

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

**FREDY WLADIMIR RIAÑO MÉNDEZ**

**JULIAN ANDRÉS TARAZONA BARAJAS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS**

**ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**BUCARAMANGA**

**2012**

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

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

**FREDY WLADIMIR RIAÑO MÉNDEZ**

**JULIÁN ANDRÉS TARAZONA BARAJAS**

**DIRECTOR:**

**Ph.D DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS**

**ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**BUCARAMANGA**

**2012**

## **AGRADECIMIENTOS**

*A nuestro director Darío Yesid Peña Ballesteros, Ing. M.Sc en metalurgia, Ph.D en corrosión, por su dedicación y respaldo durante el desarrollo de este trabajo de investigación.*

*Al Profesor Custodio Vásquez. Ing. Magister, por su aporte científico para el desarrollo de esta investigación.*

*A la Universidad Nacional Autónoma de Nuevo León, México (UANL) por hacernos parte de su trabajo investigativo.*

*Al grupo de investigación en corrosión (GIC) y la estudiante de maestría en corrosión Laura Quiroz, quienes nos acompañaron en este proceso.*

*A los profesores de la escuela de ingeniería química por su aporte en conocimiento que nos brindaron durante nuestro ciclo como estudiantes universitarios, muchas gracias.*

*A nuestros amigos y compañeros por su apoyo incondicional.*

## DEDICATORIA

*A Dios: Con el corazón rebosante de alegría primeramente quiero honrar con este trabajo, que representa la culminación de más de cinco años de esfuerzo, lágrimas y altibajos, a quien merece toda gloria y alabanza, mi Dios. Tú Señor lo hiciste todo posible. A ti te entregué mi carrera, me guiaste de regreso al camino correcto en momentos cuando lo creí todo perdido, me fortaleciste, me renovaste, por esto y mucho más, gracias Jesús. Madre María, gracias por interceder, gracias por confortarme.*

*A mis padres: Especialmente a mi madre Eloina Méndez por contribuir en cuanto les fue posible para hacer de mí un gran hombre, por sus incontables sacrificios y por ayudarme a alcanzar mis metas personales y académicas.*

*A mis hermanos Yhair, Diego Y Edward por ser parte esencial en mi vida, por compartir conmigo en las buenas y en las malas, por permitirme el honor de ser su amigo y su más cercano ejemplo a seguir y por aportar felicidad a mis días.*

*A mis amigos y compañeros: por su comprensión y ayuda incondicional en la formación integral como estudiante.*

*A mis colega: Julián Tarazona con quien tengo el privilegio de compartir esta tesis, por compartir tantas emociones en estos años, por ser parte de este equipo de trabajo y sobre todo por la amistad y hermandad que juntos hemos cultivado durante el recorrido de este arduo camino.*

*A todos mis profesores: Porque con su esmero y orientación han contribuido significativamente en mi formación académica y profesional.*

*A la Universidad Industrial de Santander y en especial a la escuela de Ingeniería Química por permitirme ser parte de una generación de triunfadores y gente productiva para el país.*

**FREDY WLADIMIR RIAÑO MÉNDEZ**

## DEDICATORIA

*Agradezco a Dios por permitirme alcanzar mis metas propuestas, y esta es una de ellas. Me dio fortaleza para seguir firmemente durante este proceso y culminar con esta etapa de mi vida.*

*A mi madre, la señora Elva Barajas quien ha sido en mi vida la promotora de todos mis logros, en especial este. Gracias madre por el apoyo incondicional y la entrega amorosa que me has brindado en mi vida personal y profesional. Quiero decirte que te amo mucho y te dedico este triunfo.*

*A mis hermanos: Luis, Claudia, Edgard y Genny, los cuales siempre creyeron en mí y me apoyaron en cada momento.*

*A mis sobrinos, también los quiero hacerlos parte de este logro alcanzado y motivarlos para que sigan estudiando y puedan ser en el futuro profesionales.*

*A mis demás familiares les agradezco el apoyo brindado durante este proceso.*

*A mis compañeros y amigos, en especial a Fredy Riaño por su verdadera amistad y apoyo durante toda la carrera.*

**JULIAN ANDRÉS TARAZONA BARAJAS.**

## TABLA DE CONTENIDO

1.	INTRODUCCIÓN.....	18
2.	OBJETIVOS.....	19
3.	FUNDAMENTO TEÓRICO.....	20
3.1	ALEACIONES EN BASE COBALTO.....	20
3.1.1	Composición química.....	21
3.1.2	Comportamiento a la corrosión de las aleaciones CoCrMo.....	22
3.1.3	Efecto del Cobalto y el Cromo.....	23
3.1.4	Efecto de la adición de Boro.....	24
3.1.5	Microestructura de la aleación ASTM F75.....	24
4.	METODOLOGÍA.....	27
4.1	CHARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN ASTM F75.....	27
4.2	PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS.....	27
4.3	CONDICIONES DE ENSAYO.....	27
4.4	MONTAJE EXPERIMENTAL - ENSAYO DE INMERSIÓN.....	28
4.5	DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	29
4.6	ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS.....	29
4.6.1	Potencial vs tiempo.....	30
4.6.2	Resistencia a la polarización lineal.....	30
4.6.3	Curvas de polarización Tafel.....	30
4.6.4	Espectroscopía de impedancia Electroquímica.....	31
4.6.5	Voltamperometría cíclica.....	31
5.	ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	33
5.1	MICROESTRUCTURA DE LA ALEACIÓN ASTM F75.....	33
5.2	POTENCIAL VS TIEMPO (OCP).....	36
5.3	CÁLCULO DE LA RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL.....	36
5.4	EXTRAPOLACIÓN DE LAS PENDIENTES DE TAFEL.....	38
5.5	ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.....	41
5.5.1	Descripción del circuito equivalente propuesto.....	43

5.6	VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA. ....	46
6.	CONCLUSIONES. ....	47
7.	RECOMEDACIONES. ....	48
8.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS. ....	49
9.	ANEXOS. ....	54

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. a) Microestructura típica de la aleación ASTM F75, b) microestructura correspondiente a fases $\alpha$ y $\sigma$ de tipo $M_{23}C_6$ .....	26
Figura 2. Micrografía electrónica de la aleación ASTM F75. (SEM) .....	33
Figura 3. Micrografía electrónica (SEM) de la aleación ASTM F75 para zonas interdendríticas.. .....	34
Figura 4. Difractograma de rayos X para la aleación ASTM F75 .....	35
Figura 5. Curvas de resistencia a la polarización lineal. ....	37
Figura 6. Curvas de polarización potenciodinámicas para la aleación ASTM F75.. .....	39
Figura 7. Variación de la velocidad de corrosión respecto al tiempo de inmersión. ....	41
Figura 8. Diagramas de Nyquist para diferentes porcentajes de Boro y tiempos de inmersión. ....	42
Figura 9. Circuito equivalente para solución Ringer-aleación ASTM F75. ....	43
Figura 10. Voltamperograma para la aleación de CoCrMo con 0.3% de boro y 0 días de inmersión en solución Ringer.....	46
Figura 11. Montaje experimental para ensayos de inmersión y electroquímicos ....	56
Figura 12. Evolución temporal del potencial para la aleación ASTM F75 en solución Ringer. ....	57
Figura 13. Resistencia a la polarización lineal.....	58
Figura 14. Variación de la velocidad de corrosión en función del tiempo. ....	60
Figura 15. Extrapolación de las pendientes de Tafel. ....	61
Figura 16. Circuito equivalente para la aleación ASTM F75 con 0.3% de boro y 0 días. ....	64
Figura 17. Circuito equivalente para la aleación ASTM F75 con 0.3% de boro y 7 días. ....	64
Figura 18. Circuito equivalente para la aleación ASTM F75 con 0.3% de boro y 15 días. ....	65

Figura 19.Circuito equivalente para la aleación ASTM F75 con 0.3% de boro y 21 días.....65

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Variables de estudio.....	29
Tabla 2. Valores de resistencias y capacitancias para la aleación con 0,3% de boro.....	44
Tabla 3. Composición química de la aleación CoCrMo - ASTM F-75, y muestras de prueba .....	54
Tabla 4. Composición química de la solución Ringer.....	55
Tabla 5. Datos obtenidos de la resistencia a la polarización lineal.....	60
Tabla 6. Datos obtenidos para la extrapolación de las pendientes de Tafel. ....	63
Tabla 7. Posibles reacciones químicas para el sistema CoCrMo-B- solución Ringer .....	66

## LISTA DE ANEXOS

Anexo 1.Composición química de la aleación CoCrMo - ASTM F-75 .....	54
Anexo 2.Solución Ringer .....	55
Anexo 3.Montaje Experimental. ....	56
Anexo 4.Curvas de potencial vs tiempo (OCP). ....	57
Anexo 5.Resistencia a la polarización lineal (RPL). ....	58
Anexo 6.Extrapolación de las pendientes de Tafel. ....	61
Anexo 7.Circuitos equivalentes. ....	64
Anexo 8.Reacciones químicas. ....	66

## RESUMEN

**TITULO: EVALUACIÓN DEL EFECTO ALEANTE DEL BORO SOBRE LAS PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DE LA ALEACIÓN ASTM F75 EN SOLUCIÓN RINGER, MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS. \***

**AUTORES:** RIAÑO MÉNDEZ Fredy Wladimir y TARAZONA BARAJAS Julián Andrés. \*\*

**PALABRAS CLAVES:** Biomateriales, Vitallium; Solución Ringer, Propiedades Electroquímicas.

La aleación ASTM F 75 también conocida comercialmente como vitallium, ha sido ampliamente utilizada en Implantes ortopédicos, prótesis dentales, y en piezas de turbocompresores, debido a que esta aleación tiene unas excelentes propiedades de resistencia mecánicas, resistencia a la corrosión y resistencia a la fluencia a temperaturas elevadas; la mayoría de estas propiedades se deben a su microestructura y sus microconstituyentes. La modificación de estos parámetros por consiguiente altera las propiedades tanto mecánicas como electroquímicas de las aleaciones. En este trabajo de investigación se estudia el efecto aleante del Boro sobre las propiedades electroquímicas de la aleación ASTM F 75, mediante técnicas electroquímicas de Resistencia a la Polarización Lineal (RPL), Curvas de polarización Tafel, Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) y Voltametría cíclica; determinando así el tipo de daño superficial de la aleación después de la exposición de la misma a una solución Ringer durante 21 días.

Los resultados obtenidos muestran que el comportamiento de la aleación de CoCrMo con 0,3% boro es termodinámicamente más estable con menor tendencia a degradarse comparado con los otros porcentajes evaluados. Este comportamiento es atribuido a la influencia de la microestructura del material, y a la formación de una capa pasiva delgada y estable de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) sobre la superficie de la aleación.

---

\* Proyecto de investigación.

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

## ABSTRACT.

**TITLE:** EVALUATION OF THE EFFECT OF BORON ON THE ALLOYING ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF ALLOY ASTM F75 IN RINGER'S SOLUTION, USING ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES.\*

**AUTHORS:** RIAÑO MÉNDEZ Fredy Wladimir y TARAZONA BARAJAS Julián Andrés. \*\*

**KEY WORDS:** Biomaterials, Vitallium, Ringer's solution, Electrochemical Properties.

ASTM F 75 alloy known commercially as vitallium also has been widely used in orthopedic implants, dental prostheses, and in parts of turbochargers, because this alloy has excellent mechanical strength properties, corrosion resistance and creep resistance at elevated temperatures, most of these properties are due to its microstructure and microconstituents. Changing these parameters accordingly alters the mechanical and electrochemical properties of alloys. In this research we study the alloying effect of boron on the electrochemical properties of the alloy ASTM F 75, using electrochemical techniques of linear polarization resistance (LPR), Tafel polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and Cyclic Voltammetry, thereby determining the type of surface damage of the alloy after exposure thereof to a Ringer solution for 21 days.

The results show that the behavior of CoCrMo alloy with 0.3% boron is thermodynamically more stable with less tendencies to degrade compared with the other levels evaluated. This behavior is attributed to the influence of the microstructure of the material, and the formation of a thin, stable passive layer of chromium oxide ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) on the surface of the alloy.

---

\* Research project.

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

## 1. INTRODUCCIÓN

El uso cada vez más constante de biomateriales para restaurar partes del cuerpo humano ha exigido el desarrollo de tecnologías diferenciadas en la fabricación de productos que atiendan a las necesidades de materiales implantables, garantizando propiedades mecánicas, físicas, químicas y biológicas, de manera que, al entrar en contacto con tejidos y fluidos de los seres vivos, de forma transitoria o permanente, deben componer un estado biocompatible.

Estos estudios se basan principalmente en el mejoramiento de las propiedades mecánicas y químicas (resistencia a la corrosión) a través de la modificación de la microestructura del material y la adición de nuevos microconstituyentes, y su consolidación exige investigación y desarrollo intrínsecamente ligado a la aplicación.

Actualmente las aleaciones en base cobalto, en especial la aleación Co28Cr6Mo ASTM F 75, ha sido ampliamente utilizada en implantes ortopédicos y prótesis dentales, debido a que esta aleación tiene unas excelentes propiedades de resistencia mecánicas y resistencia a la corrosión, sin embargo, tiene un alto costo de fabricación. Países como Taiwán, Croacia, Polonia, Alemania y especialmente México se han interesado en esta aleación. Sus investigaciones se centran en la implantación de iones de boro, el cual ofrece rigidez y resistencia al desgaste [15].

En este trabajo de investigación se evaluará el efecto aleante del boro sobre las propiedades electroquímicas de la aleación ASTM F 75, determinando el tipo de daño superficial después de estar en contacto con una solución Ringer durante 21 días.

Esta investigación hace parte de un proyecto de Colciencias, denominado **“Desarrollo de estudios de desgaste y deterioro por corrosión en aleaciones biocompatibles recubiertas”**. Código interno 9412.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GENERAL**

- Evaluar el efecto aleante del boro sobre las propiedades electroquímicas de la aleación ASTM F75 en solución Ringer, mediante técnicas electroquímicas.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Evaluar el comportamiento electroquímico de la aleación ASTM F 75, aleada con diferentes porcentajes de boro en solución Ringer, mediante técnicas electroquímicas de Resistencia a la Polarización Lineal (RPL), Curvas de polarización Tafel, Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) y Voltamperometría cíclica.
- Determinar el tipo de daño superficial después de la exposición de la muestra a la solución Ringer durante 21 días.

### 3. FUNDAMENTO TEÓRICO

#### 3.1 ALEACIONES EN BASE COBALTO

Las aleaciones CoCrMo (ASTM F75) son actualmente una de las aleaciones más importantes para aplicaciones ortopédicas. Esta aleación se caracteriza por su alto grado de resistencia al desgaste, dureza y resistencia a la corrosión, y es, por lo tanto, el metal de elección para articulaciones de cadera y rodilla [15].

Las características mencionadas anteriormente están atribuidas principalmente a los tratamientos térmicos que se le hacen en intento de alterar la microestructura para mejorar las propiedades mecánicas. Sin embargo, el efecto que esto tiene en el comportamiento a la corrosión es menos conocido. Varios autores se han dedicado a la investigación de sus propiedades mecánicas, el comportamiento a la corrosión y su grado de tolerancia por los tejidos en condiciones fisiológicas simuladas.

Estas investigaciones se basan principalmente en el empleo de técnicas electroquímicas para determinar el comportamiento de la aleación ASTM F75 bajo fluidos corporales simulados, más específicamente, en los mecanismos pertinentes en los estados de corrosión y pasivación en términos de potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ), la densidad de corriente de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ), y resistencia a la polarización lineal ( $R_{\text{pL}}$ ), demostrándose que este tipo de aleaciones presentan un comportamiento idóneo para ser usadas como implantes médicos, presentando bajas velocidades de corrosión, una pasivación espontánea que cambia a través del tiempo de contacto con los fluidos corporales simulados. Primeramente el comportamiento es resistivo en mayor medida estableciendo las heterogeneidades de la película pasiva, y posteriormente hay un comportamiento más capacitivo, que indica la estabilidad y homogeneidad de la película formada [1, 3, 12, 6,36].

Además mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y espectroscopía de rayos X (DRX) se caracterizan las películas de óxido pasivas formadas por

oxidación electroquímica de la aleación ASTM F75 en solución fisiológica simulada [14].

### **3.1.1 Composición química**

Comúnmente hay dos tipos de aleaciones CoCrMo utilizados para aplicaciones biomédicas, que dependen del nivel de carbono añadido. Se pueden llamar “alto contenido de carbono” (usualmente 0.15-0.25% en peso) o “bajo contenido de carbono” (Por lo general menos de 0,06% en peso) dependiendo de la cantidad añadida en el proceso de colada [37]. Adiciones de carbono entre 0,1 y 0,3% en peso se ha demostrado que favorecen la formación de carburos que aumentan la resistencia al desgaste [20]. Estos carburos que se forman en la superficie de la aleación son mucho más duros que la matriz de las aleaciones de modo que protegen la superficie del desgaste. El alto contenido de carbono también ha demostrado tener resistencia a la corrosión en condiciones de desgaste [37].

Sin embargo, ambas aleaciones tienen un equilibrio de cobalto de 60% en peso. Hay aproximadamente 28% de cromo que forma una película pasiva de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) que se crea espontáneamente en la superficie del metal [1,6,14,34,36]. Esto da una buena resistencia a la corrosión mediante la separación del metal en ambientes acuosos [34]. El porcentaje de Molibdeno está entre 5-7% en peso, y se utiliza para mejorar las propiedades mecánicas de la aleación, ya que proporciona refuerzo a la solución sólida y buena resistencia a la corrosión localizada [34,37].

Las aleaciones de CoCrMo para implantes ortopédicos tienen composiciones químicas similares basadas en las normas ASTM [4]. La composición química de la aleación ASTM F75 se muestra en la tabla 3 (ver anexo 1).

### 3.1.2 Comportamiento a la corrosión de las aleaciones ASTM F75

Durante la solidificación de la aleación, los carburos de cromo solidifican lejos de la matriz, provocando la disminución del elemento altamente resistente a la corrosión. Esta microsegregación preferencial del cromo provoca una zona adyacente pobre de carburos de cromo, que a su vez genera zonas activas de corrosión. En estas áreas circundantes a los carburos se dará el ataque localizado [32].

Además, los poros y grietas que se pueden formar en la matriz permiten acelerar la velocidad de corrosión debido a que la matriz comienza a corroerse a un ritmo más rápido que las zonas donde hay carburos, pequeñas imperfecciones se desarrollarán en la superficie debido a un ataque no uniforme [32]. Estas imperfecciones (los carburos resistentes a la corrosión) sobresalen y pueden causar hendeduras profundas en la matriz más suave de la superficie opuesta, esto se denomina desgaste cuerpo abrasivo. La rugosidad retira la película protectora de óxido, afectando también las capas sub-superficiales en la aleación. La rugosidad puede causar una aspereza pequeña, que puede salir de la superficie de la articulación, permaneciendo entre las dos superficies y causar desgaste abrasivo. El carburo más duro puede permanecer en medio de las dos superficies o puede quedar incrustado en la matriz opuesta más suave, lo que modifica la película protectora de óxido, dando paso a que la solución al entrar en contacto con la superficie del material expuesto acelere el proceso de corrosión. [8,21].

Debido a la formación de una película pasiva, rica en óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) las aleaciones CoCrMo muestran una alta resistencia a la corrosión. Cuando un metal se encuentra en un estado pasivo pero todavía se corroe en un modo muy lento y uniforme, éste se resiste a la tendencia termodinámica de disolverse rápidamente. Esta condición se logra cuando una película pasiva de óxido está formada en la superficie del metal. Películas pasivas de óxido pueden variar en espesor,

composición química, así como en estados de oxidación y se ven afectados por un número de factores, incluyendo el pH, el potencial de corrosión y la composición del electrolito [14,17,23].

Cuando una aleación se pone en contacto con un electrolito, la película de óxido formada sufre disolución continua/despasivación, procesos de crecimiento y repasivación. Sin embargo, si la velocidad de disolución es alta, entonces la disolución activa de los iones metálicos producirá la aceleración de la velocidad de corrosión [4].

### **3.1.3 Efecto del Cobalto y el Cromo**

Las aleaciones de CoCrMo tienen dos fases que consisten en una matriz en solución sólida de cobalto y carburos metálicos. Las propiedades de los materiales están relacionadas con la naturaleza cristalográfica del cobalto, el efecto del fortalecimiento de la solución sólida del cobalto y el molibdeno y la formación de carburos extremadamente duros, y la resistencia a la corrosión debido al cromo [5,17]. Algunas de las propiedades mecánicas se incrementan por la microestructura de grano fino y es homogénea, mientras que el comportamiento electroquímico está relacionado con el contenido de carbono, y por lo tanto la resistencia abrasiva se ve afectada por el porcentaje de carburos.

La resistencia a la corrosión de la aleación CoCrMo es el resultado de la formación de una delgada película pasiva de óxido en su superficie. Este óxido que consta de una mezcla de cromo y cobalto, en efecto actúa como una barrera física a la transferencia de carga [15,38] y, por lo tanto proporciona resistencia a la corrosión de la aleación [18]. Se ha encontrado que el molibdeno solamente forma películas en una atmósfera de aire, que se disuelve fácilmente cuando se expone a un electrolito [38]. La integridad de la capa de óxido ha sido fuertemente correlacionada con la estabilidad química y mecánica de los implantes. Al ser una película extremadamente delgada, de 1 a 4nm de espesor es susceptible a la fractura debido a la carga mecánica que se genera por abrasión [34].

### **3.1.4 Efecto de la adición de boro**

Por décadas el elemento no metálico boro ha sido utilizado como un elemento de aleación muy interesante, más particularmente debido al efecto general de aumento en el endurecimiento de las aleaciones. Una de las ventajas de la adición del boro es su alto grado de solubilidad, y las pequeñas cantidades para generar el efecto de endurecimiento.

El efecto más beneficioso del boro es cuando se encuentra en solución sólida, ya que de esta manera aumenta la templabilidad del material; 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 [11].

Sólo unos pocos trabajos de investigación han estudiado el efecto aleante del boro frente a las propiedades electroquímicas de las aleaciones en base cobalto (CoCrMo) en fluidos corporales simulados. Sin embargo, se ha demostrado que mediante la adición de elementos tales como B, V y Zr a las aleaciones con memoria de forma o de aleaciones a base de Ti, ayudan a refinar el tamaño de grano en tal forma que tanto sus propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión se ven afectados positiva o negativamente dependiendo de si la aleación ha sufrido o no un tratamiento térmico previo [19].

### **3.1.5 Microestructura de la aleación ASTM F75**

Aunque el cobalto tiene una estructura cristalográfica hexagonal compacta (hcp) a temperatura ambiente, a temperaturas mayores de 400°C se transforma a estructura centrada en las caras (fcc). 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 [35].

Debido a la naturaleza compleja de la transformación hcp→fcc [9], la microestructura característica del estado as-cast consiste en una matriz dendrítica  $\alpha$ -fcc rica en cobalto en estado metaestable, más un precipitado eutéctico interdendrítico compuesto principalmente por carburos  $M_{23}C_6$ , fase  $\sigma$  y fase  $\alpha$  [22].

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, se presentan dos morfologías principales: una “tipo bloque” y otra “tipo perlita” producto de la reacción eutéctica, mezcla de finas láminas de carburo  $M_{23}C_6$  fase  $\sigma$  intercaladas con fase  $\alpha$ -fcc [7].

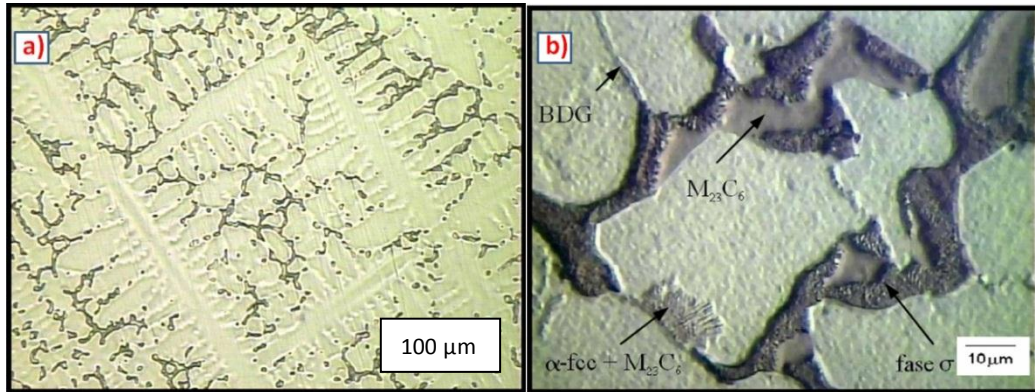
La densidad y tamaño de los precipitados aumentan con el contenido de carbono [26]. Además el contenido de nitrógeno afecta levemente el tamaño de grano, al incrementar su contenido se promueve por un lado, la formación de carburos  $M_6C$  más finos, en lugar del tipo  $M_{23}C_6$  [16].

Las reacciones eutécticas que se dan durante el tratamiento térmico incluyen la formación de precipitados de carburos, y una transformación de los carburos  $M_{23}C_6$  en  $M_6C$  y fase  $\sigma$  [2]. También se pueden encontrar la presencia de combinaciones complejas de carburos  $Co_3Mo/W_3C$  embebidas en la matriz rica en cobalto [10], junto a carburos  $M_{23}C_6$  y  $Cr_7C_3$ .

Además de las fases que precipitan interdendríticamente, algunas de las cuales deben ser evitadas por afectar negativamente las propiedades mecánicas, se produce microsegregación, que es la distribución inhomogénea de los elementos en solución sólida, lo que puede derivar en la formación de otras fases que provocan propiedades indeseables [17].

Las figura 1 muestran la microestructura típica de la aleación ASTM F75, y microestructura correspondiente a fases  $\alpha$  y  $\sigma$  de tipo  $M_{23}C_6$ .

**Figura 1.** A) Microestructura típica b) Microestructura correspondiente a fases  $\alpha$  y  $\sigma$  tipo  $M_{23}C_6$  [17]



**Fuente.** Los autores

## **4. METODOLOGÍA**

### **4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN ASTM F75**

Para efectos de este trabajo de investigación se trabajó con una aleación de cobalto ASTM F75 y muestras de prueba con 0%, 0,3%, 0,6% Y 1% de boro respectivamente. La composición química de estas muestras se presenta en la tabla 3 (ver anexo 1).

Para la caracterización de la microestructura característica de la aleación ASTM F75 se emplea la técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM). Además mediante difracción de rayos X (DRX) se caracteriza las fases de boruros y carburos presentes en la matriz de la aleación.

### **4.2 PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS**

El procedimiento empleado para la preparación de las probetas se realizó siguiendo la norma ASTM G1-03 [26]. Se midieron las dimensiones y áreas de cada probeta, su área promedio fue de  $1\text{cm}^2$ . El tratamiento de la superficie de todas las probetas se realizó con papel lija de carburo de silicio 600, 1200, 1500 y posteriormente un pulido en paño con alúmina de  $1.0\ \mu\text{m}$  y  $0.05\ \mu\text{m}$ , como agente abrasivo en una pulidora Buehler-MetaServ3000. Luego se limpiaron cada una de las muestras con etanol durante 15 minutos en un ultrasónico ELMA modelo LC 30/H.

### **4.3 CONDICIONES DE ENSAYO**

Todos los ensayos electroquímicos se realizaron con inmersión de las muestras en una solución Ringer. Esta solución es un fluido salino, que simula la composición en iones del medio fisiológico humano. Su composición química se muestra en la tabla 4 (ver anexo 2).

La celda electroquímica que se utilizó, es una celda de vidrio de capacidad de 400cm<sup>3</sup>. El tipo de electrodo de referencia usado en todos los ensayos fue un electrodo de Ag/AgCl-3M.de KCl, el cual tiene un potencial de referencia de 203.4mV a 30°C respecto al electrodo de referencia de hidrógeno.

En este trabajo de investigación todos los potenciales están referidos respecto al potencial de circuito abierto (OCP) vs Ag/AgCl.

En ensayos potencioestáticos y de impedancia se usó como contraelectrodo un alambre de platino. La temperatura de los ensayos fue de 37°C, con una oscilación de  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

#### **4.4 MONTAJE EXPERIMENTAL - ENSAYO DE INMERSIÓN**

Se suspendieron 16 muestras de la aleación CoCrMo con diferentes porcentajes de boro (0%, 0.3%,0.6%,1%) con un alambre de cobre aislado dentro de reactores de plástico con una capacidad de 20 mL, los cuales contenían solución Ringer, de manera que las muestras quedaron totalmente sumergidas.

Los reactores fueron sellados con sus respectivas tapas que tienen un agujero central por donde se introdujo el cable aislado de cobre, permitiendo que la probeta quedara suspendida en el fluido de prueba. Los reactores fueron colocados en un baño termostático de agua IKA- HB 10 digital, con el fin de que la solución dentro de los reactores se mantuviera en una temperatura de 37°C durante los 21 días de inmersión. El fluido de prueba se renovó semanalmente para reducir al mínimo los cambios en la solución de prueba. Se retiraron probetas al cabo de 7, 15 y 21 días de exposición, para realizar los ensayos electroquímicos (ver anexo 3).

## 4.5 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Las variables de estudio que intervienen en los ensayos propuestos se muestran en la tabla 1.

**Tabla 1.** Variables de estudio.

VARIABLE	VALORES			
Tiempo de inmersión (días)	0	7	15	21
% de boro (%Peso)	0	0,3	0,6	1

**Fuente.** Los autores

Debido a que el número de probetas es limitado, hacer un diseño experimental estadísticamente confiable no es recomendable, debido a que no se podrían realizar duplicados para comparar y calcular el porcentaje de error.

Para los ensayos realizados se trabajaron 16 probetas con diferentes porcentajes de boro para cada tiempo de inmersión. La variable de respuesta a medir fue la velocidad de corrosión en un tiempo específico de exposición al electrolito.

## 4.6 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

Los ensayos electroquímicos de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), Resistencia a la Polarización Lineal (RPL), Curvas de polarización Tafel y Voltamperometría Cíclica se realizaron con un Potenciostato Gamrry 600 controlado por un ordenador, usando una celda plana de tres electrodos: referencia, trabajo y contraelectrodo. En estos ensayos el área del electrodo de trabajo fue de  $1 \text{ cm}^2$ , densidad  $8,3 \text{ g/cm}^3$  y peso equivalente de 19,37 gramos.

Las condiciones a las cuales se realizaron los ensayos se describieron en el apartado 4.3. El montaje experimental se hizo en base a la norma ASTM G5-94 [27].

#### **4.6.1 Potencial vs tiempo**

Se realizaron medidas de la variación del potencial electroquímico de las muestras con el tiempo según la norma ASTM G31 [28]. Los ensayos se realizaron en circuito abierto con toma de medidas hasta alcanzar la estabilidad, definida como una variación de potencial inferior a 3mV durante 1 hora. Se obtuvieron curvas de potencial vs tiempo, las cuales permiten determinar el potencial de circuito abierto de las muestras estudiadas.

#### **4.6.2 Resistencia a la polarización lineal**

Se obtuvieron curvas de resistencia a la polarización lineal potenciodinámicas de las probetas utilizadas, siguiendo la norma ASTM G5-94 [29], variando el potencial y midiendo la densidad de corriente, (que es proporcional a la velocidad de corrosión) alrededor del valor de potencial ( $i=0$  A), a partir de los cuales se calcularon las resistencias a la polarización ( $R_p$ ). Los ensayos se realizaron con un potencial inicial de -20mV hasta 20 mV respecto al potencial de circuito abierto y una velocidad de barrido de 0,5 mV/s.

#### **4.6.3 Curvas de polarización Tafel**

Se realizaron curvas de polarización Tafel siguiendo la norma ASTM G3-89 [29]. Este ensayo se realizó aplicando un potencial eléctrico dado entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, lo que genera el paso de una corriente entre la muestra y el contra electrodo de platino.

Antes de realizar el ensayo se dejó estabilizar el sistema durante 1 hora. Después de este paso se realizó un barrido de potencial en el rango de -250~1000 mV respecto al potencial de circuito abierto, con una velocidad de barrido de 0,5 mV/s.

Estos ensayos permiten determinar el potencial y la intensidad de corrosión, mediante extrapolación de las pendientes Tafel a partir de las curvas obtenidas.

#### **4.6.4 Espectroscopía de impedancias**

La técnica consiste en la aplicación de un potencial eléctrico de frecuencia variable al material estudiado y en la medición en el campo complejo de la intensidad resultante. El montaje experimental usado es similar al usado para las curvas de polarización pero, a diferencia de éste se mide el desplazamiento del ángulo de fase respecto a la frecuencia del potencial aplicado.

La interpretación de los resultado experimentales en términos de parámetros de corrosión requiere del uso de una analogía entre el sistema material-medio estudiado y un circuito eléctrico. A partir de un esquema eléctrico (*circuito equivalente*) dado, es posible representar de diversas formas los parámetros obtenidos en los ensayos de espectroscopía de impedancias.

Lo ensayos de espectroscopia de impedancias se realizaron en base a las normas ASTM G3-89, G106, G102 [29,30,31]. Se aplicó un potencial eléctrico sinusoidal entre la probeta estudiada y el electrodo de referencia con una amplitud de 10 mV, un barrido de frecuencias desde 50000 Hz hasta 0,005 Hz y velocidad de barrido de 5 mV/s.

#### **4.6.5 Voltamperometría cíclica**

La Voltamperometría cíclica consiste en variar de una manera cíclica el potencial de un electrodo estacionario inmerso en una solución en reposo y medir la corriente resultante. La señal de excitación es un barrido de potencial lineal con

una onda de forma triangular. Las velocidades de barrido simétricas triangulares pueden variar desde unos cuantos milivoltios por segundo hasta cientos de voltios por segundo.

Esta señal de excitación triangular de potencial barre el potencial del electrodo de trabajo en dirección de ida y vuelta entre dos valores designados. El triángulo regresa a la misma velocidad y permite la visualización de un voltamperograma completo con las formas de las ondas anódicas (oxidación) y catódicas (reducción), unas sobre la otra [33]

Los ensayos de Voltamperometría cíclica se realizaron para tiempos de inmersión de 0 días y 21 días para todos los porcentajes de Boro evaluados. Los ensayos se hicieron con una velocidad de barrido de 5 y 50 mV/s para 4 ciclos, con  $E_{\text{inicial}}$  de 1V hasta  $E_{\text{final}}-1V$ , y una ventana de potencial comprendida entre 0,8V y -1V. Todos los potenciales respecto al electrodo de referencia.

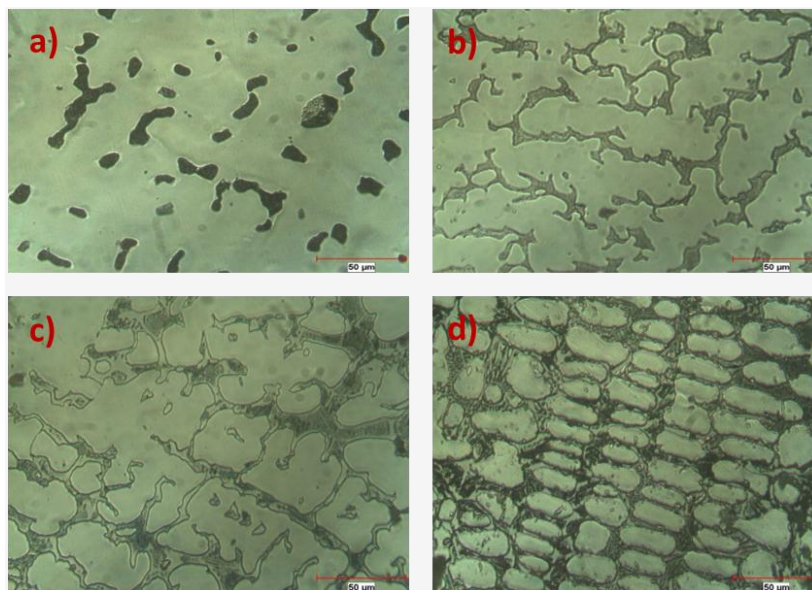
## 5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este apartado se muestran los resultados más importantes obtenidos en el desarrollo del trabajo de investigación, de acuerdo a la metodología propuesta en el inciso 4.

### 5.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DE TRABAJO

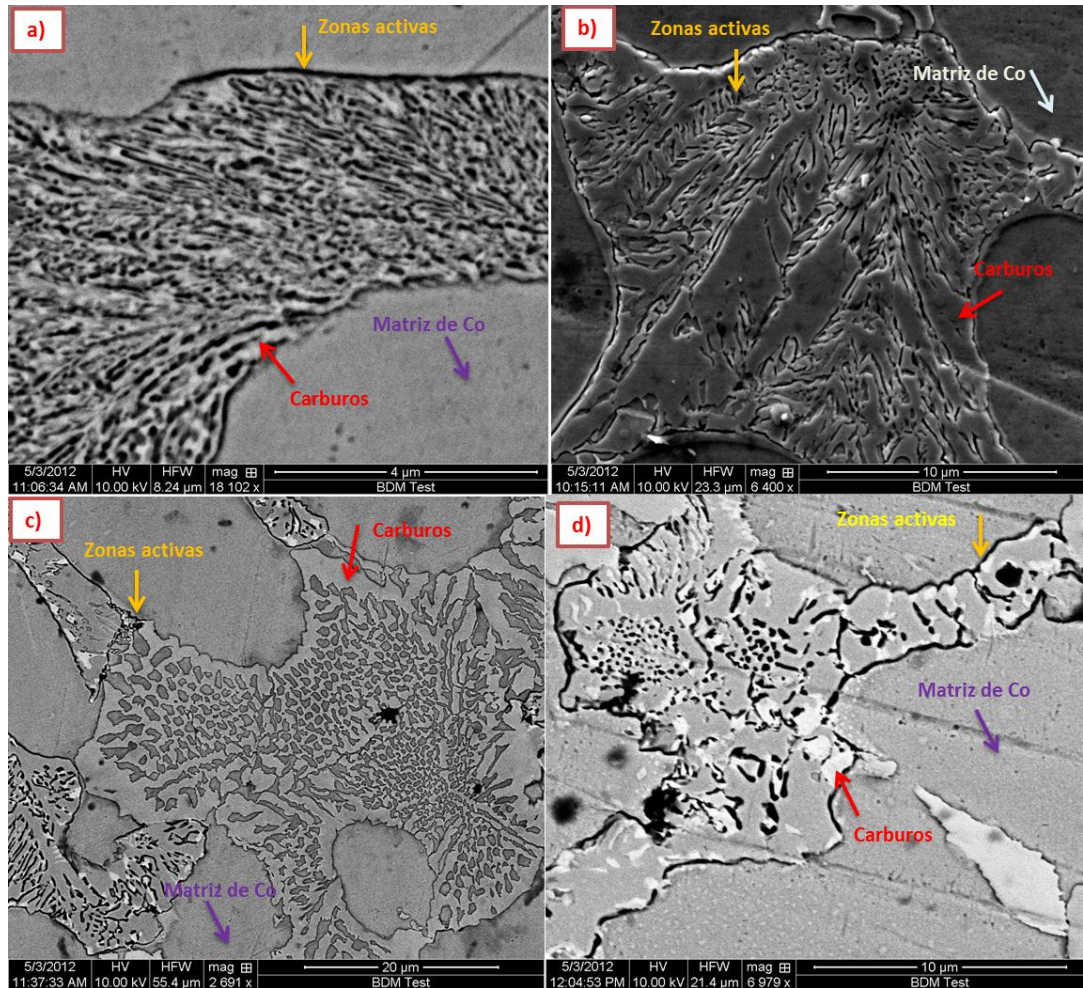
Con el objetivo de identificar las fases presentes en la aleación de CoCrMo aleada con diferentes porcentajes de boro, y caracterizar el tipo de carburos formados en el tratamiento se tomaron micrografías ópticas de bajas y altas magnificaciones para ampliar el campo visual y para identificar las fases presentes. Para una mejor identificación de las fases se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM) y se realizó un análisis EDS de las mismas, apoyadas por un análisis de difracción de rayos X. La figura 2 muestra la microestructura característica de la aleación CoCrMo usadas en el trabajo de investigación.

**Figura 2.** Micrografía electrónica de la aleación CoCrMo (SEM). a) 0% B; b) 0,3%B; c) 0,6%B; d) 1 %B.



**Fuente.** Los autores

**Figura 3.** Micrografía electrónica (SEM) de la aleación ASTM F75 para zonas interdendríticas. a) 0% B; b) 0,3%B; c) 0,6%B; d)1 %B.



**Fuente.** Los autores

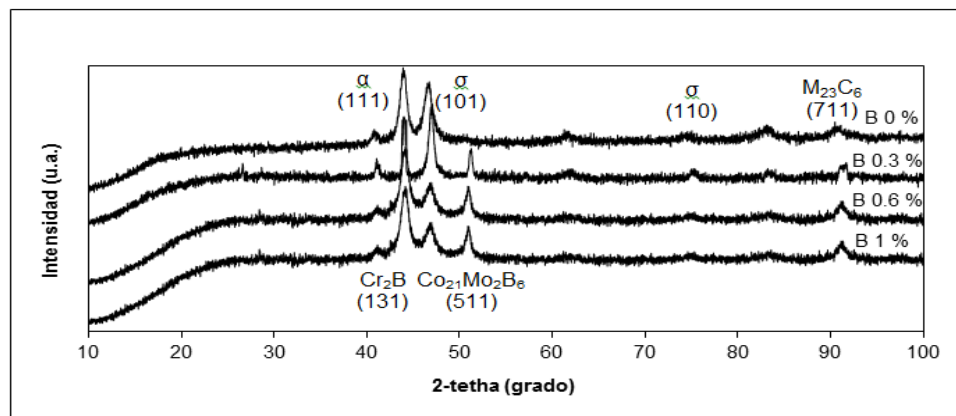
Para todos los porcentajes de boro evaluados, la microestructura característica obtenida mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) consiste principalmente en una matriz rica en cobalto más un precipitado interdendrítico compuesto principalmente por carburos y boruros, los cuales se precipitan en las zonas interdendríticas, generando microsegregación de los elementos altamente resistentes a la corrosión, los cuales a su vez crean zonas activas de corrosión localizada en los límites de grano y en las áreas circundantes a los carburos y boruros la aleación [32]. Las zonas se caracterizan por tener poco contenido de

como lo cual dificulta la formación de una capa estable de óxido de cromo lo suficientemente protectora, es por esta razón que en estos sitios se inicia la corrosión localizada de la aleación.

Las fases de boruros presentes en la aleación no son fácilmente detectables mediante SEM-EDS, tal vez debido a los porcentajes de boro que se tiene la aleación. Sin embargo mediante Difracción de rayos X (DRX) realizadas en la Universidad Autónoma de Nuevo León de México (U.A.N.L). La determinación se llevó a cabo en un difractómetro marca Panalytical modelo Empyrean con un detector X'Cellerator.

Los resultados muestran una formación típica de fases secundarias de carburos de cobalto y cromo fase  $\sigma$  (101), y carburos de molibdeno. Todos los carburos son tipo  $M_{23}C_6$  (711) embebidos en la matriz base de Co- $\alpha$  (111) para la muestra sin boro. Además, para las muestras con contenidos de boro se identificaron fases secundarias de boruros de tipo  $Co_{21}Mo_6B_2$  (511) y la fase ortorrómbica  $Cr_2B$  ( $a=4.2750\text{ \AA}$ ,  $b=7.4520\text{ \AA}$ ,  $c=14.7950\text{ \AA}$ ) (131). Los picos de reflexión de  $Cr_2B$  se encuentran traslapados con la reflexión principal de la matriz Co- $\alpha$ .

**Figura 4.** Difractograma de rayos X para CoCrMo.



**Fuente.** Los autores

Cabe anotar que los compuestos eutécticos detectados tienen influencia directa sobre el comportamiento electroquímico de las aleaciones.

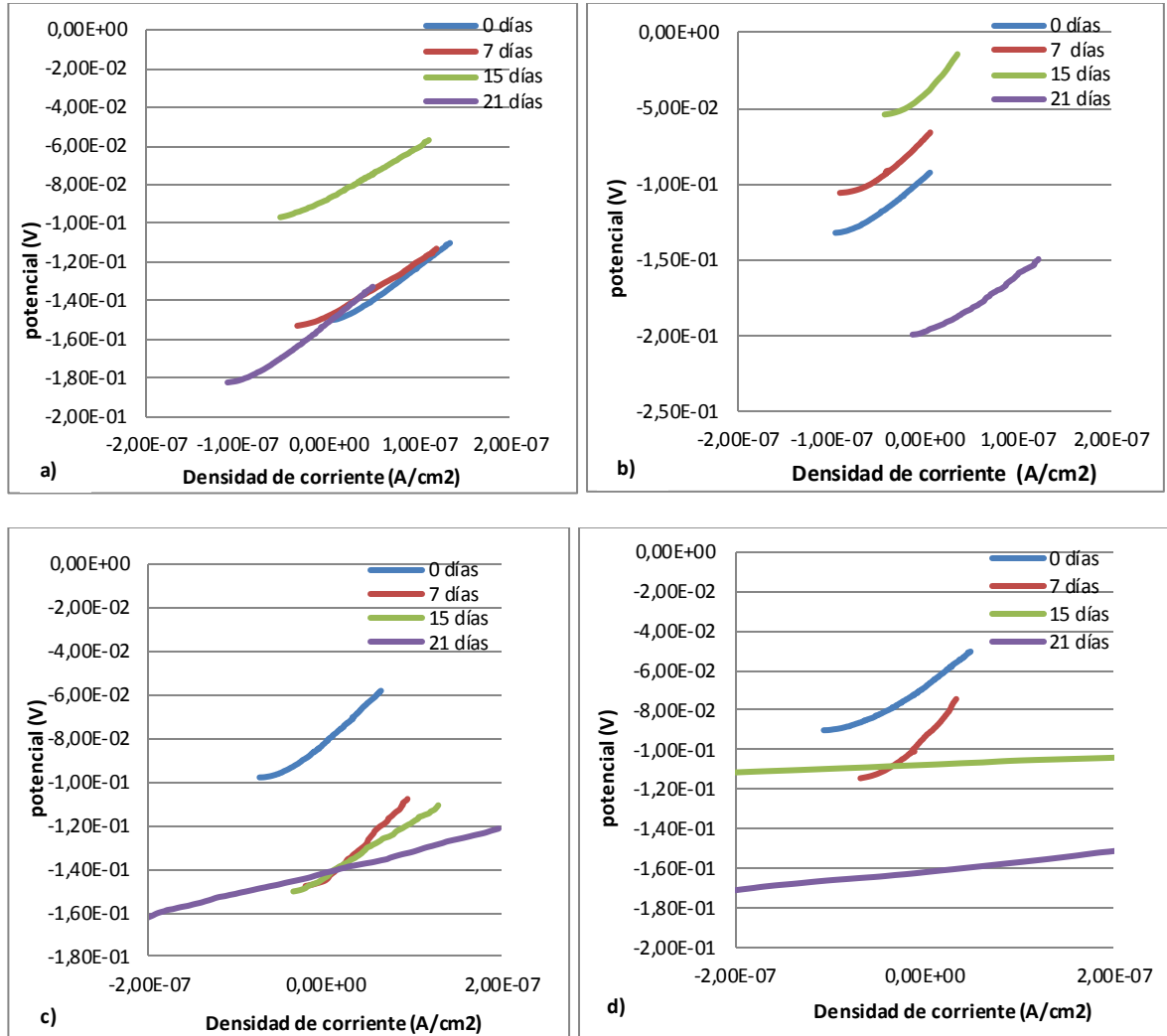
## **5.2 POTENCIAL VS TIEMPO (OCP)**

A través de la medida directa de la OCP se caracterizó el comportamiento del material en solución Ringer. De acuerdo a los resultados obtenidos la aleación con 0,3% de boro indica que es termodinámicamente más estable y tuvo una tendencia menor a degradarse en comparación con las otras muestras. (Ver anexo 4).

## **5.3 CÁLCULO DE LA RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL**

Se determinó la resistencia a la polarización lineal para cada una de las probetas estudiadas. Los valores de la resistencia a la polarización se obtuvieron del polinomio de la regresión polinómica de segundo grado realizada para los datos obtenidos (Ver anexo 5).

**Figura 5.** Curvas de resistencia a la polarización lineal. a) 0 %B, b) 0,3 %B, c) 0,6 %B, d) 1 % B.



**Fuente.** Los autores

En la figura 5 se presentan los resultados obtenidos para la Resistencia a la polarización lineal de las probetas estudiadas. Se observa que para valores de 0% y 0,3 % de boro respectivamente la resistencia a la polarización lineal permanece constante a medida que transcurre el tiempo, sin embargo para 21 días se observa un cambio significativo en la tendencia de la línea para la probeta con 0,3% de boro. Para los porcentajes de 0,6% y 1% de boro la resistencia a la

polarización lineal disminuye considerablemente a medida que aumenta el tiempo de inmersión.

En la tabla 5 (ver anexo 5) se muestran los valores obtenidos para la resistencia a la polarización para cada una de las muestra evaluadas. De forma general los valores de resistencia a la polarización para 0% y 0.3% de boro permanecen constantes en el tiempo de inmersión, mientras que para los demás porcentajes de boro, los valores tienden a disminuir considerablemente conforme el tiempo de inmersión aumenta.

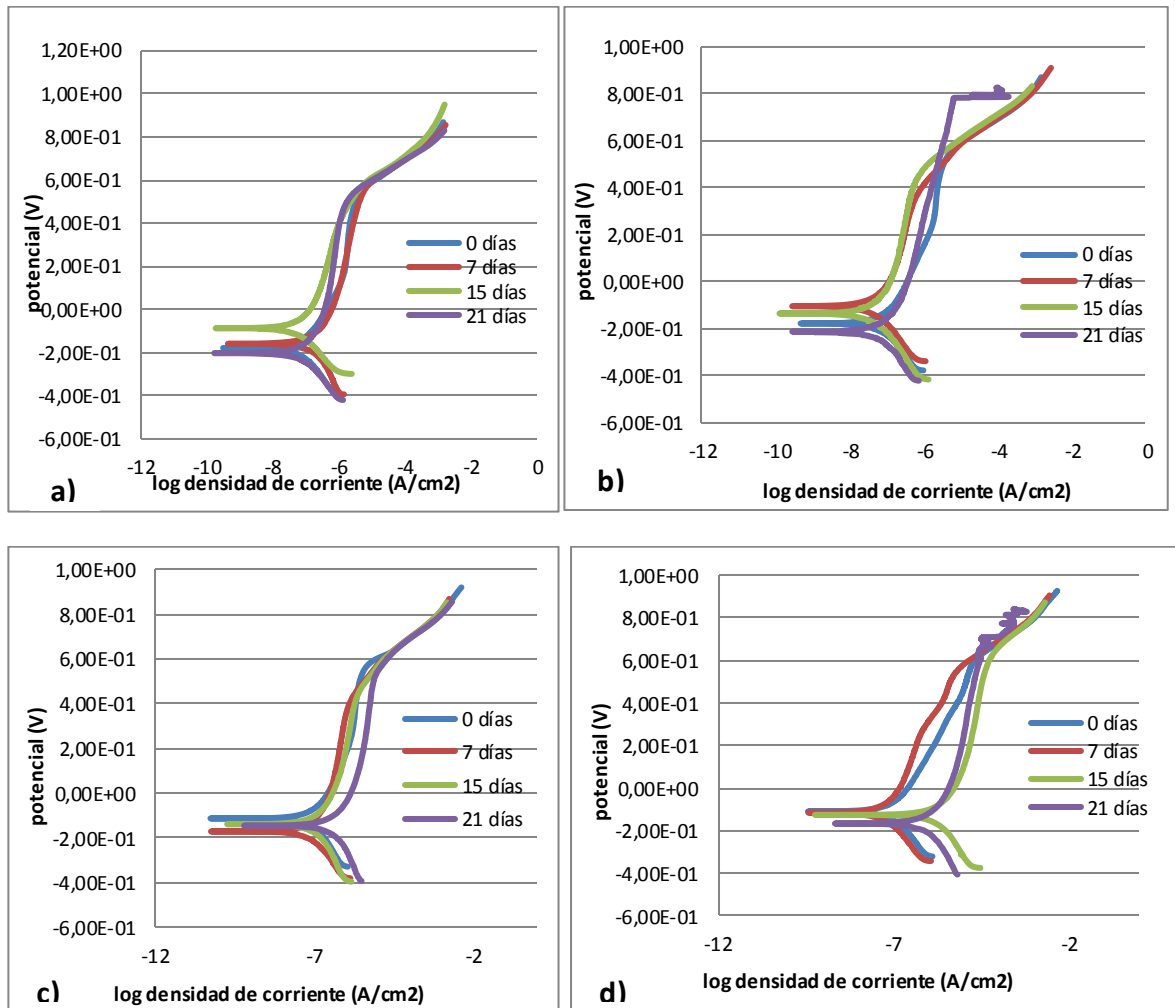
Este comportamiento se debe a que Posiblemente 0.3% de boro es el porcentaje que equilibra la aleación en su comportamiento a la corrosión, ya que es muy similar al de 0%B. Las demás composiciones se desviaron de ese comportamiento, debido a que la microestructura tiene gran influencia en la velocidad de corrosión, aunque en términos generales todos los valores de resistencia a la polarización presentan el mismo orden de magnitud.

#### **5.4 EXTRAPOLACIÓN DE LAS PENDIENTES DE TAFEL**

Las curvas de polarización obtenidas permitieron caracterizar el comportamiento corrosivo de las muestras estudiadas desde el punto de vista cinético. Para ello se obtuvieron una serie de parámetros electroquímicos (potencial de corrosión, densidad de corriente y velocidad de corrosión) que permitieron establecer diferencias de comportamiento electroquímico de la aleación CoCrMo para distintos tiempos de inmersión y porcentajes de boro.

En la figura 6 se muestran las curvas de polarización anódica y catódica obtenidas para la aleación de CoCrMo a diferentes porcentajes de boro y tiempos de inmersión.

**Figura 6.** Curvas de polarización Tafel para la aleación de CoCrMo. a) 0%B; b) 0,3%B; c) 0,6% B; d) 1%B.



**Fuente.** Los autores

En las gráficas de la figura 6 se observa en primer lugar que el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) a partir de las curvas de polarización es, en todos los casos más negativo que los observados en las medidas del potencial de circuito abierto. Esto es debido a la polarización aplicada en los ensayos potenciodinámicos, ya que el barrido comienza en potenciales catódicos respecto al potencial de corrosión y la

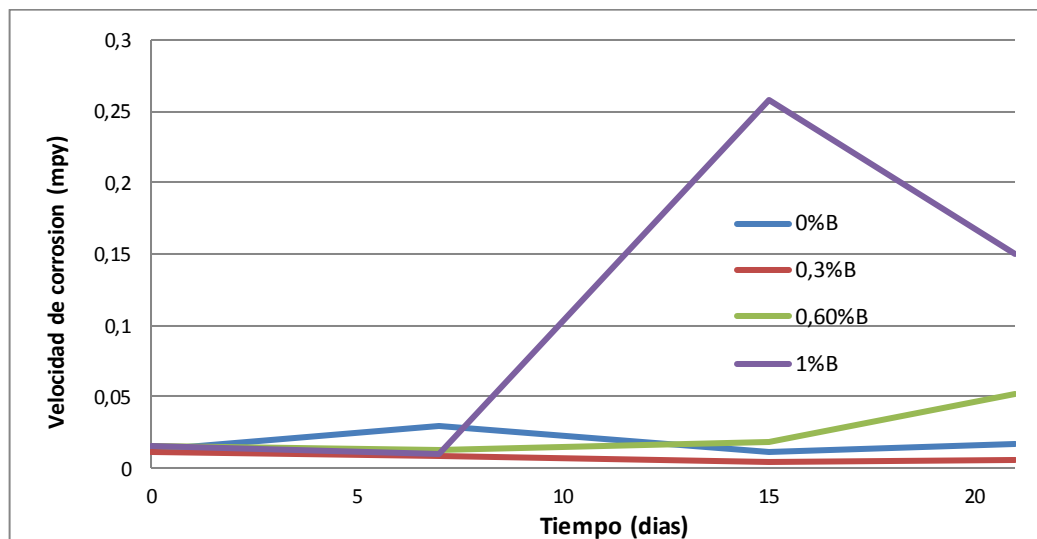
posible capa pasiva formada sobre la superficie del metal es eliminada parcial o completamente debido al elevado potencial de reducción inicial aplicado.

Como se observa en la figura 6, la zona pasiva está comprendida en un rango de potenciales desde los  $-0,02\text{V}$  hasta  $0,4\text{V}$  aproximadamente para la probeta con  $0,3\% \text{B}$ . Este rango se caracteriza por la presencia de una capa delgada de óxido que contiene  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , con aportes pequeños de óxidos de molibdeno y cobalto [36]. Como consecuencia de la formación de dicha capa, las variaciones de las densidades de corriente son pequeñas en todo el intervalo de potencial.

Después de los  $0,4\text{V}$  se produce un aumento brusco en la densidad de corriente. Este aumento se debe a un fenómeno de transpasivación de oxidación del agua y parte de los óxidos formados, los cuales podrían formar otros compuestos menos estables sobre la capa de óxido de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , que luego se disuelven.

Para todos los porcentajes evaluados, las variaciones de potencial son relativamente pequeñas, sin embargo la diferencia se establece respecto a la variación de la densidad de corriente para las muestras con  $0,6\%$  y  $1\%$  de boro, las cuales aumentan respecto a la de  $0\%$  y  $0,3\%$  de boro después de los 15 días de inmersión, presentándose una disolución anódica. Los parámetros obtenidos mediante la extrapolación de las pendientes de Tafel se presentan en la tabla 6 (ver anexo 6).

**Figura 7.** Variación de la velocidad de corrosión respecto al tiempo de inmersión.



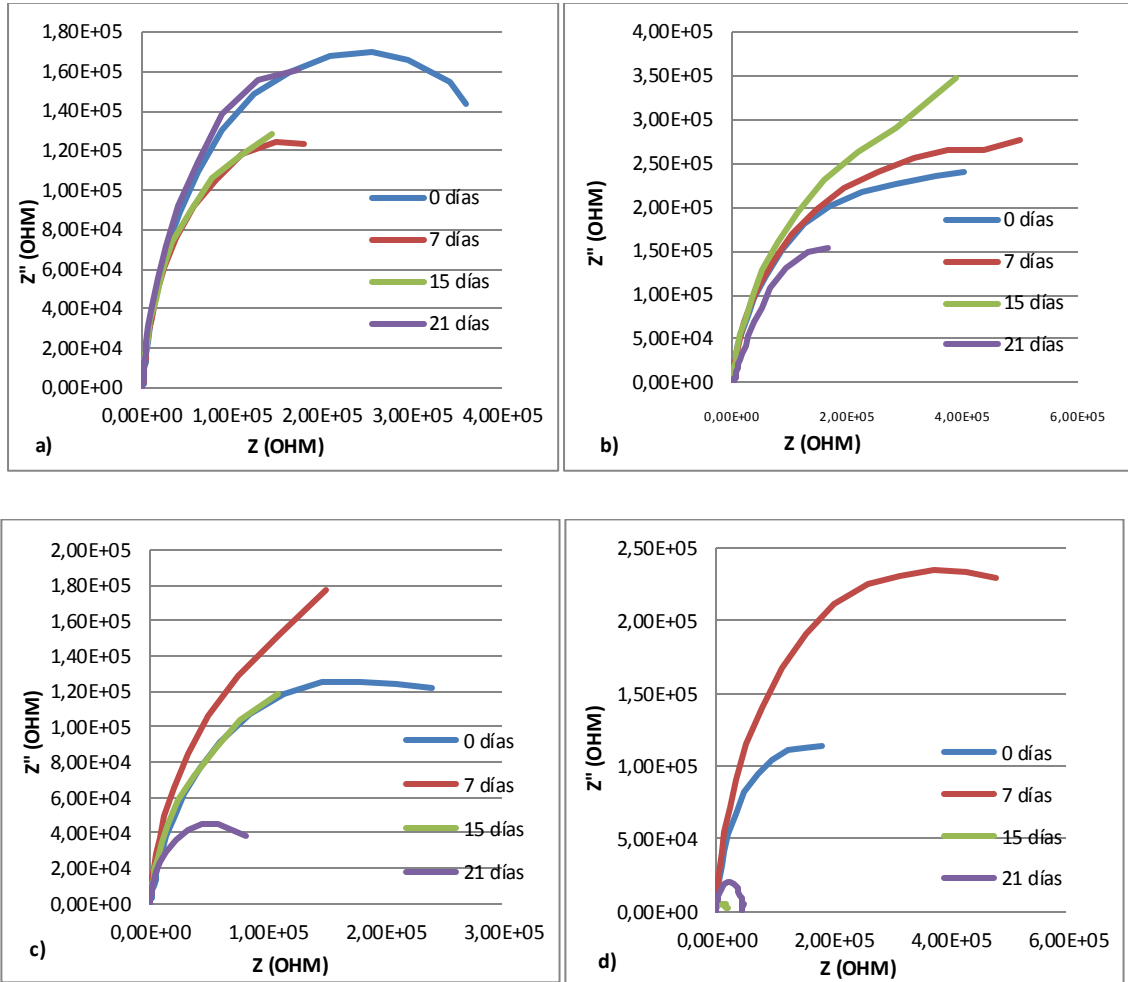
**Fuente.** Los autores

De acuerdo la figura 7 las velocidades de corrosión disminuyen con el tiempo de inmersión para valores de 0.3% de boro en comparación con los demás porcentajes evaluados, sin embargo 0 % de boro presenta casi el mismo comportamiento de la muestra con 0,3% de boro.

### **5.5 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.**

La figura 8 muestra los diagramas de Nyquist del espectro de impedancias (EIS) para diferentes tiempos de inmersión y porcentajes de boro.

**Figura 8.** Diagramas de Nyquist para diferentes porcentajes de boro y tiempos de inmersión, a) 0% B; b) 0,3%B; c) 0.6%B; d) 1%B.



**Fuente.** Los autores

La figura 8 muestra que el comportamiento electroquímico de la interfase de la aleación solución es función del tiempo de inmersión y el contenido de boro de las muestras estudiadas. Se observa para 0,3 % de boro un aumento significativo en el valor de la impedancia y el diámetro del semicírculo conforme el tiempo de exposición aumenta hasta los 15 días. Este comportamiento indica que hay mayor resistencia a la transferencia de carga y por ende la velocidad de corrosión

disminuye debido a la formación de una capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , sobre la superficie de la probeta.

Sin embargo para los 21 días de exposición se presentó una disminución considerable en el valor de la impedancia debido a la pérdida parcial de la capa de óxido de cromo.

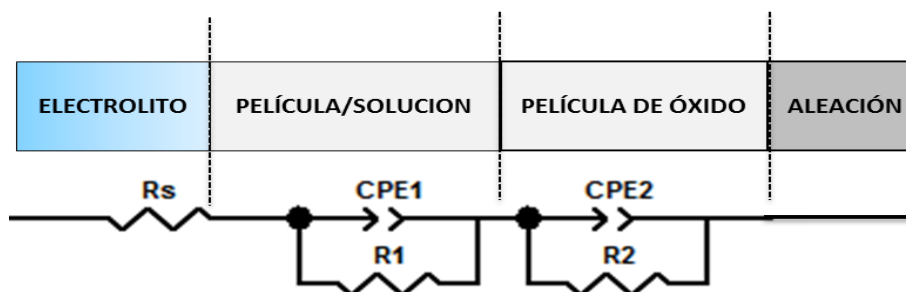
De forma contraria ocurre para los demás porcentajes, los cuales presentan valores de impedancia más pequeños, por lo tanto, se puede decir que la resistencia a la transferencia de carga disminuye y la velocidad de corrosión aumenta en comparación al 0,3% de boro.

Sin embargo la aleación con 0% de boro al cabo de 21 días presentó casi el mismo comportamiento capacitivo en comparación con ,3% de boro, posiblemente debido a la estabilidad del sistema.

### 5.5.1 Descripción del circuito equivalente propuesto

Para una mejor comprensión del comportamiento electroquímico se planteó el circuito equivalente válido para todos diagramas de impedancia, el cual describe de forma precisa la respuesta eléctrica del sistema frente a los procesos de corrosión. El circuito propuesto se muestra en la figura 9.

**Figura 9.**Circuito equivalente para solución Ringer-aleación CoCrMo.



**Fuente.** Los autores

En el modelo del circuito equivalente propuesto se observan cinco elementos principales y dos subsistemas. En el primer subsistema hay una resistencia ( $R_s$ ) asociada con la resistencia óhmica del sistema (resistencia de la solución), una resistencia ( $R_1$ ) externa, un elemento de fase constante (CPE1) de la doble capa electroquímica de la interface capa- solución, dividida en dos componentes, un CPE-T asociado a la transferencia de carga y el CPE-P relacionado con la fase.

El segundo subsistema correspondería a una resistencia interna ( $R_{p2}$ ) y un elemento de fase constante (CPE2) dividido también en dos elementos; CPE-T para transferencia de carga y el CPE-P relacionada con la fase. Los elementos del segundo subsistema describen el comportamiento electroquímico de la doble capa interface aleación y óxido formado ( $Cr_2O_3$ ).

Los valores de los diferentes elementos fueron calculados y evaluados a partir de los datos experimentales obtenidos en los diagramas de Nyquist y Bode por un procedimiento de ajuste usando un software de computadora (ZView 2,9). (Ver anexo 7)

En la tabla 2 se presentan los valores de las resistencias y capacitancias para CoCrMo con 0.3% de boro a diferentes días de inmersión en solución Ringer.

**Tabla 2.** Valores de resistencias y capacitancias para la aleación con 0,3% de boro

TIEMPO (días)	$R_s$ ( $\Omega/cm^2$ )	$R_{p1}$ ( $\Omega/cm^2$ )	CPE1 (F)		$R_{p2}$ ( $\Omega/cm^2$ )	CPE2 (F)	
			CPE1-T	CPE1-P		CPE2-T	CPE2-P
0	26,89	8,74E+05	1,30E-04	0,73	9,33E+05	1,94E-05	0,94
7	26,89	2,90E+05	6,28E-05	0,86	3,77E+05	1,63E-05	0,94
15	16,45	5,69E+05	2,70E-05	0,90	1,05E+06	1,43E-05	0,90
21	26,45	8,80E+05	7,023E-05	0,37	8,63E+05	1,11E-05	0,86

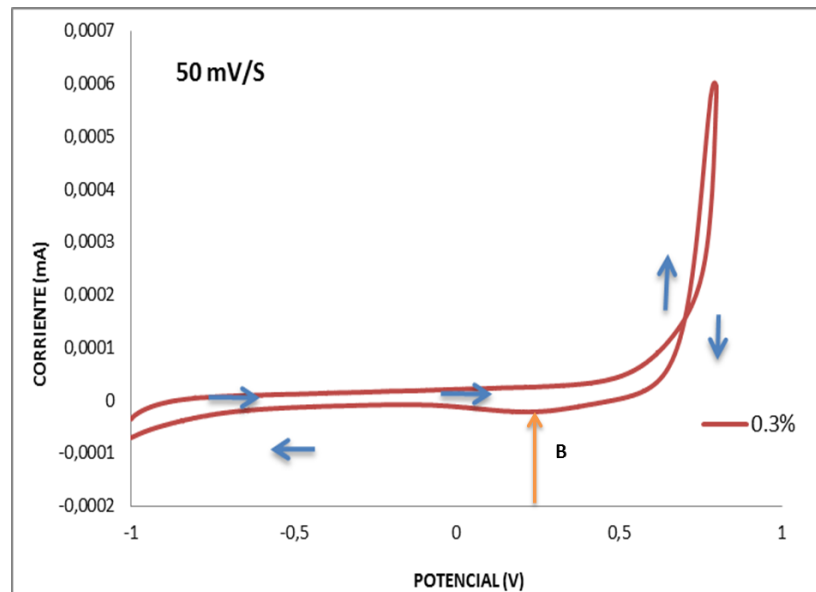
**Fuente.** Los autores

Los valores presentados en la tabla 2 para el sistema CoCrMo en solución Ringer se interpretan de la siguiente forma: la capacitancia de la doble capa fue simulada con un elemento de fase constante con valores menores a uno, lo cual indica el comportamiento no ideal de un capacitor. El elemento R1 corresponde a la resistencia a la polarización de la aleación, que después forma la película de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; la capacitancia de esta película fue simulada con un elemento de fase constante (CPE2) con valores similares en el tiempo de inmersión, lo cual indica que la capa formada es compacta. La segunda resistencia (R2), es la resistencia de la doble capa óxido-aleación, cuyo valor es mayor respecto a la R1, debido a la protección de la capa de óxido. La capacitancia para la interfase óxido-aleación simulada con un elemento de fase constante (CPE2), es mayor que la capacitancia de la interface óxido electrolito lo que indica que no hay interacción del de electrolito con la aleación y la capa formada impide la corrosión de la aleación.

Este análisis corrobora los datos de velocidad de corrosión obtenidos a partir de la extrapolación de las pendientes de Tafel.

## 5.6 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

**Figura 10.** Voltamperograma para la aleación de CoCrMo con 0.3% de boro y 0 días de inmersión en solución Ringer.



**Fuente.** Los autores

El pico B, a 0.26V en el ciclo catódico es observado para frecuencias de barrido de 50 mV/s. El Cromo fácilmente contribuye a la pasivación de la aleación, debido a la formación de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; esto se puede observar en la figura 10 en una amplia región de pasividad que se extiende desde -0,9V a 0,5V. En el pico B se produce una oxidación transpasiva por la oxidación del Cr (III) a Cr (VI) [15,24].

Las posibles reacciones químicas que ocurren en el sistema CoCrMo/B- solución Ringer se presentan en la tabla 7 (ver anexo 8).

## 6. CONCLUSIONES

1. La aleación con 0,3% de boro mostró mejor comportamiento electroquímico en comparación con los demás porcentajes evaluados en solución Ringer, debido a la tendencia capacitiva reflejada en el alto grado de protección de la película pasiva de óxido de cromo formada sobre la superficie de la aleación, haciendo que la velocidad de corrosión disminuya (ver anexo D).
2. La velocidad de corrosión aumenta para los porcentajes de boro después de 0.3%, lo cual indica que con la adición de boro, las precipitaciones de boruros aumentan de manera significativa modificando la microestructura de la aleación, generando más sitios activos de corrosión localizada.
3. La aleación evaluada durante 21 días de inmersión en solución Ringer no presentó daño superficial por picaduras, debido a la estabilidad de la delgada capa compacta de óxido de cromo formada sobre la superficie de la aleación, la cual brinda protección frente a la corrosión.

## **7. RECOMENDACIONES.**

1. Realizar ensayos de tribocorrosión para evaluar la sinergia de la adición de boro frente al comportamiento electroquímico de la aleación bajo condiciones de desgaste en fluidos corporales simulados.
2. Ejecutar nuevas investigaciones con este tipo de aleaciones, con el fin de obtener mayor información sobre las propiedades físicas y electroquímicas, para hacer una comparación frente a los resultados propuestos en este trabajo de investigación.

## 8. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] A.Hodgson, S. Kurz, S. Virtanen, V. Fervel, C.-O.A. Olsson, S. Mischler, Passive and transpassive behavior of CoCrMo in simulated biological solutions, *Electrochimica. Acta* 49 (2004) 2167–2178.
- [2] A.J. Clemow and B.L. Daniell, “Solution treatment behaviour of Co-Cr-Mo alloy”, *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol.13 (1979), p.265-279.
- [3] A.Kocijan, I. Milosev, D.K. Merl, B. Pihlar, Electrochemical study of Co-based alloys in simulated physiological solution, *Journal of Applied Electrochemistry* 34:517-524, 2004.
- [4] Arcam EBM system, ASTM F75 CoCrMo Alloy, Material information ISSUED NOVEMBER 2007.
- [5] ASTM, F75: Standard specification for cast cobalt–chromium–molybdenum alloy for surgical implant applications, in: *Annual Book of ASTM Standards: Medical Devices and Services*, 13.01, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1998, pp.4–6.
- [6] B.George, The corrosion of CoCrMo alloys for biomedical applications, in: *School of Metallurgy and Materials*. January 2010, University of Birmingham.
- [7] C. Montero Ocampo y A. Salinas, Effect of carbon content on the resistance to localized corrosion of as-cast cobalt based alloys in an aqueous chloride solution, *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol.29, (1995) p.441-453.
- [8] Cawley, J., J.E.P. Metcalf, A.H. Jones, T.J. Band, and D.S. Skupien. A tribological study of cobalt chromium molybdenum alloys used in metal-on-metal resurfacing hip arthroplasty, in *14th International Conference on Wear of Materials*. 2003. Washington, D.C.: Elsevier Science.

- [9] C.D. Opris, R. Liu, M.X. Yao, X.J. Wu, "Development of Stellite alloy composites with sintering/HIPing techniques for wear-resistant applications", *Materials & Design*. Vol 28 (2007), p.581-591.
- [10] C.D. Opris, R. Liu, M.X. Yao, X.J. Wu, "Development of Stellite alloy composites with sintering/HIPing techniques for wear-resistant applications", *Materials & Design*. Vol. 28 (2007), p.581-591.
- [11] CORREA TERRAZAS.R: Solidificación direccional de aleaciones de Fe-Cr-C con adiciones de Boro y su evaluación bajo condiciones de desgaste. Morelia, Michoacán, Febrero del 2011, 108 h. trabajo de Doctorado (Doctor). Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas.
- [12] H.Robert-Wei,Y.Chun-Chen,H. Ching-An, C.Yi-Sui, Electrochemical corrosion studies on Co–Cr–Mo implant alloy in biological solutions, *Materials Chemistry and Physics*93 (2005) 531-538.
- [14] I. Milosev, H-H Strehblow, The composition of the surface passive film formed on CoCrMo alloy in simulated physiological solution, *Electrochimica. Acta* 48(2003) 2767–2774.
- [15] J. Black, *Biological Performance of Materials: Fundamentals of Biocompatibility*, 3rd ed., Marcel Dekker, New York, 1999, p.119.
- [16] J. Escobedo, J. Méndez, D. Cortés, J. Gómez, M. Méndez y H. Mancha, Effect of nitrogen on the microstructure and mechanical properties of a Co-Cr-Mo alloy, *Materials & Design*, Vol.17(1996), p.79-83.
- [17] J. Giacchi, C. Morando, O. Fornaro and H. Palacio, Análisis Microestructural De Aleaciones Co-Cr-Mo Para Implantes.IFIMAT– Instituto de Física de Materiales Tandil (FCE – CICPBA – MT), Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires Pinto 399 – (7000) Tandil – Argentina.

- [18] J. Ohnsorge, R. Holm, Surface investigations of oxide layers on cobalt–chromium alloyed orthopedic implants using ESCA technique, *Med. Progr. Technol.* 5 (1978) p171–177.
- [19] J.A. Ruiz, I. Rosales, J.G. Gonzalez- Rodriguez, J. Uruchurtu, Effect of B on the Corrosion Resistance of a Ni-Ti Alloy in Simulated Human Body Solution. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 5 (2010) 593 – 604.
- [20] Kauser, F., Corrosion of CoCrMo alloys for biomedical applications, in Department of Metallurgy and Materials, School of Engineering. 2007, University of Birmingham: Birmingham. p. 4-285.
- [21] Kinbrum, A. and A. Unsworth, The wear of high-carbon metal-on-metal bearings after different heat treatments. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part H-Journal of Engineering in Medicine*, 2008. 222(H6): p. 887-895.
- [22] L.E. Ramirez, M. Castro, M. Méndez, J. Lacaze, M. Herrera, G. Lesoult, Precipitation path of secondary phases during solidification of the Co-25.5%Cr-5.5%Mo-0.26%C alloy, *Scripta Materialia*, Vol. 47 (2002), p.811-816.
- [23] Maffiotte, C., M. Navas, M.L. Castano, and A.M. Lancha. XPS, characterization of oxide films formed in cobalt-based alloys during corrosion tests at high temperature, in 8th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis. 1999. Seville, Spain: John Wiley & Sons Ltd.
- [24] Metikos-Hukovic, M., Pilic, Z., Babic, R., Omanovic, D.: Influence of alloying elements on the corrosion stability of CoCrMo implant alloy in Hank's solution. *Acta Biomaterialia*, vol. 2: pp. 693-700, 2006.

- [25] M. Herrera Trejo, A Espinoza, J. Méndez, M.Castro, J.López, J. Rendón, Effect of C content on the mechanical properties of solution treated as-cast ASTM F75 alloys, *Journal of Materials Science. Materials in Medicine*, Vol. 16 (2005), p. 607-611.
- [26] Norma ASTM G1-03, Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens, 2011.
- [27] Norma ASTM G5-94, Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, 2004.
- [28] Norma ASTM G3, Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, 2004.
- [29] Norma ASTM G3-89, Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing, 2010.
- [30] Norma ASTM G106, Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements, 2010.
- [31] Norma ASTM G102, Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements, 2010.
- [32] Placko, H.E., S.A. Brown, and J.H. Payer, Effects of microstructure on the corrosion behavior of CoCr porous coatings on orthopedic implants. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1998. 39(2): p. 292-299.
- [33] QUIMICA Analítica, Laboratorio II, Universidad Nacional de La Plata Facultad de Ciencias Exactas Licenciatura en Química, (2010).
- [34] Sinnett-Jones, P.E., J.A. Wharton, and R.J.K. Wood, Micro-abrasion-corrosion of a CoCrMo alloy in simulated artificial hip joint environments. *Wear*, 2005. 259: p. 898-909.

[35] V. Amigó, A. Vicente, F. Romero, Y. Paolini, Influencia del tratamiento HIP en la distribución de los carburos en prótesis Co-Cr-Mo, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Vol. 43 (2004), p.573-577.

[36] V. José: Empleo de la técnica de Espectroscopia de Impedancias Electroquímicas para la caracterización de biomateriales. Aplicación a una aleación biomédica de Co-Cr-Mo. Valencia, Diciembre de 2007, 165 h. Trabajo de Maestría. Universidad Politécnica de Valencia. Grupo I+D+i de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (IEC). <<http://hdl.handle.net/10251/12346>>

[37] Yan, Y., A. Neville, and D. Dowson, Tribo-corrosion properties of cobalt-based medical implant alloys in simulated biological environments. Wear, 2007. 263: p.1105-1111.

[38] Y.-S. Li, K. Wang, P. He, B.X. Huang, P. Kovacs, Surface-enhanced Raman spectroelectrochemical studies of corrosion films on implant Co–Cr–Mo alloy in biosimulating solutions, J. Raman Spectroscopy. 30 (1999) 97–103.

## 9. ANEXOS.

**Anexo 1.** Composición química de la aleación CoCrMo - ASTM F-75

**Tabla 3.** Composición química de la aleación CoCrMo - ASTM F-75, y muestras de prueba (B0 = 0% Boro), (B1 = 0.3% Boro), (B2 = 0.6% Boro) y (B3 = 1% Boro).

Elemento	ASTM F-75 07 Requerido (% PESO)	Muestra B0 (% peso)	Muestra B1 (% peso)	Muestra B2 (% peso)	Muestra B3 (% peso)
<b>Co</b>	Balance	Balance	Balance	Balance	Balance
<b>Cr</b>	27-30	29.32	28.94	27.58	28.33
<b>Mo</b>	5-7	5.91	6.49	6.24	5.35
<b>Ni</b>	<0.5	0.192	0.225	0.184	0.238
<b>Fe</b>	<0.75	0.238	0.135	0.292	0.184
<b>C</b>	<0.35	0.23	0.21	0.24	0.26
<b>Si</b>	<1	0.28	0.58	0.43	0.63
<b>Mn</b>	<1	0.43	0.14	0.23	0.46
<b>W</b>	<0.2	0.15	0.09	0.11	0.13
<b>P</b>	<0.02	0.013	0.014	0.007	0.012
<b>S</b>	<0.01	0.008	0.005	0.004	0.006
<b>N</b>	<0.25	0.09	0.12	0.18	0.16
<b>Al</b>	<0.1	0.08	0.07	0.06	0.03
<b>Ti</b>	<0.1	0.01	0.06	0.02	0.03
<b>B</b>	<b>&lt;0.01</b>	<b>0.003</b>	<b>0.28</b>	<b>0.61</b>	<b>0.98</b>

**Fuente.** Universidad Autónoma de Nuevo León de México (U.A.N.L)

**Anexo 2.**Solución Ringer.

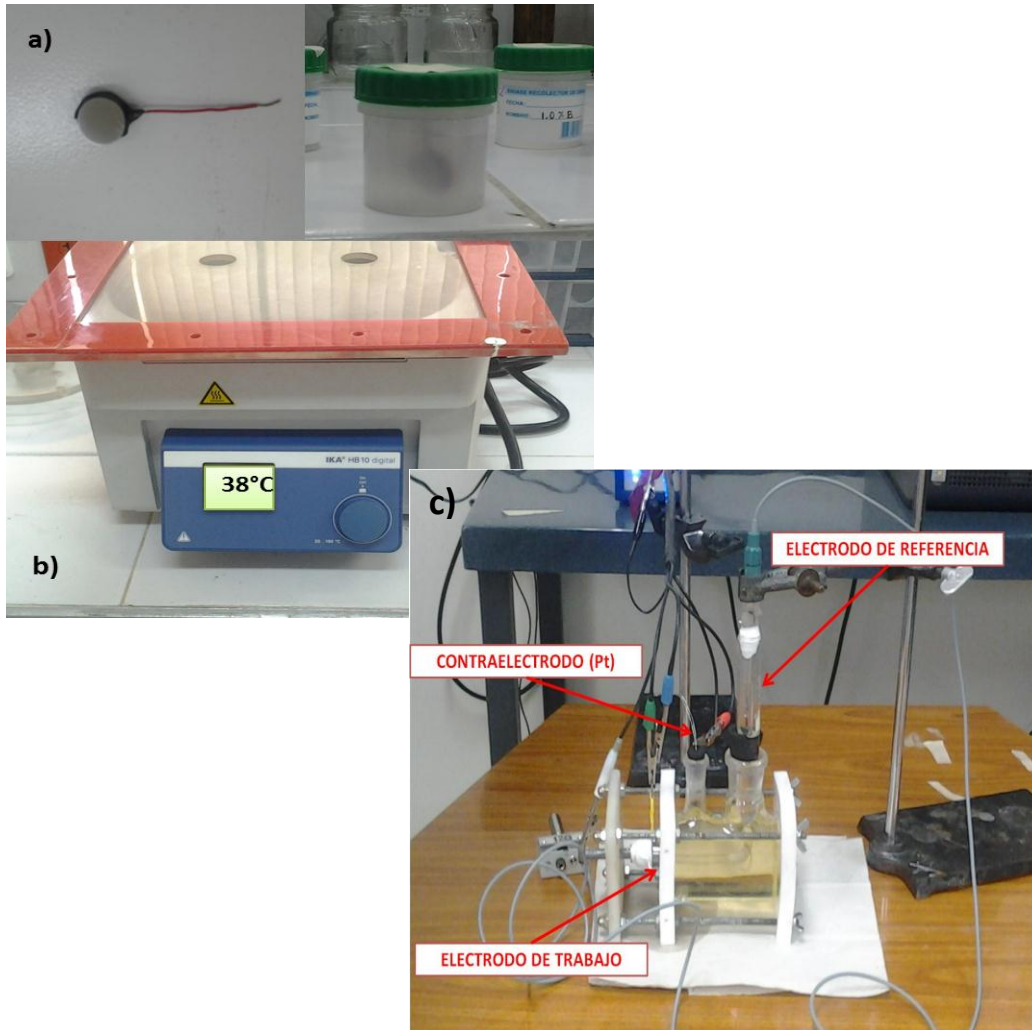
**Tabla 4.**Composición química de la solución Ringer.

COMPUESTOS		CANTIDAD (mg)
Cloruro de sodio USP		600
Lactato de Sodio USP		310
Cloruro de potasio USP		30
Cloruro de calcio USP		20
Agua para iny, c.s.p		100 mL
pH	6,5	

**Fuente.** Los autores

**Anexo 3. Montaje Experimental.**

**Figura 11. Montaje experimental para ensayos de inmersión y electroquímicos**

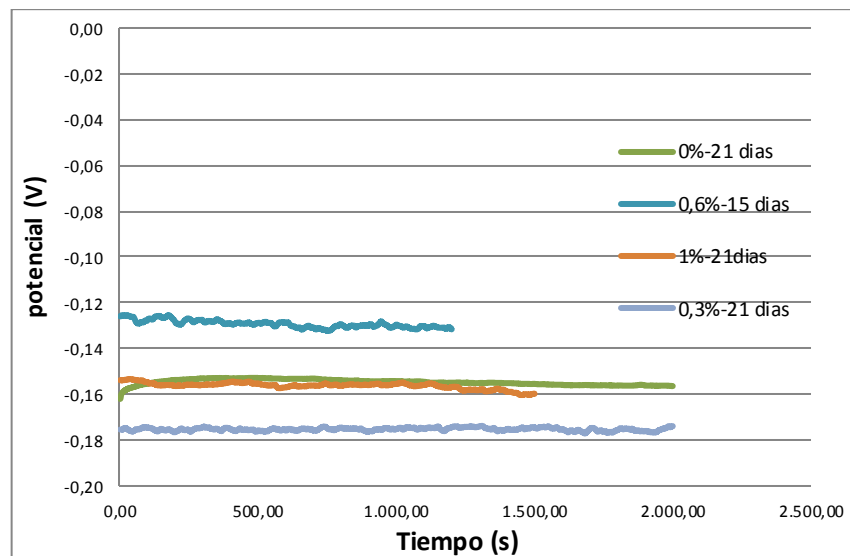


**Fuente.** Los autores

#### Anexo 4. Curvas de potencial vs tiempo (OCP).

En la figura se muestran los resultados para algunas de las mediciones realizadas de OCP. Cabe destacar que los valores de OCP están condicionados únicamente por el tiempo de inmersión y el porcentaje de boro de las probetas en la solución Ringer, es decir, que el potencial de circuito abierto varía de acuerdo a dichas condiciones. Estas variaciones de potencial obtenidos indican que las probetas expuestas tienden a hacerse más anódicos o nobles cuanto mayor es el tiempo de inmersión en un ambiente agresivo.

**Figura 12.** Evolución temporal del potencial para la aleación CoCrMo en solución Ringer.

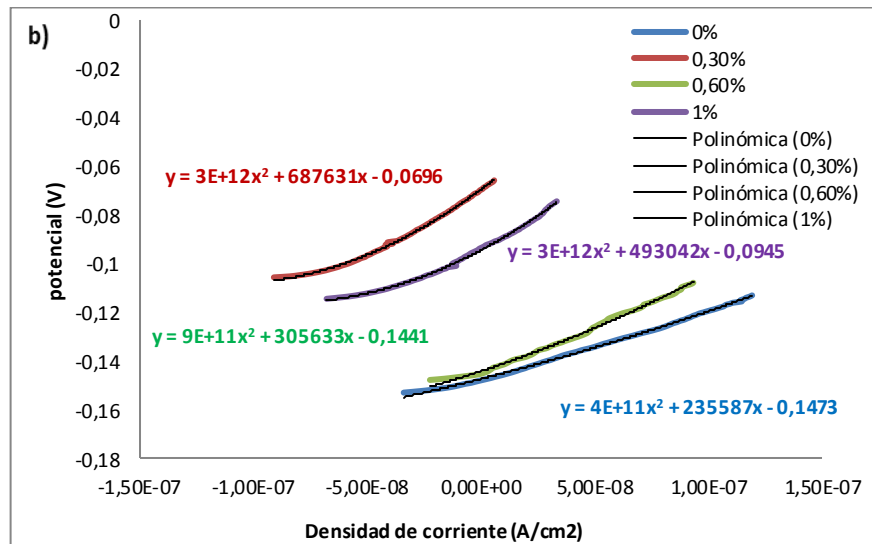
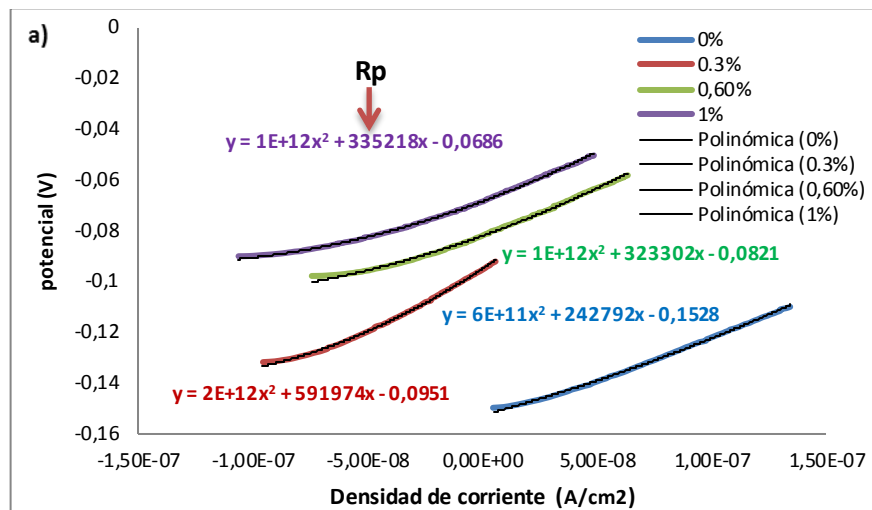


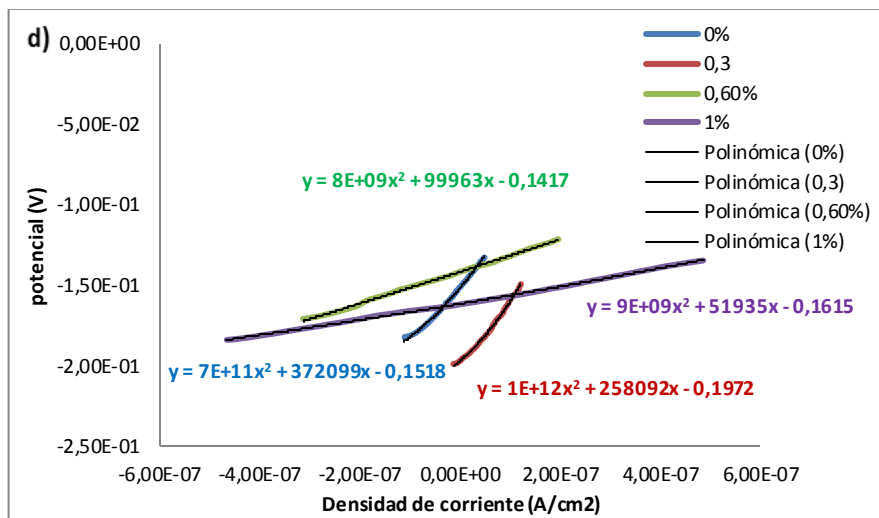
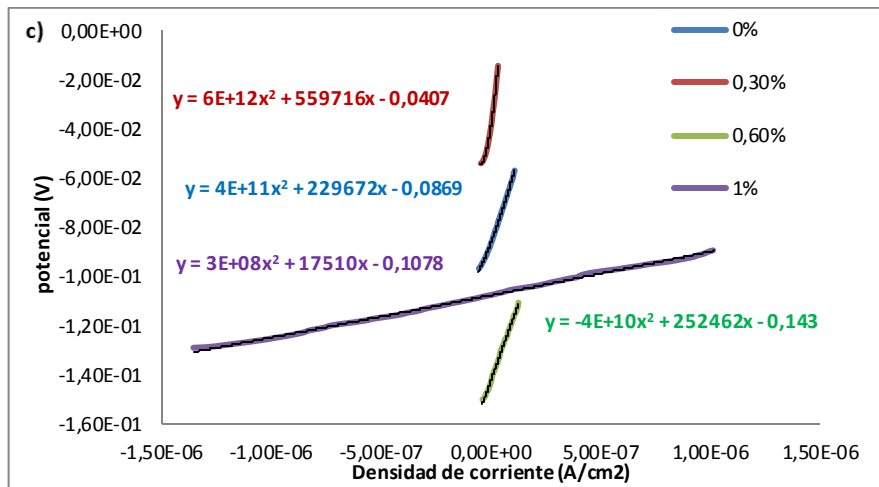
**Fuente.** Los autores

**Anexo 5.** Resistencia a la polarización lineal (RPL).

El valor de la resistencia a la polarización se obtuvo del polinomio con el coeficiente de grado uno de la regresión polinómica realizada para los datos obtenidos. Las unidades de la resistencia están dadas en  $\Omega/\text{cm}^2$ .

**Figura 13.** Resistencia a la polarización lineal, a) 0 días; b) 7 días; c) 15 días; d) 21 días





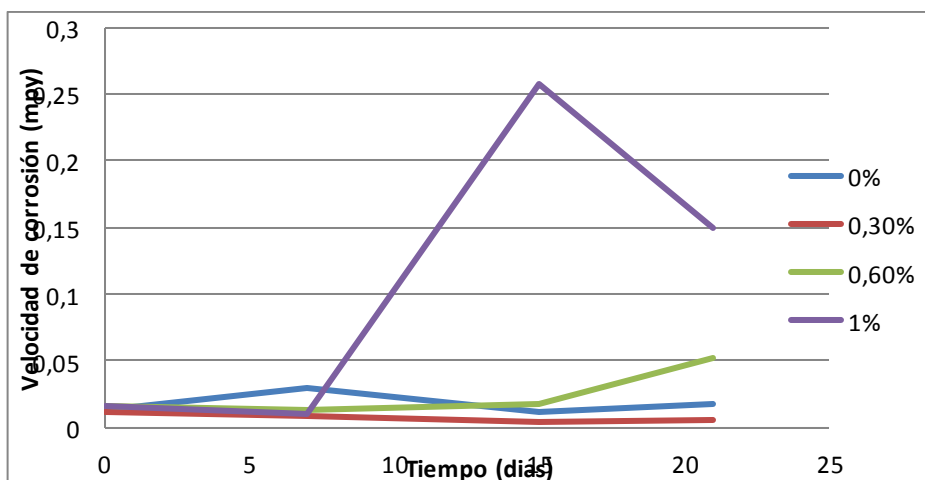
Fuente. Los autores

**Tabla 5.**Datos obtenidos de la resistencia a la polarización lineal.

TIEMPO (días)	% BORO	B (μV)	Rp (μΩ/Cm2)	Icorr (μA/Cm2)	mpy
0	0	2,21E+03	2,4279E+11	9,08E-03	2,73E-03
	0,3	1,60E+03	5,9197E+11	2,70E-03	8,12E-04
	0,6	2,52E+03	3,233E+11	7,80E-03	2,35E-03
	1	2,39E+03	3,3522E+11	7,14E-03	2,15E-03
7	0	3,23E+03	2,3559E+11	1,37E-02	4,12E-03
	0,3	2,57E+03	6,8763E+11	3,73E-03	1,12E-03
	0,6	1,76E+03	3,0563E+12	5,76E-04	1,73E-04
	1	2,41E+03	4,9304E+11	4,89E-03	1,47E-03
15	0	2,52E+02	2,2967E+11	1,10E-03	3,30E-04
	0,3	4,65E+02	5,5972E+11	8,31E-04	2,50E-04
	0,6	2,28E+03	2,5246E+11	9,05E-03	2,72E-03
	1	2,15E-03	1,751E+10	1,23E-07	3,70E-08
21	0	3,63E+03	3,721E+11	9,76E-03	2,93E-03
	0,3	2,48E+02	2,5809E+11	9,61E-04	2,89E-04
	0,6	1,26E+03	9,9963E+10	1,26E-02	3,79E-03
	1	2,73E+03	5,1935E+10	5,25E-02	1,58E-02

Fuente. Los autores

**Figura 14.**Variación de la velocidad de corrosión en función del tiempo.

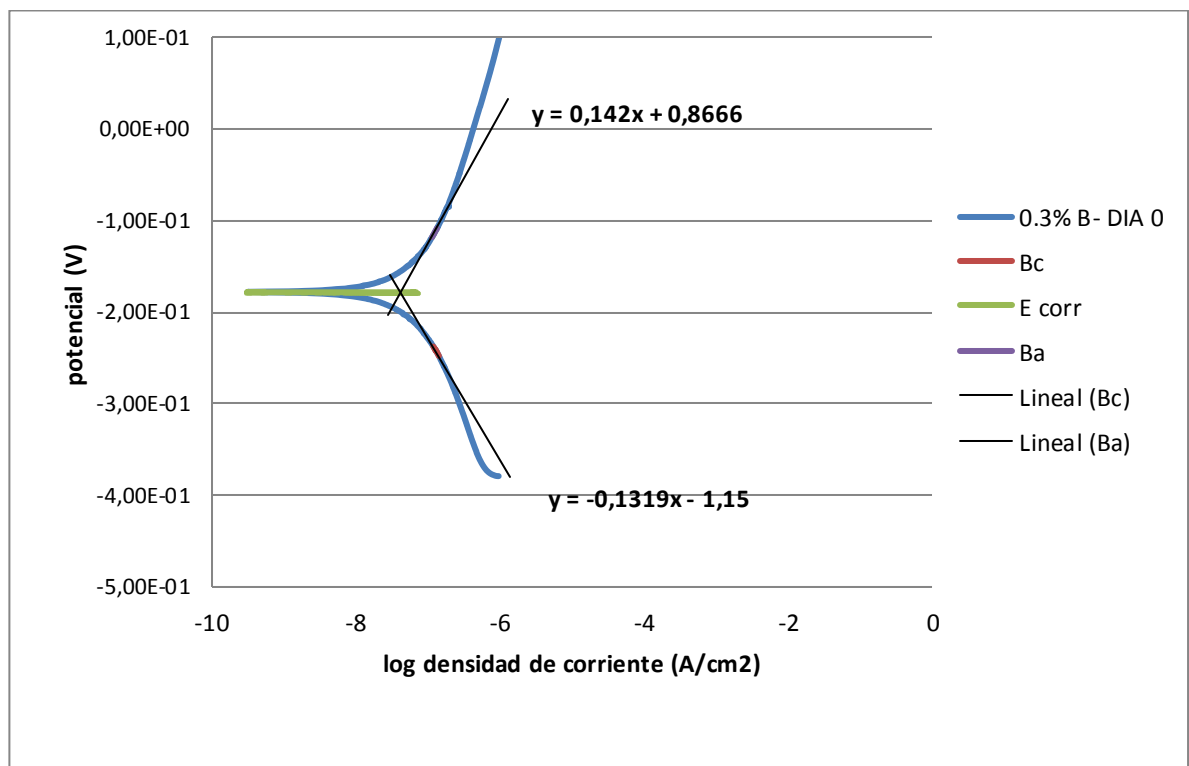


Fuente. Los autores

## Anexo 6.Extrapolación de las pendientes de Tafel.

A continuación se describe el método por el cual se obtuvieron los resultados de la tabla 6.

**Figura 15.**Extrapolación de las pendientes de Tafel.



**Fuente.** Los autores

Inicialmente se calcula el valor del potencial de corrosión promediando los valores de los potenciales de corrosión anódico y catódico. Dicho potencial se identifica en la figura 15 con una línea horizontal verde.

Una vez conocido el valor del potencial de corrosión, en la curva anódica y catódica se toma 5 puntos cercanos a este valor, que se ajustan a un patrón lineal mediante una regresión lineal. En la ecuación obtenida, el término que acompaña la x, es la pendiente de la curva y por lo tanto será el valor de  $\beta_a/\beta_c$ .

La intersección de la recta anódica y catódica junto con la de potencial indica gráficamente el valor de la  $I_{corr}$ . Para obtenerlo mediante las ecuaciones de regresión, el valor del potencial de corrosión calculado anteriormente se iguala a la ecuación catódica y se despeja el valor del  $\log I_{corr}$ . El valor de  $I_{corr}$ , será el antilogaritmo del valor despejado.

Finalmente con los valores de  $\beta_a/\beta_c$  se calcula el valor de la constante de proporcionalidad B, mediante la siguiente ecuación.

$$B = \frac{\beta_a * \beta_b}{2,303(\beta_a + \beta_b)}$$

Dónde:

$\beta_a$ : Pendiente anódica

$\beta_c$ : Pendiente catódica.

La velocidad de corrosión en unidades de mpy (mili pulgadas por año), se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$V_{corr} = 0,1288 * \frac{I_{corr}}{\rho} * E_w$$

Donde la constante 0.1288 se expresa en unidades de (mpy\*g/ $\mu$ A\*cm)

$\rho$ : Densidad del material (g/cm<sup>3</sup>)

$E_w$ : Peso equivalente.

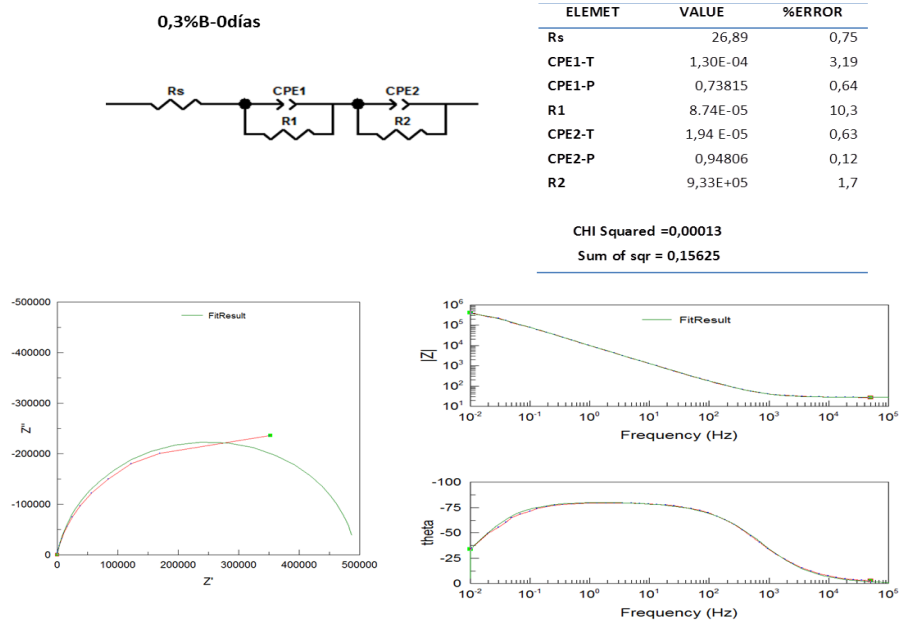
**Tabla 6.**Datos obtenidos para la extrapolación de las pendientes de Tafel.

TIEMPO (días)	% BORO	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$B_c$ (V/década)	$B_a$ (V/década)	$B$ ( $\mu\text{V}$ )	mpy
0	0	4,40E-02	0,131	0,142	2,21E+03	1,32E-02
	0,3	3,86E-02	0,1208	0,1244	1,60E+03	1,16E-02
	0,6	5,34E-02	0,1404	0,145	2,52E+03	1,61E-02
	1	5,18E-02	0,1352	0,1453	2,39E+03	1,56E-02
7	0	9,83E-02	0,1553	0,1546	3,23E+03	2,95E-02
	0,3	2,85E-02	0,1334	0,1541	2,57E+03	8,57E-03
	0,6	4,24E-02	0,1214	0,1318	1,76E+03	1,27E-02
	1	3,21E-02	0,1295	0,1522	2,41E+03	9,65E-03
15	0	3,77E-02	0,1287	0,1575	2,52E+02	1,13E-02
	0,3	1,38E-02	0,0748	0,088	4,65E+02	4,15E-03
	0,6	6,02E-02	0,1386	0,1375	2,28E+03	1,81E-02
	1	8,60E-01	0,1356	0,1351	2,15E-03	2,58E-01
21	0	5,67E-02	0,1463	0,1769	3,63E+03	1,70E-02
	0,3	1,89E-02	0,0657	0,066	2,48E+02	5,68E-03
	0,6	1,71E-01	0,1117	0,1147	1,26E+03	5,14E-02
	1	5,00E-01	0,1529	0,1401	2,73E+03	1,50E-01

**Fuente.** Los autores

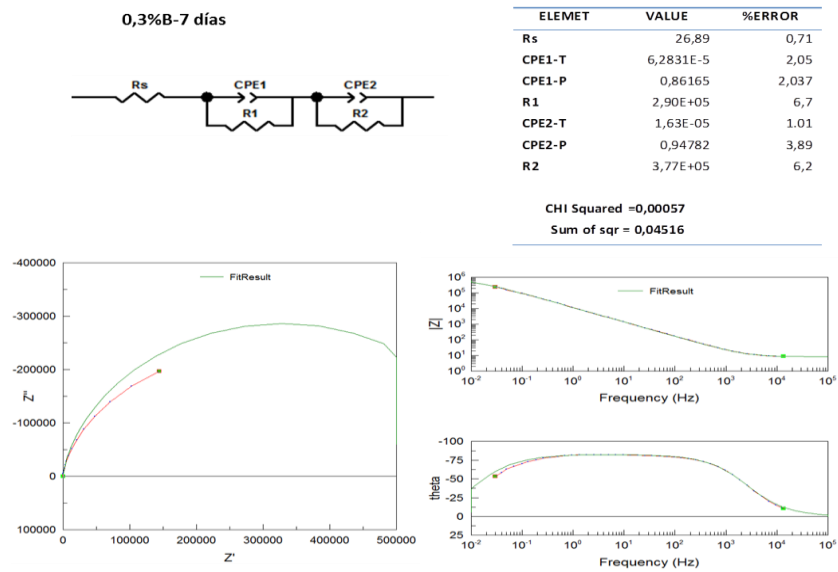
## Anexo 7. Circuitos equivalentes.

Figura 16. Circuito equivalente para 0.3% de boro y 0 días.



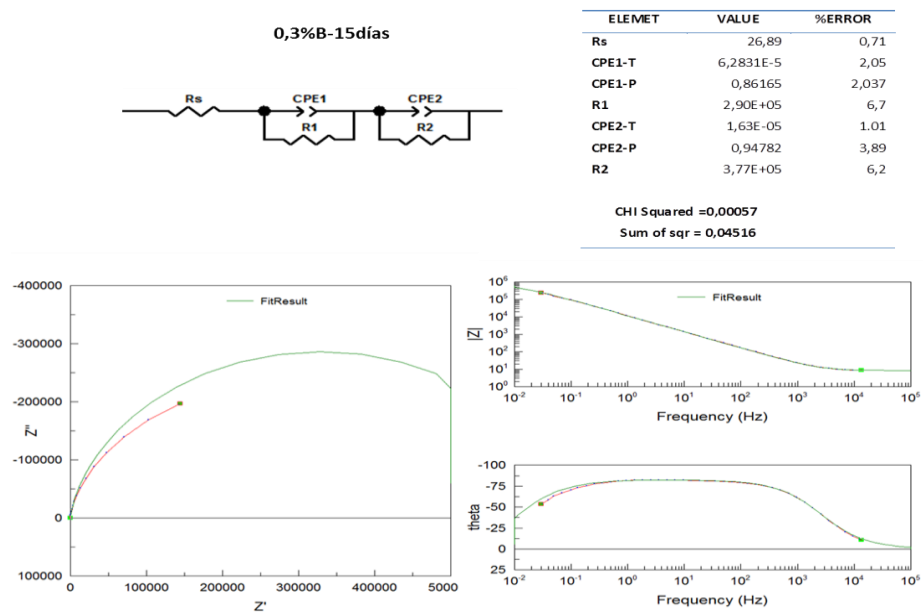
Fuente. Los autores

Figura 17. Circuito equivalente para 0.3% de boro y 7 días.



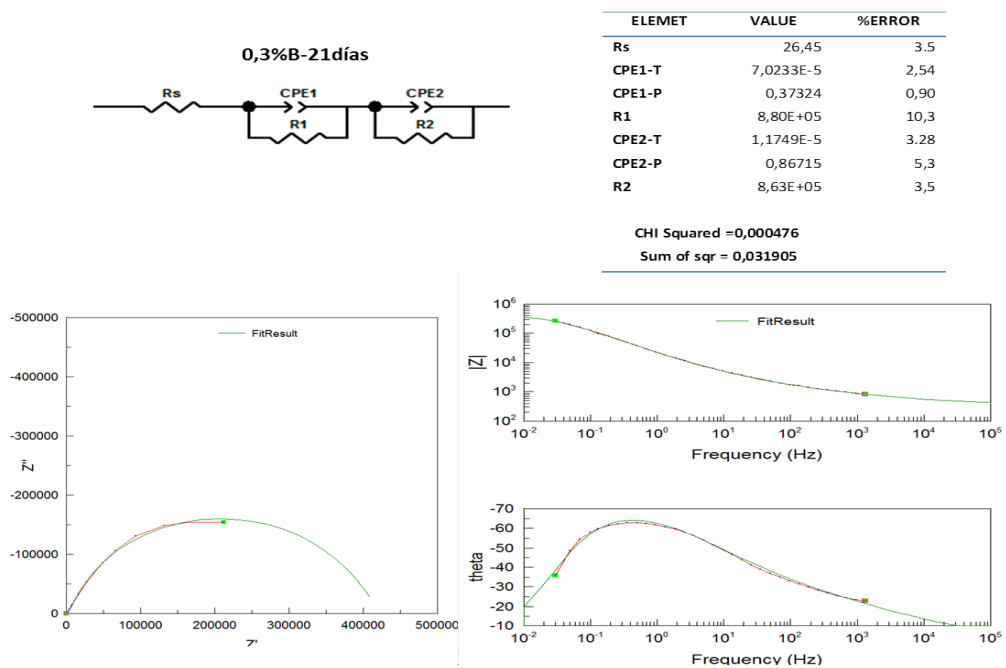
Fuente. Los autores

Figura 18. Circuito equivalente para 0.3% de boro y 15 días.



Fuente. Los autores

Figura 19. Circuito equivalente para 0.3% de boro y 21 días.



Fuente. Los autores.

**Anexo 8.**Reacciones químicas.

**Tabla 7.**Posibles reacciones químicas para el sistema CoCrMo/B- solución Ringer

Nº	REACCION	POTENCIAL
1	$\text{Co} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CoO} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$E_o = 0.095$
2	$2\text{Co}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Co}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$E_o = 1.746$
3	$\text{Mo} + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MoO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$E_o = -0.072$
4	$\text{MoO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MoO}_4^{-2} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$E_o = 0.606$
5	$2 \text{Cr} + 3 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$	$E_o = -0.654$
6	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2 \text{CrO}_4^{-2} + 10 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$	$E_o = 1.311$

**Fuente.** [3]