

**EVALUACIÓN DEL EFECTO ALEANTE DEL BORO Y DE TRATAMIENTO
TÉRMICO SOBRE LAS PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DE LA
ALEACIÓN ASTM F 75 EN SOLUCIÓN PBS, MEDIANTE TÉCNICAS
ELECTROQUÍMICAS**

JUAN DAVID QUIÑONES MORENO

JUAN DAVID SANTOS MARTÍNEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2013

**EVALUACIÓN DEL EFECTO ALEANTE DEL BORO Y DE TRATAMIENTO
TÉRMICO SOBRE LAS PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DE LA
ALEACIÓN ASTM F 75 EN SOLUCIÓN PBS, MEDIANTE TÉCNICAS
ELECTROQUÍMICAS**

**Trabajo de investigación presentado como requisito para optar el título de
Ingeniero Químico**

JUAN DAVID QUIÑONES MORENO

JUAN DAVID SANTOS MARTÍNEZ

DIRECTOR:

Ph.D DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2013

DEDICATORIA

A mis padres, José Rodrigo Quiñones Cortés y María Dilia Moreno Zambrano, quienes con su gran esfuerzo, trabajando bajo sol y lluvia, me brindaron la oportunidad de estudiar. Por apoyarme y aconsejarme en cada uno de mis pasos. Gracias mamá por tu amor y tu confianza en mí. Gracias papá por prepararme desde niño para desarrollar mi intelecto.

A mis hermanas: Andrea Camila y Laura Daniela Quiñones. Gracias Laurita por sacrificar el turno de tu estudio para volver imposible la idea de desertar del mío por falta de recursos, y por ayudar a nuestros padres en estos años difíciles. Lo bueno que vendrá, será para ustedes.

A mi novia Mileidy Acosta, por su apoyo sin condiciones ni intereses, por acompañarme en estos casi seis años de estudio, aprendiendo a ser mejores personas, sin ataduras ni imposiciones. Gracias por formar parte de mi desarrollo intelectual, por comprender mis cambios de opinión a medida que pasaban los años, por tu sinceridad ante tus errores y por tu paciencia ante los míos.

A Harold, Danilo, Stip, Miguel, Jhonatan, Arturo, Guillermo, Wilfran, Karina, Danavis y demás amigos que no alcanzo a nombrar en estas líneas, por contribuir en mi opinión ante la vida; salir pensando que existen personas por las que vale la pena vivir para compartir.

Finalmente, pero no menos importante, a mi compañero de proyecto y amigo, Juan Santos, por su paciencia e incuantificable colaboración en este trabajo.

JUAN DAVID QUIÑONES MORENO

DEDICATORIA

A mis padres Carmen Delia Martínez Y Juan Santos que han luchado incansablemente por darme lo mejor y me han mostrado que el dinero no es un impedimento para alcanzar los sueños más anhelados. Su amor incondicional, su paciencia y su coraje siempre serán mi fuente de inspiración.

A mis hermanos Sandra Milena, Fabio Rene y Oscar Mauricio, con los que he compartido los altibajos de la vida. Su dedicación y constante trabajo continuamente serán un gran ejemplo para mí.

A mi apreciada alma mater, la Universidad Industrial de Santander, que ha sido la promotora de mi desarrollo profesional. Siempre me sentiré orgulloso y agradecido de pertenecer a esta gran comunidad.

A todos mis queridos amigos y compañeros que han vivido esta gran experiencia conmigo, brindándome siempre su camaradería y su cariño. Constantemente los llevaré presentes, porque su amistad es un tesoro de enorme valor.

A mi colega y amigo Juan Quiñones por su hermandad y cooperación, con quien he trabajado diligentemente por el buen desarrollo de nuestros proyectos de vida.

JUAN DAVID SANTOS MARTÍNEZ

AGRADECIMIENTOS

A nuestro director Darío Yesid Peña Ballesteros por dirigir el desarrollo de nuestro proyecto y darnos su acompañamiento y respaldo.

Al profesor custodio Vásquez por su continuo apoyo y contribución al buen avance de este trabajo de investigación.

A nuestros calificadores Dionisio Laverde Cataño y Gilles Henri Gauthier por la atención y asistencia prestada.

Al Grupo de Investigación de Corrosión GIC por darnos la oportunidad de crecer a nivel profesional e incluirnos en su misión investigativa.

A la universidad Autónoma de Nuevo León, especialmente a la estudiante de doctorado, ingeniera Yaneth Bedolla Gil, por el trabajo en conjunto realizado.

A nuestro queridos amigos y compañeros por su continuo apoyo.

CONTENIDO

pág.

INTRODUCCIÓN	18
OBJETIVOS	19
1. FUNDAMENTO TEÓRICO	20
1.1 BIOMATERIALES METÁLICOS	20
1.1.1 <i>Deficiencias de los biomateriales metálicos</i>	21
1.2 ALEACIONES Co-Cr	21
1.2.1 <i>Composición química estándar</i>	22
1.2.2 <i>Microestructura</i>	24
1.2.3 <i>Comportamiento electroquímico</i>	27
1.3 EFECTO DE LA BORIZACIÓN.....	28
1.4 TRATAMIENTO TÉRMICO.....	29
2. METODOLOGÍA	30
2.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA ALEACIÓN EN ESTUDIO.....	30
2.2 DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	31
2.3 PREPARACIÓN PREVIA DE LAS ALEACIONES	32
2.4 CARACTERÍSTICAS DEL MEDIO CORROSIVO.....	32
2.5 PRUEBAS DE INMERSIÓN.....	33
2.6 EJECUCIÓN DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.....	34
2.7 CONDICIONES DE ENSAYO.....	34
2.7.1 <i>Potencial de circuito abierto</i>	35
2.7.2 <i>Resistencia a la polarización lineal</i>	35
2.7.3 <i>Espectroscopia de impedancia electroquímica</i>	35

2.7.4 Voltamperometría cíclica.....	35
2.7.5 Curvas de polarización potenciodinámicas.....	36
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS	36
3.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL	36
3.2 POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO (OCP).....	37
3.3 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL (RPL)	38
3.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	41
3.5 CURVAS POTENCIODINÁMICAS DE POLARIZACIÓN	43
3.6 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA	45
CONCLUSIONES	46
RECOMENDACIONES.....	47
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48
ANEXOS.....	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Detalles (Microscopía óptica) de la Microestructura correspondiente a una colada de la aleación ASTM F 75. a) Fases M23C6 y σ , b) Estructura equiaxial en el centro de la probeta.	27
Figura 2. Gráficos potencial de circuito abierto OCP. (A) Día 0, (B) Día 7, (C) Día 15, (D) Día 21.	38
Figura 3. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM). Aleación ASTM F75 con 0,062% en boro con 0 días de exposición. (A) “As Cast”, (B) TT.	41
Figura 4. Diagramas de Nyquist (A) Día 0, (B) Día 7, (C) Día 15 y (D) 21	42
Figura 5. Circuito equivalente de la aleación con 0,062% en B y tratamiento térmico.....	42
Figura 6. Gráficos de Polarización Potenciodinámicos. (A) Día 0, (B) Día 21.....	44
Figura 7. Voltamperogramas de la aleación con 0,062% en boro y tratamiento térmico. (A) Día 0, (B) Día 21.....	475
Figura 8. Montaje experimental de la celda electroquímica	54
Figura 9. SEM 400 μm y 200 μm y EDS. Aleación 1. 0 días.....	55
Figura 10. SEM 400 μm y 200 μm y EDS. Aleación 2. 0 días.....	56
Figura 11. SEM 400 μm y 200 μm y EDS. Aleación 3. 0 días.....	56
Figura 12. SEM 400 μm y 200 μm y EDS. Aleación 4. 0 días.....	57
Figura 13. SEM 400 μm y 200 μm y EDS. Aleación 5. 0 días.....	57
Figura 14. SEM 400 μm y 200 μm y EDS. Aleación 6. 0 días.....	58
Figura 15. SEM 400 μm y 200 μm y EDS. Aleación 7. 0 días.....	58
Figura 16. SEM 400 μm y 200 μm y EDS. Aleación 8. 0 días.....	59
Figura 17. SEM 400 μm y 200 μm y EDS. Aleación 9. 0 días.....	59
Figura 18. SEM 400 μm y 200 μm y EDS. Aleación 10. 0 días.....	60

Figura 19. SEM 500 μm y 50 μm . Aleación 10. 21 días.....	60
Figura 20. SEM 500 μm y 50 μm y EDS. Aleación 2. 21 días.....	61
Figura 21. SEM 500 μm y 50 μm y EDS. Aleación 6. 21 días.....	62
Figura 22. Circuito equivalente Aleación con 0,062% en boro y T.T. Día 0.....	63
Figura 23. Circuito equivalente Aleación con 0,062% en boro y T.T. Día 7.....	64
Figura 24. Circuito equivalente Aleación con 0,062% en boro y T.T. Día 15.....	65
Figura 25. Circuito equivalente Aleación con 0,062% en boro y T.T. Día 21.....	66

LISTA DE TABLAS

pág.

Tabla 1. Composición química de la aleación ASTM F75	23
Tabla 2. Composición química de las aleaciones en estudio (% en peso)	31
Tabla 4. Composición química del medio corrosivo.	33
Tabla 5. Densidad de corriente de corrosión vs tiempo.....	40
Tabla 6. Posibles reacciones que ocurren en el ensayo de voltamperometría cíclica para la aleación ASTM F 75.....	62

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A	54
Anexo B	55
Anexo C	62
Anexo D	63
Anexo E	67

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DEL EFECTO ALEANTE DEL BORO Y DE TRATAMIENTO TÉRMICO SOBRE LAS PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DE LA ALEACIÓN ASTM F75 EN SOLUCIÓN PBS, MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS*

Autores: QUIÑONES MORENO Juan David y SANTOS MARTÍNEZ Juan David**

Palabras clave: Boro, PBS, Propiedades Electroquímicas, Tratamiento Térmico.

Los biomateriales de primera generación tales como la aleación ASTM F75 Co-Cr-Mo, han mantenido su vigencia a través del tiempo gracias a sus excelentes propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión. Actualmente es una de las aleaciones más importantes para aplicaciones ortopédicas. Esta aleación se caracteriza por su alto grado de resistencia al desgaste, dureza, y es por lo tanto, el material de elección para articulaciones artificiales de cadera y rodilla, aplicándose también en odontología. La adición de boro (B) generalmente se ha usado en este tipo de aleaciones para mejorar sus propiedades mecánicas, y consecuentemente, aumentar su biofuncionalidad. No obstante, esto puede conllevar a alterar las propiedades electroquímicas de la aleación. Mediante la utilización de técnicas electroquímicas de Resistencia a la Polarización Lineal (RPL), Curvas Potenciodinámicas, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y Voltamperometría cíclica, se logró determinar el daño corrosivo superficial en probetas con 0%, 0,062%, 0,25%, 0,5% y 1% de boro aleado, con y sin tratamiento térmico, durante un tiempo de exposición de 21 días, en solución PBS (Phosphate Buffered Saline) a 37°C de temperatura constante.

Se observó que la probeta con 0,062 % en boro y tratamiento térmico presenta una mayor resistencia al ataque corrosivo con respecto a las demás. Tal comportamiento se atribuye a la microestructura del material afectada por las condiciones del tratamiento térmico y cantidad de aleante, ayudando a formar capas pasivas estables de Óxido de Cromo (Cr_2O_3).

* Proyecto de investigación.

** Facultad de ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director Ph.D. PEÑA BALLESTEROS Darío Yesid.

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF THE ALLOYING EFFECT OF BORON AND HEAT TREATMENT ON ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF ALLOY ASTM F75 IN PBS SOLUTION, USING ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES

AUTHORS: QUIÑONES MORENO Juan David and SANTOS MARTÍNEZ Juan David**

KEYWORDS: Boron, Electrochemical Properties, PBS, Heat Treatment.

The first-generation biomaterials such as the alloy ASTM F75 Co-Cr-Mo, have kept over time thanks to its excellent mechanical properties and corrosion resistance. Currently, it is one of the most important alloys for orthopedic applications. This alloy is characterized by high wear resistance, hardness, and is thus the material of choice for artificial hip joints and knee, also applied in dentistry. The addition of boron (B) is generally used in this type of alloys to improve their mechanical properties, and consequently, increase the biofunctionality of the alloy. However, this can lead to alter the electrochemical properties thereof. By using electrochemical techniques of linear polarization resistance (LPR), potentiodynamic curves, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and cyclic voltammetry, it was determined the surface corrosion damage in specimens with 0%, 0,062%, 0,25% , 0,5% and 1% boron alloy, with and without heat treatment, during an exposure time of 21 days in PBS solution (phosphate buffered saline) at 37°C constant temperature.

The specimen that observed with 0.062% boron and heat treatment has a greater resistance to corrosive attack with respect to the others. Such behavior is attributed to the microstructure of the material affected by heat treatment conditions and amounts of alloying, helping to form stable passive layer of chromium oxide (Cr_2O_3).

* Research project.

** Faculty of Engineering Physical Chemistry. School of Chemical Engineering. Director. Ph.D. PEÑA BALLESTEROS Darío Yesid

INTRODUCCIÓN

La aleación ASTM F75 Co-Cr-Mo ha sido ampliamente utilizada para la elaboración de implantes óseos y articulaciones, destacándose también en campos muy importantes como la odontología. Su alta aplicación se debe a su gran resistencia mecánica, biocompatibilidad, resistencia a la corrosión, seguridad, ductilidad y resistencia al desgaste [23]. Estas propiedades se relacionan con la naturaleza cristalográfica del cobalto(Co), la alta resistencia mecánica del molibdeno(Mo), la resistencia a la corrosión y el fortalecimiento concebido por el cromo(Cr) [1] [40].

El efecto más favorable del boro se manifiesta cuando se encuentra en solución sólida, ya que de esta manera aumenta la templabilidad del material, le proporciona resistencia a los esfuerzos de ruptura y le da propiedades de fluencia; sin embargo, también es muy conocido su alto grado de segregación hacia los límites de grano, lo que afecta las posibles transformaciones en estado sólido [4]. De este modo, se evidencia que es importante realizar un estudio de sus propiedades electroquímicas, y así cerciorarse de que esta mejora no afecte de manera negativa las propiedades de resistencia a la corrosión de la aleación ASTM F75 y agudice problemas como la liberación de iones metálicos en los tejidos corporales [29] [36].

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Estudiar el impacto del boro aleado y del tratamiento térmico sobre las propiedades electroquímicas de la aleación ASTM F75 en solución PBS mediante técnicas electroquímicas.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analizar el efecto de aliar boro en distintas cantidades sobre la aleación ASTM F75, con y sin tratamiento térmico, respecto a las propiedades electroquímicas de la misma, usando técnicas electroquímicas de Resistencia a la Polarización Lineal (RPL), Curvas Potenciodinámicas de Polarización, Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) y Voltamperometría Cíclica.
- Determinar el tipo de daño superficial generado sobre la aleación después de su exposición en solución PBS durante 21 días a una temperatura constante de 37°C.
- Especificar qué muestra presenta el mejor comportamiento electroquímico deseado de la aleación en función de los factores: cantidad de boro aleado y tratamiento térmico.

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1 BIOMATERIALES METÁLICOS

Los biomateriales se están utilizando mucho en cirugía ortopédica y traumatología; se usan en diferentes tratamientos tales como osteosíntesis, artroplastia y osteoconducción. Metales, cerámicos y polímeros son necesarios para elaborar materiales compuestos finales que serán empleados en las diferentes aplicaciones clínicas para las que fueron forjados. Estos materiales tienen características físicas (biomecánica y desgaste) individuales. Las propiedades condicionarán la utilización de un biomaterial con un objetivo preciso. Así, algunos materiales que se usan para osteosíntesis no tienen las propiedades tribológicas necesarias para los pares de fricción. De igual modo, un biomaterial con buenas propiedades de fricción no tiene por fuerza las cualidades indispensables para que pueda utilizarse como osteosíntesis. [30]

Algunos metales son usados como sustitutos de tejidos duros, tales como cadera y articulaciones de rodilla; ayudas para la cura de una fractura como placas óseas y tornillos; dispositivos de fijación espinal e implantes dentales, debido a sus excelentes propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión.

La primera aleación metálica desarrollada específicamente para uso humano fue el acero de vanadio, el cual fue usado para manufacturar placas de fracturas óseas y tornillos. La mayoría de metales como el hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), titanio (Ti), tantalio (Ta), niobio (Nb), molibdeno (Mo) y tungsteno (W) que fueron usados para fabricar aleaciones que sirvieran como implantes, sólo pueden ser tolerados por el cuerpo humano unos minutos. Los implantes pueden corroerse en un ambiente *in vivo*, llevando consigo la desintegración de los mismos, debilitándose y generando a su vez un efecto nocivo sobre tejidos y órganos circundantes, debido a los productos de la corrosión [40]. Las aleaciones

más usadas son: aceros inoxidable, adecuados sólo para implantes temporales como placas de fractura y tornillos (ya que pueden sufrir corrosión dentro del cuerpo), las de base Co-Cr y las de base titanio. [40]

1.1.1 Deficiencias de los biomateriales metálicos. El desgaste y la corrosión son las principales causas de las prematuras fallas de los biomateriales, a pesar del amplio uso de estos y de las mejoras en los diseños de los mismos [14] [47]. La liberación de iones metálicos a causa de la corrosión tiene un efecto perjudicial sobre tejidos y órganos, pues a pesar de que elementos metálicos son utilizados como cofactores en el cuerpo humano para el desarrollo de múltiples funciones vitales, grandes cantidades de estos no son tolerados y desencadenarían reacciones de hipersensibilidad y toxicidad.

El éxito de un biomaterial depende de su biocompatibilidad y biofuncionalidad, que se refiere a la aceptación de un implante artificial por el cuerpo humano, asimilándose como un todo y a la habilidad de exhibir adecuadas propiedades mecánicas y químicas para el desarrollo de las actividades requeridas.

Particularmente la aleación ASTM F75 puede ser afectada por los corrosivos fluidos humanos y por el desgaste provocado por la fricción [18] [47] [53]. Dadas estas deficiencias, se deben buscar alternativas para el mejoramiento de la biocompatibilidad y biofuncionalidad de la aleación, que origine la minimización de los problemas enunciados.

1.2 ALEACIONES Co-Cr

Aunque *ASTM International* lista cuatro tipos de aleaciones Co-Cr (CoCrMo F75, CoCrWNi F90, CoNiCrMo F562, CoNiCrMoWFe F563) existen básicamente (ya que se emplean extensivamente para la fabricación de implantes) dos tipos de

aleaciones cobalto-cromo: la aleación CoCrMo que se emplea para piezas moldeadas (basado en la colada del metal en estado líquido sobre un molde, que es el negativo de la pieza) y la aleación de CoNiCrMo, que es adecuada para piezas forjadas en caliente (donde la pieza se obtiene sometiendo el material a altas presiones y temperaturas mediante una matriz, que es el negativo de la pieza). [40] [51]

Las aleaciones metálicas de Co-Cr-Mo (ASTM F 75) son usadas en aplicaciones de osteosíntesis y artroplastia; para elaborar implantes dentales, prótesis de cadera, entre otras. Sus propiedades de resistencia mecánica y biocompatibilidad, resistencia a la corrosión, seguridad, ductilidad y resistencia al desgaste [23] permiten inferir el porqué de su elección.

1.2.1 Composición química estándar. Según las normas ASTM, los requerimientos de composición química que debe cumplir una aleación Co-Cr-Mo (ASTM F 75) se resume en la **Tabla 1**.

El Molibdeno se añade para producir granos más finos; lo que resulta en mayor resistencia mecánica después del fundido o el forjado. El cromo mejora la resistencia a la corrosión así como el fortalecimiento por solución sólida de la aleación. El grado de protección depende de la composición de la película de óxido, que a su vez depende de los fluidos corporales. [31] [33] [40]

El contenido de carbono es importante. Se ha encontrado que cantidades adecuadas de carbono, casi duplican la resistencia a la corrosión por picadura en las aleaciones CoCrMo debido a los carburos que se forman en la matriz metálica, ya que aumentan la dureza de la aleación [41].

El molibdeno y el tungsteno producen endurecimiento por solución sólida y en menor medida por precipitación, colaborando en la formación de carburos, que en general son complejos de cromo y molibdeno. El reemplazo de tungsteno por cantidades similares de molibdeno mejora la ductilidad sin perjudicar la resistencia mecánica, bajando además, la densidad y el costo de la aleación. Sin embargo, mientras el tungsteno aumenta las líneas de *solidus* y *liquidus* de la aleación, el molibdeno genera el efecto contrario aumentando además el rango de solidificación, alterando de esta manera la morfología de los carburos y generando cantidades adicionales de carburos eutécticos. [13]

El agregado de silicio y manganeso mejora la fluidez y por lo tanto la colabilidad de la aleación además de utilizarse para controlar el azufre y para desoxidar la aleación. Por último, el aluminio mejora la resistencia a la oxidación y el boro mejora la resistencia máxima y la ductilidad. [13]

Tabla 1. Composición química de la aleación ASTM F75

Elemento	Composición, % en peso	
	Min	Máx
Cromo	27,00	30,00
Molibdeno	5,00	7,00
Níquel	...	0,50
Hierro	...	0,75
Carbono	...	0,35
Silicio	...	1,00
Manganeso	...	1,00
Tungsteno	...	0,20

Tabla 1: (Continuación)

Elemento	Composición, % en peso	
	Min	Máx
Fósforo	...	0,02
Azufre	...	0,01
Nitrógeno	...	0,25
Aluminio	...	0,10
Titanio	...	0,10
Boro	...	0,01
Cobalto	balance	balance

Fuente: ASTM F75-12 [2]

1.2.2 Microestructura. Las propiedades tribológicas de los implantes están directamente relacionadas con las características microestructurales de las superficies en contacto [14]. En las aleaciones CoCrMo hay dos tipos de estructuras cristalinas alotrópicas: la hexagonal compacta (HC) y la cúbica centrada en las caras (CCC), siendo la HC la fase estable termodinámicamente a temperatura ambiente.

La resistencia al desgaste del cobalto es mayor cuando la estructura cristalina es completamente hexagonal. Estudios sobre desgaste de metales indican que el Co HC conduce a coeficientes de fricción relativamente más bajos y se disminuye el desgaste en comparación con el Co CCC. [43] [46]

La forma de fabricación también es un factor principal en la configuración de su microestructura. Los principales métodos de producción de los reemplazos articulares son tres:

- Colada por método de la cera
- Pulvimetalurgia
- Forjado en caliente

Para reducir costos de producción, el colado es el método más conveniente a costa de menores propiedades mecánicas; baja ductilidad y resistencia a la fatiga, porosidad, inhomogeneidad química, tamaño de grano grande y microestructura con precipitados duros interdendríticos que las hace frágiles al promover la iniciación y crecimiento de fisuras. Estas propiedades dependen directamente de la morfología y distribución de los carburos que, a su vez, son función de la composición química de la aleación y del procedimiento de colada. Éstas pueden ser mejoradas con tratamientos térmicos posteriores cuyo objetivo es remover la extensa red de precipitados y desarrollar una estructura homogénea y equiaxial al disolver la estructura dendrítica. [13] [20] [35] [43] [46]

Aunque el cobalto tiene una estructura cristalográfica (HC) a temperatura ambiente, a temperaturas mayores de 400°C se transforma a una estructura cúbica centrada en las caras (CCC). La adición de aleantes como cromo (Cr) y tungsteno (W) elevan dicha temperatura de transformación, mientras que el molibdeno (Mo) aumenta el rango de solidificación, alterando la morfología de los carburos. [20]

Debido a la naturaleza lenta de la transformación de CCC a HC, después del fundido la microestructura de la aleación consiste principalmente de una matriz dendrítica de cobalto CCC (fase α) a temperatura ambiente, lo que implica que la aleación está en un estado metaestable [21] y como fases secundarias, se manifiesta principalmente un precipitado eutéctico interdendrítico compuesto por carburos $M_{23}C_6$; un compuesto intermetálico σ y una fase laminar formada por

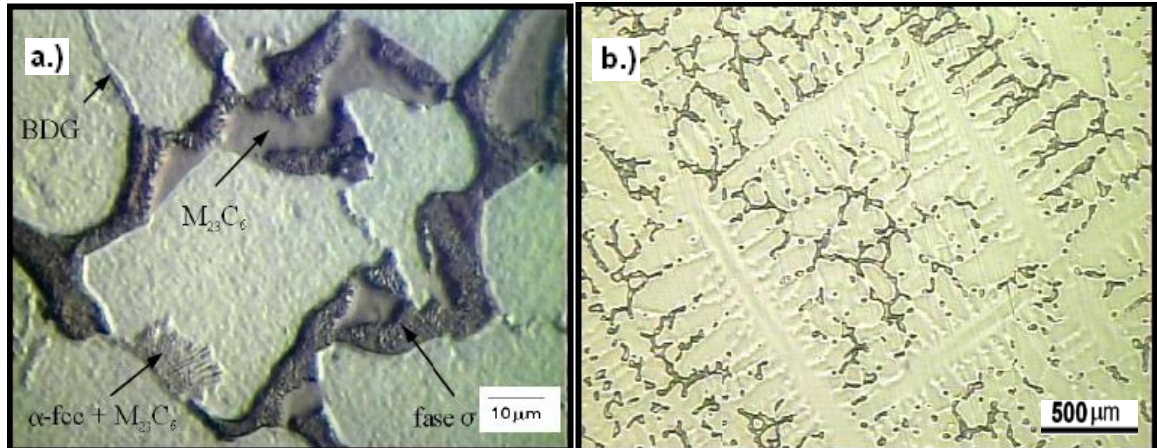
placas interpuestas de $M_{23}C_6$ (M = metal) en los límites de grano (**Figura 1**); y una fase que no ha sido claramente identificada aún, posiblemente una fase σ , una mezcla α y σ , o fases de carburos M_6C como ha sido propuesto por varios autores. [20] [21] [38] [44]

El principal mecanismo de endurecimiento para el estado “as-cast” es la precipitación de carburos, que se forman en una reacción eutéctica y precipitan normalmente en regiones interdendríticas y borde de grano. Debido a las bajas velocidades de enfriamiento asociadas al método de fabricación, dos morfologías de carburos pueden coexistir: la de “tipo bloque” y la de “tipo perlita”, producto de la reacción eutéctica; mezcla de finas láminas de carburo $M_{23}C_6$ intercaladas con fase α -CCC [35].

Se encontró también que la densidad y tamaño de los precipitados aumentan con el contenido de carbono, mientras que la ductilidad no se ve significativamente alterada. [48]

Por otro lado, los análisis metalográficos demostraron que el contenido de nitrógeno afecta levemente el tamaño de grano, además, al incrementar su contenido, se promueve, por un lado, la formación de carburos M_6C más finos, en lugar del tipo $M_{23}C_6$ que tienden a acumularse en el borde de grano y, por otro lado, una mejoría en las propiedades mecánicas al actuar como endurecedor por solución sólida, aunque también actúa en detrimento de otras propiedades mecánicas, resultando a menudo menores a las especificadas en las normas. [19]

Figura 1. Detalles (Microscopía óptica) de la Microestructura correspondiente a una colada de la aleación ASTM F 75. a) Fases $M_{23}C_6$ y σ , b) Estructura equiaxial en el centro de la probeta.



Fuente: Giacchi y otros; Análisis microestructural de aleaciones CoCrMo para implantes [20].

1.2.3 Comportamiento electroquímico. Estudios referentes al comportamiento electroquímico de estas aleaciones en fluidos corporales (suero, orina, líquidos articulares, entre otros), indican la formación de una pequeña película pasiva (principalmente de óxido de cromo), cuya amplitud en los rangos de potenciales estudiados, depende del tipo de fluido [23].

El efecto del contenido de carbono en la resistencia a la corrosión de Co-Cr-Mo ASTM-F75 fue estudiado por Montero-Ocampo y Salinas [35]. Se estudiaron aleaciones con 0,07, 0,15 y 0,28% en peso de C, dentro de las especificaciones de la norma ASTM-F75. En éste estudio, se observó que los potenciales de “pitting” aumentaron con la disminución del contenido de carbono. Por lo tanto, el uso de bajas cantidades de carbono en aleaciones ASTM-F75 puede resultar en una menor liberación de productos de corrosión.

El comportamiento a la corrosión de las aleaciones CoCr es indudablemente dependiente de su microestructura; una película de óxido más uniforme y estable sería esperada para una matriz homogénea que para una estructura altamente dendrítica. Además, puede presentarse un ataque localizado en una zona empobrecida de cromo, adyacente a los límites de grano y carburos, cuya formación se presenta durante la solidificación de la aleación, fenómeno conocido como sensibilización [19].

1.3 EFECTO DE LA BORIZACIÓN

Estudios hechos en superaleaciones han encontrado que adiciones de boro pueden ayudar a mejorar algunas características. Agregado en pequeñas cantidades sobre aleaciones termoresistentes, mejora las propiedades de ruptura por esfuerzo y fluencia, influye en la estructura del límite de grano y reduce la solubilidad del carbono en austenita, lo que a su vez incrementa la precipitación de tamaños más finos de carburos MC y $M_{23}C_6$. Si la adición de boro agregado es suficientemente alta, se formarán boruros, generalmente de M_3B_2 con una estructura tetragonal [11].

Opiekun [37] encontró que el boro en aleaciones de base níquel, reduce el tiempo de incubación para la nucleación de $Cr_{23}C_6$ (de 3780 s para una aleación sin boro a 680 s para una aleación con 1,48% en boro).

En aleaciones de base titanio, se ha mostrado que el refinamiento mejora la ductilidad en microestructuras completamente laminares. Tales mejoras pueden ser alcanzadas por inoculantes como el boro, típicamente en rangos de 0.1 a 0.5%; por debajo de este nivel, ningún impacto sobre el tamaño de grano es obtenido. [11]

Se ha reportado que la borización en aleaciones CoCrMo, además de formar boruros en la superficie de estas al exponerse a un medio corrosivo, se forma una película protectora de B_2O_3 mejorando su resistencia a la corrosión. [34]

1.4 TRATAMIENTO TÉRMICO

El tratamiento térmico consiste en una o varias operaciones realizadas de calentamiento y posterior enfriamiento, utilizadas para llevar a cabo un cambio deseado en las propiedades físicas y químicas de una aleación o metal puro. Dichos cambios pueden estar relacionados por transformaciones en la microestructura del material.

La composición química de la aleación y las condiciones a las cuales se ejecuta el tratamiento térmico, tales como la temperatura de calentamiento y la velocidad de enfriamiento, predecirán todos los cambios desarrollados en el material [50]. La alteración de cada una de estas variables dará lugar a la formación de específicas estructuras cristalinas que promoverán el mejoramiento de las propiedades de dureza, tenacidad, ductilidad, resistencia a la tracción, resistencia a la corrosión, etc., ya que es bien conocido que los cambios en la microestructura afectan las propiedades mecánicas y de resistencia al desgaste [25] [27] [45].

La ejecución de un tratamiento térmico a 970 °C para la aleación Co-Cr-Mo, origina un cambio del tamaño de grano pero no influencia la dirección, dimensión y distribución de los carburos. A pesar de que el comportamiento tribológico del material está más relacionado a la presencia de carburos que a la microestructura del material, se reportó un mejoramiento en sus propiedades de resistencia a la flexión [12].

Para la corrección de defectos de fabricación de la aleación Co-Cr-Mo, es necesaria la ejecución de un tratamiento térmico en altas temperaturas, ya que este mejora la osteointegración en el implante y promueve la mejora de las propiedades fisicomecánicas y fisicoquímicas, al producir una muy importante modificación de la microestructura de la aleación [15].

2. METODOLOGÍA

2.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA ALEACIÓN EN ESTUDIO

Las diferentes aleaciones a analizar deben poseer la cantidad de elementos que cumplan con lo estipulado y estos no deben superar los límites especificados [9]. En el caso en estudio, las aleaciones tendrán una cantidad superior de boro a lo establecido como criterio, en valores de 0 a 1%. La composición química de las aleaciones estudiadas se presenta en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Composición química de las aleaciones en estudio (% en peso)

Aleación	Cr	Mo	C	Si	Fe	Co	B nominal	Condición
1	27,395	9,598	0,084	0,270	0,606	61,995	0,000	As Cast
2	29,540	8,342	0,060	0,167	0,585	51,209	0,000	TT
3	26,814	9,375	0,098	0,738	0,727	62,105	0,062	As Cast
4	27,300	10,361	0,080	0,534	0,562	61,111	0,062	TT
5	28,346	10,019	0,125	0,569	0,364	60,525	0,250	As Cast
6	27,876	10,163	0,065	0,188	0,789	60,867	0,250	TT
7	28,358	10,716	0,223	0,733	0,613	59,305	0,500	As Cast
8	27,715	8,970	0,260	0,578	0,566	61,859	0,500	TT
9	26,930	9,020	0,078	0,214	0,453	63,253	1,000	As Cast
10	27,475	9,713	0,087	0,495	0,617	61,549	1,000	TT

Fuente: Convenio UIS- UANL

2.2 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Con el fin de efectuar la planeación adecuada de las experiencias, se realizó un diseño de experimentos factorial (dos factores: cantidad de boro y tratamiento térmico). Se proyectó el desarrollo de un total de 40 mediciones para cada una de las técnicas electroquímicas visualizadas en la **Tabla 3**. Cabe resaltar que las mediciones para voltamperometría cíclica y curvas potenciodinámicas de polarización, sólo se realizaron para los días 0 y 21 de exposición, ya que estas técnicas son de carácter destructivo y debido a la carencia de material para la realización de las mismas, se omitieron las mediciones en los días intermedios.

Tabla 3. Diseño de experimentos

Probeta		1	3	5	7	9
% Boro aleado		0,000	0,062	0,250	0,500	1,000
Condición		"As Cast"				
Tiempo (Días)	0	RPL, EIS, VC, CP	RPL, EIS, VC, CP	RPL, EIS, VC, CP	RPL, EIS, VC, CP	RPL, EIS, VC, CP
	7	RPL,EIS	RPL,EIS	RPL,EIS	RPL,EIS	RPL,EIS
	15	RPL,EIS	RPL,EIS	RPL,EIS	RPL,EIS	RPL,EIS
	21	RPL, EIS, VC, CP	RPL, EIS, VC, CP	RPL, EIS, VC, CP	RPL, EIS, VC, CP	RPL, EIS, VC, CP
Probeta		2	4	6	8	10
% Boro aleado		0,000	0,062	0,250	0,500	1,000
Condición		Tratamiento Térmico				
Tiempo (Días)	0	RPL, EIS, VC, CP	RPL, EIS, VC, CP	RPL, EIS, VC, CP	RPL, EIS, VC, CP	RPL, EIS, VC, CP
	7	RPL,EIS	RPL,EIS	RPL,EIS	RPL,EIS	RPL,EIS
	15	RPL,EIS	RPL,EIS	RPL,EIS	RPL,EIS	RPL,EIS
	21	RPL, EIS, VC, CP	RPL, EIS, VC, CP	RPL, EIS, VC, CP	RPL, EIS, VC, CP	RPL, EIS, VC, CP

2.3 PREPARACIÓN PREVIA DE LAS ALEACIONES

Se usaron 10 probetas de material ASTM F75, cinco de las cuales eran “as cast”, cada una con distintas cantidades de boro aleado (0%, 0.062%, 0.25%, 0.5% y 1% en peso) y las otras cinco recibieron un tratamiento térmico (1h y 1200°C); manteniendo las composiciones de boro igual que en las “as cast”. El procedimiento de preparación de las probetas para la exposición al ataque corrosivo se llevó a cabo tal y como se indica en las normas ASTM G31-72 y ASTM G1-03 [6] [7].

Las probetas a evaluar fueron cortadas en barras redondas de 35 mm de diámetro y 10 mm de espesor. Posteriormente fueron preparadas con lijas y paños, dejando como resultado un acabado tipo espejo con alúmina de 0,3 μm . Se efectuó la respectiva limpieza antes de sumergir las muestras, empleando etanol en un baño de ultrasonido e inmediatamente se llevaron las probetas a los contenedores del medio corrosivo y se controló la temperatura con un baño térmico durante 21 días.

2.4 CARACTERÍSTICAS DEL MEDIO CORROSIVO

Es conveniente que la disolución utilizada para la realización de los ensayos sea similar a las del fluido humano y no demasiado compleja, para poder observar la influencia de determinados compuestos sobre el comportamiento electroquímico de los biomateriales [51]. Así, se usó tampón fosfato salino PBS (pH 7,4) como medio corrosivo de la aleación en el tiempo de exposición, a una temperatura de 37°C con variación de $\pm 1^\circ\text{C}$ similar a la del cuerpo humano, como temperatura de ensayo.

El volumen de inmersión de las probetas debe ser lo suficiente para evitar algún cambio apreciable en la corrosividad del medio, un agotamiento de los

constituyentes corrosivos o la acumulación de los productos de corrosión que pueden alterar el desarrollo de las pruebas [6]. El medio corrosivo se renovó semanalmente con el propósito de eliminar las posibles dificultades que anteriormente se enunciaron. Su composición química se expone en la **tabla 4**, según lo dictaminado en la fuente [39].

Tabla 4. Composición química del medio corrosivo.

Sustancia	Cantidad (g)
NaCl	8,00
KCl	0,20
KH ₂ PO ₄	0,14
Na ₂ HPO ₄	0,91
Agua Destilada	1000

Fuente: OMS [39]

2.5 PRUEBAS DE INMERSIÓN

Debido a que tiempos cortos de inmersión en aleaciones que forman películas pasivas pueden dar resultados erróneos, un tiempo prolongado de inmersión es necesario para permitir una ruptura de la película pasiva. Por tanto las pruebas corridas por altos periodos de tiempo son considerablemente más realistas que las de corta duración [6]. En ese sentido, se eligió un tiempo acorde de exposición de 21 días, para observar el cambio de las propiedades electroquímicas de las aleaciones en estudio.

Las pruebas de inmersión se llevaron a cabo en reactores de vidrio de 197 ml de volumen según lo estimado en la norma ASTM G31-72 [6].

2.6 EJECUCIÓN DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

Se utilizó una celda electroquímica de vidrio con una capacidad de 400 ml (Anexo A). Así mismo se trabajó con un electrodo de referencia de Ag/AgCl, el cual tiene un potencial de referencia con respecto al electrodo de Hidrógeno de 203.4 mV a 30°C. Se utilizó también como contraelectrodo un electrodo de grafito.

Todos los ensayos están referidos con respecto al potencial de circuito abierto (OCP) vs Ag/AgCl.

Para los días 0, 7, 15 y 21 de exposición de las probetas en el medio corrosivo se realizaron las siguientes pruebas electroquímicas: Resistencia a la Polarización Lineal RPL y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica EIS. Así mismo para los días 0 y 21 se ejecutaron las técnicas Voltamperometría Cíclica y Curvas de Polarización Potenciodinámicas.

2.7 CONDICIONES DE ENSAYO

Todas las técnicas electroquímicas fueron desarrolladas en un potenciostato Gamry 750 de alta precisión, que usa software de control para cubrir resistencias no compensadas y realizar las adecuadas mediciones.

2.7.1 Potencial de circuito abierto. Las pruebas de potencial de circuito abierto fueron desarrolladas previamente a la realización de las demás técnicas electroquímicas, con el fin de establecer la estabilidad del sistema que se refiere específicamente a una variación inferior a los 3 mV del potencial de circuito abierto durante 1 h según lo establecido en ASTM G3-89 [5]. Además las curvas obtenidas permitieron definir el comportamiento termodinámico de las diferentes aleaciones en estudio.

2.7.2 Resistencia a la polarización lineal. En el ensayo de resistencia a la polarización lineal las pruebas se llevaron a cabo con un potencial inicial de -20 mV, hasta un potencial de 20 mV respecto al potencial de circuito abierto, con una velocidad de barrido de 0,5 mV/s respecto a la norma ASTM, G 59 – 97 [4].

2.7.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica. Los ensayos fueron aplicados por medio del empleo de un potencial sinusoidal entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia con amplitud de 10 mV, frecuencias de barrido de 30000 Hz hasta 0,01 Hz y velocidad de barrido de 0,5 mV/s, teniendo en cuenta las normas ASTM G106-89, ASTM G102-89, ASTM G3-89 [5] [8] [9].

2.7.4 Voltamperometría cíclica. Voltamperometría cíclica se desarrolla a potenciales de cambio en los cuales tienen lugar las reacciones de oxidación-reducción de la aleación en estudio. Dependiendo de la velocidad de barrido a la que se ejecuta la experiencia, se podrán visualizar los fenómenos de adsorción, difusión y reacciones químicas acopladas dentro del proceso de estudio [53]. Esta experiencia se desarrolló para los días 0 y 21 de inmersión con velocidades de barrido de 5 y 50 mV para cuatro ciclos con $E_i = 1 V$ y un $E_f = -1 V$, una ventana de potencial entre 0,8 V y -1 V, trabajando todos los potenciales con respecto al electrodo de referencia.

2.7.5 Curvas de polarización potenciodinámicas. Las curvas de polarización potenciodinámicas se desarrollaron con un $E_i = -0,25 \text{ V}$ y un $E_f = 1,5 \text{ V}$, potenciales con respecto al electrodo de referencia y una velocidad de barrido de 5 mV/s. Para la realización de las mediciones se siguieron las indicaciones dadas en la norma ASTM G5-94 [10].

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Caracterización del material

Las aleaciones en estudio fueron caracterizadas mediante Microscopias Electrónicas de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Energía Dispersa por Rayos X (EDS), para los días 0 y 21 de inmersión en el electrolito. Esto se realizó con el fin de observar las distintas fases presentes y la distribución de los constituyentes, que predigan el comportamiento electroquímico del material de acuerdo a estudios anteriormente realizados por otros autores [15] [19] [20] [27] [32] y a su vez que permitan identificar el tipo de ataque corrosivo presentado después del tiempo de inmersión.

En el anexo B, se presenta la caracterización de las aleaciones “As cast” y con tratamiento térmico para el día 0. En las aleaciones se logra identificar la fase primaria Co α - CCC y las fases secundarias de carburos, boruros y borocarburos (Convenio UIS-UANL) [21]. En las aleaciones “As Cast” se visualiza una matriz dendrítica, con la presencia de precipitados en los límites de grano y en las zonas interdendríticas de intersección. En las aleaciones con tratamiento térmico se observó que el tamaño y la cantidad de fase secundaria incrementaron en las aleaciones, presentando una estructura con menor número de granos lo que lograría prevenir que se dé lugar al ataque localizado sobre la aleación (generado en los límites de grano).

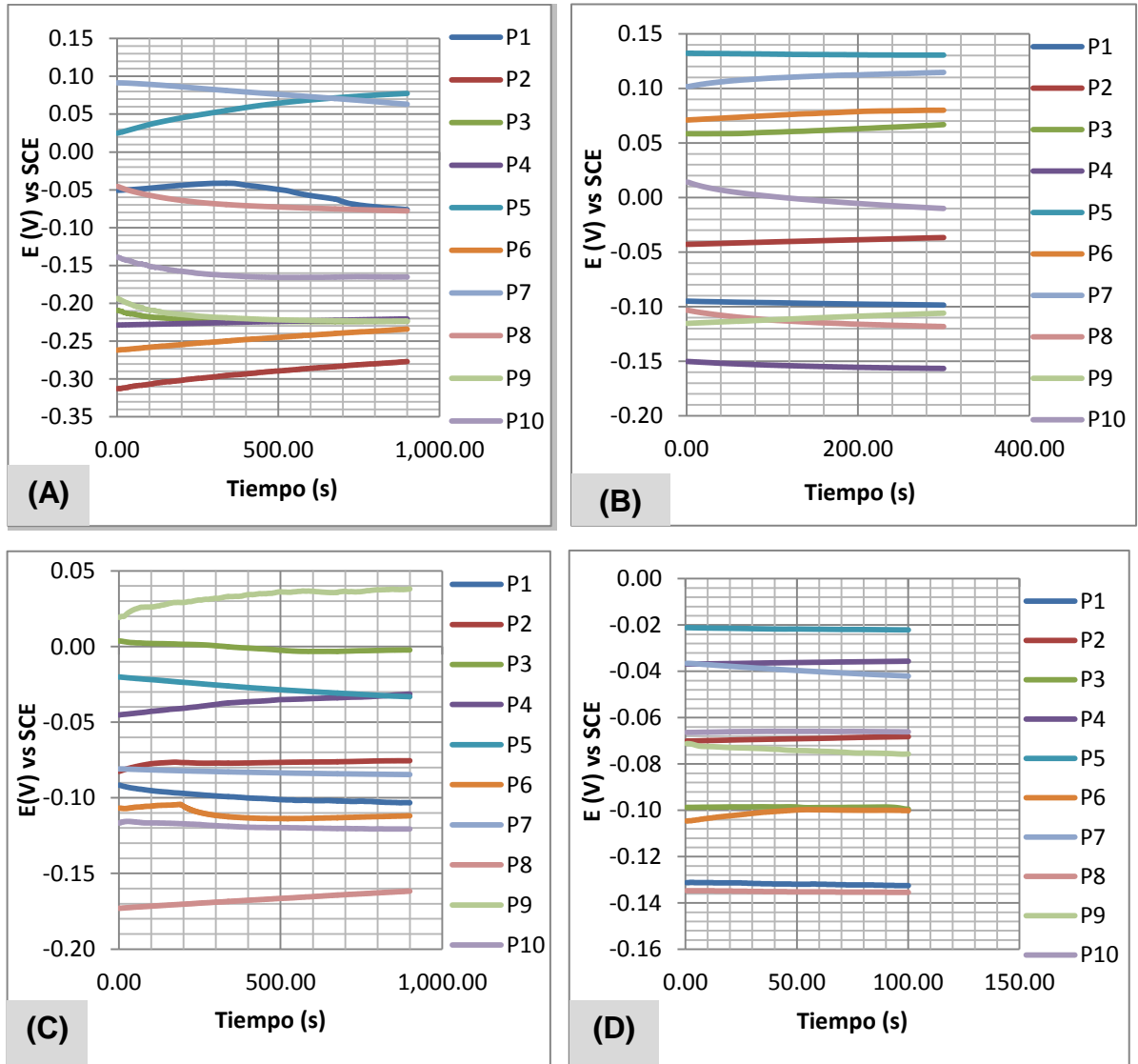
El efecto del boro no se observa notoriamente hasta que este llega a su límite de solubilidad en la aleación, que está por encima de aproximadamente del 0,5% en peso de contenido. El boro conduce a la precipitación de boruros y elementos aleantes (Co,Cr,Mo) e igualmente conduce a la precipitación de carburos en la matriz y al refinamiento del tamaño de grano.

La caracterización realizada posterior al ataque corrosivo (21 días de exposición), por medio de la técnica EDS y SEM en las probetas 2, 6 y 10 (anexo B), revela la presencia de oxígeno en el análisis elemental, lo que puede deberse a la formación de una capa pasiva de Cr_2O_3 , como se confirmará en el posterior análisis de los resultados de las técnicas electroquímicas.

3.2 Potencial de circuito abierto (OCP)

De acuerdo a los resultados obtenidos de potencial vs tiempo de las pruebas de potencial de circuito abierto OCP llevadas a cabo los días 0,7,15 y 21 (**Figura 2**) se pudo encontrar que la aleación que exhibe mayor estabilidad termodinámica con respecto al tiempo es la aleación 4, ya que su potencial se hace más noble (aumenta) y no tiene un comportamiento oscilante entre valores más nobles y más activos a medida que transcurre el tiempo, como si se manifiesta en las otras nueve aleaciones.

Figura 2. Gráficos potencial de circuito abierto OCP. (A) Día 0, (B) Día 7, (C) Día 15, (D) Día 21.



3.3 Resistencia a la polarización Lineal (RPL)

Identificando los valores de las curvas de resistencia a la polarización lineal RPL a través del ajuste por mínimos cuadrados en la región de $i = 0$ (A) y alrededor de los ± 10 (mV), se calcularon los valores de i_{corr} por medio de la ecuación de Stern

y Geary. Los valores de las pendientes anódica y catódica, b_a y b_c , se encontraron por medio de la extrapolación de las zonas rectas de las curvas de Tafel.

$$i_{corr} = \frac{b_a b_c}{2,3 R_p (b_a + b_c)}$$

De acuerdo a los resultados obtenidos, la aleación que exhibe una menor i_{corr} con respecto al tiempo es la que tiene un contenido de 0,062% en B y tratamiento térmico, tal cual como se demuestra en los datos de la **Tabla 5**, observándose una tendencia a la baja para los días subsecuentes, lo que da evidencia de una menor velocidad de corrosión con respecto al tiempo.

Lo anterior es debido al efecto que tiene el tratamiento térmico sobre la microestructura de la aleación al presentar una tendencia a reducir la cantidad de granos, previniendo el ataque localizado sobre las mismas [16], como puede observarse en la **Figura 3**. Así mismo, al poseer la aleación una pequeña cantidad de boro, se previene que se formen grandes porciones de boruros de cromo, ya que estos tienen un comportamiento análogo a los carburos de cromo que se difunden de la matriz, lo que podría dar inicio a un ataque localizado y por ende disminuir la resistencia a la corrosión [42]. Además, dicha cantidad de boro aleado no evidencia grandes cambios con respecto a la aleación sin boro y no modifica la microestructura, pero sí tiene influencia en la reducción del tamaño de carburos primarios [22] [28 [32].

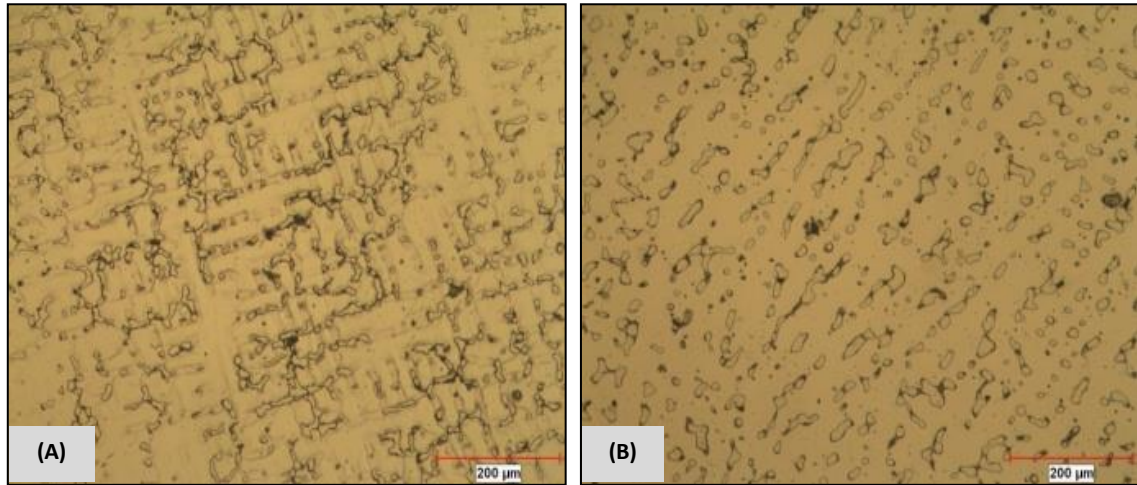
Cabe resaltar que la cantidad de boro aleado en la aleación 4 no es suficiente para cumplir con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas, ya que para que estos efectos se lleven a cabo, debe tenerse un contenido por encima de 0,10% de boro. Teniendo en cuenta la consideración anterior, se examinaron las aleaciones que cumplen dicho objetivo, encontrándose que la aleación 6 es la que

presenta un mejor comportamiento electroquímico. A pesar de que en esta se observa (**Anexo B**) una alta variación en el contenido de precipitados (boruros de cromo y carburos de cromo), no excede el límite de solubilidad de la aleación, evitando la lixiviación de los mismos en la matriz, impidiendo el desarrollo del ataque localizado.

Tabla 5. Densidad de corriente de corrosión vs tiempo

Aleación	i_{corr} (A/cm ²)			
	Día 0	Día 7	Día 15	Día 21
Aleación 1	1,040E-04	9,205E-05	8,731E-05	9,509E-05
Aleación 2	2,904E-07	1,3563E-07	7,501E-07	1,203E-06
Aleación 3	5,364E-07	9,148E-06	5,248E-07	2,435E-06
Aleación 4	1,680E-06	1,075E-06	1,059E-06	7,009E-07
Aleación 5	5,650E-06	1,180E-05	2,640E-05	1,615E-05
Aleación 6	1,615E-06	6,849E-07	2,168E-07	9,385E-07
Aleación 7	4,848E-04	1,335E-05	3,696E-04	3,425E-04
Aleación 8	1,896E-05	6,480E-05	2,605E-06	8,619E-06
Aleación 9	2,399E-07	1,266E-07	4,086E-07	1,541E-06
Aleación 10	3,571E-07	7,900E-07	9,614E-07	1,996E-06

Figura 3. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM). Aleación ASTM F75 con 0,062% en boro con 0 días de exposición. (A) “As Cast”, (B) TT.



Fuente: **Convenio UIS-UANL**

3.4 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Mediante la aproximación de los resultados obtenidos en EIS a los correspondientes circuitos equivalentes (utilizando software Z-view), se obtuvieron los respectivos valores de los elementos resistivos y capacitivos que conforman este sistema, confirmando la aparición de una capa pasiva en la aleación, que había sido aludida en los resultados potenciodinámicos.

Se detallan de los diagramas de Nyquist en la **Figura 4**. La aleación 4 exhibe una mayor resistencia a la polarización con respecto al tiempo y por ende una menor densidad de corriente de corrosión i_{corr} , lo cual corrobora la afirmación anteriormente realizada sobre los resultados obtenidos de Resistencia a la Polarización Lineal RPL.

Figura 4. Diagramas de Nyquist (A) Día 0, (B) Día 7, (C) Día 15 y (D) 21.

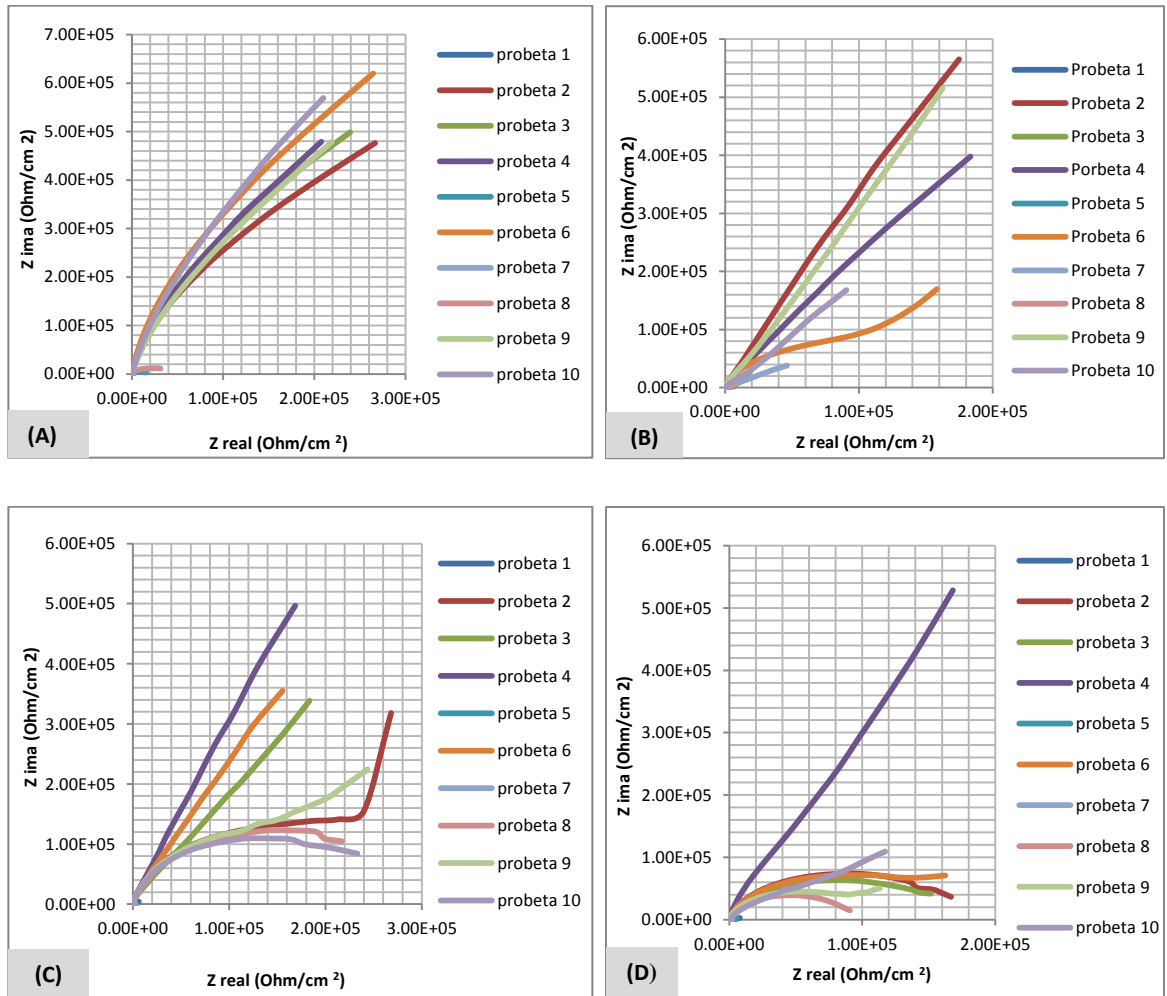
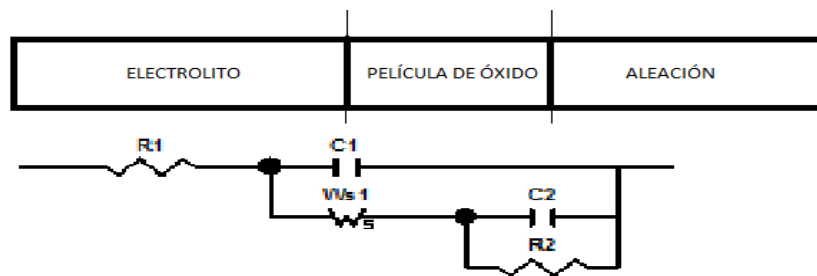


Figura 5. Circuito equivalente de la aleación con 0,062% en B y tratamiento térmico

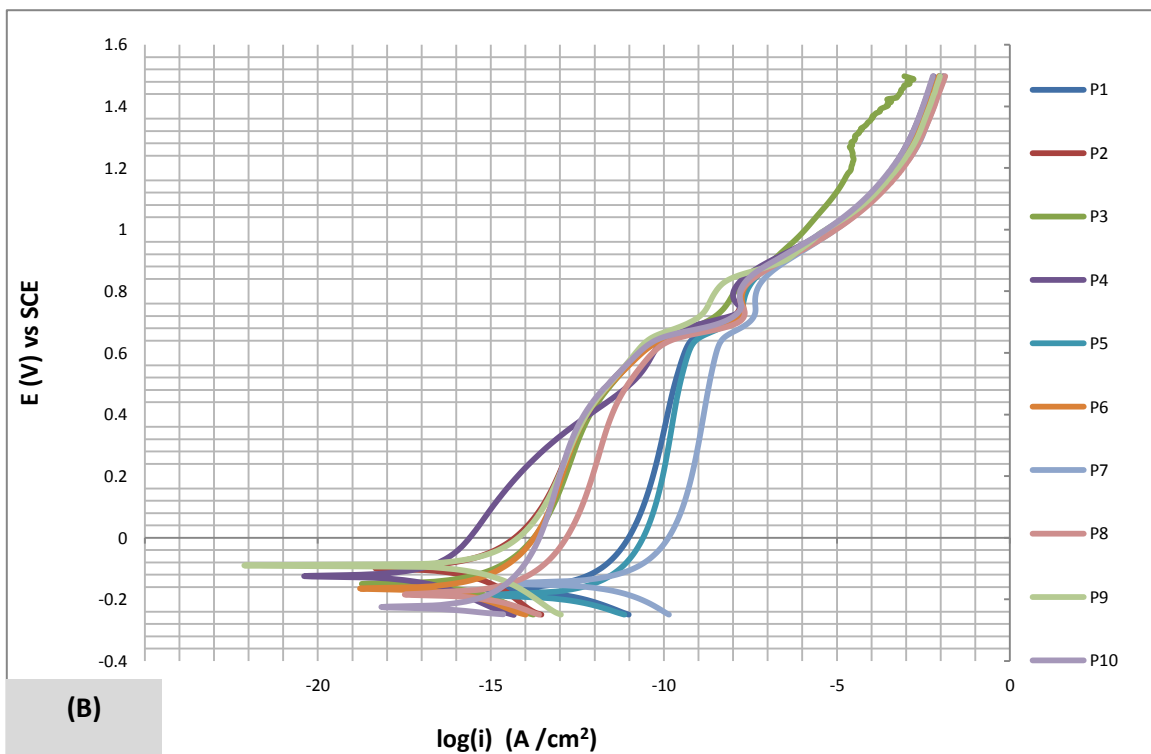
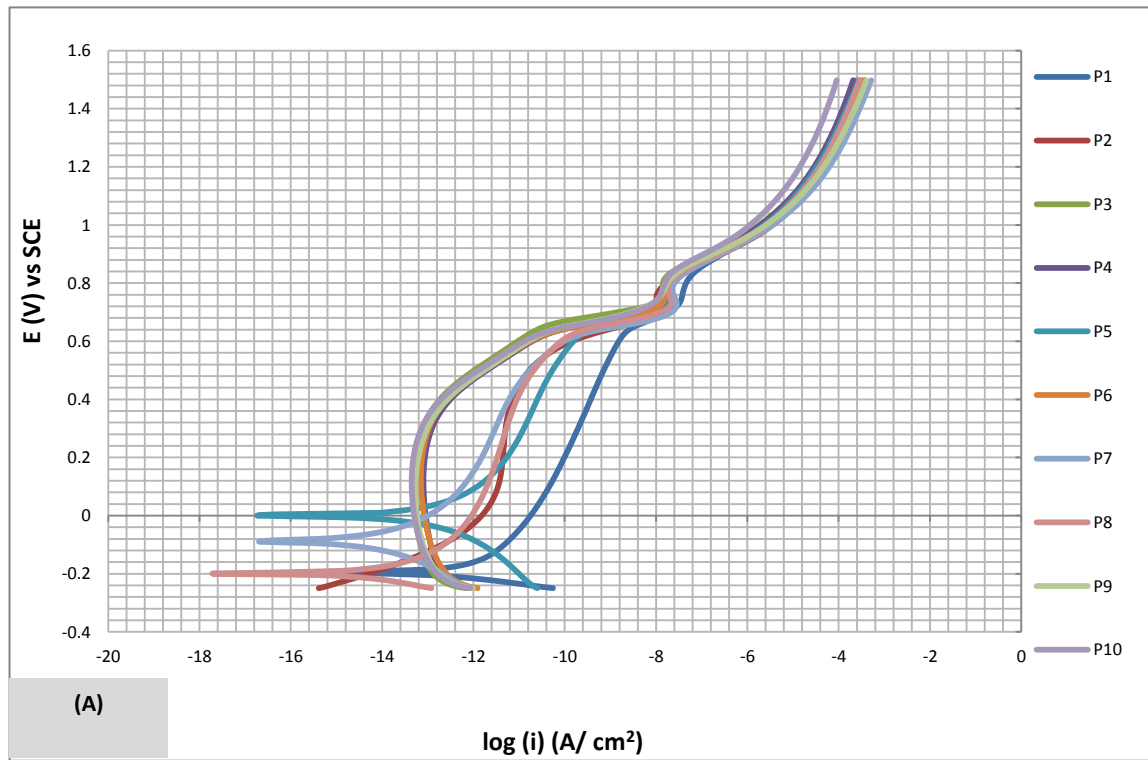


Para la aleación 4, se visualiza el respectivo circuito equivalente en la **Figura 5**. Este está conformado por la resistencia a la solución R_s , el elemento capacitivo C_1 de la doble capa electroquímica que está relacionado con las interacciones que tienen lugar en la interface electrolito-película de óxido. W_s impedancia de Warburg, incluido cuando tienen lugar fenómenos difusivos y el subsistema C_2 y R_2 , que representan la interface película de óxido-aleación. La representación analógica del circuito equivalente señala la formación de la película pasiva de Cr_2O_3 y a su vez expresa que los fenómenos electroquímicos se ven controlados por la transferencia de cargas por activación y por difusión, debido a la presencia del elemento Warburg de impedancia.

3.5 Curvas potenciodinámicas de polarización

Las curvas de polarización potenciodinámicas se muestran en la **Figura 6**, para los días 0 y 21 de exposición de todas las aleaciones (1-10). Se puede apreciar para ambas mediciones, en la rama anódica, una zona pasiva comprendida aproximadamente entre potenciales de -0,2 (V) hasta 0,6 (V), lo cual da evidencia de la formación de una película de Cr_2O_3 , probablemente con una menor contribución de óxidos de cobalto y molibdeno [22] [32]. Se observa además la aparición de un pico transpasivo a los 0,73 (V), que posiblemente pueda ser atribuido a la formación de complejos fosfato-cromo que activan la disolución transpasiva [51].

Figura 6. Gráficos de Polarización Potenciodinámicos. (A) Día 0, (B) Día 21



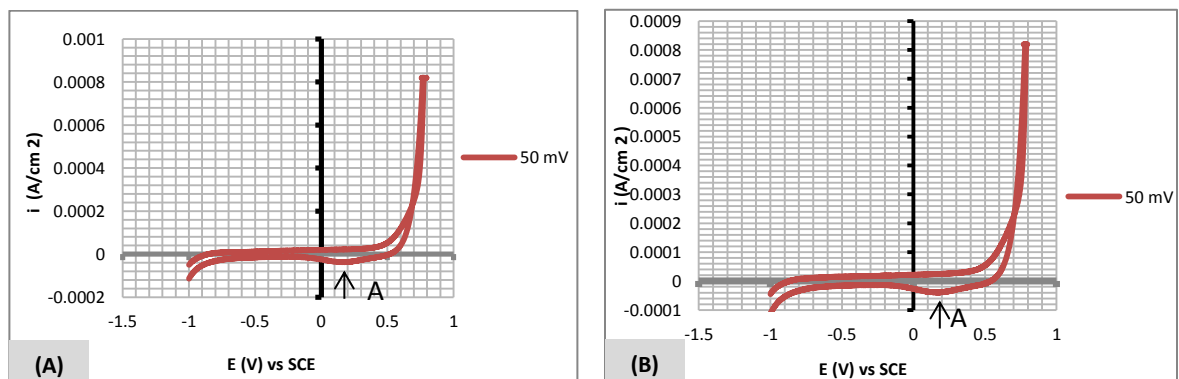
3.6 Voltamperometría Cíclica

Teniendo en consideración que la probeta 4, tiene un mejor comportamiento frente a la corrosión, se examinaron detenidamente en un voltamperograma los picos anódicos y catódicos que tienen lugar en el rango de determinados potenciales para esta aleación, con el fin de identificar las posibles reacciones que pueden llegar a suceder (**Anexo C**), con una velocidad de barrido de 50 mV. Se manifestó que el cromo pasiva fácilmente la aleación debido a la espontánea formación de Cr_2O_3 [28].

La región pasiva se extiende desde -0,9 (V) hasta 0,6 (V) (**Figura 7**). En potenciales mayores a 0,6 (V) la aleación experimenta una transpasivación y una oxidación de Cr(III) a Cr(VI). Algo de la especie de Cr(VI) es incorporado en la película pasiva y presenta un proceso de reducción en estado sólido en la región del pico a 0,2 V (pico A) [28].

A una velocidad de barrido de 5 mV no se registraron picos anódicos y catódicos, por lo cual los resultados de estas mediciones se omitieron del análisis.

Figura 7. Voltamperogramas de la aleación con 0,062% en boro y tratamiento térmico. (A) Día 0, (B) Día 21.



CONCLUSIONES

- La aleación de Co-Cr-Mo con un contenido de 0,062% en peso de boro (aleación 4) y con tratamiento térmico (1 hora a 1200°C) presentó una mayor resistencia a la polarización y por ende una menor densidad de corriente de corrosión en el tiempo de inmersión (21 días) con respecto a las demás probetas. A su vez presenta una mayor estabilidad termodinámica, ya que revela un comportamiento más noble con respecto al tiempo.
- La cantidad de boro contenido en la aleación que exhibe una menor velocidad de corrosión no es suficiente para cumplir con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas, ya que se requiere como mínimo un contenido de 0,1 % en boro para que esto tenga lugar.
- La aleación que presenta una menor velocidad de corrosión subsecuente a la aleación 4 que satisface el mejoramiento de las propiedades mecánicas, es la que posee un contenido de 0,25% en boro y tratamiento térmico.

RECOMENDACIONES

Esta investigación se especificó en la evaluación electroquímica de la aleación ASTM F75 aleada con boro. No obstante, sería conveniente efectuar además, un estudio enfocado a la caracterización de la microestructura y la composición, empleando las técnicas dedicadas a ello. Así, se ratificarían los resultados obtenidos en los análisis hechos por medio de las técnicas electroquímicas y/o encontrarles la explicación de su comportamiento con mayor apoyo experimental.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **ASM.** *ASM Handbook Volume 2: Properties and selection-nonferrous alloys and special-purpose materials.* s.l. : ASM Internacional , 1990.
2. **ASTM, F75-12 International.** Standard Specification for Cobalt-28 Chromium-6 Molybdenum Alloy Castings and Casting Alloy for Surgical Implants. [En línea] 1967. <http://www.astm.org/>.
3. **ASTM 1144 STP.** *Particulate debris from medical implants. Mechanisms of formation and biological consequences.* 1992.
4. **ASTM INTERNATIONAL. G59 – 97** Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. [En línea] 2003. <http://www.astm.org/>.
5. **ASTM INTERNATIONAL, G3-89.** Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing <http://www.astm.org/>. [En línea] 2010.
6. **ASTM INTERNATIONAL, G31-72.** Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. [En línea] 2004, 2004. <http://www.astm.org/>.
7. **ASTM INTERNATIONAL, G1-03.** Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. [En línea] 2011. <http://www.astm.org/>.
8. **ASTM INTERNATIONAL G106-89.** Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements [En línea] <http://www.astm.org/>.

9. **ASTM INTERNATIONAL, G102 – 89.** Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements. [En línea] 2010. <http://www.astm.org/>.
10. **ASTM INTERNATIONAL G5-94.** Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements [En línea] <http://www.astm.org/>.
11. **ASTM International.** *ASTM Handbook Volume 9: Metallography and Microstructures.* 2004.
12. **Balagna, C., Spriano, S. y Faga, M.G.** *Characterization of Co–Cr–Mo alloys after a thermal treatment for high wear resistance.* Torino, Italy : s.n., 2011, Materials Science and Engineering C, págs. 1868-1867.
13. **Borrás, V. Amigó, y otros.** *Estudio de la influencia de los tratamientos térmicos en la microdureza y microestructura de aleaciones Co-Cr-Mo.* Gandia : s.n., 2002. VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos.
14. **Buford A, Goswami T.** *Review of wear mechanisms in hip implants.* 2004, págs. 385–393.
15. **C. Valero, A. Vidal. y M. Igual.** *Effect of thermal treatment and applied potential on the electrochemical behaviour of CoCrMo biomedical alloy.* 2009, Electrochimica Acta, págs. 1798-1809.
16. **CHANG, J, y otros.** *Effect of heat treatment on corrosion and electrochemical behaviour of Mg–3Nd–0.2Zn–0.4Zr (wt.%) alloy.* 2007, Electrochimica Acta, págs. 3160–3167.
17. **CORREA TERRAZAS, R.** *Solidificación direccional de aleaciones de Fe-Cr-C con adiciones de Boro y su evaluación bajo condiciones de desgaste.* Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas. Morelia : s.n., 2011. Trabajo de Doctorado.

- 18. D. Sun, y otros.** *Microabrasion corrosion of cast CoCrMo alloy in simulated body fluids.* 2009, Tribology International, págs. 99-110.
- 19. Escobedo, J., y otros.** *Effect of nitrogen on the microstructure and mechanical properties of a Co-Cr- Mo alloy.* 1996, Materials & Design, Vol. 17, págs. 79-83.
- 20. Giacchi, J., y otros.** *Análisis microestructural de aleaciones CoCrMo para implantes.* IFIMAT – Instituto de Física de Materiales Tandil , Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires.
- 21. Giacchi, J.V., y otros.** *Microstructural characterization of as-cast biocompatible Co–Cr–Mo alloys.* 2005, Material Characterization.
- 22. HANAWA, T, HIROMOTO, S y ASAMI, K.** *Characterization of the surface oxide film of a Co–Cr–Mo alloy after being located in quasi-biological environments using XPS.* 2001, Applied Surface Science, Vol. 183, págs. 68–75.
- 23. HSU, R. YANG, C. HUANG, C. CHEN, Y.** *Electrochemical corrosion studies on Co-Cr-Mo implant alloy in biological solutions.* 2005, MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS, Vol. 93, págs. 531-538.
- 24. Hubert, H.** CYCLIC VOLTAMMETRY. *Analytical and Physical Electrochemistry.* s.l. : EPFL Press, 2004, págs. 375-409.
- 25. J. Cawley, J.E.P. Metcalf, A.H. Jones, T.J. Band, D.S. Skupien.** *A tribological study of cobalt chromium molybdenum alloys used in MoM resurfacing hip arthroplasty.* 2003, Wear - Journal - Elsevier, págs. 999-1006.
- 26. J, Denny.** *Principles and Prevention of Corrosion.* Chemical and Metallurgical Engineering: University of Nevada, Reno : Pearson US Imports & PHIPES, 1995.

- 27. J.J. Jacobs, R.M. Latanision, R.M. Rose, S.J. Veeck.** *The effect of porous coating processing on the corrosion behavior of cast Co-Cr-Mo surgical implant alloys.* 1990, Journal of Orthopaedic Research.
- 28. KOCIJAN, A., y otros.** *Electrochemical study of Co-based alloys in simulated physiological solution.* 2004, Journal of Applied Electrochemistry, págs. 517-524.
- 29. Lin, H. y Bumgardner, J.D.** *Changes in surface oxide composition of Co-Cr-Mo.* 2004, Biomaterials, Vol. 25, págs. 1233–1238.
- 30. Marchettia, E., y otros.** *Biomateriales en cirugía ortopédica.* 2010, EMC - Técnicas Quirúrgicas - Ortopedia y Traumatología, Vol. 2, págs. 1–24.
- 31. Mathew, M.T., y otros.** *Tribocorrosion behavior of CoCrMo alloy for hip prosthesis as a function of loads: A comparison between two testing systems.* 29 de Julio de 2011, Wear.
- 32. METIKOS HUKOVIC, M, y otros.** *Influence of alloying elements on the corrosion stability of CoCrMo implant alloy in Hank's solution.* 2006, Acta Biomaterialia, Vol. 2, págs. 693-700.
- 33. Milosev, I. y Strehblow, H.-H.** *The composition of the surface passive film formed on CoCrMo alloy in simulated physiological solution.* Slovenia : s.n., 2003, Electrochimica Acta, Vol. 48, págs. 2767-2774.
- 34. Mu, Dong y Shen, Bao-luo.** *Oxidation resistance of boronized CoCrMo alloy.* 2010, Journal of Refractory Metals & Hard Materials, Vol. 28, págs. 424-428.
- 35. Ocampo, C. Montero, Talavera, M. y Lopez, H.** *Effect of Alloy Preheating on the Mechanical Properties of As-Cast Co-Cr-Mo-C Alloys.* 1999, Metallurgical and Materials Transactions , Vol. 30.
- 36. Okazaki, Y. y Gotoh, E.** *Comparison of metal release from various metallic.* 2005, Biomaterials, Vol. 26, págs. 11-21.

- 37. Opiekun, Z.** *Kinetics of secondary carbide precipitation in boron-modified cobalt alloys of MAR-M509 type.* 1991, Journal of Materials Science, Vol. 26, págs. 3386-3391.
- 38. Opris, C.D., y otros.** *Development of Stellite alloy composites with sintering/HIPing technique for wear-resistant applications.* 2007, Materials & Design, Vol. 28, págs. 581–591.
- 39. Organización Mundial de la Salud OMS.** *División de Desarrollo de Sistemas y Servicios de Salud Programa de Medicamentos Esenciales y Tecnología Servicios de Laboratorios y Sangre.* s.l. : George y Mitch, 2002.
- 40. PARK, J. BRONZINO, J.** *Biomaterials: principles and applications.* s.l. : CRC PRESS, 2003, págs. 1-20.
- 41. Paszenda, Z. y Marciniak, J.** Poland *The influence of base structure and carbon coating on the corrosion resistance of Co–Cr–Mo alloy.:* s.n., 1998, Journal of materials processing technology, Vol. 78, págs. 143–149.
- 42. Placko, H, BROWN, S y PAYER, J.** *Effects of microstructure on the corrosion behavior of CoCr porous coatings on orthopedic implants.* 2, 1998, Journal of Biomedical Materials Research, Vol. 39, págs. 292-299.
- 43. Rajan, K.** *Phase transformations in a wrought Co-Cr-Mo-C.* 1982.
- 44. Ramírez, L.E., y otros.** *Precipitation path of secondary phases during solidification of the Co–25.5%Cr–5.5%Mo–0.26%C alloy.* 2002, Scripta Materialia.
- 45. S, Hiromoto., y otros.** *Microstructure and corrosion behaviour in biological environments of the new forged low-Ni Co-Cr-Mo alloys.* 2005, Biomaterials.
- 46. Saldívar-García, A. J. y López, H. F.** *Microstructural effects on the wear resistance of wrought and as-cast Co-Cr-Mo-C implant alloys.* 2005 : s.n.

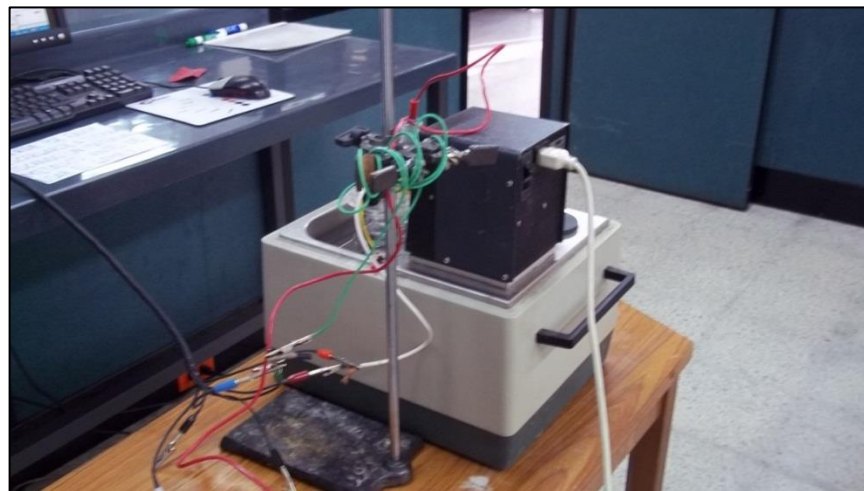
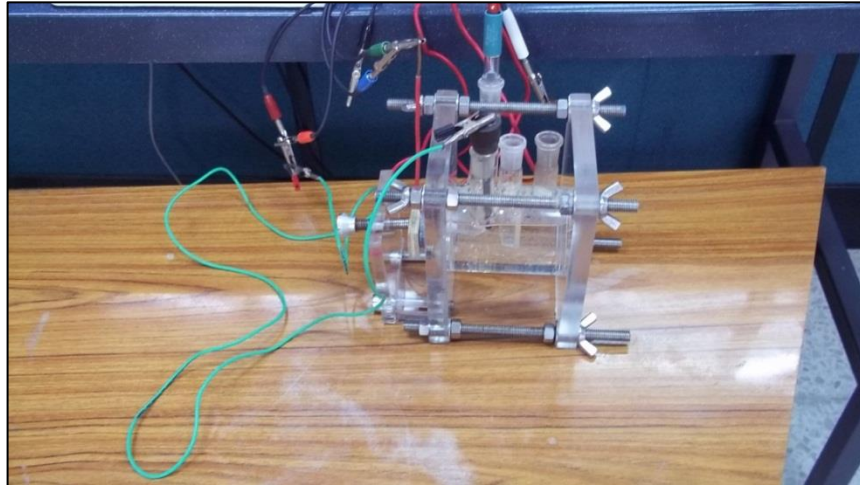
- 47. T, Schmalzried y J, Callaghan.** *Wear in total hip and knee replacements.* 1999, Journal of Bone and Joint Surgery , págs. 115-136.
- 48. Trejo, M. Herrera, y otros.** *Effect of C content on the mechanical properties of solution treated as-cast ASTM F75 alloys.* 2005, Journal of Materials Science. Materials in Medicine, Vol. 16, págs. 607-611.
- 49. Universidad de las Americas Puebla UDLAP.** Métodos de prueba y evaluación de Corrosión. págs. 36-47.
- 50. Valery I. Rudnev, Raymond L. Cook, Don L. Loveless, and Micah R. Black.** Induction Heat Treatment: Basic Principles, Computation, Coil Construction, and Design Considerations. s.l. : Taylor & Francis Group, LLC, 2006, págs. 278-389.
- 51. VÁZQUEZ, J y MUÑOZ, A.** *Empleo de la técnica de Espectroscopía de Impedancias Electroquímicas para la caracterización de biomateriales. Aplicación a una aleación biomédica de Co-Cr-Mo.* Valencia : s.n., 2007. Tesis de Maestría.
- 52. W, Haijiang, L, Hui y Y, Xiao.** Cyclic Voltammetry. *PEM Fuel Cell Diagnostic Tools.* s.l. : Taylor & Francis Group, 2011, págs. 71-77.
- 53. Y, Yan, A, Neville y D, Dowson.** *Tribo-corrosion properties of cobalt-based medical implant alloys in simulated biological environments.* 2007, Wear - Journal - Elsevier, págs. 1105-1111.

ANEXOS

Anexo A. Montaje experimental de la celda electroquímica

Para la ejecución de las técnicas electroquímicas, se valió de la utilización de un baño térmico con el fin de mantener la temperatura constante durante el desarrollo de las pruebas.

Figura 8. Montaje experimental de la celda electroquímica



Anexo B. Microscopías Electrónicas de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Energía Dispersa por Rayos X (EDS), para el día 0. **Fuente:** Convenio UIS-UANL.

Figura 9. SEM 400 μm y 200 μm y EDS. Aleación 1. 0 días

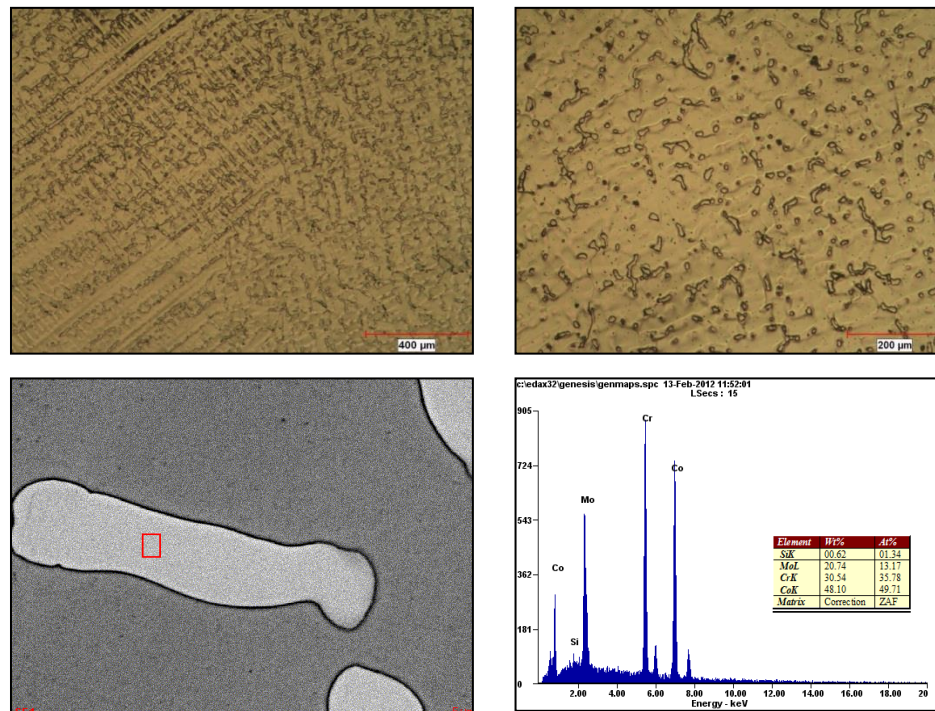


Figura 10. SEM 400 μm y 200 μm y EDS. Aleación 2. 0 días

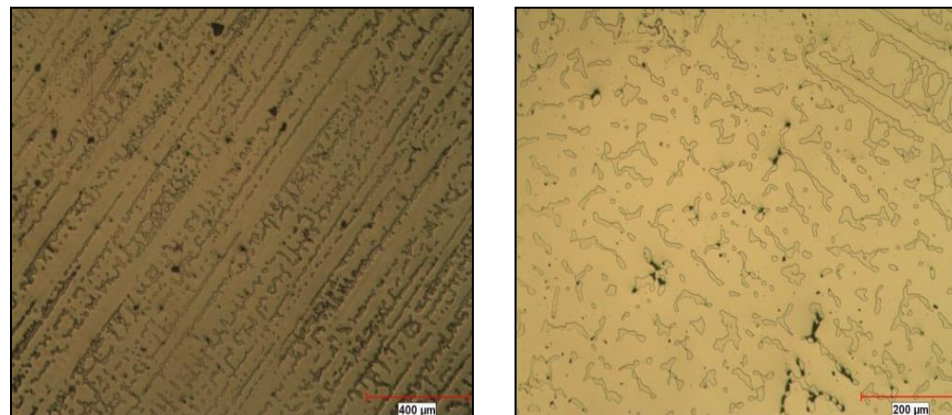


Figura 10. (Continuación)

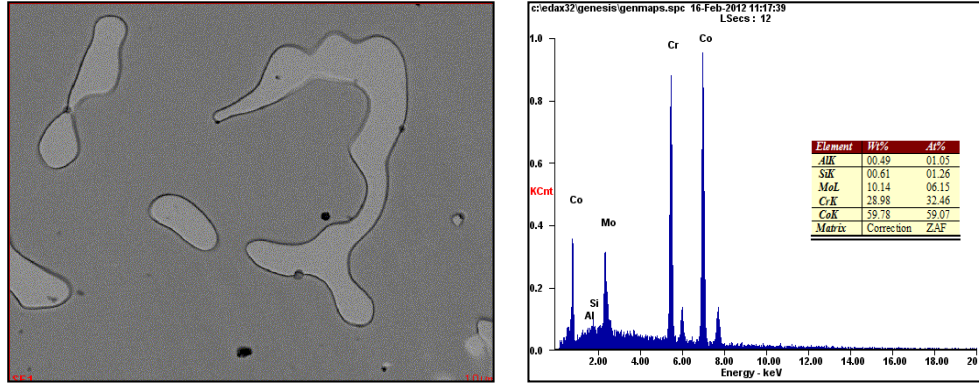


Figura 11. SEM 400 μm y 200 μm y EDS. Aleación 3. 0 días

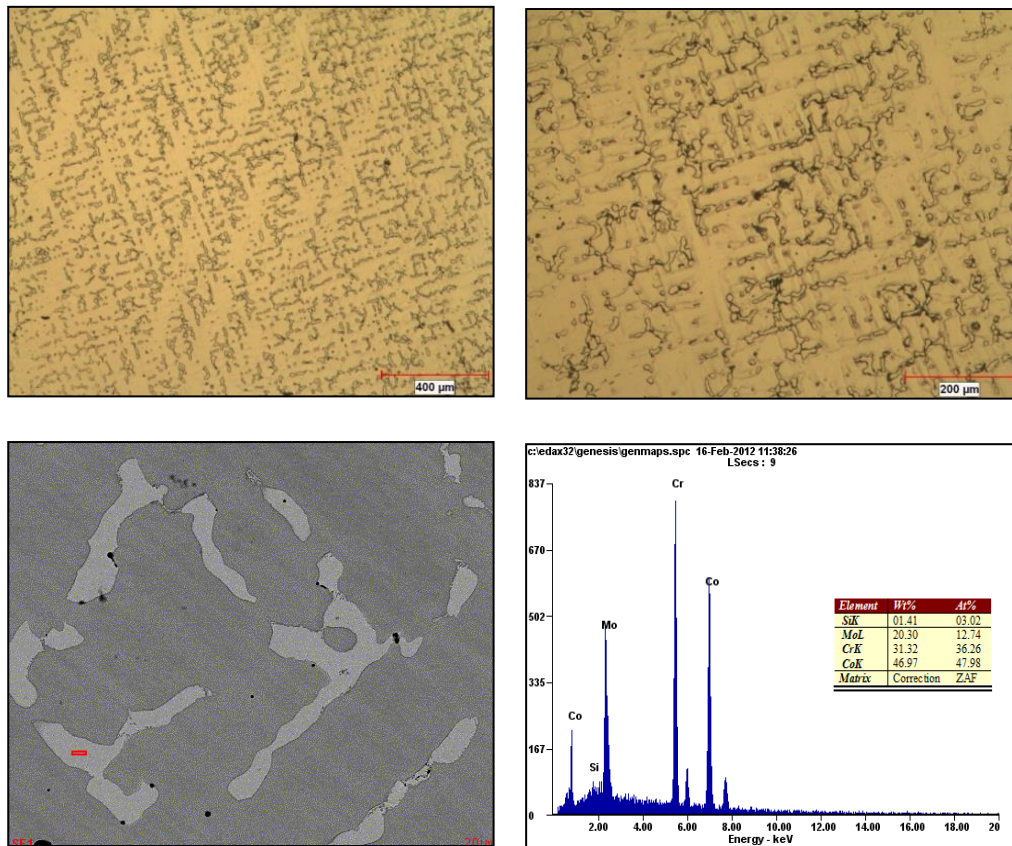


Figura 12. SEM 400 μm y 200 μm y EDS. Aleación 4. 0 días

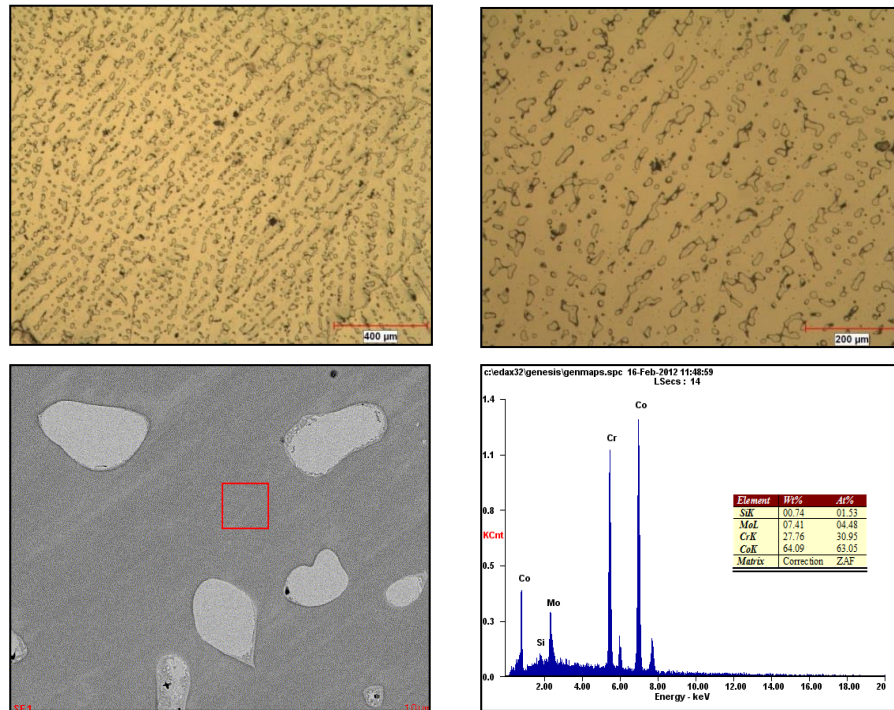


Figura 13. SEM 400 μm y 200 μm y EDS. Aleación 5. 0 días

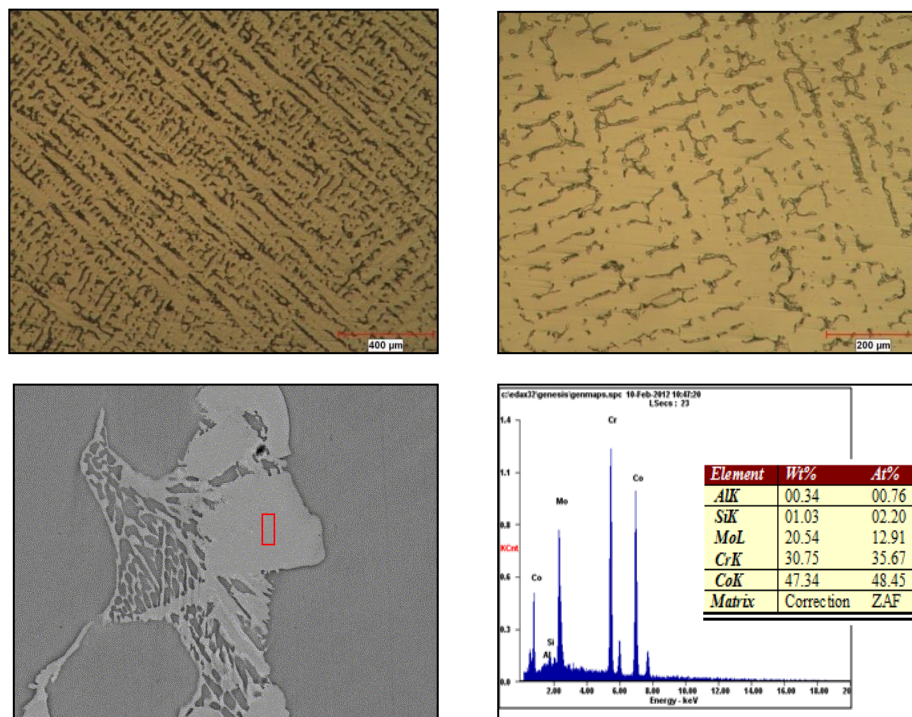


Figura 14. SEM 400 μm y 200 μm y EDS. Aleación 6. 0 días

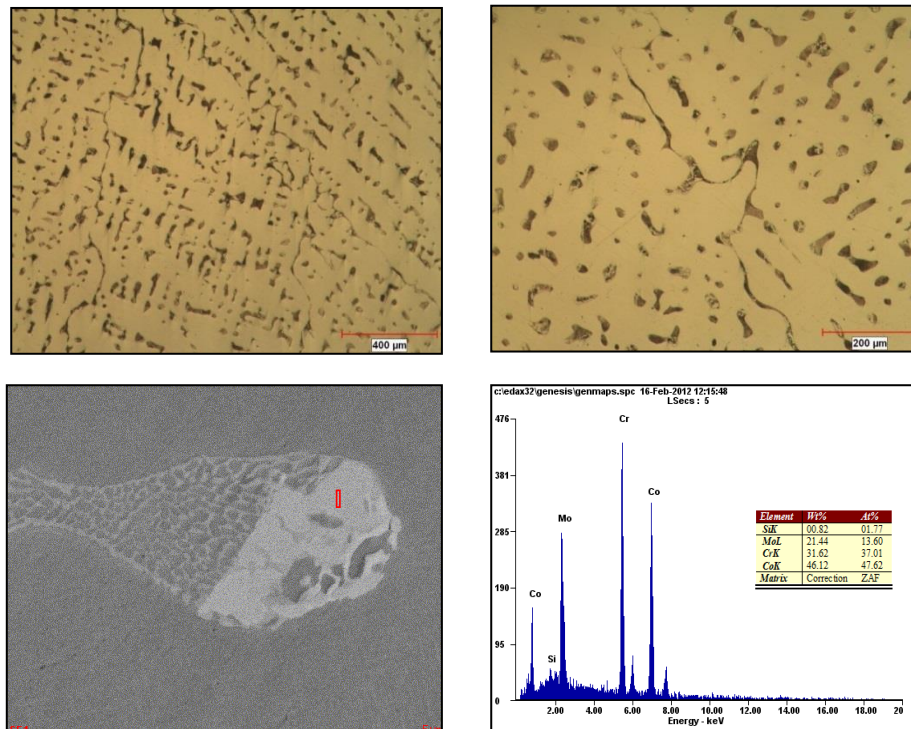


Figura 15. SEM 400 μm y 200 μm y EDS. Aleación 7. 0 días

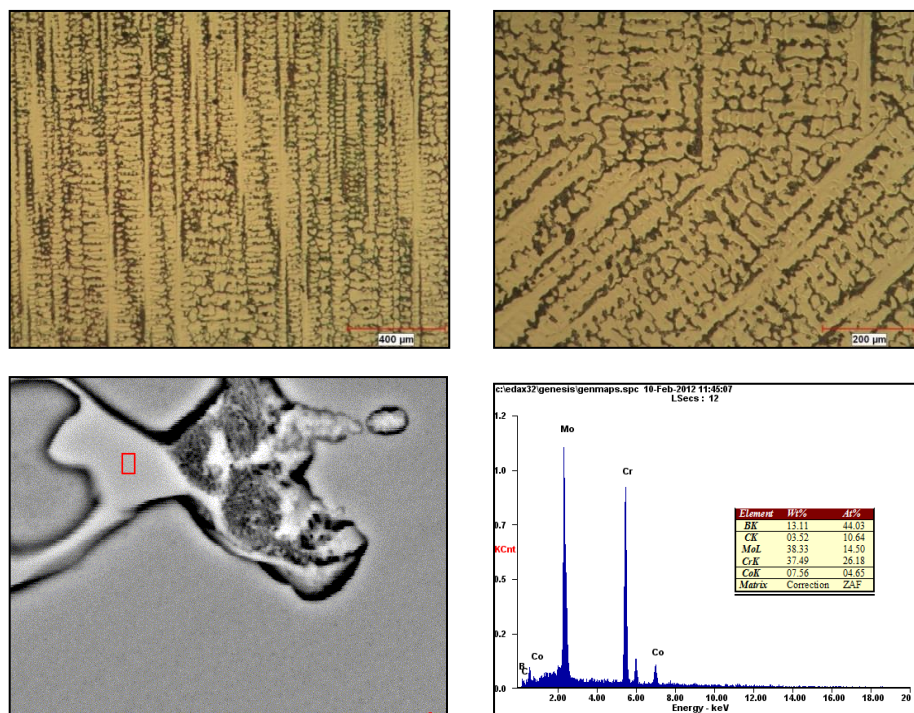


Figura 16. SEM 400 μm y 200 μm y EDS. Aleación 8. 0 días

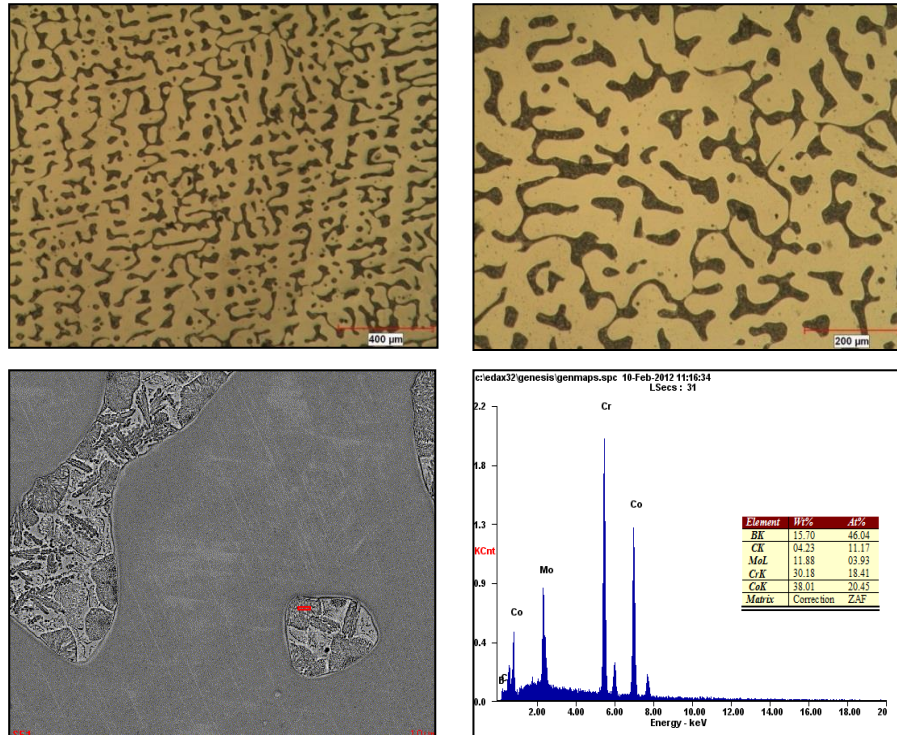


Figura 17. SEM 400 μm y 200 μm y EDS. Aleación 9. 0 días

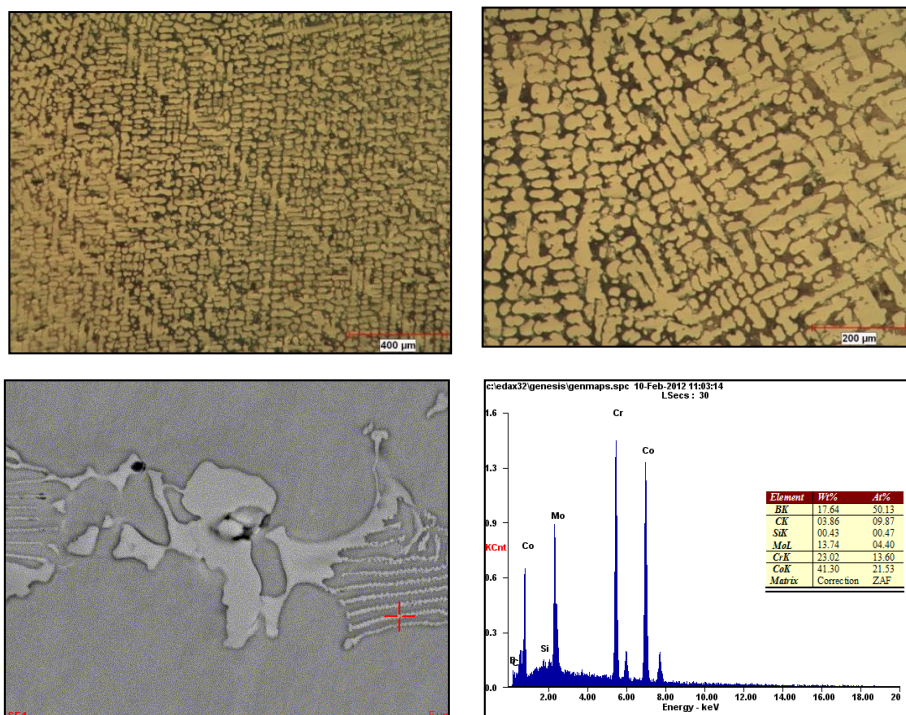
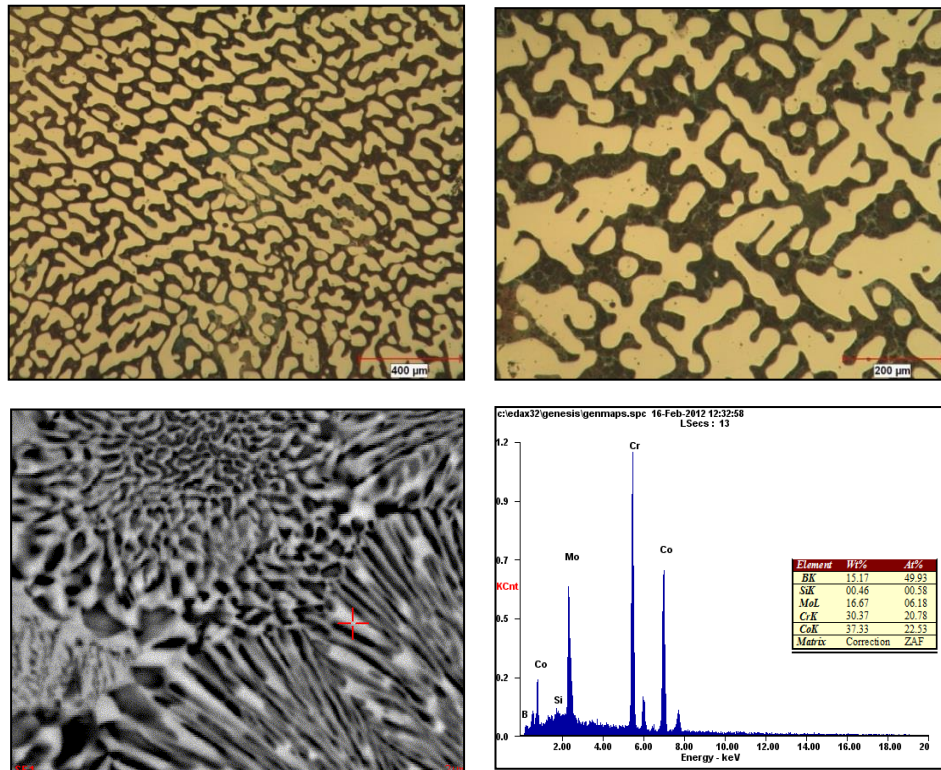


Figura 18. SEM 400 μm y 200 μm y EDS. Aleación 10. 0 días



Microscopias Electrónicas de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Energía Dispersa por Rayos X (EDS), para día 21.

Figura 19. SEM 500 μm y 50 μm . Aleación 10. 21 días

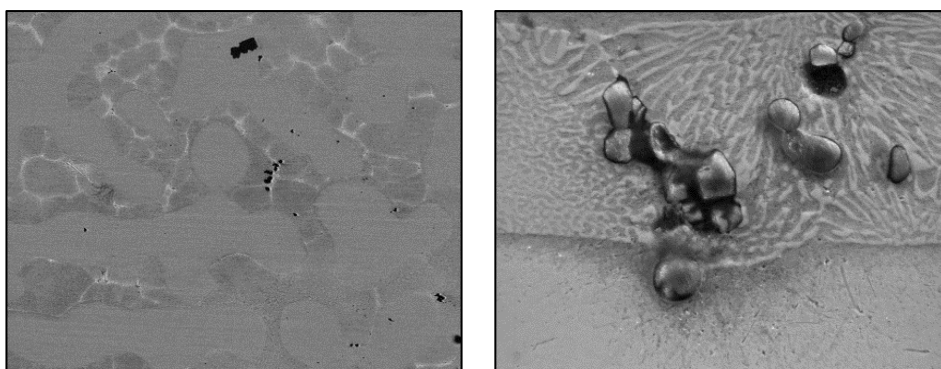


Figura 20. SEM 500 μm y 50 μm y EDS. Aleación 2. 21 días

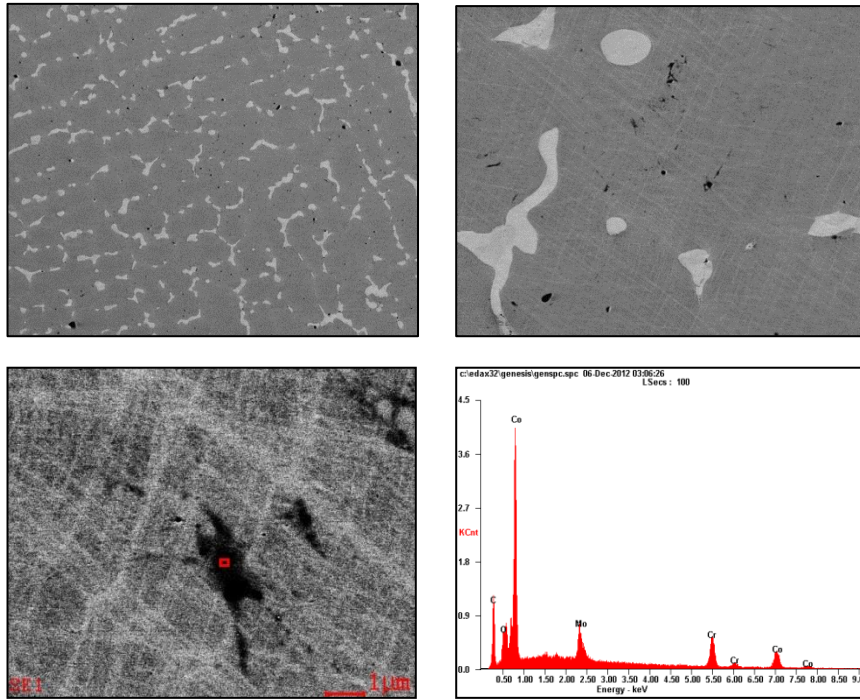
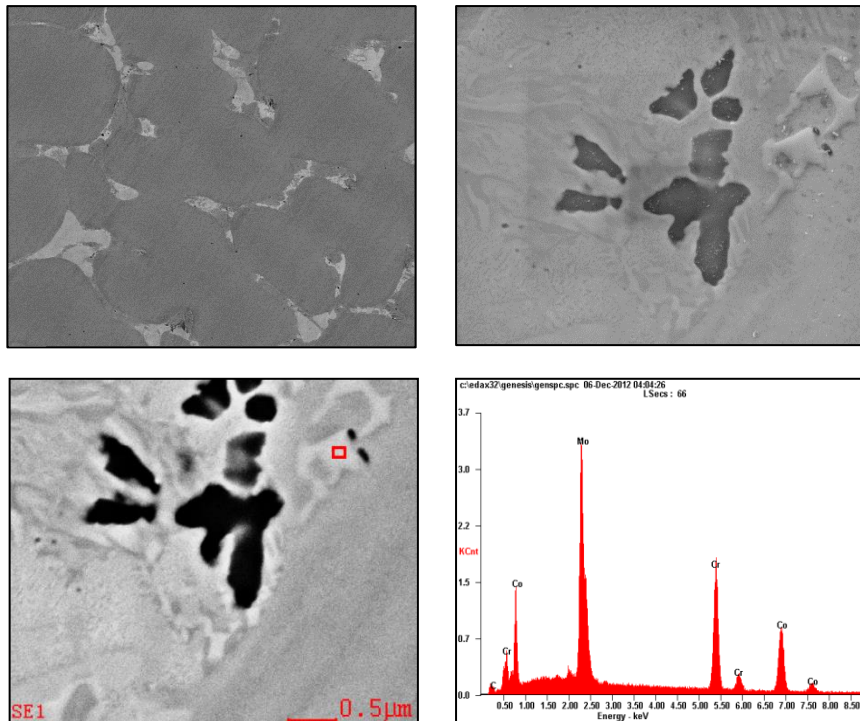


Figura 21. SEM 500 μm y 50 μm y EDS. Aleación 6. 21 días



Anexo C. Posibles reacciones que ocurren en el ensayo de voltamperometría cíclica para la aleación ASTM F 75

Tabla 6.¹

No.	Reaction	Equilibrium potential
1	$\text{Co} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CoO} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$E_o = 0.095 - 0.059 \text{ pH}$
2	$2 \text{Co}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Co}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$E_o = 1.746 - 0.177 \text{ pH} - 0.059 \log [\text{Co}^{2+}]$
3	$\text{Mo} + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MoO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$E_o = -0.072 - 0.059 \text{ pH}$
4	$\text{MoO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MoO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$E_o = 0.606 - 0.118 \text{ pH} + 0.029 \log [\text{MoO}_4^{2-}]$
5	$2 \text{Cr} + 3 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$	$E_o = -0.654 - 0.059 \text{ pH}$
6	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2 \text{CrO}_4^{2-} + 10 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$	$E_o = 1.311 - 0.098 \text{ pH} + 0.019 \log [\text{CrO}_4^{2-}]$

¹ Tabla tomada de M. Pourbaix, 'Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions' (NACE, Cebelcor, Huston, Brussels, 1974).

Anexo D. Gráficos y valores (valores de salida del programa Z view) de los circuitos eléctricos equivalentes aleación 0,062% en B y TT.

R1, R2, Ws1-R, Ws1-R, Ws1-T y Ws1-P en ohm (Ω).

CPE1-T, CPE1-P, CPE2-T, CPE2-P, C1, y C2 en Farat (F).

Figura 22. Circuito equivalente Aleación con 0,062% en boro y T.T. Día 0

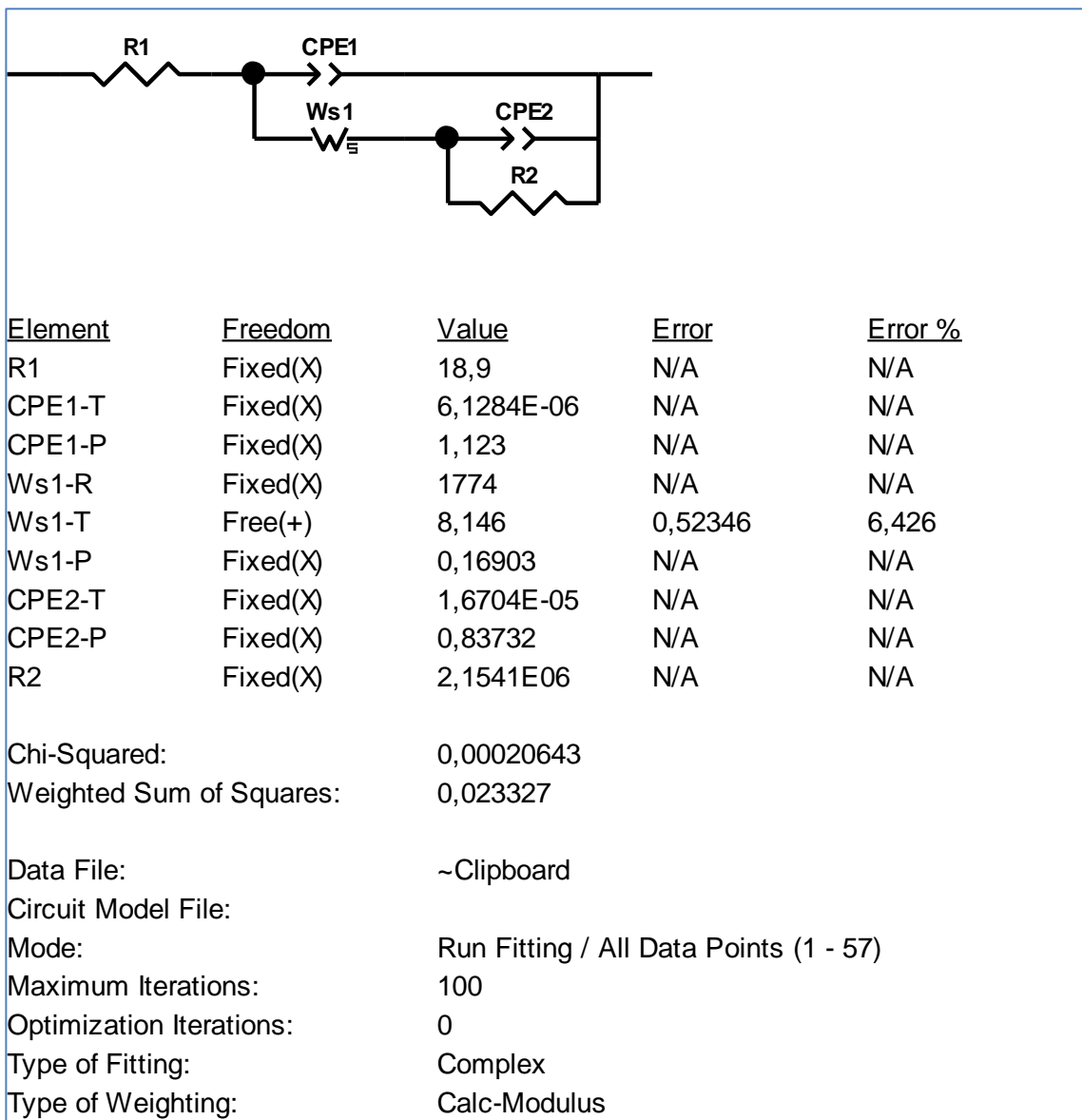


Figura 23. Circuito equivalente Aleación con 0,062% en boro y T.T. Día 7

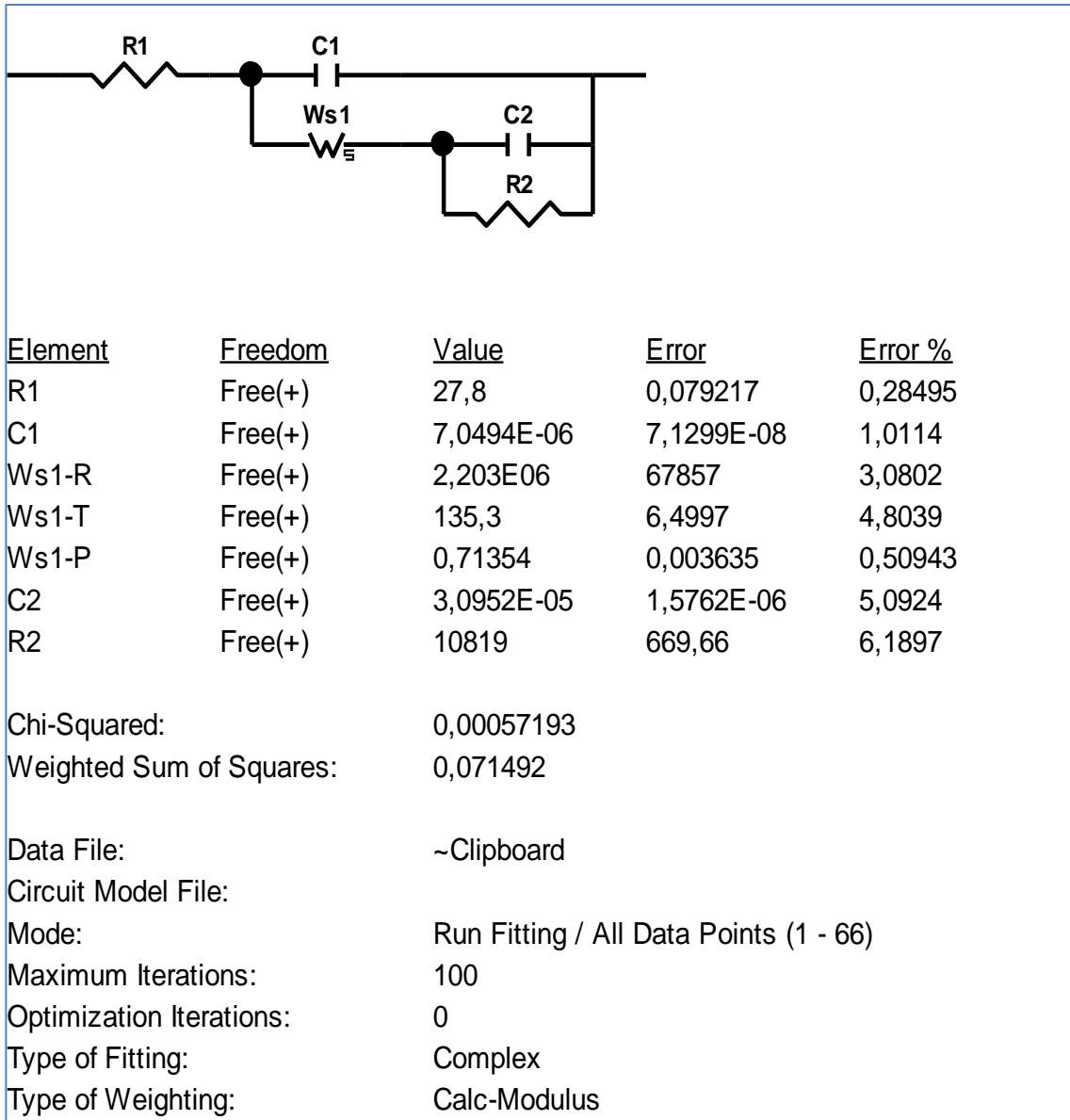
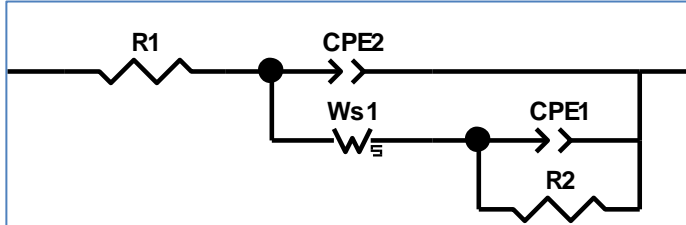


Figura 24. Circuito equivalente Aleación con 0,062% en boro y T.T. Día 15



<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Fixed(X)	13,83	N/A	N/A
CPE2-T	Fixed(X)	1,8611E-05	N/A	N/A
CPE2-P	Fixed(X)	0,89292	N/A	N/A
Ws1-R	Fixed(X)	2,6082E05	N/A	N/A
Ws1-T	Fixed(X)	0,075729	N/A	N/A
Ws1-P	Fixed(X)	0,84165	N/A	N/A
CPE1-T	Fixed(X)	5,1049E-06	N/A	N/A
CPE1-P	Fixed(X)	0,76916	N/A	N/A
R2	Free(+)	4,6981E06	6,8767E05	14,637

Chi-Squared: 0,0008171

Weighted Sum of Squares: 0,079258

Data File: ~Clipboard

Circuit Model File:

Mode: Run Fitting / All Data Points (1 - 49)

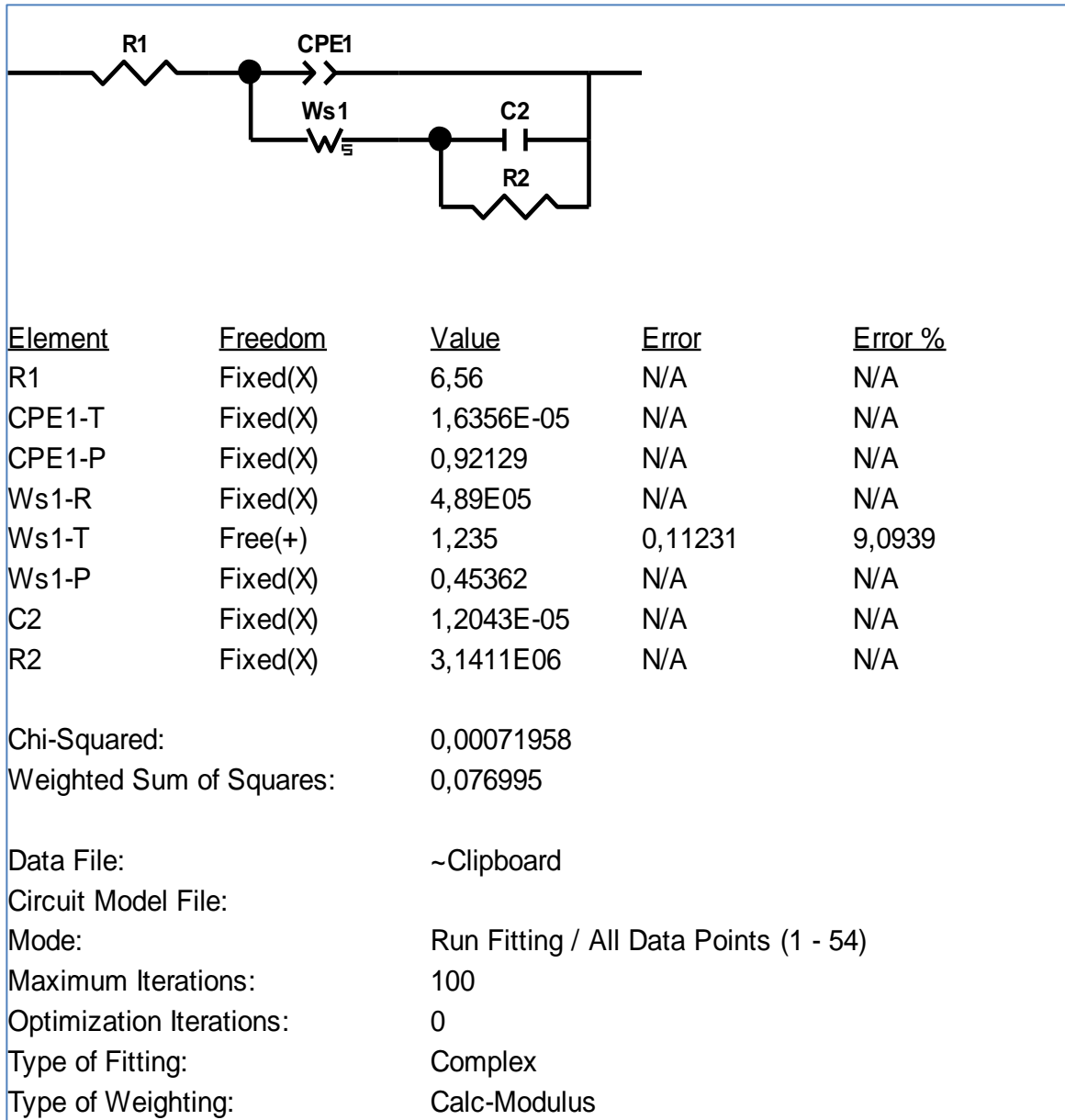
Maximum Iterations: 100

Optimization Iterations: 0

Type of Fitting: Complex

Type of Weighting: Calc-Modulus

Figura 25. Circuito equivalente Aleación con 0,062% en boro y T.T. Día 21



Anexo E. Técnicas electroquímicas

Resistencia a la Polarización Lineal

La Resistencia a la Polarización Lineal (RPL) es un método que se emplea para determinar la velocidad de corrosión. Consiste en la aplicación de un sobrepotencial, respecto del potencial de equilibrio, lo suficientemente pequeño como para no alterar el sistema pero suficiente para poder conocer el comportamiento del electrodo en un medio determinado frente a las reacción de oxidación-reducción. Sus ventajas radican en que es un método sencillo, práctico y no destructivo. Entre sus desventajas están en que este método solo mide corrosión en general y en algunos casos puede presentar valores erróneos en metales que presentan velocidades de corrosión demasiado bajas [4] [49].

Curvas Potenciodinámicas de Polarización

Las Curvas Potenciodinámicas de Polarización, son curvas hipotéticas que muestran las zonas activas y activo-pasivas del comportamiento de un ánodo por medio de la aplicación de un potencial dado entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, lo que genera un paso de una corriente entre la muestra y el contraelectrodo. Este tipo de pruebas permiten obtener el potencial y la intensidad de corrosión y así mismo identificar la conducta activa-pasiva de la aleación en estudio [5].

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica estudia la respuesta en corriente de los materiales a señales de pequeñas amplitudes alternas de potencial de una amplia variación de frecuencias. Esta técnica puede determinar en principio un amplio número de parámetros fundamentales relacionados a la cinética. En el desarrollo de las mediciones se manifiesta la absorción de energía eléctrica a

frecuencias discretas en la superficie del material a causa de los diferentes procesos que se desarrollan en el sistema, lo que causa un tiempo de retraso y un ángulo de fase medible entre el tiempo dependiente de la excitación y la señal de respuesta [26].

Voltamperometría cíclica

Este método consiste en variar el potencial de electrodo de una manera lineal entre dos límites: el potencial inicial de electrodo E_i y el potencial final de electrodo E_f , tal que se pruebe la reactividad del sistema electroquímico sobre un amplio rango de potenciales a una única velocidad de barrido [24]. Las características de los picos de un diagrama pueden ser usados para adquirir información cualitativa acerca de las velocidades relativas de reacción y difusión de reactantes en un sistema electroquímico dado. Un voltamperograma puede representar varios picos anódicos y catódicos debido a los mecanismos intrínsecos de reacción presentes en el sistema [52].