obtener la variación química deseada mostrado en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Cálculo de carga para la fabricación de las aleaciones.

Aleación	Materia prima (g)						
	Cr	Co	Mo	Si	Fe-C	Fe-Ti	Fe-Nb
Aleación 1	600	1230.0	100	20	50	-	-
Aleación 2	600	1130.0	100	20	150	-	-
Aleación 3	600	1115.7	100	20	150	14.3	-
Aleación 4	600	1115.7	100	20	150	-	14.3

3.4 Proceso de fabricación en horno de inducción al vacío

Se fabricaron cuatro aleaciones base cobalto de diferente composición nominal, utilizando un horno de inducción al vacío marca VIF-CONSARC, con crisol de zirconia y argón como atmósfera protectora. Una vez pesada la materia prima fue colocada en el crisol (Figura 3.8), la fusión se realizó con un vacío de 10^{-3} torr a una temperatura de 1400°C aproximadamente para asegurar la fusión completa de los elementos de aleación.



Figura 3.8 Preparación de elementos para la fundición

Posteriormente las aleaciones se vertieron en moldes de arena diseñados para obtener lingotes de 2.5x1.2x20 cm (Figura 3.9), se dejaron enfriar a temperatura ambiente en la cámara del horno bajo condiciones de vacío. Posteriormente se realizó la destrucción del molde para obtener la pieza fabricada (Figura 3.10).



Figura 3.9 Pieza solidificada a velocidad de enfriamiento controlada dentro del horno



Figura 3.10 Desmonte de la pieza obtenida durante la fabricación.

3.5 Corte de probetas

Posterior a la fabricación, se realizó el corte de las barras para realizar la caracterización microestructural y los tratamientos térmicos correspondientes. Se cortaron probetas con

dimensiones de 25x25x12 mm con el uso de cinta cierra modelo RF812N con un disco de corte abrasivo y refrigeración de agua en abundancia para evitar daños microestructurales de manera superficial en las muestras.

3.6 Tratamientos térmicos

Se realizaron tratamientos térmicos de solubilizado y revenido para acondicionar las aleaciones a su máxima dureza. Las condiciones de dichos tratamientos fueron de tiempos de 3 h a 1200°C para el tratamiento de solubilizado, para el caso del tratamiento térmico de revenido fue a temperatura de 900°C con permanencia de 10 horas y una rampa de calentamiento de 10°C/min con un enfriamiento rápido en agua. Posteriormente al temple, las muestras fueron secadas con etanol y aire caliente.

En la Figura 3.11, se representa esquemáticamente el proceso de tratamiento térmico utilizando un horno tipo mufla así como el medio de temple utilizado, mientras que en la Figura 3.12 se describen las distintas condiciones de tratamientos térmicos realizados en este proyecto para cada una de las aleaciones.

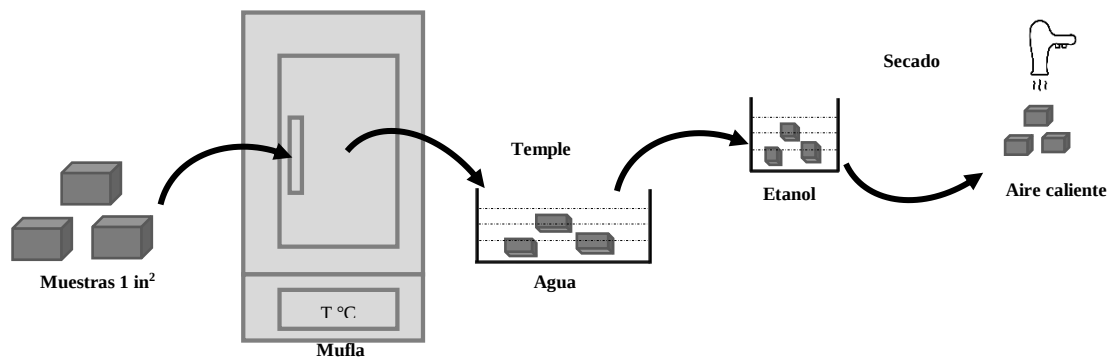


Figura 3.11 Ilustración esquemática del proceso de tratamiento térmico.

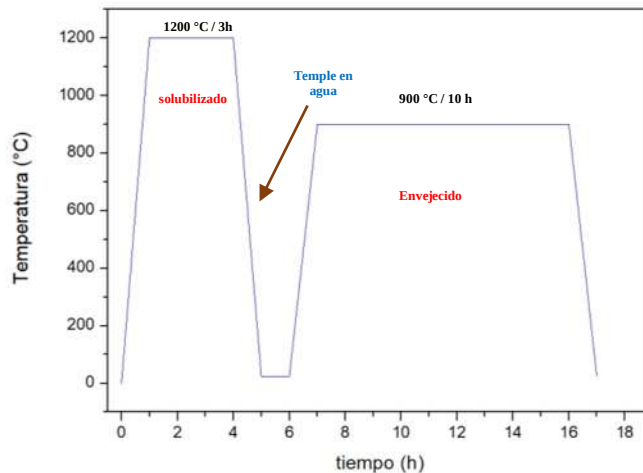


Figura 3.12 Condiciones de tratamientos térmicos

3.7 Caracterización metalográfica

La caracterización del material tanto en condiciones de colada como posterior a los tratamientos térmicos se realizó por microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (MEB), microanálisis por espectrometría de energía dispersiva (EDS), difracción de rayos X (DRX) y análisis de imágenes.

3.7.1 Preparación de muestras

Las probetas fueron rectificadas con la rectificadora EQUIPTOP modelo ESG 3A818, con refrigeración de agua con la finalidad de tener un mayor control en los ensayos correspondientes como desgaste y dureza. Las probetas fueron preparadas para metalografía de la siguiente manera; desbastadas en papel abrasivo de carburo de silicio de diferentes grados sucesivos, 80, 180, 320, 400, 600, 800 y 1200. Posteriormente sometidas a un pulido grueso utilizando un paño de nylon y pasta de diamante de 6 μm como abrasivo y alcohol como lubricante, y finalmente un pulido fino con pasta de diamante de 1 μm . Una vez pulidas las probetas, fueron atacadas con dos reactivos diferentes dependiendo del propósito. Electropulido para revelar estructura utilizando una solución 5% HCl disuelto en etanol, con 12 v por 20 s y ataque profundo para la medición de carburos y otras fases presentes utilizando un reactivo químico compuesto por 50 g de $(\text{NH}_4)\text{HF}_2$, 40 mL de HCl, 1 g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ disueltos en 60 mL de agua destilada con la técnica de inmersión realizando

movimiento oscilante con la superficie de la probeta sumergida en el reactivo, con una permanencia de 30 s, posteriormente al ataque químico, se limpió con alcohol para evitar sobre ataque. Previo al análisis metalográfico las muestras fueron sometidas a baño ultrasónico utilizando acetona de alta pureza como fluido de inmersión y un secado con aire.

3.8 Identificación de fases

Para la identificación de otras fases presentes antes y después del tratamiento térmico de desestabilización se realizó ensayos de DRX. El ensayo se realizó para cada muestra en un difractómetro modelo D8 Advance DAVINCI BRUKER utilizando radiación Cu-K α en un rango de 2 θ de 30 a 100°. Los residuos generados durante los ensayos de desgaste (polvos), también fueron analizados por esta técnica con la finalidad de identificar los óxidos generados durante el mecanismo de desgaste. Se realizó también la caracterización en microscopio electrónico de barrido marca Jeol JSM 7600F operado a 20 kV para imágenes de fotografía y microanálisis. A su vez se realizó un microanálisis por espectrometría de energía dispersiva (EDS) con el equipo anterior descrito con la finalidad de obtener mapas químicos de las fases presentes bajo cada condición.

3.9 Cuantificación de poros

La cuantificación de poros del material en condiciones de colada se realizó mediante análisis de imágenes utilizando fotografías digitalizadas de microscopio óptico de luz tomadas a 250X (Figura 3.13). Se analizaron 10 fotografías para cada aleación mediante el programa SigmaScan, para obtener una lectura confiable del contenido de poros en el material.

SigmaScan es un software de análisis de imágenes, con esta herramienta se realizó un contraste en las imágenes para la identificación de los poros en el material, posteriormente se realizó la medición de la circunferencia del poro, el programa calcula el área de cada poro asumiendo una circunferencia perfecta, así como el diámetro del mismo, también cuantifica la cantidad de poros por cada imagen. Los datos proporcionados por el software descrito fueron analizados para la identificación de la dispersión de los poros cuantificados.

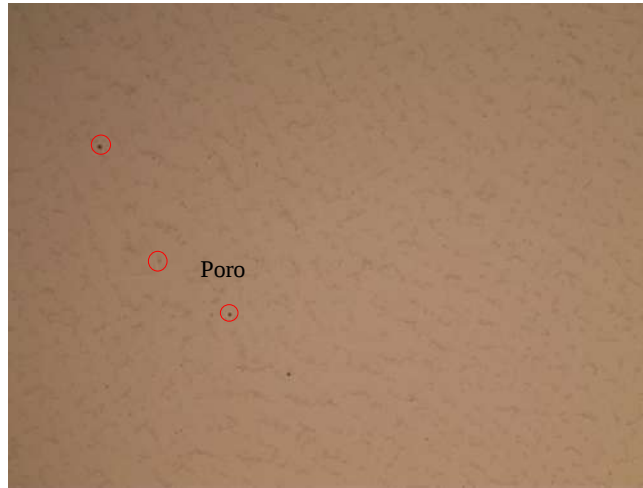


Figura 3.13 Identificación de poros en imágenes a 250x

3.10 Dureza

Para los ensayos de dureza se utilizó un durómetro marca Wilson modelo 4J en la escala Rockwell C con 150 kg de carga y un indentador de diamante, típico de esta escala esquematizado en la Figura 3.14. Las muestras previas al ensayo fueron rectificadas y preparadas hasta acabado espejo para garantizar la correcta lectura.

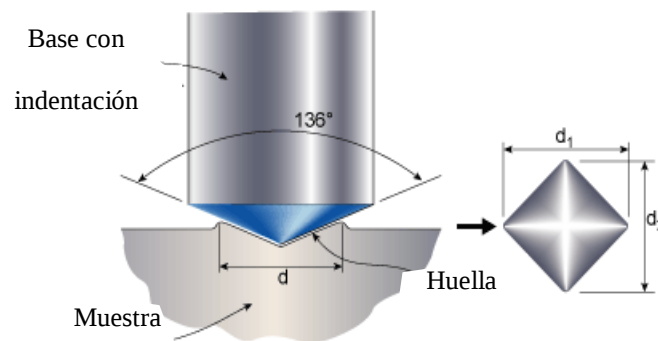


Figura 3.14 Esquema representativo de un ensayo de dureza con indentador de diamante.

3.11 Desgaste por deslizamiento

Se realizaron los ensayos de desgaste por deslizamiento en una máquina con geometría pin-on-ring (Figura 3.15), utilizando como contracara un anillo de acero M2 en condiciones de endurecido y en base a la Norma ASTM G67. Se realizaron ensayos de desgaste en seco y con lubricación utilizando solución de Hank de la marca Sigma a 25 °C simulando el fluido sinovial del cuerpo humano. Las condiciones de los ensayos se realizaron a una velocidad de 0.5 m/s y cargas de 52 y 78 N. Los ensayos de desgaste se realizaron en cada una de las aleaciones en condiciones de colada y tratadas térmicamente.



Figura 3.15 Equipo de desgaste con geometría pin-on-ring.

3.12 Cálculo de volumen desgastado

Previamente y posterior a los ensayos de desgaste se realizó el estudio topográfico de superficies con un perfilómetro de No-Contacto (óptico) marca NANOVEA Ps50 (Figura 3.17), Este equipo nos permite crear una imagen digital en 3D de las muestras desgastadas. El equipo recolecta datos en forma de perfiles. La resolución de la imagen depende de los parámetros: en eje X (desplazamiento durante el perfil para tomar una lectura) se colocó la recolección de datos cada 10 μm ; y en eje Y (distancia entre perfiles) recolecta datos cada 20 μm . Se utilizó el software Professional 3D para procesar los datos obtenidos. Este equipo crea una imagen digital de la probeta barrida donde se muestra detalladamente la topografía de la superficie (Figura 3.18) y por

medio de las herramientas del software se puede medir de manera confiable la pérdida de material por desgaste.



Figura 3.17 Perfilómetro de no- contacto para calcular la pérdida de volumen

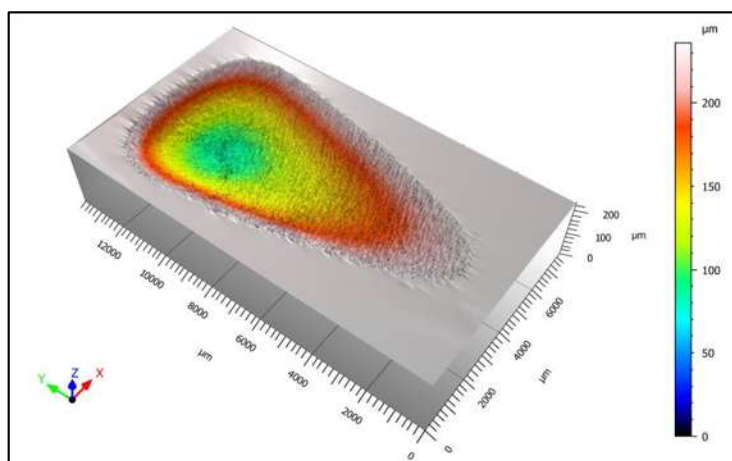


Figura 3.16 Imagen digitalizada del perfil de muestra desgastada.

3.13 Coeficiente de fricción

El coeficiente de fricción se determinó a partir de los datos obtenidos por el software SIMATIC Win CC, el cual relaciona la dureza tangencial entre la fuerza normal. El software considera la fuerza normal constante (52 N y 72 N), por otro lado, la fuerza tangencial es medida por una celda tipo S (Figura 3.18). Esta celda de carga transforma la carga ejercida a una señal analógica mediante la interface (bus) a la PC de manera automática. Finalmente, el software entrega el coeficiente de

fricción en función de la distancia de deslizamiento el cual la razón entre la fuerza tangencial y la carga normal aplicada.



Figura 3.18 Centro de carga tipo s

3.14 Caracterización posterior a ensayos de desgaste

Se realizó la caracterización después de realizar el desgaste. Primero las probetas fueron analizadas en la huella directamente, las probetas no se atacaron previamente, solo se realizó un baño ultrasónico, limpieza sencilla con alcohol y secadas con aire para eliminar partículas desprendidas que pudieran dañar en equipo de MEB. Se tomaron imágenes representativas de la huella de desgaste. El análisis se realizó mediante el uso de las técnicas de los electrones secundarios y retrodispersados, además de análisis puntual por EDS para el análisis de las partículas de óxido.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como ya se mencionó en la revisión bibliográfica, las aleaciones Co-Cr-Mo son aleaciones con aplicaciones biomédicas y con requerimientos de resistencia a la corrosión y al desgaste. El presente trabajo se enfoca en tratar de mejorar la característica de desgaste ya que estas aleaciones durante su vida útil, están sometidas a contacto deslizante.

Para este propósito se decidió modificar la aleación convencional que comúnmente contiene 30%Cr, 5%Mo, 0.1%C y trazas de otros elementos, así como el balance de cobalto, se decidió adicionar un poco más de carbono 0.3% y cantidades separadas de niobio y titanio (0.5%) (Ver Tabla 4.1). La idea era promover la formación de carburos primarios de Ti y Nb que se considera pueden contribuir a mejorar las características de resistencia al desgaste. Sin embargo, la adición de estos elementos, que se presentan como ferroaleantes, contribuye a incrementar el contenido de Fe en la aleación lo cual podría a su vez promover la formación de alguna fase indeseable como la fase sigma.

Tabla 4.1 Composición química de las aleaciones

Aleación	% Cr	% Co	% Mo	% Si	% Fe	% C	% Ti	% Nb
Aleación 1	30.00	61.50	5.00	1.00	2.40	0.10	-	-
Aleación 2	30.00	56.50	5.00	1.00	7.20	0.30	-	-
Aleación 3	30.00	56.00	5.00	1.00	7.20	0.30	0.50	-
Aleación 4	30.00	56.00	5.00	1.00	7.20	0.30	-	0.50

La decisión de las adiciones y los contenidos se basó en estudios de simulación generados por el software JMatPro, basado en propiedades termodinámicas para la predicción de las posibles fases en condiciones de equilibrio. A continuación, se muestran los análisis realizados mediante este software.

4.1 Análisis y predicción de fases con JMatPro

La Figura 4.1 muestra la predicción de fases y la secuencia de solidificación que se tendría con la primera composición. De acuerdo a este diagrama, la secuencia de solidificación es como sigue: aproximadamente 1380°C inicia el proceso de solidificación con la formación de la fase cobalto gamma (fcc) y el proceso de solidificación termina alrededor de 1280°C. Ya en estado sólido, inmediatamente comienza la formación de carburos del tipo $M_{23}C_6$ y a más bajas temperaturas (unos 1100°C) inicia la formación de la fase sigma, que alcanza un valor máximo (18%) a unos 900°C y posteriormente disminuye. A esa misma temperatura se observa también el inicio de la transformación de cobalto γ (fcc) a cobalto ϵ (hcp). Deberá recordarse que el cobalto es un metal alotrópico y que tiene esa capacidad de cambiar su estructura con la temperatura. Por ello es entonces común encontrar que la matriz de cobalto en la estructura final puede ser una mezcla de cobalto fcc y cobalto hcp. El diagrama también muestra la formación de la fase MU a temperaturas inferiores a los 800°C, sin embargo, aunque el material que se ha fabricado aquí ha sido solidificado en arena y el enfriamiento es relativamente lento, no se considera una condición de equilibrio, por lo que la predicción solo servirá como una buena aproximación para entender el proceso de solidificación y las fases que se presenten.

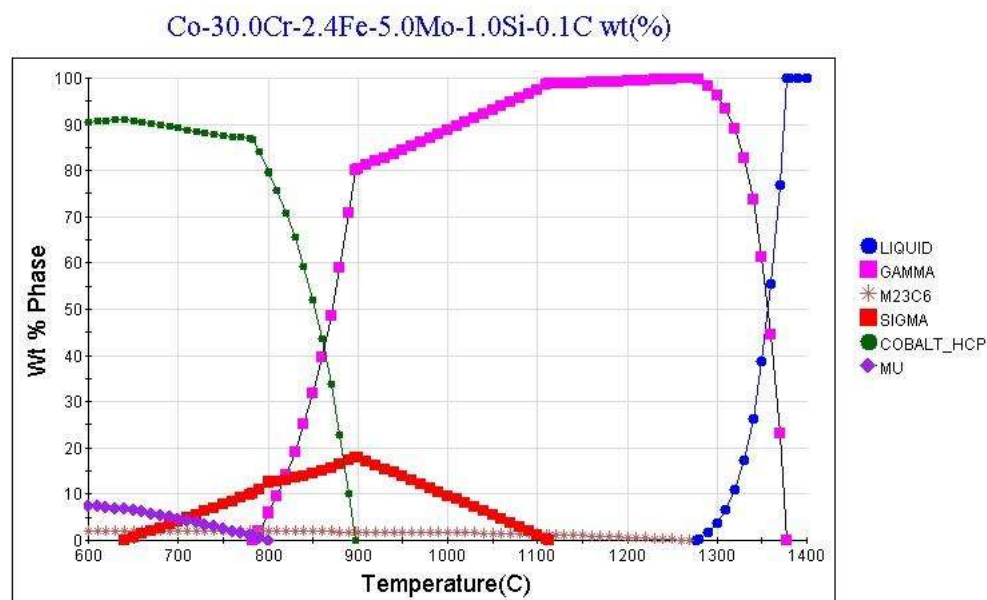


Figura 4.1 Predicción termodinámica de las fases presentes para la aleación 1.

La Figura 4.2 muestra el diagrama generado para la aleación 2, al incrementar el contenido de carbono a 0.3% también incrementó de manera considerable el contenido de Fe ya que la liga es una aleación de Fe con 4%C. Como era de esperarse, el aumento en el contenido de carbono incrementa el volumen de carburos $M_{23}C_6$ comparado con la aleación anterior (cerca de 2% para la aleación 1 y arriba del 5% para la 2). También el inicio de la solidificación y la formación de la fase sigma y de la fase cobalto ϵ se ven disminuidas en algunos grados. Alcanzando la fase sigma un valor máximo de 23% en volumen comparado con el 18% de la aleación 1. La presencia de carbono y hierro favorecen entonces la formación de carburos y de la fase sigma, de las cuales, la sigma es indeseable.

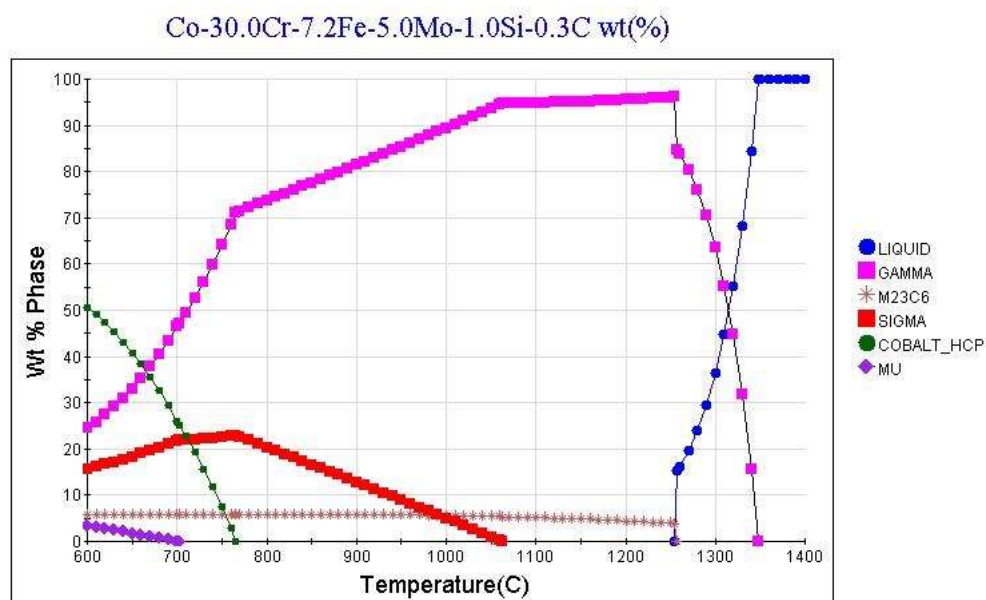


Figura 4.2 Predicción termodinámica de las fases presentes para la aleación 2.

La Figura 4.3 muestra el diagrama generado para la aleación 3 con 0.5% de titanio. La diferencia que puede hacerse notar aquí, es el aumento de la fase sigma que alcanza valores del orden de 30% en volumen y muy importante, la formación de carburos MC (en este caso de titanio TiC) a temperaturas donde todavía la aleación es una mezcla sólido-líquido. De acuerdo al diagrama la formación de carburos TiC está cerca del 1%.

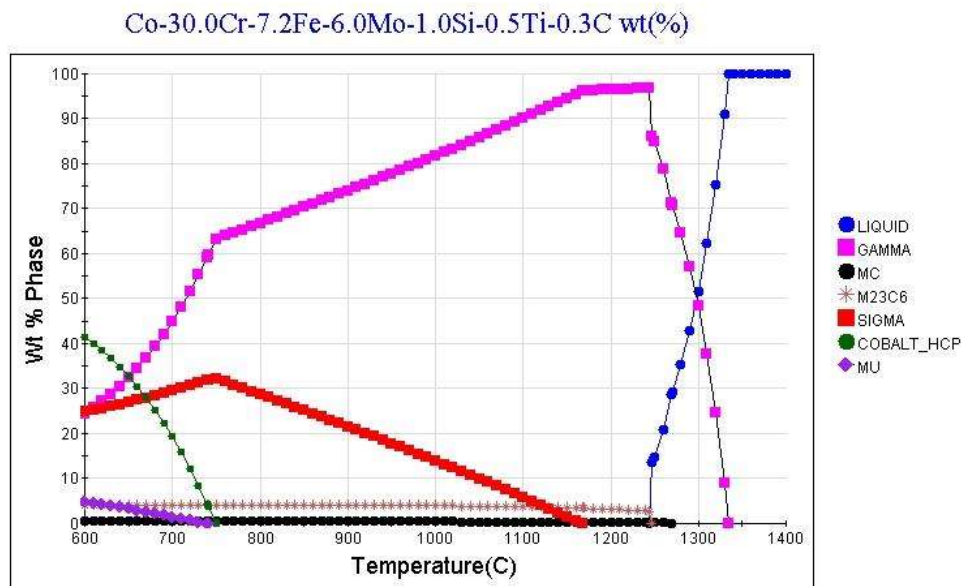


Figura 4.3 Predicción termodinámica de las fases presentes para la aleación 3.

Finalmente, en la Figura 4.4 se presenta el diagrama generado para la aleación 4, con adición de 0.5% de Niobio. Si se observa con atención y se compara con el diagrama de la Figura 4.3, prácticamente no hay diferencia. El niobio y el titanio son elementos con funciones muy similares en la mayoría de las aleaciones donde se usan y son formadores de carburos por su alta afinidad química por el carbono. El volumen de la fase sigma es ligeramente menor y la formación de carburos MC, en este caso de niobio, NbC, se da de la misma manera que para el caso de la aleación con titanio.

En resumen, la predicción de las fases que probablemente se presenten en las aleaciones analizadas aquí, indican que la matriz deberá ser una mezcla de cobalto γ (fcc) y cobalto (hcp) ϵ . Por otro lado, se espera la presencia de ciertos contenidos de la fase sigma, carburos del tipo $M_{23}C_6$ y carburos de Nb y de Ti solo en las aleaciones correspondientes.

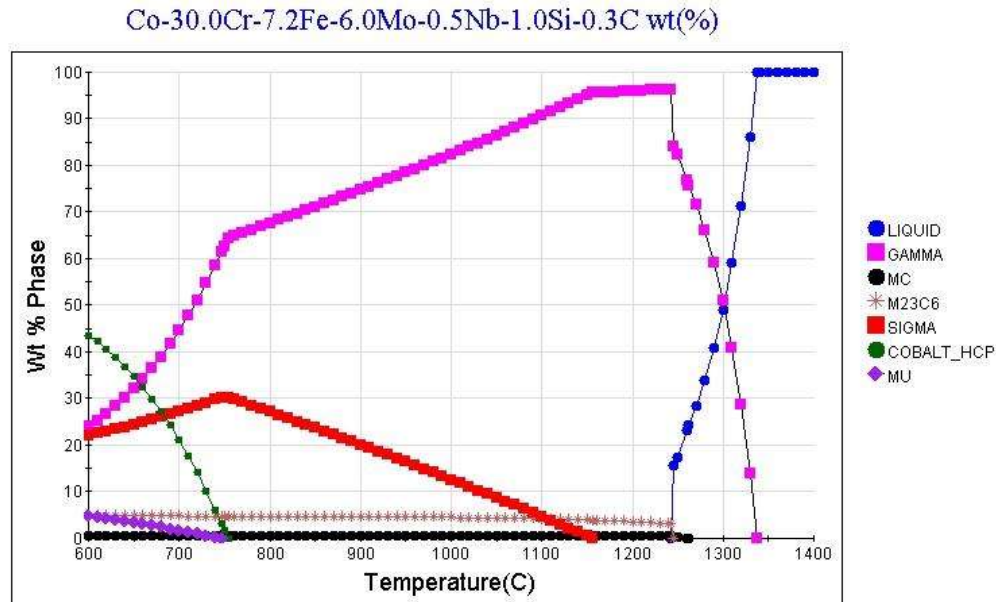


Figura 4.4 Predicción termodinámica de las fases presentes para la aleación 4.

4.2 Caracterización microestructural de las aleaciones coladas

4.2.1 Microscopía electrónica de barrido general

La Figura 4.5 muestra dos micrografías de SEM donde se observa la microestructura general de la aleación 1. La estructura presenta características dendríticas con la presencia de fases interdendríticas (color claro en las fotografías) en una matriz más oscura que incluso presenta algunas tonalidades más claras en el centro de las dendritas y más oscuras en la cercanía de las regiones interdendríticas o en su periferia. Esta diferencia en tonalidad es muy probable que se debe a la diferente estructura cristalina de la fase cobalto γ y cobalto ϵ como se mostrará más adelante. La fase clara en las regiones interdendríticas es la fase sigma, sin embargo, debe tener asociada a ella la presencia de carburos $M_{23}C_6$, pero en estas condiciones es difícil distinguir por la pequeña cantidad de carburos y la misma tonalidad que presenta en estas fotografías tomadas con electrones secundarios. Posteriormente se realizó un análisis con electrones retrodispersados para distinguir las fases. Lo importante hasta el momento es que la microestructura es congruente con las predicciones termodinámicas realizadas.

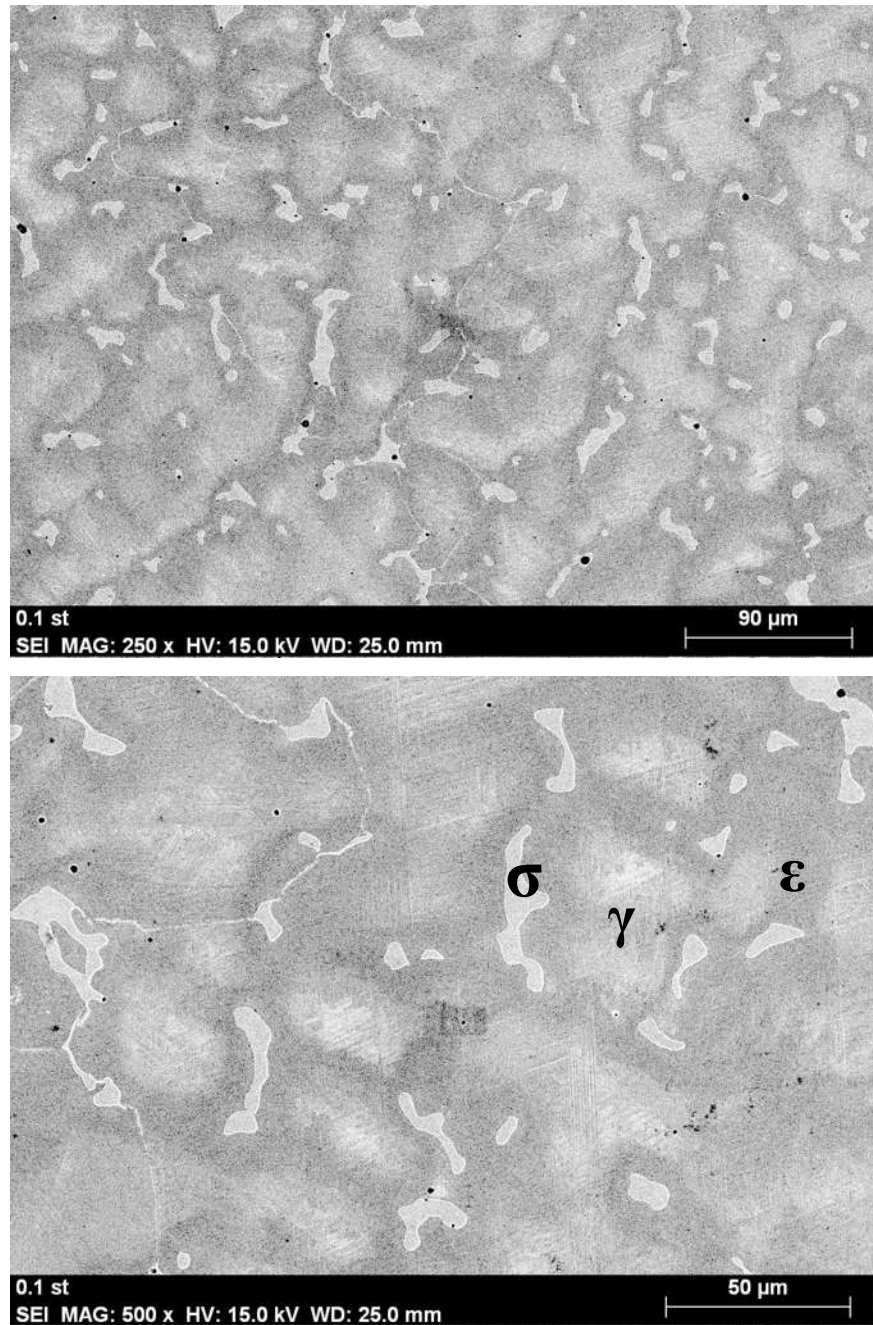


Figura 4.5 Microestructuras de SEM de la aleación 1 tomada con electrones secundarios mostrando un panorama general de la estructura dendrítica de la aleación y la presencia de otras fases en las regiones interdendríticas.

La Figura 4.6 muestra imágenes de SEM también tomadas con electrones secundarios mostrando un panorama comparativo de las cuatro aleaciones. La estructura es muy similar excepto por el contenido de las fases interdendríticas sigma y carburos. Otra característica importante que se debe hacer notar es el nivel de porosidad que presentan estas aleaciones. Es muy común encontrar este tipo de microporosidades por efecto de la contracción en la última parte en solidificar, que son las zonas interdendríticas. Más adelante se realiza un análisis de este defecto en las cuatro aleaciones.

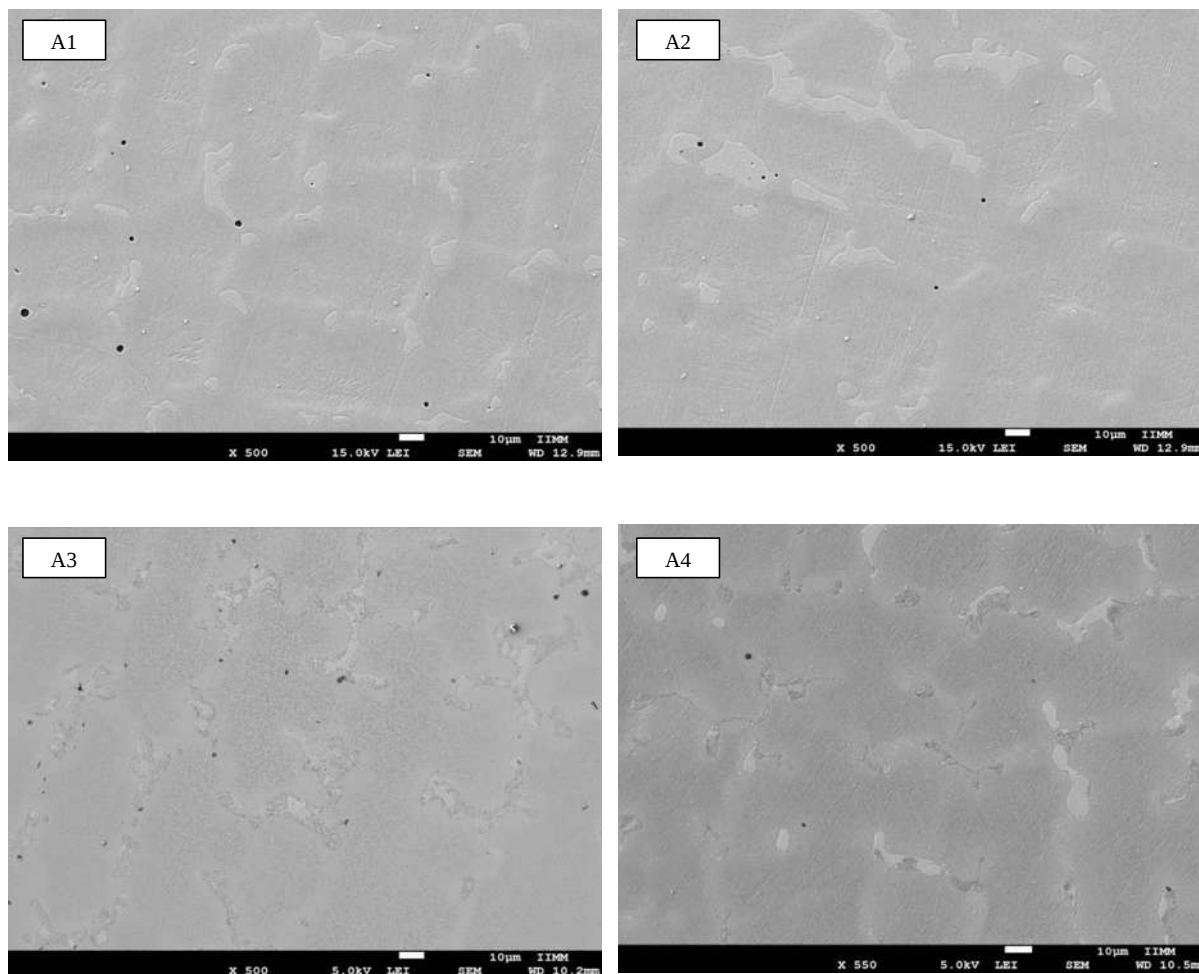


Figura 4.6 Fotomicrografías de SEM (electrones secundarios) para visualizar la generalización de las microestructuras obtenidas en cada una de las cuatro aleaciones en condiciones de colada. Note la presencia de microporosidades por efecto de contracción durante el proceso de solidificación.

4.2.2 Difracción de rayos X en condiciones de colada

En la Figura 4.7 se muestran los difractogramas de rayos-X para las cuatro aleaciones. De estos difractogramas se observa solo de manera clara la presencia de picos correspondientes a la matriz cobalto γ -cobalto ϵ , la fase sigma se traslapa en la posición de los picos principalmente con los de cobalto ϵ , esto ha sido también observado por otros autores quienes reportan la presencia de la fase sigma traslapándose con picos de cobalto ϵ , mientras que los del carburo $M_{23}C_6$ (M) se traslapa en las primeras posiciones con de los picos de la matriz con ambas estructuras.

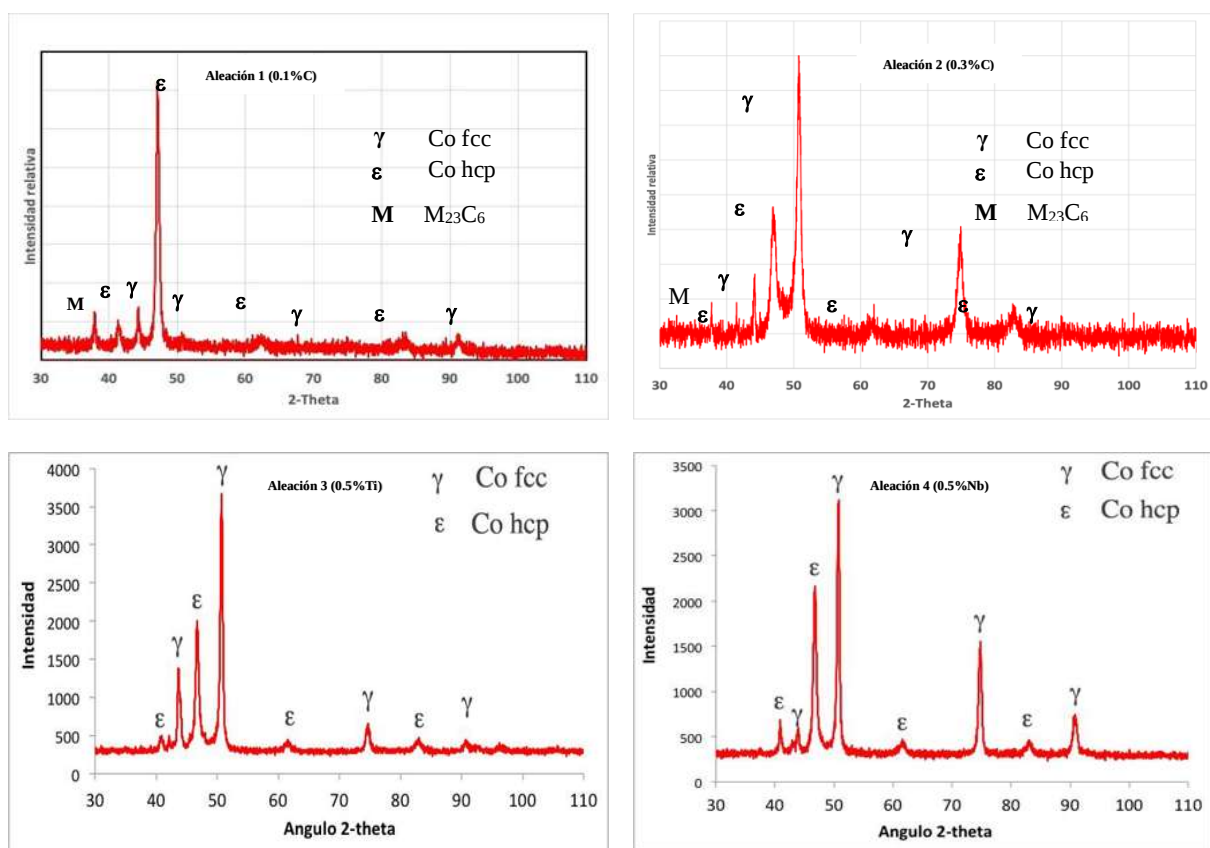


Figura 4.7 Difractogramas de rayos-X generados para las cuatro aleaciones fabricadas donde se muestra la presencia de las principales fases que corresponden a la matriz de cobalto en ambas estructuras cobalto γ y cobalto ϵ , así como la presencia de carburos $M_{23}C_6$ (M). Los picos fueron identificados utilizando las tarjetas: 00-365-0783 para el $Cr_{23}C_6$, 00-15-0806 para cobalto fcc y la 00-05-0727 para cobalto hcp.

Solo en los dos primeros difractogramas correspondientes a las aleaciones 1 y 2 donde no hay presencia de Nb ni Ti se observa que el primer pico corresponde a este tipo de carburo. En los otros dos difractogramas este no fue visible. En el caso de la presencia de carburos de Nb y de Ti, por la cantidad tan pequeña en que encuentran estos no pudieron ser detectados por esta técnica, pero se evidenciará su presencia más adelante.

4.2.3 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, EDS e imagen con electrones retrodispersados

La mayor resolución de este equipo de emisión de campo permite una distinción más clara de las diferentes fases en una aleación. En la Figura 4.8 se muestran dos fotomicrografías de la aleación 1 tomada con electrones secundarios y se puede observar, a diferencia de las fotografías anteriores, que en las regiones interdendríticas se distinguen dos fases distintas, una fase clara ($M_{23}C_6$) y una fase oscura con una apariencia de forma de constituyente eutectoide laminar (fase sigma).

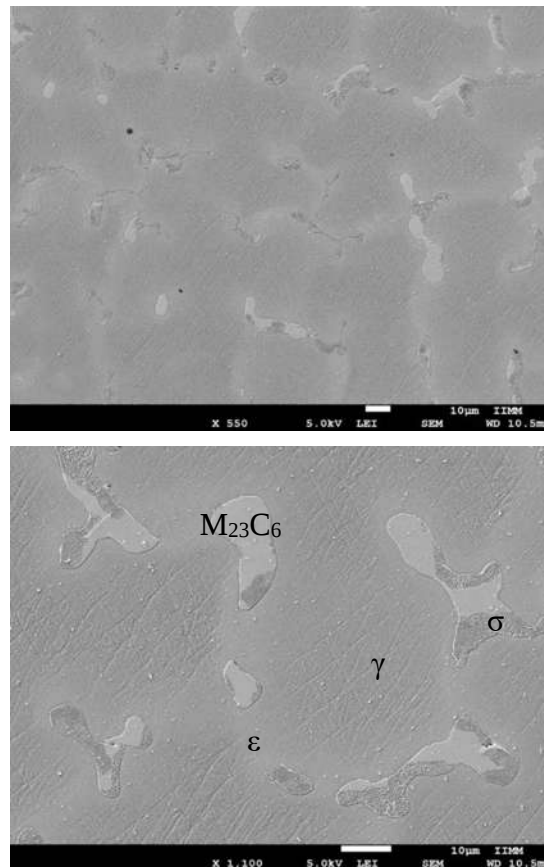


Figura 4.8 Fotomicrografías de electrones secundarios mostrando las diferentes fases de la aleación 1. Note la distinción en tonalidad en las fases interdendríticas.

Estas fases son identificadas mediante microanálisis por EDS y por medio de fotografías de electrones retrodispersados para mejor contraste.

La Figura 4.9 muestra la microestructura de la aleación 1 con detalle de la matriz. Se puede observar claramente que la matriz más alejada de las fases interdendríticas (zona 1) presenta una estructura como reticulada y no es por efecto del pulido sino más bien del ataque químico. Esa zona es común que sea la matriz de cobalto con estructura fcc. Mientras que la Zona 2, la matriz en la periferia de las fases interdendríticas que presenta una apariencia más lisa es la fase cobalto hcp. De acuerdo a la teoría, la solidificación empieza por la formación de cobalto fcc que va rechazando elementos como cromo hacia la periferia así que la última parte de la matriz que se forma ya muy rica en cromo solidifica como cobalto hcp. Se ha reportado que igual que ocurre en los aceros, el cromo disminuye el rango de formación de la fase austenita (fcc) y favorece la formación de la fase ferrita (bcc) [3]. En este caso el enriquecimiento en cromo de la matriz promueve la formación de cobalto hcp.

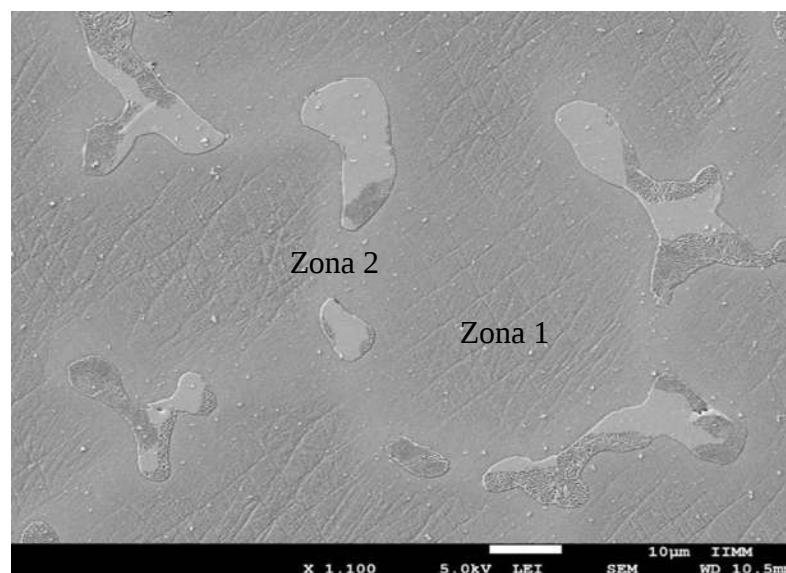
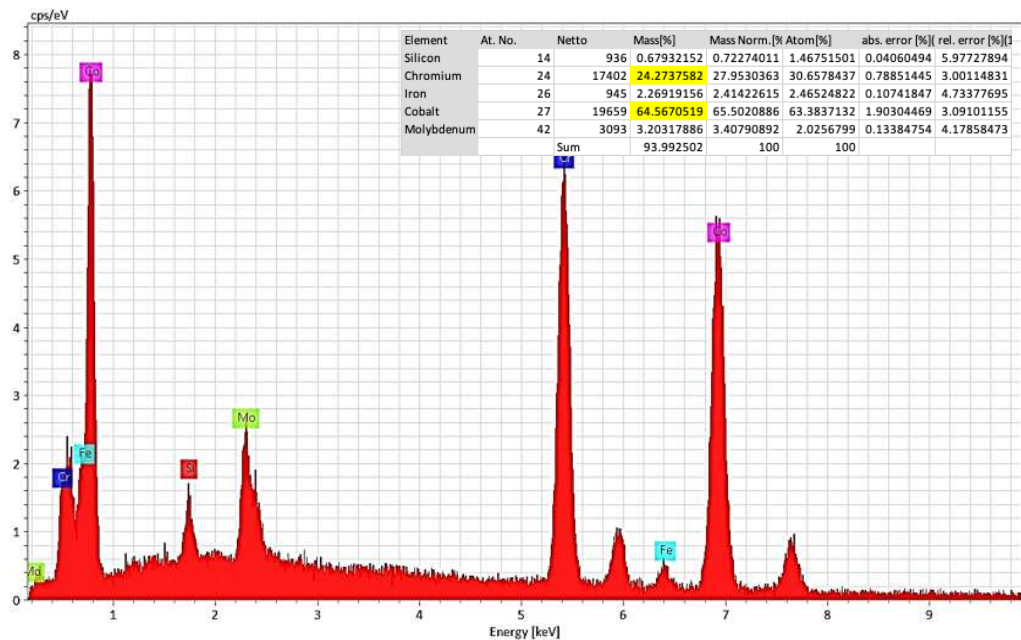
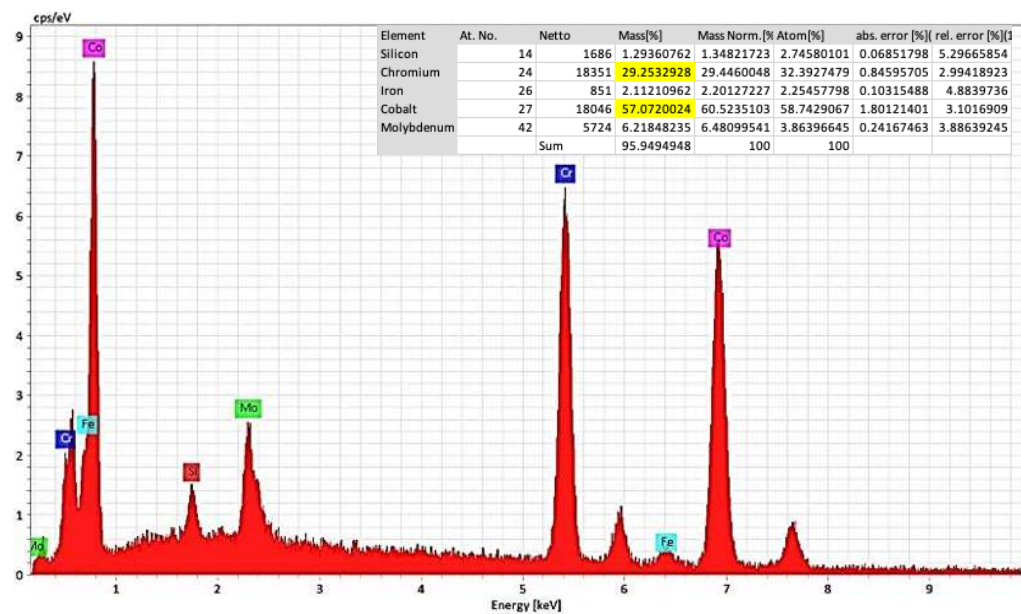


Figura 4.9 Fotomicrografía de electrones secundarios mostrando las diferentes zonas en la matriz de la aleación 1.

La Figura 4.10 muestra los EDS de las dos zonas descritas anteriormente, y aunque los microanálisis no arrojan resultados contundentes sobre la diferencia en cromo en ambas regiones, por ser estos semicuantitativos, si se alcanza a observar de manera visual un mayor contenido de cromo en la zona 2 que en la zona 1. Los datos indican solo una diferencia del 5% de acuerdo al conteo generado por el equipo (29% para la zona 2 y 24% para la zona 1).



a) Microanálisis en la Zona 1 de la fotografía de la Figura 4.9



b) Microanálisis en la Zona 2 de la fotografía de la Figura 4.9

Figura 4.10 Microanálisis por EDS de las dos zonas en la Fotografía de la Figura 4.9. Note el mayor contenido de cromo en la zona 2 (cobalto hcp) que en la zona 1 (cobalto fcc). Note también la presencia de los demás elementos de aleación disueltos en la matriz: Mo

En la Figura 4.11 se muestra detalle de las fases interdendríticas en una fotomicrografía de electrones retrodispersados donde claramente se muestran dos fases mayoritarias, la fase clara (1) que se identifica como carburo de cromo del tipo $M_{23}C_6$ y la fase oscura laminar (2) designada como sigma. Los microanálisis por EDS generados para estas dos zonas mostrados en la Figura 4.12 así lo corroboran. Estas dos fases (sigma y $M_{23}C_6$) son ricas en cromo y se forman en la última etapa del proceso de solidificación en el caso del carburo o bien como una transformación en el estado sólido en el caso de la fase sigma (una transformación eutectoide como la perlita en el acero). Por ser esta la zona más tardía en solidificar ha acumulado un alto contenido de elementos soluto tal como cromo y molibdeno principalmente, es por ello que es en esas zonas donde hay más probabilidad de formarse dichas fases, esto ha sido reportado por otros autores en este tipo de aleaciones[38].

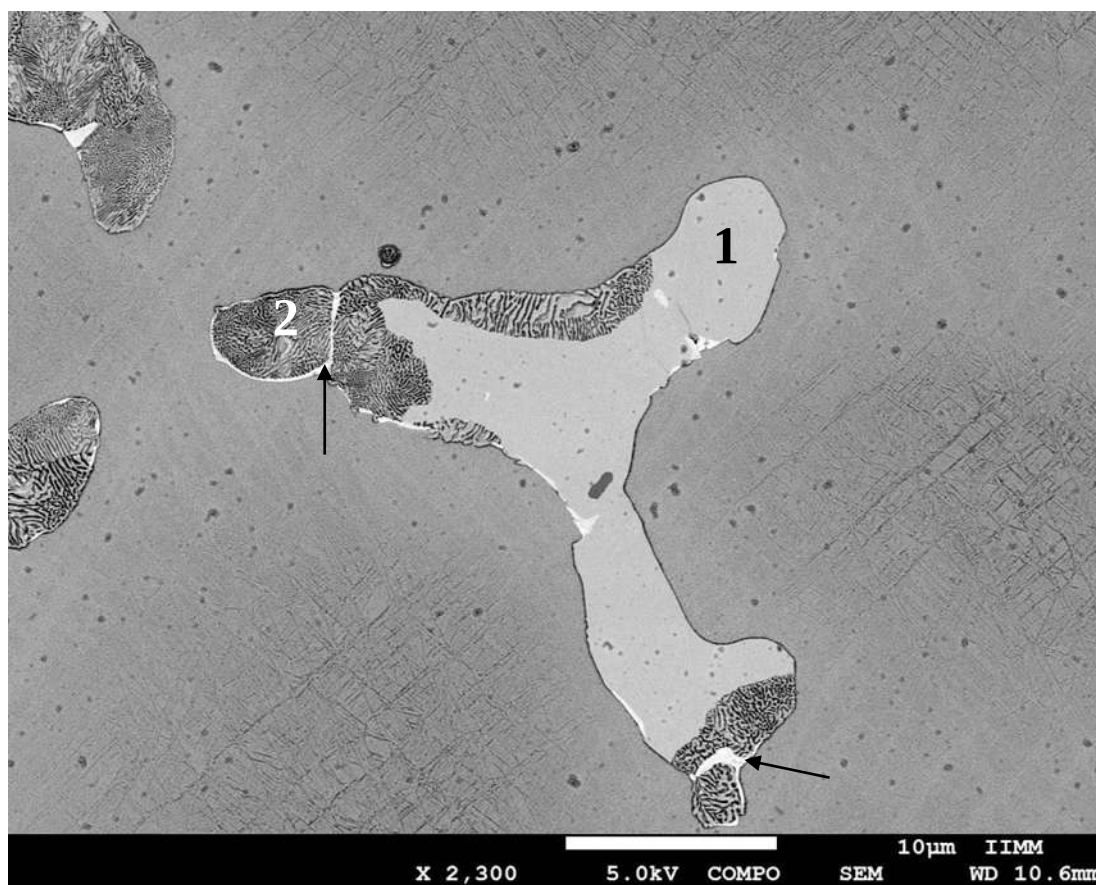


Figura 4.11 Detalle de las fases interdendríticas observadas en la aleación 1

Note también de la Figura 4.11 presencia de muy delgadas áreas en la periferia de la fase sigma (zonas muy blancas señaladas por flechas). Por la posición donde se presentan, aparentemente se forman en la última parte del proceso de enfriamiento y podrían ser rastros de la fase MU pronosticada por el software. Sin embargo, por el tamaño tan pequeño y por la gran similitud en composición que tiene con la fase sigma, es demasiado complicado identificarla con precisión. De cualquier manera, para propósitos del trabajo, la presencia de esta fase no será relevante como se evidenciará adelante.

De esta manera se considera que quedan identificadas las principales fases en la microestructura de las aleaciones en base a los análisis de EDS y difracción de rayos-X, así como en base a las observaciones ya reportadas por otros autores en aleaciones de composiciones similares. A continuación, se muestran una serie de fotomicrografías (Figura 4.13 - Figura 4.20) detallando estas fases en las diferentes aleaciones para evidenciar que efectivamente estas fases se encuentran en las cuatro aleaciones analizadas en este estudio. Solo en las dos últimas aleaciones que contienen Ti y Nb (Figura 4.16 - Figura 4.20) se mostrará además que se presenta la presencia de pequeñas cantidades de carburos de estos elementos, obviamente además de las fases ya descritas.

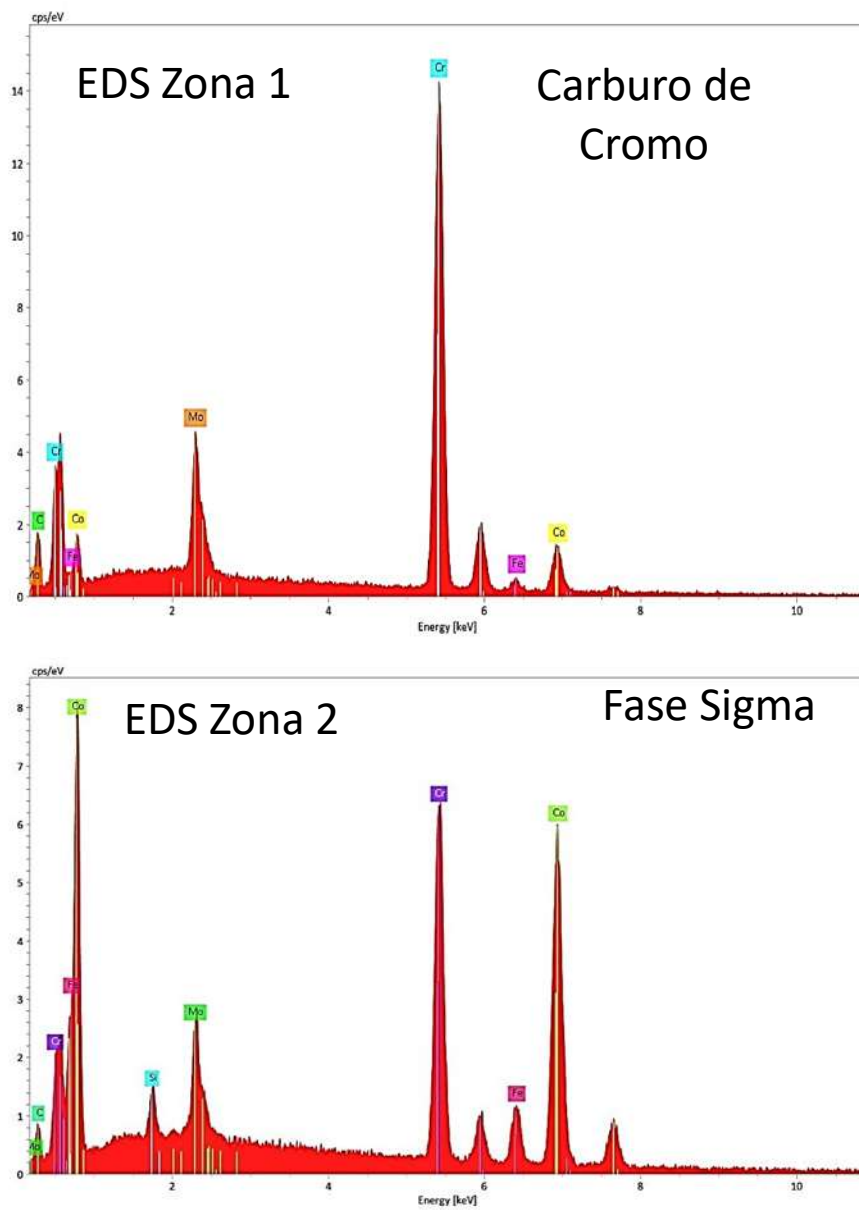


Figura 4.12 Microanálisis por EDS de las zonas 1 ($M_{23}C_6$) y zona 2 (fase sigma) mostradas en la fotomicrografía de la Figura 4.11.

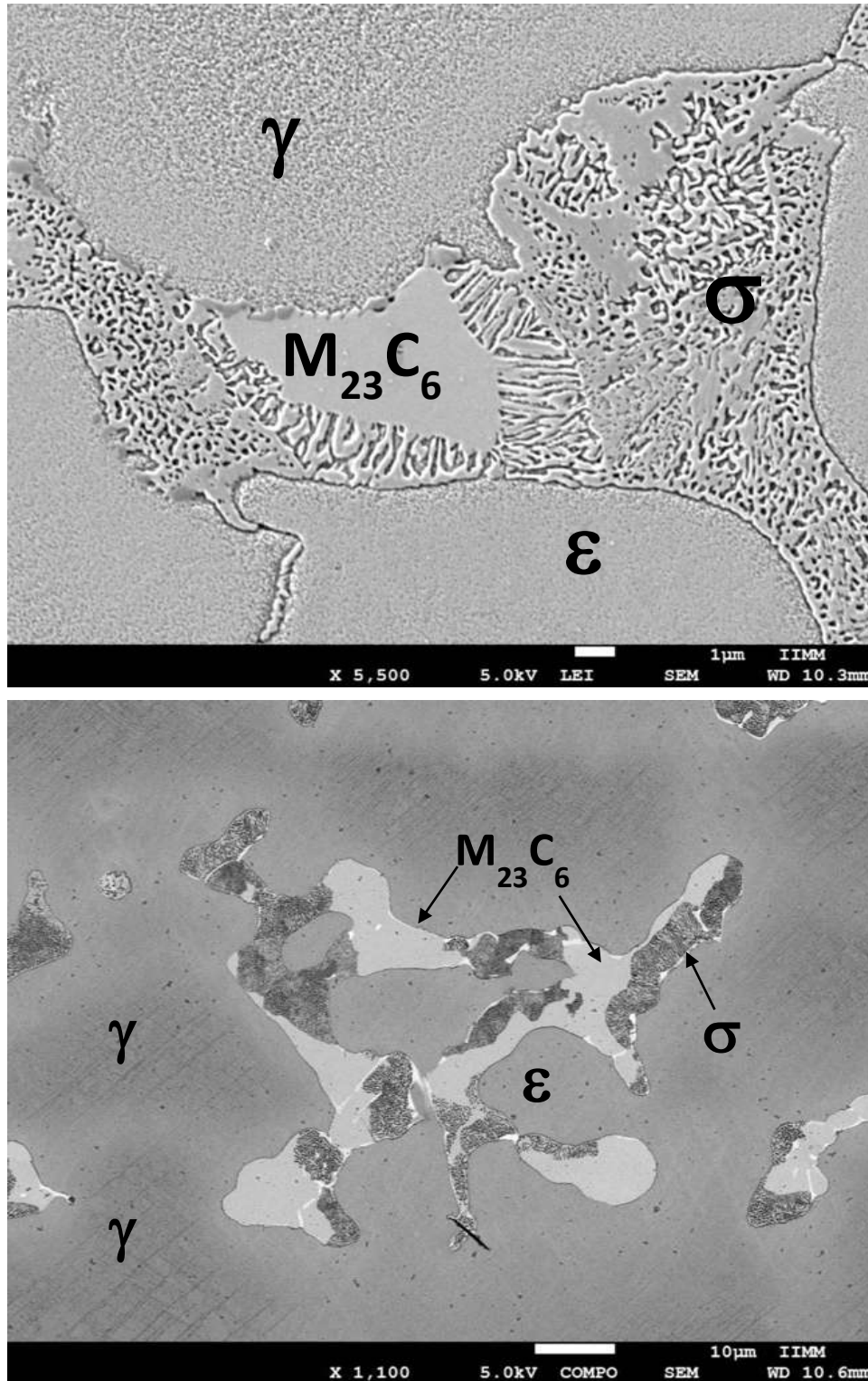


Figura 4.13 Fotomicrografías de SEM de electrones retrodispersados mostrando las diferentes fases observadas en la aleación 1. (Carburo de Cromo $M_{23}C_6$, fase sigma σ , matriz de cobalto γ y matriz de cobalto ϵ).

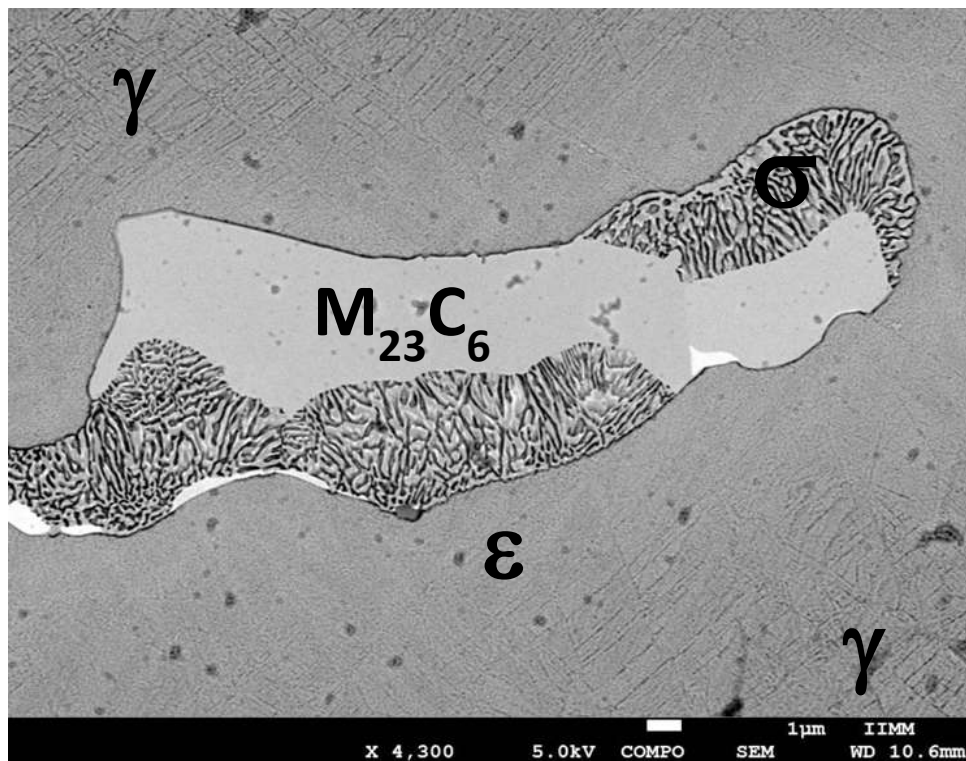
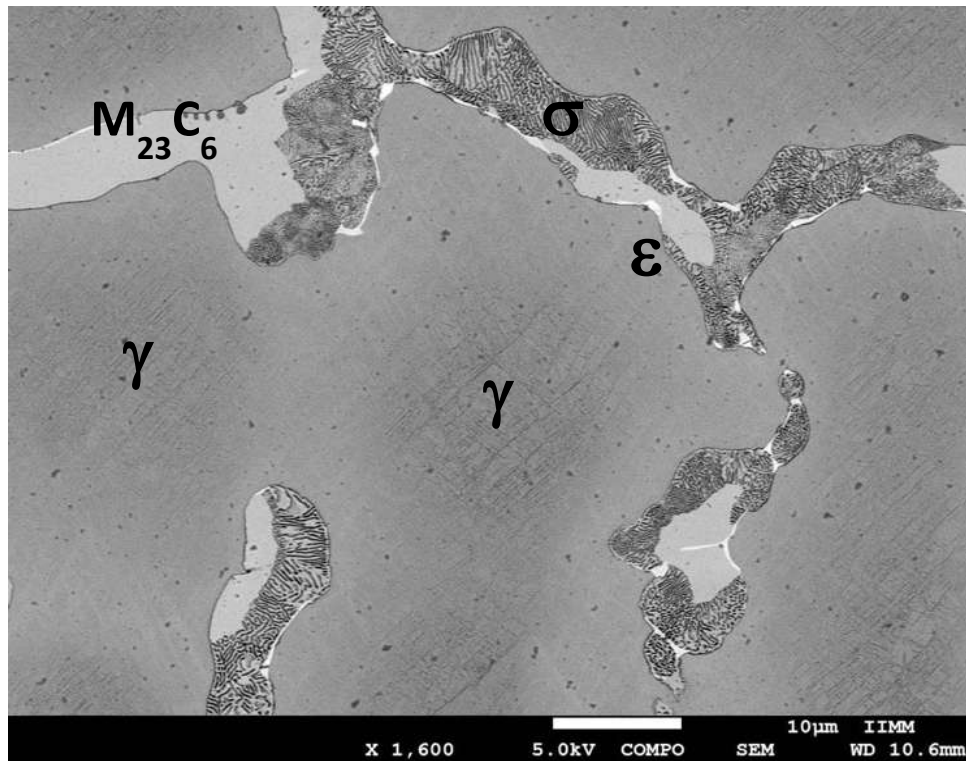


Figura 4.14 Micrografías de SEM de electrones retrodispersados mostrando las diferentes fases observadas en la aleación 2. Carburo de cromo $M_{23}C_6$, fase sigma σ , matriz de cobalto γ y matriz de cobalto ϵ .

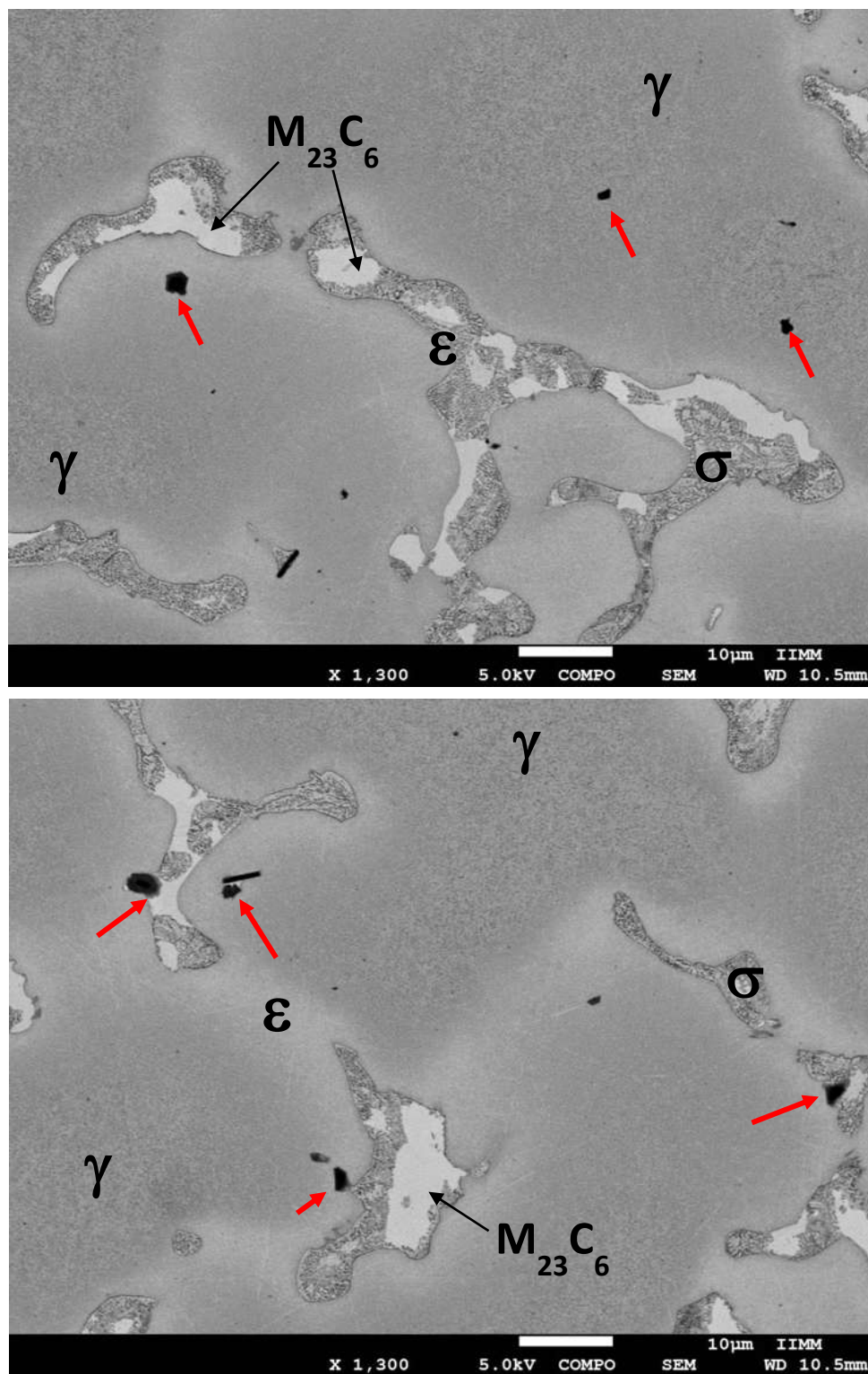


Figura 4.15 Fotomicrografías de SEM de electrones retrodispersados mostrando las diferentes fases observadas en la aleación 3 (0.5%Ti). Carburo de cromo $M_{23}C_6$, fase sigma σ , matriz de cobalto γ , matriz de cobalto ϵ y partículas de carburo de titanio señaladas con flechas rojas.

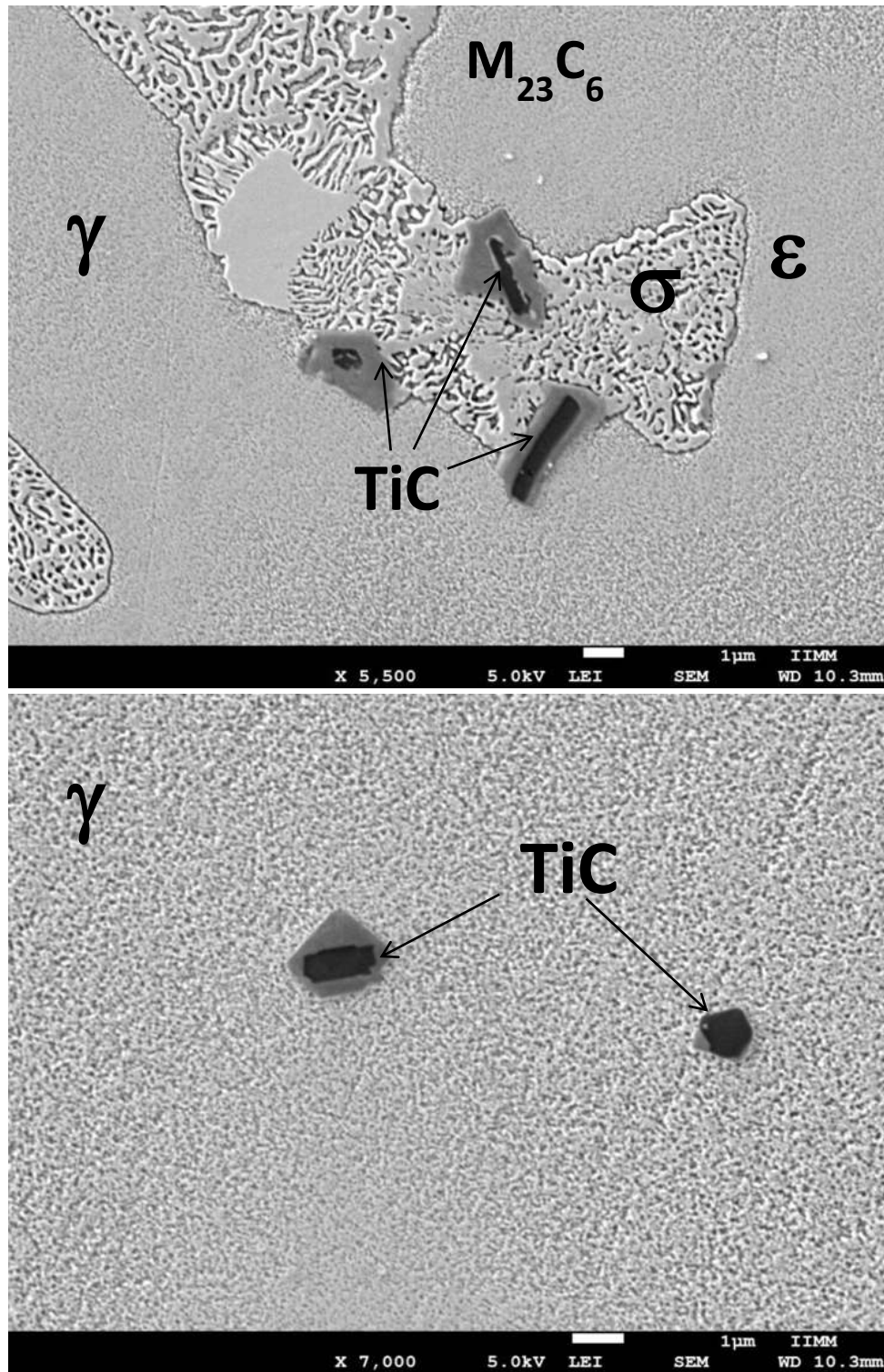


Figura 4.16 Fotomicrografías de SEM mostrando las diferentes fases observadas en la aleación 3 (0.5%Ti). Carburo de cromo $M_{23}C_6$, fase sigma σ , matriz de cobalto γ , matriz de cobalto ϵ y partículas de carburo de titanio señaladas con flechas.

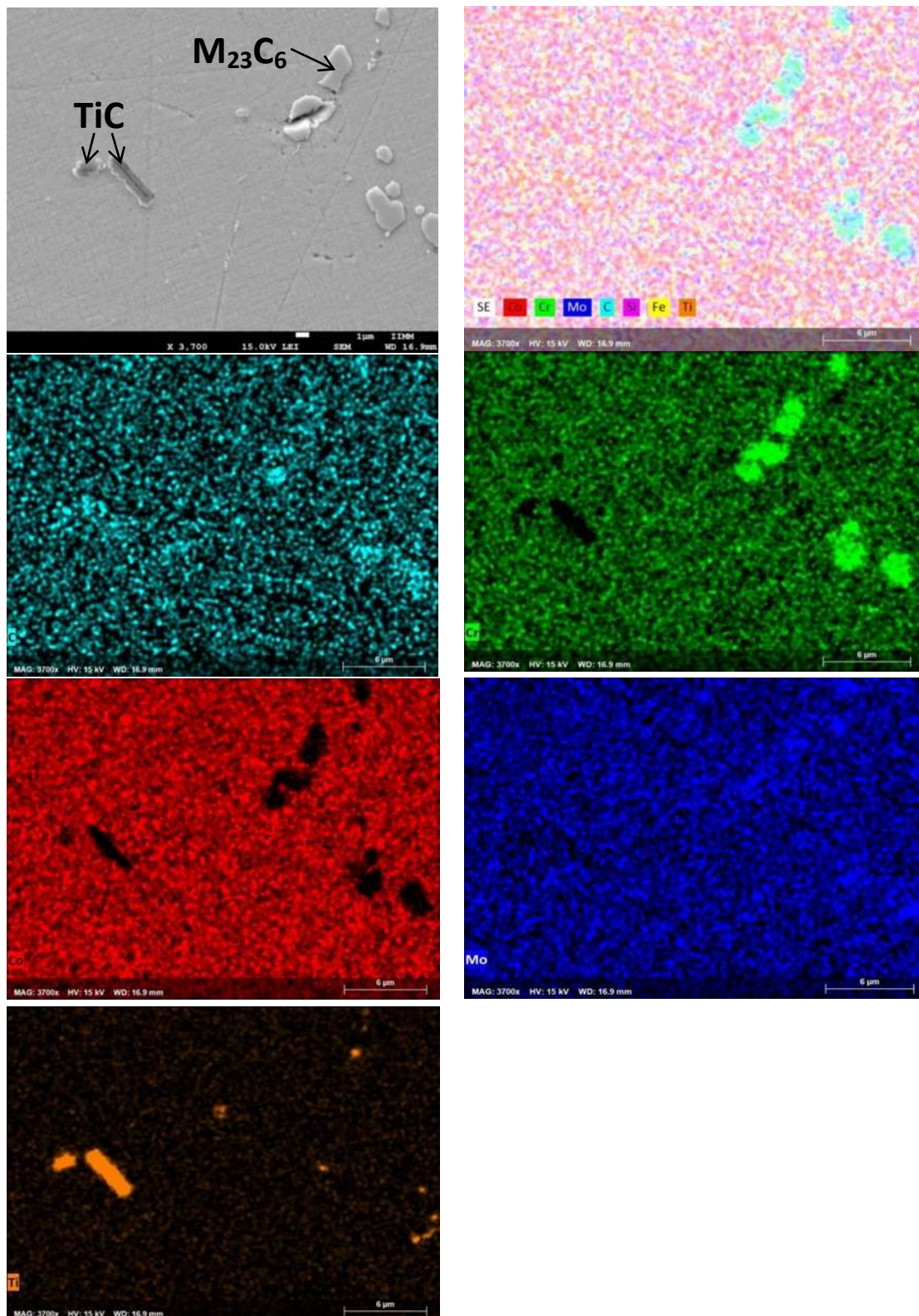


Figura 4.17 Mapeo elemental en el SEM mostrando la distribución de los principales elementos en la aleación 3 (0.5%Ti). Evidenciando la presencia de carburo de cromo $M_{23}C_6$ y partículas de carburo de titanio TiC.

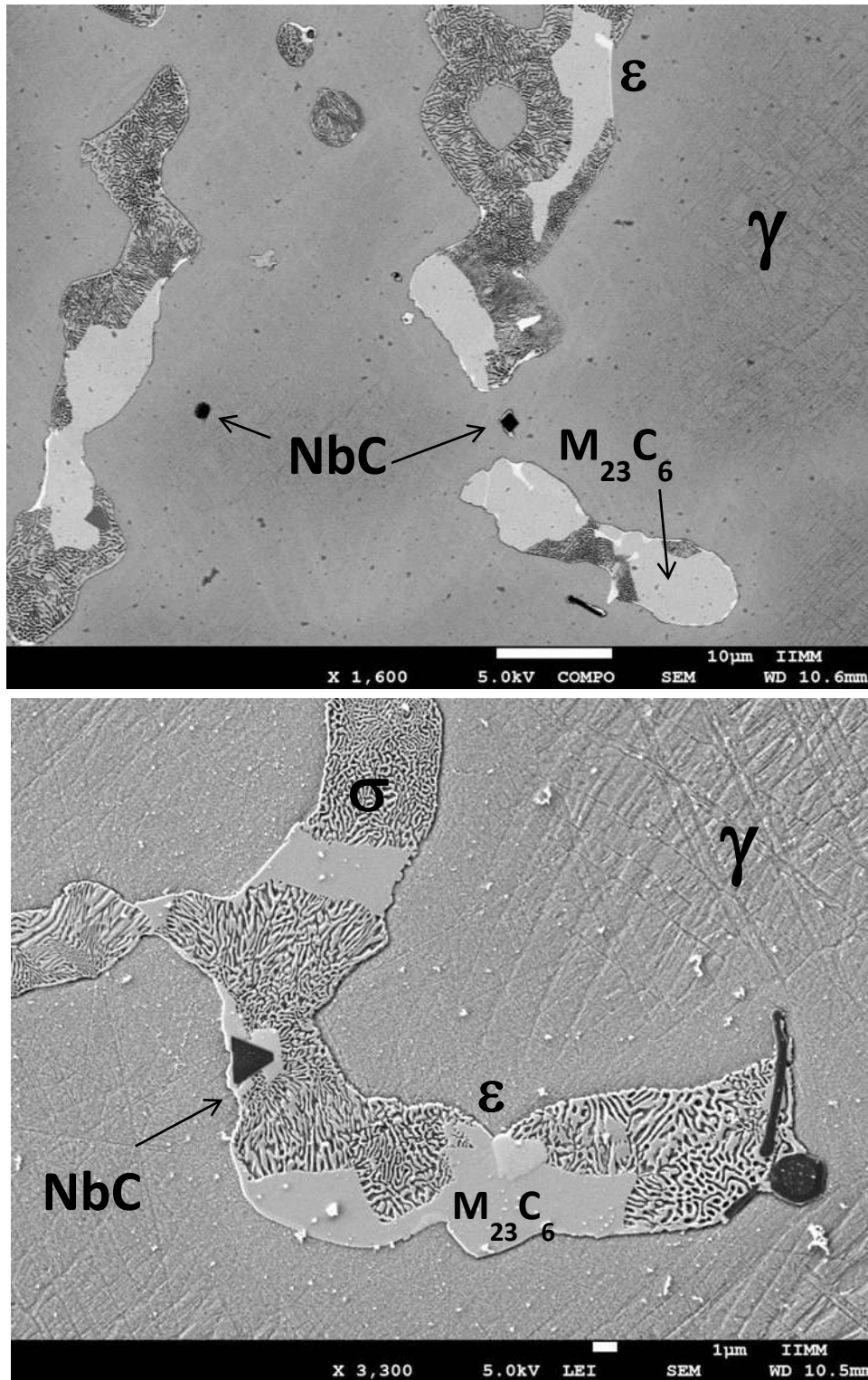


Figura 4.18 Fotomicrografías de SEM mostrando las diferentes fases observadas en la aleación 4 (0.5%Nb). Carburo de cromo M_{23}C_6 , fase sigma σ , matriz de cobalto γ , matriz de cobalto ϵ y partículas de carburo de niobio.

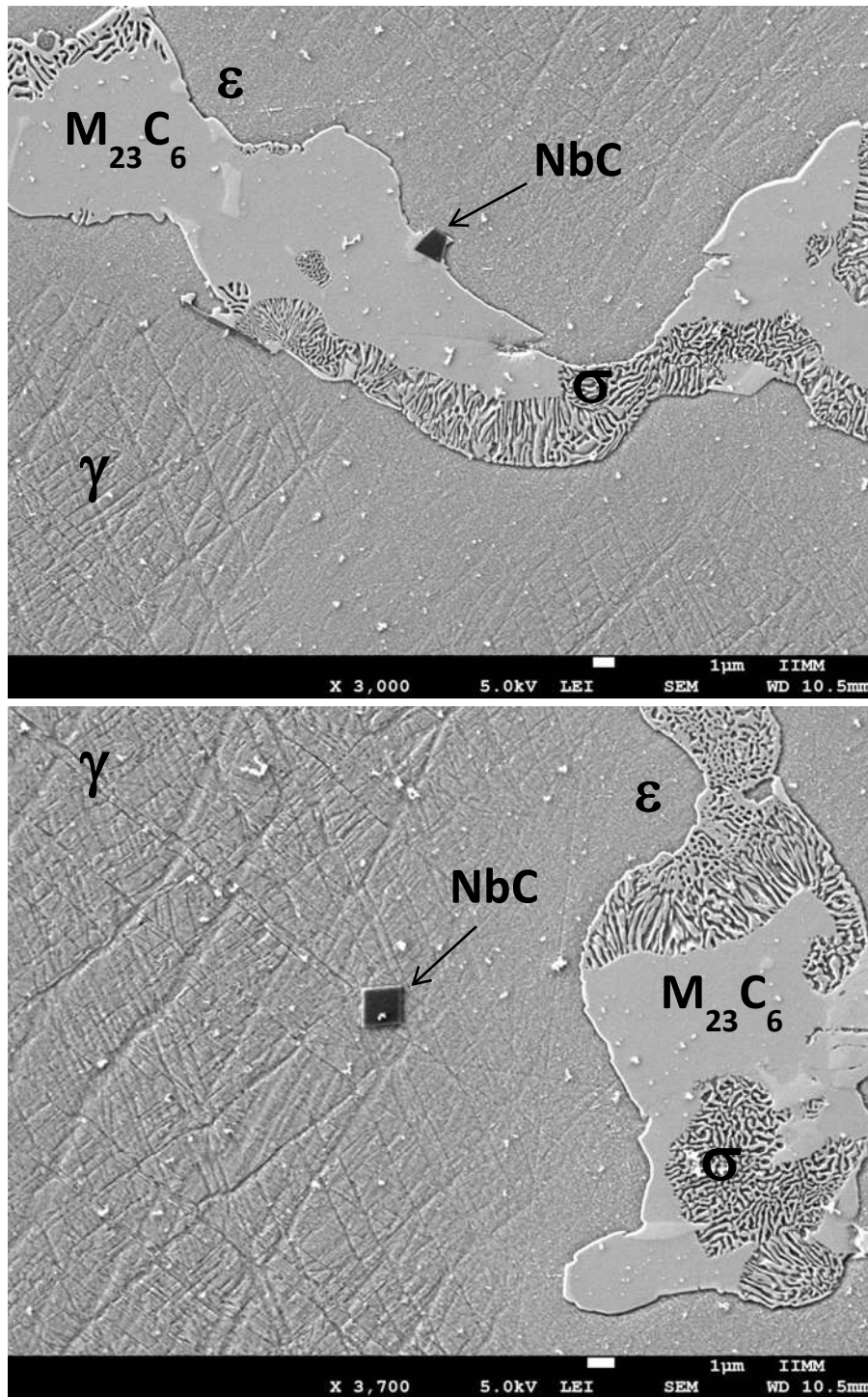


Figura 4.19 Fotomicrografías de SEM mostrando las diferentes fases observadas en la aleación 4 (0.5%Nb). Carburo de cromo $M_{23}C_6$, fase sigma σ , matriz de cobalto γ , matriz de cobalto ϵ y partículas de carburo de niobio.

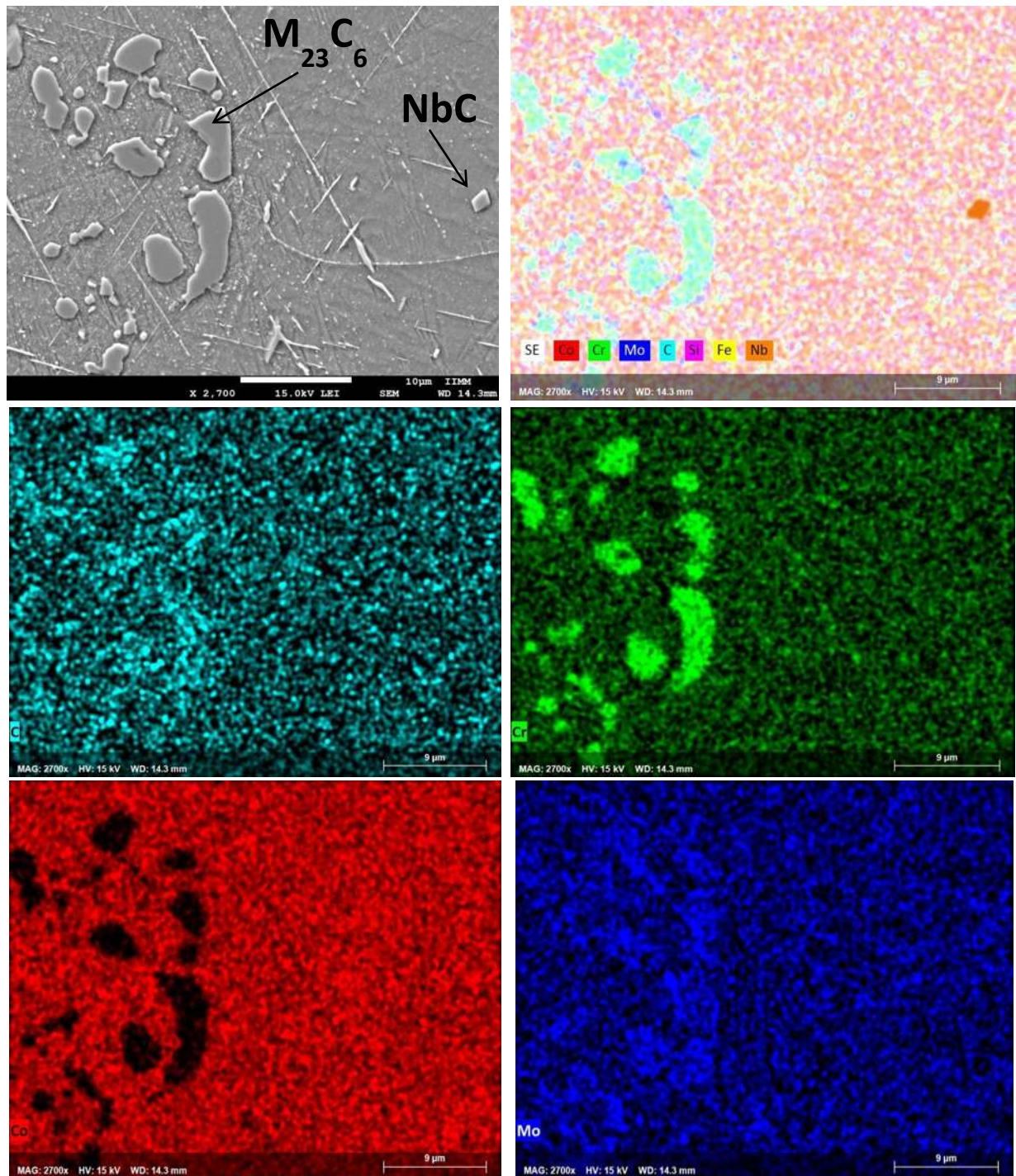


Figura 4.20 Mapeo elemental en el SEM mostrando la distribución de los principales elementos en la aleación 4 (0.5%Nb). Evidenciando la presencia de carburo de cromo $M_{23}C_6$ y partículas de carburo de niobio NbC.

4.3 Medición de la porosidad obtenida en condiciones de colada

La Figura 4.6 muestra cuatro micrografías generales de SEM correspondientes a las cuatro aleaciones aquí analizadas donde se observa la presencia de microporosidades. En aleaciones complejas, donde el contenido de aleantes es alto y el grado de segregación de soluto que se presenta por efecto natural del proceso de solidificación es considerable (como es el caso de estas aleaciones), es común que el último líquido en solidificar muy rico en soluto quede atrapado como una isla líquida en un entorno ya solidificado. Así que cuando este último líquido transforme al estado sólido contraerá su volumen generando un microhueco tal como ocurre en el presente caso. Las microporosidades generadas en este tipo de aleaciones podrían ser consideradas como defectos importantes si su tamaño es de los 10 micrómetros, según la literatura [54].

La razón de esto es que, si los poros en la superficie son más grandes de estas dimensiones, se considera que pueden afectar directamente las propiedades tanto tribológicas de la aleación, así como sus propiedades de corrosión, particularmente si el ensayo tribológico se realiza en contacto lubricado y el líquido penetra los poros. Para analizar la porosidad en las aleaciones, se realizó una medición de los poros en fotografías como las de la Figura 4.6 y utilizando el software Sigma Scan Pro para realizar una distribución de tamaño de poro. El área analizada en cada muestra para una adecuada confiabilidad fue de 4 mm^2 .

La Figura 4.21 muestra los resultados estadísticos de la medición. De esta gráfica claramente se manifiesta que casi todos los poros están por debajo de los 4 micrómetros y el mayor porcentaje por debajo de 2. Claramente se nota entonces que el tamaño de poro es pequeño y que éste seguramente no tuvo ningún efecto negativo en las mediciones tribológicas que se realizaron. Se sabe que los poros fueron medidos como un área en un plano (la superficie de la muestra) y lo que se calcula al final es el porcentaje de área de poro con respecto al área total analizada (4 mm^2). Si los poros están uniformemente distribuidos a lo largo de toda la muestra analizada, lo cual se considera cierto para estos materiales, entonces el nivel de porosidad que se mide puede considerarse confiable.

En estas condiciones los porcentajes de porosidad están entre 0.1 y 0.2% en los cuatro materiales; no hay evidencia de que la variación en el contenido de aleantes utilizados para el presente análisis genere una influencia en el nivel o distribución de los poros. Se considera que la formación y distribución sea función más del proceso de solidificación y de sus condiciones, como velocidad de solidificación y/o tipo de solidificación multidireccional que es el presente caso.

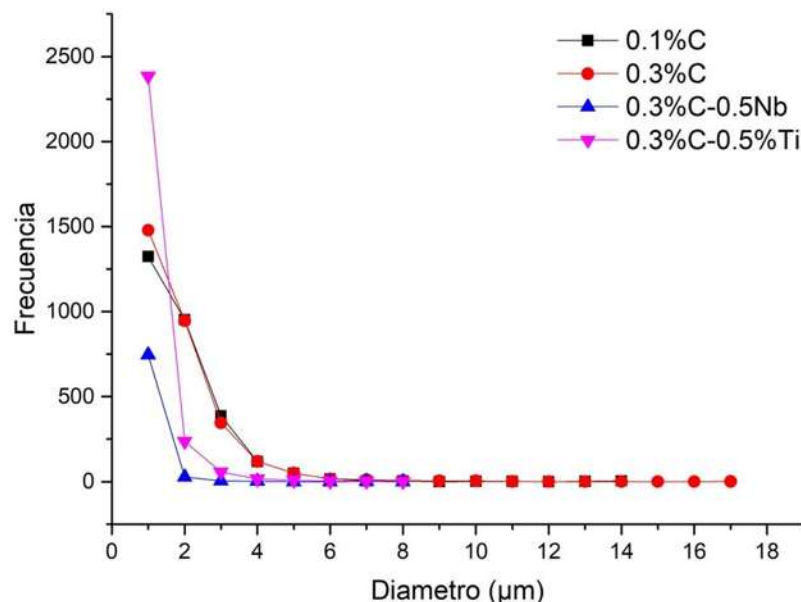


Figura 4.21 Frecuencia de tamaños de poros para cada una de las aleaciones.

4.4 Tratamiento térmico de solubilización u homogeneizado

La Figura 4.22 muestra los diagramas tiempo-temperatura-transformación simulados para cada una de las cuatro aleaciones generados por JMatPro. En los diagramas se observan tres curvas graficadas en los ejes temperatura vs tiempo, las cuales indican básicamente el inicio de la formación de cada una de esas fases cuando el material, después de haber sido solubilizado, es transformado a la temperatura seleccionada. Las fases consideradas en los diagramas son la fase sigma (curva roja), la fase MU (curva azul) y la fase R (curva negra). En el caso particular, del tratamiento de solubilización, el objetivo fundamental es disolver la fase sigma que se encuentra de manera masiva en todas las aleaciones coladas. De los diagramas de la Figura 4.22 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 sigma queda completamente disuelta si se lleva el material a temperaturas de solubilización ligeramente arriba de 1100°C. En el presente trabajo se realizaron tratamientos de solubilización a 1200°C por espacio de 3 horas.

La Figura 4.23 muestra dos fotomicrografías de SEM de la aleación 1 en condiciones de colada y después de haber sido solubilizada por tres horas a 1200°C. Note la completa disolución de la fase sigma en la estructura y solo la presencia notoria de carburos $M_{23}C_6$.

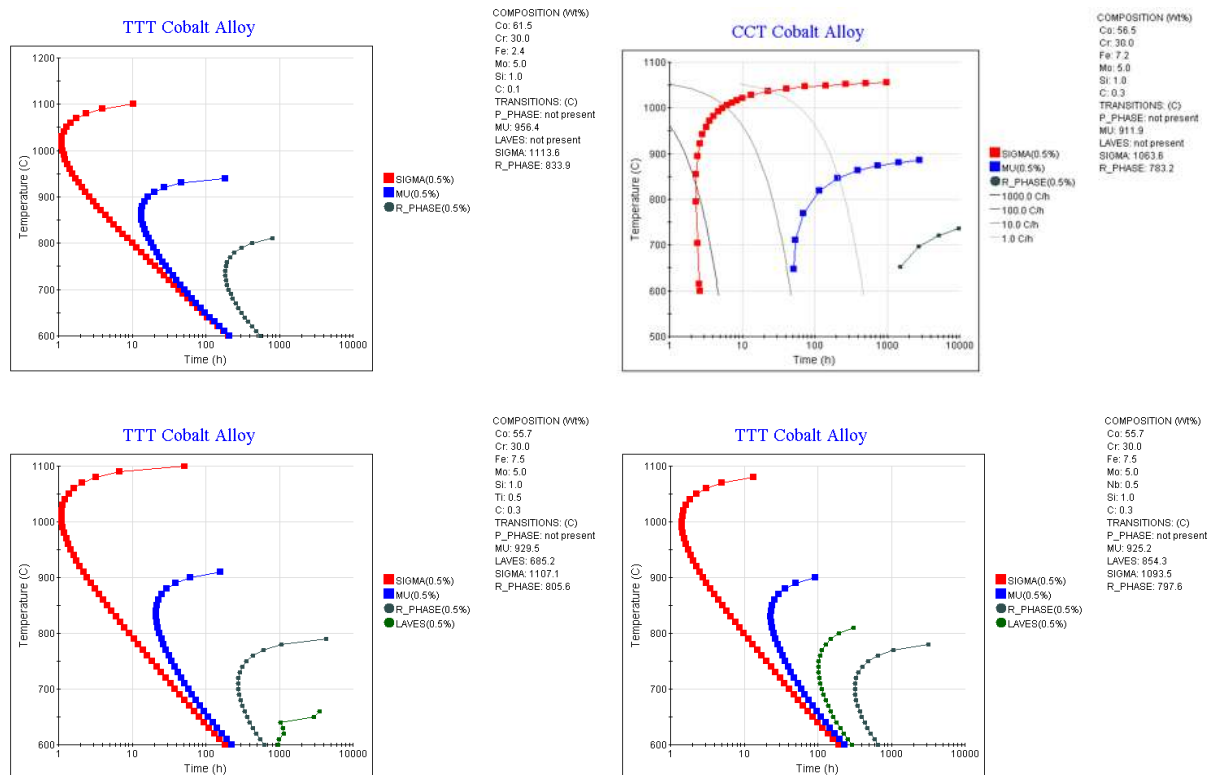


Figura 4.22 Diagramas TTT para las cuatro aleaciones generados por JMatPro.

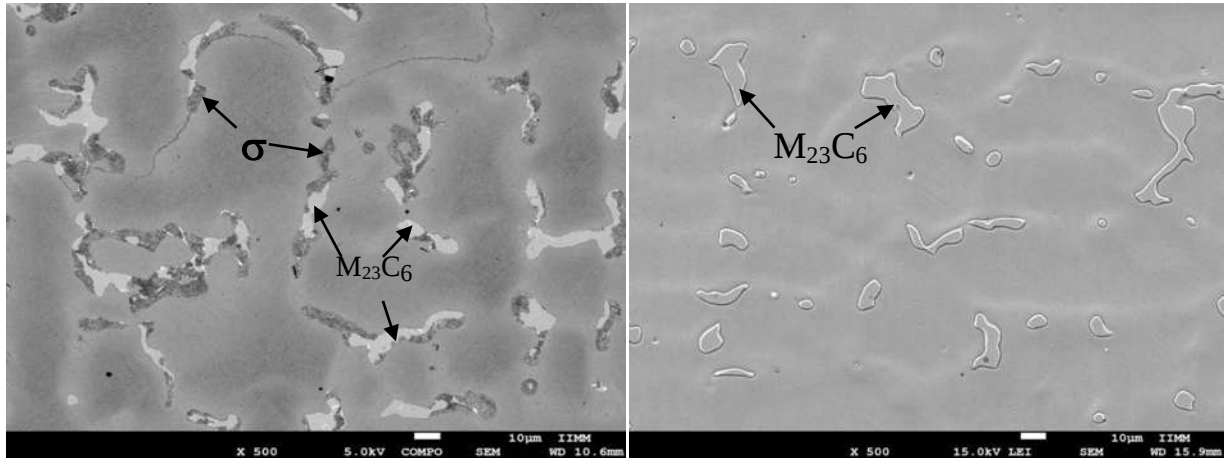


Figura 4.23 Fotomicrografías de SEM mostrando la solubilización de la fase sigma; a) en condiciones de colada, y b) después de solubilizado a 1200°C por 3 horas.

En la Figura 4.24 se muestran cuatro fotomicrografías correspondientes a cada una de las cuatro aleaciones solubilizadas para propósitos comparativos. En todas las microestructuras se ha disuelto la fase sigma y sólo se presenta visible la fase $M_{23}C_6$ de manera masiva completamente distribuida en la matriz de cobalto. La disolución de la fase carburo no se presenta, según los diagramas de predicción de fases de las Figuras 4.1 a 4.4 generados por JMatPro, los carburos $M_{23}C_6$ tienen temperaturas de inicio de formación arriba de 1200°C, de tal manera que durante el proceso de solubilizado estos no sufren ningún cambio. El único cambio que podrían sufrir a estas temperaturas de solubilizado sería un esferoidizado o al menos redondeado de esquinas; sin embargo, esto no es evidente que haya sucedido pues el tiempo de tratamiento a 1200°C es corto para que esto ocurra.

Note de estas micrografías que no hay una diferencia considerable en las estructuras de las cuatro aleaciones.

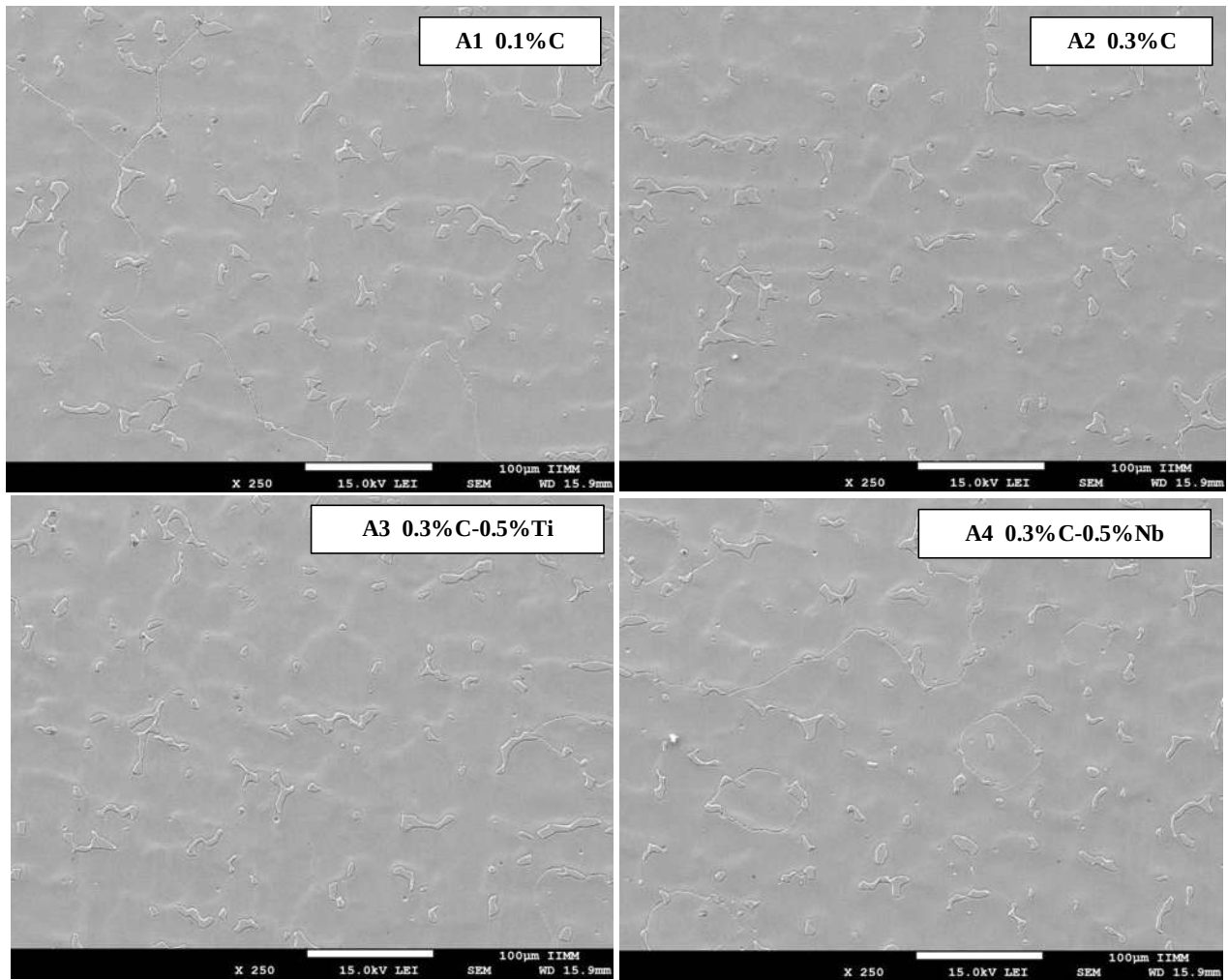


Figura 4.24 Fotomicrografías de SEM correspondientes a las cuatro aleaciones analizadas mostrando la solubilización de la fase sigma y la presencia de carburos $M_{23}C_6$. Muestras solubilizadas a 1200°C por 3 horas.

4.5 Tratamiento térmico de envejecido

La literatura reporta que durante el tratamiento térmico de envejecido, cuando la fase sigma ha sido disuelta y la matriz se ha enriquecido en cromo de manera considerable y que aparentemente éste se ha distribuido de manera homogénea a lo largo de toda la matriz, durante el envejecido precipitarán partículas de $M_{23}C_6$ [35]. Se ha observado que la precipitación inicia con la formación de finísimas partículas de tamaño nanométrico de $M_{23}C_6$ que casualmente se alinean en la microestructura de la matriz, seguramente sobre planos cristalográficos bien definidos pero que no hay información de este fenómeno. La Figura 4.25 muestra dos fotomicrografías de la aleación 1

envejecida por 10 horas a 900°C evidenciando la precipitación de partículas de carburo de cromo de tamaño nanométrico distribuidas a lo ancho de la matriz de cobalto.

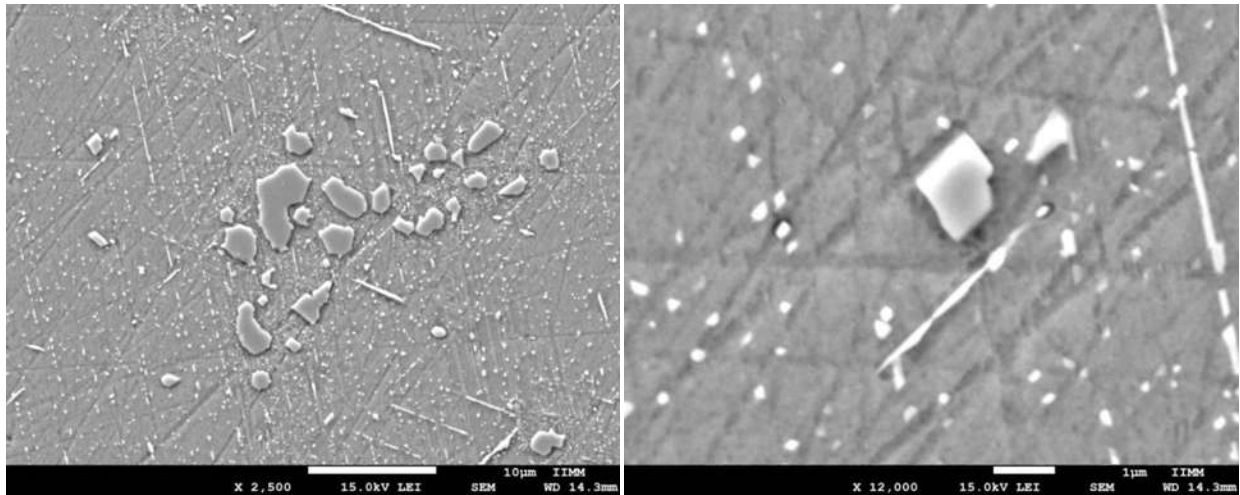


Figura 4.25 Fotomicrografías de SEM mostrando la precipitación de partículas de tamaño nanométrico de $M_{23}C_6$ después del tratamiento de envejecido en la aleación 1.

En áreas de la matriz que durante el homogeneizado quedaron más ricas en cromo, donde este elemento abunda y el tiempo de envejecido es suficiente para generar una alta difusión, las partículas nanométricas coalescen, se unen y forman barras alargadas de la fase $M_{23}C_6$. Esta es la forma más típica observada de estos carburos después del tratamiento térmico de envejecido de estas aleaciones.

La Figura 4.27 y la Figura 4.26 muestran la formación de estas barras alargadas de la fase carburo en la aleación 2 y 3 después de envejecidas en las mismas condiciones ya mencionadas para las aleaciones. Observe la alineación paralela de las delgadas barras de carburo a largo de la matriz. El nivel de precipitación en cada caso dependerá de la disponibilidad de cromo y carbono en la matriz para poder precipitar, así como de la presencia o no de zonas ricas en cromo antes del envejecido.

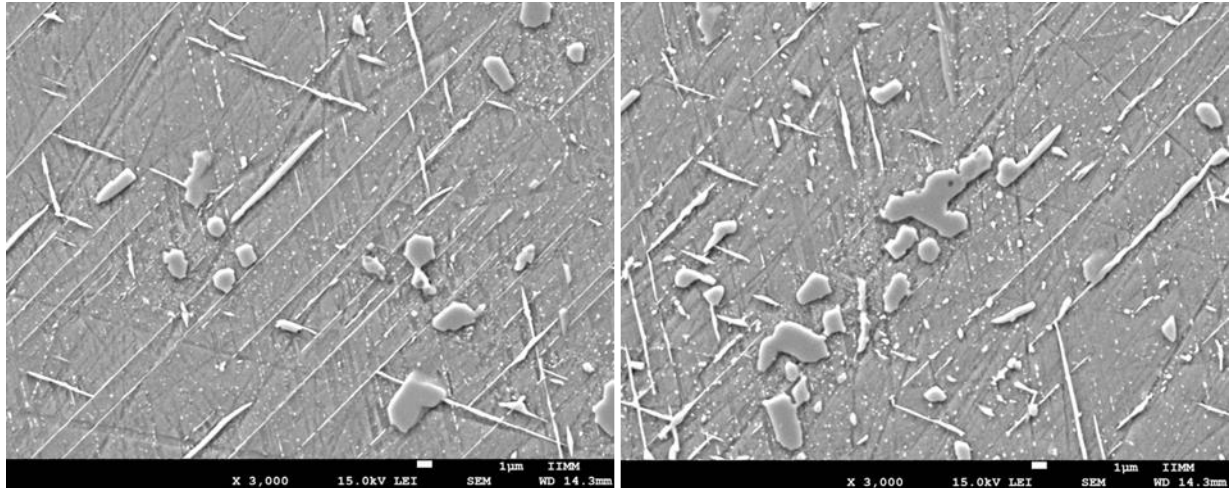


Figura 4.27 Fotomicrografías de SEM mostrando la precipitación de partículas de tamaño nanométrico de $M_{23}C_6$ y de barras alargadas del mismo carburo después del tratamiento de envejecido en la aleación 2.

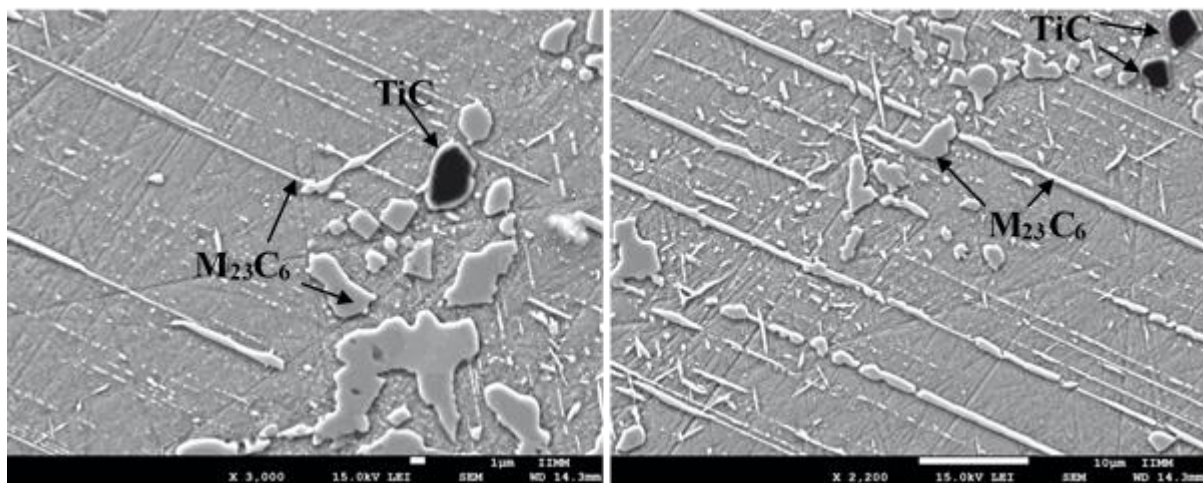


Figura 4.26 Fotomicrografías de SEM mostrando la precipitación de partículas de tamaño nanométrico de $M_{23}C_6$ y de barras alargadas del mismo carburo después del tratamiento de envejecido en la aleación 3.

Finalmente, la Figura 4.28 muestra cuatro fotomicrografías mostrando la estructura general de las cuatro aleaciones en condiciones de envejecido. Apparently existe un mayor nivel de precipitación de carburos en las aleaciones 3 y 4, lo cual puede concordar con el mayor contenido de carbono en estas aleaciones, aunque la aleación 2 también tiene 0.3% C pero no presenta un alto nivel de precipitación. Este más alto nivel de precipitación de carburos alargados, así como la presencia de partículas submicrónicas en la matriz de las aleaciones 3 y 4 aunado a la presencia de

partículas de NbC y TiC, se espera contribuyan a valores de dureza superiores que en las otras dos aleaciones.

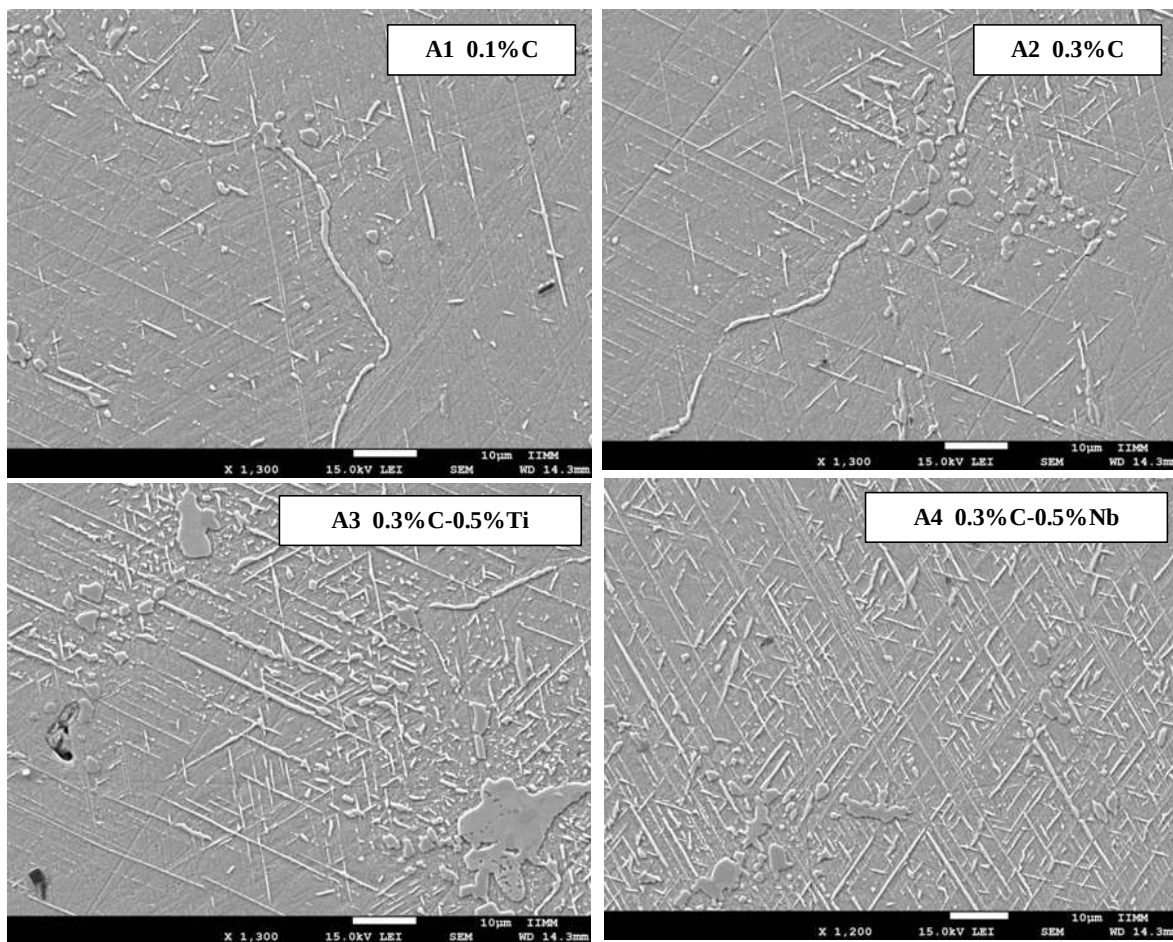


Figura 4.28 Fotomicrografías de SEM correspondientes a las cuatro aleaciones analizadas mostrando la estructura típica de envejecido con la presencia de carburos $M_{23}C_6$ en forma de barras alargadas alineadas en direcciones preferenciales. Muestras envejecidas por 10 horas a 900°C.

4.6 Dureza de las aleaciones

La Figura 4.29 muestra los resultados de dureza expresados en la escala Rockwell C para las cuatro aleaciones en las diferentes condiciones de procesamiento. En condiciones de colada la dureza va de 38 a 43 HRC y aumenta con el contenido de carbono; es decir, el valor más bajo de dureza se presentó para la aleación 1 que tiene el menor contenido de carbono. Esta aleación en estas condiciones presentó una microestructura con menor contenido de carburos de cromo y menor contenido de la fase sigma. A medida que se incrementó el contenido de carbono y de los elementos Nb y Ti, los valores de dureza en la condición de colada aumentaron hasta cerca de 43 HRC particularmente para la aleación con niobio; esto debe atribuirse a un mayor contenido de carburos tanto de cromo como MC (Nb o Ti según el caso) y también un aumento en el contenido de la fase dura y frágil sigma.

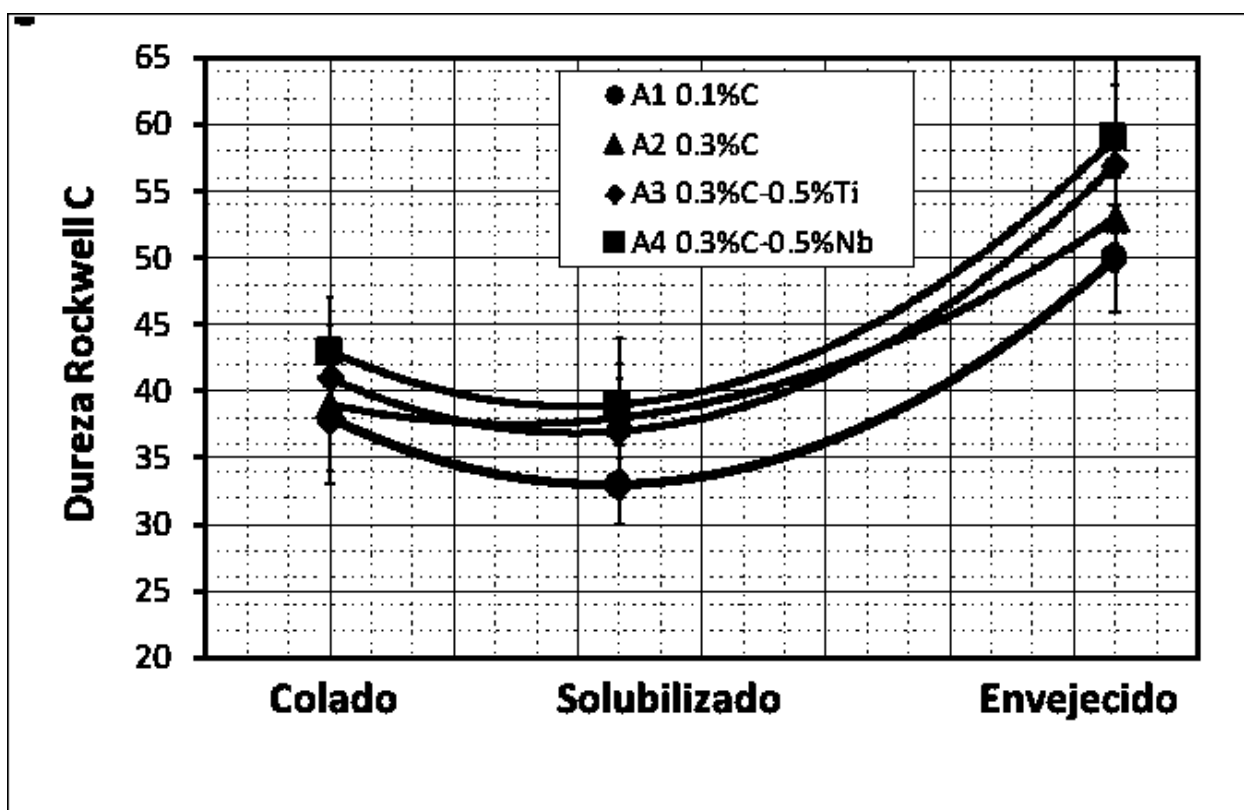


Figura 4.29 Resultados de dureza para las cuatro aleaciones analizadas en las diferentes condiciones; coladas, solubilizadas y envejecidas.

En condiciones de solubilizado, la dureza de todas las aleaciones bajó a niveles en el rango de 33 a 39 HRC. En este caso la desaparición de la fase sigma es el elemento responsable de la disminución de la dureza en todas las aleaciones. Mientras que, en condiciones de envejecido, la dureza nuevamente aumenta ahora de manera más considerable. En este último caso, la precipitación de partículas submicrónicas en la matriz de cobalto, así como la formación de barras de carburos de cromo alargadas son el factor principal para el aumento en la dureza hasta valores en el rango de 50 y 59 HRC. De la misma manera, los valores más bajos corresponden a la aleación 1 y los más altas a la aleación 4 conteniendo niobio, aunque estos últimos valores realmente no difieren con los de la aleación 3 con titanio.

4.7 Desgaste de las aleaciones

De acuerdo a lo establecido en el procedimiento experimental planificado para el estudio de estas aleaciones base cobalto, el estudio de desgaste se realizó bajo la geometría block-on-ring, utilizando dos cargas (52 y 78 N) a una velocidad de deslizamiento de 0.5 m/s y en condiciones de deslizamiento seco y lubricado. Para el caso lubricado se utilizó como lubricante la solución de Hank (Marca Sigma). Se realizaron dos ensayos por muestra por cada una de las condiciones establecidas de estudio y se reporta el valor promedio de los dos ensayos.

4.7.1 Desgaste por deslizamiento en seco

Un parámetro importante a monitorear durante el ensayo de desgaste por deslizamiento es el *coeficiente de fricción*, ya que el valor de la fricción representa un buen indicativo del comportamiento del material que es necesario correlacionar con otros factores. La Figura 4.30 muestra los coeficientes de fricción monitoreados durante el ensayo para la aleación 1 en deslizamiento en seco bajo las cargas de 52 y 78 N.

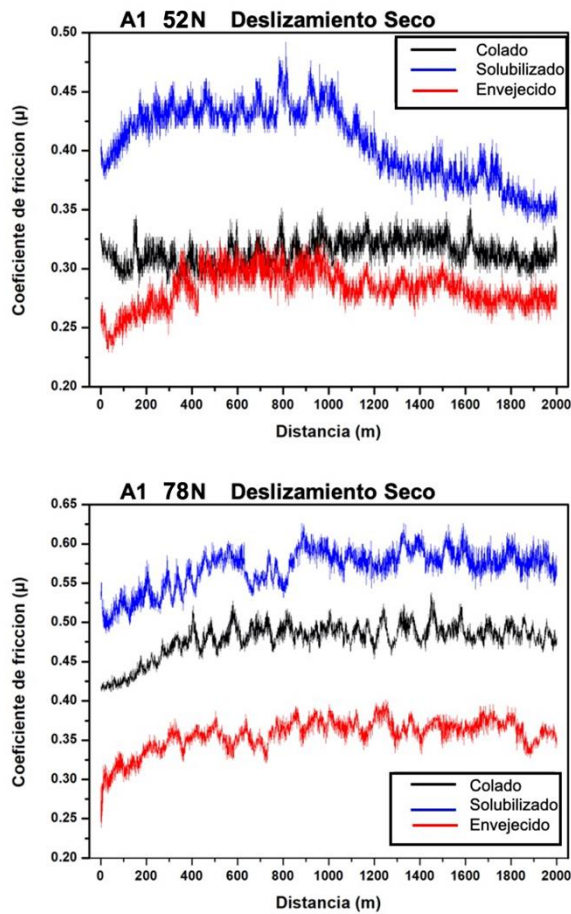


Figura 4.30 Coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento para la aleación 1 a 52 N (figura superior) y 78 N (Figura inferior) en condiciones de colada, solubilizada y envejecida.

El comportamiento del valor de coeficiente de fricción en función del tiempo o de la distancia de deslizamiento puede resultar algo errático, ya que hay muchos factores que pueden alterar su comportamiento o monitoreo durante el ensayo, como la vibración de la máquina, por ejemplo. En teoría, el coeficiente de fricción en las etapas iniciales del ensayo es común que tenga un comportamiento muy errático pues se considera que es la etapa de acoplamiento entre las superficies. Una vez que este acoplamiento se logra, el valor del coeficiente debería ser más o menos constante si es que no existen cambios drásticos en el mecanismo de desgaste.

En la Figura 4.30 se muestra que aproximadamente a 400 m de distancia el coeficiente empieza a tomar un valor constante, excepto para el material solubilizado ensayado a 78 N en el cual el valor del coeficiente descende constantemente después de alcanzar un máximo. Sin embargo, la

determinación del coeficiente de fricción se toma como una línea horizontal de la curva promedio, por ejemplo, en el ensayo a 78 N: el valor del coeficiente de fricción es 0.57 para el material solubilizado, 0.48 para el material colado y 0.35 para el material envejecido. Mientras que para la aleación ensayada a 52 N los valores del coeficiente de fricción son: 0.45 para el material solubilizado, 0.32 para el material colado y 0.3 para el envejecido.

Lo más importante aquí a analizar son los valores de fricción en las condiciones de ensayo. En el caso de las aleaciones ensayadas a 52 N se observa claramente una mayor fricción para el material solubilizado y un menor valor para el material envejecido. Esto concuerda claramente con los valores de dureza reportados en la Figura 4.29. El material más suave, la aleación solubilizada, presenta un mayor valor de coeficiente de fricción mientras que el menor valor es para la aleación más dura, la envejecida. De acuerdo a las teorías de desgaste, entre mayor sea la fricción mayor será el volumen perdido o el desgaste exhibido por el material en términos generales. Una de las razones de esto, es que entre más suave sea el material, mayor probabilidad habrá de que esta sufra deformación plástica durante el deslizamiento. Hay que recordar que, en la condición de solubilizado, el material tiene la ausencia de la fase dura y frágil sigma que contribuye a la dureza en condiciones de colada. Bajo estas condiciones podría esperarse que opere más un proceso de desgaste por adhesión que por oxidación en el caso de la aleación solubilizada; sin embargo, en este momento solo con el valor del coeficiente de fricción no es posible asegurarlo. Esto se analiza más adelante.

Por otra parte, para el ensayo realizado a 78 N, el comportamiento de la fricción se da en los mismos términos que en el caso anterior. Más fricción a menor dureza de la aleación. Sin embargo, los valores de fricción para el ensayo a 78 N son mayores que los valores para el ensayo a 52 N. Aquí se observa que al aumentar la carga aumenta el coeficiente de fricción, lo cual podría indicar que no se presenta un mecanismo de desgaste predominante oxidativo. Si se presentara una disminución en el coeficiente de fricción por el aumento en la carga, éste estaría asociado a la formación de una capa de óxido lubricante, tal como lo han reportado en varios autores [52,53]. Esto se analizará más adelante.

La Figura 4.31 muestra un set de coeficientes de fricción obtenidos para la aleación 3 (0.3%C-0.5%Ti) bajo las dos cargas utilizadas y en las tres condiciones del material, colado, solubilizado y envejecido, donde se ilustra el mismo fenómeno ya explicado, mayor fricción para la menor carga

y para la menor dureza de la aleación. En la Tabla 4.1 se recopilan los valores determinados de coeficiente de fricción para todas las aleaciones en todas las condiciones de ensayo de desgaste sin lubricación.

De los datos de la Tabla 4.2, nótese la tendencia general del comportamiento de la fricción ya mencionado antes para la aleación 3. En términos generales, se observan mayores coeficientes de fricción para las aleaciones en condiciones de solubilizado (material más suave) y menores valores para las aleaciones envejecidas (material más duro). En función de la carga, los valores mayores se presentaron para los ensayos a 78 N y valores menores a 52 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, las que contienen Nb y Ti presentan los menores valores 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.

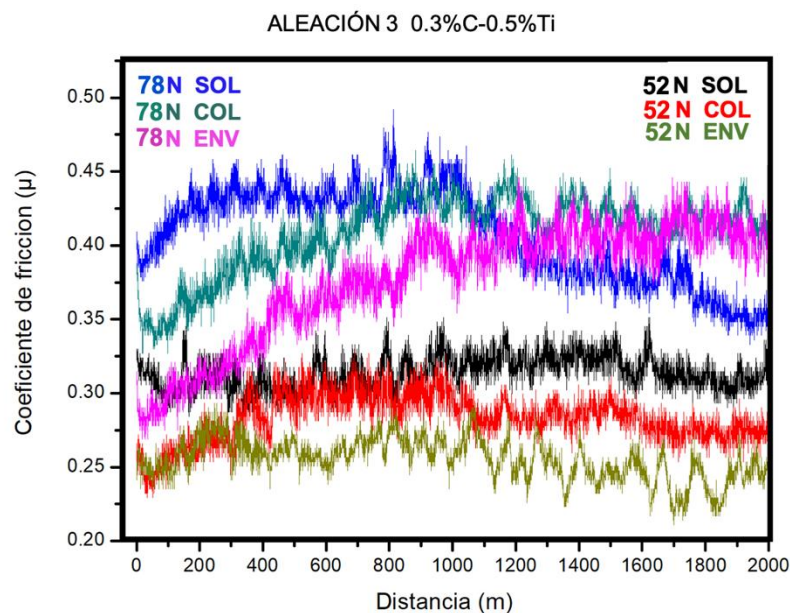


Figura 4.31 Coeficiente de fricción para la aleación 3 bajo las dos condiciones de carga (52 y 78 N) y en las diferentes condiciones de la aleación: Colada (COL), Solubilizada (SOL) y Envejecida (ENV).

Tabla 4.2 Coeficientes de fricción determinados de las gráficas para todas las aleaciones en todas las condiciones y bajo las dos cargas de ensayo.

Aleación	<i>Coef de Fricción a 52 N de carga</i>			<i>Coef de Fricción a 78 N de carga</i>		
	Colada	Solubilizada	Envejecida	Colada	Solubilizada	Envejecida
A1	0.32	0.45	0.30	0.48	0.57	0.35
A2	0.33	0.43	0.29	0.47	0.55	0.34
A3	0.30	0.32	0.27	0.40	0.42	0.37
A4	0.31	0.32	0.26	0.41	0.43	0.36

La Figura 4.32 muestra las pérdidas de volumen durante el ensayo de desgaste en seco para las cuatro aleaciones analizadas en las tres condiciones microestructurales y bajo la acción de las dos cargas utilizadas. En cada una de las gráficas se puede observar la misma tendencia: mayor desgaste a mayor carga. Esto concuerda con los valores de fricción analizados en la gráfica anterior a cargas más altas se presentaron los mayores valores de coeficiente de fricción. Este comportamiento también concuerda con la Ley de Archard de que a mayor carga mayor desgaste[57].

Otra de las tendencias observadas en cada una de las gráficas, es el mayor desgaste para el material más suave independientemente de la carga. En todas las gráficas se observa que el material más desgastado siempre fue la aleación solubilizada, recuérdese que estas aleaciones en esas condiciones de tratamiento han disuelto la fase sigma frágil y su dureza ha disminuido de manera general.

La otra tendencia, aunque no muy notoria, es que las aleaciones con mayor contenido de carbono y con adiciones de niobio y titanio (A3 y A4) presentan los menores valores de desgaste, particularmente en la condición de envejecido, donde la dureza es mayor. Recuérdese que la microestructura de estas aleaciones consta de la presencia de carburos de Nb y Ti, así como de una vasta precipitación de carburos de cromo $M_{23}C_6$.

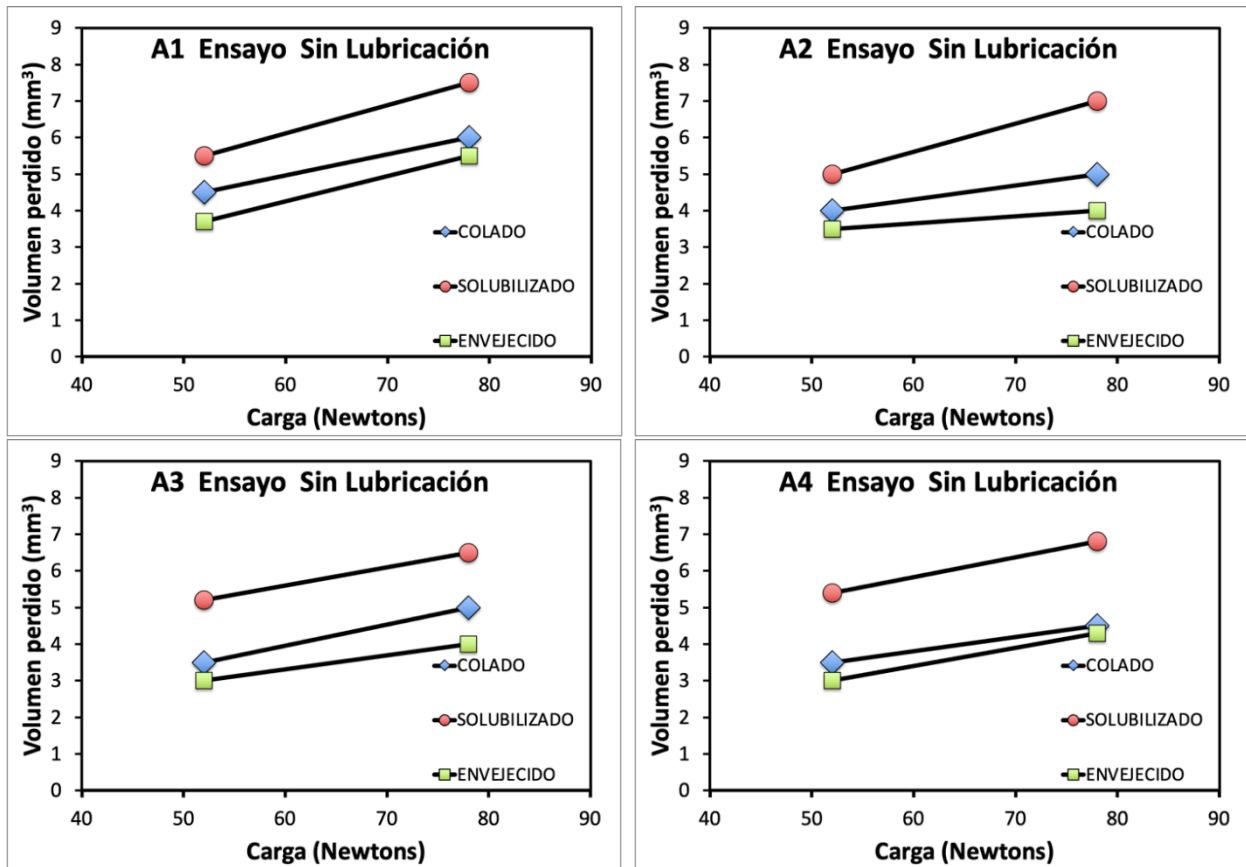


Figura 4.32 Volumen perdido después del ensayo de desgaste por deslizamiento en seco en función de la carga aplicada para cada una de las cuatro aleaciones y en las tres condiciones microestructurales estudiadas: coladas, solubilizadas y envejecidas.

El volumen perdido durante el ensayo de desgaste para cada una de las aleaciones fue medida de manera bastante precisa mediante un perfilómetro óptico, tal como se menciona en el desarrollo experimental. Este valor de pérdida de volumen se mide directamente por el software del programa a partir de imágenes digitalizadas tridimensionales como se muestra en la Figura 4.33.

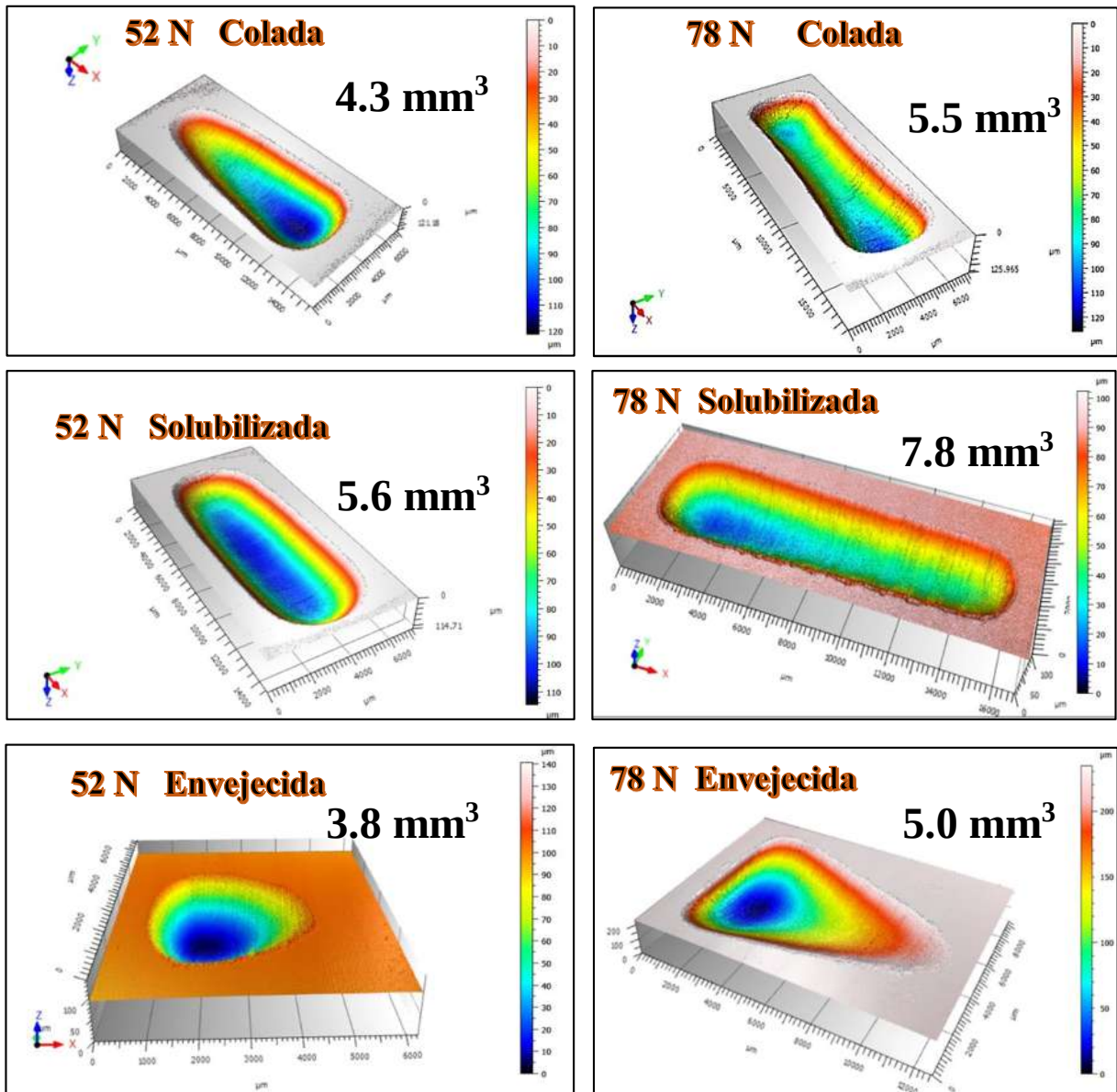


Figura 4.33 Imágenes tridimensionales de las huellas de desgaste generadas por el perfilómetro después del ensayo de desgaste en la Aleación 1 indicando el volumen perdido en cada caso.

La Figura 4.33 muestra las huellas de desgaste de la Aleación 1 en todas las condiciones de desgaste analizadas. Esta figura muestra el comportamiento general de todas las aleaciones (resumido en las gráficas de la Figura 4.32). Aunque la escala de cada una de las imágenes es diferente, mediante la comparación visual de cada una de ellas es posible determinar el tamaño y profundidad de la huella. Claramente se podrá notar que el tamaño de la huella es mayor para la mayor carga: (i) en

condiciones de colada el volumen perdido fue de 4.3 mm^3 para el ensayo a 52 N mientras que para el ensayo a 78 N el volumen perdido fue de 5.5 mm^3 , (ii) en condiciones de solubilizado el volumen perdido fue de 5.6 mm^3 para el ensayo a 52 N mientras que para el ensayo a 78 N el volumen perdido fue de 7.8 mm^3 , y (iii) en condiciones de envejecido el volumen perdido fue de 3.8 mm^3 para el ensayo a 52 N mientras que para el ensayo a 78 N el volumen perdido fue de 5.0 mm^3 .

Debe hacerse notar, como antes, que las muestras que perdieron el mayor volumen fueron las muestras solubilizadas y esto sin duda se atribuye a los menores valores de dureza que estas aleaciones presentaron comparados con las condiciones de colada y envejecidas.

Para complementar la ilustración del volumen perdido, la Figura 4.34 muestra las huellas de desgaste de las aleaciones 3 y 4 en condiciones de envejecido. Recuérdese que son las aleaciones que sufrieron menos desgaste durante el ensayo. La microestructura de estas aleaciones consta de carburos de cromo M_{23}C_6 en forma de finas barras dispersas por toda la matriz de cobalto, así como la presencia de carburos de titanio (A3) y carburos de niobio (A4).

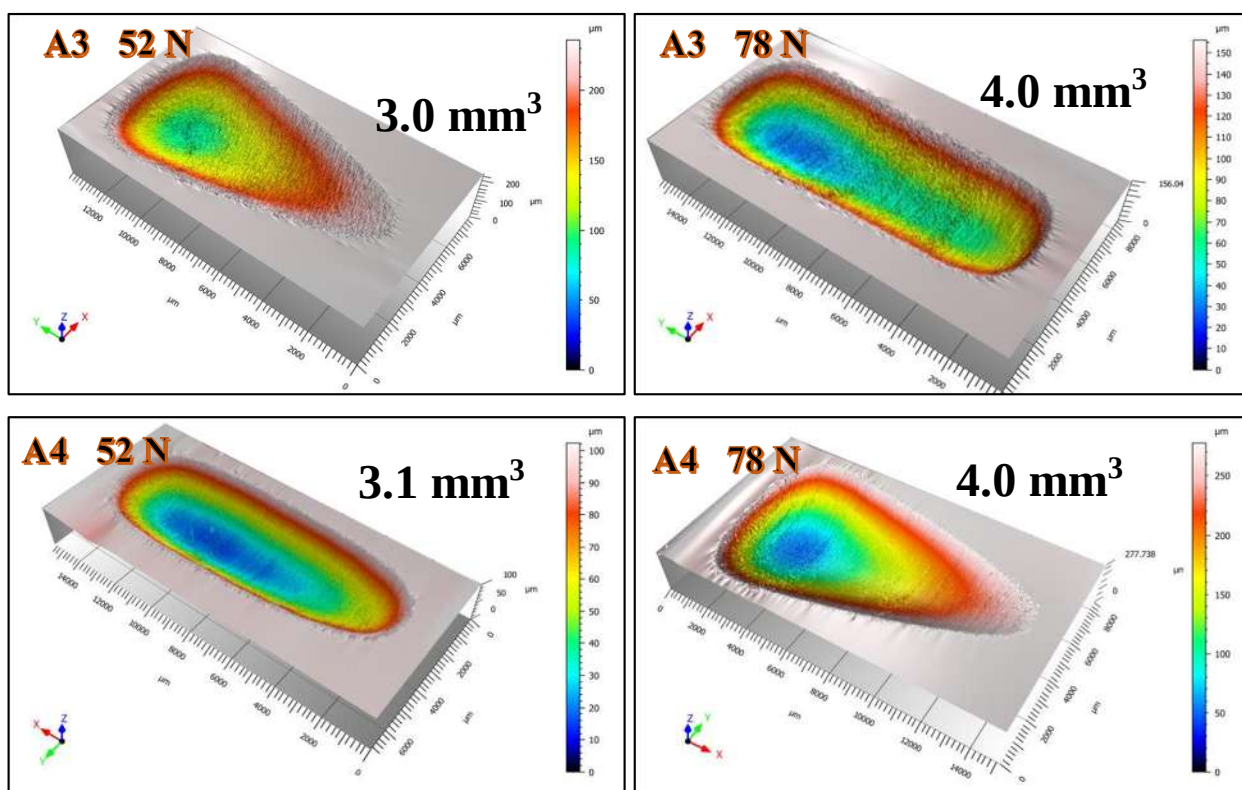


Figura 4.34 Imágenes tridimensionales de las huellas de desgaste generadas por el perfilómetro después del ensayo de desgaste en las Aleaciones 3 y 4 en condiciones de envejecido, indicando el volumen perdido en cada caso.

Otro dato importante que genera el software del equipo de perfilometría, es la rugosidad de la superficie desgastada. Este parámetro puede dar información importante sobre el comportamiento del material. La Figura 4.35 ilustra esta situación, se muestra la huella de desgaste tridimensional generada por el equipo, el perfil generado a lo largo de toda la huella, detalle de la superficie mostrando una serie de surcos, y el valor de rugosidad expresado en los diferentes valores que comúnmente puede expresarse. El valor más común de rugosidad que se utiliza es Ra (la altura promedio de picos con respecto a un valor medio en el perfil de rugosidad). Los datos de esta Figura 4.35 corresponden a la aleación 1 en condiciones de solubilizado y ensayado a 78 N, que presenta un valor de rugosidad **Ra=1.208 μm** .

La Tabla 4.2 muestra los valores de rugosidad medidos para las diferentes aleaciones y en las diferentes condiciones de ensayo. De manera general se observan valores más altos de rugosidad para el material solubilizado en todas las aleaciones, lo cual puede ser indicativo de mayor deformación superficial durante el ensayo, y esto debido a la menor dureza del material en estas condiciones. Respecto a las condiciones de colada y de envejecido, los valores de rugosidad de la superficie desgastada no muestran tendencia contundente, pero bajo estas observaciones, se esperaría que la superficie desgastada sea menos rugosa en los materiales más duros y presente mayor rugosidad en los materiales más suaves (solubilizados).

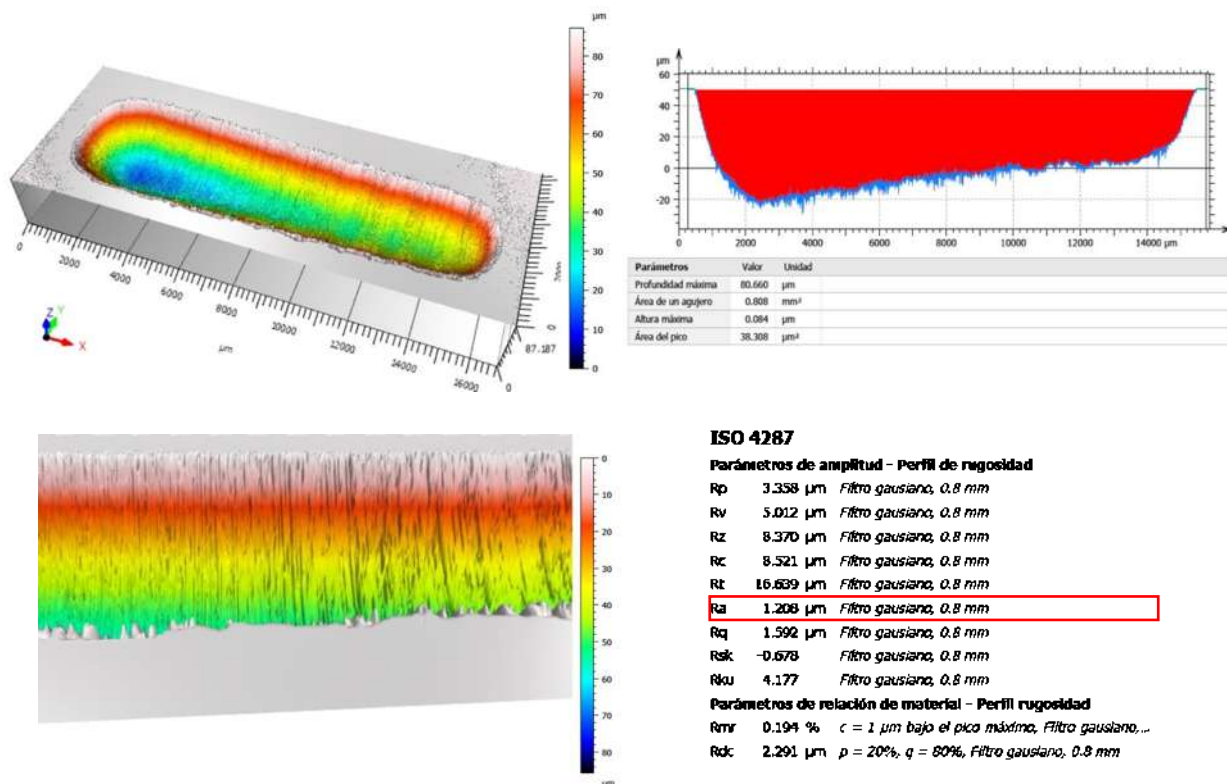


Figura 4.35 Datos de perfilometría para la medición de la rugosidad de una huella de desgaste. Imágenes tridimensionales de la huella, perfil de rugosidad, detalle de la superficie y valores de rugosidad calculados por el software del perfil generado de la imagen tridimensional.

Tabla 4.3 Rugosidad para todas las aleaciones en todas las condiciones y bajo las dos cargas de ensayo.

Aleación	Rugosidad Ra a 52 N de carga (μm)			Rugosidad Ra a 78 N de carga (μm)		
	Colada	Solubilizada	Envejecida	Colada	Solubilizada	Envejecida
A1	1.100	1.154	0.991	1.125	1.208	1.110
A2	1.102	1.176	0.990	1.136	1.189	1.097
A3	1.115	1.100	0.874	1.011	1.110	0.997
A4	1.119	1.106	0.891	1.123	1.112	1.112

La Figura 4.36 muestra la apariencia de las superficies desgastadas para la aleación 3 después de haber sido ensayada a 52 N. De manera general, se observa en la superficie del material colado y solubilizado una serie de surcos y áreas lisas, siendo más evidente la formación de surcos en el material solubilizado. En cambio, en el material envejecido la apariencia de la superficie es más lisa en general solo con la presencia de algunos delgados surcos. Nuevamente se observa congruencia con los resultados de dureza y coeficiente de fricción; la superficie más rugosa (el material solubilizado, menos duro) está asociada con mayores valores de fricción y mayor desgaste.

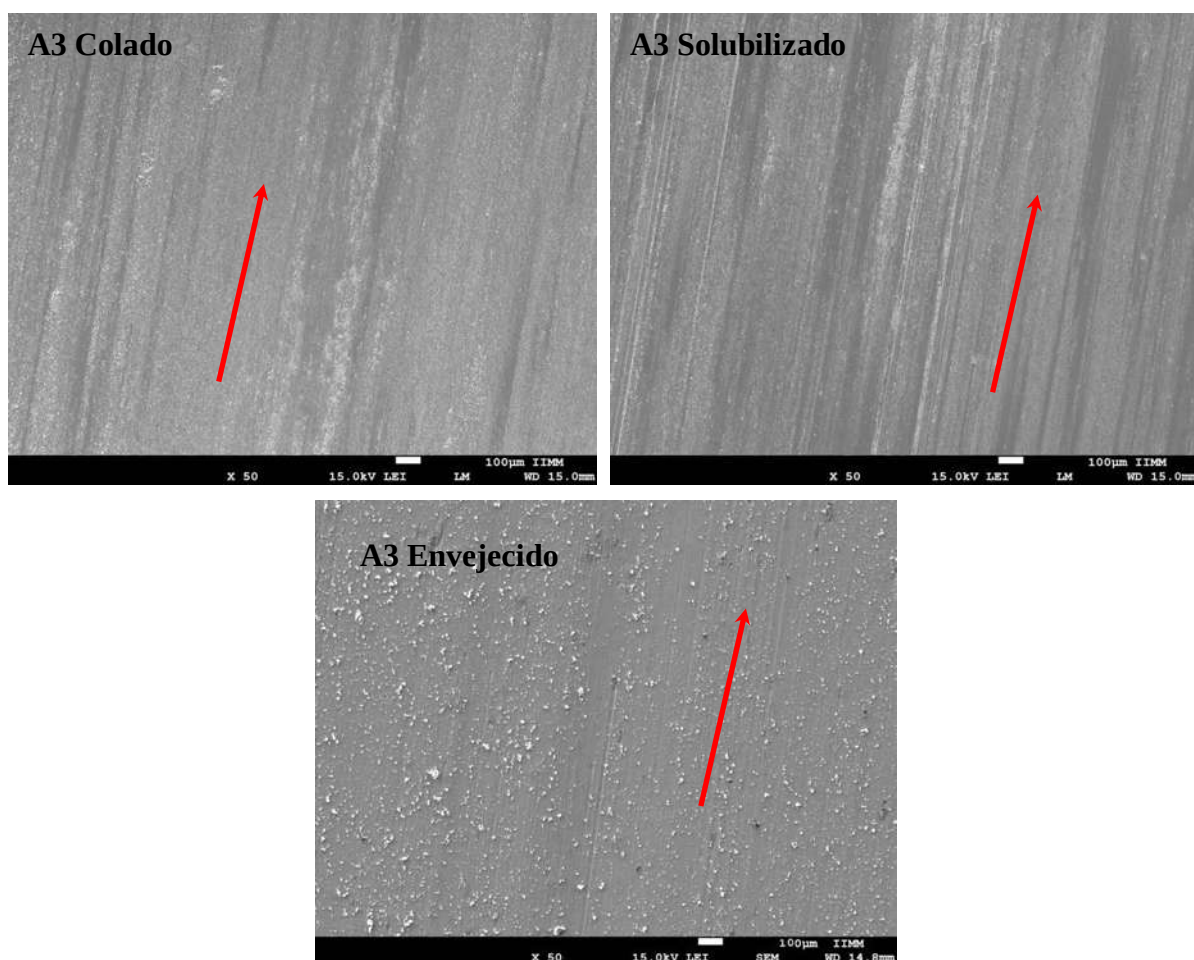


Figura 4.36 Imágenes de SEM mostrando la apariencia de la superficie desgastada de la aleación 3 en condiciones de colada, solubilizada y envejecida, después de haber sido ensayada a 52 N.

La Figura 4.37 muestra algunas fotomicrografías de SEM de la superficie desgastada de la aleación 4 en condiciones de solubilizado y después de haber sido desgastada con una carga de 78 N para ilustrar detalle de la formación de surcos profundos. En estas fotografías se nota la presencia de

surcos de más de 20 μm de ancho que se han formado producto del deslizamiento (Figura 4.38 a) y b)), de la misma manera, se muestra un acumulamiento de material en la periferia de la huella de desgaste que indica un alto grado de deformación plástica en esas zonas (Figura 4.37 c) y d)). Microanálisis por EDS en la superficie desgastada en la Figura 4.37 b) indican la presencia de muy poco oxígeno (Figura 3.38) por lo que se puede considerar que esta superficie es altamente metálica solo con la presencia de una muy delgada capa de óxido que se estaría formando durante el deslizamiento pero que no es suficiente para proteger al material contra el desgaste.

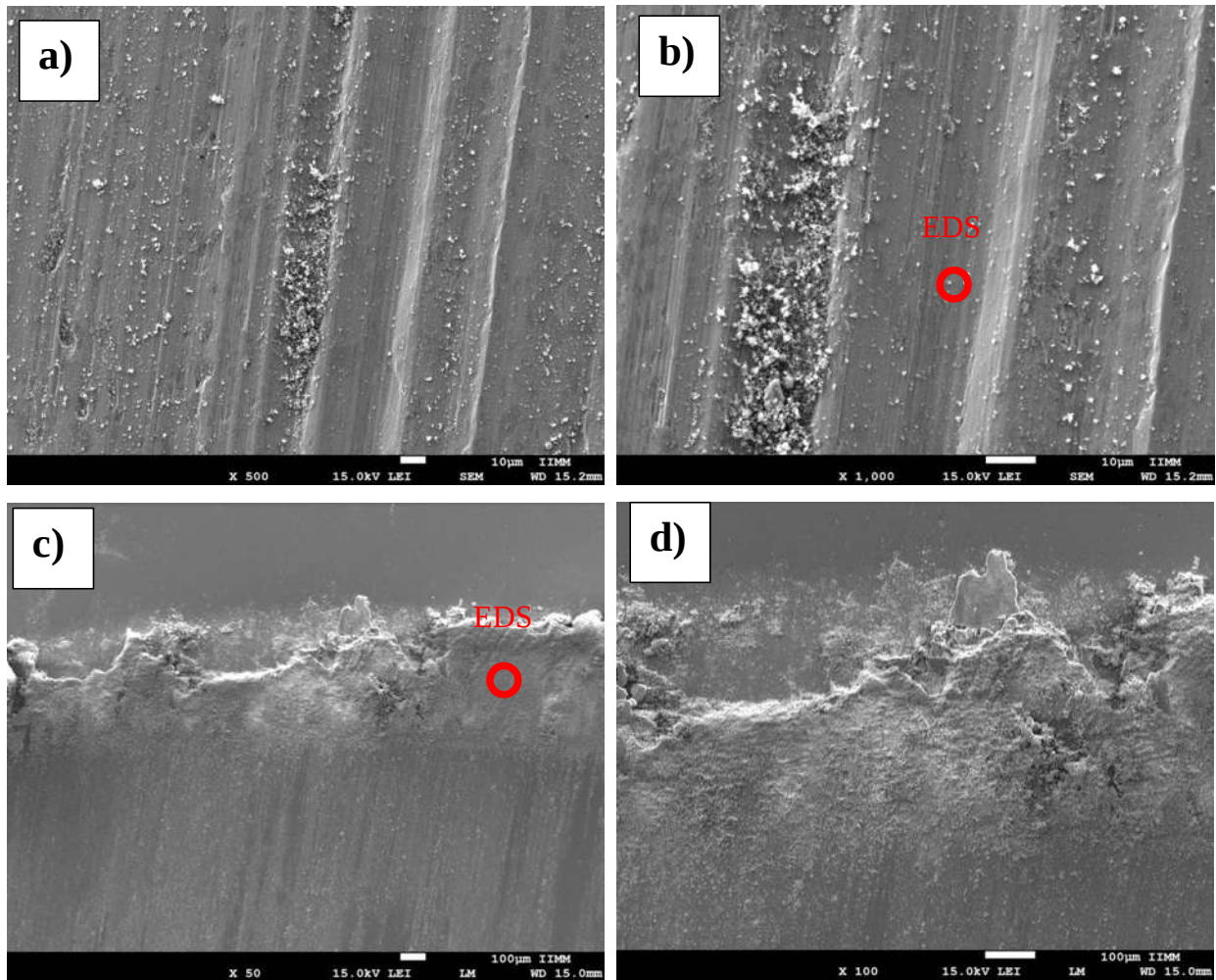


Figura 4.37 Fotomicrografías de SEM mostrando detalle de la superficie desgastada de la aleación 4 (0.3%C-0.5%Nb) en condiciones de solubilizado. Note el detalle de los surcos (a y b) y el alto grado de deformación plástica por el acumulamiento de material en la periferia de la huella de desgaste (c y d).

De los microanálisis de las Figura 4.38 y Figura 4.39 se puede observar que el pico de oxígeno empalma con un pico de cromo. Esto podría causar confusión sobre la presencia o no de oxígeno en el material. Sin embargo, el análisis semicuantitativo generado indica claramente la presencia de oxígeno en el microanálisis realizado en la superficie desgastada y la ausencia del mismo en el material acumulado en la periferia de la huella.

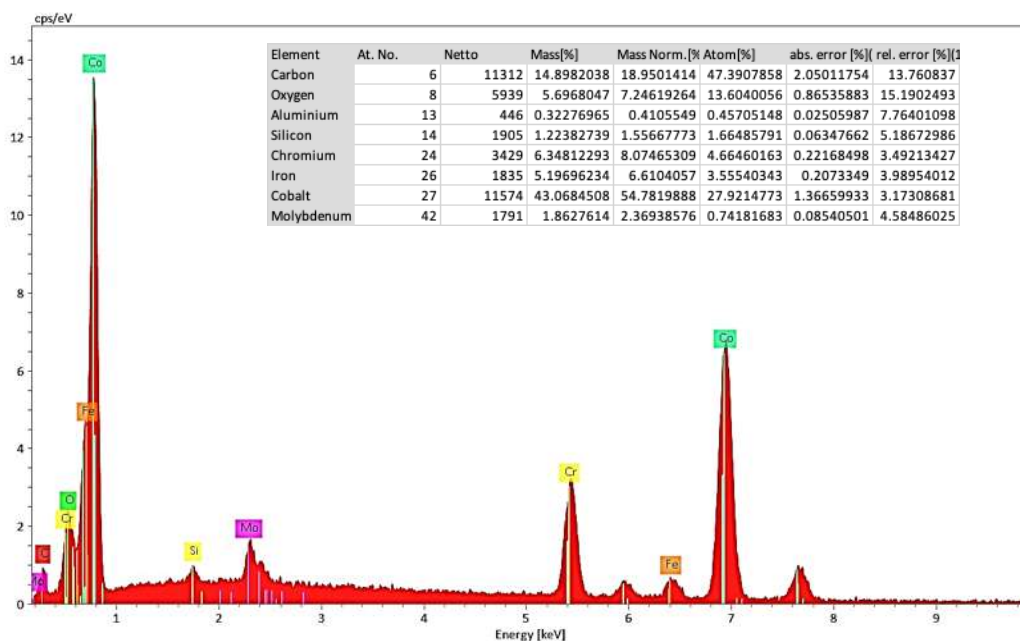


Figura 4.38 Microanálisis por EDS de la superficie desgastada de la Figura 4.37 b) mostrando la presencia de pequeñas cantidades de oxígeno en la superficie y sugiriendo un leve grado de oxidación durante el desgaste.

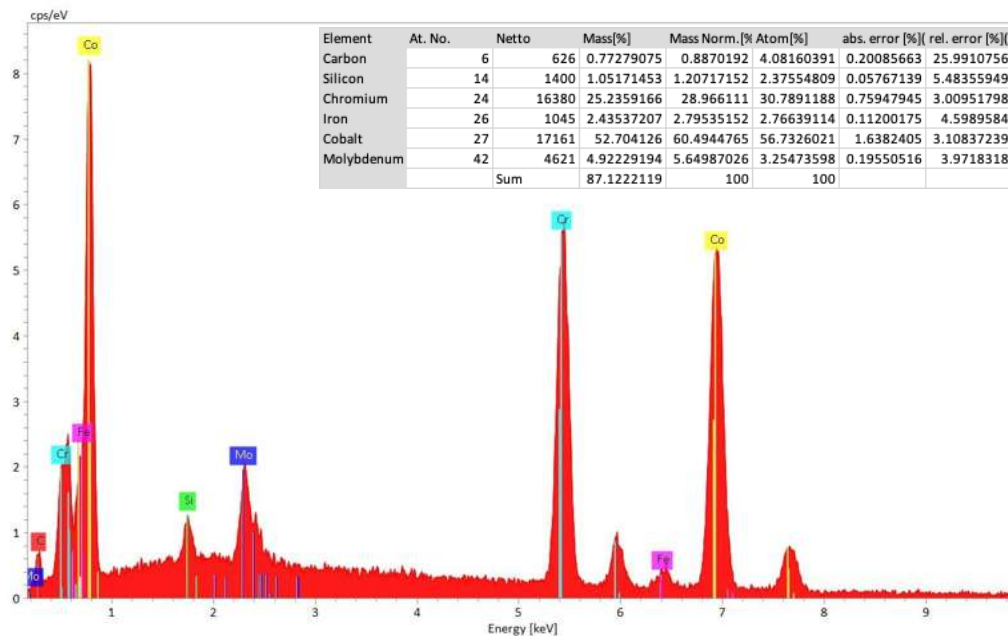


Figura 4.39 Microanálisis por EDS del material acumulado en la periferia de la huella de desgaste de la Figura 4.37 c) mostrando que la acumulación de material corresponde solo a metal de la aleación.

Los fragmentos de desgaste obtenidos para todos los ensayos, están compuestos por finas partículas, en su mayoría, de tamaños de un micrómetro o menores (Ver Figura 4.40). De la misma manera que lo ya mencionado anteriormente, por los resultados de microanálisis por EDS de esos fragmentos, se observa que consisten en una mezcla de partículas metálicas y partículas oxidadas. Estos fragmentos de desgaste corresponden específicamente a la aleación 4 solubilizada y ensayada a 78 N.

Como puede observarse de la Figura 4.40 las partículas metálicas se presentan en tamaños cercanos a un micrómetro, mientras que las partículas oxidadas se presentan en tamaños mayores. Con estas observaciones se puede intuir que las partículas metálicas se desprenden del material durante el deslizamiento por efecto de la deformación plástica que el material sufre y que deben haber sido arrancadas por adhesión o fatiga, mientras que las partículas oxidadas corresponden a una delgada capa de material que sufre algo de oxidación y por efecto de la misma carga y fricción se desprenden. El tamaño tan pequeño de los fragmentos de desgaste en este tipo de aleaciones está muy asociado con la limitada deformación plástica que soporta la estructura de cobalto hcp. Recuérdese que los materiales con estructura hcp tienen una muy limitada capacidad de deformación plástica a pesar del acumulamiento de material en la periferia de la huella.

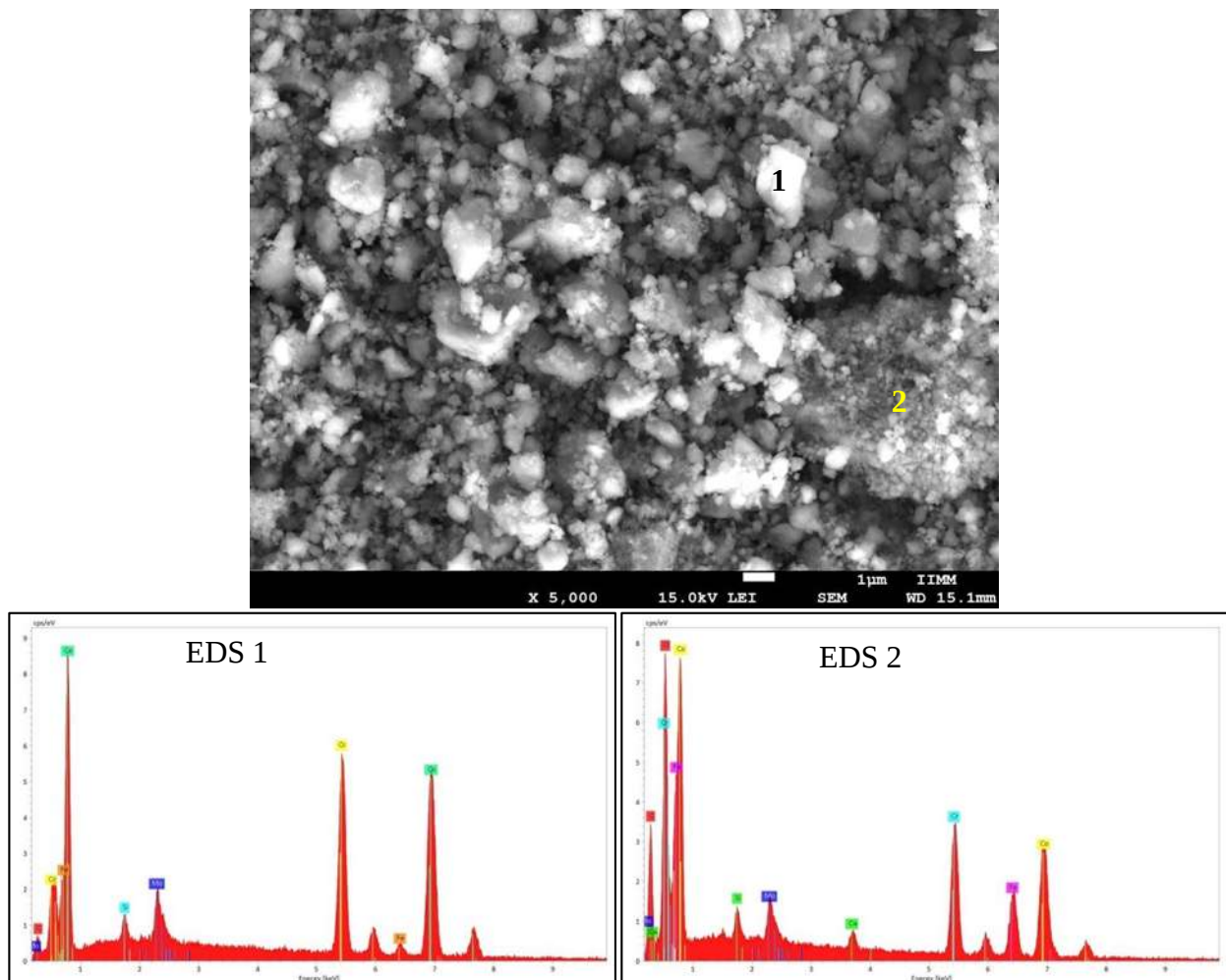


Figura 4.40 Fragmentos de desgaste de la aleación 4 solubilizada y ensayada a 78 N de carga, mostrando que dichos fragmentos están compuestos por una mezcla de partículas metálicas y partículas de óxido de tamaño micrométrico.

Para el caso de las aleaciones envejecidas, las de mayor dureza, como se me mencionó anteriormente, la superficie desgastada tiene una apariencia más lisa. Sin embargo, a altas magnificaciones se observa la presencia de partículas brillantes en las imágenes de SEM (Figura 4.41). Como demuestra el microanálisis por EDS en la Figura 4.41 este tipo de partículas son metálicas y son parte de la superficie. La brillantez que presentan es debido a que se encuentran por encima de la superficie lisa. Estas partículas pueden haber sido arrancadas de los surcos que se observan o bien por fatiga de algunas micropicaduras como las que se señalan con flechas en las fotografías y que han quedado adheridas a la superficie. Estas partículas después se desprenden como fragmentos de desgaste.

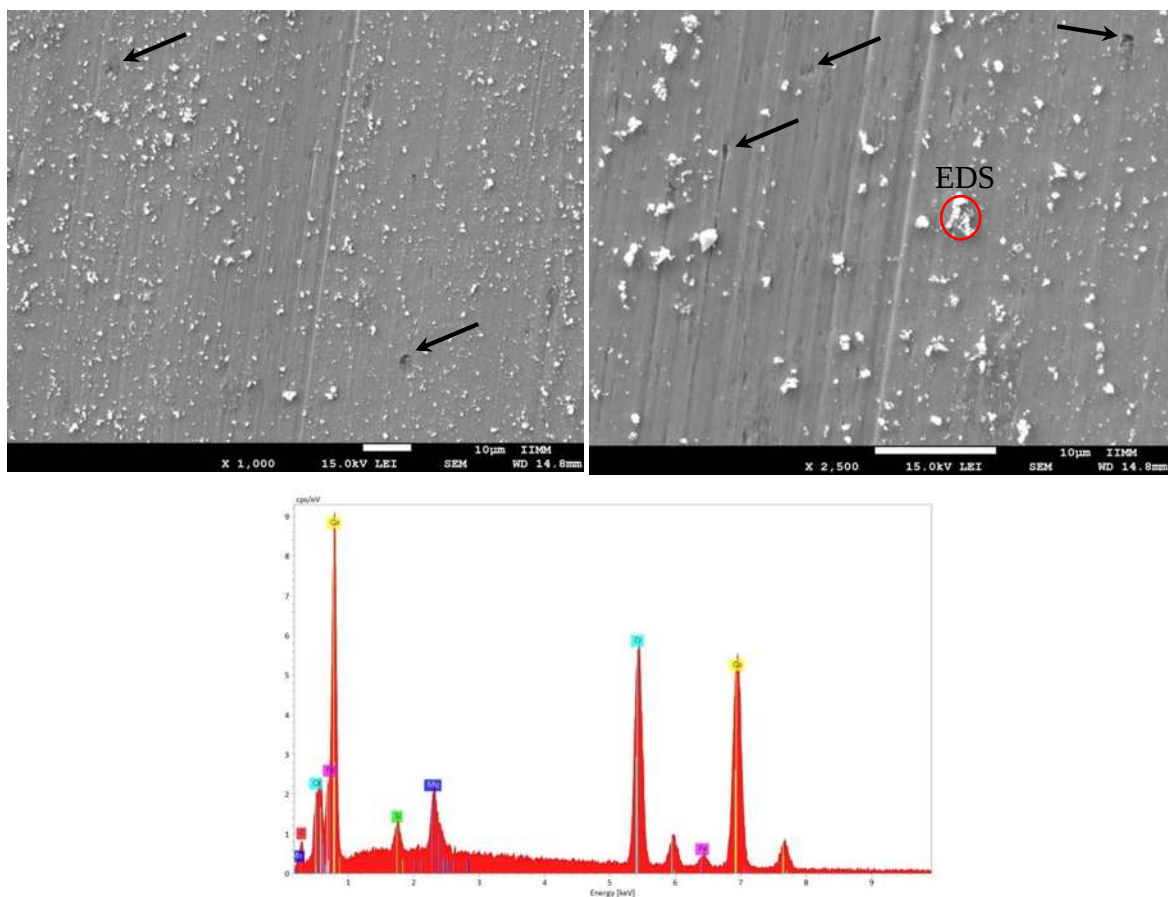


Figura 4.41 Fotomicrografías de SEM de la superficie desgastada de la aleación 4 en condiciones de envejecido y ensayada a 78 N de carga. Note la presencia de partículas metálicas adheridas a la superficie lisa.

En el caso de las aleaciones envejecidas, también se observa un muy ligero acumulamiento de material en la periferia de la huella, sin embargo este acumulamiento resulta ser una zona altamente oxidada (Figura 4.42). En el caso de estas aleaciones que presentan mayores valores de dureza, no se presenta deformación plástica evidente, el acumulamiento de material en la periferia de la huella es un agregado de partículas oxidadas que en algún momento también se desprenden y van a mezclarse con las partículas metálicas desprendidas de la superficie

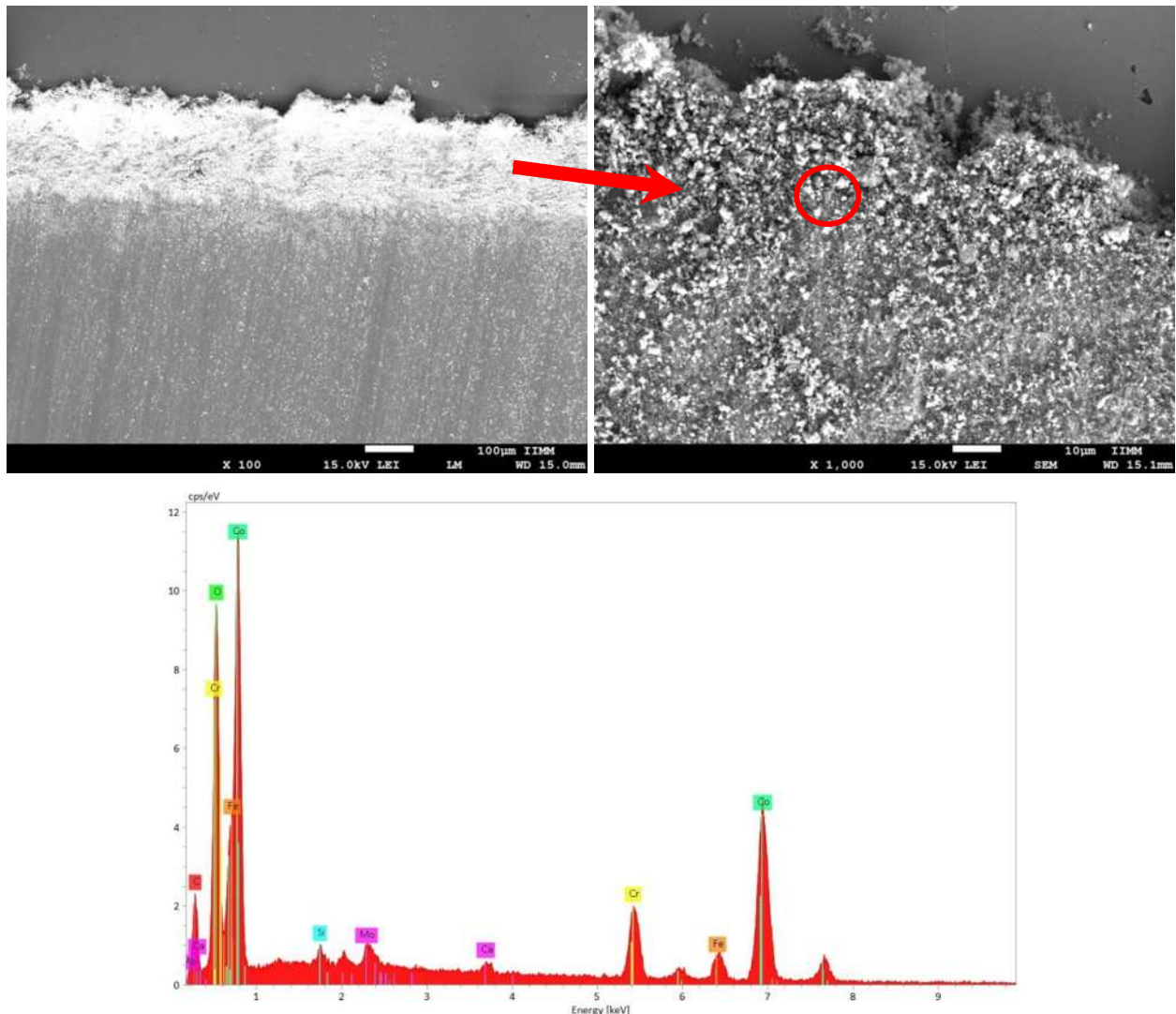


Figura 4.42 Fotomicrografías de SEM de la superficie desgastada de la aleación 4 en condiciones de envejecido y ensayada a 78 N de carga, mostrando detalle de material acumulado en la periferia de la huella de desgaste y evidenciando mediante EDS que se trata de material oxidado.

Al final, los fragmentos de desgaste, al igual que en el caso de las aleaciones menos duras (solubilizadas), también consta de una mezcla de partículas metálicas y partículas oxidadas. Esto se evidencia en la Figura 4.43 para esta misma aleación 4 en condiciones de envejecido. En esta figura se observan fragmentos de desgaste también de tamaño del orden de un micrómetro para las partículas metálicas (brillantes) y poco más grandes las partículas oxidadas (grises). Estas observaciones son generales para las aleaciones envejecidas, no se presenta una diferencia notable con las aleaciones en condiciones de colada ya que los valores de dureza entre estas aleaciones son más o menos similares, obviamente mayores para las aleaciones envejecidas. Donde se observa una clara diferencia, como ya se presentó, es con las aleaciones solubilizadas que presentan menor dureza.

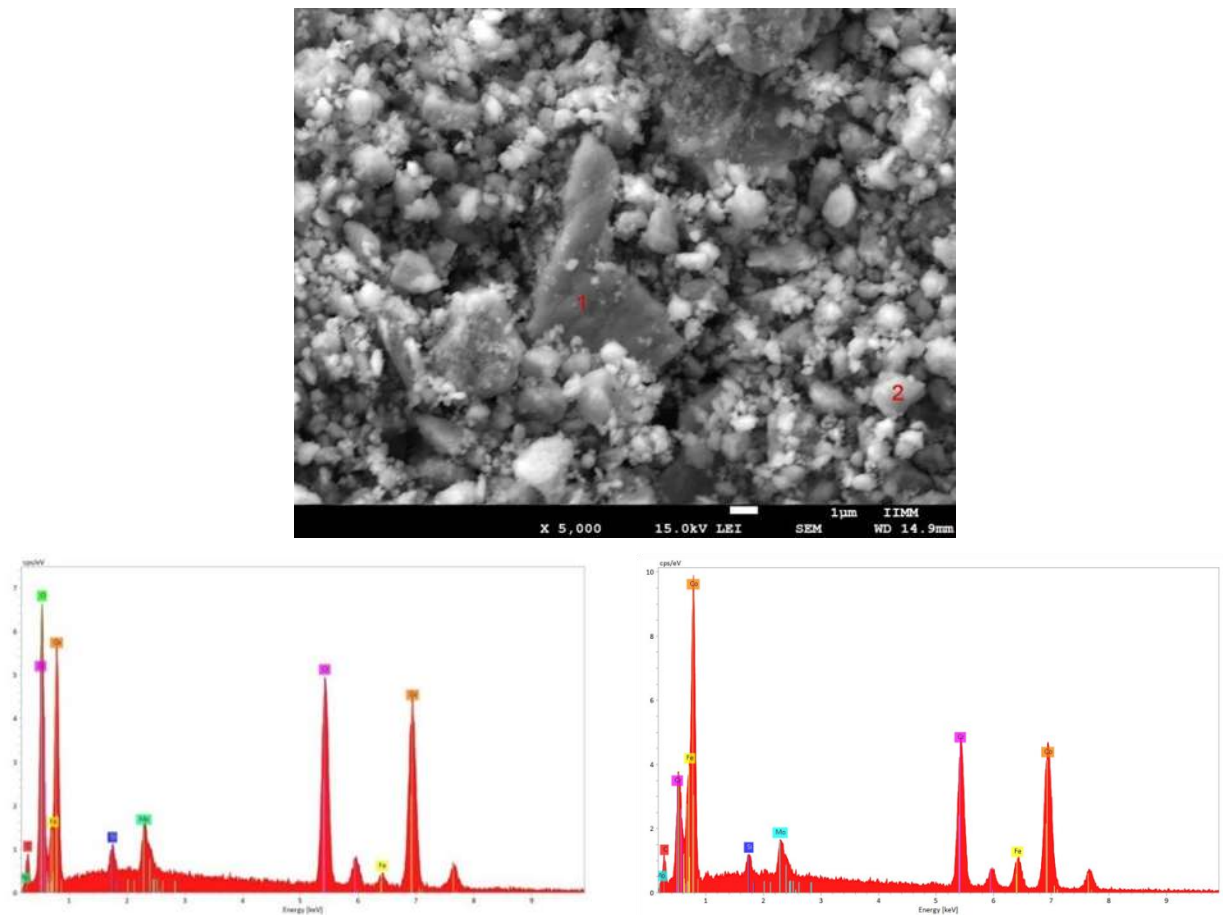


Figura 4.43 Fragmentos de desgaste de la aleación 4 envejecida y ensayada a 78 N de carga, mostrando que dichos fragmentos están compuestos por una mezcla de partículas metálicas y partículas de óxido de tamaño micrométrico.

4.7.2 Desgaste por deslizamiento lubricado

En el caso de los ensayos de desgaste por deslizamiento lubricado con la solución de Hank, como era de esperarse, el desgaste y los valores de fricción resultaron mucho menores que cuando el ensayo se realizó en seco. En el caso del *coeficiente de fricción*, la Figura 4.44 muestra estos valores para la Aleación 3 para las tres condiciones microestructurales analizadas y las dos cargas de ensayo. De la misma manera que en el caso para el deslizamiento en seco, la tendencia es mayor fricción a mayor carga y a menor dureza de la aleación. Aunque este comportamiento no se presenta de manera tan clara como en el deslizamiento en seco. En el caso de los ensayos para la Aleación 3 ensayada a 52 N, el valor del coeficiente de fricción para la aleación colada y solubilizada presenta valores muy cercanos a 0.09, mientras que para el caso de la aleación envejecida este valor es de 0.07. Para una carga de 78 N los valores de fricción son mayores, 0.14 para la aleación solubilizada, 0.12 para la aleación colada y 0.10 para la envejecida. En el caso de los ensayos lubricados resultó ser muy fácil la determinación del coeficiente de fricción; desde el inicio presentan la misma tendencia durante toda la distancia de deslizamiento y el ruido generado es mínimo. Esto se debe a que siempre existe una capa lubricante entre las dos superficies que minimiza el contacto directo metal-metal.

La Tabla 4.4 muestra los valores de coeficiente de fricción determinados para las cuatro aleaciones analizadas y en las diferentes condiciones de tratamiento y de ensayo de desgaste lubricado. Otra vez, aunque no muy clara y contundente, la tendencia es que la fricción es mayor para la mayor carga y para el material menos duro. Esta tendencia se aprecia menos evidente que en el caso de los ensayos en seco debido a la lubricación.

La presencia de una película elastohidrodinámica separando las superficies reduce mucho el contacto directo entre las superficies metálicas y por lo mismo el desgaste. En el caso lubricado, los valores de coeficiente de fricción oscilan entre 0.07 y 0.14, mientras que para el desgaste en seco estos valores están entre 0.26 y 0.57. Este efecto se verá reflejado en el volumen perdido por efecto del ensayo a continuación.

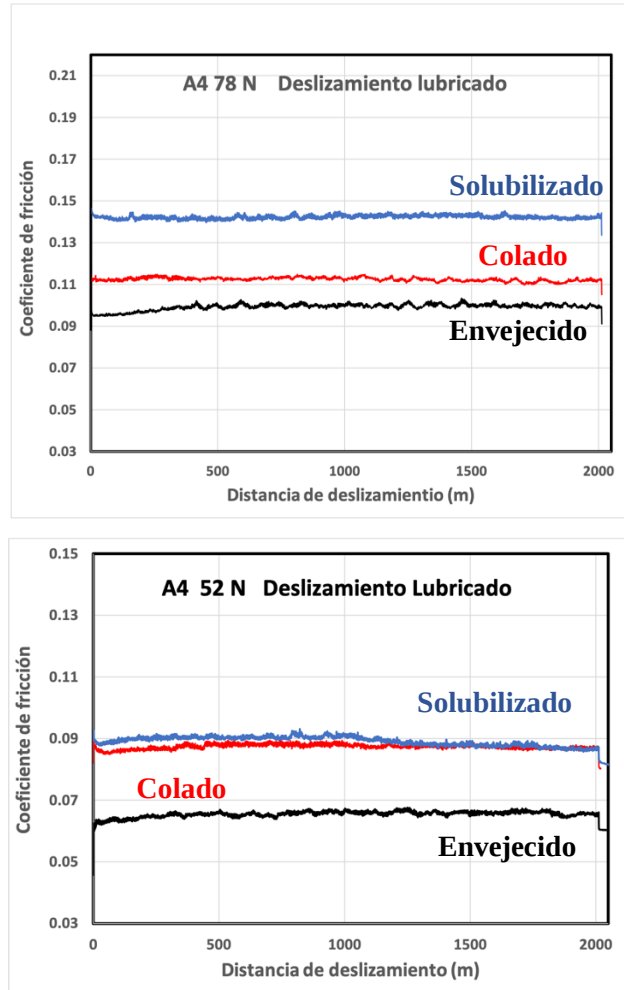


Figura 4.44 Coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento para la aleación 3 a 52 N (figura superior) y 78 N (Figura inferior) en condiciones de colada, solubilizada y envejecida.

Tabla 4.4 Coeficientes de fricción determinados de las gráficas para todas las aleaciones en todas las condiciones y bajo las dos cargas de ensayo lubricado.

Aleación	Coef de Fricción a 52 N de carga			Coef de Fricción a 78 N de carga		
	Colada	Solubilizada	Envejecida	Colada	Solubilizada	Envejecida
A1	0.10	0.12	0.10	0.11	0.14	0.13
A2	0.11	0.12	0.09	0.12	0.13	0.12
A3	0.09	0.09	0.07	0.11	0.14	0.10
A4	0.10	0.10	0.09	0.12	0.13	0.11

La Figura 4.45 muestra las pérdidas de volumen durante el ensayo de desgaste lubricado para las cuatro aleaciones analizadas en las tres condiciones microestructurales y bajo la acción de las dos cargas utilizadas.

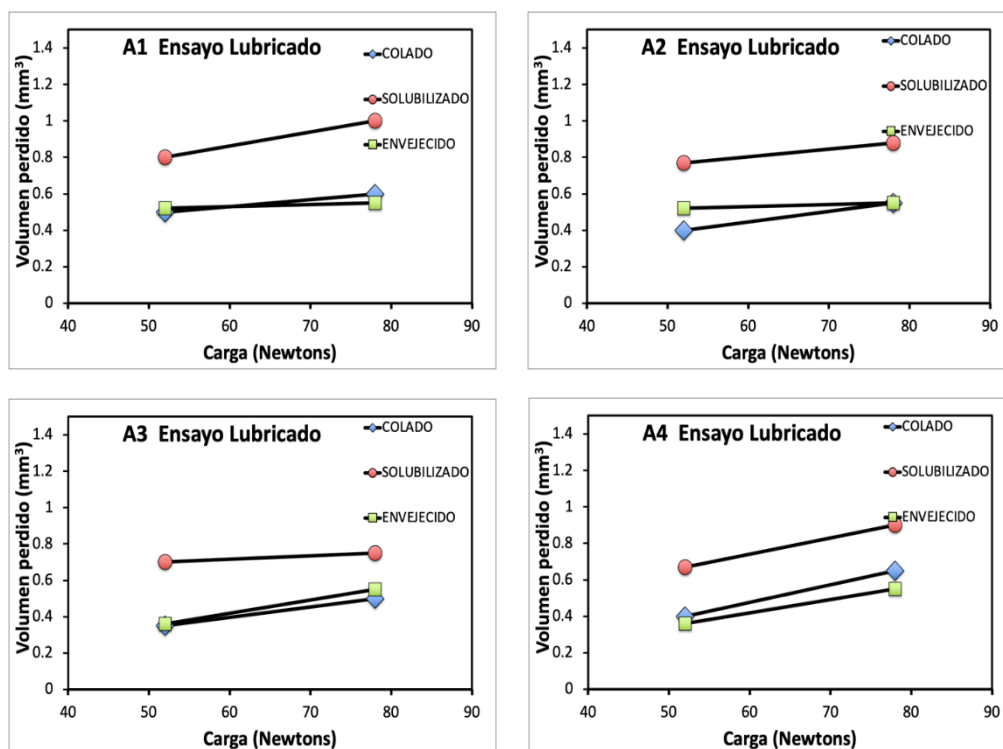


Figura 4.45 Volumen perdido después del ensayo de desgaste por deslizamiento lubricado en función de la carga aplicada para cada una de las cuatro aleaciones y en las tres condiciones microestructurales estudiadas: coladas, solubilizadas y envejecidas.

Al igual que, en el caso del desgaste en seco, en cada una de las gráficas se puede observar la tendencia ya mencionada: mayor desgaste a mayor carga y mayor desgaste a menor dureza. Esto también concuerda con los valores de fricción, aunque no de una manera tan clara y contundente como en el caso del desgaste en seco. Este comportamiento también concuerda con la Ley de Archard de que, a mayor carga y menor dureza, mayor desgaste.

También se observa una ligera mejora en la resistencia al desgaste de las aleaciones 3 y 4, que contienen Ti y Nb y que presentaron los valores de dureza mayores, particularmente en la condición de envejecido. Aunque esta mejora no es tan evidente como en el caso del desgaste en seco, se atribuye a que la película lubricante que separa las superficies actúa en el régimen elastohidrodinámico, es decir, produciendo una eficaz separación de las mismas con un mínimo

contacto entre las asperezas de las superficies. Bajo condiciones como éstas, los efectos de carga y dureza de los materiales producen un efecto menor en el desgaste.

La Figura 3.46 muestra un ejemplo de la medición del volumen perdido por el ensayo lubricado en la aleación 3 solubilizada y ensayada a 78 N para ilustrar el nivel de volumen perdido tan bajo en estas condiciones de lubricación (0.79 mm^3) comparado con los casi 7 mm^3 que la aleación perdió en las mismas condiciones de ensayo, pero en seco.

78 N Solubilizada

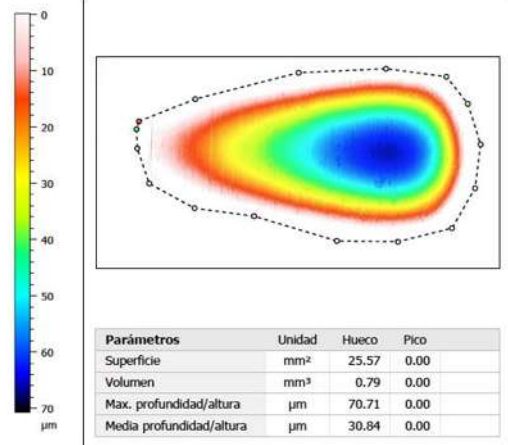
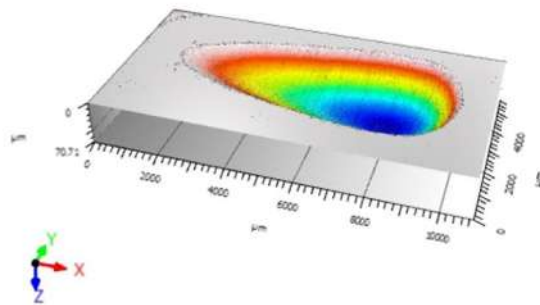


Figura 4.46 Huella de desgaste generada por el perfilómetro de la aleación 3 en condiciones de solubilizada después de haber sido ensayada a 78 N bajo condiciones de lubricación.

Note que el volumen perdido después del ensayo es de solo 0.79 mm^3 .

La Figura 4.47 muestra las huellas generadas por perfilometría en las aleaciones 4 para ilustrar la medición en estos ensayos lubricados y hacer notar el mucho menor desgaste sufrido por estas en condiciones de lubricación.

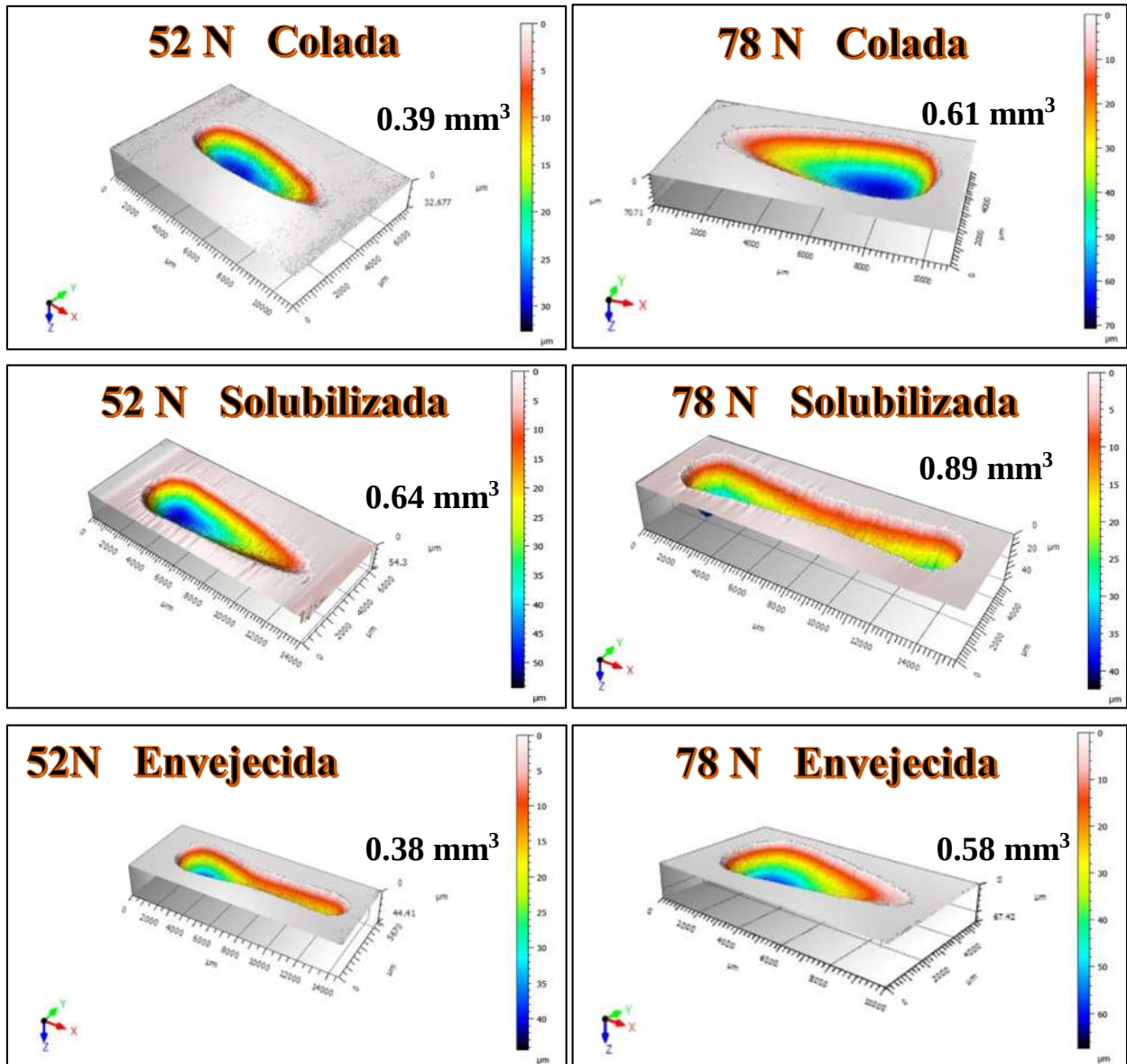


Figura 4.47 Imágenes tridimensionales de las huellas de desgaste generadas por el perfilómetro después del ensayo de desgaste lubricado en la Aleación 4 indicando el volumen perdido en cada caso.

Esta figura muestra el comportamiento general de todas las aleaciones que se resume en las gráficas de la Figura 4.45. En cada una de las imágenes generadas por el perfilómetro, no se presentan exactamente a la misma escala, pero puede observarse claramente por el tamaño y profundidad de

la huella la diferencia en cada caso. De la misma manera que en el caso del deslizamiento en seco, se podrá notar que el tamaño de la huella es mayor para la mayor carga y en este caso particular de desgaste lubricado, no se observa una diferencia clara en el volumen desgastado para el caso del material colado y envejecido. La diferencia notable se observa solo con el material solubilizado. Para las condiciones de lubricación utilizadas, al parecer la presencia de la fase sigma dura y frágil (material en condiciones de colada) y la presencia de finas barras de carburo $M_{23}C_6$ dispersas en la matriz de cobalto (material envejecido) contribuyen a una mejora en la resistencia al desgaste de manera similar. Mientras que, en condiciones de solubilizado, en ausencia de la fase sigma y solo con la presencia de pequeñas cantidades de $M_{23}C_6$ la resistencia al desgaste es menor en términos generales.

En el caso de desgaste lubricado, no se observó una relación entre la rugosidad de la superficie desgastada y el volumen perdido, como sí se observó en el caso del desgaste en seco. La superficie desgastada presenta una apariencia muy lisa con valores de rugosidad promedio de $0.2 \mu m$ sin una relación con la carga ni con la dureza del material y mucho menos con el volumen perdido. La Figura 3.48 muestra un ejemplo ilustrativo de este comportamiento, en este caso para el ensayo lubricado de la aleación 1 solubilizada y ensayada a 78 N mostrando un valor de **$R_a = 0.29$** .

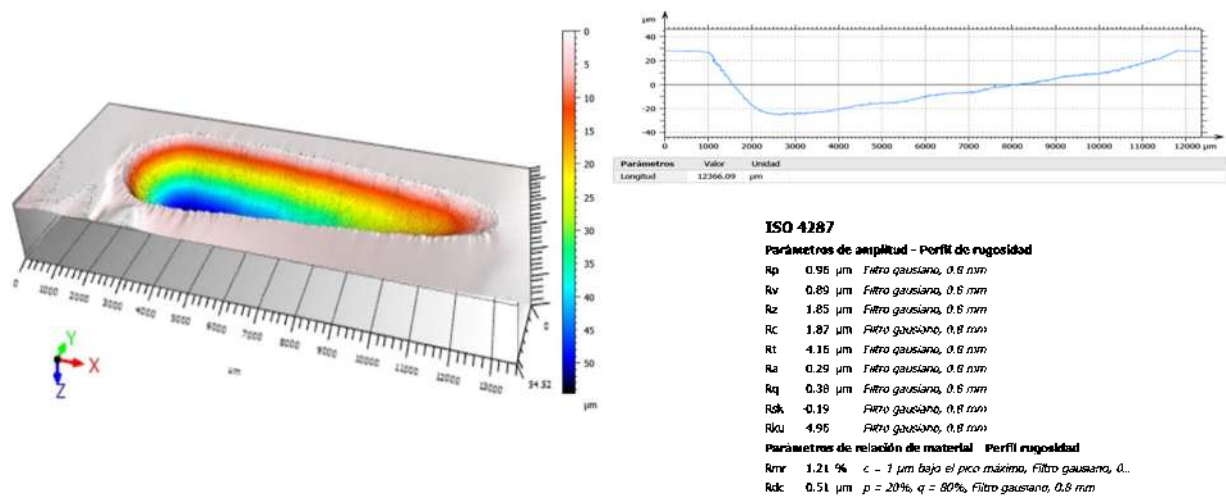


Figura 4.48 Análisis de perfilometría de la aleación 1 en condiciones de solubilizado mostrando el perfil de rugosidad medido por el software.

La Figura 4.49 muestra dos fotomicrografías de la superficie desgastada para la aleación 1 en condiciones de colada ensayada a 52 y 78 N. Observe que en términos generales la superficie es muy lisa comparada con la generada durante el ensayo en seco. En estas fotografías, es evidente la presencia de surcos microscópicos generados por el contacto esporádico entre asperezas de la contracara de acero M2 con la superficie de la aleación. Esto debe haber producido surcos generando abrasión. En un sistema lubricado bajo condiciones de deslizamiento, el mecanismo de desgaste más común es la abrasión o la microfatiga.

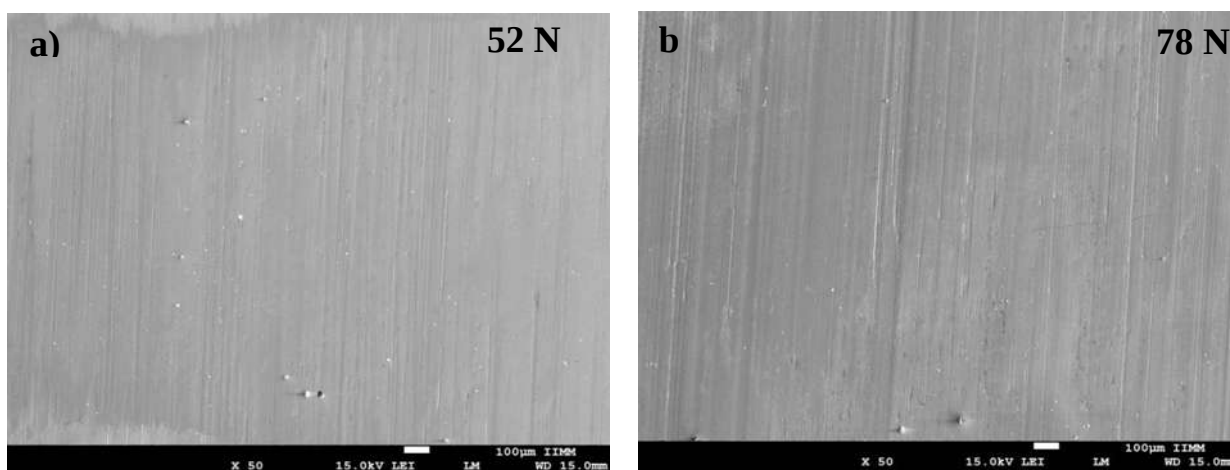


Figura 4.49 Superficie desgastada de la aleación 1 en condiciones de colada y ensayada en desgaste lubricado a 52 N (a) y a 78 N (b).

En el caso del presente estudio, lo más común que se observa es la presencia de surcos de abrasión y en mucha menor medida áreas donde pudo haber existido desprendimiento de material por fatiga. Esto se muestra en las fotomicrografías de la Figura 4.50 donde se muestra la superficie desgastada de la aleación 3 en condiciones de solubilizado y ensayada bajo las dos cargas. En esta figura se muestra detalle de la superficie, observe la presencia clara de los surcos mencionados y la presencia de zonas en forma de picadura (señaladas por flechas) como si de ahí se hubiera desprendido alguna hojuela de metal. Esto en apariencia, indica desprendimiento de material por fatiga y se observó solo en algunas zonas y junto a surcos de abrasión.

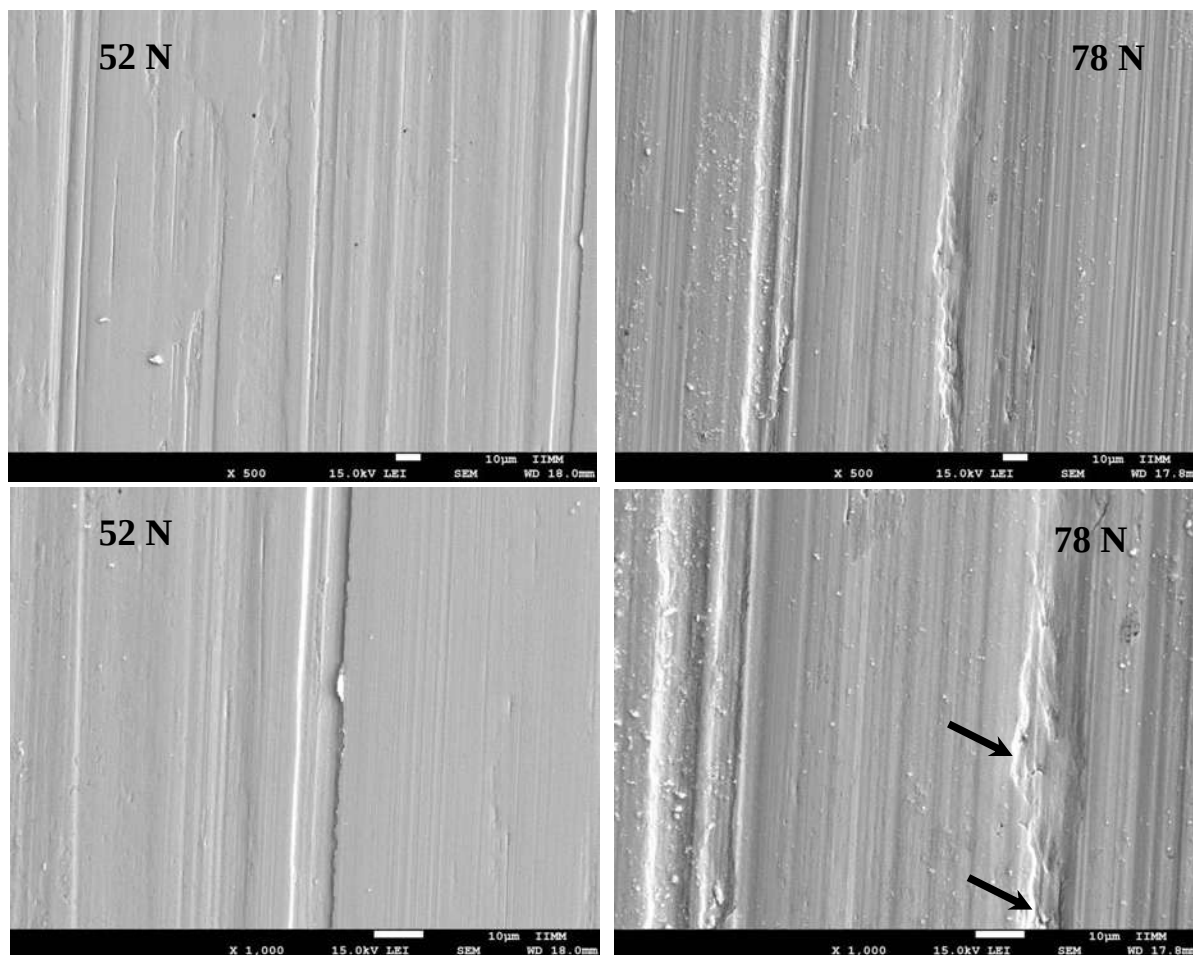


Figura 4.50 Superficies desgastadas de la aleación 3 en condiciones de solubilizado y ensayadas en desgaste lubricado a 52 N y a 78 N. Diferente magnificación para mayor detalle. Las flechas indican la presencia de desprendimiento de material por fatiga.

La Figura 4.51 muestra otro ejemplo de la superficie desgastada, en este caso para la aleación 2 en condiciones de envejecido y ensayada a las dos cargas consideradas en el estudio. Nuevamente se puede observar una superficie bastante lisa con la presencia de surcos microscópicos indicando abrasión como mecanismo de desgaste.

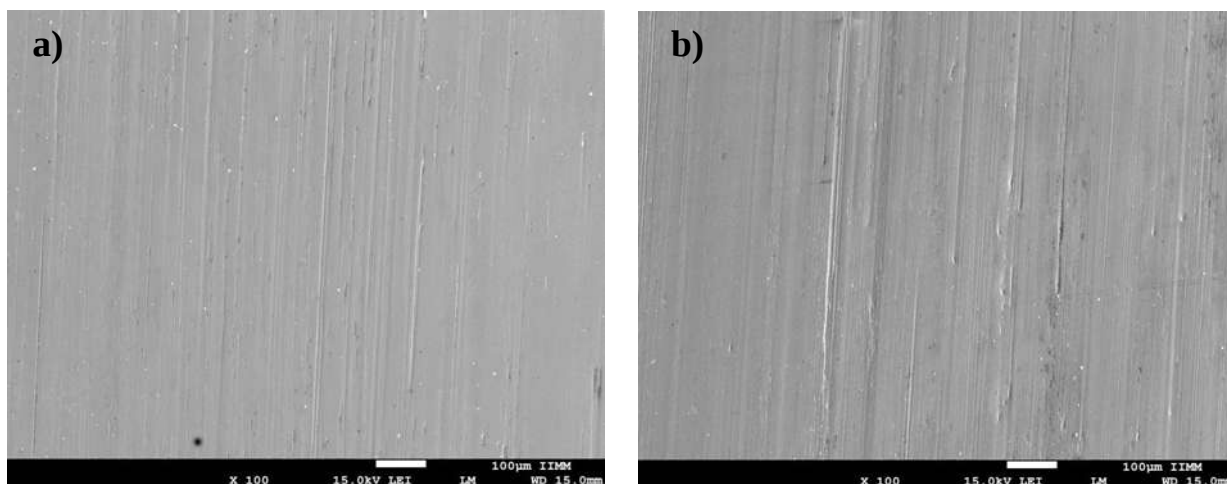


Figura 4.51 Superficie desgastada de la aleación 2 en condiciones de envejecido y ensayada en desgaste lubricado a 52 N (a) y a 78 N (b).

La superficie desgastada de todas las aleaciones, como era de esperarse, tiene una composición totalmente metálica. Es decir, bajo las condiciones de lubricación no se presentó el fenómeno de oxidación, de manera que en términos generales es posible asegurar que los mecanismos de desgaste que operan en condiciones de lubricación son la abrasión y en mucho menor grado la fatiga. La evidencia más clara de que el mecanismo de desgaste por fatiga opera en estas condiciones de ensayo, es la presencia de algunas grietas particularmente muy cerca de la periferia de la huella. Es de considerarse que en esas zonas de la periferia de la huella es donde aparentemente se presenta la mayor deformación plástica por efecto de acumulamiento de material y el agrietamiento se presenta más por efecto de la limitada deformación que el cobalto hcp permite.

La Figura 4.53 muestra detalle de este fenómeno de agrietamiento y la Figura 4.52 muestra microanálisis de la superficie para evidenciar el carácter metálico de la misma. Este comportamiento es general para todos los ensayos lubricados. Una constante también observada en todas las superficies desgastadas de las muestras en todas las condiciones de ensayo lubricado, fue la presencia de algunos puntos brillantes dispersos de manera esporádica en la superficie. La Figura 4.54 muestra un ejemplo de este tipo de aglomerados en la muestra de la aleación 1 en condiciones de envejecida y ensayada a 78 N. Observe la presencia de esos pequeños aglomerados de tamaños de entre un micrómetro y menores entre los surcos de desgaste. El análisis por EDS de estas pequeñas partículas indica que deben ser de óxido de calcio (CaO), ya que los espectros

muestran la presencia de oxígeno y calcio sólo en estos puntos. Los demás picos metálicos corresponden a la matriz ya que son todos los elementos presentes en la aleación.

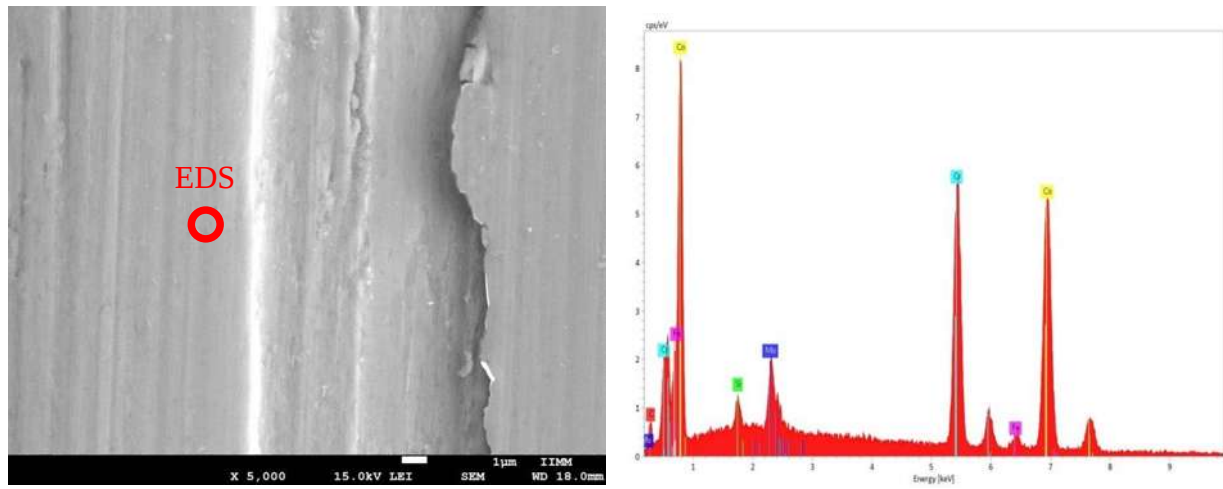


Figura 4.52 Fotomicrografía de SEM mostrando detalle de la superficie desgastada y microanálisis realizado en el círculo rojo indicando que la composición de la superficie es puramente metálica, es decir sin la formación de ningún tipo de óxido. Muestra de la aleación 3 en condiciones de solubilizado y ensayada a 52 N.

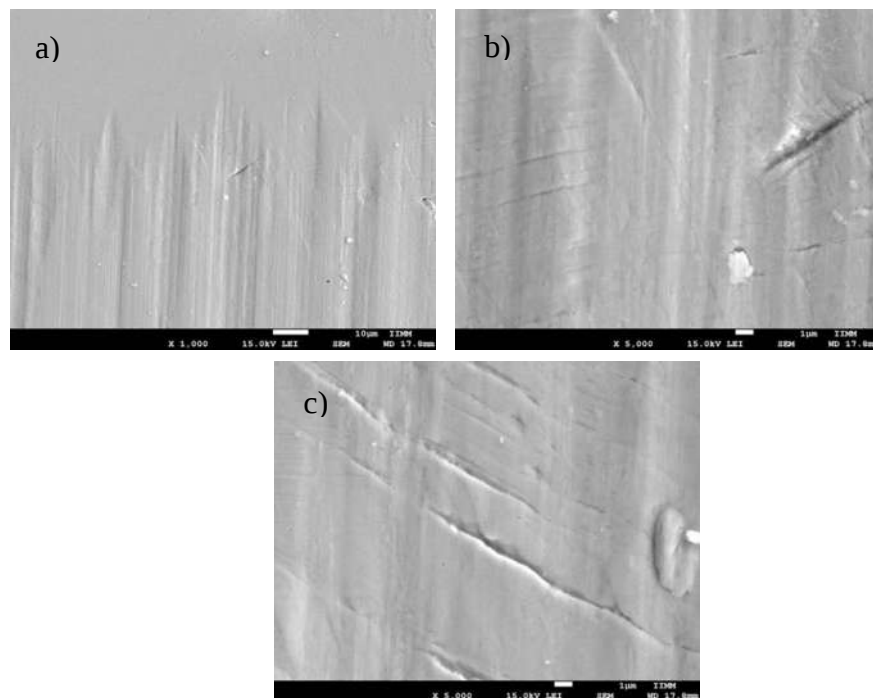


Figura 4.53 Micrografías de SEM mostrando (a) la periferia de la huella de desgaste y (b y c) detalle del agrietamiento que se presenta comúnmente en esas zonas. Muestra de la aleación 4 en condiciones de envejecida y ensayada a 78 N.

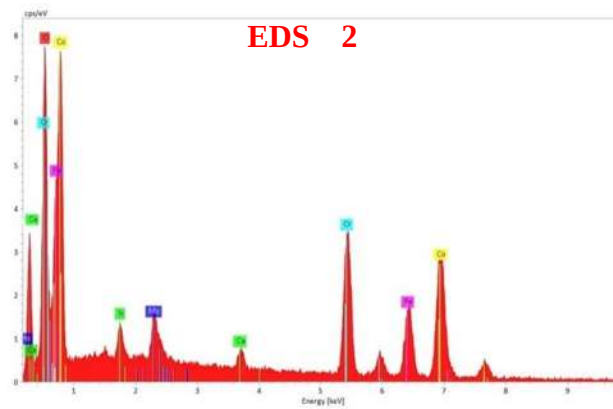
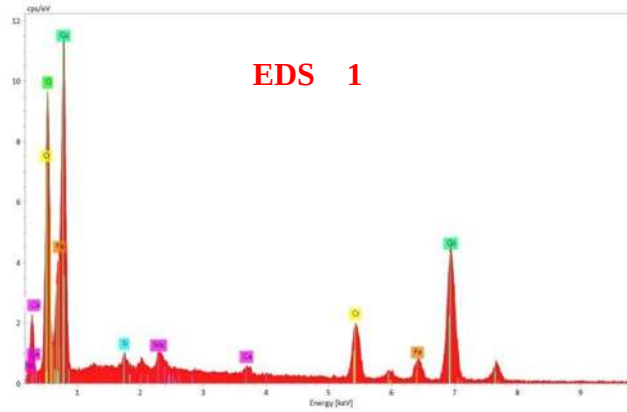
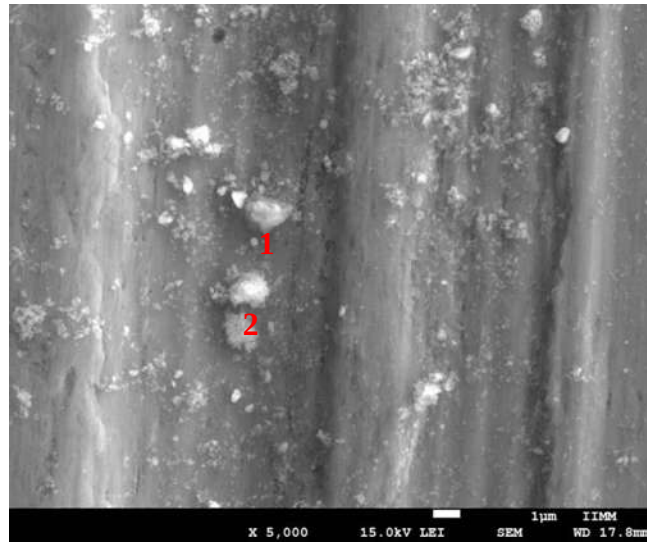


Figura 4.54 Detalle de partículas aglomeradas en la superficie desgastada de la aleación 1 envejecida y ensayada a 78 N y microanálisis de las partículas señaladas en la micrografía

Finalmente, el acumulamiento de material, observado de manera muy clara en los ensayos de desgaste en seco, se observó solo de manera muy limitada en las aleaciones más suaves (solubilizadas) y prácticamente no se presentó en las aleaciones envejecidas y coladas (las más duras). Esto obviamente muestra que el grado de deformación plástica es mínimo y solo en las aleaciones más suaves; es probable entonces que, en estas aleaciones, el mecanismo de desgaste predominante sea abrasión por la evidencia de los surcos formados y en menor grado fatiga por deformación por la evidencia de las grietas que se generan en esas zonas. En el caso de las aleaciones envejecidas y en condiciones de colada, prácticamente no se observa deformación plástica ni acumulamiento de material en la periferia de la huella; solo se observan los típicos surcos producto de abrasión, indicando que, en estas aleaciones más duras, este es el mecanismo de desgaste que opera. Las Figura 4.55 y la Figura 4.56 muestran un ejemplo de este comportamiento de la periferia de la huella de desgaste para la aleación 3 en condiciones de solubilizado y en condiciones de envejecido respectivamente para ilustrar lo mencionado anteriormente.

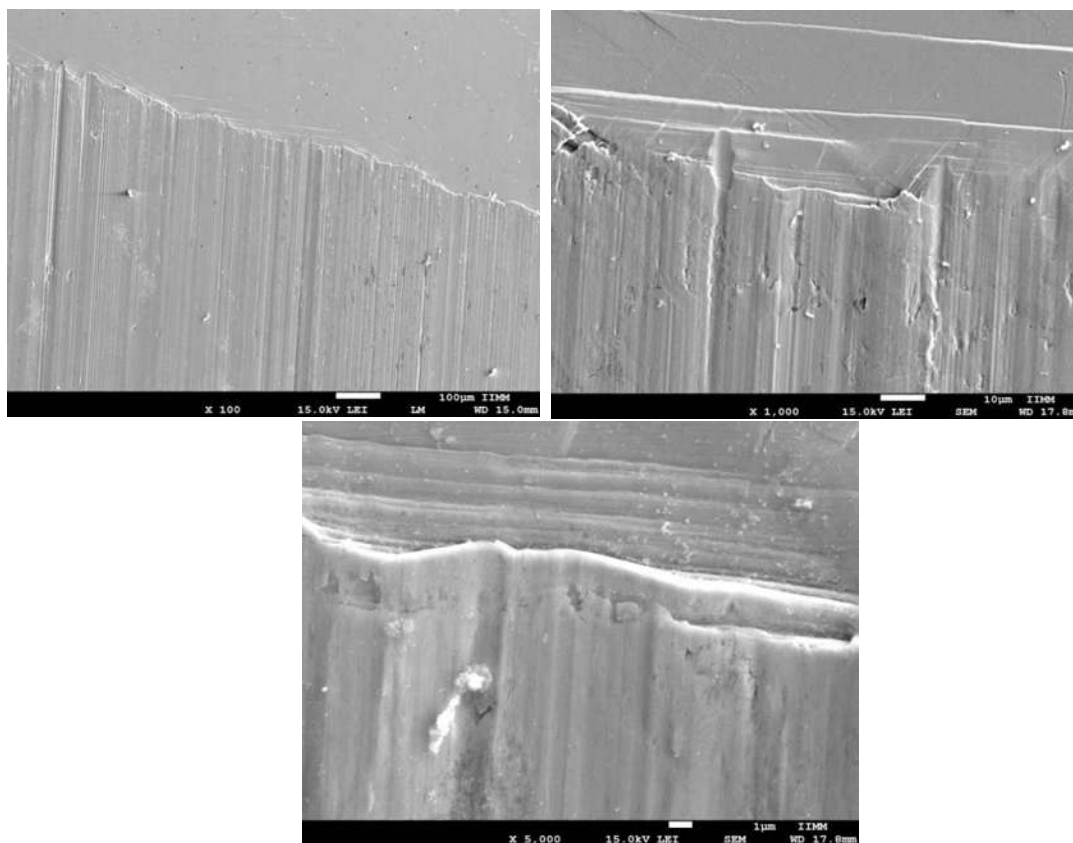


Figura 4.55 Detalle a varias magnificaciones de la periferia de la huella de desgaste de la aleación 3 en condiciones de solubilizado evidenciando la ligera acumulación de material metálico

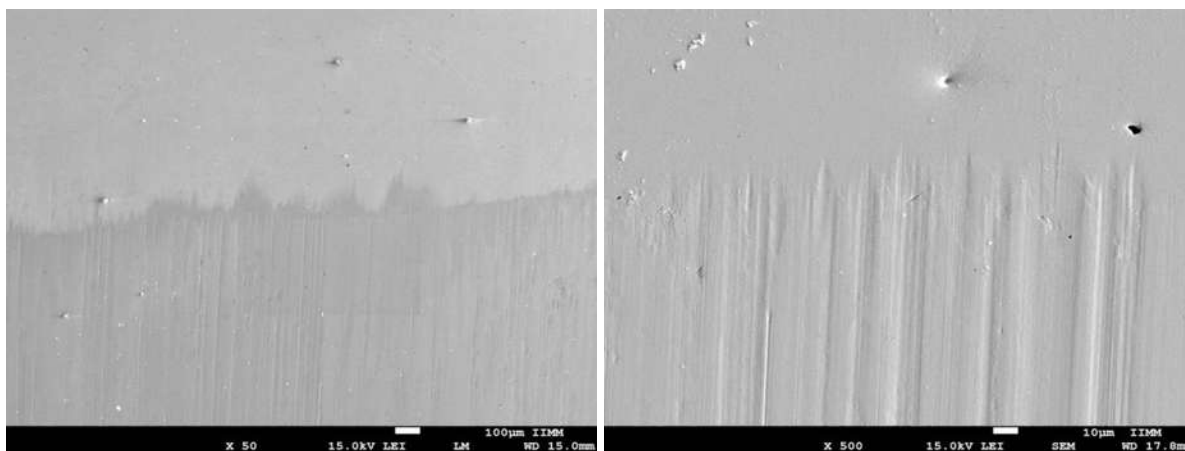


Figura 4.56 Detalle a diferente magnificación de la periferia de la huella de desgaste de la aleación 3 en condiciones de envejecido evidenciando la ausencia de acumulamiento de material y la presencia solo de surcos de abrasión

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

La adición de pequeños contenidos de C (0.2%), Nb y Ti (0.5%) ocasionó la precipitación de Carburos primarios de Nb y Ti respectivamente en la aleación Co-30Cr-5Mo; como estos elementos son adicionados en forma de ferroaleaciones, el contenido de hierro también se vio incrementado en la química de la aleación. Todo esto contribuyó a aumentar el contenido de la fase sigma. Por lo tanto, la estructura final en condiciones de colada consistió en la formación de carburos primarios, la formación de dendritas de cobalto γ y ϵ y la presencia interdendrítica de la fase σ y carburos de cromo del tipo $M_{23}C_6$.

El tratamiento térmico de solubilización a 1200°C por 3 horas, disolvió totalmente la fase σ y la estructura obtenida consistió solo de la matriz de cobalto y la presencia de carburos $M_{23}C_6$. Obviamente con la presencia de los carburos primarios de Nb y de Ti en las aleaciones 3 y 4, a las que se adicionaron estos elementos.

El tratamiento térmico de envejecido a 900°C por 10 horas produjo la precipitación de partículas de carburos $M_{23}C_6$ de manera dispersa en el interior de la matriz de cobalto; estas partículas al ir creciendo formaron barras alargadas en direcciones bien definidas con respecto a los planos de la matriz.

Los resultados de dureza son muy congruentes con la microestructura obtenida en cada caso. Para las condiciones de colada (fase sigma y carburos $M_{23}C_6$ interdendríticos en la matriz de cobalto) la dureza de las aleaciones está entre 38 y 44 HRC, para el caso del material solubilizado (únicamente carburos $M_{23}C_6$ en la matriz de cobalto) los valores de dureza oscilan entre 34 y 39 HRC, finalmente, para el material envejecido (carburos $M_{23}C_6$ interdendríticos y carburos del mismo tipo finamente dispersos por toda la matriz de cobalto) la dureza está entre 50 y 59 HRC. De la misma manera los valores más altos de dureza corresponden en cada caso a las aleaciones 3 y 4 por efecto de la precipitación de carburos primarios de Ti y Nb respectivamente, siempre presentes en la estructura.

Para el caso del comportamiento en desgaste en seco de las aleaciones estudiadas, en términos generales el volumen perdido durante el ensayo fue mayor para la mayor carga de ensayo en todas las aleaciones. Y la mejor resistencia al desgaste se observó para las aleaciones que presentaron los valores más altos de dureza, las envejecidas. También se observó un ligero incremento en la resistencia al desgaste de las aleaciones 3 y 4 por la presencia de los precipitados de TiC y NbC.

El mecanismo de desgaste predominante observado en el desgaste por deslizamiento no lubricado fue abrasión y muy probablemente adhesión por el constante contacto metal-metal, ya que la oxidación superficial se presentó de manera muy esporádica en ciertas zonas de la huella desgastada.

En el caso del desgaste lubricado, también se observó la tendencia de que a mayor carga mayor desgaste. Sin embargo, el factor de dureza solo se observó con las aleaciones solubilizadas, por ser las más suaves son las que mostraron una mayor pérdida de volumen siempre. Entre las aleaciones coladas y envejecidas, no se observó diferencia entre ellas en resistencia al desgaste a las cargas utilizadas de ensayo en cada caso. El mecanismo de desgaste observado en el caso lubricado fue abrasión y en menor medida fatiga.

Recomendaciones para trabajo a futuro

Por situaciones ajenas, no fue posible realizar un análisis de la sección transversal de las muestras desgastadas, por lo que se recomienda realizar el estudio de la sección transversal para obtener información bastante más precisa sobre el comportamiento al desgaste de las aleaciones. Pudiendo observar de manera precisa el grado de deformación plástica por debajo de la superficie desgastada y poder correlacionarlo con el desgaste. Tampoco se pudieron analizar los fragmentos de desgaste colectados en el desgaste lubricado, esto también hubiera generado información valiosa.

Para las aleaciones con uso biomédico es importante analizar el comportamiento biológico por lo que se recomienda realizar ensayos de biocompatibilidad para evaluar el efecto que causa la adición de Ti y Nb en la aleación Co₃₀Cr₅Mo.

REFERENCIAS

- [1] J. Park y R. S. Lakes, *Biomaterials An Introduction*, **3ra. Springer**, Nueva York, NY, 2017.
- [2] D. C. Hansen, “*Metal corrosion in the human body: The ultimate bio-corrosion scenario*”, **Electrochem. Soc. Interface**, 17 (2), 31–34, 2008 .
- [3] B. Mandeep Chauhan y F. Bahbou, “*Microstructural characterization of cobalt chromium (ASTM F75) cubes produced by EBM technique Influence of carbon and nitrogen content as well as hot isostatic pressing*”, 2017 , [En línea]. Disponible en: <http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/252375/252375.pdf>.
- [4] S. P. Karina Galli, “*Órtesis y prótesis Introducción*”. 2017, [En línea]. Disponible en: <http://terapeutas.blogspot.com/2011/02/protesis-y-ortesis-que-son-y-cuales-son>.
- [5] K. Norton, “*inMotion – A Brief History of Prosthetics*”, **Amputee Coalit.**, 17, 2017 .
- [6] A. Sánchez, “*Los retos del siglo XXI en cirugía ortopédica*”, **Acta Ortopédica Mex.**, 31 (5), 2017, 2017 .
- [7] Anónimo, “*Número de prótesis de rodilla colocadas en países de la OCDE en 2015*”. <https://es.statista.com/estadisticas/634751/numero-de-protesis-de-rodilla-colocadas-en-paises-de-la-ocde/>.
- [8] L. Dunsch, *Modern Aspects of Electrochemistry* No 24, 190 (Part_2). 2011.
- [9] M. K. Mallik, C. S. Rao, y V. V. S. Kesava Rao, “*Effect of heat treatment on hardness of Co-Cr-Mo alloy deposited with laser engineered net shaping*”, **Procedia Eng.**, 97, 1718–1723, 2014 .
- [10] W. Wang y K. W. K. Yeung, “*Bone grafts and biomaterials substitutes for bone defect repair: A review*”, **Bioact. Mater.**, 2 (4), 224–247, 2017 .
- [11] P. J. Bártolo y B. Bidanda, Eds., *Bio-Materials and Prototyping Applications in Medicine*, 1a ed. **Springer US**, 2008.
- [12] W. DF, *Definitions in Biomaterials. Progress in Biomedical Engineering*. Amsterdam, 1987.
- [13] Q. Chen y G. A. Thouas, “*Metallic implant biomaterials*”, **Mater. Sci. Eng. R Reports**, 87,

1–57, 2015 .

- [14] J. Huang, “*Ceramic biomaterials*”, **Woodhead Publ. Ser. Biomater.**, 3–31, 2007 .
- [15] T. Narushima, *New-generation metallic biomaterials*, 2a ed. Elsevier Ltd., 2019.
- [16] M. Pilz, K. Staats, y S. Tobodic, “*Zirconium Nitride Coating Reduced Staphylococcus epidermidis Biofilm Formation Orthopaedic Implant Surfaces: An In Vitro Study*”, **Clin. Orthop. Relat. Res.**, 477, 461–466, 2019 .
- [17] I. Mejía, *Apuntes de tratamientos térmicos*. Departamento de Metalurgia Mecánica, Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, 2016.
- [18] M. Fellah *et al.*, “*Enhanced structural and tribological performance of nanostructured Ti–15Nb alloy for biomedical applications*”, **Results Phys.**, 15, 102767, 2019 .
- [19] X. J. Jiang *et al.*, “*Influence of Zr content on β -phase stability in α -type Ti-Al alloys*”, **Mater. Sci. Eng. A**, 639, 407–411, 2015 .
- [20] E. Marchetti, O. May, J. Girard, H.-F. Hildebrand, H. Migaud, y G. Pasquier, “*Biomateriales en cirugía ortopédica*”, **EMC - Técnicas Quirúrgicas - Ortop. y Traumatol.**, 2 (3), 1–24, 2010 .
- [21] L. H. M. Antunes y C. R. P. de Lima, “*Cobalt-Chromium Alloys – Properties and Applications* ✎”, **Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.**, (November 2017), 1–4, 2018 .
- [22] A. Echavarría, “*Una perspectiva de los biomateriales vista desde un diseño específico: la prótesis total de cadera*”, **Rev. Fac. Ing.**, 30 (30), 95–108, 2003 , [En línea]. Disponible en: <ingenieria.udea.edu.co/.../revista/.../index.php?...Una%20perspectiva%20de%20los%20s%20>.
- [23] J. V. Giacchi, C. N. Morando, O. Fornaro, y H. A. Palacio, “*Microstructural characterization of as-cast biocompatible Co-Cr-Mo alloys*”, **Mater. Charact.**, 62 (1), 53–61, 2011 .
- [24] R. Rosenthal, B. R. Cardoso, I. S. Bott, R. P. R. Paranhos, y E. A. Carvalho, “*Phase characterization in as-cast F-75 Co-Cr-Mo-C alloy*”, **J. Mater. Sci.**, 45 (15), 4021–4028, 2010 .

- [25] T. Narushima, S. Mineta, Y. Kurihara, y K. Ueda, “*Precipitates in biomedical Co-Cr alloys*”, **Jom**, 65 (4), 489–504, 2013 .
- [26] F. J. Rodríguez, P. M. Dardati, L. A. Godoy, y D. J. Celentano, “*Evaluación de propiedades elásticas de la fundición nodular empleando micromecánica computacional*”, **Rev. Int. Metod. Numer. para Calc. y Disen. en Ing.**, 31 (2), 91–105, 2015 .
- [27] M. P. Groover, *Fundamentos de Manufactura Moderna Materiales, Procesos y Sistemas*, 3ra ed. MCGRAW-HILL INTERAMERICANA, 1997.
- [28] Z. A. Alloys, “*Macroestructuras de solidificación versus parámetros térmicos y electroquímicos en aleaciones zinc-aluminio (za). Macrostructures of solidification versus thermal and electrochemical parameters in zinc-aluminum*”, (36), 193–198, 2007 .
- [29] M. I. Perez, “*Fundición de cobre al vacio*”. 1975.
- [30] A. Loizaga, J. Sertucha, y R. Suárez, “*Defectos metalúrgicos generados por la presencia de gases en el metal fundido*”, **An. la Real Soc. Española Química**, 104 (2), 111–119, 2008 .
- [31] E. P. DeGarmo, J. T. Black, y R. A. Kohser, *Materiales y procesos defabricación*, Segunda. Reverte, S. A., 2002.
- [32] A. Handbook, Ed., *Heat Treating*, Vol 4. ASTM International, 1991.
- [33] S. H. Lee, E. Takahashi, N. Nomura, y A. Chiba, “*Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of Ni- and C-free Co-Cr-Mo alloys for medical applications*”, **Nippon Kinzoku Gakkaishi/Journal Japan Inst. Met.**, 70 (4), 260–264, 2006 .
- [34] A. D. J. Saldívar García, A. M. Medrano, y A. Salinas Rodríguez, “*Formation of hcp martensite during the isothermal aging of an fcc Co-27Cr-5Mo-0.05C orthopedic implant alloy*”, **Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.**, 30 (5), 1177–1184, 1999 .
- [35] S. Zangeneh, H. R. Lashgari, M. Saghafi, y M. Karshenas, “*Effect of isothermal aging on the microstructural evolution of Co-Cr-Mo-C alloy*”, **Mater. Sci. Eng. A**, 527 (24–25), 6494–6500, 2010 .
- [36] E. Luddey, José; Zapata, Alberto; Isaza Velásquez, “*Protección contra la corrosión por medio del rociado térmico.*”, **Sci. Tech.**, XIII (34), 1995 , [En línea]. Disponible en:

<http://www.redalyc.org/html/849/84934040/>.

- [37] M. Metikoš-Huković, Z. Pilić, R. Babić, y D. Omanović, “*Influence of alloying elements on the corrosion stability of CoCrMo implant alloy in Hank’s solution*”, **Acta Biomater.**, 2 (6), 693–700, 2006 .
- [38] Y. Chen *et al.*, “*Effects of sigma phase and carbide on the wear behavior of CoCrMo alloys in Hanks’ solution*”, **Wear**, 310 (1–2), 51–62, 2014 .
- [39] S. Kurosu, N. Nomura, y A. Chiba, “*Effect of Sigma Phase in Co-29Cr-6Mo Alloy on Corrosion Behavior in Saline Solution*”, **Mater. Trans.**, 47 (8), 1961–1964, 2006 .
- [40] D. Hernandez-Vaquero, M. Rodríguez de la Flor, J. M. Fernandez-Carreira, y C. Sariego-Muñiz, “*Detección de iones metálicos en cabello tras artroplastia de cadera metal-metal*”, **Rev. Esp. Cir. Ortop. Traumatol.**, 58 (5), 267–273, 2014 .
- [41] C. Dover, J. H. Kuiper, P. Craig, y P. Shaylor, “*Ten years on: Increased metal ion levels in a cohort of patients who underwent uncemented metal-on-polyethylene total hip arthroplasty*”, **Bone Jt. J.**, 102-B (7), 832–837, 2020 .
- [42] C. Nich y M. Hamadouche, “*Reacciones a los productos de degradación de los implantes articulares*”, **EMC - Apar. Locomot.**, 51, 2018 .
- [43] M. Assad y N. Jackson, *Biocompatibility Evaluation of Orthopedic Biomaterials and Medical Devices: A Review of Safety and Efficacy Models*, 1–3. Elsevier, 2019.
- [44] W. H. De Jong, J. W. Carraway, y R. E. Geertsma, *In vivo and in vitro testing for the biological safety evaluation of biomaterials and medical devices*, Second Edi. Elsevier Ltd., 2020.
- [45] S. A. Che Ghani, S. R. Mohamed, M. Sha’ban, W. S. Wan Harun, y N. A. Z. Md Noar, “*Experimental investigation of biological and mechanical properties of CoCrMo based selective laser melted metamaterials for bone implant manufacturing*”, **Procedia CIRP**, 89, 79–91, 2020 .
- [46] M. S. Uddin y L. C. Zhang, “*Predicting the wear of hard-on-hard hip joint prostheses*”, **Wear**, 301 (1–2), 192–200, 2013 .

- [47] F. Martínez Pérez, *La Tribología; Ciencia y tecnología para el mantenimiento*. Limusa, 2002.
- [48] C. Zhang, *Understanding the wear and tribological properties of ceramic matrix composites*. Woodhead Publishing Limited, 2014.
- [49] R. Chotěborský, P. Hrabě, M. Müller, J. Savková, M. Jirka, y M. Navrátilová, “*Effect of abrasive particle size on abrasive wear of hardfacing alloys*”, **Res. Agric. Eng.**, 55 (3), 101–113, 2009 .
- [50] M. C. Tanzi, S. Farè, y G. Candiani, *Sterilization and Degradation*. 2019.
- [51] J. P. Davim, *Tribology for Engineers*. Woodhead Publishing Limited, 2011.
- [52] R. M. Trommer y M. M. Maru, “*Importância da avaliação pré-clínica do desgaste em projetos de implantes de quadril usando máquinas simuladoras*”, **Rev. Bras. Ortop.**, 52 (3), 251–259, 2017 .
- [53] D. Xiang *et al.*, “*Study on Tribological Properties of CoCrMo Alloys against Metals and Ceramics as Bearing Materials for Artificial Cervical Disc*”, **J. Mater. Eng. Perform.**, 27 (2), 517–529, 2018 .
- [54] D. L. Anton y A. F. Giamei, “*Porosity distribution and growth during homogenization in single crystals of a nickel-base superalloy*”, **Mater. Sci. Eng.**, 76 (C), 173–180, 1985 .
- [55] S. Alkan y M. S. Gök, “*Effect of sliding wear and electrochemical potential on tribocorrosion behaviour of AISI 316 stainless steel in seawater*”, **Eng. Sci. Technol. an Int. J.**, 2020 .
- [56] C. A. Cuao-Moreu, E. Hernández-Sánchez, M. Alvarez-Vera, E. O. Garcia-Sanchez, A. Perez-Unzueta, y M. A. L. Hernandez-Rodriguez, “*Tribological behavior of borided surface on CoCrMo cast alloy*”, **Wear**, 426–427 (February), 204–211, 2019 .
- [57] F. Alexander, S. Bustamante, J. Manuel, y V. Restrepo, “*Study of the model of wearing proposed by archard*”, **Dyna**, 146, 27–43, 2005 .