

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



ESTUDIO DE LA BIOTRIBOCORROSIÓN EN LA ALEACIÓN DE COBALTO
ASTM F-1537 MODIFICADA SUPERFICIALMENTE A TRAVÉS DEL
TEXTURIZADO LÁSER Y LA DIFUSIÓN TERMOQUÍMICA DE BORO

POR

CARLOS ANDRÉS CUAO MOREU

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES

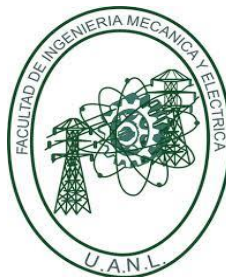
SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN

JULIO 2022

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



ESTUDIO DE LA BIOTRIBOCORROSIÓN EN LA ALEACIÓN DE COBALTO
ASTM F-1537 MODIFICADA SUPERFICIALMENTE A TRAVÉS DEL
TEXTURIZADO LÁSER Y LA DIFUSIÓN TERMOQUÍMICA DE BORO

POR

CARLOS ANDRÉS CUAO MOREU

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN

JULIO 2022

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Posgrado

Los miembros del Comité de Evaluación de Tesis recomendamos que la Tesis “Estudio de la biotribocorrosión en la aleación de cobalto ASTM F-1537 modificada superficialmente a través del texturizado láser y la difusión termoquímica de boro”, realizada por el estudiante Carlos Andrés Cuao Moreu, con número de matrícula 1883750, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

El Comité de Evaluación de Tesis

Dr. Marco Antonio Ludovic Hernández Rodríguez
Director

Dr. Alberto Javier Pérez Unzueta
Revisor

Dra. Dora Irma Martínez Delgado
Revisor

Dr. Demófilo Maldonado Cortés
Revisor

Dr. José Roberto Benavides Treviño
Revisor

Dr. José Manuel Diabb Zavala
Revisor

Vo.Bo.


Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado

Institución 190001

Programa 12.2608

Acta Núm. 311

Ciudad Universitaria, a 24 de Junio del 2022.

Agradecimientos

A México por abrirme sus puertas y permitirme alcanzar este nuevo logro profesional.

Al Dr. Marco Hernández, por sus invaluable consejos y su apoyo en este proceso.

Al laboratorio de Biomateriales y Tribología del CIDET por su apoyo.

Al grupo de profesores del CIDET por sus grandes enseñanzas.

Al Dr. Demófilo Maldonado por su asesoría y su apoyo en la experimentación de la tesis.

A la Dra. Myriam de la Garza y al CIDICS por su apoyo durante las pruebas biológicas in vitro.

A la Dra. María de la Luz Garza de la Garza por su apoyo en los análisis de histopatología de las pruebas in vivo.

A la Dra. María Lara y al CIIIA por su apoyo con los análisis MEB-EDS.

Al Dr. Edgar García por su asesoría en el uso del MEB.

Al Grupo de Ingeniería de Superficies (GIS) Del IPN por su apoyo en la realización de las pruebas de tribocorrosión.

Al Dr. Josué Aguilar por su apoyo en los ensayos de DRX.

Al Dr. Melvyn Álvarez por su apoyo en la escritura de los artículos científicos.

A la Dra. Selene Sepúlveda por su apoyo en las pruebas de Raman.

Al CONACYT por su soporte económico durante mi Doctorado.

Dedicatoria

A mis padres, por su incondicional apoyo durante toda esta etapa.

A mis hermanos y mi sobrina, por haber estado siempre allí ayudándome.

A los amigos que México me ha permitido conocer, y que me han brindado siempre una mano amiga cuando los he necesitado.

A los amigos de Colombia que a pesar de la distancia siempre han estado ahí.

A los amigos de Colombia que residen en México, por ser esos hermanos que la vida te da, especialmente mi gran amiga y colega Tatiana Badillo.

A mis grandes amigas consejeras, Eliza y Nini, por ser esas personas incondicionales que te demuestran lo mucho que vales y lo mucho que puedes llegar a lograr.

A la vida, por permitirme despertar cada mañana.

Y por supuesto, a la persona más importante en mi vida, YO mismo, por demostrarme que, si pude a pesar de que en algunos momentos creí perdida la batalla, y que gracias a la Fe que tuve en mí mismo y al apoyo de mis personas más allegadas, logré concluir esta etapa tan importante en mi vida.

Resumen Curricular



Ingeniero metalúrgico egresado de la Universidad Industrial de Santander (Colombia) en el año 2014, con una Maestría en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales por parte de la UANL del 2018, y con experiencia en el estudio de superficie metálicas modificadas mediante tratamientos termoquímicos, recubrimientos cerámicos (PVD, sol-gel), y también mediante texturizado láser.

Actualmente, cuenta con 7 publicaciones científicas en revistas de alto impacto, de las cuales 3 son como primer autor y 4 en colaboración.

Las áreas específicas de experiencia son las siguientes:

- Tribología de superficies metálicas con recubrimientos cerámicos
- Cinética de tratamientos termoquímicos con boro sólido
- Optimización de parámetros del texturizado láser
- Evaluación de tribocorrosión de superficies metálicas con recubrimientos cerámicos
- Evaluación de citotoxicidad de biomateriales metálicos

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3004-4325>

Perfil LinkedIn: <https://www.linkedin.com/in/carlos-andr%C3%A9s-cuao-moreu-6304abaa/>

TABLA DE CONTENIDO

| | |
|--|-----------|
| CAPÍTULO 1..... | 1 |
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.1. Hipótesis..... | 4 |
| 1.2. Objetivos | 4 |
| 1.2.1. General..... | 4 |
| 1.2.2. Específicos | 4 |
| CAPÍTULO 2..... | 6 |
| MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES | 6 |
| 2.1. Generalidades de materiales usados como bioimplantes | 6 |
| 2.2. El cobalto y sus aleaciones como biomaterial | 9 |
| 2.2.1. Principales aleaciones de cobalto usadas como implantes y sus estructuras cristalinas | 9 |
| 2.2.2. Aplicaciones específicas de las aleaciones de cobalto como implantes | 11 |
| 2.2.3. Inconvenientes al emplear aleaciones de cobalto como implante ... | 13 |
| 2.3. Tratamientos superficiales para mejorar la resistencia al desgaste y a la corrosión de biomateriales metálicos | 16 |
| 2.3.1. Tratamiento termoquímico difusional de boronizado o borurado | 18 |
| 2.3.2. Texturizado láser de superficies metálicas | 27 |
| 2.3.2.1. El láser y sus principales características | 28 |
| 2.3.2.2. Efecto de los parámetros del láser en el texturizado láser | 30 |
| 2.3.2.3. Aplicación del texturizado láser sobre biomateriales metálicos. | 33 |
| 2.3.2.4. Combinación de la técnica de texturizado láser con otras técnicas de modificación superficial | 39 |
| CAPÍTULO 3..... | 42 |
| METODOLOGÍA EXPERIMENTAL..... | 42 |
| 3.1. Etapa I. | 43 |
| 3.1.1. Estudio de la difusión de las capas de boruros obtenidas sobre la aleación de estudio, y selección de parámetros de boronizado | 43 |
| 3.1.2. Estudios biológicos de las capas de boruros obtenidas sobre la aleación de estudio | 45 |
| 3.2. Etapa II. Optimización y selección de los parámetros de texturizado..... | 49 |

| | |
|--|------------|
| 3.3. Etapa III. Pruebas tribológicas de la superficie texturizada y texturizada+boronizada | 52 |
| 3.4. Etapa IV. Pruebas de tribocorrosión de la superficie texturizada y texturizada+boronizada | 54 |
| 3.4.1. Procedimiento para calcular la velocidad de corrosión sin y con influencia del desgaste | 57 |
| 3.4.2. Procedimiento para calcular la velocidad de desgaste sin y con influencia de la corrosión | 60 |
| 3.4.3. Procedimiento para calcular la sinergia entre desgaste y corrosión | 61 |
| CAPÍTULO 4..... | 63 |
| RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 63 |
| 4.1. Etapa I. | 63 |
| 4.1.1. Estudio de la difusión de las capas de boruros obtenidas sobre la superficie de la aleación de cobalto ASTM F-1537, y selección de parámetros de boronizado | 63 |
| 4.1.2. Estudios biológicos de las capas de boruros obtenidas sobre la superficie de la aleación de cobalto ASTM F-1537..... | 69 |
| 4.2. Etapa II. Optimización y selección de los parámetros de texturizado láser | 73 |
| 4.3. Etapa III..... | 84 |
| 4.3.1. Pruebas tribológicas de la superficie texturizada | 84 |
| 4.3.2. Pruebas tribológicas de la superficie texturizada + boronizada | 96 |
| 4.4. Etapa IV. Pruebas de tribocorrosión de la superficie texturizada y texturizada + boronizada | 103 |
| 4.4.1. Ensayos de corrosión sin y con la influencia del desgaste | 103 |
| 4.4.2. Ensayos de desgaste sin y con la influencia de la corrosión | 109 |
| 4.4.3. Sinergia entre corrosión y desgaste..... | 116 |
| CAPÍTULO 5..... | 122 |
| CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES..... | 122 |
| REFERENCIAS | 124 |
| ÍNDICE DE TABLAS | 134 |
| ÍNDICE DE FIGURAS..... | 136 |
| APÉNDICES | 141 |
| A1. Cálculos de las presiones de contacto hertzianas: | 141 |
| A1.1. Bola de alúmina – superficie aleación CoCrMo..... | 141 |

| | |
|---|-----|
| A1.2. Bola de alúmina-superficie boronizada..... | 142 |
| A2. Validación Estadística por ANOVA (Minitab) de los resultados tribológicos de las superficies texturizadas de la etapa III..... | 143 |
| A3. Cálculos correspondientes de EW | 144 |
| A4. Cálculos de la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y de la resistencia a la polarización (R_p) | 144 |
| A4.1. Sin influencia del desgaste para muestra M0* | 144 |
| A4.2. Con influencia del desgaste para muestra M0* | 144 |
| A4.3. Sin influencia del desgaste para muestra M3* | 145 |
| A4.4. Con influencia del desgaste para muestra M3* | 145 |
| A4.5. Sin influencia del desgaste para muestra B4* | 145 |
| A4.6. Con influencia del desgaste para muestra B4* | 146 |
| A5. Determinación de las pendientes Tafel anódica (β_a) y catódica (β_c), y del potencial de corrosión (E_{corr}) a través de las curvas de polarización. . | 146 |
| A5.1. Sin influencia del desgaste para muestra M0* | 146 |
| A5.2. Con influencia del desgaste para muestra M0* | 147 |
| A5.3. Sin influencia del desgaste para muestra M3* | 147 |
| A5.4. Con influencia del desgaste para muestra M3* | 148 |
| A5.5. Sin influencia del desgaste para muestra B4* | 148 |
| A5.6. Con influencia del desgaste para muestra B4* | 149 |
| A6. Determinación de la pérdida de volumen V_{per} durante los ensayos de desgaste sin influencia de la corrosión (W_o) y de tribocorrosión (T)..... | 150 |
| A6.1. V_{per} en W_o para muestra M0* | 150 |
| A6.2. V_{per} en T para muestra M0* | 150 |
| A6.3. V_{per} en W_o para muestra M3* | 151 |
| A6.4. V_{per} en T para muestra M3* | 151 |
| A6.5. V_{per} en W_o para muestra B4* | 152 |
| A6.6. V_{per} en T para muestra B4* | 152 |

RESUMEN

Los biomateriales metálicos son considerados materiales seguros para la fabricación de prótesis ortopédicas debido a su buena estabilidad mecánica. Dentro de este grupo, se encuentran las aleaciones cobalto-cromo-molibdeno, las cuales han sido ampliamente usadas. Sin embargo, la liberación de iones metálicos dentro del cuerpo humano como consecuencia del desgaste y corrosión se ha convertido en una limitante, puesto que se ha asociado a reacciones adversas en el tejido que rodea a la prótesis. Por tal motivo, la modificación superficial de biomateriales metálicos se ha convertido en un tema de interés científico, si se tiene en cuenta que, a través del mejoramiento de propiedades como el desgaste y la corrosión, se puede retardar la degradación de la superficie. En el presente trabajo, se crearon patrones circulares por medio de la técnica de texturizado láser en la superficie de una aleación de cobalto grado médico ASTM F-1537, seguido de un tratamiento termoquímico de boronizado. La superficie fue caracterizada mediante microscopía electrónica de barrido, ensayos de dureza Vickers, difracción de rayos X, espectroscopía Raman y ensayos de desgaste y tribocorrosión. Adicionalmente, se llevaron a cabo pruebas biológicas de sensibilidad cutánea en tejidos de conejos y de citotoxicidad por MTT. Los resultados mostraron que, a través de la manipulación de las variables de los procesos de modificación superficial empleados, se puede mejorar la resistencia a la tribocorrosión de la superficie hasta 2 veces; no obstante, dicho aumento en la resistencia pudo ser mayor de no ser por el impacto negativo que tuvo el texturizado y el boronizado sobre la resistencia a la corrosión de la superficie, lo cual se discutirá a detalle más adelante. Así mismo, la biocompatibilidad de la aleación no se vio alterada a raíz del tratamiento de boronizado.

Palabras claves: texturizado, boronizado, tribocorrosión, cobalto, biocompatibilidad.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Las aleaciones cobalto-cromo-molibdeno (CoCrMo) se podrían considerar materiales con una alta gama de aplicaciones, puesto que se emplean en la industria aérea y del transporte y de distribución de gas, específicamente en la fabricación de boquillas y aspas. Adicionalmente, estas aleaciones se utilizan preferencialmente para la fabricación de componentes de implantes ortopédicos de rodilla y cadera, debido a que su estabilidad mecánica y resistencia al desgaste son mejores en comparación con otros biomateriales metálicos conocidos.

En el campo de los biomateriales, los metales han sido usados para la fabricación de prótesis ortopédicas desde hace más de tres siglos. Debido a que poseen la capacidad de soportar grandes cargas sin deformarse plásticamente, son numerosas las estructuras biomédicas hechas de metal. Sin embargo, el principal inconveniente de emplear un material metálico dentro de un ambiente hostil como lo es el cuerpo humano, dado su alta concentración en iones libres, es su degradación como consecuencia de su interacción con dichos iones. En el caso de las aleaciones CoCrMo esta degradación conlleva a la liberación de iones metálicos que pueden llegar a tener efectos carcinógenos para las células, lo cual disminuye considerablemente la biocompatibilidad de este material [1].

Por estas razones, en los últimos años los esfuerzos de ingenieros y científicos han estado enfocados en mejorar las propiedades superficiales de esta aleación, con el fin de tratar de mitigar los efectos negativos producidos por su rápida degradación cuando es usada en implantes. Actualmente, la funcionalidad de las aleaciones usadas para la fabricación de componentes de rodilla y cadera es optimizada mediante técnicas de modificación superficial [2]. Así, tratamientos superficiales para añadir o introducir otro tipo de materiales tales como cerámicos

están siendo empleados para mejorar la resistencia al desgaste de la superficie. Dentro de este grupo de tratamientos superficiales se encuentran los siguientes: anodizado, implantación iónica, deposición física en fase vapor, y de deposición electroquímica, entre otros. Aunque es cierto que estos tratamientos mejoran la respuesta al desgaste, el alto costo para implementarlos, aunado a los problemas de adhesión a la superficie, son sus principales limitantes. Por otro lado, se encuentran los tratamientos térmicos difusionales, que han mostrado ser una alternativa útil para mejorar el desgaste. Esta clase de tratamientos tienen una excelente adhesión entre la capa difusiva y el sustrato. Además, de que no requieren de un capital elevado para su implementación, ni de una tecnología sofisticada.

El tratamiento termoquímico de boronizado, en el cual los átomos de boro difunden a partir de una mezcla sólida de carburo de boro y otros componentes, hacia la superficie metálica que se desea tratar, para que reaccionen con los elementos de aleación, y formen capas de boruros, ha recibido un interés particular debido al mejoramiento en la integridad mecánica de las superficies metálicas donde se ha aplicado. En el caso de las aleaciones CoCrMo, se ha encontrado [3, 4] que la superficie boronizada está compuesta principalmente de dos fases: CoB y Co₂B. La primera es considerada rígida debido a su elevada dureza, mientras que la segunda fase tiene un comportamiento más dúctil. La sinergia entre ambas fases es lo que le confiere a la superficie una estabilidad mecánica superior. Cabe mencionar, que las propiedades finales de la capa de boronizado pueden ser controladas principalmente mediante la variación en los espesores de las fases anteriormente mencionadas, y esto se logra mediante la manipulación de dos variables del proceso: temperatura de boronizado y tiempo de sostenimiento a dicha temperatura.

Por otro lado, otra manera de lograr incrementar la funcionalidad de la superficie es mediante la modificación de la morfología de esta. Es aquí donde se encuentran técnicas como el tratamiento superficial con haz de iones, el arenado o “sandblasting”, el ataque ácido, destacando el texturizado láser [5]. Esta última

consiste en crear texturas de una geometría determinada sobre la superficie mediante la acción de un láser. Diferentes autores [6, 7] han encontrado esta técnica bastante útil a la hora de reducir el coeficiente de fricción, mejorar la capacidad de carga e incrementar la resistencia al desgaste de las superficies en donde se ha empleado. Las texturas producidas actúan como almacenamientos de lubricante, trampas para atrapar las partículas de desgaste. Además, de que disminuyen el área real de contacto y es una técnica amigable con el medio ambiente. Se pueden usar geometrías diferentes para manufacturar las texturas; sin embargo, las micro cavidades de área superficial circular son las más utilizadas, debido a que son simples de manufacturar, además, la optimización del proceso mediante el control de variables como la profundidad y el diámetro de las micro cavidades es fácil de llevar a cabo.

Finalmente, la combinación de dos o más procesos de modificación superficial pudiera resultar conveniente para obtener las propiedades requeridas en una superficie. En el caso de los dos procesos mencionados anteriormente, el texturizado láser pudiese conllevar a una cierta disminución de la dureza superficial como consecuencia de la fusión de material producida durante la interacción con el láser. No obstante, si se aplica un tratamiento de boronizado posterior se podría aumentar la resistencia mecánica de la superficie sin llegar a afectar el efecto de reducción de la fricción proporcionado por el texturizado láser. En el caso de los biomateriales, el hecho de reducir el desgaste tanto como se pueda es una estrategia clave para incrementar el tiempo de vida útil de una prótesis determinada. Además, cabe mencionar que los criterios claves que se necesitan para garantizar el éxito de un biomaterial usado como prótesis son los siguientes: biocompatibilidad, resistencia a la corrosión y al desgaste.

Con base en las anteriores premisas, el presente trabajo de investigación se enfoca en analizar el comportamiento tribológico y de la tribocorrosión de la superficie de una aleación de cobalto grado médico ASTM F-1537 modificada mediante texturizado láser junto con el proceso termoquímico de difusión de boro, con el fin de saber si la combinación de dichos procesos mejora la respuesta

tribológica de la superficie de la aleación de estudio. Adicionalmente, se busca conocer la respuesta biológica de la superficie de la aleación al alterar su composición química mediante el tratamiento térmico difusional de boro.

1.1. Hipótesis

Mediante la creación de micropatrones circulares por medio del texturizado láser y la formación de capas de boruros se obtendrá una superficie modificada de la aleación de cobalto ASTM F-1537 con una disminución de la fricción y una mayor resistencia mecánica, se espera que incremente su desempeño frente a la tribocorrosión comparada con la aleación sin ningún tratamiento, sin que se vea afectada su biocompatibilidad.

1.2. Objetivos

1.2.1. General

Plantear un esquema de texturizado láser combinado con boronizado para la aleación de cobalto ASTM F-1537, el cual permita obtener superficies modificadas con un desempeño tribológico y una resistencia a la corrosión superiores, sin que se afecte la biocompatibilidad de la aleación; con el fin de proponer una nueva tecnología para la modificación superficial de prótesis ortopédicas.

1.2.2. Específicos

- Determinar mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), microdureza Vickers y difracción de rayos X (DRX) bajo que parámetros de temperatura y tiempo es posible obtener capas uniformes de boruros en la superficie del material.

- Investigar el comportamiento biológico de las superficies boronizadas mediante estudios histopatológicos en tejidos de conejos y ensayos de citotoxicidad.
- Analizar el cambio de topografía, morfología, dureza y composición química (formación de óxidos) en las superficies texturizadas mediante MEB, ensayos de microdureza, EDS, DRX, y espectroscopía Raman.
- Estudiar la respuesta tribológica, así como la resistencia a la tribocorrosión de las superficies texturizadas y boronizadas, con el fin de comparar estos resultados con las superficies solo texturizadas.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES

2.1. Generalidades de materiales usados como bioimplantes

Primeramente, cabe señalar que un material biocompatible es aquel usado para reemplazar o dar soporte a un componente biológico, el cual se encuentra totalmente dañado o parcialmente comprometido [2]. Estos materiales pueden ser usados para reemplazar tejidos duros en ortopedia u ortodoncia, o para soportar tejidos suaves, como “stents” para vasos sanguíneos o válvulas artificiales para el corazón. En cuanto a las aplicaciones en ortopedia, las partes del cuerpo que generalmente requieren implantes son: columna vertebral, cadera, y rodilla, debido a que dichas partes son propensas a desarrollar enfermedades degenerativas (osteoporosis, osteoartritis), así como a sufrir daños mecánicos debido al desgaste propio del cuerpo humano.

No obstante, se debe tener en cuenta que un implante dentro del cuerpo humano actúa como un cuerpo extraño, por lo que el material se debe adaptar al ambiente fisiológico del tejido que rodea [8]. En este orden de ideas, un material biocompatible debe cumplir las siguientes características:

- Excelente biocompatibilidad

El material implantando se espera que sea no tóxico y no debe causar ninguna reacción alérgica ni inflamatoria dentro del cuerpo humano [9]. El éxito de un material usado como implante está fuertemente relacionado con la reacción de este con el ambiente del cuerpo humano, y es esto lo que determina el grado de biocompatibilidad del implante. Los dos principales factores que influyen en la biocompatibilidad de un material son: la respuesta del organismo inducida por la presencia del material y la degradación del material en el ambiente del cuerpo humano [10]. La clasificación de los biomateriales basada en la respuesta del cuerpo humano se encuentra

en la Tabla 1 [11]. En el caso de los biomateriales metálicos, con que sean biotolerantes es suficiente para la manufactura de implantes a partir de estos.

Tabla 1. Categorización de los biomateriales basada en su interacción con el tejido circundante (traducido) [11].

| Categorías | Ejemplos | Respuesta | Efecto |
|------------------------------------|--|--|--|
| Materiales biotolerantes | Politetrafluoroetileno, polimetilmetacrilato, Ti, Co-Cr, etc. | Formación de tejido conectivo (0.1-10 μm) que no se adhiere a la superficie del implante | Rechazo del implante que conlleva a su posterior falla |
| Materiales bioactivos | Biovidrio, fosfato de calcio sintético (apatita) | Formación de tejido óseo alrededor del implante que se integra con la superficie del implante | Aceptación de implante |
| Materiales bioreabsorbibles | Ácido poliláctico, polímeros de ácido poliglicólico, injertos de hueso procesado | Reemplazado por el tejido autólogo | |

- Considerable resistencia a la corrosión y al desgaste

La combinación de estas dos propiedades son un factor determinante en la liberación de iones metálicos no biocompatibles por parte del implante dentro del cuerpo. Una baja resistencia a la corrosión y al desgaste conlleva a una mayor liberación de estos iones en los fluidos corporales, lo cual está asociado a reacciones alérgicas y tóxicas [12]. La corrosión y el desgaste son dos fenómenos que van de la mano en este tipo de aplicaciones, y uno se puede ver afectado por el otro. Una

baja resistencia al desgaste de un implante puede resultar en una reducción considerable de la vida útil de este, además, que las partículas producto del desgaste pueden causar reacciones severas en el tejido donde estas se lleguen a alojar [13]. Se dice que desarrollar implantes con una alta resistencia a la corrosión y el desgaste es de vital importancia para asegurar la longevidad de este.

- Propiedades mecánicas.

Las propiedades mecánicas son las que deciden el tipo de material que será seleccionado para una aplicación específica. Las propiedades críticas en este tipo de aplicaciones son: dureza, resistencia a la tensión y elongación [9]. Otra propiedad que vale la pena resaltar es la resistencia a la fatiga, puesto que determina el éxito a largo plazo del implante para resistir cargas cíclicas. Todas estas propiedades mecánicas se pueden englobar en un concepto que se define como “compatibilidad biomecánica”. En el caso de que exista incompatibilidad biomecánica, generalmente se produce la fractura del implante debido a una inadecuada resistencia o disparidad de las propiedades mecánicas entre el hueso y el implante [10]. Por consiguiente, un biomaterial usado para fabricar implantes debe ser biomecánicamente compatible y se espera que tenga propiedades mecánicas parecidas a las del hueso para garantizar su éxito. El módulo elástico de los huesos humanos se encuentra en ordenes de magnitud de 4 a 30 GPa dependiendo del tipo de hueso y de la dirección de medición [14, 15]. En el caso de que el implante tenga una mayor rigidez que el hueso, se evita que la tensión necesaria sea transferida al hueso adyacente, lo que resulta en reabsorción ósea alrededor del implante, y posteriormente a la pérdida de este.

Dichas características son requeridas con el fin de garantizar una correcta longevidad del implante. Un implante con una mayor vida útil evitaría una revisión quirúrgica que, además de ser costosa, es dolorosa para el paciente. En pocas

palabras, incrementar la longevidad del implante es un aspecto sumamente importante desde el punto de vista de la esperanza de vida de la persona.

Diferentes tipos de materiales (metales, cerámicos, polímeros) son usados para fabricar prótesis ortopédicas, destacándose los metales dentro de este grupo. Este tipo de materiales son los que han mostrado ser los más duraderos al ser implantados. El primer reemplazo total de cadera empleando un metal se realizó en 1938. Se utilizó un acero inoxidable al vanadio específicamente diseñado para este fin [16]. Sin embargo, este acero presentó una biocompatibilidad inadecuada, así como una baja resistencia a la corrosión. Más adelante, hacia 1950 se desarrolló el acero inoxidable 316L, el cual aún sigue siendo utilizado para la fabricación de implantes. Al mismo tiempo que se empezaron a emplear aceros inoxidables para la fabricación de implantes, se desarrollaron los implantes a partir de aleaciones de cobalto [17]. El primer implante base cobalto fue introducido en 1939; pero fue hasta la década de 1940 cuando la primera aleación fundida CoCrMo conocida hoy en día como "Vitallium" fue usada para un fin médico en odontología. Más adelante esta aleación fue utilizada en reemplazos articulares artificiales debido a sus propiedades mecánicas superiores y a su resistencia a la corrosión comparada con otros materiales usados en ese tiempo.

2.2. El cobalto y sus aleaciones como biomaterial

2.2.1. Principales aleaciones de cobalto usadas como implantes y sus estructuras cristalinas

Como se mencionó anteriormente, el cobalto ha sido empleado como biomaterial desde un tiempo considerable. Esto, ha conllevado a que diferentes tipos de aleaciones de este material sean diseñadas, dependiendo específicamente del tipo de implante en que serán usadas [18]. Dos de los tipos más utilizados en implantes ortopédicos son: ASTM F-75 y ASTM F-1537, siendo la diferencia entre estas que la primera es obtenida por fundición, y la segunda por forja [19]. La microestructura de los componentes fundidos generalmente consiste en una estructura lamelar con mezclas de fases duras, mientras que los componentes

forjados son tratados térmicamente, por lo cual su estructura es más del tipo de carburos precipitados [20].

Pero ¿qué hace al cobalto ser ampliamente usado en este ámbito de los biomateriales, en comparación con sus otros compañeros metálicos como el acero y el titanio? El cobalto puede cristalizar en dos diferentes estructuras cristalinas, a bajas temperaturas posee una estructura hexagonal compacta (HC), conocida como la fase ϵ , mientras que a altas temperaturas (aprox. 400°C) posee una estructura cubica centrada en las caras (CCC), denominada como la fase γ (o fase α) [21]. No obstante, la presencia de una cantidad considerable de elementos aleantes en este tipo de aleaciones, sirven como obstáculo para que su estructura cristalina se logre transformar totalmente de CCC a HC durante el enfriamiento. En consecuencia, estas aleaciones usualmente están constituidas por una matriz CCC metaestable, inclusive a temperatura ambiente. La presencia de dos diferentes estructuras crea obstáculos para el movimiento de las dislocaciones, y por ende inducen endurecimiento por solución sólida. Comparado con el acero, quien también es polimorfo, en el caso del cobalto las dos estructuras son las más compactas; por lo tanto son relativamente densas, razón por la cual estas aleaciones poseen considerables propiedades mecánicas, como una excelente resistencia a la fatiga [22]. En la tabla 2 se muestran las propiedades mecánicas [23] más relevantes de los metales usados para la fabricación de implantes, donde resaltan las propiedades de las aleaciones de cobalto en comparación con los otros metales; sin embargo, su módulo de elasticidad es relativamente elevado si se compara con los valores del módulo de elasticidad del hueso mencionados anteriormente.

Tabla 2. Propiedades mecánicas de biomateriales metálicos (traducido) [23].

| Material | Módulo de elasticidad (GPa) | Límite de fluencia (MPa) | Resistencia última a la tracción (MPa) | Límite de fatiga (MPa) |
|------------------|-----------------------------|--------------------------|--|------------------------|
| Acero inoxidable | 190 | 221-1213 | 586-1351 | 241-820 |
| Aleaciones Co-Cr | 210-253 | 448-1606 | 655-1896 | 207-950 |
| Titanio (Ti) | 110 | 485 | 760 | 300 |
| Ti-6Al-4V | 116 | 896-1034 | 965-1103 | 620 |

2.2.2. Aplicaciones específicas de las aleaciones de cobalto como implantes

El uso más frecuente que tienen las aleaciones de cobalto como biomaterial es a la hora de fabricar componentes totales o parciales para implantes de cadera. Un implante total de cadera es una simulación de la cadera humana mediante la utilización de 2 componentes: uno en forma de copa, conocido como el componente acetabular, y otro alargado que reemplazaría la parte superior del hueso femoral, conocido como el componente femoral, el cual tiene 2 partes: la cabeza y el vástago. Estos 2 componentes se unen y se colocan dentro del cuerpo para unir las articulaciones, formando el implante total de cadera (Figura 1) [10].

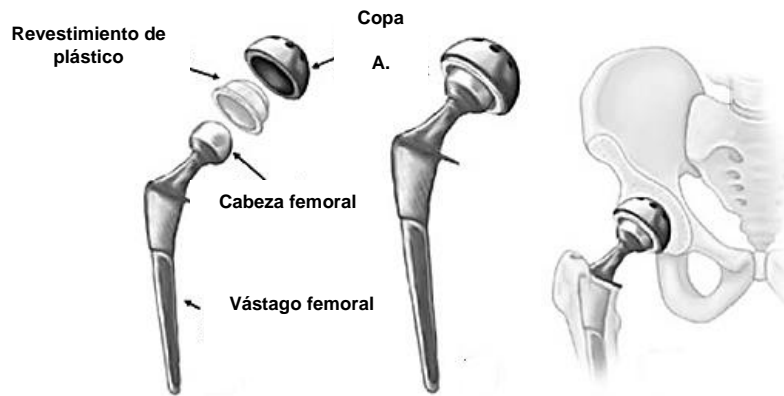


Figura 1. Componentes y colocación de un implante total de cadera dentro del cuerpo humano (traducido) [10].

En el caso de las aleaciones de cobalto, estas se han empleado para fabricar ambas partes de los implantes de cadera. Adicionalmente, se han fabricado componentes tibiales para implantes de rodilla a partir de dichas aleaciones [9].

Fue a partir del año 1938 que se empezaron a fabricar implantes totales de cadera, en donde ambos componentes eran totalmente metálicos [24]. Sin embargo, estas prótesis metal-metal (MoM) no fueron exitosas debido a las altas tasas de desgaste de ambos componentes como consecuencia del incremento en la fricción [25]. No fue hasta 1958 cuando se introdujo el primer implante metal en polímero para una prótesis total de cadera; no obstante, el principal inconveniente de este tipo de implantes es el pronto desgaste del componente polimérico.

Las prótesis MoM volvieron a cobrar relevancia a finales de 1980 cuando se empezaron a implementar mejores acabados superficiales en los componentes [9]. Sin embargo, como se mencionó anteriormente el desgaste como tal no es el único factor que garantiza la longevidad de un implante, sino también la respuesta biológica frente a las partículas liberadas durante dicho desgaste. En el caso de los implantes MoM se han asociado fenómenos de necrosis cuando los tejidos entran en contacto con partículas de metal [26]. Es por tal motivo que se han

llevado a cabo ensayos clínicos (2009) empleando implantes totales de cadera cerámico – metal (CoM), mediante la utilización de cabezas femorales fabricadas a partir zirconia templada con alúmina, contra copas acetabulares de aleaciones cobalto-cromo-molibdeno (CoCrMo), y se ha encontrado que este par CoM produce menores niveles de concentración de iones metálicos en la sangre de los pacientes comparado con el par MoM [27].

2.2.3. Inconvenientes al emplear aleaciones de cobalto como implante

Como se mencionó anteriormente, uno de los principales requerimientos para garantizar el éxito de un implante es su aceptabilidad por parte del cuerpo humano. En el caso de los metales, a pesar de que son biotolerantes dentro del organismo, una vez se empiezan a desgastar, se empiezan a generar problemas de biocompatibilidad como consecuencia de la liberación de partículas de desgaste. Adicionalmente, los metales experimentan otro fenómeno de degradación, que es la corrosión.

Con el fin de saber porque se corroen los metales dentro del cuerpo humano, cabe recordar que la corrosión es la degradación gradual de los materiales como consecuencia de una reacción electroquímica [1]. En el caso del ambiente del cuerpo humano, este se podría considerar electrolíticamente hostil, dado que es un medio acuoso que está formado por una gama amplia de aniones como: cloruros, fosfatos e iones de bicarbonato, cationes del tipo Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc., sustancias orgánicas de bajo peso molecular, componentes poliméricos y oxígeno disuelto [28]. Adicionalmente, los cambios en el pH también influyen la corrosión. A pesar de que el pH del cuerpo humano normalmente se encuentra en valores cercanos a 7.0, puede cambiar a un rango de 3 a 9 como consecuencia de accidentes, desequilibrio en el sistema biológico producto de enfermedades, infecciones, entre otros. Después de una cirugía para colocación de implante, el pH alrededor de este se encuentra normalmente 5.3 a 5.6 [1]. En base a los anteriores factores, la evidencia clínica le atribuye al fenómeno de la corrosión cierta responsabilidad en la liberación de iones metálicos por parte del implante durante su funcionamiento.

Una vez que el material empieza a corroerse, la disolución del metal produce erosión, que eventualmente fragilizará y fracturará el implante. Una vez que el implante se fractura, la corrosión se incrementa debido a que hay una mayor área expuesta, además, si los fragmentos metálicos no son removidos, podría ocurrir mayor disolución y fragmentación de estos, lo que resultaría en inflamación del tejido circundante. Debido a que no hay evidencia histológica que exponga la lenta liberación de iones metálicos producto de la corrosión, la decoloración del tejido circundante, así como las reacciones adversas que se puedan observar en el cuerpo son una clara señal de la corrosión del implante[29], como se puede observar en la Figura 2.

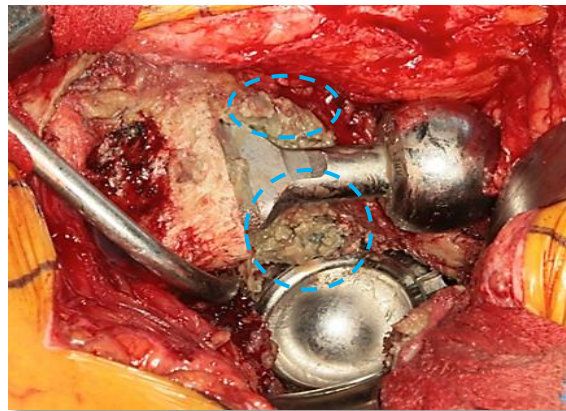


Figura 2. Evidencia de decoloración en el tejido circundante a un implante metálico (zona contorneada en azul).

En el caso de las aleaciones CoCrMo, que contienen elementos como el cobalto, cromo, níquel y molibdeno, se ha encontrado que en las zonas húmedas y con altas concentraciones de cloruros del cuerpo humano, ocurre cierta liberación de toxinas que a su vez conlleva a la formación de tumores cancerígenos [1]. A pesar de que en la zona cercana al implante no se encuentre ninguna presencia de células cancerígenas, es posible que estas existan en alguna otra parte del cuerpo debido a la continua liberación de iones. Por tal razón, la resistencia a la corrosión es una propiedad de sumo cuidado en este tipo de aplicaciones. En la

tabla 3 se muestran los efectos de la corrosión de ciertos elementos metálicos dentro del cuerpo humano [1].

Tabla 3. Efecto de la corrosión de ciertos elementos metálicos dentro del cuerpo humano (traducido) [1].

| Biomateriales metálicos | Efecto de la corrosión |
|--------------------------------|--|
| Níquel | Afecciones de la piel (dermatitis) |
| Cobalto | Anemia tipo B al inhibir la absorción de hierro por parte del torrente sanguíneo |
| Cromo | Úlceras y alteraciones del sistema nervioso central |
| Aluminio | Efectos epilépticos y asociado con el Alzheimer |
| Vanadio | Tóxico en su estado elemental |

Debido a que el tipo de metales que se emplean para fabricar implantes son considerados materiales inoxidables, su superficie se encuentra autoprotegida de los ataques del ambiente externo gracias a la formación de una capa de óxido. Cuando esta capa es removida, es que se lleva a cabo el fenómeno de corrosión, y ocurre la liberación de iones hasta que la capa sea nuevamente restaurada. El tiempo de regeneración determina la cantidad de iones que es liberada, y así mismo depende de la interacción entre el medio fisiológico y la superficie del material. Adicionalmente, la composición de esta película de óxidos está determinada por las reacciones que se llevan a cabo entre la superficie del material y los tejidos circundantes [1]. En el caso de las aleaciones de cobalto, dicha capa está formada por óxidos de cobalto y de cromo, y tiene un espesor promedio de 2.5 nm [1], además, su tiempo de regeneración es relativamente corto comparado con otros biomateriales metálicos (Figura 3) [1]. Por otro lado, en el campo de los implantes biomédicos la corrosión es acelerada en presencia del desgaste, de modo que ambos procesos ocurren simultáneamente, y se deben estudiar en conjunto.

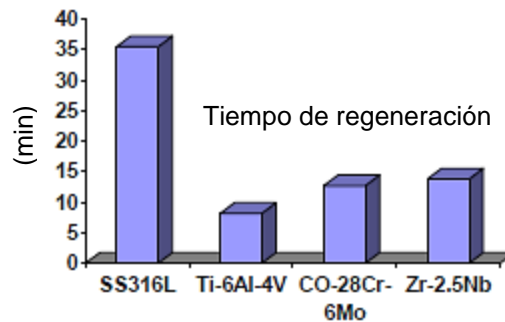


Figura 3. Tiempo de regeneración de películas de óxidos superficiales para varias aleaciones (traducido) [1].

2.3. Tratamientos superficiales para mejorar la resistencia al desgaste y a la corrosión de biomateriales metálicos

Desde que se empezaron a utilizar los materiales para fines biomédicos, las investigaciones por parte de ingenieros y científicos no se han detenido en cuanto a mejorar las propiedades superficiales de los biomateriales, con el fin de evitar que fallen durante su funcionamiento, y de este modo incrementar su longevidad.

Por tal razón, se han desarrollado diferentes técnicas de modificación superficialmente, que básicamente buscan mejorar la resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste, textura superficial y biocompatibilidad de los implantes biomédicos [1]. Entre las técnicas que más se han utilizado a lo largo de los años se encuentran: tratamientos químicos, implantación iónica por plasma, fusión selectiva por láser, nitruración por láser, deposición física en fase vapor (PVD), texturizado láser, entre otros [30]. Se han encontrado múltiples ventajas al implementar este tipo de tratamientos, tales como: uniones estables entre el material depositado y la superficie, rápida velocidad de procesamiento, y amigables con el medio ambiente.

En el caso de los materiales usados para fabricar implantes totales de cadera, e implantes de rodilla, estos también son tratados para mejorar su funcionalidad.

Algunos de los tratamientos superficiales más comunes usados actualmente en el mercado en implantes de cadera y rodilla se muestran en la tabla 4 [2].

Tabla 4. Ejemplos de tratamientos superficiales usados actualmente en implantes cadera y rodilla (traducido) [2].

| Compañía | Dispositivo | Tratamiento superficial |
|------------------------------------|---|--|
| Corin (UK) | <i>Trinity hip, Minihip, Cormet resurfacing, Metafix knee, Rotaglide knee</i> | Rociado por plasma, deposición electrolítica, recubrimientos porosos |
| DePuy (USA) | <i>Gription</i> | Recubrimiento poroso de titanio, recubrimientos porosos |
| Exactech (USA) | <i>Alteon Neck Preserving Stem</i> | Rociado por plasma |
| Implants International (UK) | <i>Rim-fix</i> | Rociado de titanio por plasma |
| Omni (USA) | <i>OMNIgrip-Ti, Omniknee</i> | Rociado de titanio por plasma, sinterizado |
| Smith & Nephew (USA) | <i>Oxinium</i> | Oxidación superficial de zirconio |
| Stryker (USA) | <i>Accolada II, LFIT</i> | Rociado de titanio por plasma, implantación iónica |
| Zimmer (USA) | <i>VerSys, Epoch, FullCoat Hip</i> | Rociado de titanio por plasma, deposición térmica |

Una de las principales causas de falla en componentes usados como implantes de cadera y rodilla, es el desgaste, por tal razón, cuando se busca optimizar la funcionalidad de la superficie de estos materiales se hace principal énfasis en las siguientes propiedades ingenieriles: dureza, resistencia al desgaste, y coeficiente de fricción [2]. A pesar de que las superficies metálicas pueden ser endurecidas, su habilidad para resistir el desgaste es intrínsecamente inferior que la de los materiales cerámicos o intermetálicos, de modo que, muchos de los tratamientos superficiales aplicados a estas superficies metálicas consisten en agregar o depositar cerámicos, con el fin de que la superficie adquiera propiedades

similares a las de un material cerámico. Entre este tipo de procesos se encuentran la deposición física o química de recubrimientos vapor, y los tratamientos termoquímicos de difusión, empleando elementos difusores como el carbono, nitrógeno o boro. Sin embargo, a pesar de que se ha encontrado que estos procesos ayudan a mejorar la resistencia al desgaste de la superficie, en cuanto a la reducción de la fricción los resultados no son muy alentadores. Por dicho motivo, en los últimos años se han buscado otras alternativas, como la modificación superficial mediante un instrumento láser que permita preparar la superficie para contrarrestar la fricción, antes de realizar algún otro tipo de tratamiento sobre la superficie.

2.3.1. Tratamiento termoquímico difusional de boronizado o borurado

El boronizado es un tratamiento termoquímico superficial en el que átomos de boro difunden a través de un sustrato metálico y forman una o más capas de boruros con el elemento base y los elementos de aleación (Figura 4). El boro es un elemento de tamaño relativamente pequeño (1.17 \AA , comparado con 0.91 \AA del C, y 0.75 \AA del N), lo que le permite difundir fácilmente en una gama amplia de superficies metálicas ferrosas y no ferrosas [31]. Existe diferentes maneras de llevar a cabo el boronizado, entre las que se encuentran: boronizado en polvo, con pastas, líquido, gaseoso, plasma, y por lecho fluidizante [32], siendo el boronizado en polvo la más utilizada debido a que no requiere un equipo sofisticado, lo que se traduce en un menor costo de operación.

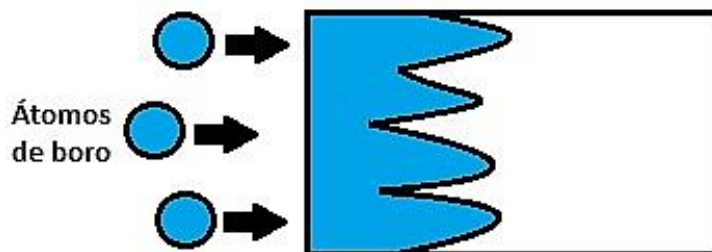


Figura 4. Representación esquemática de la difusión de boro.

Para llevar a cabo la borurización en polvo se utilizan unos agentes conocidos como borurantes, los cuales bajo la acción de calor reaccionan químicamente para producir boro en estado atómico. Los agentes borurantes en estado sólido de mayor uso industrial son los basados en carburo de boro activo (B_4C), que se pueden adquirir en forma de polvo fino de diferentes tamaños. Adicionalmente, estos agentes borurantes contienen otros compuestos como carburo de silicio (SiC) y tetrafluoborato de potasio (KBF_4). Una de las composiciones que más se utiliza comercialmente es la siguiente: 5% B_4C , 90% SiC , 5% KBF_4 . El SiC actúa como diluyente el cual controla el flujo de boro activo; mientras que el KBF_4 actúa como activador; es decir induce la reacción de boro en el sustrato para formar la capa de boruros [33].

El procedimiento para llevar a cabo la borurización en polvo consiste en introducir el espécimen a borurar en una caja fabricada a partir de un material resistente al calor y la oxidación (ej. Acero inoxidable), sellada, y que en su interior contenga el agente borurante [34]. Adicionalmente, el espesor y la integridad de las capas de boruros que se formen dependen de: tiempo de tratamiento, temperatura, composición del sustrato, y del potencial de boro del agente borurante [35].

En los últimos años, se han desarrollado múltiples investigaciones de boronizado en aleaciones de cobalto, haciendo principal énfasis en la resistencia a la oxidación y al desgaste ofrecidos por las capas de boruros formadas [33, 36-39]. Teniendo en cuenta el diagrama de fases Co-B (Figura 5) [40], los tratamientos térmicos de borurización no se pueden hacer a temperaturas superiores de $1110^{\circ}C$ (1383 K), con el fin de garantizar que las transformaciones se lleven en el estado sólido. Así mismo, se puede observar que son múltiples los boruros que se pueden formar; sin embargo, se ha encontrado experimentalmente que las fases que se forman principalmente son CoB y Co_2B , y son sobre estas fases que se han desarrollado estudios [3]. La fase CoB posee una estructura cristalina ortorrómbica con una dureza de 18-20 GPa, mientras que la fase Co_2B tiene una estructura cristalina tetragonal con una dureza de 15-16 GPa [3], y es a partir de esta diferencia en sus durezas que se pueden manipular las propiedades en la

superficie mediante el control de la temperatura y tiempo de tratamiento. La fase CoB posee un carácter frágil, y la fase tiene un comportamiento más dúctil, de modo que diferentes características en términos de elasticidad y ductilidad se pueden obtener en la capa total [39]. Además, estas propiedades mecánicas de las capas son de particular interés ya que afectan el comportamiento a la fricción y al desgaste de la superficie [3].

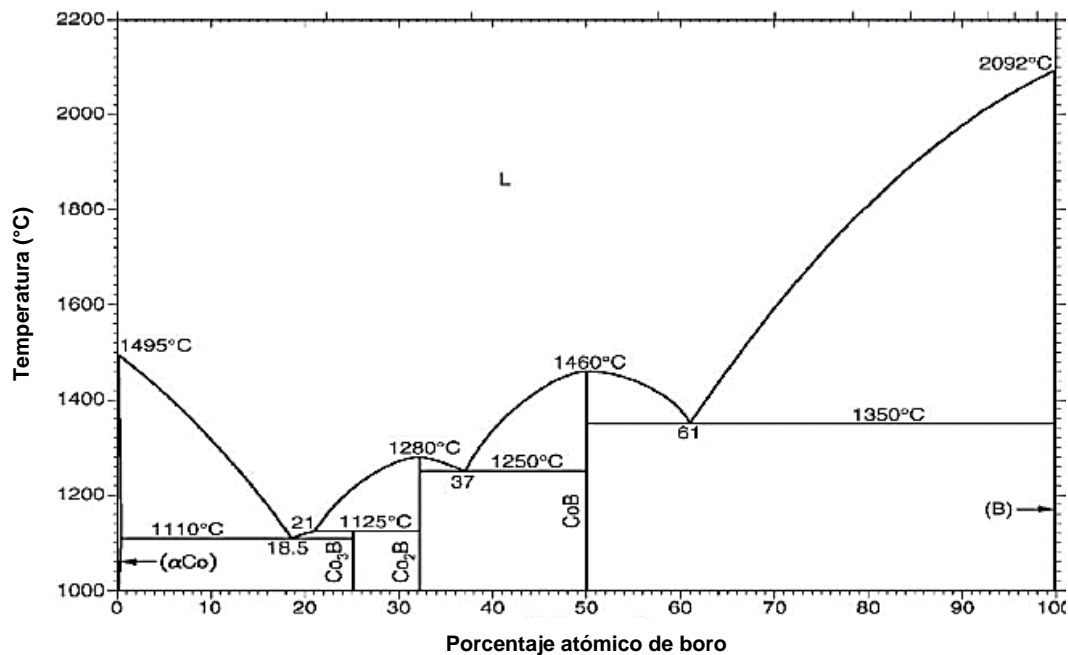


Figura 5. Diagrama de Fases Co – B [40].

Entre los trabajos que se encuentran reportados respecto al estudio del boronizado en aleaciones de cobalto, resaltan las investigaciones realizadas por I. Campos – Silva, y su grupo. En el trabajo reportado en el 2015 [3], se obtuvieron diferentes espesores de capa de boruros de cobalto mediante la variación de la temperatura y tiempo, las cuales se identificaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), y se les hicieron mediciones de dureza Vickers (Figura 6). Se puede apreciar como aumenta el espesor de las capas en función de la temperatura, mostrando como esta variable influye a la hora de controlar el

espesor de las capas. En cuanto a los resultados de microdureza, se puede apreciar que un incremento en la temperatura de tratamiento ocasionó un aumento de la dureza de la fase Co_2B , por otro lado, el tiempo de tratamiento no tuvo un papel significativo en los resultados de microdureza.

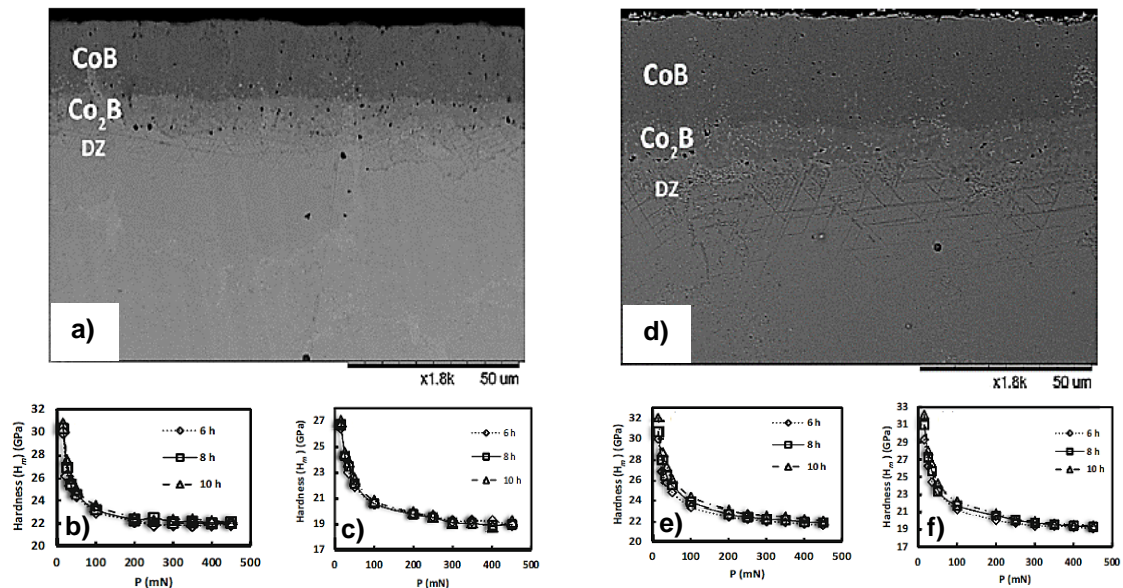


Figura 6. Micrografías de las fases de boruros de cobalto: a) 1223 K, d) 1273 K, y microdurezas en función de la carga para las fases CoB: b) 1223 K, c) 1273 K, y Co_2B : e) 1223 K, f) 1273 K [3].

Del mismo modo, se han llevado a cabo estudios de la cinética de crecimiento de estas capas. En el trabajo presentando en el 2013 [41] por los mismos autores, se propuso un modelo de difusión con el fin de estimar el espesor de las capas CoB y Co_2B en función de la temperatura y el tiempo de exposición. Dicho modelo fue validado experimentalmente, mediante la medición por MEB de los espesores de las capas obtenidos para cada condición de temperatura y tiempo empleados, mostrando muy buena congruencia. Esta validación permitió elaborar gráficas de contorno en función de la temperatura y tiempo (Figura 7). También, se definió que esta variación en los espesores de ambas capas se debe a características específicas tales como el desgaste, corrosión, y propiedades de oxidación en la superficie de las capas boronizadas.

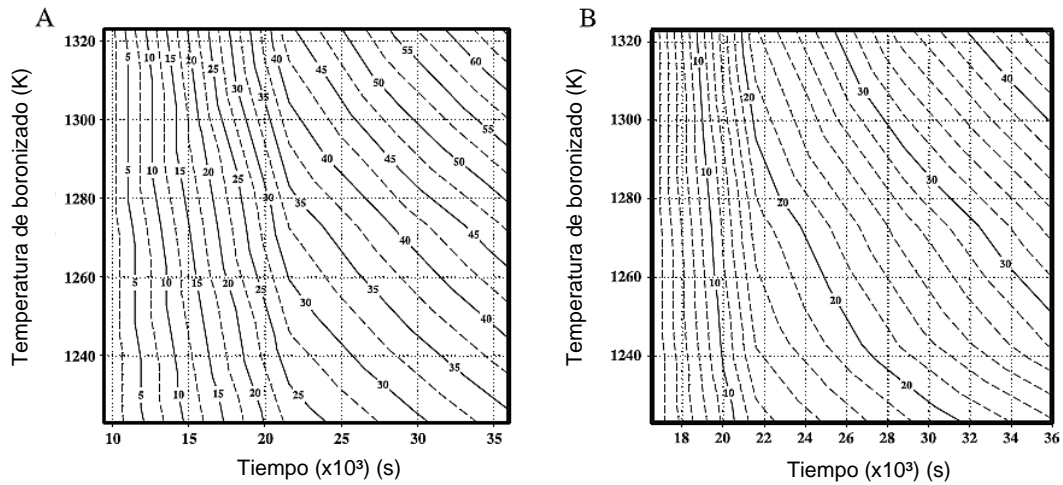


Figura 7. Gráficas de contorno donde se describe la evolución de las capas de boruros en la aleación de cobalto ASTM F-75: (A) Capa Co_2B , (B) Capa CoB (traducido) [41].

Por otro lado, también se hicieron perfiles de dureza Vickers teniendo en cuenta la distancia desde la superficie, para analizar el cambio de la magnitud de la dureza que se produce desde la capa más externa hacia la interna, en función del tiempo de boronizado (Figura 8). Para la capa CoB se obtuvo un valor máximo de dureza de 18 GPa (10 μm desde la superficie), mientras que para la capa Co_2B la dureza fue de 14 GPa para un tiempo de exposición de 6 h, y de 16 – 17 GPa para los tiempos de 8 y 10 h. Es decir, que en este caso lograron demostrar que, además de la temperatura de boronizado, el tiempo también influye en las propiedades finales de las capas boronizadas.

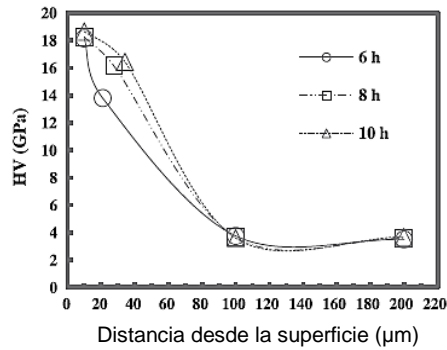


Figura 8. Perfiles de dureza Vickers de las capas de boruros en función del tiempo de boronizado para una temperatura de 1248 K (traducido) [41].

No obstante, a pesar de que se han desarrollado importantes investigaciones en la cinética de crecimiento y dureza de las capas boronizadas en las aleaciones de cobalto, en cuanto a las propiedades de desgaste de estas capas se podría decir que la literatura es bastante limitada. Uno de los trabajos que se distingue es el llevado a cabo por Dong Mu y Bao-luo Shen [33] en el 2013, en el cual se realizaron ensayos de desgaste tipo ring-on-block (régimen seco con anillos de acero SAE 52100 a una carga de 30 N) de cobalto puro boronizado a 850, 900 y 950°C durante 2, 4, 6 y 8 horas (Tabla 5). Todas las condiciones de boronizado presentaron una menor velocidad de desgaste; no obstante, a una temperatura de boronizado de 950°C la velocidad de desgaste fue mayor que a 850°C.

Tabla 5. Pérdida de peso y velocidades de desgaste de cobalto puro sin boronizar y boronizado (traducido) [33].

| Muestras | Temperatura de boronizado (°C) | Tiempo de boronizado (h) | Pérdida de peso (mg) | Velocidad de desgaste (mg.km ⁻¹) |
|----------------|--------------------------------|--------------------------|----------------------|--|
| No boronizadas | 0 | 0 | 3.75 | 7.97 |
| | | 0 | 3.75 | 7.97 |
| Boronizadas | 850 | 2 | 0.41 | 0.87 |
| | | 8 | 0.23 | 0.49 |
| | 950 | 2 | 0.75 | 1.59 |
| | | 8 | 0.54 | 1.15 |

De acuerdo con los resultados adicionales mostrados por los autores, la temperatura influyó en el espesor alcanzando por las capas de boronizado (Figura 9). De modo que, se puede apreciar que un mayor espesor de capa no garantiza una menor velocidad de desgaste. Cabe recordar que la dureza de la superficie aumenta durante el boronizado, de modo que las partículas liberadas durante el desgaste al ser de una dureza elevada pueden actuar como partículas abrasivas, incrementando así el desgaste. Además, este fenómeno es posiblemente más notorio si la capa boronizada es de mayor espesor. Sin embargo, este comportamiento del desgaste a diferentes temperaturas de boronizado no fue comentado por los autores.

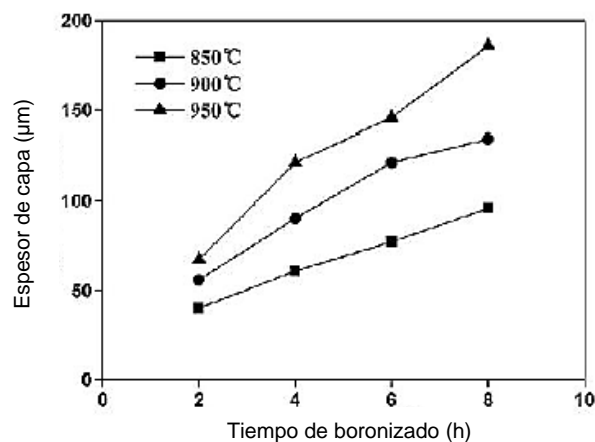


Figura 9. Relación entre la temperatura y tiempo de boronizado con el espesor de capa boronizada en cobalto puro (traducido) [33].

Adicionalmente, en nuestro grupo de investigación se han desarrollado investigaciones concernientes al comportamiento de aleaciones de cobalto boronizadas. En el trabajo publicado en el 2019 [34], se evaluó la respuesta transitoria al desgaste de una aleación de cobalto ASTM F-75 boronizada a diferentes temperaturas y tiempos, por medio de ensayos tipo *ball-on-disc* bajo régimen seco empleando esferas de alúmina como contraparte con una carga de 40 N (Figura 10). Se pudo observar que las muestras boronizadas presentaron un “*steady state*” en comparación con la muestra sin boronizar, lo que benefició el comportamiento tribológico. Otro aspecto que vale la pena resaltar, es que en

este caso la muestra boronizada a mayor temperatura y tiempo, fue la que tuvo una mayor pérdida de volumen. Lo anterior se atribuyó a que esta condición tuvo una distribución de dureza irregular a lo largo de la capa de boronizado, lo que conllevó a una acelerada etapa de “*running in*” al comienzo de la prueba.

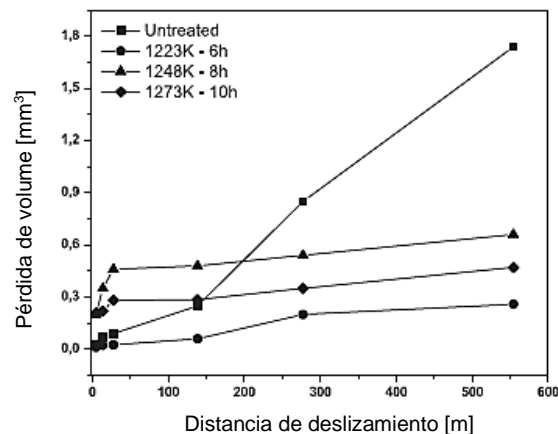


Figura 10. Pérdida de volumen calculada en la superficie de la aleación de cobalto ASTM F-75 sin boronizar y boronizada (traducido) [34].

Por otro lado, se analizó el comportamiento del coeficiente de fricción (COF) durante el transcurso de la prueba para cada una de las condiciones (Figura 11). En dichos gráficos se puede apreciar un aumento del COF al principio, lo cual estaría relacionado con la etapa de *running in*. Además, se observó un aumento de la magnitud del COF de las muestras boronizadas en comparación con la muestra sin tratar, lo cual se atribuyó al incremento de la rugosidad producto del boronizado y al posible comportamiento abrasivo de las partículas de boruros liberadas durante el desgaste.

De la misma manera en que se han realizado ensayos de desgaste de estas capas de boruros, se han llevado a cabo ensayos de tribocorrosión, dado la importancia de la sinergia entre desgaste y corrosión para este tipo de aplicaciones biomédicas. En el trabajo desarrollado por I. Campos-Silva y

colaboradores en el 2019 [42] se realizaron ensayos de tribocorrosión de capas boronizadas en una aleación de cobalto ASTM F-1537, mediante un equipo *ball-on-flat* reciprocante lineal con una carga de 20 N, empleando solución de Hank como electrolito. Entre sus resultados, confirmaron el mejoramiento de la resistencia al desgaste que experimenta el material por acción del boronizado, dado que la huella de desgaste tuvo una menor profundidad (Figura 12a). No obstante, en los ensayos de polarización se observó un aumento de la densidad de corriente de la superficie de la aleación como consecuencia del boronizado (Figura 12b).

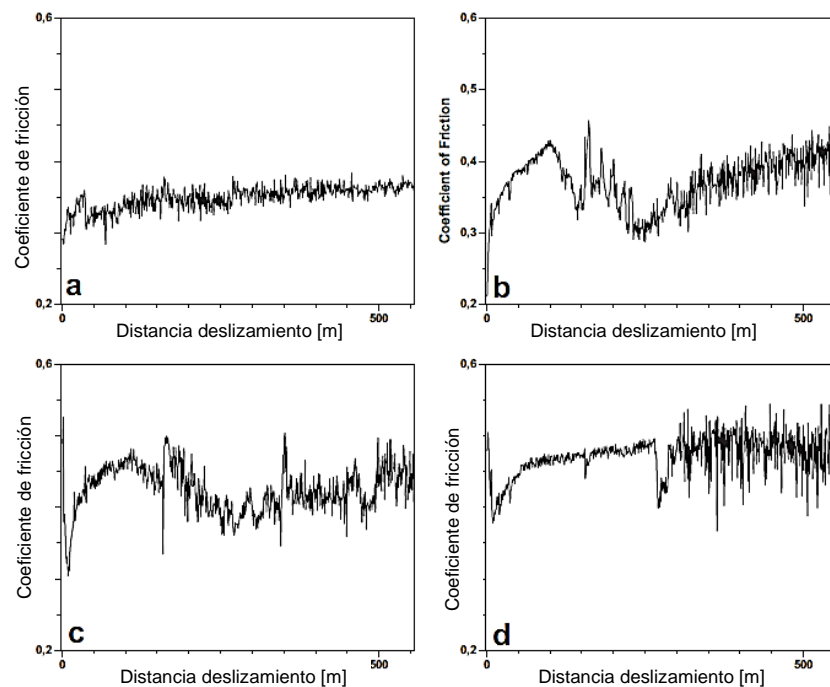


Figura 11. Variación del coeficiente de fricción obtenido en la superficie de la aleación de cobalto ASTM F-75: a) sin boronizar, y boronizada a: b)1223K – 6 h, c) 1248 K – 8 h, d)1273 K – 10 h (traducido) [34].

Adicionalmente, la velocidad de pérdida de material por corrosión sin acción del desgaste (C_o), es menor que la pérdida de material por corrosión bajo la acción del desgaste (C_w), siendo esta influencia del desgaste menor en la muestra boronizada. Cabe mencionar que a pesar de que el boronizado disminuyó la

resistencia a la corrosión de la superficie, la resistencia a la tribocorrosión del material mejoró puesto que las pérdidas por desgaste son más considerables en magnitud que las pérdidas por corrosión. La baja resistencia a la corrosión de las capas boronizadas se atribuyó a la formación de una capa de fosfatos y sulfuros como consecuencia de la interacción de los boruros en la superficie con la solución de Hank. Sin embargo, es recomendable llevar a cabo más investigaciones respecto a la resistencia a la corrosión de estas superficies boronizadas.

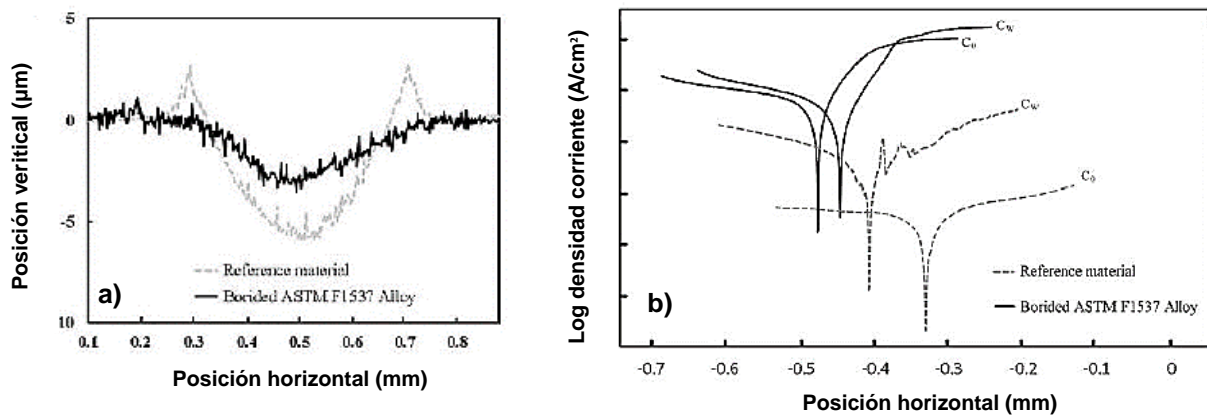


Figura 12. Resultados obtenidos de los ensayos de tribocorrosión en una aleación de cobalto ASTM F-1537 sin boronizar y boronizada, en donde: a) Perfil de huella de desgaste, b) Curvas de polarización (traducido) [42].

2.3.2. Texturizado láser de superficies metálicas

Conocido en Inglés como *Laser Surface Texturing "LST"*, es un proceso cuyo principio es el de crear patrones de tamaño micrométricos en la superficie de un material mediante la acción de un rayo láser. El LST ha mostrado ser un método efectivo para la modificación superficial de materiales para aplicaciones tribológicas, debido a la alta precisión y a los óptimos diseños que se pueden lograr a la hora de crear los patrones sobre los componentes mecánicos [43]. Dichos patrones sirven como micro depósitos de lubricante para prevenir el desgaste y extender el tiempo de lubricación entre las dos superficies en contacto [44]. Además, las partículas generadas durante el desgaste pueden quedar

atrapadas allí lo que reduciría la fricción y el desgaste abrasivo por tres cuerpos [45].

La forma de los patrones de texturizado puede ser clasificada en dos tipos: cavidades y surcos. A su vez, las cavidades pueden tener diferentes formas: círculos, óvalos, cuadrados, entre otras figuras. Sin embargo, las investigaciones más relevantes han preferido el uso de microcavidades circulares puesto que son fáciles de manufacturar, y hay un mayor control de la optimización de las variables de proceso [46]. Las características más importantes que se deben tener en cuenta a la hora de obtener microcavidades circulares son las siguientes [45]:

- Profundidad de los círculos
- Ancho de los círculos
- Densidad

La densidad se refiere al porcentaje de área de contacto que es cubierto por los patrones de texturizado [47].

2.3.2.1. El láser y sus principales características

Antes de mencionar las diferentes variables que intervienen en el proceso de LST, es importante definir lo que es un láser y sus principales características [48]. Láser es la abreviación en Inglés de “*Light Amplification by the Stimulated Emission of Radiation*”. Un equipo láser básico consiste en dos espejos paralelos que forman un resonador óptico que permite a los fotones oscilar entre ellos. Uno de los espejos es parcialmente transparente con el fin de permitir el paso del rayo láser a través de él, y el otro es totalmente reflectivo con una superficie cóncava para minimizar la pérdida de energía por difracción. El otro componente que hace parte de un equipo láser es el medio activo que se encuentra entre los dos espejos, el cual puede ser gas del tipo CO₂, KrF, ArF, He/Ne, o de tipo sólidos como aluminio de itrio dopado con neodimio (Nd: YAG), safiro de titanio dopado, entre otros. Dicho medio es bombeado o excitado con alguna otra fuente de luz como una lámpara de flash u otra fuente láser con una fuente de alimentación con corriente directa o radiofrecuencia [Figura 13].

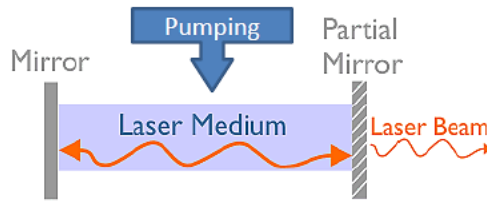


Figura 13. Componentes básicos de un sistema láser [Adaptado de University of Southampton <http://www.orc.soton.ac.uk/61.html>].

Los átomos presentes en el medio activo absorben la energía (fotones) procedente de la fuente luz, y sufren una excitación que produce que sus electrones salten a un nivel de energía más alto. Después de unos pocos milisegundos, los electrones vuelven a su nivel de energía original (estado fundamental) emitiendo un fotón en respuesta. Este proceso es lo que se conoce como emisión estimulada, que fue propuesto inicialmente por Einstein. El espejo reflectivo mantiene los fotones rebotando hacia adelante y hacia atrás, mientras que el espejo parcial hace rebotar algunos fotones en el cristal; pero dejar escapar algunos. Los fotones que escapan forman un haz muy concentrado de luz láser muy potente.

Existen muchos tipos de láseres disponibles en el mercado con diferentes configuraciones que producen luz coherente de diferentes propiedades. En general, los láseres son clasificados dependiendo del medio activo que produce el haz de luz. Las tres principales clasificaciones de este tipo incluyen: láseres en estado sólido (láseres Nd: YAG, de Fibra), láseres gaseosos (CO_2), y láseres líquidos.

Los rayos láser tienen propiedades bastante especiales que los diferencian de otras fuentes de luz. Estas propiedades se originan de la coherencia de la luz, que hace al rayo láser una fuente ideal de maquinado en diferentes industrias. Dichas propiedades son:

- Direccionalidad
- Monocromaticidad
- Alto brillo (radiación)

- Baja divergencia del rayo

Una fuente de luz se dice que es monocromática cuando solo hay una longitud de onda específica asociada con dicha fuente. Debido a esta propiedad es que un rayo láser es capaz de ser focalizado a través de un orificio extremadamente pequeño, lo que resulta en una densidad de energía alta que es deseable para el maquinado láser. Una fuente de luz coherente debe ser temporal y espacialmente coherente. La coherencia temporal se refiere a que la fase de cada punto del rayo no cambia con el tiempo, mientras que la coherencia espacial significa que la diferencia de fase entre dos puntos del rayo láser no cambia con el tiempo. Debido a la direccionalidad del láser es posible alcanzar grandes distancias y lugares pequeños con un haz de gran energía óptica. Adicionalmente, los láseres pueden tener diferentes longitudes de onda desde la infrarroja hasta la ultravioleta, lo que les permite ser usados para diferentes fines y diversos materiales.

2.3.2.2. Efecto de los parámetros del láser en el texturizado láser

En el proceso de texturizado láser, más allá de la selección del tipo de láser, los parámetros de procesamiento como: intensidad de la potencia del láser, tamaño del orificio láser, frecuencia de repetición de pulso, entre otros, también juegan un papel importante en la morfología del texturizado, así como en el tamaño de los patrones. De modo que, es importante comprender el efecto de estas variables con el fin de optimizar el proceso de LST, y poder mejorar las propiedades tribológicas de la superficie [49].

En base al *tipo de láser*, los láseres comerciales se pueden clasificar de acuerdo con la duración del pulso en láseres de milisegundos, nanosegundos, picosegundos, y femtosegundos. En el proceso de LST, la duración del pulso juega un papel fundamental en determinar la eficiencia y efectividad del proceso al afectar el suministro de calor durante el texturizado. En la Figura 14 se muestran superficies texturizadas mediante láseres de milisegundos, nanosegundos, y femtosegundos [50]. Se puede observar que la superficie modificada mediante el láser de milisegundos se fundió parcialmente y el material

fundido fue expulsado de la superficie texturizada debido a la alta energía y a la larga duración del pulso. Además, este material expulsado formó como una especie de protuberancia alrededor de las texturas. Por otro lado, la muestra procesada con el láser de femtosegundos mostró una superficie un poco más lisa, con una textura más fina comparada con aquellas procesadas por los otros dos tipos de láser. Algunos autores [51] han corroborado que la zona afectada térmicamente se reduce significativamente al usar láseres del tipo de picosegundos en lugar de nanosegundos. En pocas palabras, un láser con una duración de pulso corta puede minimizar el efecto térmico indeseable, a la vez que aumenta la precisión de la textura obtenida.

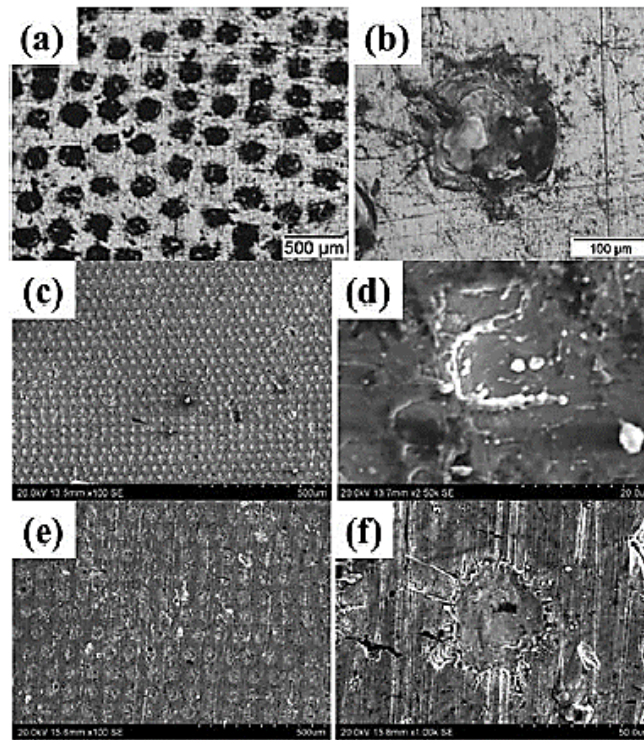


Figura 14. Efecto del tipo de láser en la morfología superficial de hierro fundido gris procesado mediante LST: (a), (b) láser de milisegundos, (c), (d) láser de nanosegundos, y (e), (f) láser de femtosegundos [50].

La intensidad de la potencia del láser es una de las variables de procesamiento más importantes del LST. La potencia determina la presión ejercida por la onda de choque y consecuentemente el grado de deformación plástica durante el

procedimiento [52]; es decir la intensidad de la potencia determina el ancho, profundidad, y forma de los patrones de texturizado, así como el área de la zona afectada térmicamente. Del mismo modo, la morfología de la superficie y la dureza se ven afectadas por esta variable. Por ejemplo, en un estudio de texturizado [53] llevado a cabo sobre una aleación de aluminio 6061-T6 la intensidad de la potencia se aumentó de 900 a 5000 pulsos/cm²; por consiguiente la dureza aumentó de 93 a 105 HV, como consecuencia del refinamiento de la microestructura durante el texturizado. En el caso de la fricción, una alta intensidad del láser conlleva a una mayor rugosidad de la superficie. Adicionalmente, la distribución de la intensidad durante el texturizado se puede dar de dos maneras: Gaussiana y “Flat top o Top hat” (Figura 15). Los resonadores del láser que permiten obtener un tipo de distribución de intensidad gaussiana son bastante estables. Este modo permite una óptima distribución de la irradiación y minimiza la divergencia causada por la difracción [48].

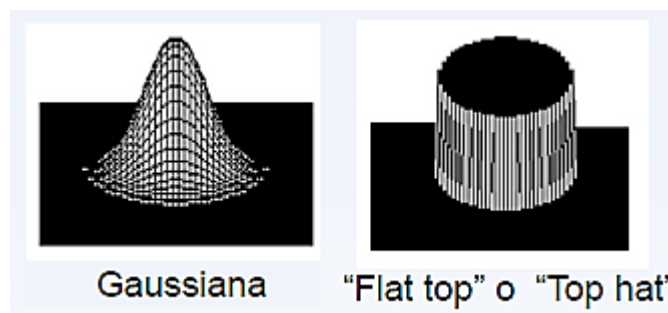


Figura 15. Tipos de distribución de intensidad durante el texturizado láser
[Disponible en: <http://www.lásercomponents.com>].

Otra variable de procesamiento que vale la pena resaltar es *el número de pulsos del láser*. La geometría de las texturas se puede manipular mediante la aplicación de múltiples pulsos. Adicionalmente, esta variable también determina el tamaño, profundidad y forma de las texturas.

En la Tabla 5 se muestra un resumen de los parámetros de proceso más relevantes y sus respectivas descripciones [54].

Tabla 5. Información general de los parámetros de proceso relevantes en el texturizado láser (traducido) [54].

| Parámetro del proceso | Descripción |
|--|---|
| Diámetro del rayo láser (pulsado) | Diámetro del rayo láser pulsado del componente |
| Velocidad de escaneo | Velocidad a la cual el rayo láser es guiado sobre el componente |
| Potencia de láser promedio | Máxima potencia del rayo láser pulsado del componente |
| Energía de pulso | Energía de pulso de la radiación del láser pulsado del componente |
| Duración de pulso | Duración de un láser pulsado |
| Frecuencia de repetición de pulso | Velocidad de repetición de la radiación del láser pulsado |
| Forma de onda | Forma y longitud de los pulsos del láser |
| Desplazamiento de pista | Distancia entre pistas individuales |
| Paso | Conteo de repeticiones idénticas |

2.3.2.3. Aplicación del texturizado láser sobre biomateriales metálicos

Diversos autores han reportado investigaciones concernientes a la implementación del texturizado láser sobre biomateriales metálicos. En el trabajo desarrollado por M.P. Fiorucci y colaboradores en 2018 [55], se realizaron texturas en forma de surcos paralelos sobre láminas de acero AISI 316L y titanio Ti6Al4V por medio de un láser Nd:YVO₄ con una longitud de onda de 355 nm, una frecuencia (velocidad de repetición del pulso) de 10 kHz, y una velocidad de escaneo de 25 mm/s (Figura 16). Los parámetros fueron optimizados con el fin de lograr surcos de 25 µm de ancho y 10 µm de profundidad, además, la rugosidad logró mantenerse alrededor de 1 µm para ambos metales. Estos resultados topográficos se convirtieron en un punto de partida para futuros estudios de biocompatibilidad sobre estas superficies modificadas.

En otra investigación realizada por Giordano Menci y colaboradores en 2019 [47], se texturizaron láminas de una aleación de titanio β III (Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn) por

medio de las siguientes configuraciones de láser: un láser de fibra con un ancho de pulso de 2.5 picosegundos con una longitud de onda de 1064 nm, láser Nd:YAG de 5 nanosegundos (ns) con longitud de onda de 355 nm, láser Nd:YAG de 6 ns con 1064 nm, y un láser de fibra de 250 ns de 1064 nm.

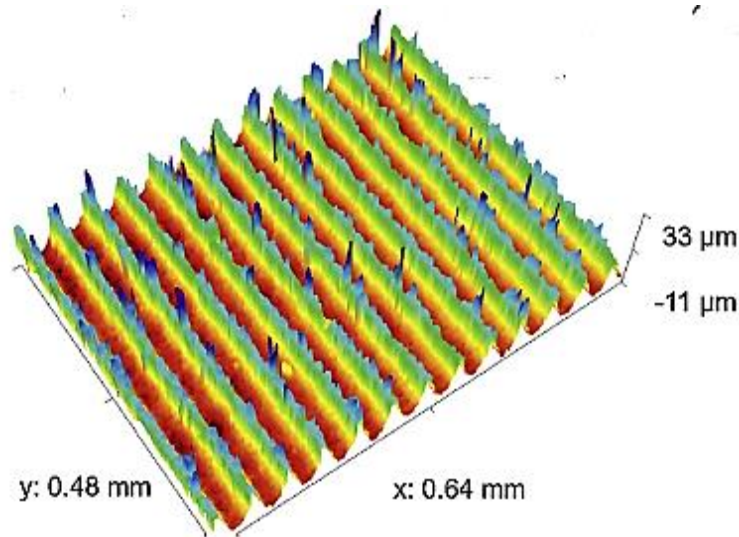


Figura 16. Representación 3D de surcos texturizados sobre una aleación Ti6Al4V [55].

En base a los resultados obtenidos de la morfología superficial, rugosidad, mojabilidad, y química superficial se elaboró un “catálogo” de las posibles locaciones que podrían tener cada una de las superficies modificadas por las diferentes configuraciones láser en un implante total de cadera (Figura 17). En el caso de la copa acetabular y el vástago que necesitan una buena osteointegración, se recomendaría emplear la superficie modificada por el láser de fibra de ns debido a su alta rugosidad y superficie hidrofílica; sin embargo, se debe evaluar la oxidación que se produjo durante el proceso. Para la superficie modificada por el láser de fibra de ps la superficie presentó una estructura periódica que podría ser empleada en la cabeza femoral y el vástago, debido a que podría mejorar las propiedades tribológicas y antibacteriales.

En cuanto al comportamiento a la fricción de biomateriales modificados superficialmente por LST, en el 2019 Laura Tiainen y colaboradores [56]

texturizaron una aleación de titanio biomédica grado V por medio de un láser Nd:YAG de 35 ns con una longitud de onda de 1064 nm, con el fin de crear diferentes surcos como se muestra en la Figura 18.

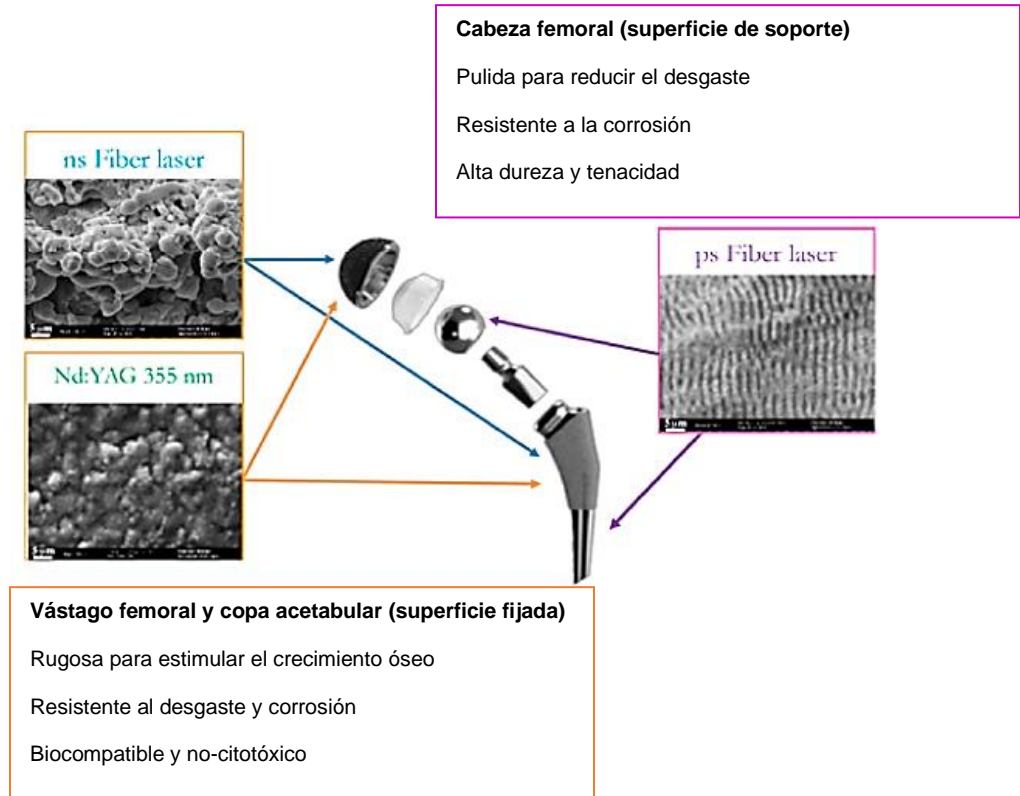


Figura 17. Posibles locaciones de las diferentes superficies texturizadas en los componentes femoral y acetabular de un implante total de cadera (traducida [47]).

Seguidamente, se llevaron a cabo ensayos de fricción sobre estas superficies texturizadas empleando hueso bovino como contraparte, con una carga de 3 N a una velocidad de 12 mN/s en un tribómetro recíprocante *pin-on-plate* con solución tampón de fosfato salino como lubricante. Los resultados mostraron que la variación en el coeficiente estático de fricción no se asoció con la integridad de los patrones de texturizado, sino con el mecanismo de adhesión y compactación del hueso con la superficie metálica. Con respecto a la integridad de las texturas, se encontró que la presencia de microgrietas derivadas del proceso láser podría

conllevar a problemas de fatiga y de fractura de los surcos. No obstante, la superficie texturizada ayudó a disminuir la liberación de partículas durante el desgaste, lo que sugeriría un posible mejoramiento de la estabilidad del implante después de ser colocado.

Del mismo modo, se han llevado a cabo ensayos tribológicos y de corrosión sobre superficies texturizadas. En el trabajo reportado por Yong Xu y colaboradores [57] en el 2019 se texturizó nuevamente una aleación de titanio grado médico Ti-6Al-4V.

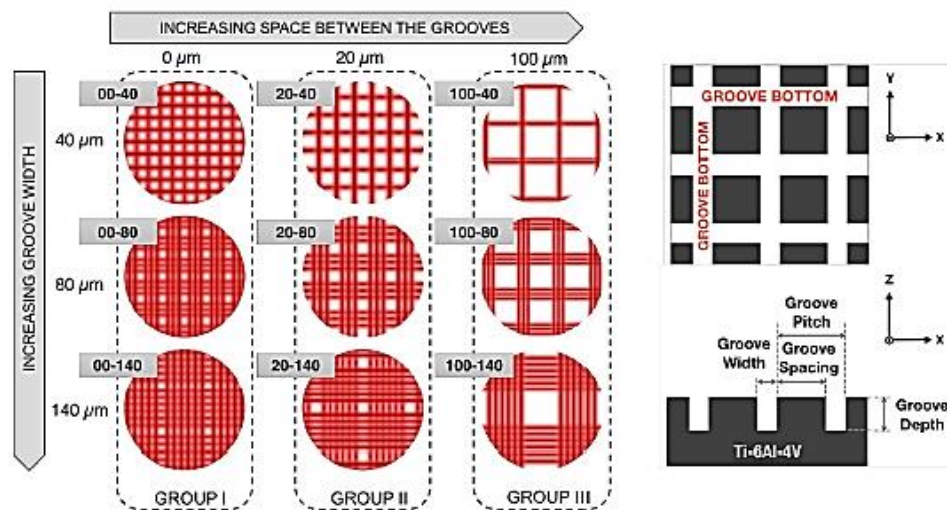


Figura 18. Ilustración esquemática de surcos obtenidos mediante LST. Los surcos están marcados en rojo y los espacios en blanco [56].

Para este fin, se empleó un láser de iterbio de fibra de 100 ns con una longitud de onda de 1064 nm a una potencia de 20 W, con el fin de crear patrones en forma de anillos sobre la superficie. Para la evaluación de las propiedades tribológicas se empleó un tribómetro recíprocante UMT-2 tipo *ball-on-disc* con esferas de Si_3N_4 como contraparte en una solución de fluido corporal simulado (SBF). En el caso de la corrosión, se realizaron ensayos de polarización y de impedancia empleando un electrodo de referencia de calomel, y un contraelectrodo de platino. Los resultados evidenciaron que la superficie texturizada provocó que el contacto con la contraparte se diese de forma puntual

(Figura 19a), lo que aumentó la presión de contacto en la superficie y provocó un cierto grado de desgaste en los anillos. Sin embargo, el comportamiento tribológico de la superficie se vio altamente influenciado por la dureza de la superficie, la cual aumentó de 3 a 5.5 GPa por acción del texturizado; por consiguiente, se mejoró la resistencia al desgaste. En el caso de la fricción, debido a que no hubo un contacto directo de las esferas con la superficie sino con los anillos, se tuvo un comportamiento anisotrópico de la fricción. Finalmente, la resistencia a la corrosión de la superficie se vio mejorada por los siguientes factores: la microestructura de la aleación se hizo uniforme debido a la rápida fusión y solidificación, lo que disminuye la corrosión localizada, además, la formación de una capa fundida actúa como una barrera contra el medio corrosivo (Figura 19b). Por otro lado, la remoción de impurezas de la superficie reduce el área para las reacciones de corrosión.

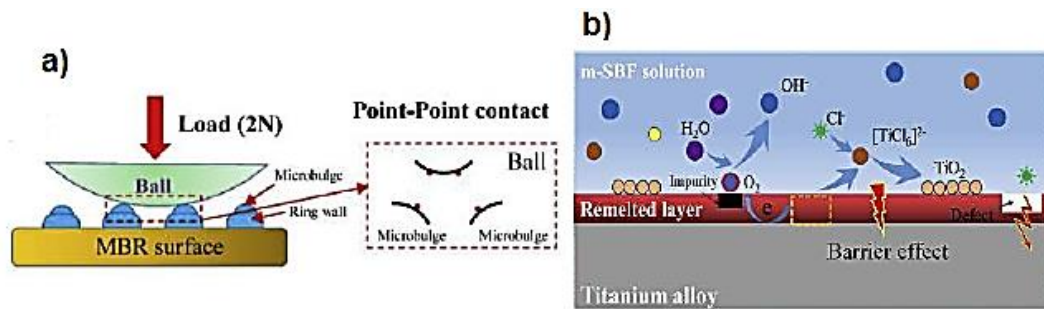


Figura 19. a) Esquema de contacto de la contraparte de Si_3N_4 con la superficie texturizada de titanio. b) Ilustración del proceso de corrosión en la superficie texturizada de titanio [57].

De acuerdo con los antecedentes presentados hasta ahora respecto de la aplicación de la técnica de LST sobre biomateriales, se ha podido observar que la mayoría de las investigaciones se han llevado a cabo sobre aleaciones de titanio. No obstante, en el caso de las aleaciones de cobalto, uno de los trabajos más recientes fue desarrollado por M. Álvarez-Vera y colaboradores en el 2021 [6], en donde texturizaron discos de CoCr por medio de un láser Nd:YAG con una longitud de onda de 1064 nm, a una potencia máxima de 7.5 kW. Adicionalmente, se inyectó argón a una velocidad de 1.6 L/min con el fin de proteger la atmósfera.

Se decidieron emplear diferentes configuraciones de texturizado (Figura 20) con el fin de obtener regímenes de lubricación diferentes durante los ensayos de desgaste. El estudio de dicha respuesta tribológica se hizo a través de un tribómetro Anton Paar tipo pin-on-disc a una carga de 10 N, empleando pines cilíndricos de polímero (UHMWPE) con suero fetal bovino como lubricante.

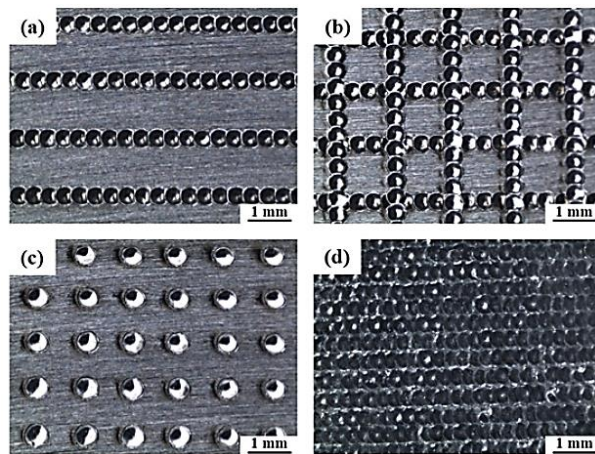


Figura 20. Patrones de texturizado realizados sobre discos de CoCr en forma de: a) línea, b) malla, c) hoyuelos y d) superficie completa [6].

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 21. Se observó una reducción en el COF que se atribuyó a los patrones de texturizado que incrementaron la película de lubricante, produciendo un tipo de lubricación microhidrodinámica. En cuanto a los resultados de desgaste del polímero, la dependencia del COF en los patrones de texturizado ayudo a disminuir la velocidad de desgaste, puesto que la película de lubricante redujo el contacto entre las asperidades de ambas superficies. Sin embargo, la superficie completamente texturizada produjo una alta velocidad de desgaste del pin, lo que se atribuyó a la alta densidad de texturizado que incrementa el fenómeno de cavitación en la película de lubricante, y en consecuencia la superficie disminuye su capacidad de carga y ocurre un incremento del COF. Adicionalmente, el rápido enfriamiento y solidificación de la superficie fundida durante el texturizado favoreció la transformación martensítica de la matriz de cobalto de una estructura CCC (fase γ) a HC (fase ϵ), lo que provocó un refinamiento de la microestructura, y un

aumento de la dureza y el módulo elástico de la superficie texturizada de 2.84 GPa a 4.69 GPa y 99 GPa a 128 GPa, respectivamente.

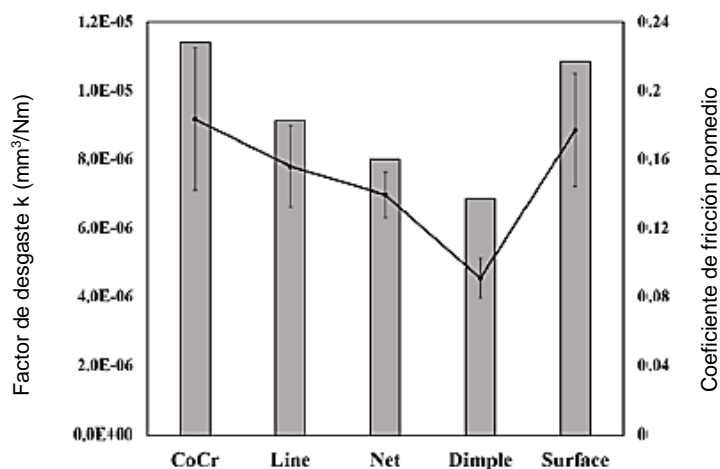


Figura 21. Velocidad de desgaste y coeficiente de fricción para cada uno de los patrones de texturizado sobre discos de aleación CoCr (traducido) [6].

2.3.2.4. Combinación de la técnica de texturizado láser con otras técnicas de modificación superficial

En los últimos años, la combinación de texturizado con otros procesos de recubrimiento superficial ha cobrado importancia debido a las ventajas que representa su uso, como reducciones considerables en la fricción, y altos niveles de desempeño tribológico. Dado es el caso del trabajo reportado por Rong Meng y colaboradores en 2018 [58], quienes texturizaron carburos cementados (WC + 8 wt.% Co) por medio de un láser Nd:YAG con una longitud de onda de 1064 nm y un ancho de pulso de 134 ns, con el fin de crear surcos en la superficie. Posteriormente, mediante un procedimiento PVD se depositó un recubrimiento de lubricante sólido compuesto por W-S-C sobre la superficie texturizada. La respuesta a la fricción se evaluó por medio de un tribómetro tipo *ball-on-disc* con esferas de acero austenítico AISI 316 como contraparte a una carga de 20 N.

Los resultados indicaron que la reducción en el COF fue inversamente proporcional a la densidad de textura de la superficie modificada (Figura 22). Lo anterior se relacionó con que el lubricante sólido en forma de recubrimiento se

alojó en los espacios alrededor de los surcos texturizados. De modo que, la reducción en el COF se puede asociar a la preservación del recubrimiento W-S-C alrededor de los surcos, y a la separación de las superficies de contacto ofrecida por el recubrimiento. En el caso de la densidad de texturizado mayor de 18%, la distancia entre cada surco es muy corta; por lo tanto, hay una disminución en el área cubierta por el lubricante sólido. Como resultado, ocurre una caída en el porcentaje de reducción de la fricción para las superficies modificadas con un porcentaje de texturizado mayor al 18%. De modo que, un espacio mayor entre cada surco debería facilitar el suministro de lubricante sólido hacia la interfase de las superficies en contacto. Además, los surcos tendrían más probabilidad de atrapar las partículas de desgaste durante la fricción, y así proteger la integridad del recubrimiento de lubricante.

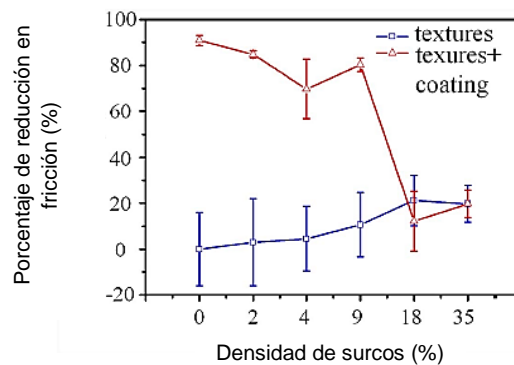


Figura 22. Porcentaje de reducción del coeficiente de fricción comparado con el porcentaje de densidad de surcos para carburos cementados texturizados + recubiertos con W-S-C (traducido) [58].

Por otro lado, en el 2018 Yunsong Lian y colaboradores [59] texturizaron también carburos cementados WC/TiC/Co por medio de un láser de femtosegundos con el fin de crear microsurcos en la superficie. Seguidamente, mediante la técnica de magnetron sputtering se depositó un recubrimiento suave de WS₂. Con el fin de analizar el fenómeno de adherencia del recubrimiento sobre la superficie texturizada se llevaron a cabo ensayo de rayado. Se observó que el recubrimiento

de WS_2 formó una película de lubricante encima de la superficie texturizada, lo que redujo la posibilidad de falla del recubrimiento por fatiga y fractura frágil (Figura 23). Este fenómeno no había sido observado en recubrimientos aplicados sobre superficies planas, de modo que se concluyó que los microsurcos en la superficie mejoraron efectivamente el valor de carga crítica recubrimiento/sustrato.

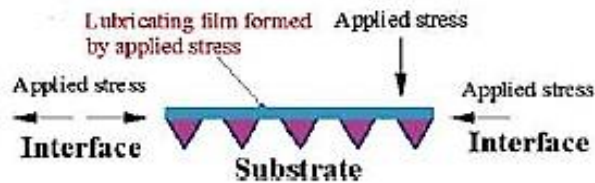


Figura 23. Mecanismo de deposición del recubrimiento WS_2 sobre la superficie texturizada del carburo cementado WC/TiC/Co [59].

No obstante, la literatura no reporta aún información respecto a la combinación del texturizado láser con otro tipo de técnicas de modificación superficial (tratamientos termoquímicos) para aplicación en biomateriales metálicos, lo cual constituye el principal objetivo de estudio del presente trabajo de investigación. En el siguiente capítulo, se detalla la metodología experimental que se llevó a cabo para la consecución de dicho objetivo.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El material usado en el presente trabajo fue una aleación CoCrMo grado médico en forma de barras, obtenida por forja con denominación ASTM F1537-11 y fabricada por la compañía *Carpenter Technology Corporation*. La composición química de dicho material es la siguiente: 27.8%Cr, 5.5%Mo, 0.31%Ni, 0.25%Si, 0.24%Fe, 0.68%Mn, 0.05%C (wt. %) y Co por balance. Se obtuvieron discos de diferentes dimensiones (dependiendo de los ensayos realizados), y se prepararon superficialmente mediante desbaste gradual con lija de carburo de silicio, SiC, hasta granulometría de 1200. Posteriormente, la superficie de las muestras fue limpiada con acetona.

Con el fin de llevar a cabo la experimentación, los procedimientos se dividieron en 4 etapas secuenciales (Figura 24).

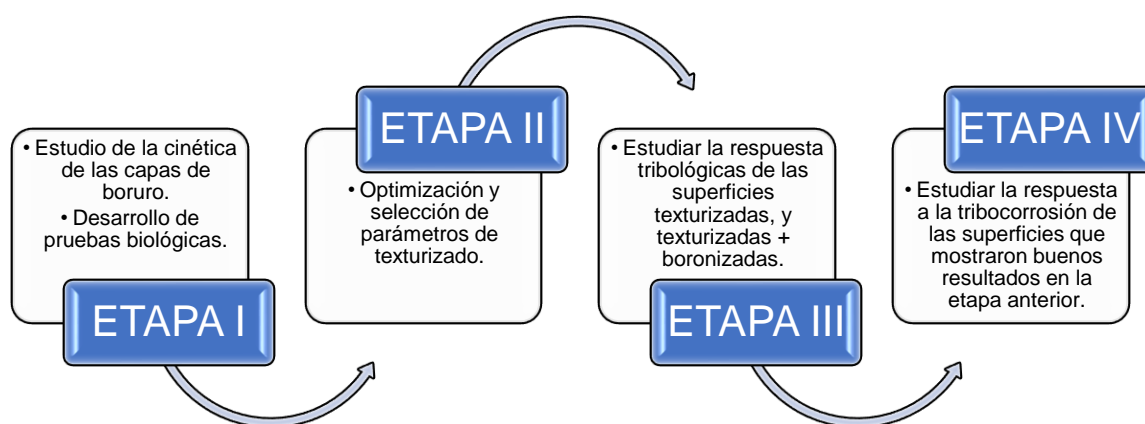


Figura 24. Esquema de la metodología experimental llevada a cabo en el presente proyecto.

3.1. Etapa I.

3.1.1. Estudio de la difusión de las capas de boruros obtenidas sobre la aleación de estudio, y selección de parámetros de boronizado

Como se mencionó anteriormente, en el grupo de investigación se habían llevado a cabo estudios previos de boronizado sobre aleaciones de cobalto [34], en donde se evidenció que a temperaturas y tiempos de boronizado mayores a 950°C y 6 h, respectivamente, las capas de boronizado no eran completamente homogéneas. Por tal motivo, en esta ocasión se decidieron emplear intervalos de tiempo y temperatura menores. En la Tabla 6 se muestran dichos intervalos.

Tabla 6. Intervalos de temperatura y tiempo de boronizado empleados.

| Temperatura (°C) | Tiempo (h) |
|------------------|------------|
| 750; 850; 950 | 4; 6 |

Para llevar a cabo el tratamiento de boronizado, las muestras (12 mm de diámetro y 3 mm de espesor) fueron colocadas dentro de un recipiente rectangular fabricado de acero inoxidable AISI 304, que contenía una mezcla en polvo compuesta de B₄C como fuente de boro, KBF₄ como activador, y SiC como agente diluyente (nombre comercial: *Ekabor 2*). El recipiente fue rellenado con más polvo una vez las muestras fueron introducidas, para después ser tapado y sellado con pintura de SiO₂, y ser llevado a la mufla a las temperaturas y tiempos mencionados anteriormente. Una vez que el tratamiento térmico se completó, el recipiente fue removido de la mufla, y enfriado a temperatura ambiente. Un esquema del proceso de boronizado se muestra en la Figura 25.

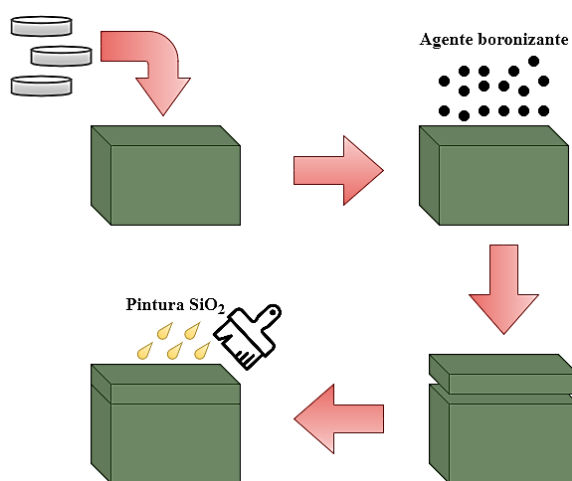
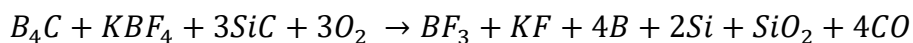


Figura 25. Representación esquemática del proceso de boronizado.

Durante el tratamiento térmico, la siguiente reacción de descomposición química toma lugar [60]:



Una vez el boro se encuentra en su estado elemental, difunde hacia la superficie del material, y reacciona con los elementos allí presentes para formar una superficie rica en boruros.

Luego, las secciones transversales de las superficies boronizadas fueron analizadas por MEB mediante electrones retro dispersados en un equipo Hitachi SU8020, con el fin de determinar el espesor de cada una de las capas, así como para analizar sus topografías y morfologías. Adicionalmente, se tomaron medidas de dureza Vickers de las superficies boronizadas mediante un equipo HMV-2 Shimadzu aplicando una carga de 490 mN por 15 segundos. Del mismo modo, se identificaron las fases que conformaban la superficie boronizada mediante difracción de rayos-X (DRX) con radiación Cu- α y $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ a un voltaje de 40 kV y una corriente de 40 mA.

Con el fin de corroborar lo expuesto en la literatura respecto a la energía de activación de las fases de boruro de cobalto, se decidió calcularlas de manera experimental. Así, teniendo en cuenta la segunda ley de difusión de Fick [61] se calcularon los coeficientes de difusión de ambas fases:

$$d^2 = Dt$$

$\left\{ \begin{array}{l} d: \text{Profundidad de la capa (m)} \\ t: \text{Tiempo de tratamiento (s)} \\ D: \text{Velocidad de crecimiento (m}^2\text{/s)} \\ \text{[Coeficiente de difusión]} \end{array} \right.$

Una vez calculados los coeficientes de difusión, mediante la ecuación de Arrhenius [61] se procede a calcular la energía de activación requerida para la formación de cada fase:

$$D = D_o e^{\left(-\frac{Q}{RT}\right)}$$

D_o : Constante pre-exponencial

T : Temperatura absoluta (K)

R : Constante de los gases = 8.3145 J.mol⁻¹.K⁻¹

Q : Energía de activación (J.mol⁻¹)

$$\ln D = \ln D_o - Q/RT$$

$$Y = mx + b$$

3.1.2. Estudios biológicos de las capas de boruros obtenidas sobre la aleación de estudio

La siguiente parte de esta etapa consistió en analizar la biocompatibilidad de la superficie modificada de la aleación. Antes de las pruebas biológicas, las muestras fueron sumergidas en una solución de HNO₃ (20% volumen), HF (5% volumen), y agua destilada durante 20 minutos, con el fin de remover cualquier

producto indeseable que se haya podido formar (óxidos). Luego, se esterilizaron por medio de una autoclave a 120°C durante 1 hora.

Se realizaron 2 tipos de ensayos biológicos: in vivo e in vitro. In vivo significa “que ocurre o tiene lugar dentro de un organismo”. En ciencia se refiere a experimentación hecha dentro o en el tejido de un organismo vivo. Pruebas con animales y ensayos clínicos son formas de investigación in vivo. Para el caso de la presente investigación, se emplearon conejos de raza California de 8 meses de edad y 3.1 Kg de peso, con el fin de realizar ensayos de sensibilidad cutánea. Los conejos son usados en pruebas de biocompatibilidad principalmente por las siguientes razones: son dóciles y no agresivos lo que facilita su manipulación y observación, su adquisición es más económica comparada con otros animales de mayor tamaño, y tienen ciclos de vida cortos (gestación, lactancia, y pubertad) [62]. Para llevar a cabo el ensayo como tal, las muestras sin tratamiento y boronizadas de 8 mm de diámetro y 2 mm de espesor se implantaron en la cavidad lateral del tejido subcutáneo de los animales, separadas 10 cm entre ellas. El material se mantuvo implantado durante 28 días para determinar la reacción de los tejidos circundantes frente a los materiales evaluados. Durante este periodo solo se trataron los animales con medicamento para el dolor, no se emplearon antibióticos para evitar su influencia en las posibles reacciones adversas que se pudiesen presentar. Transcurrido este tiempo, las muestras fueron removidas junto con el tejido circundante, y este último se mantuvo en formaldehído en una dilución de 5 % en agua para su posterior análisis histopatológico. El procedimiento de las pruebas in vivo se llevó a cabo siguiendo los lineamientos planteados en la norma ISO 10993-1-2018 [63]. Adicionalmente, en la Figura 26 se muestra el procedimiento experimental para preparar las muestras histopatológicas, que finalmente fueron analizadas en un microscopio óptico convencional.

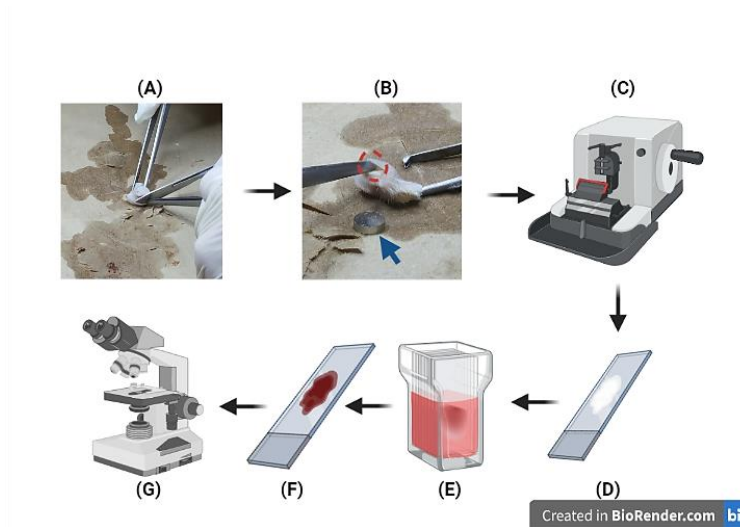


Figura 26. Procedimiento experimental para preparación de muestras histopatológicas.

El tejido de los conejos que contenía las muestras fue removido de la solución de formaldehído (A), con el fin de retirar las muestras (flecha azul), y cortar (B) el tejido en contacto con estas (círculo rojo). Mediante un equipo de corte por microtomo (C), se cortaron los tejidos previamente endurecidos en parafina, para luego ser montados en portaobjetos (D). Seguidamente, los cortes de los tejidos adheridos a los portaobjetos se tiñeron mediante la inmersión de estos en una sustancia colorante (E), con el fin de distinguirlos entre sí y facilitar su observación. Finalmente, el último paso consistió en proteger los cortes, y poderlos utilizar infinitas veces sin que se deterioren. Para esto se colocó otra lamina portaobjetos encima haciendo uso de una resina adherente (F), luego mediante la acción de calor (45°C-50°C) la resina adquirió solidez, y ya las láminas estuvieron listas para ser observadas en el microscopio (G).

Los ensayos *in vitro* se refieren a una técnica para realizar un determinado experimento en un tubo de ensayo, o generalmente en un ambiente controlado fuera del organismo vivo. En este caso, se realizaron ensayos de citotoxicidad MTT teniendo en cuenta la norma ISO 10993-5: 2009 [64]. Este ensayo se basa en la reducción metabólica del Bromuro de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-ilo)-2,5-

difeniltetrazol (MTT) realizada por el enzima mitocondrial succínico deshidrogenasa de las células, a su forma insoluble formazan. El producto de la reacción, el formazan, queda retenido en las células y puede ser liberado mediante la solubilización de estas. De esta forma es cuantificada dicha reducción que causa la formación del precipitado insoluble de coloración intensa (cristales violetas) mediante un método colorimétrico, ya que se produce como consecuencia de la reacción, un cambio de coloración. La capacidad de las células para reducir al MTT constituye un indicador de la integridad de las mitocondrias, y su actividad funcional es interpretada como una medida de la viabilidad celular. En la Figura 27, se muestra un esquema abreviado de la metodología expuesta en la norma mencionada con anterioridad, para realizar el ensayo MTT.

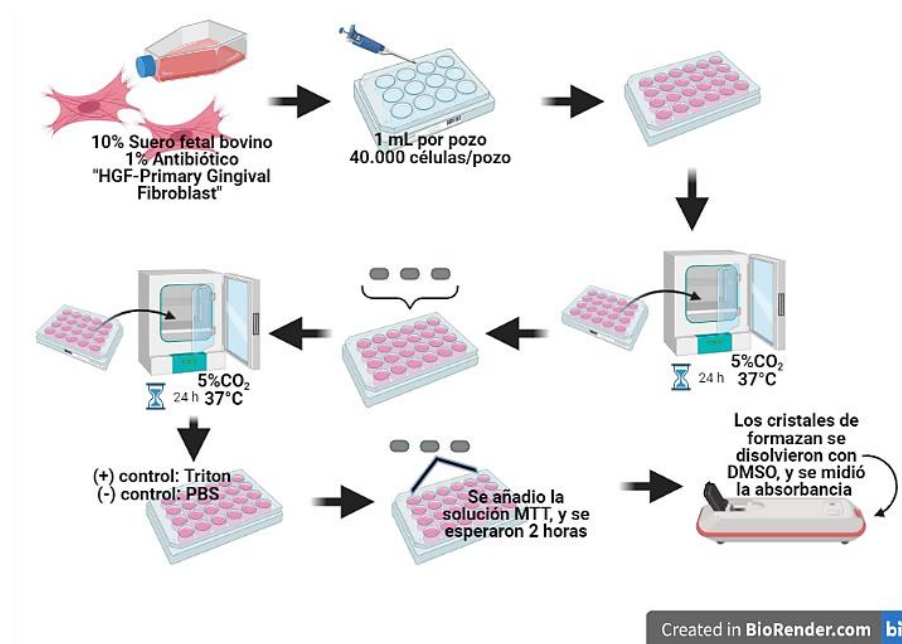


Figura 27. Metodología para llevar a cabo ensayos de citotoxicidad MTT de acuerdo con la norma ISO 10993-5: 2009.

Los ensayos de viabilidad celular son utilizados como pruebas de rutina, con el fin de estudiar el efecto que puede tener un determinado compuesto o material sobre la proliferación celular. Para este caso, se analizó el efecto del tratamiento

de boronizado en la viabilidad celular de la superficie de la aleación de estudio. Los resultados se expresan como porcentaje (%) de células vivas, según la siguiente relación:

$$\% \text{ viabilidad celular} = \left(\frac{\text{Absorbancia células tratadas}}{\text{Absorbancia del control negativo}} \right) * 100$$

El control negativo hace referencia al cultivo celular que no está en contacto con ninguna muestra (ISO 10993-5: 2009).

Las células empleadas fueron del tipo “HGF-*Primary Gingival Fibroblast* (ATCC® PCS-201-108 TM)”. Adicionalmente, el medio celular en contacto con las muestras se analizó mediante microscopía de fluorescencia. Las muestras fueron discos de 12 mm de diámetro y 3 mm de espesor.

3.2. Etapa II. Optimización y selección de los parámetros de texturizado

Como fue mencionado anteriormente, en la técnica de texturizado láser, es considerable el número de parámetros que pueden llegar a afectar el proceso. Por lo tanto, la optimización del proceso puede llegar a ser tardada, dado que habría que analizar el grado de influencia de cada parámetro en la obtención de los hoyuelos. En el caso del láser empleado en el presente proyecto, los parámetros que se pueden manipular son los siguientes:

- Potencia
- Número de pasadas (número de repeticiones del proceso)
- Velocidad de escaneo (grabado)
- Velocidad de repetición (frecuencia)

Para esto se buscó analizar experimentalmente la influencia de estos parámetros, con el fin de establecer bajo cuales es posible obtener hoyuelos definidos, y de una cierta profundidad que permita almacenar las partículas de desgaste durante los ensayos tribológicos. Cabe mencionar que, no se tiene un

rango de profundidad sobre el cual se deban obtener los hoyuelos, este se definirá en base a los resultados tribológicos de la etapa 3. Los valores empleados para cada parámetro fueron escogidos aleatoriamente, y se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Valores correspondientes a cada uno de los parámetros que se variaron durante la optimización del texturizado láser.

| Parámetro | Valor |
|-----------------------------|-------------------------|
| Potencia [% máx. 30 W] | 60; 70; 80; 90; 100 |
| Número de pasadas | 1; 3; 6; 10 |
| Velocidad de grabado [mm/s] | 50; 100; 200; 500; 1000 |
| Frecuencia [kHz] | 90; 140; 180; 210 |

El sistema empleado fue un láser de ns SIF-M2030 de la compañía SIDECO, y sus principales características se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Principales características del láser SIF-M2030 empleado.

| Especificaciones del láser | Valor |
|---|--------------|
| Máxima potencia del láser [W] | 30 |
| Longitud de onda [nm] | 1064 |
| Ancho del pulso [ns] | 60 |
| Frecuencia [kHz] | 70 |
| Energía de pulso [mJ] | 0.4 |
| Diámetro del rayo láser [μm] | 40 |
| Distancia focal de los lentes [mm] | 281 |
| Atmósfera | Aire |

De acuerdo a lo reportado por otros autores [46, 50], los hoyuelos con un diámetro de (100-200) μm obtenidos sobre superficies metálicas, han mostrado una buena respuesta tribológica. De manera que, se decidieron crear hoyuelos de 200 μm de diámetro sobre la superficie de las muestras (30 mm de diámetro y 4 mm de espesor), como se muestra en la Figura 28.

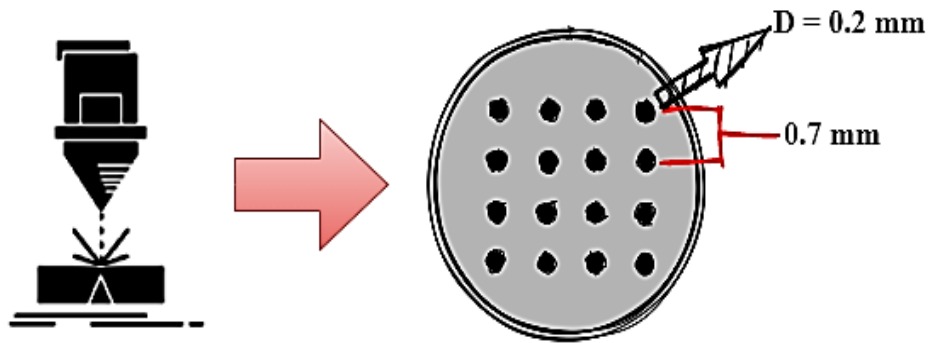


Figura 28. Esquema representativo de los patrones de texturizado obtenidos en la superficie de las muestras de CoCrMo.

Cabe mencionar que, luego del tratamiento de texturizado la superficie de las muestras fue desbastada durante 2 segundos aprox. con lija de SiC P2400, con el fin de remover la mayor parte de material producto de la fusión durante el texturizado láser, sin llegar a deformar los hoyuelos. Luego, las superficies texturizadas fueron caracterizadas mediante microscopía óptica con un equipo Inverted Metallurgical Microscope MEC4, MEB usando electrones secundarios, y microscopía confocal mediante un analizador superficial 3D Alicona Edgemaster, con el fin de determinar la morfología de los hoyuelos, así como su profundidad, y de este modo seleccionar las variables que permitiesen obtener hoyuelos uniformes. Adicionalmente, se emplearon técnicas de caracterización químicas en busca de algún cambio relevante de composición química. Para este fin, Se realizó espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) con un equipo de MEB JEOL JSM-6510LV, con el fin de identificar a nivel microscópico cambios de composición elementales. Por otro lado, se llevó a cabo espectroscopía

Raman por medio de un espectrómetro Thermo Scientific, en un rango de 100 a 3500 cm^{-1} , usando un rayo láser de 532 nm, con las muestras expuestas a aire en temperatura ambiente. También, se realizó DRX con radiación Co-K α a un voltaje de 40 kV y una corriente de 40 mA. Estas dos últimas técnicas se llevaron a cabo para identificar fases que se hayan podido formar durante el texturizado láser. Se decidió emplear dos técnicas, con el fin de complementar los resultados entre ambas.

3.3. Etapa III. Pruebas tribológicas de la superficie texturizada y texturizada+boronizada

Las condiciones de texturizado seleccionadas como óptimas en la sección anterior, se emplearon para llevar a cabo las pruebas tribológicas. Las dimensiones de las muestras eran 30 mm de diámetro y 4 mm de espesor. Sin embargo, antes de realizar los ensayos se midió la rugosidad y la profundidad de los hoyuelos de las muestras mediante el equipo Alicona mencionado en la segunda etapa de experimentación. Así mismo, la dureza de la zona adyacente a los hoyuelos texturizados se midió mediante los parámetros del equipo Vickers mencionados en la primera etapa de experimentación. Las medidas se realizaron en un rango de 15 a 30 μm desde el borde del hoyuelo (Figura 29).

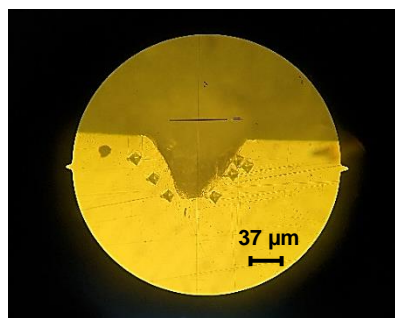


Figura 29. Imagen ejemplo de las medidas de dureza Vickers llevadas a cabo en la zona adyacente a la superficie texturizada.

El desempeño tribológico fue evaluado por medio de un tribómetro STT-1 tipo *ball-on-disc* fabricado en la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la

Universidad Autónoma de Nuevo León. Los ensayos se realizaron bajo un régimen de lubricación, y empleando esferas de alúmina como contraparte. Los parámetros experimentales usados se muestran en la Tabla 9. Adicionalmente, se mecanizó un plano circular sobre las esferas de alúmina para alcanzar un contacto superficial entre la contraparte y la superficie de las muestras. Dicha presión de contacto nominal ejercida en la superficie de las muestras fue de aproximadamente 6 MPa. Por otro lado, la solución SBF fue preparada siguiendo el procedimiento descrito por Kokubo y colaboradores [65], cuya composición iónica aproximada comparada con la del plasma sanguíneo humano se muestra en la Tabla 10.

Tabla 9. Parámetros de los ensayos tribológicos.

| Parámetro | Valor |
|----------------------------------|--------------|
| Carga normal [N] | 20 |
| Distancia de deslizamiento [m] | 3166 |
| Velocidad de deslizamiento [rpm] | 210 |
| Diámetro bola alúmina [mm] | 11 |
| Lubricante | Solución SBF |
| Temperatura [°C] | 30 |
| Diámetro huella de desgaste [mm] | 10 |

El COF fue gradualmente registrado durante cada prueba, y la pérdida de volumen se calculó a partir del perfil de las huellas de desgaste obtenido mediante el analizador superficial Alicona. Después de los ensayos tribológicos, las muestras fueron analizadas por medio de MEB. Además, se realizaron dos repeticiones de cada ensayo tribológico con el fin de verificar la reproducibilidad de los resultados.

La ecuación de Archard fue usada para calcular la velocidad de desgaste de las muestras [66]:

$$SN = \frac{V}{k}$$

Donde S corresponde a la distancia recorrida, N es la carga normal aplicada, k es la constante de proporcionalidad conocida como el coeficiente de desgaste (o velocidad de desgaste), y V es la pérdida de volumen.

Finalmente, la condición de texturizado que presento el mejor desempeño tribológico se escogió para preparar las muestras texturizadas+boronizadas, teniendo también en cuenta los resultados de las capas de boronizado de la primera etapa experimental. El procedimiento para evaluar la respuesta tribológica de estas muestras texturizadas+boronizadas fue el mismo descrito en la presente etapa experimental.

Tabla 10. Concentración iónica nominal del SBF comparada con la que se encuentra en el plasma sanguíneo humano (traducido) [65].

| Ion | Concentración iónica (mM) | |
|-------------------------------------|---------------------------|-------|
| | Plasma sanguíneo | SBF |
| Na⁺ | 142.0 | 142.0 |
| K⁺ | 5.0 | 5.0 |
| Mg²⁺ | 1.5 | 1.5 |
| Ca²⁺ | 2.5 | 2.5 |
| Cl⁻ | 103.0 | 147.8 |
| HCO₃⁻ | 27.0 | 4.2 |
| HPO₄²⁻ | 1.0 | 1.0 |
| SO₄²⁻ | 0.5 | 0.5 |
| pH | 7.2-7.4 | 7.40 |

3.4. Etapa IV. Pruebas de tribocorrosión de la superficie texturizada y texturizada+boronizada

Con el fin de conocer como interaccionan el desgaste y la corrosión, las mejores condiciones de la anterior etapa experimental fueron evaluadas mediante

ensayos de tribocorrosión. Las dimensiones de las muestras eran 20 mm de diámetro y 4 mm de espesor. Para este fin se empleó un tribómetro recíprocante lineal tipo *ball-on-flat* UMT-2 fabricado por la compañía Bruker. La celda electroquímica estuvo compuesta por: un electrodo de referencia (Ag/AgCl), un contraelectrodo (platino), y un electrodo de trabajo (muestras) como se muestra en la Figura 30.

El electrolito empleado fue una solución de Hank, cuya composición química estándar se muestra en la Tabla 11 [42]. La solución balanceada salina de Hank es un medio de cultivo estándar usado en la investigación biomédica para la conservación celular [67].

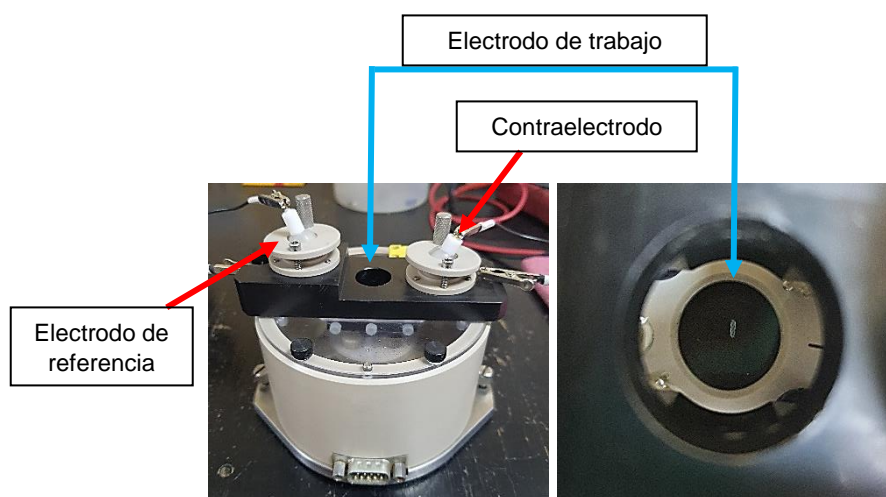


Figura 30. Montaje experimental de las pruebas de tribocorrosión llevadas a cabo en el equipo UMT-2.

Tabla 11. Composición química estándar de la solución de Hank (traducido) [42].

| Compuesto | Nomenclatura | Composición (gL ⁻¹) |
|-----------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| Bicarbonato de sodio | NaHCO ₃ | 0.35 |
| Sulfato de magnesio | MgSO ₄ ·7H ₂ O | 0.2 |
| Cloruro de calcio | CaCl ₂ ·2H ₂ O | 0.14 |

| | | |
|--------------------------------------|--|------|
| Dihidrógenofosfato de potasio | $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 0.06 |
| Hidrógenofosfato de disodio | $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 0.06 |
| Cloruro de sodio | NaCl | 8 |
| Cloruro de potasio | KCl | 0.4 |
| Glucosa | $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 2 |

Los parámetros experimentales de las pruebas de tribocorrosión se muestran en la Tabla 12, y para llevar a cabo las pruebas se hizo uso del procedimiento experimental descrito en la norma ASTM G119-01 [68] “Standard Guide for Determining amount of Synergism Between Wear and Corrosion”, cuyos aspectos más relevantes se mencionan a continuación:

Tabla 12. Parámetros de los ensayos de tribocorrosión.

| Parámetro | Valor |
|---|-----------------------|
| Carga normal [N] | 20 |
| Distancia de deslizamiento [m] | 108 (3 h); 6 (10 min) |
| Longitud huella desgaste [mm] | 2.5 |
| Velocidad de deslizamiento [mm/s] | 10 |
| Diámetro bola alúmina [mm] | 4.8 |
| Rango de potencial [mV] | ± 200 |
| Velocidad de escaneo potencial [mV/s] | 1 |
| Temperatura [°C] | (15 – 30) |
| Max. Presión Contacto Hertziano Al_2O_3 – aleación CoCrMo [GPa] | 2.443 [APÉNDICE A1] |
| Max. Presión Contacto Hertziano Al_2O_3 – superficie boronizada [GPa] | 3.057 [APÉNDICE A1] |

3.4.1. Procedimiento para calcular la velocidad de corrosión sin y con influencia del desgaste

Se utilizó el procedimiento descrito en la norma ASTM G5-94 “Standard Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements” [69] para obtener curvas de polarización potenciodinámicas, y de este modo estimar la velocidad de corrosión sin la influencia del desgaste (C_o), y la velocidad de corrosión con influencia del desgaste (C_w), donde el COF fue monitoreado con la ayuda del software CETR. Cabe mencionar, que antes de llevar a cabo los ensayos para calcular C_o y C_w , se debe medir el potencial a circuito abierto (E_{ocp}) de las muestras inmersas en la solución de Hank durante 1.5 horas a temperatura ambiente.

Los ensayos para determinar C_o y C_w se realizaron durante un tiempo de 10 minutos cada uno, además, se replicaron 3 veces. La velocidad de corrosión del material se calculó mediante la ley de Faraday, haciendo uso de la siguiente ecuación mencionada en la norma ASTM G59-97 “Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements” [70]:

$$C = \frac{K i_{corr} EW}{\rho}, \left(\frac{mm^3}{mm^2 year} \right)$$

Donde $C = C_o$ o C_w , K es una constante de proporcionalidad, i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión, EW es el peso equivalente definido como la masa de metal en gramos que se oxidará por el paso de un Faraday de carga eléctrica, y ρ es la densidad del material. El valor de K fue tomado a partir de la norma ASTM G102-89 “Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements” [71], y los valores de EW se calcularon de acuerdo con la misma norma. En el caso de i_{corr} se empleó la ecuación de Butler-Volmer para poder calcularla [72]:

$$i = i_0 \frac{zF}{RT} \eta$$

Donde i corresponde a la densidad de corriente, i_0 es la densidad de corriente de intercambio total (i_{corr}), R a la constante universal de los gases, T es la temperatura durante las pruebas (ambiente), z es el número de electrones transferidos durante las reacciones anódicas y catódicas, que en el caso del cobalto en una solución de Hank corresponde a $2e^-$ [73], y F la constante de Faraday. El sobrepotencial η se define como la diferencia entre el potencial necesario para iniciar una reacción de oxidación y reducción, y el potencial obtenido a partir del equilibrio (E_{ocp}). Al graficar la ecuación de Butler-Volmer se obtiene un esquema como el mostrado en la Figura 31 [74]. Se puede apreciar en dicha figura que hay una zona lineal, la cual describe la ecuación de la recta ($Y = mx + b$), y en donde la pendiente m se puede expresar bajo la siguiente ecuación:

$$m = i_{corr} \frac{zF}{RT}$$

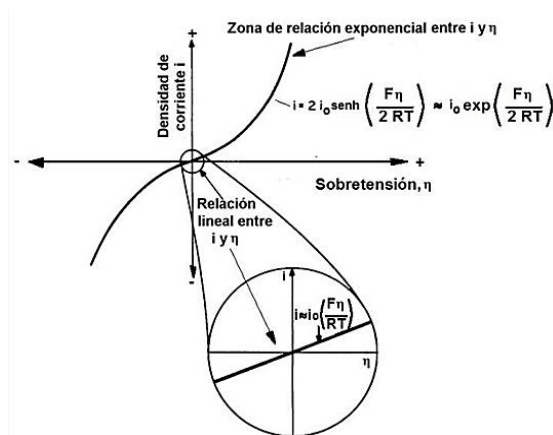


Figura 31. Gráfica de densidad de corriente vs. sobrepotencial, en donde a bajos sobrepotenciales la relación es lineal [74].

Para graficar esta zona lineal se toman los valores de potencial anódicos y catódicos cercanos al E_{ocp} , y se le restan a este valor de E_{ocp} . En el caso de los valores de densidad de corriente, se realiza un procedimiento similar, en este caso se toman los valores de corriente anódicos y catódicos cercanos al valor de corriente del E_{ocp} , y se le restan a este valor de corriente del E_{ocp} , y se dividen entre el área expuesta de las muestras durante las pruebas, que en este caso fue de 1.5 cm^2 . Una vez obtenido el valor de m a partir de la gráfica, se puede calcular el valor de i_{corr} . Adicionalmente, el inverso de la pendiente m es el valor de la resistencia a la polarización lineal (R_p), de acuerdo con la Ley de Ohm ($R = \frac{V}{I}$), en donde: R corresponde a R_p , V es el sobrepotencial η e I es la densidad de corriente i .

Cabe mencionar, que a partir del valor de R_p y de las curvas de polarización, también fue posible hallar los valores de las pendientes de Tafel anódica (β_a) y catódica (β_c) haciendo uso de la ecuación de Stern-Geary [75]:

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a \beta_c) i_{corr}}$$

Las pendientes Tafel se calcularon a partir de las curvas de polarización obtenidas, y el valor de i_{corr} hallado mediante la ecuación de Stern-Geary debió ser lo más parecido posible al valor obtenido por la ecuación de Butler-Volmer, con el fin de comprobar que los valores calculados de las pendientes de Tafel fuesen los correctos. Una vez teniendo el valor de las pendientes Tafel fue posible calcular el valor del potencial de corrosión (E_{corr}), como se muestra en la Figura 32 [76]. El E_{corr} se define como el potencial al cual la densidad de corriente pasa de ser catódica a ser anódica [77], mientras que las pendientes de Tafel nos dan una idea acerca de la facilidad con que un proceso electroquímico ocurre en respuesta a un estímulo externo (polarización), y que proceso es el que predomina (anódico, catódico, o mixto). En otras palabras, las pendientes Tafel

muestra que tan eficiente es un electrodo para producir corriente en respuesta de un potencial aplicado. De modo que si la pendiente es baja significa que un menor sobrepotencial es requerido para obtener una alta corriente [78].

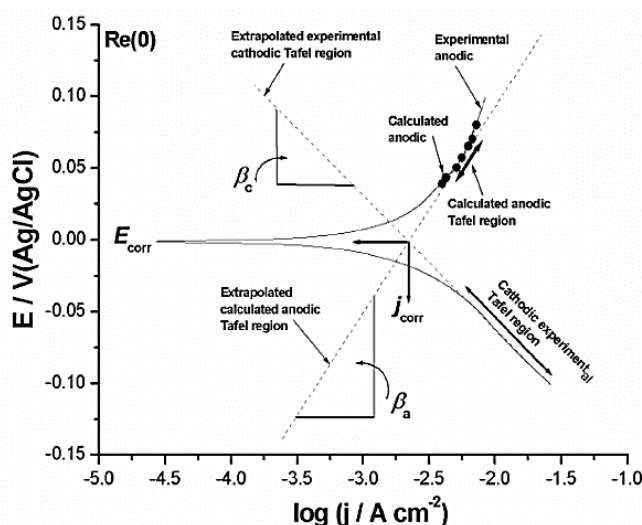


Figura 32. Relación entre las pendiente Tafel con el E_{corr} [76].

3.4.2. Procedimiento para calcular la velocidad de desgaste sin y con influencia de la corrosión

Para calcular la pérdida de material por desgaste sin la influencia de la corrosión (W_o) se llevaron a cabo ensayos de polarización potencioestáticos a -1 V para evitar el efecto de la corrosión. Así mismo, la pérdida de material debido a la influencia de desgaste y corrosión (T) se estimó sin polarizar el material; es decir, con un E_{ocp} , el cual se midió antes, durante y después de la prueba de tribocorrosión (T).

La velocidad de pérdida de material después de los ensayos W_o y T se calculó teniendo en cuenta la siguiente ecuación:

$$W_o, T = \frac{V_{per}}{A t}, \left(\frac{mm^3}{mm^2 year} \right)$$

Donde V_{per} corresponde a la pérdida de volumen sobre la huella de desgaste, A el área expuesta durante las pruebas (1.5 cm^2), y t la duración de las pruebas (3 horas). Se empleó un perfilómetro superficial de no-contacto (Contour GT-K 3D, Bruker instrument) para obtener los perfiles de las secciones transversales de las huellas de desgaste, y de esta manera calcular la profundidad de desgaste y V_{per} mediante el mismo equipo, haciendo uso del Software Vision 64 (Bruker). Adicionalmente, se monitoreo el comportamiento del COF con ayuda del software CETR para ambos ensayos.

3.4.3. Procedimiento para calcular la sinergia entre desgaste y corrosión

Por otro lado, con el fin de establecer la sinergia entre el desgaste y la corrosión, la norma ASTM G119-01 establece las siguientes relaciones matemáticas que ayudan a entender mejor el fenómeno de la tribocorrosión y analizar los resultados:

$$T = W_o + C_o + S$$

Donde S corresponde al componente sinérgico; es decir aquella parte del daño total que resulta de la interacción de los procesos de corrosión y desgaste. Consecuentemente, la pérdida total de material T , se puede expresar también de la siguiente manera:

$$T = W_o + C_o + \Delta C_w + \Delta W_c$$

Donde ΔC_w es el cambio en la velocidad de corrosión debido al desgaste y ΔW_c es el cambio en la velocidad de desgaste debido a la corrosión. De modo que:

$$W_c = W_o + \Delta W_c$$

Siendo W_c el componente total de desgaste de T , así mismo:

$$C_w = C_o + \Delta C_w$$

En este caso C_w es el componente total de corrosión de T , y es aquel que calcula mediante ensayos electroquímicos como se mencionó anteriormente.

El término “efecto sinérgico” es normalmente usado para referirse al incremento en el desgaste por efecto de la corrosión ΔW_c . Adicionalmente, la sinergia negativa (o antagonista) ocurre cuando los productos de corrosión producidos durante el desgaste ofrecen una protección mejor que la superficie inicial. El término “efecto aditivo” se refiere al cambio en la velocidad de corrosión por efecto del desgaste ΔC_w . Por último, la velocidad de corrosión electroquímica puede ser añadida a la pérdida de material por desgaste sin la influencia de la corrosión W_o , para calcular la pérdida total de material.

Los siguientes factores adimensionales pueden ser usados para describir el grado de sinergia:

$$\frac{T}{(T - S)}, \text{ (Factor sinérgico total)}$$

$$\frac{(C_o + \Delta C_w)}{C_o}, \text{ (Factor de aumento de la corrosión)}$$

$$\frac{(W_o + \Delta W_c)}{W_o}, \text{ (Factor de aumento del desgaste)}$$

Finalmente, las huellas de desgaste generadas después de los ensayos de C_w , W_o y T fueron caracterizadas por medio de MEB con el fin de determinar los mecanismos de desgaste.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se describió en la metodología experimental, la presente tesis se dividió en 4 etapas de la siguiente manera:

4.1. Etapa I.

4.1.1. Estudio de la difusión de las capas de boruros obtenidas sobre la superficie de la aleación de cobalto ASTM F-1537, y selección de parámetros de boronizado

Con el fin de identificar y cuantificar qué condiciones de temperatura y tiempo son las que permiten obtener capas de boruros uniformes sobre la superficie de la aleación de estudio, se emplearon las condiciones de boronizado mencionadas en la metodología experimental.

Por lo tanto, se observó la sección transversal de las muestras mediante MEB con el fin de determinar los espesores que se obtuvieron, así como la morfología de la superficie modificada.

En la Figura 33 se muestra una imagen transversal de la superficie boronizada a 750°C durante 6 horas. De acuerdo con dicha figura se puede observar que a la temperatura de 750°C no fue posible obtener una superficie boronizada, si se compara con el esquema de la Figura 4. Dicha temperatura no fue la suficiente para activar el boro y que este difundiese hacia la superficie.

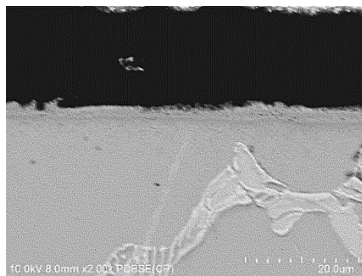


Figura 33. Superficie boronizada a 750°C durante 6 horas.

Para el caso del boronizado a 850°C (Figura 34) se logró crear una superficie boronizada compuesta por una capa externa y una interna. Dichas capas aumentaron su espesor cuándo el tiempo de boronizado también aumentó de 4 a 6 horas. Cabe recordar que el tiempo de boronizado es una de las variables que determina las propiedades finales de la superficie de boronizado, así como su espesor.

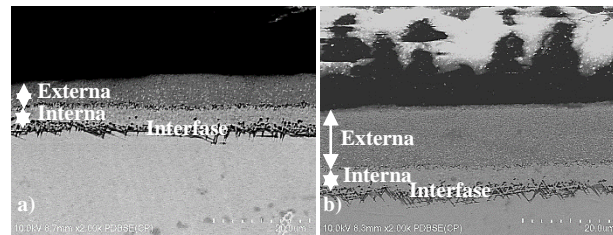


Figura 34. Superficie boronizada a 850°C durante: (a) 4 horas, (b) 6 horas.

Por otro lado, a 950°C (Figura 35) se puede apreciar que las capas de boronizado crecen en espesor en comparación con el tratamiento a 850°C. Una mayor temperatura de boronizado favorece la difusión de boro hacia el interior de la superficie. Sin embargo, una mayor formación de boruros en la superficie conlleva a una cierta fragilización de la capa de boronizado como consecuencia de un aumento de la dureza superficial, de acuerdo con la Tabla 13.

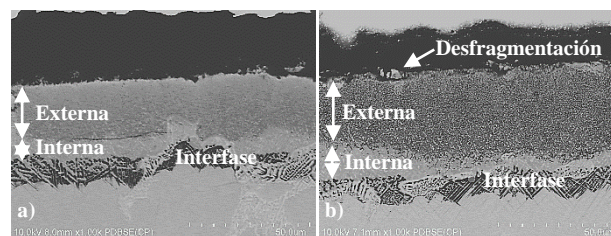


Figura 35. Superficie boronizada a 950°C durante: (a) 4 horas, (b) 6 horas.

Tabla 13. Valores de dureza Vickers obtenidos sobre las superficies boronizadas.

| Condición de boronizado | Dureza Vickers [HV] |
|-------------------------|---------------------|
| 850°C – 6h | 1187 |
| 950°C – 6h | 2026 |

Adicionalmente, los espesores promedio alcanzados por cada una de las capas que conforman el boronizado para las condiciones de 850 y 950°C se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14. Espesores obtenidos en cada zona de las superficies boronizadas.

| Zona | Temperatura (°C) | Tiempo (h) | Espesor (μm) |
|--------------|------------------|------------|--------------|
| Capa externa | 850 | 4 | 6.6 ± 1 |
| | | 6 | 12.5 ± 2 |
| | 950 | 4 | 21 ± 2 |
| | | 6 | 30 ± 1 |
| Capa interna | 850 | 4 | 3.3 ± 2 |
| | | 6 | 5 ± 1 |
| | 950 | 4 | 8 ± 2 |
| | | 6 | 10 ± 1 |

Por otro lado, se realizó DRX a la muestra boronizada a 950°C con el fin de detectar la formación de boruros (Figura 36), empleando el Software “PANalytical’s HighScore”. Efectivamente, el boro reaccionó tanto con el elemento base como con los elementos de aleación. En el caso de las fases formadas con el cobalto, se forman dos: CoB y Co₂B. De acuerdo con lo encontrado en el grupo de investigación en trabajos previos, y a lo reportado por otros autores la fase Co₂B se forma primero debido a que necesita una menor energía de activación (158 kJ mol⁻¹) en comparación con la fase CoB

(165 kJ mol^{-1}) [3]. Por lo tanto, la capa identificada anteriormente como interna, corresponde a la fase Co_2B que se forma primero, y la capa externa a la fase CoB que se forma de último. Los elementos de aleación cromo y molibdeno reaccionan con el boro para formar CrB y Mo_2B , respectivamente, los cuales se disuelven en las capas de boruros de cobalto [3]. Adicionalmente, como se mencionó en el capítulo 2 la fase CoB posee un carácter frágil, mientras que la fase Co_2B tiene un comportamiento más dúctil, y es a partir de esta diferencia en sus propiedades mecánicas que se puede manipular el comportamiento mecánico de la capa total. De acuerdo con los resultados encontrados en nuestro grupo de investigación [39], a altas temperaturas de boronizado (mayores a 1000°C) junto con altos tiempos de exposición a dicha temperatura (mayores a 10 h), el espesor que se obtiene de la fase CoB es aproximadamente $2/3$ del espesor de la capa total, lo que resulta en una superficie frágil. Mientras que a menores temperaturas de boronizado (por debajo de 950°C) con tiempos de exposición más cortos (6 – 8 h), el espesor de la capa Co_2B aumenta, fungiendo como soporte mecánico para la fase CoB , lo que consecuentemente incrementa la ductilidad de la capa total de boronizado. Por otro lado, la formación de las fases CrB y Mo_2B está asociada también con la temperatura y tiempo de boronizado, y una mayor cantidad de dichas fases produce un aumento de la dureza [41].

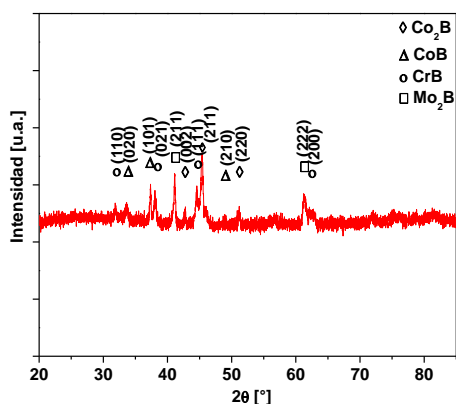


Figura 36. Espectro de DRX obtenido para la muestra boronizada a 950°C por 6 horas.

En las Figuras 37 y 38 se muestran los resultados obtenidos a partir de los cálculos de los coeficientes de difusión y la energía de activación para cada una de las fases de boruros de cobalto.

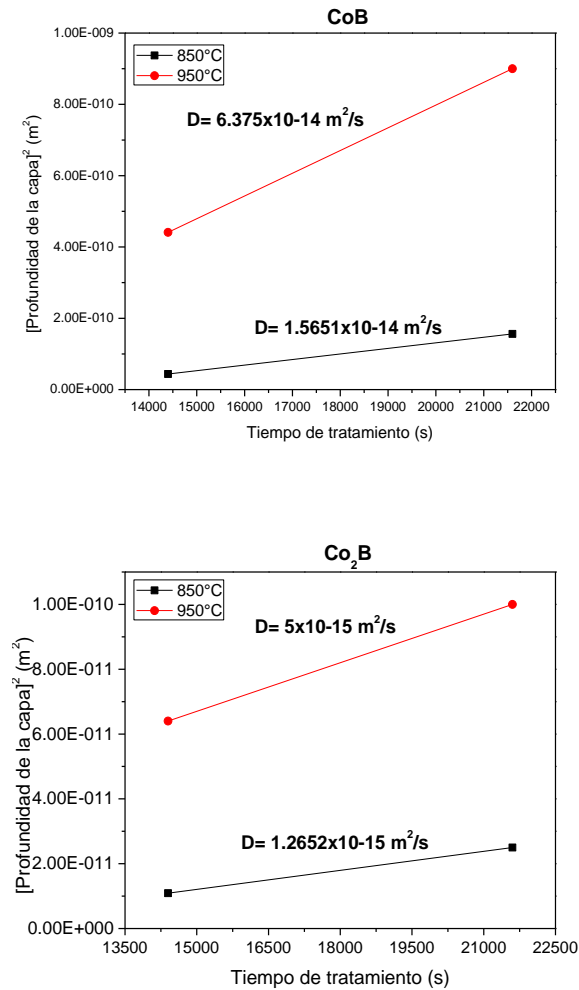


Figura 37. Coeficientes de difusión en función de la temperatura calculados para las fases CoB y Co₂B.

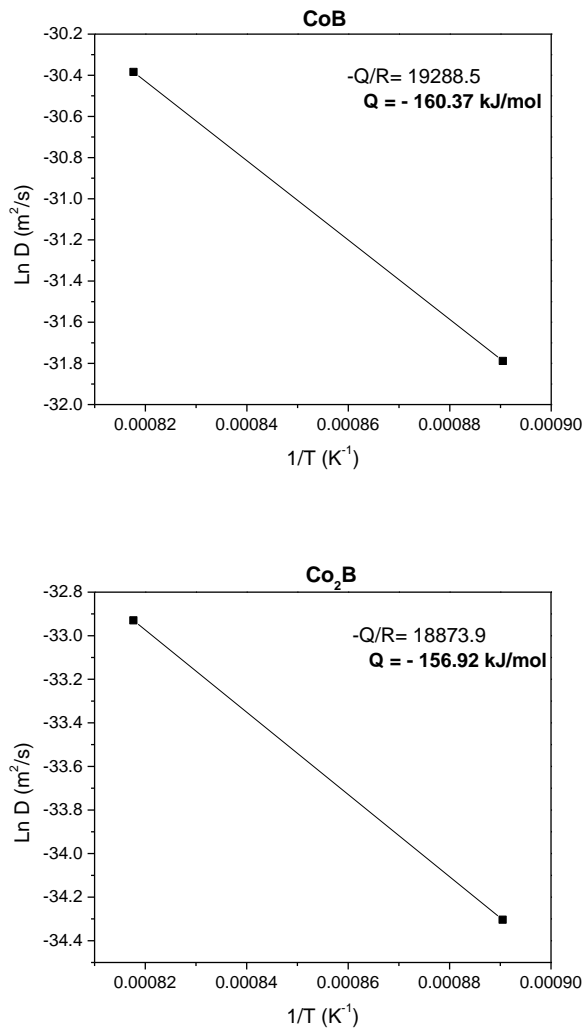


Figura 38. Energía de activación calculada para las fases CoB y Co₂B.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede confirmar que efectivamente la fase Co₂B requiere una menor energía para su formación, que la fase CoB. Además, los valores obtenidos guardan relación con los calculados por previos autores [3].

Finalmente, se descartó la temperatura de boronizado de 750°C, puesto que no fue posible obtener capas de boruros. Por lo tanto, las otras dos temperaturas (850 y 950°C) se seleccionaron para las siguientes etapas de caracterización.

4.1.2. Estudios biológicos de las capas de boruros obtenidas sobre la superficie de la aleación de cobalto ASTM F-1537

En cuanto a los resultados de las pruebas biológicas, se analizaron las muestras boronizadas durante 6 horas a 850°C y 950°C, y se compararon con muestras sin ningún tratamiento. Estas pruebas se dividieron en dos partes como se mencionó en el capítulo 3: in vivo (sensibilidad cutánea) e in vitro (citotoxicidad).

Los resultados de histopatología de las pruebas de sensibilidad cutánea se muestran en la Figura 39. Se pueden observar las imágenes de los tejidos obtenidas mediante microscopía óptica. La estructura externa en dichas imágenes corresponde al tejido conectivo del animal. Este tejido se encuentra en todo el cuerpo, y su función es mantener unidos entre sí a los otros tejidos del animal, además de que contienen a las células que participan en los procesos de defensa ante agentes extraños; es en este tejido donde se inicia la reacción inflamatoria. Asimismo, en la parte más interna de estas imágenes se observan los vasos sanguíneos, los cuales son alargados, y en ellos se encapsulan las células sanguíneas.

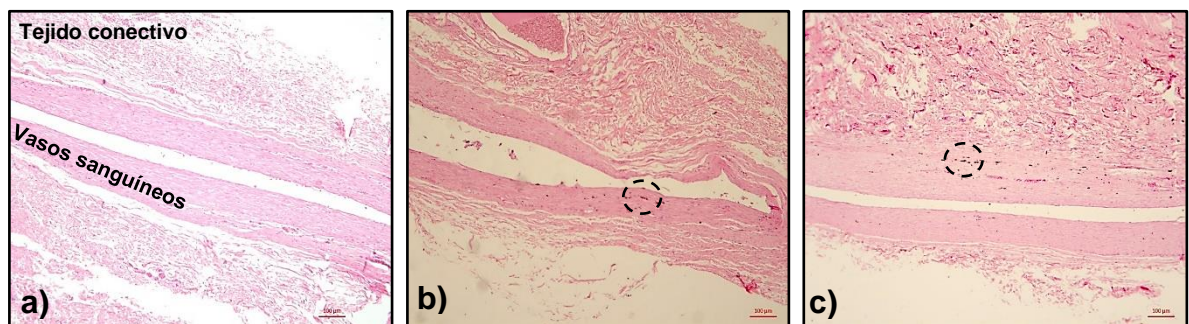


Figura 39. Resultados de histopatología de las muestras: a) sin tratar, b) boronizada a 850°C – 6 h, c) boronizada a 950°C – 6h.

Las tres imágenes son bastantes similares entre sí, lo cual es un buen indicio dado que se podría deducir que no hubo una reacción negativa a las muestras que tenían el tratamiento de boronizado (b, c) al compararlas con la imagen de

la muestra que no tenía ningún tipo de tratamiento (a). Cuando se presenta inflamación sucede lo mostrado en la figura 40, donde ocurre una aparición alrededor de las células sanas, de un cierto tipo de células sanguíneas, como por ejemplo en este caso, neutrófilos. Durante el inicio de la inflamación, los neutrófilos migran del torrente sanguíneo, donde normalmente se encuentran, hacia los tejidos donde se encuentra la inflamación, ayudando a la destrucción de bacterias y hongos. Al observar al microscopio un tejido inflamado, se observa como la imagen correspondiente a un proceso infeccioso de la Figura 40, lo cual evidentemente no es el caso de las imágenes de la Figura 39.

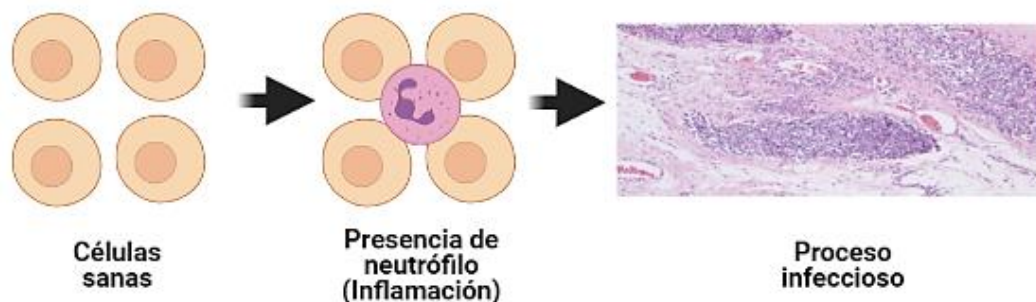


Figura 40. Ejemplificación de un proceso infeccioso en tejidos animales.

Por otro lado, se presenta una cierta pigmentación oscura en los tejidos que estuvieron en contacto con las muestras boronizadas (círculos negros en Figura 39). Esto podría deberse a que el tejido haya absorbido la coloración oscura que adquiere la superficie del material al boronizarse. No obstante, esto no causó ningún tipo de reacción adversa. Este fenómeno se conoce como “tatuaje por amalgama”, y es solamente una cierta pigmentación que adquiere el tejido, sin que cause algún problema infeccioso.

Cabe mencionar que hasta ahora no existe información en la literatura respecto a este tipo de ensayos sobre superficies boronizadas; sin embargo, ensayos adicionales de biocompatibilidad in vivo deben ser llevados a cabo para corroborar que este tipo de tratamiento de modificación superficial efectivamente no constituya un riesgo biológico para el cuerpo humano.

Por otro lado, los resultados de los ensayos de citotoxicidad por MTT se muestran en la figura 41. Como se puede observar, la viabilidad celular del cultivo en contacto con las muestras boronizadas es bastante similar al de la muestra sin tratamiento. Esto es una indicación de que la superficie modificada mediante el boronado no afectó la biocompatibilidad de la aleación. En pocas palabras, la formación de boruros en la superficie no incrementó ni disminuyó la biocompatibilidad de la aleación.

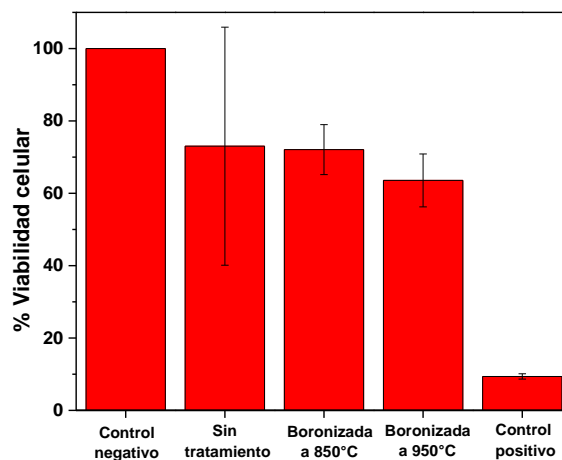


Figura 41. Porcentaje de viabilidad celular promedio para las condiciones superficiales empleadas.

En la Figura 42 se muestra una imagen obtenida mediante microscopía de fluorescencia del cultivo, que contiene el medio celular en contacto con la muestra sin tratar y boronizada. Las estructuras alargadas en el medio celular corresponden a la morfología típica de los fibroblastos, que fueron las células empleadas en este estudio como se mencionó anteriormente. Como se puede observar, las células se mantienen en las inmediaciones de las muestras, lo cual es una buena señal para la muestra boronizada, ya que no hay rechazo de las células hacia la superficie del material. Si no hubiese una integración de las células con las muestras, las células se mantendrían apartadas, lo cual indicaría que el medio biológico no es compatible con el material.

Finalmente, de acuerdo con las imágenes de la Figura 43 obtenidas mediante microscopía de fluorescencia, correspondientes al medio celular tratado con naranja de acridina y bromuro de etidio los cuales colorean las células muertas (naranja) y vivas (verde) respectivamente, se confirman los resultados de citotoxicidad ya que la proporción de células vivas (color verde intenso) es alta para las muestras boronizadas, así como para la muestra sin tratar. De hecho, la cantidad de células vivas en el medio de la muestra boronizada a 850°C (Figura 43b), es más notorio que la del medio de la muestra sin tratar (Figura 43a). Por otro lado, la cantidad de células vivas en el medio de la muestra boronizada a 950°C (Figura 43c) es bajo si se compara con la Figura 43b, lo que explicaría la baja viabilidad celular de esta condición comparada con la condición de boronizado a 850°C. De modo que, se podría inferir que temperaturas de boronizado superiores a partir de 950°C causan una ligera disminución de la biocompatibilidad de la aleación. Sin embargo, análisis de biocompatibilidad de muestras boronizadas a temperaturas mayores de 950°C deben ser llevados a cabo con el fin de corroborar dicho comportamiento.

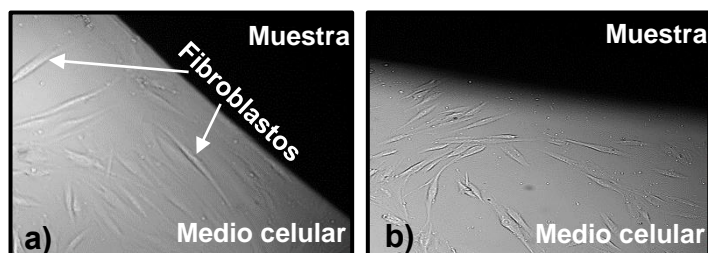


Figura 42. Imágenes obtenidas por microscopía de fluorescencia de: a) muestra sin tratar, b) muestra boronizada, en contacto con el medio celular.

En el 2018, I. Campos-Silva y colaboradores [79] llevaron a cabo ensayos de citotoxicidad por MTT sobre un acero AISI 316 L boronizado. En dicho estudio emplearon también fibroblastos humanos de referencia CHON-002 (ATCC® CRL-2847™), y los resultados mostraron que no hubo efectos citotóxicos producidos por el boronizado, debido a que el porcentaje de viabilidad celular osciló del

94.5% al 107.1% tanto para la muestra sin tratamiento y boronizadas. De modo que, de acuerdo con los resultados encontrados en el presente trabajo sumados a los de los autores mencionados se podría decir que las capas de boronado tienen potencial de aplicación en el campo biomédico; sin embargo, estos resultados apenas constituirían una primera aproximación de dicha caracterización biológica.

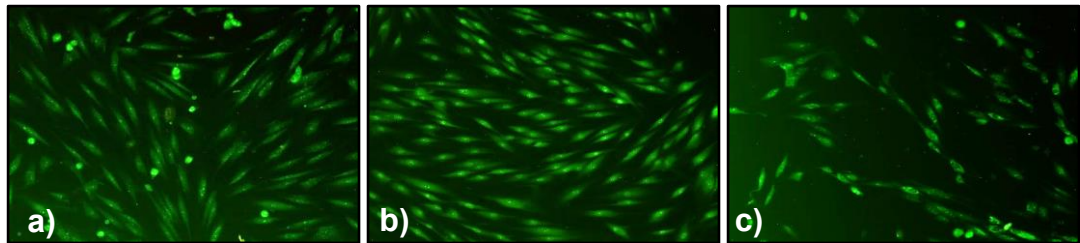


Figura 43. Imágenes de microscopía de fluorescencia de las células vivas del medio celular atacado con naranja de acridina, y bromuro de etidio: a) sin tratar, b) boronizada a 850°C, c) boronizada a 950°C.

4.2. Etapa II. Optimización y selección de los parámetros de texturizado láser

Cada una de las variables mencionadas en el capítulo 3 fueron analizadas, con el fin de conocer su efecto sobre la creación de hoyuelos. De acuerdo con especificaciones técnicas del equipo empleado de texturizado láser, las lentes, así como las cavidades por donde sale el rayo láser están configuradas para que la distribución de la intensidad sea un haz gaussiano, tal como se conoce en óptica. Se llama con este nombre debido a que su perfil de intensidad está dado por la función Gaussiana (Figura 44).

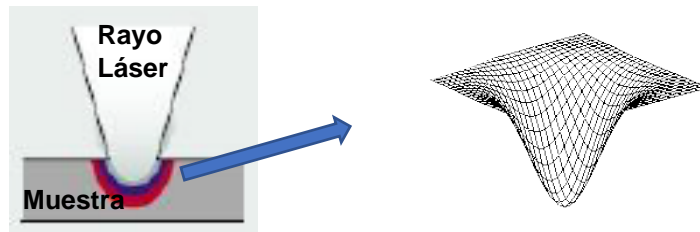


Figura 44. Haz gaussiano obtenido en superficies texturizadas con láser.

Por lo tanto, se buscaron hoyuelos lo más definidos circularmente, así mismo con la menor cantidad de material circundante como producto de la fusión, y con una cavidad que tenga una forma lo más parecida a la mostrada en la Figura 44, dado que esto último es un indicador del grado de aprovechamiento de la energía emitida por el láser.

Las primeras variables analizadas fueron la potencia, el número de repeticiones, y la velocidad de grabado. En la figura 45 se muestran imágenes obtenidas por microscopía óptica de los hoyuelos obtenidos mediante la manipulación de estas variables. Una mayor potencia tiene una relación directamente proporcional con la capacidad del láser para producir los hoyuelos. Como se puede observar a 60% de potencia, el láser no alcanza inclusive a completar el hoyuelo. En el caso de las velocidades de grabado, con 500 mm/s el láser no tiene el tiempo suficiente para incidir sobre la superficie y generar un hoyuelo uniforme. Inclusive, a una potencia de 60% con una velocidad de 500 mm/s vagamente se alcanza a incidir sobre la superficie. Por otro lado, el aumento del número de repeticiones aumenta aparentemente en la profundidad de los hoyuelos. Así mismo, se produce un cierto oscurecimiento de la superficie que podría estar asociado con formación de óxidos.


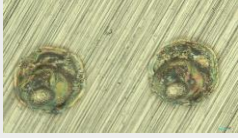

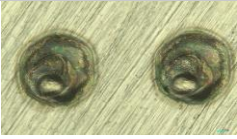
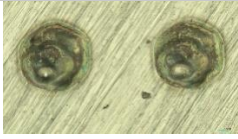
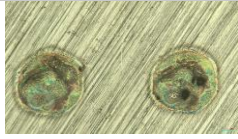


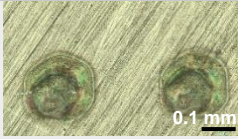
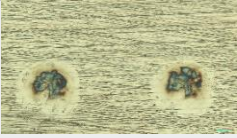


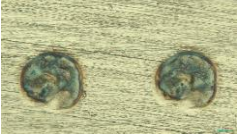

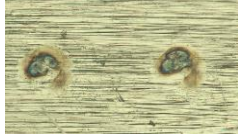


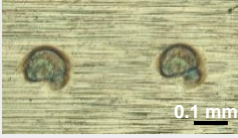
| Velocidad grabado = 100 mm/s | | | |
|------------------------------|---|--|---|
| N° pasadas | Potencia [%] | | |
| | 100 | 80 | 60 |
| 1 |  |  |  |
| 2 |  |  |  |
| 3 |  |  |  |
| Velocidad grabado = 500 mm/s | | | |
| 1 |  |  |  |
| 2 |  |  |  |
| 3 |  |  |  |

Figura 45. Imágenes de microscopía óptica obtenidas sobre la superficie texturizada al variar la velocidad de grabado, con una frecuencia de 180 kHz.

En la figura 46 se muestran las imágenes de microscopía de los hoyuelos al variar la frecuencia. Para este caso se fijó la velocidad de grabado en 100 mm/s. Se puede apreciar que con un aumento en la frecuencia se logran obtener hoyuelos más limpios; es decir sin material producto de la fusión alrededor de estos. Cabe recordar que la frecuencia hace referencia al número de veces que es repetido un pulso durante un segundo. De acuerdo con previos autores cuando se

aumenta la frecuencia en procesos de ablación, ocurre un proceso denominado “*plume shielding*” [80], que consiste en la interacción del láser con la nube de ablación, lo cual induce absorción y dispersión, reduciendo así la velocidad de remoción de material.

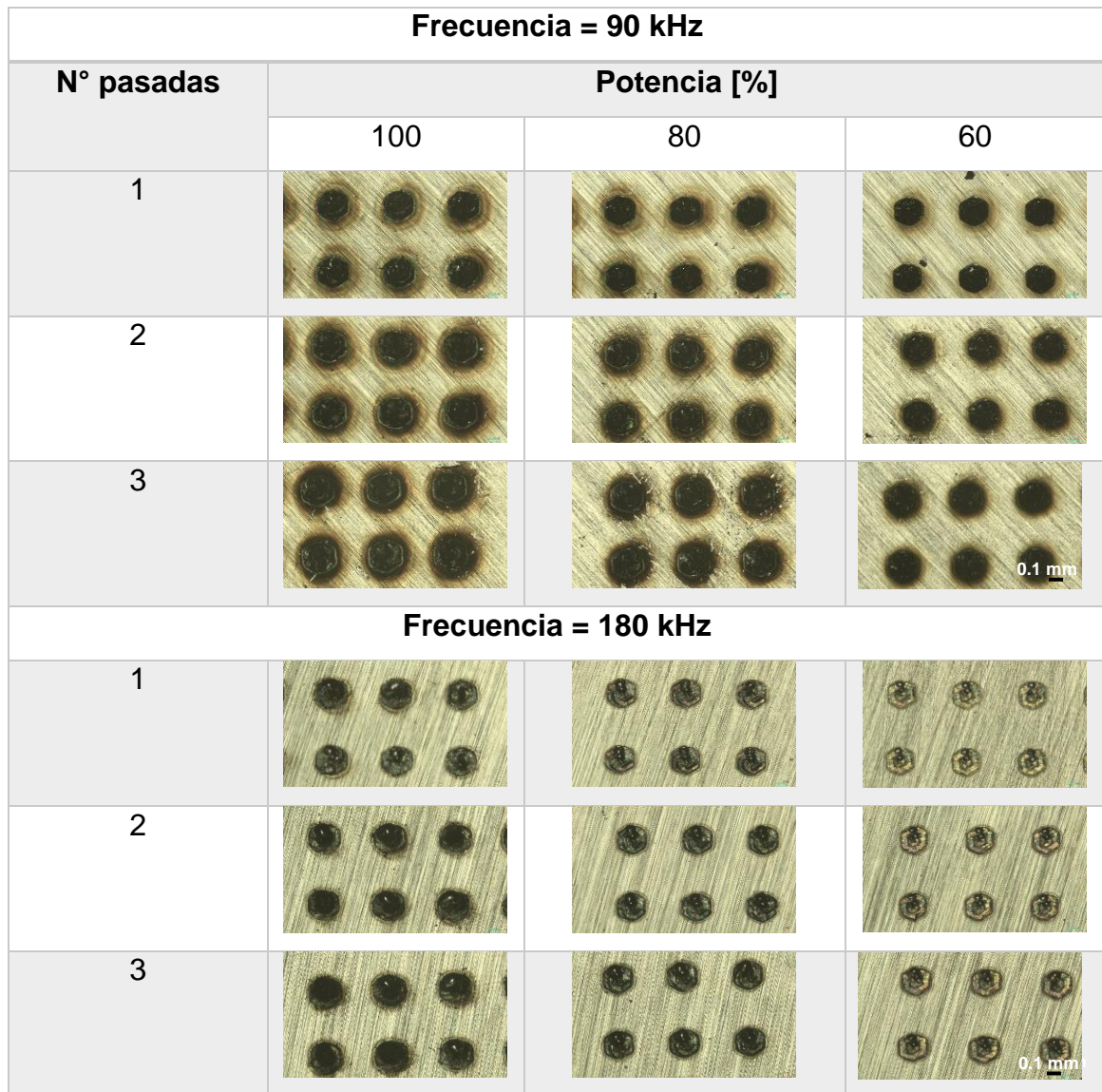


Figura 46. Imágenes de microscopía óptica obtenidas sobre la superficie texturizada al variar la velocidad de repetición (frecuencia), con una velocidad de grabado de 100 mm/s.

Por la anterior razón, es que a una frecuencia de 180 kHz se observan unos hoyuelos más limpios, por la menor interacción del láser con la superficie.

En base a los resultados obtenidos en esta primera parte, se decidió acotar el rango de las variables con el fin de realizar un análisis más detallado de estas. Para esto, se decidió analizar nuevamente las variables que más generaron cambios en la superficie: potencia, velocidad de grabado, y número de repeticiones. En la figura 47 se muestran las imágenes obtenidas por microscopía óptica del segundo análisis de estas variables en la obtención de hoyuelos con una frecuencia de 180 kHz. Adicionalmente, en la Figura 48 se muestran las profundidades obtenidas por microscopía confocal de dichos hoyuelos. De acuerdo con los resultados, se confirma que a velocidades de grabado de 100 y 200 mm/s se logran crear orificios más definidos. Así mismo, la potencia y el número de pasadas repercuten en la profundidad máxima que puede alcanzar el hoyuelo. Sin embargo, se logra apreciar que la profundidad de los cráteres es irregular en ciertas zonas del hoyuelo, además la redondez de los hoyuelos no es óptima. Como se mencionó anteriormente, lo que se busca es una distribución de intensidad de tipo gaussiana, dado que una distribución irregular podría afectar de manera negativa las propiedades finales de los hoyuelos, principalmente en su capacidad para almacenar lubricante, y recoger partículas de desgaste durante las pruebas tribológicas, además de que superficialmente se vea un hoyuelo lo más circular posible.

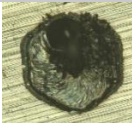
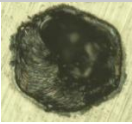














| Número de pasadas / V grabado (mm/s) | Potencia 90% | | Potencia 80% | | Potencia 70% | | Potencia 60% | |
|--------------------------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 100 | 200 | 100 | 200 | 100 | 200 | 100 | 200 |
| 1 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 2 |  |  |  |  |  |  |  |  |

Figura 47. Imágenes de microscopía óptica obtenidas sobre la superficie texturizada al variar la potencia, la velocidad de grabado, y el número de pasadas.

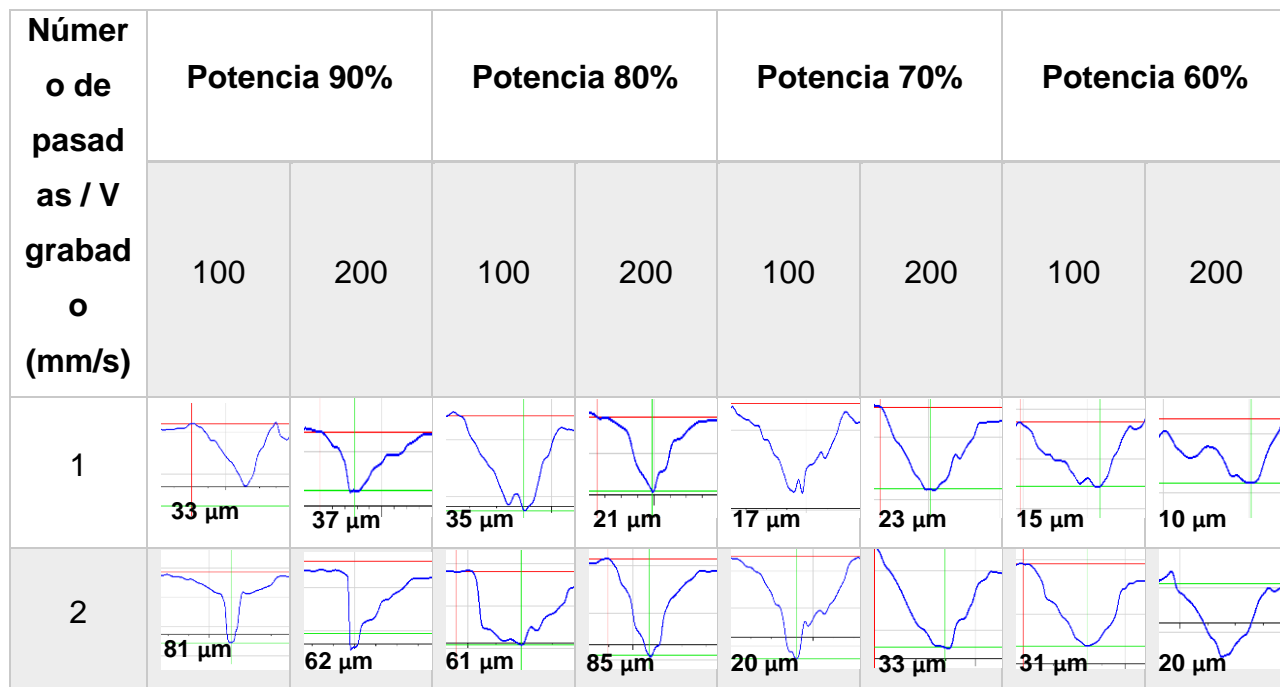


Figura 48. Imágenes de microscopía confocal obtenidas sobre la superficie texturizada al variar la potencia, la velocidad de grabado, y el número de pasadas.

En base a los resultados obtenidos hasta ahora, se sugirió ajustar los parámetros de la siguiente manera para nuevamente observar su repercusión en la creación de los hoyuelos (Tabla 15).

Tabla 15. Ajuste de parámetros para la optimización de los hoyuelos obtenidos por texturizado láser.

| Parámetro | Ajuste |
|----------------------|---|
| Potencia | Usar 90, 80, y 70% que permiten crear hoyuelos no tan superficiales. |
| Número de pasadas | Probar a pasadas mayores de 3 con el fin de tratar de hacer más uniforme la profundidad del hoyuelo. |
| Velocidad de grabado | Intentar a una velocidad menor de 100 mm/s con el fin de que el láser tenga más tiempo de distribuir uniformemente la intensidad. |
| Frecuencia | Probar a frecuencias mayores de 90 kHz para lograr hoyuelos más limpios. |

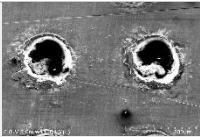
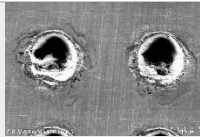
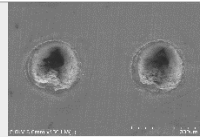
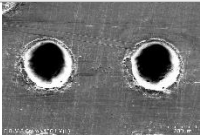
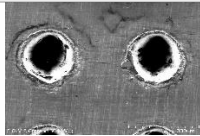
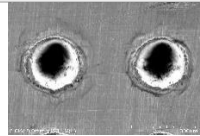
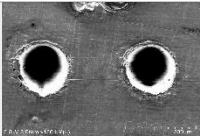
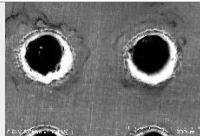
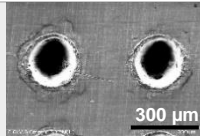
En base a lo mencionado anteriormente se decidieron seleccionar los siguientes valores de los parámetros (Tabla 16).

Tabla 16. Parámetros seleccionados para el texturizado láser.

| Parámetro | Ajuste |
|-----------------------------|---------------|
| Potencia [%] | 90, 80, 70 |
| Número de pasadas | 3, 6, 10 |
| Velocidad de grabado [mm/s] | 50 mm/s |
| Frecuencia [kHz] | 140; 210 |

Adicionalmente, aquí fue donde se les realizó un desbaste durante 2 segundos a las superficies texturizadas con lija de SiC P2400, con el fin de remover la mayor parte de material producto de la fusión.

En la Figura 49 muestran imágenes obtenidas mediante MEB de los hoyuelos obtenidos mediante el ajuste de parámetros mencionado anteriormente. Se puede observar que con 210 kHz de frecuencia los hoyuelos logran redondearse un poco más. A una potencia de 90% se aprecia material producto de la fusión en las inmediaciones de los hoyuelos, que después de desbastar a P2400 logran deformarse. Cabe mencionar que este material deformado podría afectar las pruebas tribológicas, al convertirse en terceros cuerpos que acelerarían el desgaste. Por otro lado, el aumento del número de pasadas parece incrementar aparentemente la profundidad de los hoyuelos. Por otro lado, la velocidad de 50 mm/s permitió fundir una mayor cantidad de material, ya que se aprecia una mayor uniformidad en el orificio creado, sin que haya ciertas zonas que no se fundieron como en los hoyuelos obtenidos anteriormente.

| Frecuencia = 140 kHz | | | |
|----------------------|---|--|---|
| N° pasadas | Potencia [%] | | |
| | 90 | 80 | 70 |
| 3 |  |  |  |
| 6 |  |  |  |
| 10 |  |  |  |
| | | | |

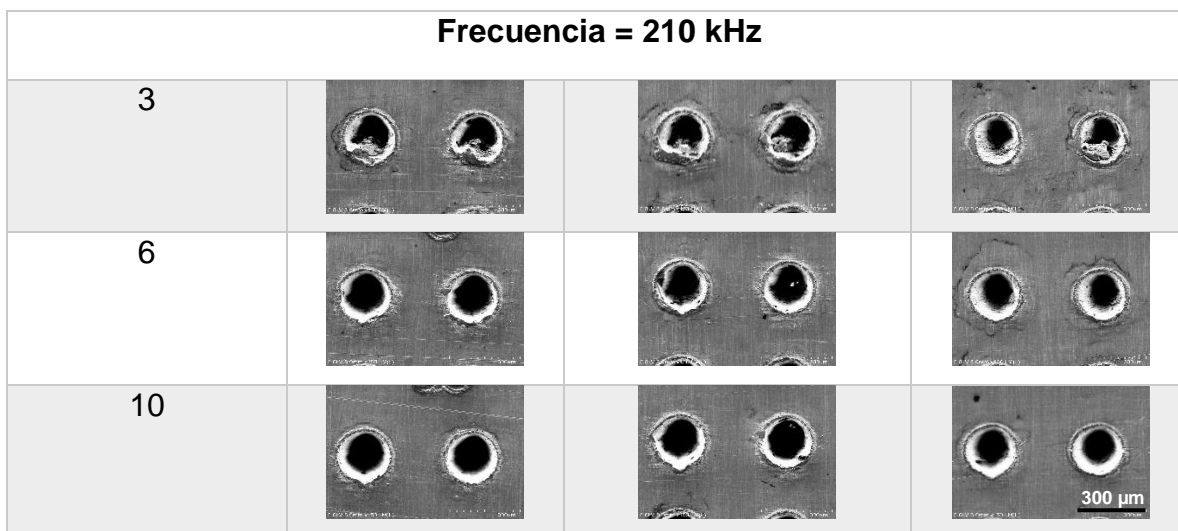


Figura 49. Imágenes de MEB obtenidas sobre la superficie texturizada al variar la potencia, la frecuencia, y el número de pasadas.

Como se mencionó anteriormente, los hoyuelos sintetizados bajo estos parámetros fueron analizados por técnicas de caracterización químicas, con el fin de buscar algún cambio de composición química relevante.

En los resultados de EDS de la Figura 50, se muestra de manera general la composición química de la superficie modificada mediante texturizado láser. Se puede apreciar que la intensidad de oxígeno es parecida para cada uno de los valores de frecuencia empleados. De modo que, a pesar de que hubo oxidación como consecuencia de la fusión durante el texturizado láser, la variación en la frecuencia no tuvo un impacto relevante en dicha oxidación.

Así mismo, se realizó espectroscopía Raman (Figura 51) a las superficies modificadas empleando un número de repeticiones de seis, con el fin de identificar la formación de fases producto del texturizado (óxidos). Se muestra un pico característico a 850 cm^{-1} que podría estar relacionado con los enlaces Si-O y O-Si-C [81], como consecuencia del proceso de desbaste con papel SiC. Por otro lado, las condiciones (c) y (e) exhiben un pico característico a 665 cm^{-1} que estaría relacionado con las fases CoO y MoO₃ [82, 83], productos de la oxidación

durante el texturizado láser. La técnica de Raman no tuvo la sensibilidad necesaria para identificar la presencia de otros óxidos.

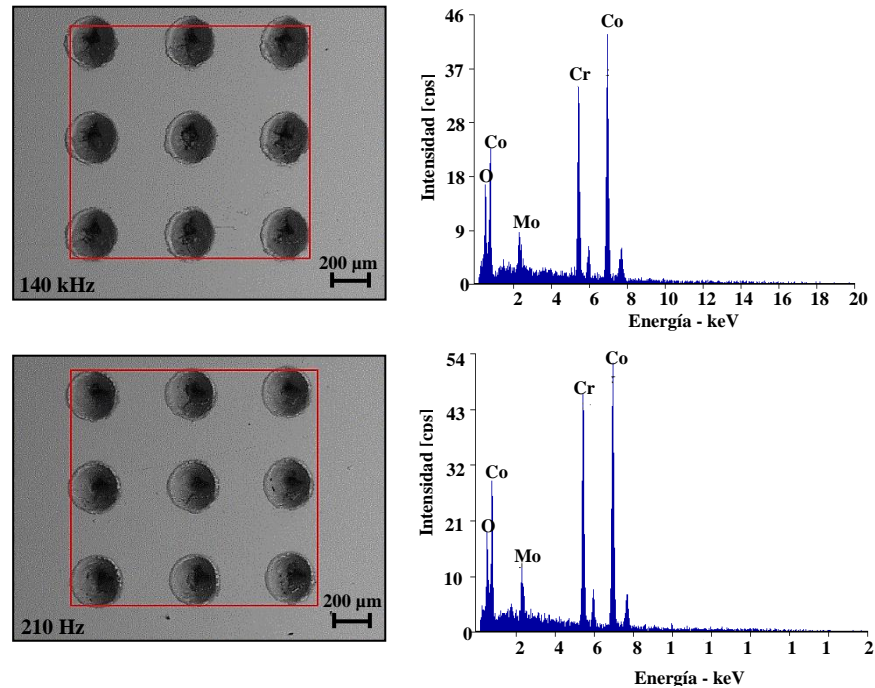


Figura 50. Composición elemental obtenida por EDS de la superficie texturizada a 70% potencia, con 3 pasadas.

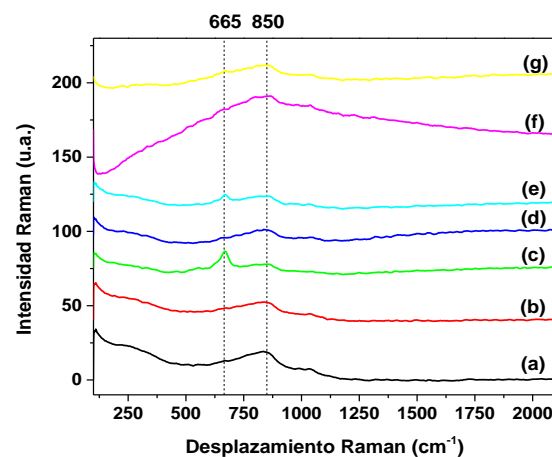


Figura 51. Resultados Raman de las diferentes superficies texturizadas a 6 pasadas: a) no texturizada, (b) 70%P-140kHz, (c) 80%P-140kHz, (d) 90%P-140kHz, (e) 70%P-210kHz, (f) 80%P-210kHz, and (g) 90%P-210kHz.

Por otro lado, se hicieron ensayos de DRX (Figura 52) con el fin de obtener información acerca de fases adicionales que se hayan podido formar. Sin embargo, dicha técnica no tuvo la sensibilidad necesaria para detectar los pequeños cambios de composición generados por el texturizado láser. Sólo se detectaron los picos característicos de la matriz de cobalto que equivalen a la fase γ (CCC) y a la fase ϵ (HC), que fueron identificados mediante la base de datos del software X'pert HighScore plus.

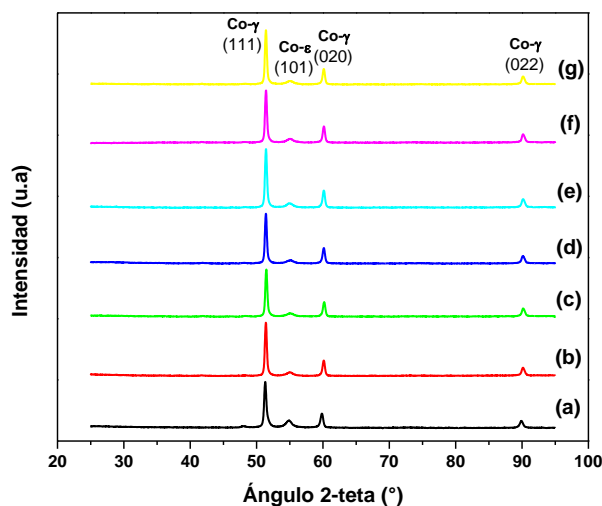


Figura 52. Resultados DRX de las diferentes superficies texturizadas a 6 pasadas: a) no texturizada, (b) 70%P-140kHz, (c) 80%P-140kHz, (d) 90%P-140kHz, (e) 70%P-210kHz, (f) 80%P-210kHz, and (g) 90%P-210kHz.

Teniendo en cuenta los anteriores resultados, se decidió acotar nuevamente el rango de los parámetros con el fin de decidir las condiciones bajo las cuales se realizarán las pruebas tribológicas (Tablas 17 y 18).

Tabla 17. Parámetros finales fijos del proceso de texturizado láser.

| FIJOS | |
|-----------------------------|--------------|
| Parámetro | Valor |
| Velocidad de grabado [mm/s] | 50 |
| Frecuencia [kHz] | 210 |

Tabla 18. Parámetros finales variables del proceso de texturizado láser.

| VARIABLES | |
|----------------------------------|--------------|
| Parámetro | Valor |
| Potencia [%P] | 70; 80 |
| Número de pasadas (repeticiones) | 3; 4 |

La frecuencia se decidió fijar dado que como se mencionó anteriormente no hubo un cambio de composición relevante entre las dos frecuencias usadas, además, la frecuencia de 210 KHz permitió obtener orificios más definidos.

En el caso de la potencia se retiró el valor de 90% ya que en esta condición se observó una cantidad considerable de material fundido en los alrededores de los orificios, los cuales podrían convertirse en terceros cuerpos que acelerarían el desgaste durante las pruebas tribológicas.

Para el número de pasadas se decidió retirar el número de pasadas de 6 y 10, ya que desde 3 pasadas se observa una profundidad considerable. Sin embargo, se empleó un valor adicional (4) para establecer un punto de comparación de esta variable durante las pruebas tribológicas.

4.3. Etapa III.

4.3.1. Pruebas tribológicas de la superficie texturizada

De acuerdo con los parámetros seleccionados en la etapa anterior para texturizar la superficie, se procedieron a realizar las pruebas tribológicas. Por otro lado, se

escogió otro valor adicional de diámetro de hoyuelo (100 μm), ya que de acuerdo con los reportado por previos autores esta variable juega un papel importante en el desempeño tribológico de superficies texturizadas [46]. Además, el porcentaje de densidad de texturizado se fijó en 9%, y se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación [84]:

$$N = \frac{[(\pi D^2) \times \rho]}{\pi d^2}$$

Donde N es el número total de hoyuelos, D es el diámetro de la muestra, ρ es el porcentaje de densidad, y d es diámetro del hoyuelo. En la literatura se ha reportado que un porcentaje de densidad entre 7 y 20 % aumenta la posibilidad de atrapar más partículas de desgaste, y por ende reducir el desgaste [84].

La nomenclatura de las muestras empleadas para las pruebas tribológicas se encuentra en la Tabla 19, y se basa en todos los parámetros escogidos hasta el momento.

Tabla 19. Descripción de parámetros de texturizado usados para llevar a cabo las pruebas tribológicas.

| Nombre de la muestra | Descripción |
|----------------------|---|
| M0 | Sin texturizar |
| M1 | 100 μm diámetro, 70%P, 3 pasadas |
| M2 | 100 μm diámetro, 70%P, 4 pasadas |
| M3 | 100 μm diámetro, 80%P, 3 pasadas |
| M4 | 100 μm diámetro, 80%P, 4 pasadas |
| M5 | 200 μm diámetro, 70%P, 3 pasadas |
| M6 | 200 μm diámetro, 70%P, 4 pasadas |
| M7 | 200 μm diámetro, 80%P, 3 pasadas |
| M8 | 200 μm diámetro, 80%P, 4 pasadas |

Antes de realizar los ensayos tribológicos, se realizaron medidas de rugosidad (Ra) y profundidad de los hoyuelos (ΔZ) sobre cada una de las muestras empleadas, cuyos resultados se muestran en la Tabla 20.

Tabla 20. Rugosidad superficial (Ra) y profundidad de hoyuelo (ΔZ) de las muestras empleadas para los ensayos tribológicos.

| Muestra | Ra (μm) | ΔZ (μm) |
|---------------------|--------------------------------------|---|
| M0 | 0.47 \pm 5 | ---- |
| M1 | 1.25 \pm 3 | 53 \pm 9 |
| M2 | 4.5 \pm 7 | 85 \pm 10 |
| M3 | 2.16 \pm 6 | 60 \pm 8 |
| M4 | 2.8 \pm 5 | 90 \pm 5 |
| M5 | 2.73 \pm 4 | 193 \pm 11 |
| M6 | 1.78 \pm 5 | 224 \pm 10 |
| M7 | 2.00 \pm 4 | 292 \pm 8 |
| M8 | 1.35 \pm 6 | 354 \pm 10 |
| Bolas de alúmina | 0.14 \pm 2 | ----- |

Así mismo, en la Figura 53 se muestran imágenes de MEB en donde se puede apreciar de manera transversal como se encuentran los hoyuelos distribuidos sobre la superficie, y como varía su profundidad en función de los parámetros de texturizado. El proceso de texturizado aumentó la rugosidad de la superficie, lo cual podría estar relacionado con la formación de material fundido alrededor de los hoyuelos. Así mismo, se puede apreciar una gama considerable de profundidades de los hoyuelos, la cual aumento con una mayor potencia del láser y un mayor número de repeticiones. El diámetro de hoyuelo de 200 μm también incremento la profundidad alcanzada, lo que podría atribuirse a una mayor absorción de la energía del láser conforme aumenta el diámetro del hoyuelo.

Por otro lado, en la Tabla 21 se muestran los valores obtenidos de la dureza Vickers (HV) medida en la zona adyacente a los hoyuelos, comparada con los valores de la muestra sin texturizar (M0).

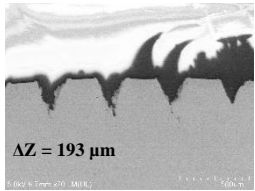
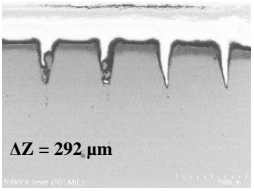
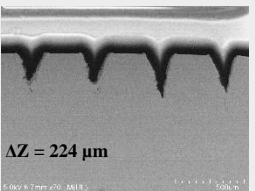
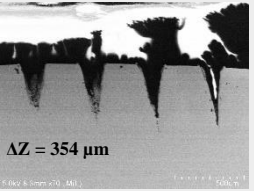
| Número de pasadas | Potencia | |
|-------------------|--|---|
| | 70% | 80% |
| 3 |  |  |
| 4 |  |  |

Figura 53. Profundidades obtenidas por los hoyuelos al variar la potencia y el número de pasadas para un diámetro de hoyuelo de 200 μm .

El proceso de texturizado láser disminuyó ligeramente la dureza de la zona adyacente a los hoyuelos. Este fenómeno podría deberse a que esta zona resultó afectada térmicamente debido a la transferencia de calor durante el proceso. Es importante esclarecer que resultó difícil lograr tomar valores de dureza en una zona más cercana al hoyuelo, y cabría suponer que en dicha zona la dureza haya incrementado un poco como resultado de la rápida solidificación del material fundido [6, 85].

Finalmente, los resultados de la velocidad de desgaste se muestran en la Figura 54. Se puede apreciar que el texturizado láser como tratamiento superficial disminuyó la velocidad de desgaste de la superficie en comparación con el material sin tratar. No obstante, apreciables diferencias se presentaron para cada una de las diferentes condiciones de texturizado empleadas.

Tabla 21. Dureza Vickers (HV) de la zona adyacente a los hoyuelos, y de la muestra sin texturizar.

| Muestra | HV |
|----------------|-----------|
| M0 | 466±18 |
| M2 | 387±20 |
| M3 | 393±7 |
| M6 | 409±8 |
| M7 | 355±20 |
| M8 | 348±30 |

Las velocidades de desgaste de las muestras M1 y M2 fueron las más altas de las superficies texturizadas, si se comparan con las velocidades de las muestras M3 y M4, que fueron de las más bajas en magnitud, y cuya única diferencia con las muestras M1 y M2 fue la potencia del láser empleada para la obtención de los hoyuelos (Tabla 19); se puede deducir la influencia que tiene la potencia del láser en el mejoramiento de las propiedades tribológicas de la superficie.

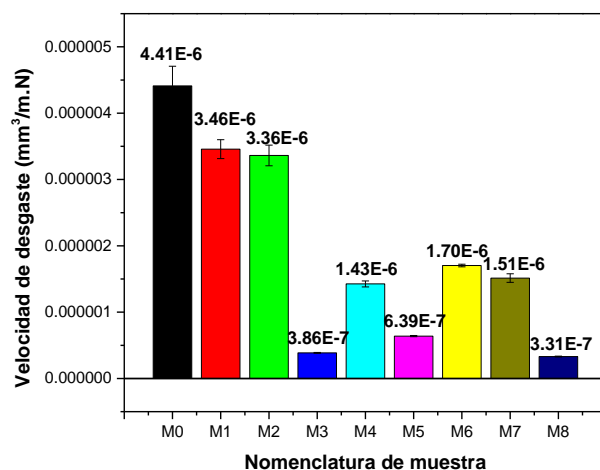


Figura 54. Velocidades de desgaste calculadas para cada una de las muestras texturizadas empleadas.

De acuerdo con la Tabla 20, no hubo un aumento considerable de la profundidad del hoyuelo para las muestras M3 y M4 en comparación con las muestras M1 y M2, a pesar de que la potencia empleada en las muestras M3 y M4 fue 10% mayor, por lo cual es posible que el haz láser haya logrado crear una cavidad interna más amplia (no más profunda) si se tiene en cuenta que una mayor potencia ocasiona un mayor impacto del láser con la superficie texturizada, se aumentaría así el área interna del hoyuelo que es fundida por el láser; lo que a su vez pudo haber aumentado la resistencia al desgaste de la superficie texturizada. Teniendo en cuenta lo reportado por Johannes Schneider y colaboradores [86], el tamaño del hoyuelo juega un papel decisivo a la hora de servir como trampa para las partículas de desgaste y almacenador de lubricante. Una de las características más importantes del texturizado láser es que disminuye el área real de contacto entre la superficie texturizada y la contraparte durante las pruebas de desgaste [57], haciendo que la presión de contacto aumente debido a que el contacto se llevaría a cabo solamente en ciertos puntos de la superficie. A su vez este aumento en la presión de contacto ocasiona que la presión que se ejerce sobre la película de lubricante formada entre las superficies en contacto también aumente. Cuando está presión ejercida sobre la

película de lubricante es lo suficientemente alta, el lubricante almacenado en los hoyuelos tendería a salir, y ocurriría un aumento del espesor de la película de lubricante [87, 88]. Una película de lubricante más gruesa pudo haber retardado el desgaste de la superficie al provocar un deslizamiento menos severo, que en el caso de las muestras M3 y M4 al suponer que poseen una cavidad de hoyuelo interna más amplia comparada con las muestras M1 y M2, pudieron haber almacenado una mayor cantidad de lubricante, y de esta manera aumentar su espesor. Para el caso de las muestras M5 – M8, se puede distinguir que sus velocidades de desgaste se mantuvieron relativamente bajas. Esto podría estar también relacionado con que, para estas condiciones, el tamaño del hoyuelo fue aún mayor que las condiciones anteriores, lo que reforzaría la influencia de esta variable en el mejoramiento de las propiedades tribológicas. Sin embargo, ciertas diferencias en la magnitud de las velocidades de desgaste de las muestras M5 - M8 se pueden apreciar. Lo anterior podría estar relacionado con la confluencia del tamaño de los hoyuelos con otra variable crítica producto del número de repeticiones, que es la profundidad de los hoyuelos. De acuerdo con lo reportado por Jing-Hu Ji y colaboradores [89], la profundidad de los hoyuelos tiene una influencia crítica sobre la presión ejercida por la película de lubricante. Cuando los objetos se encuentran en movimiento a través de un fluido, como es el caso de dos superficies en contacto, el fluido ejerce cierta presión sobre dichos objetos, conocida como presión hidrodinámica, la cual tiende a separar dichas superficies en contacto [90]. Los hoyuelos de las superficies texturizadas al actuar como reservas de lubricante ocasionan que la presión hidrodinámica aumente [91], de modo que mientras más profundo sea el hoyuelo, mayor presión hidrodinámica habrá. De acuerdo con los valores de profundidad de hoyuelo mostrados en la Tabla 20 para cada una de las condiciones empleadas, fue la muestra M8 quien alcanzo un valor más alto en comparación con las demás (aprox. 354 μm), así que de igual modo la presión hidrodinámica ejercida por el lubricante debió ser mayor. Consecuentemente, al haber una mayor presión hidrodinámica por parte del lubricante, la severidad del desgaste es menor, y por ende su velocidad disminuye, como fue el caso de la muestra M8. Por otro lado,

algunos autores consideran que los fluidos corporales se pueden clasificar como como fluidos viscoelásticos no newtonianos [92], que en el presente caso por medio de la solución SBF se intentó simular un fluido corporal lo más parecido posible. Estos fluidos poseen la particularidad de comportarse tanto como líquidos y sólidos; cuando son sometidos a altas deformaciones fluyen de forma viscosa como los líquidos, mientras que a bajas deformaciones el fluido se comporta como un sólido elástico [93]. En el presente sistema tribológico, teniendo en cuenta que la profundidad de los hoyuelos es del orden de los micrómetros, así mismo la profundidad que alcanzaría el lubricante sería de dicho orden de magnitud, y debido al movimiento por el deslizamiento, la mayor parte del lubricante se comportaría más como un fluido viscoso al estar en deformación constante; por ende es más fácil que se pueda desplazar y de esta manera llenar los hoyuelos que no posean la misma cantidad de lubricante, y así repetir este proceso de manera cíclica; es decir, que mientras más profundo sea el hoyuelo más se favorece este mecanismo. Cabe mencionar, que el aumento más notorio de la profundidad de hoyuelo se da cuando el diámetro del hoyuelo es del alrededor 200 μm (M5-M8), de lo cual se puede inferir que al necesitar un haz de láser más grueso para provocar un hoyuelo más ancho (Figura 44), se va a generar que, en función del aumento de la potencia y del número de pasadas, así mismo aumente la profundidad del hoyuelo. Cabe mencionar que, no existe una sola condición de texturizado que siempre vaya a ser la más resistente al desgaste, sino que su optimización va a depender de las condiciones tribológicas en las cuales se emplee [86]. Lo anterior, se podría relacionar con las velocidades de desgaste de las muestras M6 y M7, que a pesar de encontrarse entre las más bajas, no lo son si se compara con sus compañeras M5 y M8, a pesar de que todas poseen un diámetro de hoyuelo alrededor de 200 μm ; de modo que valdría la pena realizar un estudio más a fondo de la influencia de las variables de texturizado láser en las propiedades tribológicas para poder entender este fenómeno.

Por otro lado, los resultados del COF se muestran en la Figura 55. Se puede apreciar que en general el comportamiento del COF fue bastante estable. Esto

podría deberse al efecto de la lubricación entre las dos superficies en contacto. Los valores del COF corresponden a los reportados en la literatura respecto al contacto metal (texturizado)-alúmina en condiciones de lubricación [86]. No obstante, el efecto del texturizado sobre la fricción es notorio, dado que la magnitud del COF de la mayoría de las muestras texturizadas fue menor que la de la muestra sin tratar.

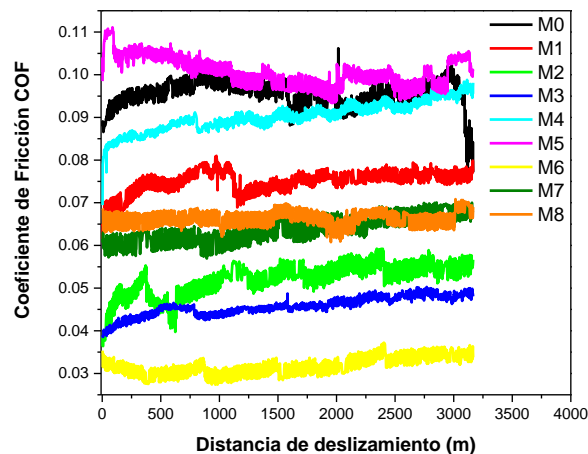


Figura 55. Variación del Coeficiente de fricción (COF) durante las pruebas tribológicas de las muestras texturizadas y no texturizada.

No obstante, dependiendo del sistema tribológico el régimen de lubricación también varía, en el presente caso dado que las dos superficies no son totalmente conformantes, el régimen de lubricación podría considerarse como elastohidrodinámico [87]. En dicha lubricación, el espesor de la película de lubricante es del orden de décimas de micrómetro [87], y ocurre un contacto de tipo elástico entre las superficies debido a que las presiones de contacto son bastante altas [94]. Por otro lado, el texturizado láser aparte de las propiedades benéficas que puede llegar a generar también conlleva a un aumento de la rugosidad de la superficie como se señaló en la Tabla 20. Teniendo en cuenta que la película de lubricante que se puede llegar a generar es demasiado fina, existe una alta probabilidad que estas asperezas de la superficie hagan contacto

con la contraparte, generando así también una lubricación de tipo límite. Esta influencia de la rugosidad en el COF sugiere también una lubricación de tipo mixta (elastohidrodinámica-límite) en el presente sistema tribológico [95]. Dado es el caso de las muestras M4 y M5 en donde los valores del COF se mantuvieron en rangos similares a los de la muestra M1. Esto podría estar relacionado con el aumento de la rugosidad (Tabla 20) para estas dos condiciones que también pudo haber aumentado la fricción durante las pruebas tribológicas [96]. Sin embargo, esta relación rugosidad-COF no fue directamente proporcional para todas las condiciones de texturizado empleadas, como fue el caso de la muestra M2 que obtuvo uno de los valores del COF más bajos, a pesar de que su rugosidad fue la más alta. Esto demuestra que el COF depende además de otros factores inherentes a la naturaleza de las dos superficies en contacto [97]. De acuerdo a la teoría clásica de fricción por deslizamiento en metales [87], la fuerza de fricción depende de dos componentes: la fuerza de adhesión desarrollada en las áreas de contacto real en la superficie (asperezas), y la fuerza de deformación necesaria para deformar plásticamente dichas asperezas. El término adhesión hace referencia a las fuerzas de atracción que se encuentran en las asperezas, y depende de las condiciones en las cuales se encuentre la superficie en cuanto a limpieza, presencia de óxidos, películas superficiales, entre otros factores. Por lo tanto, al alterar la composición química de las superficies texturizadas mediante cada uno de los parámetros de operación del láser (potencia y número de pasadas), se está provocando un cambio en la naturaleza de la superficie texturizada que pudo haber repercutido en el comportamiento del COF. Lo anterior también demuestra que encontrar una relación entre la velocidad de desgaste y el COF no siempre es lo más apropiado, ya que así como sucede con el COF, la velocidad de desgaste está relacionada con otros factores más asociados al sistema tribológico en sí [98], como por ejemplo el diámetro de los hoyuelos en el caso del proceso de texturizado, que como se mencionó con anterioridad tuvo una repercusión en los valores calculados de la velocidad de desgaste para las superficies texturizadas. Dado es el caso de las muestras M6 y M7 en las cuales sus velocidades de desgaste no fueron las más bajas, pero si

presentaron bajos COF. No obstante, hay algunos casos en los que la relación velocidad de desgaste-COF si es directamente proporcional, como sucedió con las muestras M3 y M8 que ambas presentaron bajas velocidades de desgaste, así como bajos COF. Finalmente, los parámetros de texturizado de la muestra M3 fueron los que se escogieron para las etapas de caracterización posteriores, debido a que su velocidad de desgaste fue muy parecida en ordenes de magnitud a la muestra de menor velocidad de desgaste (M8), y el valor de su COF fue de los más bajos, inclusive más bajo que el de la muestra M8. Por otro lado, debido a que se emplearon varias condiciones de texturizado (M1-M8) se decidió validar estos resultados estadísticamente con el fin de confirmar que la variación en las velocidades de desgaste de las muestras texturizadas fue debido a la manipulación de los parámetros de texturizado y no por el azar. Para esto se empleó el software Minitab haciendo uso de un análisis de varianza (ANOVA) que se detalla en el Apéndice A2, el cual estableció un valor de significancia $P = 0.05$, y al compararlo con el valor P obtenido por el software, que fue menor al valor de significancia, se estableció que la variación en los valores de las velocidades de desgaste de las muestras texturizadas no fue debido a ruido aleatorio (azar).

La morfología de las huellas de desgaste obtenidas por MEB se observan en las Figuras 56 y 57. En el caso de la muestra M0 se observan claras señales de abrasión, al distinguirse las marcas características en la dirección de deslizamiento (Fig.56a). Asimismo, se puede identificar presencia de material adherido en las inmediaciones de la huella de desgaste (Fig. 56b). Esta adherencia de material podría estar relacionada con la liberación de partículas durante el desgaste de la superficie, las cuales favorecerían la abrasión de tres cuerpos, para después ser deformadas durante el deslizamiento cíclico, y finalmente adherirse a la huella de desgaste.

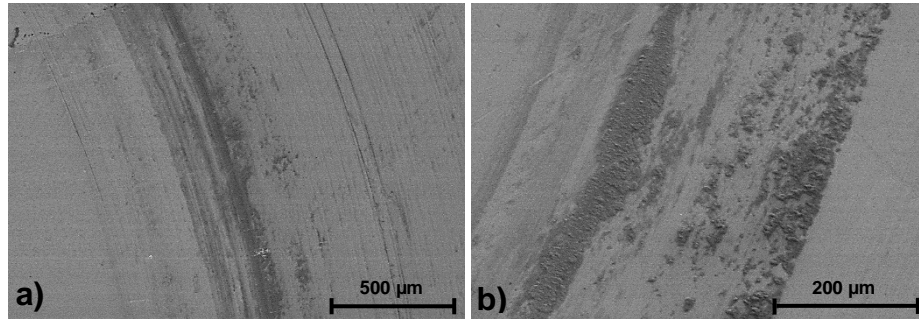


Figura 56. Imágenes de MEB obtenidas después de las pruebas tribológicas en la huella de desgaste de la muestra M0: (a) abrasión, y (b) adhesión.

Por otro lado, las condiciones de texturizado presentan una morfología de la huella de desgaste con claras diferencias respecto a la muestra M0. Se puede distinguir una menor presencia de marcas de abrasión. Esto puede deberse a que los hoyuelos reducen el área de contacto real entre las superficies, además de que el aumento de la presión hidrodinámica de la película de lubricante como consecuencia de los orificios, evita que el deslizamiento entre las superficies sea severo, lo que disminuye el desgaste de esta [85, 99]. Además, se puede apreciar que los orificios sufren una cierta deformación (Fig.57a, b), lo cual puede estar relacionada con que el aumento de la presión de contacto como consecuencia de la disminución del área de contacto provoque que después de ciertos ciclos de carga los orificios empiecen a ceder plásticamente. Cabe mencionar que no se observan señales de adherencia, lo que se podría atribuir a que los orificios cumplen su función de atrapar las partículas de desgaste (Fig. 57c), y de este modo evitar que dichas partículas contribuyan al desgaste de la superficie.

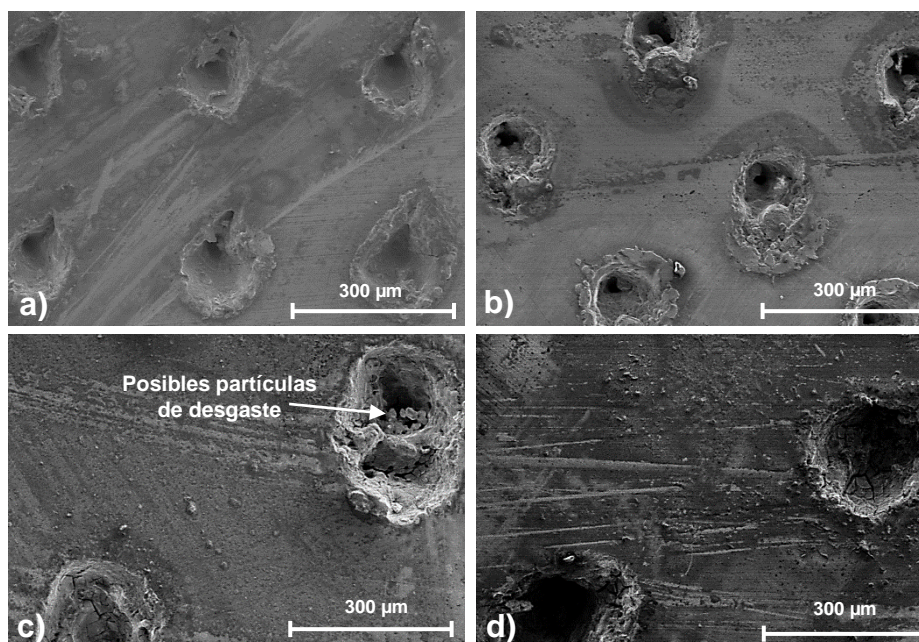


Figura 57. Imágenes de MEB obtenidas después de las pruebas tribológicas en las huellas de desgaste de las muestras: (a) M2, (b) M3, (c) M6, y (d) M8.

4.3.2. Pruebas tribológicas de la superficie texturizada + boronizada

La condición de texturizado elegida para combinarla con el proceso de boronizado, fue la M3, ya que como se mencionó anteriormente fue la que presentó el mejor comportamiento tribológico. En el caso de los parámetros de boronizado, estos se seleccionaron en la etapa I de caracterización. De modo que, la nomenclatura de las muestras empleadas en esta sección se resume en la Tabla 22, en donde las condiciones texturizadas + boronizadas corresponden a las de las nomenclaturas B1-B4, las cuales tuvieron el mismo tratamiento inicial de texturizado (M3), y cuya única diferencia entre ellas son los parámetros de temperatura y tiempo de boronizado, que se mencionan en la columna derecha de Tabla 22.

En este caso también se llevaron a cabo medidas de la rugosidad (R_a) superficial, cuyos resultados se muestran en la Tabla 23. Los valores de R_a de las muestras M0 y M3 se vuelven a mencionar nuevamente con el fin de compararlos con los nuevos valores obtenidos. Se puede distinguir que el boronizado no tuvo una

influencia considerable en la rugosidad de las superficies texturizadas. De hecho, se puede observar un ligero decremento de la magnitud del valor de Ra para las muestras boronizadas. Lo anterior podría estar relacionado con que el boronizado haya ocultado ligeramente las asperezas que se hayan producido durante el texturizado.

Tabla 22. Descripción de parámetros de texturizado + boronizado usados para llevar a cabo las pruebas tribológicas. “B” hace referencia al proceso de boronizado.

| Nombre de la muestra | Descripción |
|----------------------|---|
| M3 | 100 μm diámetro, 80%P, 3 pasadas |
| B1 (M3+B) | 850°C – 4 h |
| B2 (M3+B) | 850°C – 6 h |
| B3 (M3+B) | 950°C – 4 h |
| B4 (M3+B) | 950°C – 6 h |

Tabla 23. Rugosidad superficial (Ra) de las muestras texturizadas + boronizadas empleadas para los ensayos tribológicos.

| Muestra | Ra (μm) |
|---------|----------------------|
| M0 | 0.47 \pm 5 |
| M3 | 2.16 \pm 6 |
| B1 | 2.09 \pm 3 |
| B2 | 2.00 \pm 5 |
| B3 | 1.77 \pm 4 |
| B4 | 1.62 \pm 3 |

Así mismo, en la Figura 58 se muestra una imagen transversal obtenida por MEB de la muestra B4. Se puede identificar la fase CoB típica de superficies de cobalto boronizadas. Dicha fase alcanza un espesor promedio de 25 μm . La fase Co_2B que correspondería a la fase interna se logra apreciar muy poco, como una especie de sombra debajo de la fase CoB.

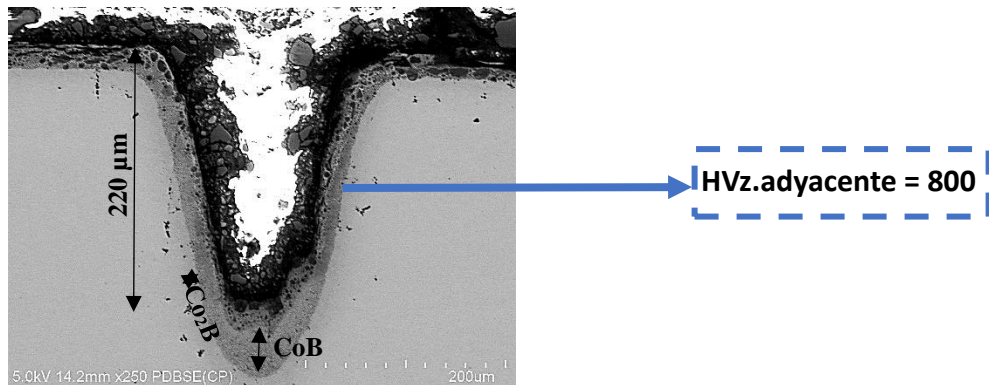


Figura 58. Superficie texturizada a 210 KHz, 70% de potencia, y 6 pasadas, con un tratamiento posterior de boronizado a 950°C durante 6 horas.

Además, en la Figura 58 se puede apreciar que la dureza de la zona adyacente a la superficie texturizada aumentó en magnitud comparada con los valores de la Tabla 20. Lo anterior estaría relacionado con el aumento de dureza producido durante el boronizado, que inclusive incrementa la dureza de dicha zona a valores mayores que los normales presentados por el sustrato metálico sin ningún tratamiento (M0). Con el fin de ejemplificar como es el gradiente de dureza de las muestras texturizadas + boronizadas, el perfil de dureza de la muestra B4 se puede construir a partir de los valores de dureza Vickers de las Tablas 13 y 21, y de la Figura 58, y se obtendría una gráfica como la mostrada en la Figura 59. Se puede apreciar en dicha Figura 59 que el boronizado a pesar de endurecer la superficie, ya en la zona subsuperficial esa dureza empieza a disminuir, lo que produciría una superficie texturizada con una dureza alta en la parte más externa,

y con una dureza “media-alta” en la parte más interna, que en consecuencia reduciría la fragilidad de la superficie.

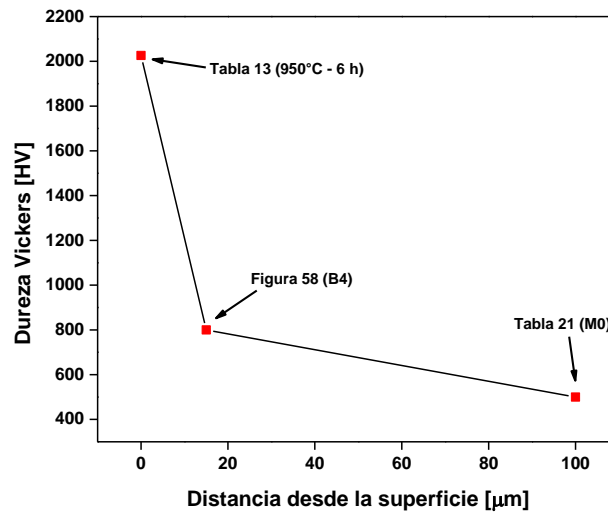


Figura 59. Perfil de Dureza construido para la muestra B4.

Un efecto similar fue analizado en el trabajo publicado por Aneta Bartkowska y colaboradores en el 2016 [100], donde boronizaron muestras de acero estructural de medio carbono C45 y de acero para herramientas de alto carbono C90, mediante polvo EKabor® en un ambiente gaseoso a una temperatura de 900°C durante 5 h. Posteriormente, la superficie boronizada fue tratada térmicamente mediante un láser de diodo con una potencia nominal de 3 kW. Sin embargo, en dicha investigación el proceso de texturizado se hizo posterior al de boronizado, lo que provocó que la superficie boronizada disminuyera su dureza de aprox. 1700 – 1750 HV a 1100 HV; no obstante, los autores concluyeron que la combinación de los dos procesos produjo una disminución de la fragilidad superficial.

Los resultados de la velocidad de desgaste se muestran en la Figura 60. Se puede distinguir que la velocidad de desgaste disminuyó para todas las muestras que fueron boronizadas luego de ser texturizadas, en comparación con la

superficie M3 que solo fue texturizada. En este caso, la dureza y el espesor del recubrimiento tuvieron un impacto notorio sobre la velocidad de desgaste, puesto que la muestra B4 que fue quien tuvo una dureza superficial y espesor de capas de boruros mayores de acuerdo con las Tablas 13 y 14, respectivamente, fue quien también presentó la menor velocidad de desgaste. El aumento de la dureza debido al boronizado está relacionado con la distorsión de la red cristalina producida por los átomos de boro, que al ser tan pequeños en magnitud (1.17 \AA) como se mencionó en el capítulo 2, se alojan en los intersticios de la red [101], lo que crea una cierta deformación en ella, y de esta manera se crea un obstáculo para el movimiento de las dislocaciones, que se refleja en un aumento de la dureza superficial. En el presente estudio, el incremento de la temperatura y tiempo de boronizado ayudó a disminuir la velocidad de desgaste; no obstante, esta relación no es siempre directamente proporcional. En estudios previos desarrollados por nuestro grupo de investigación [34], se ha encontrado que cuando se emplean temperaturas de boronizado superiores a los 950°C , y tiempo de exposición mayores a 8h, se empiezan a presentar problemas de fragilidad de la capa debido a un aumento del espesor de la capa (valores mayores a $70 \text{ }\mu\text{m}$) que conlleva a una distribución no uniforme de la dureza a través de dicha capa, como consecuencia de una “deborurización” producida por las altas temperaturas y altos tiempos de exposición.

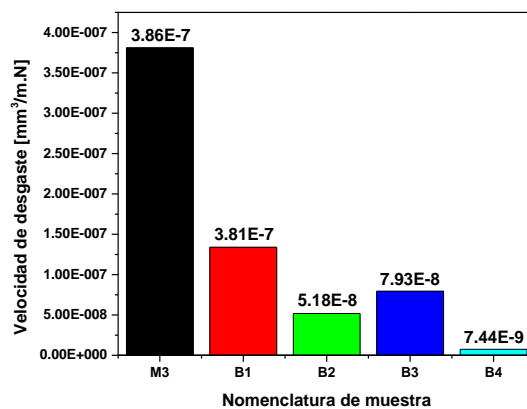


Figura 60. Velocidades de desgaste calculadas para cada una de las muestras texturizadas + boronizadas empleadas.

En el caso del comportamiento del COF, los resultados se muestran en la Figura 61. Es notorio el efecto que tiene el boronizado sobre la superficie texturizada al comparar el comportamiento del COF con la muestra M3. Como se mencionó anteriormente, la fuerza de fricción está relacionada con la fuerza de deformación necesaria para deformar las asperezas en la superficie, que en el caso de las superficies boronizadas+texturizadas, al tener un incremento en la dureza debido al boronizado, se va a requerir un mayor esfuerzo para deformar las asperezas, lo cual pudo haber afectado el COF. Además, las partículas duras expulsadas por la superficie boronizada durante el desgaste y que no hayan podido ser atrapadas por los hoyuelos, pudieron haber contribuido al desgaste por tres cuerpos, lo que por ende pudo haber aumentado también la magnitud del COF. Sin embargo, el COF de las muestras boronizadas no fue mayor que el COF de la muestra sin ningún tratamiento, como si sucedió en anteriores experimentos llevados a cabo sobre superficies boronizadas [34], lo cual puede relacionarse con el efecto producido por el texturizado de reducir la fricción y favorecer la lubricación. Además, la muestra B4 tuvo un comportamiento del COF muy similar al de la muestra M3, lo que podría atribuirse a una mayor integridad de la superficie boronizada durante el desgaste en esta condición, comparada con las otras muestras boronizadas. Del mismo modo, la muestra B4 fue la que tuvo el mejor comportamiento tribológico al presentar una baja velocidad de desgaste, y un bajo COF.

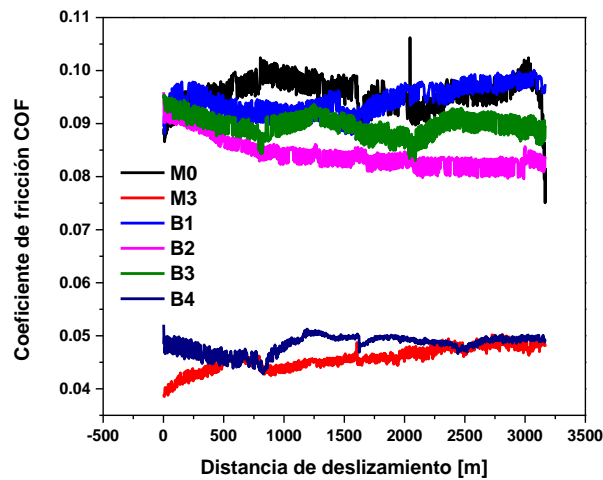


Figura 61. Variación del Coeficiente de fricción (COF) durante las pruebas tribológicas de las muestras texturizadas y no texturizada.

La morfología de las huellas de desgaste obtenidas por MEB se observan en la Figura 62. Se pudo observar una cierta deformación de los hoyuelos en la dirección de deslizamiento, lo que estaría relacionado con el proceso cíclico de desgaste ocasionado por la contraparte de alúmina. Cabe mencionar que, el texturizado ocasiona que el área de contacto de la contraparte con la superficie disminuya; es decir que se limite a ciertos puntos de contacto, que en este caso podrían ser las protuberancias resultantes del texturizado alrededor de los hoyuelos, dado que son ellas las que sufren deformación. Además, esta disminución del área de contacto también podría estar relacionada con que la magnitud del COF de las muestras boronizadas no haya sido mayor que la de muestra M0.

No obstante, se distinguieron claras señales de daño en la superficie boronizada (Fig. 62a-c), como lo son desfragmentación y delaminación. Estos mecanismos de daño son bastante comunes en superficies recubiertas que son expuestas a cargas cíclicas, por otro lado, pudieron estar relacionados con el aumento del COF puesto que se presentaron en las muestras boronizadas que tuvieron un comportamiento similar del COF. En la muestra B4 no se observaron señales

evidentes de daño, lo que explicaría su desempeño tribológico superior en comparación con las otras muestras.

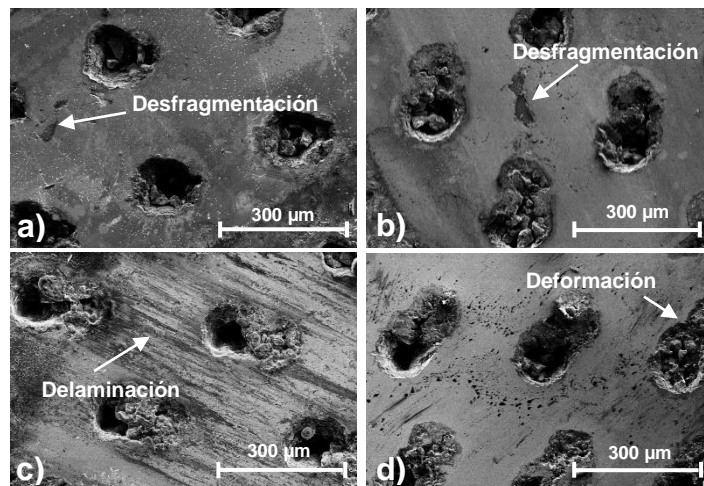


Figura 62. Imágenes de MEB obtenidas después de las pruebas tribológicas en las huellas de desgaste de las muestras: (a) B1, (b) B2, (c) B3, y (d) B4.

4.4. Etapa IV. Pruebas de tribocorrosión de la superficie texturizada y texturizada + boronizada

4.4.1. Ensayos de corrosión sin y con la influencia del desgaste

Las condiciones que se escogieron para llevar a cabo las pruebas de texturizado fueron M3 y B4, ya que como se señaló previamente, presentaron el mejor comportamiento tribológico en la etapa de caracterización anterior. Asimismo, con el fin de comparar dichas condiciones con la superficie del material sin ningún tipo de tratamiento se empleó nuevamente una muestra M0. Con el propósito de no confundir la nomenclatura de esta etapa de caracterización con la etapa de caracterización anterior, se aplicaron las siguientes denominaciones: M0*, M3* y B4*, teniendo en cuenta que las características de procesamiento de la superficie (texturizado y boronizado) siguen siendo las mismas.

Los valores de E_{ocp} para cada una de las condiciones mencionadas anteriormente se muestran en la Figura 63. Se puede observar que el E_{ocp} de las muestras M3* y B4* tienden hacia un potencial negativo en comparación con la muestra M0*.

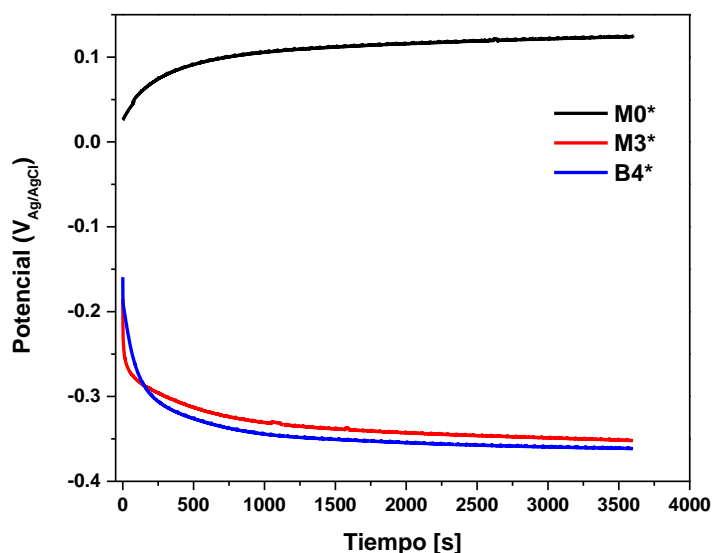
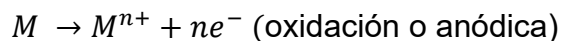
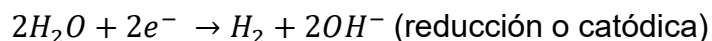


Figura 63. Comportamiento del potencial E_{ocp} para cada condición superficial empleada.

Lo anterior estaría relacionado con la tendencia que tuvo la superficie del material a llevar a cabo ya sea la reacción anódica o catódica durante el proceso de corrosión. Cabe recordar que en un proceso corrosivo en ambiente alcalino (solución de Hank) se llevan a cabo 2 reacciones como se muestra a continuación:



La reacción de oxidación es propiamente la reacción de corrosión, puesto que es en donde se lleva a cabo la disolución del metal (M). Cuando esta reacción ocurre, la superficie metálica se carga negativamente debido a la liberación de electrones, y al medir el potencial de dicha superficie se van a registrar valores negativos. Por tal razón, el E_{ocp} de las muestras M3* y B4* tendieron a ser negativos, ya que su superficie tuvo una preferencia a comportarse como ánodo.

Por otro lado, el valor de la constante de proporcionalidad K_1 empleado para calcular las velocidades de corrosión se muestra en la Tabla 24. Así mismo, en dicha tabla se muestran los valores de densidad y EW calculados (APÉNDICE A3).

Tabla 24. Valores utilizados para calcular las velocidades de corrosión.

| Material | K_1 (mm g/A cm yr) | Densidad (g/cm ³) | EW |
|-------------------------|----------------------|-------------------------------|------------|
| Cobalto ASTM F-1537 | 3.27E+03 | 8.29 | 20.3127455 |
| CoB + Co ₂ B | | 7.33 | 17.1498538 |

Las curvas de polarización para cada una de las muestras sin (C_o) y con (C_w) influencia del desgaste se pueden observar en la Figura 64. Adicionalmente, los parámetros electroquímicos calculados para cada condición experimental se muestran en la Tabla 25. Las gráficas y cálculos realizados para hallar los parámetros electroquímicos se muestran en los APÉNDICES A4 y A5.

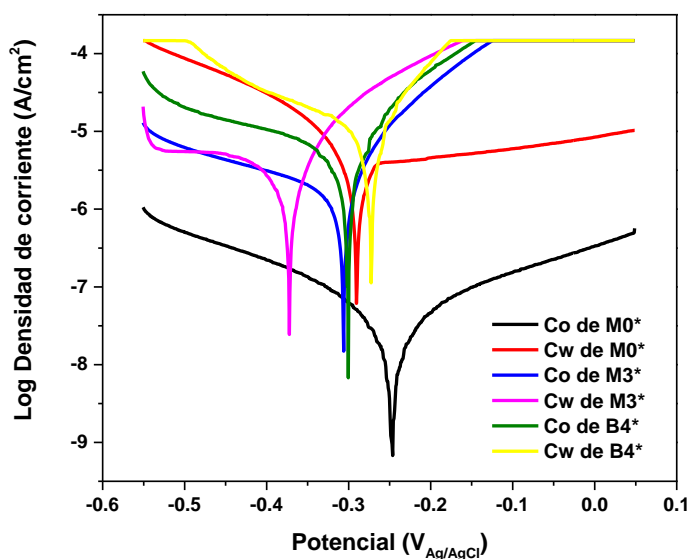


Figura 64. Curvas de polarización de Tafel estimadas después de los ensayos C_o y C_w .

Para el caso del comportamiento de las muestras sin influencia del desgaste (C_o), se puede observar claramente el comportamiento diferente de la curva de polarización de la muestra M0* respecto a las muestras M3* y B4*. Así mismo, la magnitud de i_{corr} de la muestra M0* demuestra su diferencia respecto a los demás valores de i_{corr} . De acuerdo con lo reportado en la literatura [42, 102], las aleaciones CoCrMo poseen una excelente resistencia a la corrosión debido a la formación de una capa de Cr_2O_3 que pasiva la superficie durante el ataque electroquímico. En el caso de las muestras M3* y B4* es bien sabido que la superficie sufre cambios en su química debido a los procesos de modificación superficial de texturizado y boronizado. Para el texturizado (M3*), la formación de óxidos mencionada en la etapa II, probablemente ocasiono una disminución en la resistencia a la corrosión de la superficie. Para el boronizado (B4*), de acuerdo con lo reportado por M.A. Doñu-Ruiz y colaboradores [102] en el 2021, la difusión de átomos de Cr durante el tratamiento termoquímico reduce la formación de Cr_2O_3 , lo que se traduce en una menor resistencia a la corrosión.

Tabla 25. Velocidades de corrosión y resultados electroquímicos obtenidos después de los ensayos C_o y C_w .

| Nombre de la muestra | i_{corr} [A/cm ²] | R_p [Ω.cm ²] | β_a [mV/década] | β_c [mV/década] | E_{corr} [V _{Ag/AgCl}] | C [mm ³ /mm ² yr] |
|----------------------|------------------------------------|-------------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------------------|--|
| M0* | 1.28E-8 ±0 | 1.00E6 ±0 | 65.2±1 | 54.5±3.5 | -0.24±0.003 | C_o 1.03E-4 ±0 |
| M0* | 2.57E-6 ±5.18E-22 | 5.00E3 ±0 | 51±9 | 73.6±18 | -0.7±0.001 | C_w 2.06E-2 ±0 |
| M3* | 1.04E-6 ±1.15E-8 | 6.39E3 ±5.29E3 | 44.9±0.21 | 94±7 | -0.25±0.001 | C_o 8.31E-3 ±9.25E-5 |
| M3* | 1.71E-6 ±7.44E-7 | 8.33E3 ±2.88E3 | 42.4±8 | 108±44 | - 0.23±0.0002 | C_w 1.37E-2 ±0.005 |
| B4* | 2.57E-6 ±5.18E-22 | 5.00E3 ±0 | 46.9±5 | 83.5±16 | -0.21±0.002 | C_o 1.97E-2 ±0 |
| B4* | 5.99E-6 ±7.39E-7 | 2.17E3 ±2.88E2 | 36±2 | 145±5 | -0.3±0.02 | C_w 4.59E-2 ±0.005 |

Adicionalmente, los parámetros electroquímicos como C_o , R_p , β_a y β_c confirman el comportamiento frente a la corrosión anteriormente descrito. Los valores altos de β_c y bajos de β_a de las muestras M3* y B4* en comparación con los valores de la muestra M0*, demuestran que hay una mayor predominancia de que se lleve a cabo el proceso anódico en las superficies M3* y B4*.

Por otro lado, los resultados evidencian una considerable influencia del desgaste en la velocidad de corrosión (C_w) de las muestras. La curva de polarización C_w de la muestra M0* tuvo un desplazamiento notorio hacia valores superiores de i_{corr} . Lo anterior estaría relacionado con un efecto de remoción-formación de la capa pasiva de Cr_2O_3 debido al desgaste, que incremento la velocidad de corrosión de la muestra M0*. No obstante, el comportamiento superior frente al desgaste de las muestras M3* y B4* evito que el desplazamiento de sus curvas de polarización fuese tan abrupto como sucedió con la muestra M0*. Especialmente, para la muestra M3* en donde su curva de polarización C_w se mantuvo en rangos muy similares que su curva C_o , además de que su i_{corr} fue menor que el de la muestra M0*. Para la muestra B4* a pesar de que el boronizado produjo que su curva de polarización se mantuviese en valores similares a los de la muestra M0*, su i_{corr} fue el mayor de todas las condiciones, evidenciando que el proceso de boronizado le redujo considerablemente la resistencia a la corrosión a la superficie de la aleación texturizada CoCrMo.

El comportamiento del COF durante los ensayos C_w se muestra en la Figura 65. Se puede observar un comportamiento similar al del COF de la etapa III, en donde, ocurre una disminución del COF por efecto del texturizado.

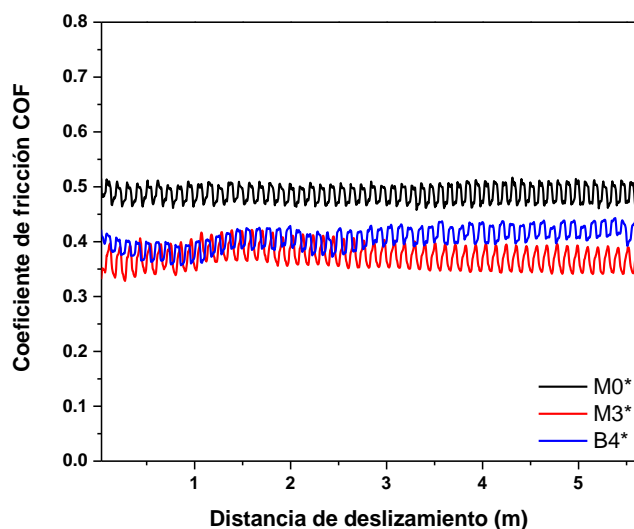


Figura 65. Comportamiento del COF durante los ensayos de C_w .

Además, el proceso de boronizado elevó ligeramente la magnitud del COF durante el transcurso de la prueba, lo que también estaría asociado a la mayor fuerza requerida para deformar las asperezas y/o a la posible liberación de partículas durante el desgaste de la superficie boronizada.

Las imágenes de MEB obtenidas sobre la huella de desgaste después de los ensayos C_w se muestran en la Figura 66. La muestra M0* evidencia que hubo deformación y adhesión en la superficie, posiblemente de la capa Cr_2O_3 anteriormente mencionada. Por otro lado, en las muestras M3* y B4* se puede apreciar que no hubo deformación ni deterioro de la huella de desgaste como si sucedió con la muestra M0*, lo cual es evidencia de la disminución del área de contacto real provocada por el texturizado, que ayuda a mantener la integridad de la superficie. Además, se observaron marcas de abrasión muy superficiales, producto del deslizamiento de la contraparte sobre la superficie, así como presencia de partículas dentro de los hoyuelos del texturizado, posiblemente generadas por el desgaste.

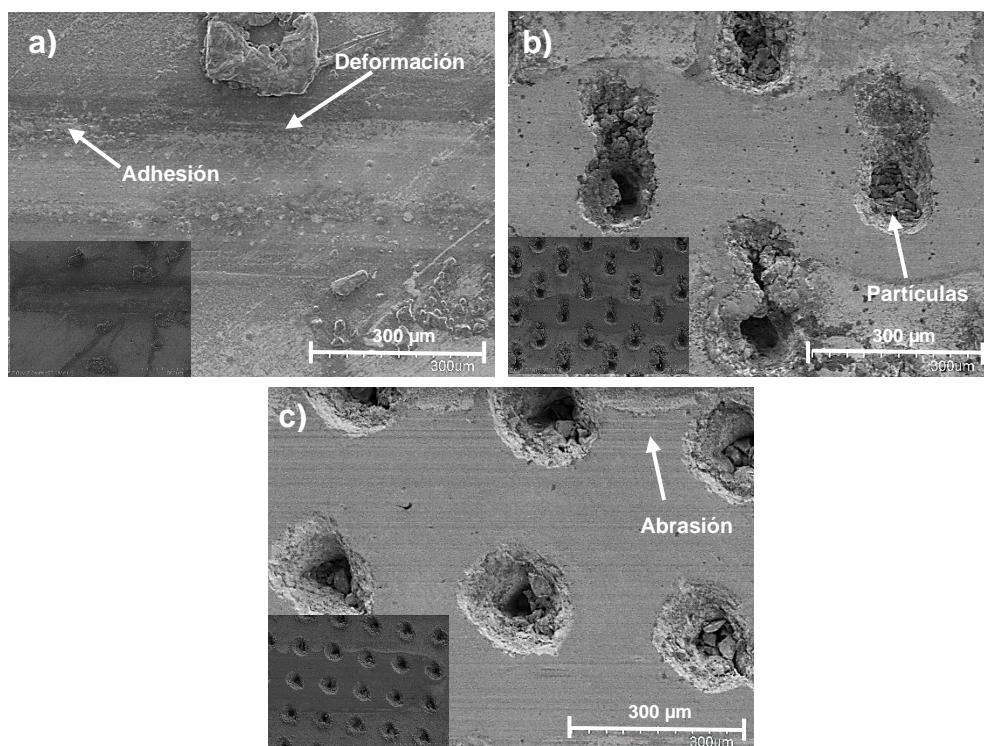


Figura 66. Imágenes de MEB obtenidas sobre las huellas de desgaste después de los ensayos C_w en las muestras: (a) M0*, (b) M3* y (c) B4*.

Cabe mencionar que, la deformación plástica a la que fue sometida la muestra M0* durante el desgaste, es lo que conllevó a la disminución de la resistencia a la corrosión de la superficie, puesto que dicha deformación va acompañada del deterioro de la capa pasiva de Cr_2O_3 , que es la que brinda la protección a la superficie contra el ataque corrosivo. Para el caso de las muestras M3* y B4*, al no haber un desgaste notorio de la superficie, su baja resistencia a la corrosión estaría relacionada con la formación de ciertos óxidos (CoO y MoO_3) en el caso del texturizado, y boruros en el caso del boronizado, que son atacados por los iones presentes en la solución de Hank (Tabla 11).

4.4.2. Ensayos de desgaste sin y con la influencia de la corrosión

En la Figura 67 se muestra el perfil de la sección transversal de las huellas de desgaste al final de los ensayos de desgaste solo con la influencia del desgaste,

sin influencia de la corrosión (W_o) y con influencia de desgaste y corrosión (T). Así mismo, la velocidad de desgaste calculada para ambos ensayos se encuentra en la Figura 68. El procedimiento para hallar el volumen de desgaste se detalla en el APÉNDICE A6.

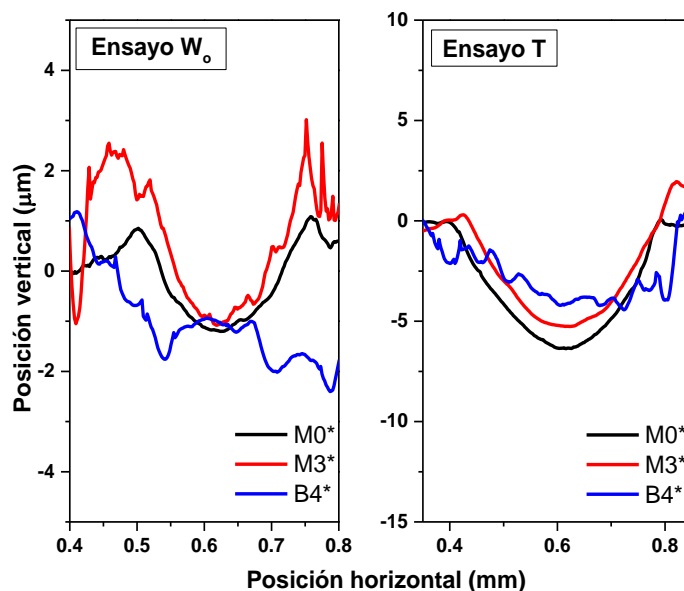


Figura 67. Perfil transversal de las huellas de desgaste generadas durante los ensayos W_o y T.

Cabe recordar que durante los ensayos W_o se empleó un potencial negativo de -1 V (con respecto al E_{ocp}), con el fin de inhibir el efecto de la corrosión, y que de este modo el desgaste de las muestras se atribuyera solo al desgaste. Se puede apreciar a partir de las huellas de los ensayos W_o de la Figura 67 que la de la muestra $M0^*$ es la más ancha, evidenciando que las condiciones $M3^*$ y $B4^*$ provocaron un menor desgaste en la superficie. En el caso de la muestra $M3^*$ su profundidad es similar a la de la muestra $M0^*$; sin embargo, su anchura es menor, lo que estaría relacionado con el efecto de disminución del área de contacto producido por el texturizado que provoca una huella más fina. Para la muestra $B4^*$, la huella de desgaste fue bastante irregular, lo cual en trabajos previos realizados en el grupo de investigación [39] se atribuye al cambio de rugosidad

generado por el tratamiento de boronizado. Por añadidura, la huella B4* no presenta una profundidad definida como si sucedió en las otras dos condiciones.

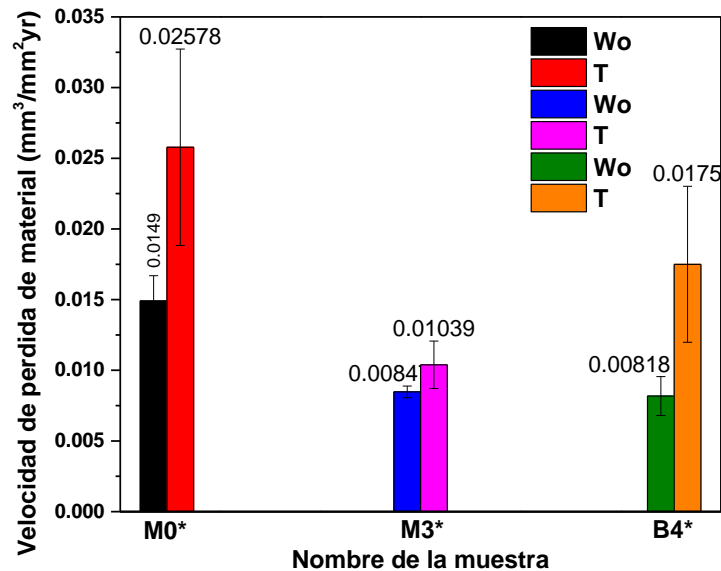


Figura 68. Velocidades de desgaste obtenidas después de los ensayos Wo y T.

Lo anterior, estaría relacionado con el mismo efecto de disminución del área de contacto y de almacenamiento de lubricante producido por el texturizado, junto con el efecto de aumento de la resistencia al desgaste ya demostrado del boronizado, que aumentaría dicha resistencia al desgaste no solamente en la superficie texturizada, sino también en las zonas de la superficie que no se texturizaron, y que son sometidas a desgaste.

Por otro lado, para las huellas obtenidas en los ensayos de T, es evidente que se alcanza una mayor profundidad de dichas huellas, lo que se atribuiría a un aumento de la velocidad de desgaste por ambos efectos de desgaste y corrosión. Dicho efecto se observa claramente en la huella B4* en donde si se logra definir la profundidad de esta, a comparación de su condición homónima para los ensayos Wo; teniendo también en cuenta que en la sección 4.4.1. se mencionó

el efecto de disminución de la resistencia a la corrosión provocado por el proceso de boronizado.

Los resultados mostrados en la Figura 68 confirman los aspectos mencionados en el párrafo anterior, en donde las velocidades de desgaste solo con la influencia del desgaste son menores que las velocidades de desgaste con influencia de desgaste y corrosión. Sin embargo, el aumento más notorio se da para la muestra M0*. Como bien se mencionó con anterioridad, la resistencia a la corrosión de las aleaciones CoCrMo está relacionada con la formación de una capa pasiva de Cr_2O_3 , que al sufrir desgaste disminuye la resistencia a la corrosión del material. Este efecto se puede asociar con la Figura 69, en donde el valor de E_{ocp} registrado desde los 3600 a 14400 segundos refleja el comportamiento durante los ensayos de T. En el caso de la muestra M0* se observa una caída drástica del E_{ocp} , lo cual estaría asociado al desgaste de dicha capa pasiva. Una vez que la etapa de desgaste acaba, la superficie se vuelve a pasivar nuevamente, y el E_{ocp} se estabiliza hacia valores más positivos. Además, se ha encontrado que los productos de corrosión generados por esta pasivación-depasivación de la superficie se convierten en partículas abrasivas durante el deslizamiento, lo que sería un factor que contribuiría a aumentar el desgaste debido a la corrosión [103]. Para la muestra M3* esta transición hacia el desgaste no produjo un cambio muy significativo en el comportamiento del E_{ocp} , probablemente asociado a que los óxidos producidos durante el proceso de texturizado no ayudan a pasivar la superficie, y por ende no ocurre un fenómeno de pasivación-depasivación de la superficie. En el caso de la muestra B4* ocurre un proceso totalmente diferente, ya que el E_{ocp} se desplaza hacia valores más positivos durante el desgaste, esto puede relacionarse con las reacciones químicas que se desarrollan en la superficie desgastada debido a la oxidación o corrosión con el medio [103], las cuales conllevan a la formación de una “tribocapa”, que en algunas ocasiones se ha encontrado que ayudan a mejorar la resistencia a la corrosión de la superficie desgastada [102, 104]. Una vez el desgaste finaliza, la superficie retoma los valores de E_{ocp} propios de la superficie boronizada mostrados anteriormente. Este efecto de “tribocapa” parece también estar

presente en la muestra M3* dado que una vez que finaliza el desgaste, el valor de E_{ocp} de dicha muestra también se desplaza hacia valores negativos. Valdría la pena también resaltar que en las muestras M3* y B4* la caída del E_{ocp} no es tan abrupta si se tiene en cuenta que para estas dos condiciones el desgaste no fue tan severo debido a los efectos del texturizado y boronizado ya mencionados.

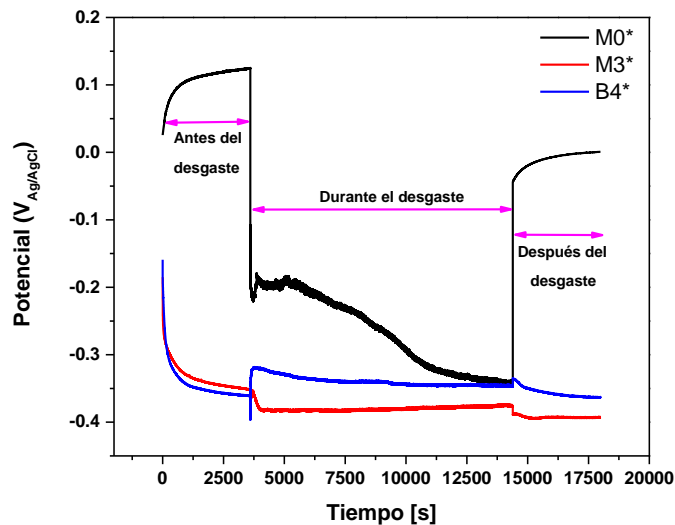


Figura 69. E_{ocp} medido antes, durante, y después de los ensayos de T.

En cuanto a los resultados del COF, en la Figura 70 se muestra su comportamiento durante los ensayos de W_o y T. En el caso de los ensayos de W_o , se muestra un comportamiento similar que para los ensayos de C_w , en donde la magnitud del COF para las muestras M3* y B4* fue menor que para la muestra M0*, dado que como se ha venido mencionando a lo largo del presente proyecto, es uno de los efectos producidos del texturizado láser. Sin embargo, el comportamiento fue diferente para los ensayos T. En este caso hubo un ligero aumento del COF para las 3 condiciones que se podría asociar a la fricción generada entre la contraparte y los productos de corrosión generados en las superficies. Así mismo, la magnitud y el comportamiento del COF fue muy similar para las 3 muestras, posiblemente debido a la capa pasiva para la muestra M0*, y a las tribocapas de las muestras M3* y B4* que mantuvieron el COF estable.

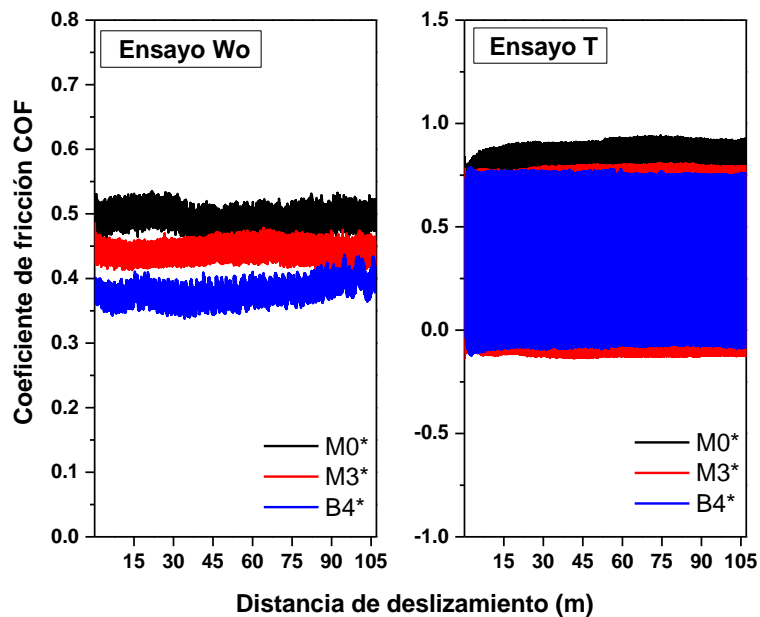


Figura 70. Comportamiento del coeficiente de fricción durante los ensayos W_o y T.

Los análisis de MEB obtenidos sobre la huella de desgaste después de los ensayos de W_o se muestran en la Figura 71. Para la muestra M0* se observan claras señales de adhesión, las cuales pueden estar relacionados con la transferencia de material entre las superficies de contacto, como producto de la deformación plástica. En la superficie de las muestras M3* y B4* se distinguen señales de “*smearing*”, el cual es un mecanismo de transferencia que deriva en la formación de pequeñas zonas de adhesión de material. Este material adherido pudiese ser resultados de la deformación plástica del material fundido alrededor de los hoyuelos, dado que dicha zona se observa ligeramente pulida, posiblemente debido a que durante el deslizamiento se removió el material, para posteriormente ser transferido. Por otra parte, los hoyuelos que se encuentran sobre la huella de desgaste se observan levemente cerrados, puesto que son ellos el primer punto de contacto, con el fin de retardar el desgaste de la superficie. Por otro lado, en la huella de desgaste de la muestra B4* (Figura 71c) se pueden distinguir ciertas manchas alrededor de los hoyuelos, posiblemente

relacionadas con que en dichas zonas hubo mayor desgaste, y por ende se removieron las capas de boruros.

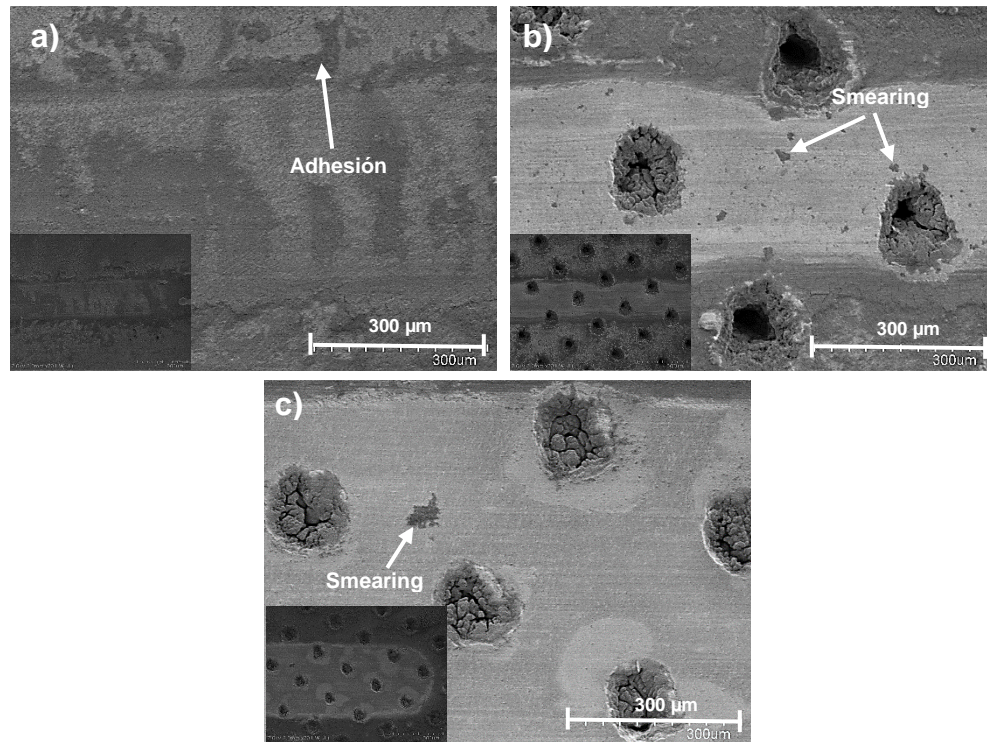


Figura 71. Imágenes de MEB obtenidas sobre las huellas de desgaste después de los ensayos W_0 en las muestras: (a) $M0^*$, (b) $M3^*$, y (c) $B4^*$.

Por otro lado, los resultados de MEB de las huellas de desgaste de los ensayos T se muestran en la Figura 72. En comparación con la Figura 71 en este caso la muestra $M0^*$ presenta señales de “*spalling*”, el cual es un mecanismo de fatiga asociado con pérdida de fragmentos de material, que en este caso podría asociarse a la influencia de la corrosión en el desgaste por fatiga. En el caso de la muestra $M3^*$ también se observa *spalling*; pero de una menor severidad. Asimismo, se observan marcas de abrasión. Para la muestra $B4^*$, también se observan marcas de abrasión de carácter muy superficial, además, los hoyuelos se logran cerrar un poco más en esta condición, lo que posiblemente se deba a que el boronizado produce una mayor liberación de partículas durante el

desgaste. Cabe mencionar, que al igual que en la Figura 66, en este caso tampoco se observan señales de corrosión general o localizada, evidenciando nuevamente que la baja resistencia a la corrosión de las superficies texturizadas y boronizadas podría estar relacionada con la disminución de la pasividad de la superficie debido a la formación de óxidos y boruros.

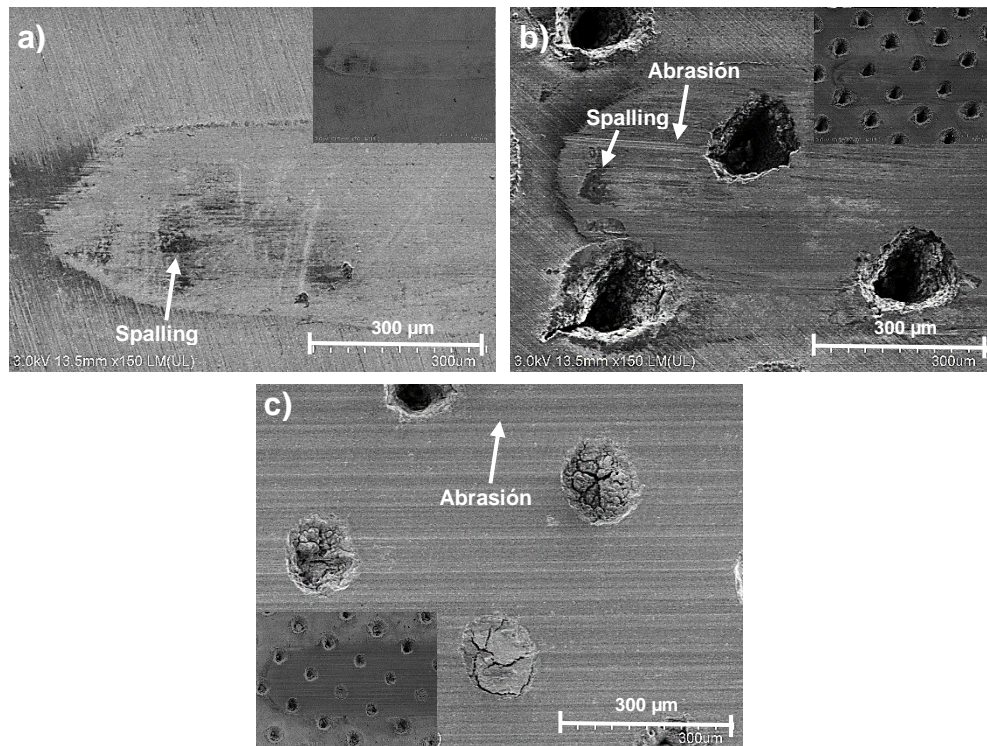


Figura 72. Imágenes de MEB obtenidas sobre las huellas de desgaste después de los ensayos T en las muestras: (a) M0*, (b) M3*, y (c) B4*.

4.4.3. Sinergia entre corrosión y desgaste

Los factores sinérgicos adicionales que ayudan a entender el fenómeno de la tribocorrosión se detallan en la Tabla 26. La interacción entre la corrosión y el desgaste, que es denotada por la letra S mostró ser negativa para las muestras M3* y B4*. Dado que $S = \Delta C_w + \Delta W_c$, un valor negativo significa que el efecto de la corrosión en el desgaste (ΔW_c) es mayor que el efecto del desgaste en la corrosión (ΔC_w), lo cual tiene sentido para las muestras M3* y B4* que como se

ha venido discutiendo ayudaron a que las pérdidas por corrosión debido al desgaste disminuyeran; sin embargo, presentaron una baja resistencia a la corrosión que provocó un aumento de la velocidad de desgaste.

Por otro lado, el cambio de la velocidad de corrosión debido al desgaste (ΔC_w) de la muestra B4* fue 2.4 veces mayor que la muestra M0* y 3 veces mayor que la muestra M3*, dado que a pesar de que la muestra B4* tuvo una buena resistencia al desgaste (W_o); su contribución por muy pequeña que sea afecta la ya baja resistencia a la corrosión de la superficie.

Tabla 26. Parámetros de la contribución sinérgica en la prueba de tribocorrosión.

| Nombre de la muestra | Componentes sinérgicos adicionales [$\text{mm}^3/\text{mm}^2\text{yr}$] | | | | |
|----------------------|---|----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------|
| | S | ΔC_w | ΔW_c | W_c | $\Delta C_w / \Delta W_c$ |
| M0* | 6.91E-3 \pm 0.0008 | 2.05E-2 \pm 0 | -1.36E-2 \pm 0.0008 | 1.32E-3 \pm 0.0026 | 1.5 |
| M3* | -6.08E-3 \pm 0.0011 | 5.42E-3 \pm 0.0058 | -1.15E-2 \pm 0.0011 | -1.83E-3 \pm 0.0004 | 0.47 |
| B4* | -6.09E-2 \pm 0.0041 | 2.61E-2 \pm 0.0056 | -3.48E-2 \pm 0.0110 | -2.67E-2 \pm 0.0124 | 0.75 |

Para el cambio de la velocidad de desgaste por efecto de la corrosión (ΔW_c) se presentó un comportamiento similar a ΔC_w , solo que en este caso la muestra M3* aumentó su orden de magnitud, debido a que el tratamiento de texturizado disminuyó la resistencia a la corrosión de la superficie; aunque en una menor proporción que el boronizado. Los signos negativos de ΔW_c están relacionados con un término conocido como “sinergia negativa” o “efecto antagónico” [103], que se refiere a la protección de la superficie contra el desgaste por medio de una capa protectora formada electroquímicamente a partir de los iones metálicos que pierde la superficie. Estas capas protectoras serían la capa pasiva de Cr_2O_3 para la muestra M0*, y las tribocapas para las muestras M3* y B4*. El componente total del desgaste ($W_c = W_o + \Delta W_c$) nos dice que en el caso de M0*

el signo fue positivo porque las pérdidas por el desgaste (W_o) son mayores que la contribución que la corrosión hace sobre el desgaste (ΔW_c), mientras que en el caso de las muestras M3* y B4* estos valores son negativos porque sus pérdidas solamente por desgaste (W_o) fueron menores en comparación con las pérdidas por desgaste debido a la corrosión (ΔW_c), teniendo en cuenta la baja resistencia a la corrosión de estas dos condiciones.

Por añadidura, se calculó la relación $\Delta C_w/\Delta W_c$ para poder conocer el régimen de tribocorrosión que actúa sobre cada una de las condiciones superficiales, teniendo en cuenta el siguiente modelo propuesto [103]:

Régimen dominado por el desgaste: $\Delta C_w/\Delta W_c < 0.1$

Régimen desgaste-corrosión: $0.1 \leq \Delta C_w/\Delta W_c < 1$

Régimen corrosión-desgaste: $1 \leq \Delta C_w/\Delta W_c < 10$

Régimen dominado por la corrosión: $\Delta C_w/\Delta W_c \geq 10$

Para el caso de la muestra M0* el régimen se encuentra en la zona de corrosión-desgaste (1.5), ya que de acuerdo con los resultados de C_w la velocidad de corrosión aumenta significativamente cuando la capa pasiva empieza a ser removida por efecto del desgaste. Para las muestras M3* y B4* el régimen se encuentra para ambas condiciones en la zona desgaste-corrosión, puesto que en estos casos la velocidad de desgaste aumento por la baja resistencia a la corrosión de la superficie dado el cambio químico producido en la superficie por el texturizado y boronizado; siendo este efecto más notorio para la muestra B4* teniendo en cuenta que su relación $\Delta C_w/\Delta W_c$ fue mayor (0.75) que para la muestra M3* (0.47).

Por otro lado, en la Figura 73 se encuentra la comparación de los factores sinérgicos adimensionales. Se logra observar que el factor de aumento de la corrosión por el desgaste para la muestra M0* fue considerablemente alto (200), si se compara con las muestras M3* y B4*, en las cuales hubo una reducción considerable de este factor, evidenciando nuevamente el efecto del texturizado y

el boronizado en cuanto al mejoramiento de la resistencia al desgaste de las superficies. Para el caso del factor de aumento del desgaste por corrosión, se logra apreciar que en las muestras M3* y B4* hubo un aumento de este factor comparado con la muestra M0*; sin embargo, este aumento no se compara con el de la corrosión por efecto del desgaste de la muestra M0*, dando a entender que una vez que se logre controlar la resistencia al desgaste, se tiene un mayor control del proceso, puesto que las pérdidas de material por desgaste son mayores que las perdidas por corrosión en este tipo de materiales. La contribución de la interacción de la corrosión y el desgaste en la velocidad de perdida de material se cuantifica a partir del factor sinérgico total, en donde para las muestras M3* y B4* hubo una reducción del 68% y 57% respectivamente, en comparación con la muestra M0*, lo cual se traduce en que los procesos de texturizado y boronizado mejoraron la resistencia a la tribocorrosión de la superficie de la aleación de cobalto ASTM F-1537.

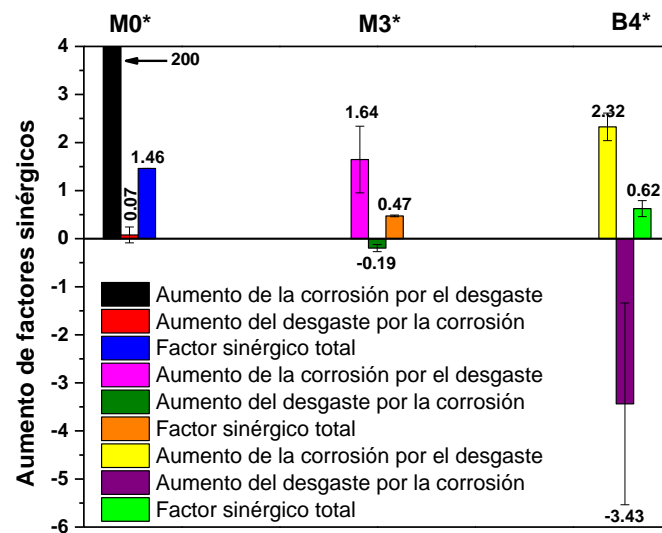


Figura 73. Comparación de factores sinérgicos adimensionales para las tres condiciones superficiales.

Finalmente, en la Figura 74 se muestran los resultados que engloban cada una de las variables principales mencionadas en la hipótesis del presente trabajo. En el caso de la biocompatibilidad se podría decir que a pesar de que hubo una ligera reducción de la viabilidad celular producto del tratamiento de boronizado, esta no fue tan notoria para considerar que el tratamiento de boronizado disminuye la biocompatibilidad de la aleación. Además, al complementar estos resultados con los de las pruebas in vivo (cualitativos), se refuerza la teoría de que el boronizado no constituye un riesgo biológico dentro de un organismo vivo.

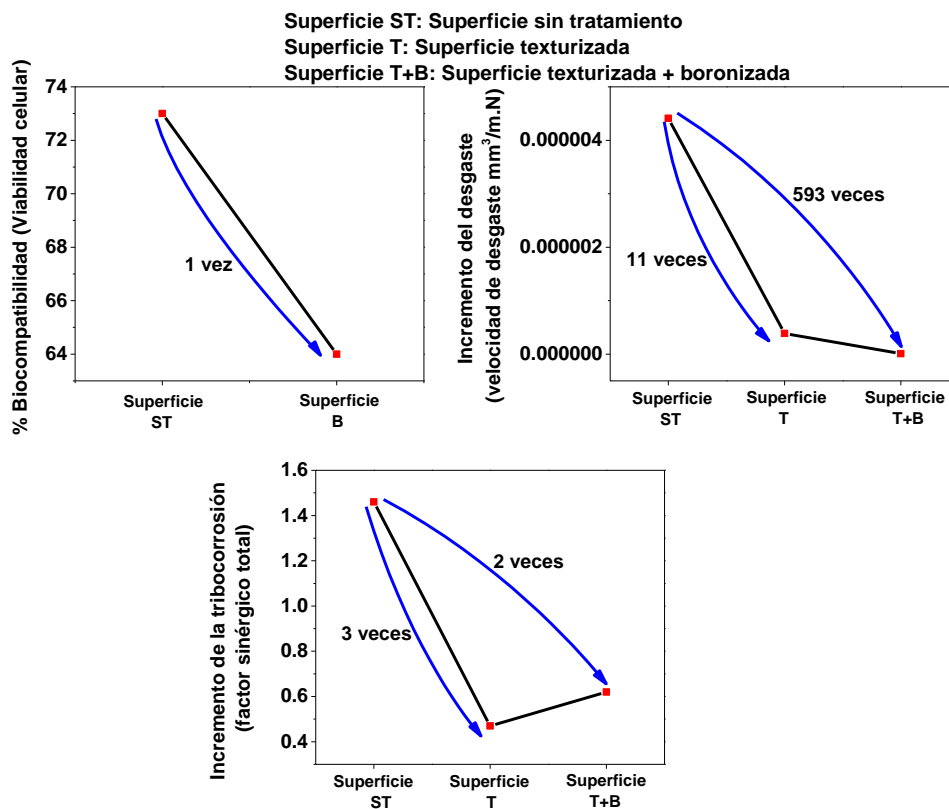


Figura 74. Resultados comparativos de las principales variables de estudio en el presente trabajo de investigación.

En el caso de los resultados de desgaste, como se mencionó anteriormente, una vez que se logra reducir la velocidad de desgaste se tiene un mayor control del proceso, logrando que en el caso del tratamiento de texturizado combinado con

el tratamiento de boronizado, haya una reducción de la velocidad de desgaste de hasta 593 veces menor comparada con la superficie sin ningún tratamiento. No obstante, al momento de calcular el efecto sinérgico entre la corrosión y el desgaste, ocurre una ligera disminución de la resistencia a la tribocorrosión de la superficie texturizada+boronizada comparada con la superficie solamente texturizada, lo que estaría relacionado como se mencionó anteriormente, con la baja resistencia a la corrosión ofrecida por el boronizado. Esto último, es un factor decisivo para tener en cuenta a la hora de emplear un material como bioimplante, dado que los productos de corrosión podrían generar problemas de biocompatibilidad.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Teniendo en cuenta los resultados encontrados, y de acuerdo con la hipótesis que se planteó se concluye lo siguiente:

Fue posible combinar el proceso de texturizado láser y el tratamiento de boronizado, con el fin de mejorar la resistencia a la tribocorrosión de la aleación de cobalto ASTM F-1537. La manipulación de las variables de procesamiento del láser (variables de entrada) permitió crear hoyuelos de diferente ancho y profundidad (variables de salida), que fueron los dos parámetros que intervinieron en la respuesta tribológica de la superficie. Un mayor ancho y profundidad del hoyuelo permitió aumentar la lubricación entre las superficies en contacto, lo que disminuyó considerablemente la velocidad de desgaste. La condición de texturizado M3 (100 μm de diámetro de hoyuelo, 80% de potencia y 3 pasadas) fue la que presentó la mejor respuesta tribológica al reducir 11 veces el desgaste en comparación con la muestra sin tratamiento, además, que su COF se encontró entre los más bajos en magnitud. Por otro lado, al realizar un tratamiento de boronizado posterior al tratamiento de texturizado, la resistencia al desgaste de la superficie aumentó en una proporción considerable debido al incremento de la dureza superficial inducido por el boronizado. Al combinar la condición de texturizado M3 con un tratamiento de boronizado a 950°C durante 6 horas (condición B4) se logró la más alta resistencia al desgaste, siendo esta 593 veces mayor que la superficie sin ningún tratamiento. Sin embargo, al estudiar la sinergia entre la corrosión y el desgaste mediante el ensayo de tribocorrosión, se concluyó que la buena resistencia al desgaste provocada por los tratamientos de texturizado y boronizado efectivamente aumentó la resistencia a la tribocorrosión de la superficie (2 veces en comparación con la muestra sin ningún tratamiento), pero dicho aumento pudo ser aún mayor de no ser por la baja resistencia a la corrosión mostrada por las superficies texturizadas y boronizadas, debido a que el cambio de composición química provocado por los tratamientos de modificación superficial alteraron la pasividad espontánea propia de las

aleaciones CoCrMo. Cabe mencionar que, la alteración química de la superficie texturizada provocada por el boronizado disminuyó en 1 vez la resistencia a la tribocorrosión en comparación con la superficie que fue solamente texturizada.

Así mismo, la biocompatibilidad de la aleación no se vio afectada por el cambio de composición química de la superficie como consecuencia del boronizado de acuerdo con los resultados de sensibilidad cutánea y de MTT.

Cabe resaltar que, los estudios de superficies texturizadas y boronizadas reportados hasta el momento han hecho énfasis principalmente en estudiar el efecto benéfico en cuanto al desgaste que se puede obtener a partir de estos tratamientos. No obstante, la respuesta en cuanto a la corrosión ha sido levemente evaluada, que si fue motivo del presente estudio. Esto anterior constituye un punto de referencia en el estudio de nuevas alternativas de modificación superficial de biomateriales metálicos, ya que como se ha venido mencionando a lo largo del presente trabajo, analizar el efecto sinérgico entre la corrosión y el desgaste es sumamente importante cuando se requiere emplear un material metálico como bioimplante.

En base a las anteriores conclusiones, las recomendaciones para trabajos futuros se mencionan a continuación:

Se recomiendan hacer estudios tribológicos más específicos en el área de los biomateriales, como lo son las pruebas en simuladores de cadera, en donde al ser una mecánica de contacto diferente, se pudiesen producir variaciones en la respuesta al desgaste de las superficies texturizadas y boronizadas. Por otra parte, se recomienda emplear sueros fetales o fluidos corporales reales como lubricante durante las pruebas, a modo de examinar el comportamiento frente a la corrosión. Por otro lado, valdría la pena estudiar la respuesta biológica de la superficie texturizada, teniendo en cuenta que los óxidos formados modificaron la resistencia a la corrosión de esta.

REFERENCIAS

- [1] G. Manivasagam, D. Dhinasekaran, A. Rajamanickam, Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention-A Review, Recent patents on corrosion science, (2010).
- [2] L. Kunčická, R. Kocich, T.C. Lowe, Advances in metals and alloys for joint replacement, Progress in Materials Science, 88 (2017) 232-280.
- [3] I. Campos-Silva, D. Bravo-Bárcenas, M. Flores-Jiménez, I. Arzate-Vazquez, C. López-García, S. Bernabé-Molina, Diffusion boride coatings in CoCrMo alloy and some indentation properties, Metallography, Microstructure, and Analysis, 4 (2015) 158-168.
- [4] I. Campos-Silva, D. Bravo-Bárcenas, H. Cimenoglu, U. Figueroa-López, M. Flores-Jiménez, O. Meydanoglu, The boriding process in CoCrMo alloy: fracture toughness in cobalt boride coatings, Surface and Coatings Technology, 260 (2014) 362-368.
- [5] R. Asri, W. Harun, M. Samykano, N. Lah, S. Ghani, F. Tarlochan, M. Raza, Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review, Materials Science and Engineering: C, 77 (2017) 1261-1274.
- [6] M. Alvarez-Vera, J.A. Ortega, I. Ortega-Ramos, H. Hdz-García, R. Muñoz-Arroyo, J. Díaz-Guillén, J. Acevedo-Dávila, M. Hernández-Rodriguez, Tribological and microstructural characterization of laser microtextured CoCr alloy tested against UHMWPE for biomedical applications, Wear, (2021) 203819.
- [7] K. Jones, S.R. Schmid, Experimental investigation of laser texturing and its effect on friction and lubrication, Procedia Manufacturing, 5 (2016) 568-577.
- [8] J. Nedoma, J. Stehlik, Mathematical and Computational Methods and Algorithms in Biomechanics: Human Skeletal Systems, John Wiley & Sons, 2011.
- [9] A. Aherwar, A.K. Singh, A. Patnaik, Cobalt Based Alloy: A Better Choice Biomaterial for Hip Implants, Trends in Biomaterials & Artificial Organs, 30 (2016) 50-55.
- [10] A. Aherwar, A.K. Singh, A. Patnaik, Current and future biocompatibility aspects of biomaterials for hip prosthesis, (2015).

- [11] M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia, Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants—a review, *Progress in materials science*, 54 (2009) 397-425.
- [12] D. Gibbons, *Materials for Orthopedic Joint Prostheses, Biocompatibility of Orthopedic Implants*, Vol. I, DF Williams, CRC Press, Boca Raton, FL, 1982.
- [13] N. Mirhosseini, P. Crouse, M. Schmidh, L. Li, D. Garrod, Laser surface micro-texturing of Ti–6Al–4V substrates for improved cell integration, *Applied surface science*, 253 (2007) 7738-7743.
- [14] J.L. Katz, A. Meunier, The elastic anisotropy of bone, *Journal of biomechanics*, 20 (1987) 1063-1070.
- [15] L.G. Gutwein, T.J. Webster, Increased viable osteoblast density in the presence of nanophase compared to conventional alumina and titania particles, *Biomaterials*, 25 (2004) 4175-4183.
- [16] C. Oldani, A. Dominguez, Titanium as a Biomaterial for Implants, *Recent advances in arthroplasty*, 218 (2012) 149-162.
- [17] Q. Chen, G.A. Thouas, Metallic implant biomaterials, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 87 (2015) 1-57.
- [18] L.C. Julian, A.I. Muñoz, Influence of microstructure of HC CoCrMo biomedical alloys on the corrosion and wear behaviour in simulated body fluids, *Tribology International*, 44 (2011) 318-329.
- [19] B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen, J.E. Lemons, *Biomaterials science: an introduction to materials in medicine*, San Diego, California, (2004) 162-164.
- [20] Y. Liao, R. Pourzal, P. Stemmer, M. Wimmer, J. Jacobs, A. Fischer, L. Marks, New insights into hard phases of CoCrMo metal-on-metal hip replacements, *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 12 (2012) 39-49.
- [21] G. Barucca, E. Santecchia, G. Majni, E. Girardin, E. Bassoli, L. Denti, A. Gatto, L. Iuliano, T. Moskalewicz, P. Mengucci, Structural characterization of biomedical Co–Cr–Mo components produced by direct metal laser sintering, *Materials Science and Engineering: C*, 48 (2015) 263-269.

- [22] M. Talha, C. Behera, O. Sinha, A review on nickel-free nitrogen containing austenitic stainless steels for biomedical applications, *Materials Science and Engineering: C*, 33 (2013) 3563-3575.
- [23] J. Charnley, The long-term results of low-friction arthroplasty of the hip performed as a primary intervention, *The Journal of bone and joint surgery. British volume*, 54 (1972) 61-76.
- [24] P. Wiles, P. Andrews, M. Devas, Chondromalacia of the patella, *The Journal of Bone and Joint Surgery. British volume*, 38 (1956) 95-113.
- [25] P. Walker, B. Gold, The tribology (friction, lubrication and wear) of all-metal artificial hip joints, *Wear*, 17 (1971) 285-299.
- [26] P. Firkins, J. Tipper, E. Ingham, M. Stone, R. Farrar, J. Fisher, A novel low wearing differential hardness, ceramic-on-metal hip joint prosthesis, *Journal of biomechanics*, 34 (2001) 1291-1298.
- [27] G. Isaac, C. Brockett, A. Breckon, D. Van Der Jagt, S. Williams, C. Hardaker, J. Fisher, A. Schepers, Ceramic-on-metal bearings in total hip replacement: whole blood metal ion levels and analysis of retrieved components, *The Journal of Bone and Joint Surgery. British volume*, 91 (2009) 1134-1141.
- [28] J.T. Scales, G. Winter, H. Shirley, Corrosion of orthopaedic implants: screws, plates and femoral nail-plates, *The Journal of Bone and Joint Surgery. British volume*, 41 (1959) 810-820.
- [29] R.M. Urban, J.J. Jacobs, J.L. Gilbert, J.O. Galante, Migration of corrosion products from modular hip prostheses. Particle microanalysis and histopathological findings, *JBJS*, 76 (1994) 1345-1359.
- [30] R. Singh, N.B. Dahotre, Corrosion degradation and prevention by surface modification of biometallic materials, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 18 (2007) 725-751.
- [31] D. Mu, B.-I. Shen, X. Zhao, Effects of boronizing on mechanical and dry-sliding wear properties of CoCrMo alloy, *Materials & Design*, 31 (2010) 3933-3936.
- [32] S.H. Treating, *ASM Handbook W*, (2013).

- [33] D. Mu, B.-I. Shen, Mechanical and dry-sliding wear properties of boronized pure cobalt using boronizing powders with SiC as diluent, *Surface and Coatings Technology*, 236 (2013) 102-106.
- [34] C. Cuao-Moreu, E. Hernández-Sánchez, M. Alvarez-Vera, E. Garcia-Sanchez, A. Perez-Unzueta, M. Hernandez-Rodriguez, Tribological behavior of borided surface on CoCrMo cast alloy, *Wear*, 426 (2019) 204-211.
- [35] I.D.I.B. BARCENAS, FORMACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CAPAS DURAS EN ACEROS AISI 1045, INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, 2010.
- [36] G.A. Rodriguez-Castro, C. Reséndiz-Calderon, L. Jiménez-Tinoco, A. Meneses-Amador, E.A. Gallardo-Hernandez, I.E. Campos-Silva, Micro-abrasive wear resistance of CoB/Co 2 B coatings formed in CoCrMo alloy, *Surface and Coatings Technology*, 284 (2015) 258-263.
- [37] J. Arguelles-Ojeda, A. Márquez-Herrera, A. Saldana-Robles, A. Saldana-Robles, M. Corona-Rivera, J. Moreno-Palmerin, Hardness optimization of boride diffusion layer on ASTM F-75 alloy using response surface methodology, *Revista Mexicana de Física*, 63 (2017) 76-81.
- [38] I. Campos-Silva, R. Vega-Morón, C. Reséndiz-Calderón, D. Bravo-Bárcenas, O. Eryilmaz, O. Kahvecioglu-Feridun, G. Rodríguez-Castro, Dry Sliding Wear Resistance of Cobalt Boride Coatings Formed on ASTM F1537 Alloy, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 28 (2019) 2399-2410.
- [39] C. Cuao-Moreu, M. Alvarez-Vera, E. García-Sánchez, D. Maldonado-Cortés, A. Juárez-Hernández, M. Hernandez-Rodriguez, Characterization of a duplex coating (boriding+ sputter-deposited AlCrON) synthesized on an ASTM F-75 cobalt alloy, *Thin Solid Films*, 712 (2020) 138318.
- [40] M. Faria, T. Leonardi, G. Coelho, C. Nunes, R. Avillez, Microstructural characterization of as-cast Co–B alloys, *Materials characterization*, 58 (2007) 358-362.
- [41] I. Campos-Silva, D. Bravo-Bárcenas, A. Meneses-Amador, M. Ortiz-Dominguez, H. Cimenoglu, U. Figueroa-López, J. Andraca-Adame, Growth kinetics and mechanical properties of boride layers formed at the surface of the

ASTM F-75 biomedical alloy, *Surface and Coatings Technology*, 237 (2013) 402-414.

[42] I. Campos-Silva, A. Delgado-Brito, J. Oseguera-Peña, J. Martínez-Trinidad, O. Kahvecioglu-Feridun, R.P. Pasten-Borja, D. López-Suero, Tribocorrosion resistance of borided ASTM F1537 alloy, *Surface and Coatings Technology*, 375 (2019) 810-823.

[43] I. Etsion, State of the art in laser surface texturing, *J. Trib.*, 127 (2005) 248-253.

[44] A. Borghi, E. Gualtieri, D. Marchetto, L. Moretti, S. Valeri, Tribological effects of surface texturing on nitriding steel for high-performance engine applications, *Wear*, 265 (2008) 1046-1051.

[45] G.G. Garcia, M.V. Garza, A.Q. Garza, D.V. Zuazua, D.M. Cortes, A.M. Tellez, R.B. Zamarron, Development of a methodology for improving the tribological properties in die processing using laser surface texturing, *Tribologia*, (2014) 47--58.

[46] J.J. Taha-Tijerina, G. Garza, D. Maldonado-Cortés, Evaluation of parameters for application of Laser Surface Texturing (LST) in tooling for the sheet-metal forming process, *Industrial Lubrication and Tribology*, (2018).

[47] G. Menci, A.G. Demir, D.G. Waugh, J. Lawrence, B. Previtali, Laser surface texturing of β -Ti alloy for orthopaedics: Effect of different wavelengths and pulse durations, *Applied Surface Science*, 489 (2019) 175-186.

[48] T.L. See, *Laser Surface Texturing: Fundamental Study and Applications*, University of Manchester, 2015.

[49] B. Mao, A. Siddaiah, Y. Liao, P.L. Menezes, Laser surface texturing and related techniques for enhancing tribological performance of engineering materials: A review, *Journal of Manufacturing Processes*, 53 (2020) 153-173.

[50] R. Bathe, V.S. Krishna, S. Nikumb, G. Padmanabham, Laser surface texturing of gray cast iron for improving tribological behavior, *Applied Physics A*, 117 (2014) 117-123.

- [51] J.I. Ahuir-Torres, M. Arenas, W. Perrie, J. De Damborenea, Influence of laser parameters in surface texturing of Ti6Al4V and AA2024-T3 alloys, *Optics and Lasers in Engineering*, 103 (2018) 100-109.
- [52] B. Mao, Y. Liao, B. Li, Abnormal twin-twin interaction in an Mg-3Al-1Zn magnesium alloy processed by laser shock peening, *Scripta Materialia*, 165 (2019) 89-93.
- [53] U. Sanchez-Santana, C. Rubio-González, G. Gomez-Rosas, J. Ocana, C. Molpeceres, J. Porro, M. Morales, Wear and friction of 6061-T6 aluminum alloy treated by laser shock processing, *Wear*, 260 (2006) 847-854.
- [54] A. Temmler, D. Liu, J. Luo, R. Poprawe, Influence of pulse duration and pulse frequency on micro-roughness for laser micro polishing (L μ P) of stainless steel AISI 410, *Applied Surface Science*, 510 (2020) 145272.
- [55] M. Fiorucci, A. López, A. Ramil, Multi-scale characterization of topographic modifications on metallic biomaterials induced by nanosecond Nd: YVO₄ laser structuring, *Precision Engineering*, 53 (2018) 163-168.
- [56] L. Tiainen, P. Abreu, M. Buciumeanu, F. Silva, M. Gasik, R.S. Guerrero, O. Carvalho, Novel laser surface texturing for improved primary stability of titanium implants, *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 98 (2019) 26-39.
- [57] Y. Xu, Z. Li, G. Zhang, G. Wang, Z. Zeng, C. Wang, C. Wang, S. Zhao, Y. Zhang, T. Ren, Electrochemical corrosion and anisotropic tribological properties of bioinspired hierarchical morphologies on Ti-6Al-4V fabricated by laser texturing, *Tribology International*, 134 (2019) 352-364.
- [58] R. Meng, J. Deng, Y. Liu, R. Duan, G. Zhang, Improving tribological performance of cemented carbides by combining laser surface texturing and WSC solid lubricant coating, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 72 (2018) 163-171.
- [59] Y. Lian, H. Chen, J. Deng, B. Yao, D. Deng, S. Lei, Preparation and property characterization of WS₂ coatings deposited on micro-nano textured surfaces of cemented carbide at different WS₂ target currents, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 72 (2018) 286-291.

- [60] T.W. Spence, M. Makhoul, Characterization of the operative mechanism in potassium fluoborate activated pack boriding of steels, *Journal of materials processing technology*, 168 (2005) 127-136.
- [61] W.D. Callister, D.G. Rethwisch, *Materials science and engineering: William D. Callister, David G. Rethwisch*, Wiley, 2011.
- [62] M. Mapara, B.S. Thomas, K. Bhat, Rabbit as an animal model for experimental research, *Dental research journal*, 9 (2012) 111.
- [63] A. Cambiaghi, *Biological Evaluation of Medical Devices as an Essential Part of the Risk Management Process: Updates and Challenges of ISO 10993-1: 2018*.
- [64] ISO-Standards, ISO 10993-5: 2009 (E). *Biological evaluation of medical devices—Part 5: Tests for cytotoxicity in vitro*, International Organization for Standardization Geneva, 2009.
- [65] T. Kokubo, H. Takadama, How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?, *Biomaterials*, 27 (2006) 2907-2915.
- [66] K. Rutherford, I. Hutchings, *Theory and Application of a Micro-Scale Abrasive Wear Test*, (1997).
- [67] C. García Ballesta, L. Pérez Lajarín, A. Cózar Hidalgo, Nuevas tendencias en el tratamiento de la avulsión dental, *RCOE*, 8 (2003) 177-184.
- [68] A. Standard, G119, Standard guide for determining amount of synergism between wear and corrosion, *Annual Book of ASTM Standards*, 3 (2001).
- [69] A. Standard, G5-94, Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, *Annual book of ASTM standards*, 3 (1994) 73-79.
- [70] A. Standard, G59-97, 2009, Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2009, doi: 10.1520/G0059-97R09.
- [71] A. Standard, G102-89, Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements, *Annual Book of ASTM Standards*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 3 (2006).
- [72] J.M. Bockris, A.K. Reddy, *Modern electrochemistry: an introduction to an interdisciplinary area*. Vol. 1, Plenum Press, 1998.

- [73] M. Metikoš-Huković, Z. Pilić, R. Babić, D. Omanović, Influence of alloying elements on the corrosion stability of CoCrMo implant alloy in Hank's solution, *Acta Biomaterialia*, 2 (2006) 693-700.
- [74] J. González Velasco, *Electroquímica interfacial*, Madrid: Cultivalibros, 2012.
- [75] F.R. García-Galvan, S. Fajardo, V. Barranco, S. Feliu, Experimental apparent stern–geary coefficients for AZ31B Mg alloy in physiological body fluids for accurate corrosion rate determination, *Metals*, 11 (2021) 391.
- [76] M.A. Amin, N. El-Bagoury, M. Saracoglu, M. Ramadan, Electrochemical and corrosion behavior of cast re-containing inconel 718 alloys in sulphuric acid solutions and the effect of Cl, *Int. J. Electrochem. Sci*, 9 (2014) 5352-5374.
- [77] A. Mellado Valero, *Corrosión galvánica entre implantes dentales y supraestructuras protésicas diseñadas con aleaciones de distinta naturaleza*, (2011).
- [78] G. Frankel, *Fundamentals of corrosion kinetics, Active protective coatings*, Springer, 2016, pp. 17-32.
- [79] I. Campos-Silva, M. Palomar-Pardavé, R.P. Pastén-Borja, O.K. Feridun, D. Bravo-Bárcenas, C. López-García, R. Reyes-Helguera, Tribocorrosion and cytotoxicity of FeB-Fe₂B layers on AISI 316 L steel, *Surface and Coatings Technology*, 349 (2018) 986-997.
- [80] E. Allahyari, J.J. Nivas, G. Avallone, M. Valadan, M. Singh, V. Granata, C. Cirillo, A. Vecchione, R. Bruzzese, C. Altucci, Femtosecond laser surface irradiation of silicon in air: Pulse repetition rate influence on crater features and surface texture, *Optics & Laser Technology*, 126 (2020) 106073.
- [81] H.-Y. Zhang, Y.-J. Zhu, X.-Y. Hu, Y.-F. Sun, Y.-L. Sun, J.-M. Han, Y. Yan, M. Zhou, An investigation on the biotribocorrosion behaviour of CoCrMo alloy grafted with polyelectrolyte brush, *Bio-Medical Materials and Engineering*, 24 (2014) 2151-2159.
- [82] Y. Li, W. Qiu, F. Qin, H. Fang, V.G. Hadjiev, D. Litvinov, J. Bao, Identification of cobalt oxides with Raman scattering and Fourier transform infrared spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry C*, 120 (2016) 4511-4516.

- [83] F. Oloye, Raman spectroscopy and XRD study on molybdenum oxide supported titania, *Results in Materials*, 5 (2020) 100064.
- [84] M. Kumar, V. Ranjan, R. Tyagi, Effect of shape, density, and an array of dimples on the friction and wear performance of laser textured bearing steel under dry sliding, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 29 (2020) 2827-2838.
- [85] J. Guo, Y. Li, H. Lu, L. Qin, Y. Li, G. Dong, An effective method of edge deburring for laser surface texturing of Co-Cr-Mo alloy, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 94 (2018) 1491-1503.
- [86] J. Schneider, V. Djamiykov, C. Greiner, Friction reduction through biologically inspired scale-like laser surface textures, *Beilstein journal of nanotechnology*, 9 (2018) 2561-2572.
- [87] I. Hutchings, P. Shipway, *Tribology: friction and wear of engineering materials*, Butterworth-Heinemann, 2017.
- [88] S. Affatato, Tribological interactions of modern biomaterials used in total hip arthroplasty (THA), *Perspect Total Hip Arthroplast*, (2014).
- [89] J.-H. Ji, C.-W. Guan, Y.-H. Fu, Effect of micro-dimples on hydrodynamic lubrication of textured sinusoidal roughness surfaces, *Chinese Journal of Mechanical Engineering*, 31 (2018) 1-8.
- [90] J.P. Davim, *Tribology for engineers: A practical guide*, Elsevier, 2011.
- [91] M.F.B. Abdollah, T.B. Tuan, M.A. Salim, M.Z. Akop, R. Ismail, H. Musa, *Proceedings of Mechanical Engineering Research Day 2017*, Centre for Advanced Research on Energy, 2017.
- [92] G.B. Thurston, Viscoelastic properties of blood and blood analogs, *Advances in hemodynamics and hemorheology*, 1 (1996) 1-30.
- [93] T.G. Goktekin, A.W. Bargteil, J.F. O'Brien, A method for animating viscoelastic fluids, *ACM SIGGRAPH 2004 Papers*, 2004, pp. 463-468.
- [94] C. Zhang, *Understanding the wear and tribological properties of ceramic matrix composites*, *Advances in ceramic matrix composites*, Elsevier, 2014, pp. 312-339.

- [95] H. Spikes, Mixed lubrication—an overview, *Lubrication Science*, 9 (1997) 221-253.
- [96] A. Chyr, M. Qiu, J.W. Speltz, R.L. Jacobsen, A.P. Sanders, B. Raeymaekers, A patterned microtexture to reduce friction and increase longevity of prosthetic hip joints, *Wear*, 315 (2014) 51-57.
- [97] B. Behera, P. Hari, 13-Friction and other aspects of the surface behavior of woven fabrics, *Woven Textile Structure*, Woodhead Publishing, (2010) 230-242.
- [98] M. Varenberg, Towards a unified classification of wear, *Friction*, 1 (2013) 333-340.
- [99] D. Gropper, L. Wang, T.J. Harvey, Hydrodynamic lubrication of textured surfaces: a review of modeling techniques and key findings, *Tribology International*, 94 (2016) 509-529.
- [100] A. Bartkowska, D. Bartkowski, D. Przestacki, M. Talarczyk, Microstructure and selected properties of boronized layers produced on C45 and CT90 steels after modification by diode laser, *Archives of Mechanical Technology and Materials*, 36 (2016).
- [101] V. Mammadov, K. Tacon, B. Davies, N. Ahmedov, Coatings help to improve centrifugal pump reliability, *Institution of Mechanical Engineers-12th European Fluid Machinery Congress*, 2014, pp. 67-77.
- [102] M. Doñu-Ruiz, N. López-Perrusquia, A. Renteria-Salcedo, M. Flores-Martinez, E. Rodriguez-De Anda, S. Muhl, C. Hernández-Navarro, E. García, Tribocorrosion behavior of boride coating on CoCrMo alloy produced by thermochemical process in 0.35% NaCl solution, *Surface and Coatings Technology*, 425 (2021) 127698.
- [103] D. Landolt, S. Mischler, *Tribocorrosion of passive metals and coatings*, Elsevier, 2011.
- [104] A. Bazzoni, S. Mischler, N. Espallargas, Tribocorrosion of pulsed plasma-nitrided CoCrMo implant alloy, *Tribology Letters*, 49 (2013) 157-167.

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Categorización de los biomateriales basada en su interacción con el tejido circundante (traducido) [11]. | 7 |
| Tabla 2. Propiedades mecánicas de biomateriales metálicos (traducido) [23]. | 11 |
| Tabla 3. Efecto de la corrosión de ciertos elementos metálicos dentro del cuerpo humano (traducido) [1]. | 15 |
| Tabla 4. Ejemplos de tratamientos superficiales usados actualmente en implantes cadera y rodilla (traducido) [2]. | 17 |
| Tabla 5. Pérdida de peso y velocidades de desgaste de cobalto puro sin boronizar y boronizado (traducido) [33]. | 23 |
| Tabla 6. Intervalos de temperatura y tiempo de boronizado empleados. | 43 |
| Tabla 7. Valores correspondientes a cada uno de los parámetros que se variaron durante la optimización del texturizado láser. | 50 |
| Tabla 8. Principales características del láser SIF-M2030 empleado. | 50 |
| Tabla 9. Parámetros de los ensayos tribológicos. | 53 |
| Tabla 10. Concentración iónica nominal del SBF comparada con la que se encuentra en el plasma sanguíneo humano (traducido) [65]. | 54 |
| Tabla 11. Composición química estándar de la solución de Hank (traducido) [42]. | 55 |
| Tabla 12. Parámetros de los ensayos de tribocorrosión. | 56 |
| Tabla 13. Valores de dureza Vickers obtenidos sobre las superficies boronizadas. | 65 |
| Tabla 14. Espesores obtenidos en cada zona de las superficies boronizadas. | 65 |
| Tabla 15. Ajuste de parámetros para la optimización de los hoyuelos obtenidos por texturizado láser. | 79 |
| Tabla 16. Parámetros seleccionados para el texturizado láser. | 79 |
| Tabla 17. Parámetros finales fijos del proceso de texturizado láser. | 84 |
| Tabla 18. Parámetros finales variables del proceso de texturizado láser. | 84 |
| Tabla 19. Descripción de parámetros de texturizado usados para llevar a cabo las pruebas tribológicas. | 85 |

| | |
|--|-----|
| Tabla 20. Rugosidad superficial (Ra) y profundidad de hoyuelo (ΔZ) de las muestras empleadas para los ensayos tribológicos..... | 86 |
| Tabla 21. Dureza Vickers (HV) de la zona adyacente a los hoyuelos, y de la muestra sin texturizar..... | 88 |
| Tabla 22. Descripción de parámetros de texturizado + boronizado usados para llevar a cabo las pruebas tribológicas. “B” hace referencia al proceso de boronizado. | 97 |
| Tabla 23. Rugosidad superficial (Ra) de las muestras texturizadas + boronizadas empleadas para los ensayos tribológicos. | 97 |
| Tabla 24. Valores utilizados para calcular las velocidades de corrosión. | 105 |
| Tabla 25. Velocidades de corrosión y resultados electroquímicos obtenidos después de los ensayos C_o y C_w | 106 |
| Tabla 26. Parámetros de la contribución sinérgica en la prueba de tribocorrosión. | 117 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Componentes y colocación de un implante total de cadera dentro del cuerpo humano (traducido) [10]. | 12 |
| Figura 2. Evidencia de decoloración en el tejido circundante a un implante metálico (zona contorneada en azul). | 14 |
| Figura 3. Tiempo de regeneración de películas de óxidos superficiales para varias aleaciones (traducido) [1]. | 16 |
| Figura 4. Representación esquemática de la difusión de boro. | 18 |
| Figura 5. Diagrama de Fases Co – B [40]. | 20 |
| Figura 6. Micrografías de las fases de boruros de cobalto: a) 1223 K, d) 1273 K, y microdurezas en función de la carga para las fases CoB: b) 1223 K, c) 1273 K, y Co ₂ B: e) 1223 K, f) 1273 K [3]. | 21 |
| Figura 7. Gráficas de contorno donde se describe la evolución de las capas de boruros en la aleación de cobalto ASTM F-75: (A) Capa Co ₂ B, (B) Capa CoB (traducido) [41]. | 22 |
| Figura 8. Perfiles de dureza Vickers de las capas de boruros en función del tiempo de boronizado para una temperatura de 1248 K (traducido) [41]. | 23 |
| Figura 9. Relación entre la temperatura y tiempo de boronizado con el espesor de capa boronizada en cobalto puro (traducido) [33]. | 24 |
| Figura 10. Pérdida de volumen calculada en la superficie de la aleación de cobalto ASTM F-75 sin boronizar y boronizada (traducido) [34]. | 25 |
| Figura 11. Variación del coeficiente de fricción obtenido en la superficie de la aleación de cobalto ASTM F-75: a) sin boronizar, y boronizada a: b)1223K – 6 h, c) 1248 K – 8 h, d)1273 K – 10 h (traducido) [34]. | 26 |
| Figura 12. Resultados obtenidos de los ensayos de tribocorrosión en una aleación de cobalto ASTM F-1537 sin boronizar y boronizada, en donde: a) Perfil de huella de desgaste, b) Curvas de polarización (traducido) [42]. | 27 |
| Figura 13. Componentes básicos de un sistema láser [Adaptado de University of Southampton http://www.orc.soton.ac.uk/61.html]. | 29 |

| | |
|---|----|
| Figura 14. Efecto del tipo de láser en la morfología superficial de hierro fundido gris procesado mediante LST: (a), (b) láser de milisegundos, (c), (d) láser de nanosegundos, y (e), (f) láser de femtosegundos [50]..... | 31 |
| Figura 15. Tipos de distribución de intensidad durante el texturizado láser [Disponible en: http://www.lásercomponents.com]..... | 32 |
| Figura 16. Representación 3D de surcos texturizados sobre una aleación Ti6Al4V [55]. | 34 |
| Figura 17. Posibles locaciones de las diferentes superficies texturizadas en los componentes femoral y acetabular de un implante total de cadera (traducida) [47]..... | 35 |
| Figura 18. Ilustración esquemática de surcos obtenidos mediante LST. Los surcos están marcados en rojo y los espacios en blanco [56]. | 36 |
| Figura 19. a) Esquema de contacto de la contraparte de Si ₃ N ₄ con la superficie texturizada de titanio. b) Ilustración del proceso de corrosión en la superficie texturizada de titanio [57]..... | 37 |
| Figura 20. Patrones de texturizado realizados sobre discos de CoCr en forma de: a) línea, b) malla, c) hoyuelos y d) superficie completa [6]. | 38 |
| Figura 21. Velocidad de desgaste y coeficiente de fricción para cada uno de los patrones de texturizado sobre discos de aleación CoCr (traducido) [6]. | 39 |
| Figura 22. Porcentaje de reducción del coeficiente de fricción comparado con el porcentaje de densidad de surcos para carburos cementados texturizados + recubiertos con W-S-C (traducido) [58]. | 40 |
| Figura 23. Mecanismo de deposición del recubrimiento WS ₂ sobre la superficie texturizada del carburo cementado WC/TiC/Co [59]. | 41 |
| Figura 24. Esquema de la metodología experimental llevada a cabo en el presente proyecto. | 42 |
| Figura 25. Representación esquemática del proceso de boronizado. | 44 |
| Figura 26. Procedimiento experimental para preparación de muestras histopatológicas. | 47 |
| Figura 27. Metodología para llevar a cabo ensayos de citotoxicidad MTT de acuerdo con la norma ISO 10993-5: 2009..... | 48 |

| | |
|--|----|
| Figura 28. Esquema representativo de los patrones de texturizado obtenidos en la superficie de las muestras de CoCrMo. | 51 |
| Figura 29. Imagen ejemplo de las medidas de dureza Vickers llevadas a cabo en la zona adyacente a la superficie texturizada. | 52 |
| Figura 30. Montaje experimental de las pruebas de tribocorrosión llevadas en cabo en el equipo UMT-2. | 55 |
| Figura 31. Gráfica de densidad de corriente vs. sobrepotencial, en donde a bajos sobrepotenciales la relación es lineal [74]. | 58 |
| Figura 32. Relación entre las pendiente Tafel con el E_{corr} [76]. | 60 |
| Figura 33. Superficie boronizada a 750°C durante 6 horas. | 63 |
| Figura 34. Superficie boronizada a 850°C durante: (a) 4 horas, (b) 6 horas. | 64 |
| Figura 35. Superficie boronizada a 950°C durante: (a) 4 horas, (b) 6 horas. | 64 |
| Figura 36. Espectro de DRX obtenido para la muestra boronizada a 950°C por 6 horas. | 66 |
| Figura 37. Coeficientes de difusión en función de la temperatura calculados para las fases CoB y Co ₂ B. | 67 |
| Figura 38. Energía de activación calculada para las fases CoB y Co ₂ B. | 68 |
| Figura 39. Resultados de histopatología de las muestras: a) sin tratar, b) boronizada a 850°C – 6 h, c) boronizada a 950°C – 6h. | 69 |
| Figura 40. Ejemplificación de un proceso infeccioso en tejidos animales. | 70 |
| Figura 41. Porcentaje de viabilidad celular promedio para las condiciones superficiales empleadas. | 71 |
| Figura 42. Imágenes obtenidas por microscopía de fluorescencia de: a) muestra sin tratar, b) muestra boronizada, en contacto con el medio celular. | 72 |
| Figura 43. Imágenes de microscopía de fluorescencia de las células vivas del medio celular atacado con naranja de acridina, y bromuro de etidio: a) sin tratar, b) boronizada a 850°C, c) boronizada a 950°C. | 73 |
| Figura 44. Haz gaussiano obtenido en superficies texturizadas con láser. | 74 |
| Figura 45. Imágenes de microscopía óptica obtenidas sobre la superficie texturizada al variar la velocidad de grabado, con una frecuencia de 180 kHz. | 75 |

| | |
|---|----|
| Figura 46. Imágenes de microscopía óptica obtenidas sobre la superficie texturizada al variar la velocidad de repetición (frecuencia), con una velocidad de grabado de 100 mm/s. | 76 |
| Figura 47. Imágenes de microscopía óptica obtenidas sobre la superficie texturizada al variar la potencia, la velocidad de grabado, y el número de pasadas. | 78 |
| Figura 48. Imágenes de microscopía confocal obtenidas sobre la superficie texturizada al variar la potencia, la velocidad de grabado, y el número de pasadas. | 78 |
| Figura 49. Imágenes de MEB obtenidas sobre la superficie texturizada al variar la potencia, la frecuencia, y el número de pasadas. | 81 |
| Figura 50. Composición elemental obtenida por EDS de la superficie texturizada a 70% potencia, con 3 pasadas. | 82 |
| Figura 51. Resultados Raman de las diferentes superficies texturizadas a 6 pasadas: a) no texturizada, (b) 70%P-140kHz, (c) 80%P-140kHz, (d) 90%P-140kHz, (e) 70%P-210kHz, (f) 80%P-210kHz, and (g) 90%P-210kHz. | 82 |
| Figura 52. Resultados DRX de las diferentes superficies texturizadas a 6 pasadas: a) no texturizada, (b) 70%P-140kHz, (c) 80%P-140kHz, (d) 90%P-140kHz, (e) 70%P-210kHz, (f) 80%P-210kHz, and (g) 90%P-210kHz. | 83 |
| Figura 53. Profundidades obtenidas por los hoyuelos al variar la potencia y el número de pasadas para un diámetro de hoyuelo de 200 μm | 87 |
| Figura 54. Velocidades de desgaste calculadas para cada una de las muestras texturizadas empleadas. | 89 |
| Figura 55. Variación del Coeficiente de fricción (COF) durante las pruebas tribológicas de las muestras texturizadas y no texturizada. | 92 |
| Figura 56. Imágenes de MEB obtenidas después de las pruebas tribológicas en la huella de desgaste de la muestra M0: (a) abrasión, y (b) adhesión. | 95 |
| Figura 57. Imágenes de MEB obtenidas después de las pruebas tribológicas en las huellas de desgaste de las muestras: (a) M2, (b) M3, (c) M6, y (d) M8. | 96 |
| Figura 58. Superficie texturizada a 210 KHz, 70% de potencia, y 6 pasadas, con un tratamiento posterior de boronizado a 950°C durante 6 horas. | 98 |

| | |
|--|-----|
| Figura 59. Perfil de Dureza construido para la muestra B4. | 99 |
| Figura 60. Velocidades de desgaste calculadas para cada una de las muestras texturizadas + boronizadas empleadas. | 100 |
| Figura 61. Variación del Coeficiente de fricción (COF) durante las pruebas tribológicas de las muestras texturizadas y no texturizada. | 102 |
| Figura 62. Imágenes de MEB obtenidas después de las pruebas tribológicas en las huellas de desgaste de las muestras: (a) B1, (b) B2, (c) B3, y (d) B4.. | 103 |
| Figura 63. Comportamiento del potencial E_{ocp} para cada condición superficial empleada. | 104 |
| Figura 64. Curvas de polarización de Tafel estimadas después de los ensayos C_o y C_w | 105 |
| Figura 65. Comportamiento del COF durante los ensayos de C_w | 108 |
| Figura 66. Imágenes de MEB obtenidas sobre las huellas de desgaste después de los ensayos C_w en las muestras: (a) M0*, (b) M3* y (c) B4*. | 109 |
| Figura 67. Perfil transversal de las huellas de desgaste generadas durante los ensayos W_o y T. | 110 |
| Figura 68. Velocidades de desgaste obtenidas después de los ensayos W_o y T. | 111 |
| Figura 69. E_{ocp} medido antes, durante, y después de los ensayos de T. | 113 |
| Figura 70. Comportamiento del coeficiente de fricción durante los ensayos W_o y T. | 114 |
| Figura 71. Imágenes de MEB obtenidas sobre las huellas de desgaste después de los ensayos W_o en las muestras: (a) M0*, (b) M3*, y (c) B4*. | 115 |
| Figura 72. Imágenes de MEB obtenidas sobre las huellas de desgaste después de los ensayos T en las muestras: (a) M0*, (b) M3*, y (c) B4*. | 116 |
| Figura 73. Comparación de factores sinérgicos adimensionales para las tres condiciones superficiales. | 119 |
| Figura 74. Resultados comparativos de las principales variables de estudio en el presente trabajo de investigación. | 120 |

APÉNDICES

A1. Cálculos de las presiones de contacto hertzianas:

A1.1. Bola de alúmina – superficie aleación CoCrMo

Hertzian Contact Stress Calculator:

| INPUT PARAMETERS | | | |
|--|-------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| Parameter | Object-1 | Object-2 | Unit |
| Object shape | <input type="text" value="Sphere"/> | <input type="text" value="Plane"/> | |
| Poisson's ratio [ν_1, ν_2] | <input type="text" value="0.26"/> | <input type="text" value="0.3"/> | |
| Elastic modulus [E_1, E_2] | <input type="text" value="380"/> | <input type="text" value="210"/> | <input type="text" value="GPa"/> |
| Diameter of object [d_1, d_2] | <input type="text" value="4.8"/> | | <input type="text" value="mm"/> |
| Force [F] | <input type="text" value="20"/> | | <input type="text" value="N"/> |
| | | | |
| <input type="button" value="Calculate"/> | | | |

| RESULTS | | | |
|---|--------|-------|-------|
| Parameter | Obj-1 | Obj-2 | Unit |
| Maximum Hertzian contact pressure [p_{max}] | 2443.3 | | MPa ▾ |
| Max shear stress [τ_{max}] | 780.2 | 757.5 | |
| Depth of max shear stress [z] | 0.029 | 0.03 | mm ▾ |
| Circular contact area diameter [2a] | 0.125 | | |

A1.2. Bola de alúmina-superficie boronizada

Hertzian Contact Stress Calculator:

| INPUT PARAMETERS | | | |
|--|-------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| Parameter | Object-1 | Object-2 | Unit |
| Object shape | <input type="text" value="Sphere"/> | <input type="text" value="Plane"/> | |
| Poisson's ratio $[v_1, v_2]$ | <input type="text" value="0.26"/> | <input type="text" value="0.3"/> | |
| Elastic modulus $[E_1, E_2]$ | <input type="text" value="380"/> | <input type="text" value="380"/> | <input type="text" value="GPa"/> |
| Diameter of object $[d_1, d_2]$ | <input type="text" value="4.8"/> | | <input type="text" value="mm"/> |
| Force $[F]$ | <input type="text" value="20"/> | | <input type="text" value="N"/> |
| | | | |
| <input type="button" value="Calculate"/> | | | |

| RESULTS | | | |
|---|--------|-------|-------|
| Parameter | Obj-1 | Obj-2 | Unit |
| Maximum Hertzian contact pressure [p _{max}] | 3057.5 | | MPa ▾ |
| Max shear stress [τ _{max}] | 976.3 | 947.9 | |
| Depth of max shear stress [z] | 0.026 | 0.027 | mm ▾ |
| Circular contact area diameter [2a] | 0.112 | | |

A2. Validación Estadística por ANOVA (Minitab) de los resultados tribológicos de las superficies texturizadas de la etapa III

HOJA DE TRABAJO 1

ANOVA de un solo factor: Resistencia al desgaste vs. Condición texturizado

Hipótesis Nula: No existe una diferencia significativa en la resistencia al desgaste de la superficie de la aleación de cobalto ASTM F-1537 al emplear 8 condiciones de texturizado diferentes.

Hipótesis alternativa: Sí existe una diferencia significativa en la resistencia al desgaste de la superficie de la aleación de cobalto ASTM F-1537 al emplear 8 condiciones de texturizado diferentes.

Método

Hipótesis nula Todas las medias son iguales
Hipótesis alterna No todas las medias son iguales
Nivel de significancia $\alpha = 0.05$

Se presupuso igualdad de varianzas para el análisis.

Información del factor

| Factor | Niveles Valores |
|-----------------------|--------------------------|
| Condición texturizado | 8 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 |

Análisis de Varianza

| Fuente | GL | SC | Ajust. MC | Ajust. Valor F | Valor p |
|-----------------------|----|----------|-----------|----------------|---------|
| Condición texturizado | 7 | 0.000000 | 0.000000 | 1963.18 | 0.000 |
| Error | 8 | 0.000000 | 0.000000 | | |
| Total | 15 | 0.000000 | | | |

Resumen del modelo

| S | R-cuadrado | R-cuadrado(ajustado) | R-cuadrado (pred) |
|-----------|------------|----------------------|-------------------|
| 0.0000000 | 99.94% | 99.89% | 99.77% |

Medias

| Condición texturizado | N | Media | Desv.Est. | IC de 95% |
|-----------------------|---|----------|-----------|----------------------|
| 1 | 2 | 0.000003 | 0.000000 | (0.000003, 0.000003) |
| 2 | 2 | 0.000003 | 0.000000 | (0.000003, 0.000004) |
| 3 | 2 | 0.000000 | 0.000000 | (0.000000, 0.000000) |
| 4 | 2 | 0.000001 | 0.000000 | (0.000001, 0.000001) |
| 5 | 2 | 0.000001 | 0.000000 | (0.000001, 0.000001) |
| 6 | 2 | 0.000002 | 0.000000 | (0.000002, 0.000002) |
| 7 | 2 | 0.000002 | 0.000000 | (0.000001, 0.000002) |
| 8 | 2 | 0.000000 | 0.000000 | (0.000000, 0.000000) |

Desv.Est. agrupada = 3.902638E-08

A3. Cálculos correspondientes de EW

| Datos para peso equivalente Aleación Co ASTM F-1537 | | | | |
|---|------------|------------|----------|--------------|
| Elementos | %Elementos | %Elementos | Valencia | Peso atómico |
| Cr | (26 - 30) | 28 | 3 | 51.9961 |
| Mo | (5-7) | 6 | 3 | 95.95 |
| Co | Balance | 66 | 2 | 58.9331 |

| Datos para peso equivalente fase CoB | | | | |
|--------------------------------------|------------|------------|----------|--------------|
| Elementos | %Elementos | %Elementos | Valencia | Peso atómico |
| B | (32-50) | 41 | 3 | 10.811 |
| Co | Balance | 59 | 2 | 58.9331 |

| Datos para peso equivalente fase Co ₂ B | | | | |
|--|------------|------------|----------|--------------|
| Elementos | %Elementos | %Elementos | Valencia | Peso atómico |
| B | (25-32) | 28.5 | 3 | 10.811 |
| Co | Balance | 71.5 | 2 | 58.9331 |

| | |
|------------------------------|------------|
| Gramos equivalentes Q (g) | 4.92301742 |
| Peso equivalente EW en 100 g | 20.3127455 |

| | |
|------------------------------|------------|
| Gramos equivalentes Q (g) | 13.3795713 |
| Peso equivalente EW en 100 g | 7.47408104 |

| | |
|------------------------------|------------|
| Gramos equivalentes Q (g) | 10.3350918 |
| Peso equivalente EW en 100 g | 9.67577279 |

To calculate the alloy equivalent weight, the following approach may be used. Consider a unit mass of alloy analyzed. The electron equivalent for 1 g of an alloy, Q , is then:

$$Q = \frac{1}{\sum \frac{w_i}{W_i}}$$

where:

- w_i = the mass fraction of the i^{th} element in the alloy,
- W_i = the atomic weight of the i^{th} element in the alloy, and
- m = the valence of the i^{th} element of the alloy.

Therefore, the alloy equivalent weight, EW , is the reciprocal of this quantity:

$$EW = \frac{1}{\sum \frac{w_i}{W_i}}$$

| | |
|------------------------------|------------|
| EW (CoB + Co ₂ B) | 17.1498538 |
|------------------------------|------------|

A4. Cálculos de la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y de la resistencia a la polarización (R_p)

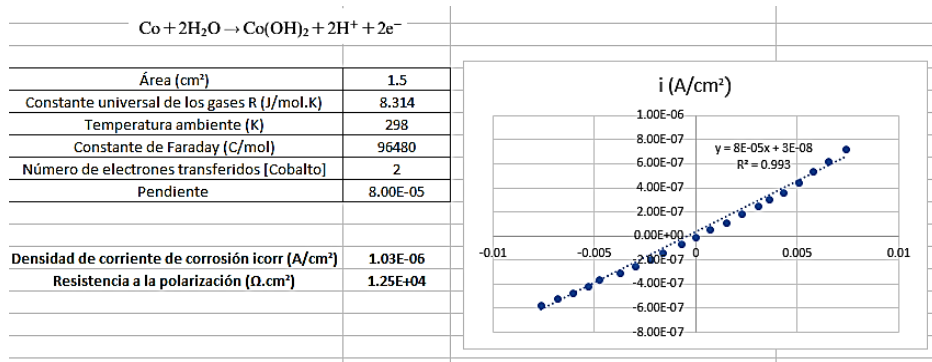
A4.1. Sin influencia del desgaste para muestra M0*

| | |
|--|----------|
| $\text{Co} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ | |
| Área (cm ²) | 1.5 |
| Constante universal de los gases R (J/mol.K) | 8.314 |
| Temperatura ambiente (K) | 298 |
| Constante de Faraday (C/mol) | 96480 |
| Número de electrones transferidos [Cobalto] | 2 |
| Pendiente | 1.00E-06 |
| Densidad de corriente de corrosión i_{corr} (A/cm ²) | 1.28E-08 |
| Resistencia a la polarización (Ω.cm ²) | 1.00E+06 |

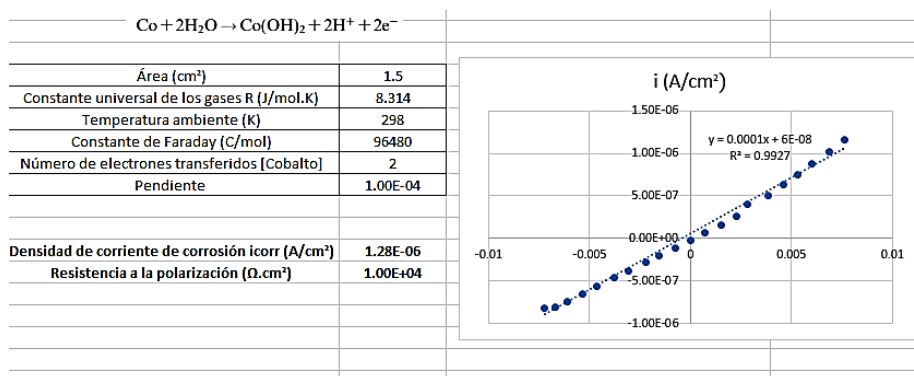
A4.2. Con influencia del desgaste para muestra M0*

| | |
|---|----------|
| Área (cm ²) | 1.5 |
| Constante universal de los gases R (J/mol.K) | 8.314 |
| Temperatura ambiente (K) | 298 |
| Constante de Faraday (C/mol) | 96480 |
| Número de electrones transferidos [Cobalto] | 2 |
| Pendiente | 2.00E-04 |
| Densidad de corriente de corrosión i_{corr} (A/cm ²) | 2.57E-06 |
| Resistencia a la polarización (Ω.cm ²) | 5.00E+03 |

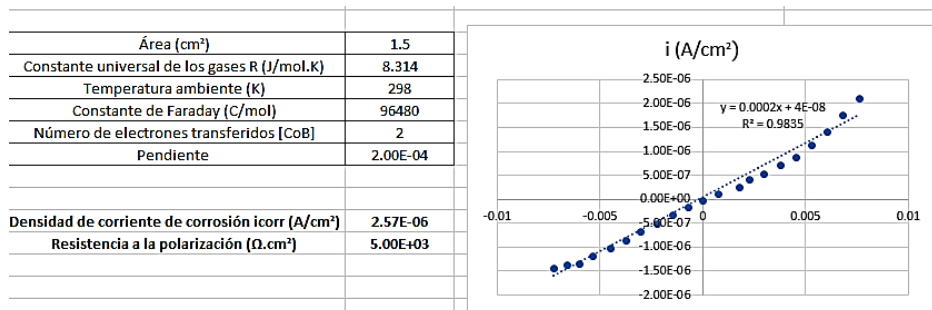
A4.3. Sin influencia del desgaste para muestra M3*



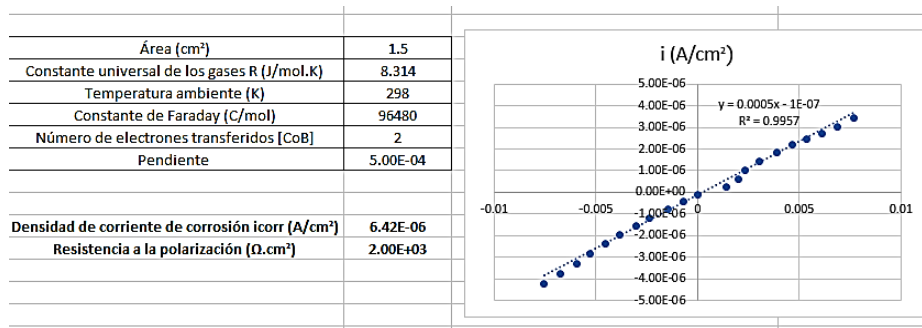
A4.4. Con influencia del desgaste para muestra M3*



A4.5. Sin influencia del desgaste para muestra B4*

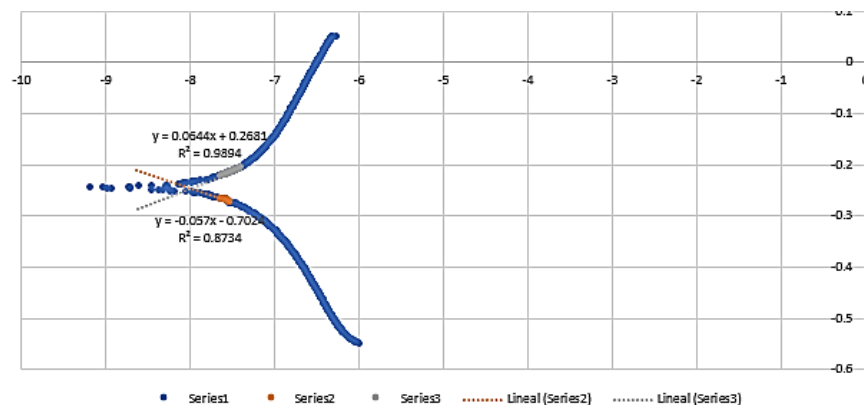


A4.6. Con influencia del desgaste para muestra B4*



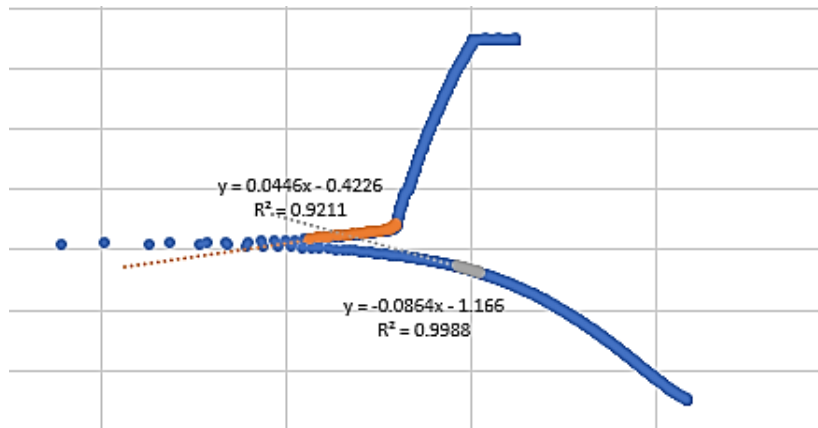
A5. Determinación de las pendientes Tafel anódica (β_a) y catódica (β_c), y del potencial de corrosión (E_{corr}) a través de las curvas de polarización.

A5.1. Sin influencia del desgaste para muestra M0*



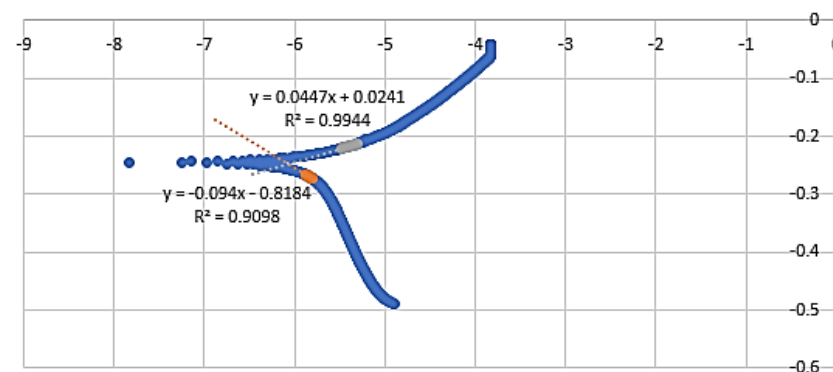
| | |
|--|----------|
| R_p [Ω .cm ²] | 1.00E+06 |
| β_a [V/década] | 0.0644 |
| β_c [V/década] | -0.057 |
| i_{corr} campo alto [A/cm ²] | 1.31E-08 |
| E_{corr} [V] | -0.245 |
| i_{corr} campo bajo [A/cm ²] | 1.28E-08 |

A5.2. Con influencia del desgaste para muestra M0*



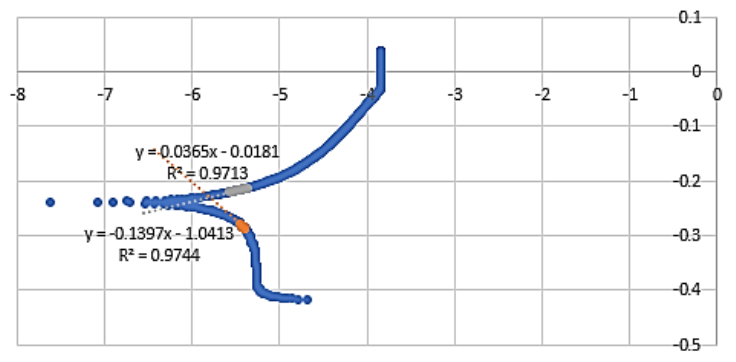
| | |
|-----------------------------------|----------|
| Rp [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] | 5.00E+03 |
| β_a [V/década] | 0.0446 |
| β_c [V/década] | -0.0864 |
| icorr campo alto [A/cm²] | 2.55E-06 |
| Ecorr [V] | -0.677 |
| icorr campo bajo [A/cm²] | 2.57E-06 |

A5.3. Sin influencia del desgaste para muestra M3*



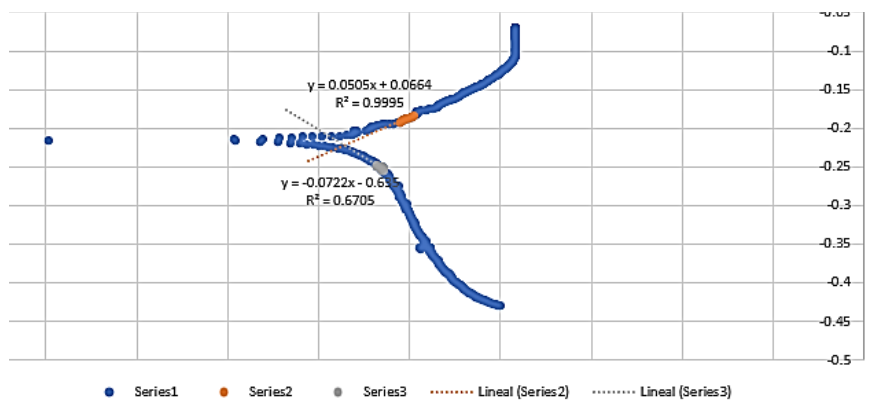
| | |
|-----------------------------------|-------------|
| Rp [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] | 1.25E+04 |
| β_a [V/década] | 0.0447 |
| β_c [V/década] | -0.094 |
| icorr campo alto [A/cm²] | 1.05234E-06 |
| Ecorr [V] | -0.248 |
| icorr campo bajo [A/cm²] | 1.03E-06 |

A5.4. Con influencia del desgaste para muestra M3*



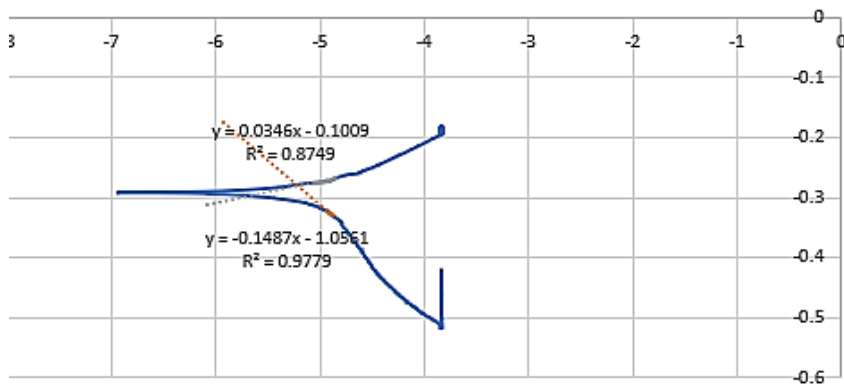
| | |
|-----------------------------------|----------|
| Rp [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] | 1.00E+04 |
| β_a [V/década] | 0.0365 |
| β_c [V/década] | -0.1397 |
| icorr campo alto [A/cm2] | 1.26E-06 |
| Ecorr [V] | -0.2303 |
| icorr campo bajo [A/cm2] | 1.28E-06 |

A5.5. Sin influencia del desgaste para muestra B4*



| | |
|-----------------------------------|------------|
| Rp [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] | 5.00E+03 |
| β_a [V/década] | 0.0505 |
| β_c [V/década] | -0.0722 |
| icorr campo alto [A/cm2] | 2.5806E-06 |
| Ecorr [V] | -0.218 |
| icorr campo bajo [A/cm2] | 2.57E-06 |

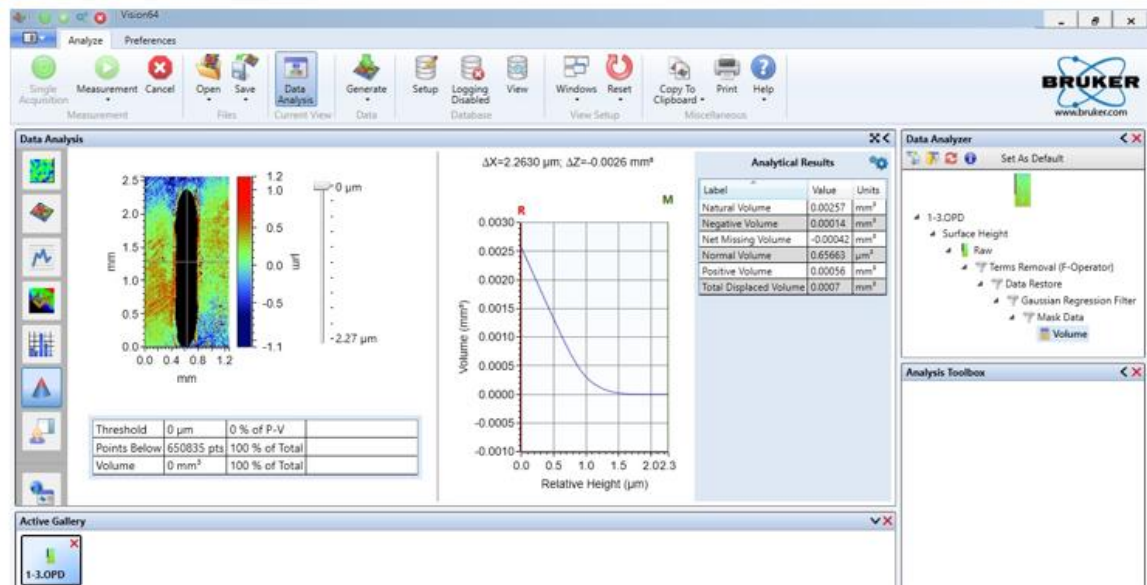
A5.6. Con influencia del desgaste para muestra B4*



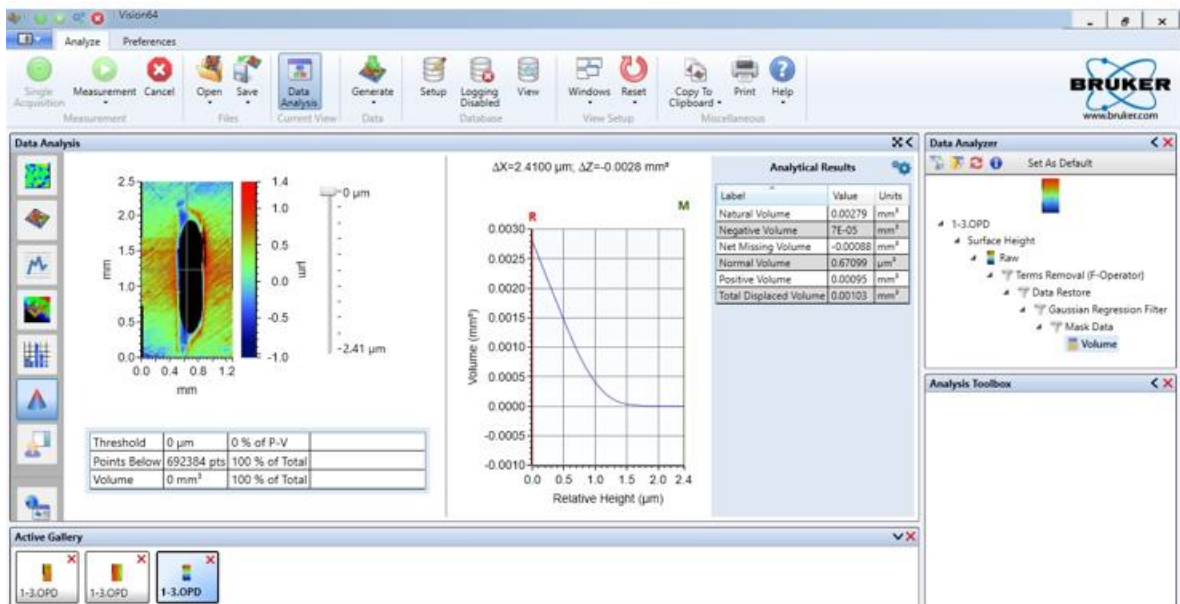
| | |
|---|-------------|
| R_p [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] | 2.50E+03 |
| β_a [V/década] | 0.0346 |
| β_c [V/década] | -0.1487 |
| $i_{\text{corr campo alto}}$ [A/cm ²] | 4.87518E-06 |
| E_{corr} [V] | -0.279 |
| $i_{\text{corr campo bajo}}$ [A/cm ²] | 5.14E-06 |

A6. Determinación de la pérdida de volumen V_{per} durante los ensayos de desgaste sin influencia de la corrosión (W_o) y de tribocorrosión (T).

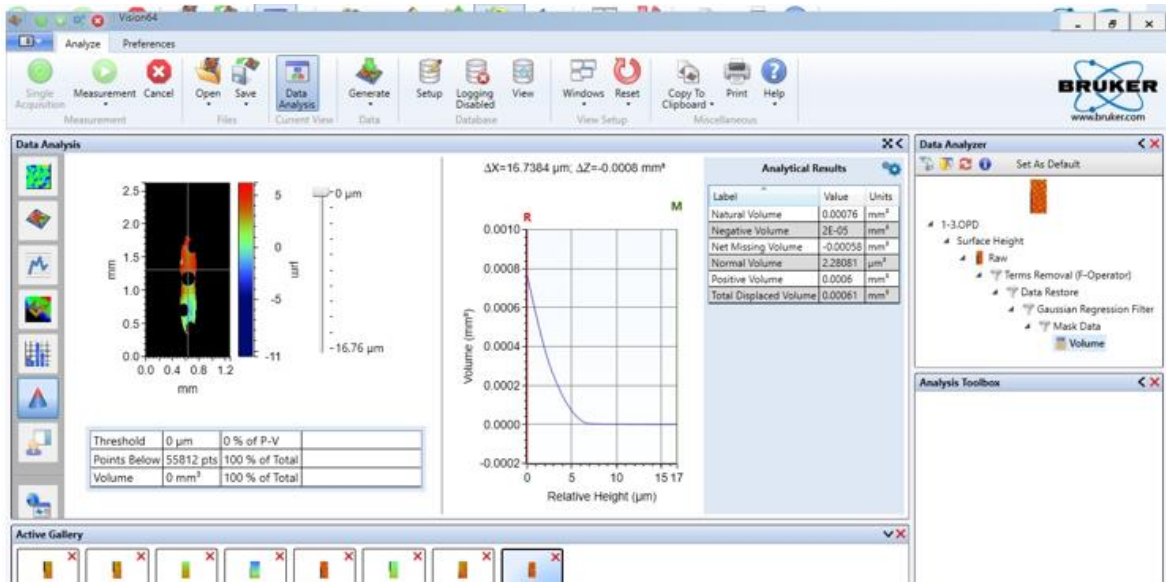
A6.1. V_{per} en W_o para muestra M0*



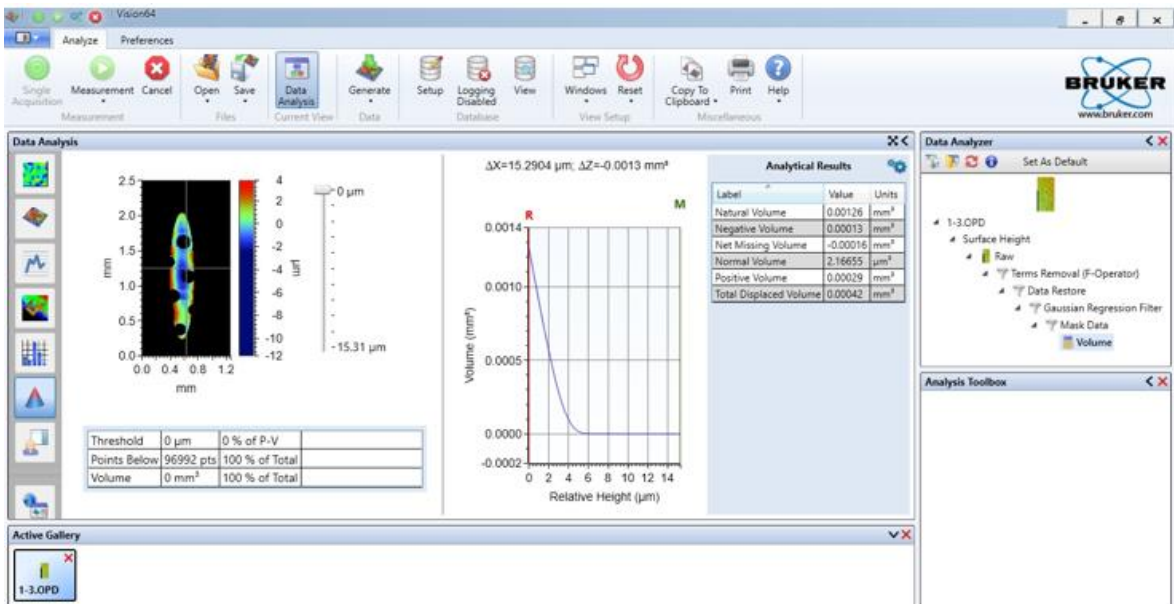
A6.2. V_{per} en T para muestra M0*



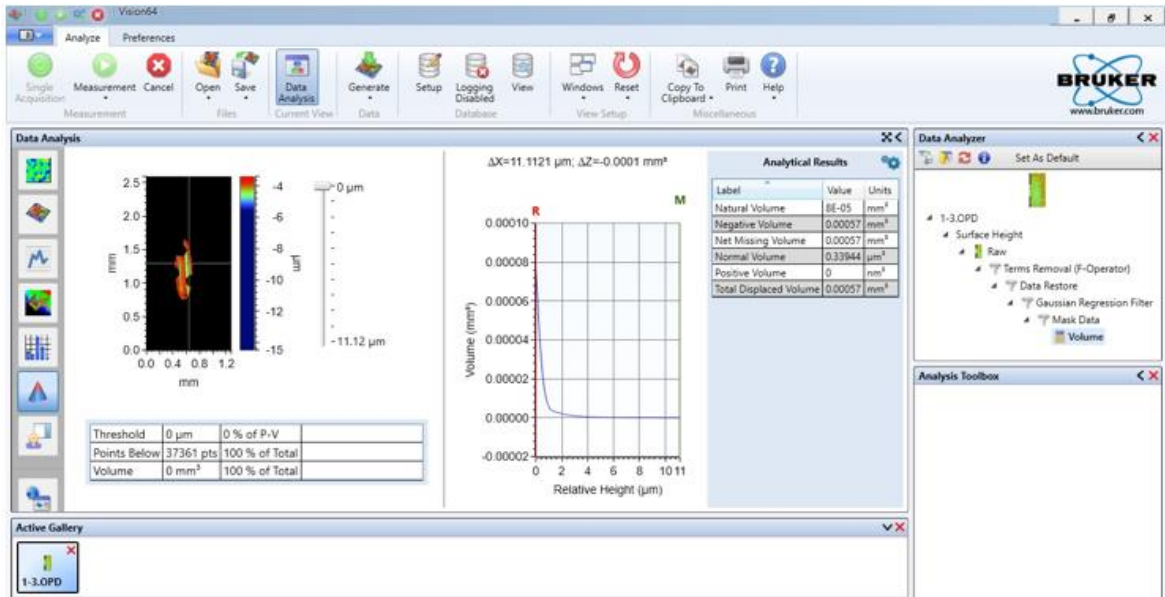
A6.3. V_{per} en W_o para muestra M3*



A6.4. V_{per} en T para muestra M3*



A6.5. V_{per} en W_o para muestra B4*



A6.6. V_{per} en T para muestra B4*

