

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO**



**ESTUDIO DEL PROCESO DE BORONIZADO Y DE LOS RECUBRIMIENTOS  
DÚPLEX EN LA SUPERFICIE DE LA ALEACIÓN DE COBALTO ASTM F – 75**

**POR**

**CARLOS ANDRÉS CUAO MOREU**

**TESIS**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA  
MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

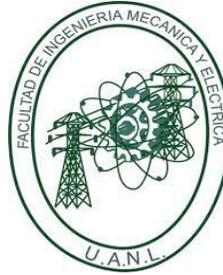
**CIUDAD UNIVERSITARIA**

**MAYO DEL 2018**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO**



**ESTUDIO DEL PROCESO DE BORONIZADO Y DE LOS RECUBRIMIENTOS  
DÚPLEX EN LA SUPERFICIE DE LA ALEACIÓN DE COBALTO ASTM F -75**

**POR**

**CARLOS ANDRÉS CUAO MOREU**

**TESIS**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA  
MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

**CIUDAD UNIVERSITARIA**

**MAYO DEL 2018**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA  
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

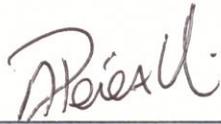
Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la tesis titulada "ESTUDIO DEL PROCESO DE BORONIZADO Y DE LOS RECUBRIMIENTOS DÚPLEX EN LA SUPERFICIE DE LA ALEACIÓN DE COBALTO ASTM F – 75" realizada por el alumno Carlos Andrés Cua Moreu, con número de matrícula 1883750, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales.

El Comité de Tesis



Dr. Marco Antonio Loudovic Hernández Rodríguez

Asesor



Dr. Alberto Pérez Unzueta

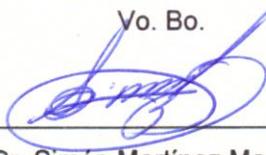
Revisor



Dr. Melvyn Alvarez Vera

Revisor

Vo. Bo.



Dr. Simón Martínez Martínez

Subdirector de Estudios de Posgrado



San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Junio del 2018

## *Dedicatoria*

*A mis padres, motor de mi vida y quienes han sido mi total apoyo en cada una de las decisiones que he tomado en mi vida.*

*A mis hermanos y mi sobrina, que de alguna u otra manera siempre han estado allí para darme su más sincero apoyo.*

*A mi querida Susy, que siempre ha estado conmigo en cada uno de mis logros profesionales, inclusive en este a pesar de estar lejos.*

*A mis amigos de Colombia, muchas gracias por estar ahí conmigo cada vez que he necesitado de sus más sinceros abrazos y consejos, algunos desde la distancia y otros presencialmente.*

*A Dios, por permitirme despertar cada mañana.*

*Y por supuesto, este trabajo también va dedicado a mí, por auto demostrarme que con perseverancia y fe en uno mismo se pueden superar los obstáculos que nos pone la vida por más difíciles que parezcan.*

## *Agradecimientos*

*A México, primeramente, por abrirme sus puertas y permitirme crecer tanto como persona como profesionalmente.*

*Al Dr. Marco Antonio L. Hernández Rodríguez, por todo su apoyo durante el desarrollo de la tesis y haberme guiado durante mi formación de maestro, siempre voy a estar agradecido.*

*Al grupo de investigación de Biomateriales del CIDEET por también aportar su grano de arena en este largo recorrido, especialmente a mis compañeros cubanos.*

*A los Profesores y demás personal del CIDEET (FIME) así como a los integrantes del laboratorio de análisis de falla del CIIIA, por su colaboración durante el desarrollo de la tesis.*

*Al Dr. Josué Aguilar y al Dr. Melvyn Alvarez por su apoyo en el desarrollo experimental de este proyecto.*

*Y a CONACYT por su soporte económico durante mi maestría.*

## Tabla de Contenido

<b>Capítulo 1</b> .....	1
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	1
1.1. Objetivo general.....	3
1.2. Objetivos específicos .....	3
1.3. Hipótesis .....	3
1.4. Justificación .....	4
<b>Capítulo 2</b> .....	5
<b>ANTECEDENTES</b> .....	5
2.1. Generalidades de los biomateriales .....	5
2.1.1. Aleaciones Base Cobalto.....	6
2.2. Modificación superficial en aleaciones de cobalto .....	7
2.2.1. Tratamiento Termoquímico difusional de boro.....	7
2.2.2. Deposición Física en Fase Vapor .....	11
2.2.3. Recubrimientos dúplex .....	13
<b>Capítulo 3</b> .....	16
<b>EXPERIMENTACIÓN</b> .....	16
3.1. Preparación de muestras .....	16
3.2. Proceso de boronizado.....	17
3.3. Caracterización superficial del boronizado .....	18
3.3.1. Caracterización morfológica, mecánica y química.....	18
3.3.2. Caracterización tribológica.....	18
3.4. Proceso de recubrimiento dúplex .....	20
3.5. Caracterización del recubrimiento dúplex.....	20
3.5.1. Caraterización morfológica y mecánica .....	20
3.5.2. Caracterización tribológica.....	21

<b>Capítulo 4</b> .....	22
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	22
4.1. Caracterización superficial del boronizado .....	22
4.1.1. Caracterización morfológica, mecánica y química .....	22
4.1.2. Caracterización tribológica.....	27
4.2. Caracterización del recubrimiento dúplex.....	32
4.2.1. Caracterización morfológica y mecánica .....	32
4.2.2. Caracterización tribológica.....	35
<b>Capítulo 5</b> .....	39
<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b> .....	39
<b>REFERENCIAS</b> .....	42
<b>Índice de Figuras</b> .....	45
<b>Índice de Tablas</b> .....	48

## RESUMEN

La aleación CoCr es uno de los materiales más empleados para la fabricación de prótesis ortopédicas debido a su buena resistencia a la fatiga, desgaste y corrosión. Sin embargo, cuando los metales se someten a esfuerzo mecánico en presencia de los fluidos corporales ocurre una degradación de tipo mecánica / química de las prótesis, lo que causa problemas significativos como formación de residuos metálicos, liberación de iones y una respuesta clínica degenerativa del tejido que rodea al implante. El objetivo del presente trabajo consistió en investigar el comportamiento tribológico de diferentes condiciones superficiales obtenidas sobre la aleación de cobalto ASTM F-75. Para este propósito, diferentes tratamientos térmicos difusionales de boro fueron realizados con los siguientes parámetros: 1223, 1248 y 1273 K a 6, 8 y 10 horas respectivamente, además, se sinterizaron recubrimientos del tipo dúplex (combinación de: boronizado seguido de un recubrimiento PVD). Las superficies fueron caracterizadas usando microscopia electrónica de barrido (SEM), ensayos de micro y nanoindentación, pruebas de rayado y difracción de rayos X. La respuesta tribológica fue estudiada por medio de ensayos transitorios de desgaste tipo ball on disk bajo un régimen seco, donde se monitoreo el coeficiente de fricción, pérdida de masa, así como el daño superficial producido. El recubrimiento de boronizado obtenido a 1223 K y 6h mostró la mejor resistencia al desgaste, siendo esta 6 veces mayor que la resistencia al desgaste de la aleación sin recubrir. Asimismo, el recubrimiento dúplex presentó una resistencia al desgaste 1.3 mayor que la de la superficie boronizada a 1223 K – 6h.

**Palabras claves:** Tribología, Boronizado, Recubrimientos PVD, Recubrimientos dúplex, aleación CoCr

## Capítulo 1

### INTRODUCCIÓN

Los materiales metálicos han sido ampliamente usados para aplicaciones ortopédicas, debido a su excelente estabilidad mecánica en comparación con otro tipo de materiales [1]. Dentro de este grupo de metales se encuentran las aleaciones base cobalto, y en especial, la aleación ASTM F – 75 (Co-28%Cr-6%Mo, % en peso), que además de presentar buenas propiedades mecánicas [2], se utiliza en la fabricación de prótesis ortopédicas de altos requerimientos, como vástagos y cabezas femorales, componentes de tibia, entre otros [1].

Sin embargo, el principal inconveniente de emplear un material metálico como prótesis ortopédica está relacionado con su resistencia al desgaste y a la corrosión. Cuando los metales se someten a esfuerzos mecánicos en contacto con los fluidos corporales que rodean a las articulaciones, ocurre una degradación de tipo mecánica y química del implante la cual ocasiona formación de residuos metálicos, así como un incremento en la liberación de iones metálicos [2]. En el caso de las aleaciones CoCr, la toxicidad como producto de la liberación de iones metálicos de cobalto y cromo [2], conducen a una reacción negativa por parte del tejido alrededor del implante, lo que resulta en un proceso inflamatorio que genera un aflojamiento protésico requiriéndose así un re intervención quirúrgica para cambiar la prótesis dañada.

De modo que, para aprovechar las ventajas de tipo mecánico que ofrecen estas aleaciones, es necesario diseñar un sistema de protección adecuado. En años recientes, el tratamiento térmico difusional de boro conocido como boronizado (también llamado borizado) sobre aleaciones de cobalto, ha recibido un particular interés debido al mejoramiento en las propiedades mecánicas que se produce por la formación de capas de boruros de cobalto (CoB y Co<sub>2</sub>B) [3]. Así mismo,

esta clase de tratamientos termoquímicos tienen una excelente adhesión entre la capa difusiva y el sustrato metálico [4].

Por otro lado, existen diversas técnicas de recubrimiento que ayudan a incrementar la resistencia al desgaste de los materiales por medio del mejoramiento de sus propiedades mecánicas, entre los que se destaca los recubrimientos PVD (deposición física en fase vapor), ya que ayudan a mejorar el comportamiento tribológico de las superficies en términos de un bajo coeficiente de fricción y una alta resistencia al desgaste [5]. No obstante, la mayoría de recubrimientos PVD poseen una alta dureza y son rígidos en comparación con las aleaciones de cobalto, lo que ocasiona que la interfase recubrimiento – sustrato sea una zona de alta concentración de esfuerzos. De modo que, el desempeño tribológico de los recubrimientos PVD, es limitado en muchos casos por el módulo de elasticidad del sustrato, lo cual conlleva a una eventual falla de cohesión del recubrimiento [6].

Asimismo, el uso de recubrimientos dúplex, los cuales consisten en un proceso de modificación superficial seguido de una técnica de recubrimiento, han demostrado ser eficaces a la hora de mejorar la resistencia al desgaste, fatiga y corrosión de sustratos metálicos, específicamente en aceros para herramientas [7, 8]. Con este tipo de recubrimientos lo que se busca básicamente es incrementar el módulo de elasticidad de la superficie mediante alguna técnica de modificación superficial, con el fin de obtener una superficie adecuada para depositar un recubrimiento con un alto módulo de elasticidad, y así un desempeño mecánico y tribológico superior pueda ser logrado. Sin embargo, un recubrimiento dúplex del tipo boronizado + PVD depositado en la superficie de la aleación de cobalto ASTM F – 75 no ha sido estudiado aún.

Con base en las anteriores premisas, el presente trabajo de investigación, se enfoca en analizar el mejoramiento de la resistencia al desgaste de la aleación de cobalto ASTM F-75 después de ser sometida a diferentes tratamientos

difusionales de boro, así como a estudiar el comportamiento tribológico de la misma, pero recubierta mediante la tecnología dúplex (boronizado + PVD).

### **1.1. Objetivo general**

Investigar el comportamiento tribológico de la aleación de cobalto ASTM F – 75 cuando se incrementa su dureza superficial por medio de la aplicación del tratamiento difusional de boro y de recubrimientos dúplex (boronizado + PVD).

### **1.2. Objetivos específicos**

- Analizar las características morfológicas de los sistemas: F-75 – Boronizado y Boronizado - PVD mediante microscopía electrónica de barrido.
- Estudiar las propiedades mecánicas de cada sistema mencionado anteriormente por medio de ensayos de microdureza y nanoindentación.
- Estudiar las estructuras cristalinas que conforman a las superficies boronizadas mediante la técnica de difracción de rayos X.
- Comprender el comportamiento tribológico, así como el del coeficiente de fricción de cada sistema por medio de ensayos de desgaste transitorios tipo ball on disk.
- Estudiar la resistencia a la adherencia del recubrimiento PVD cuando se deposita en una superficie: boronizada y sin tratamiento, haciendo uso de ensayos de rayado.

### **1.3. Hipótesis**

- Por medio del proceso de borurización se difunden átomos de boro en la superficie de la aleación de cobalto ASTM F-75 y estos reaccionarán con los elementos que conforman dicha aleación produciendo una capa superficial de una dureza superior a la del sustrato, la cual mejorará la

integridad mecánica de la superficie al aumentar la resistencia al desgaste del material.

- El proceso de borurización en la aleación de cobalto ASTM F-75 al crear una superficie con una resistencia mecánica superior, producirá un aumento en la adhesión de los recubrimientos PVD, además esta doble capa superficial (borurización + PVD) mejorará aún más la resistencia al desgaste de la aleación.

#### **1.4. Justificación**

Hoy en día, cada vez son más las personas que sufren de enfermedades degenerativas articulares, en donde en la mayoría de los casos una de las soluciones más viables a dicho problema son los implantes ortopédicos. Sin embargo, uno de los principales inconvenientes radica al momento de elegir el biomaterial que funcionará como implante, dado los problemas de degradación superficial que sufren estos materiales dentro del cuerpo humano, especialmente los de tipo metálicos.

Por lo tanto, mediante el presente trabajo de investigación se pretende mejorar la resistencia al desgaste de la aleación de cobalto biocompatible ASTM F-75 de potencial aplicación en la fabricación de prótesis de cadera, a través de la síntesis de capas difusivas de boro y de recubrimientos dúplex (boronizado + PVD) en la superficie de esta. Lo anterior, con el fin de contribuir al desarrollo dinámico de la ingeniería de superficies, la cual en los últimos años se ha visto impulsada por las crecientes demandas de la industria en cuanto a la vida útil y fiabilidad de biomateriales; una industria cuyas expectativas con respecto al nuevo tipo de recubrimientos se centran en su mejor resistencia y propiedades tribológicas.

## Capítulo 2

### ANTECEDENTES

#### 2.1. Generalidades de los biomateriales

Los biomateriales son materiales ya sea artificiales o naturales, usados para fabricar implantes, con el fin de reemplazar una estructura biológica que se encuentre desgastada y que esta pueda recuperar su forma y función. Los biomateriales se usan en diferentes partes del cuerpo humano, como: válvulas artificiales en el corazón, stents en los vasos sanguíneos, implantes en espaldas, rodillas, caderas, codos, orejas y estructuras ortodentales [9].

Entre todos estos, el número de implantes usados para columna vertebral, cadera y rodilla son ampliamente usados. Las articulaciones humanas sufren de enfermedades degenerativas como artritis la cual conlleva a dolor o pérdida de la funcionalidad. Los biomateriales artificiales son la solución a dichos problemas, mediante implantación quirúrgica de dichos biomateriales se ayudaría a restablecer la función de la articulación humana comprometida [1].

El éxito del reemplazo de una articulación recae en el cirujano ortopédico que la realiza, pero no solo esto influye sino también la selección del reemplazo adecuado para el paciente. Es por lo tanto importante tener un completo entendimiento de los reemplazos de articulaciones y del comportamiento de los materiales utilizados para fabricarlos [1]. Existen varios factores de los cuales depende la selección de un biomaterial que será usado como implante. La primera y más importante condición que debe cumplir un biomaterial es que debe ser compatible con el cuerpo humano. El material implantado no debe causar ningún efecto adverso como alergia, inflamación y toxicidad ya sea inmediatamente después de la cirugía o bajo las condiciones postoperatorias. En segundo lugar, los biomateriales deben poseer la suficiente resistencia mecánica

con el fin de soportar los esfuerzos a los cuales son sometidos, de modo que no experimenten fractura y aún más importante, un bioimplante debe tener una alta resistencia a la corrosión y al desgaste en un ambiente altamente corrosivo y de carga variable como lo es el cuerpo humano, aparte de la resistencia a la fatiga y la tenacidad a la fractura. Un biomaterial debería permanecer intacto por un largo periodo y no debería fallar hasta el fallecimiento de la persona [2], sin embargo en la realidad la mayoría de los biomateriales fallan por degradación o desgaste antes de que la persona fallezca.

Varias clases de materiales tales como metales, polímeros, cerámicos y compuestos han sido utilizados ampliamente para fabricar bioimplantes. Los metales generalmente son preferidos gracias a sus buenas propiedades mecánicas [1]. Los implantes usados quirúrgicamente son generalmente fabricados de uno de los siguientes tres tipos de materiales: acero inoxidable austenítico, aleación cobalto – cromo y titanio y sus aleaciones.

### **2.1.1. Aleaciones Base Cobalto**

Las aleaciones de cobalto se encuentran entre los biomateriales más seguros para fabricar prótesis ortopédicas. Estas aleaciones tienen mejor resistencia mecánica, módulo de elasticidad, resistencia a la abrasión y a la corrosión comparada con el acero inoxidable [2]. Dentro de las principales aleaciones de cobalto se encuentra la ASTM F-75, que es una de las más utilizadas para la fabricación de componentes femorales y de rodilla [1].

Sin embargo, el principal inconveniente de los biomateriales metálicos es que muestran una baja biocompatibilidad a causa de la liberación de iones metálicos peligrosos ocasionada por el desgaste y corrosión. En el caso de las aleaciones de cobalto, la liberación de iones de cobalto y cromo es uno de los mayores problemas que se presentan dado que provocan efectos adversos en el tejido que rodea al implante, además se ha encontrado que los residuos de dichos

metales dentro del cuerpo humano contribuyen a la formación de tumores cancerígenos [2].

Por lo tanto, ha habido un interés por parte de ingenieros y científicos de mejorar las propiedades superficiales de los biomateriales con el fin de reducir la falla en implantes debido a la liberación de iones. El diseño de un recubrimiento adecuado permitiría controlar el proceso de corrosión y/o desgaste, debido a que forman una barrera entre el sustrato metálico y el medio que lo rodea. Se han empleado diversas técnicas de modificación superficial, tales como: implantación de iones por plasma, fusión selectiva por láser (SLM), nitruración láser, entre otras [2]. Con respecto a las aleaciones de cobalto, en la actualidad han cobrado importancia los tratamientos termoquímicos como el boronizado y los recubrimientos por el método de deposición física en fase vapor (PVD), gracias a las múltiples ventajas que representa su uso.

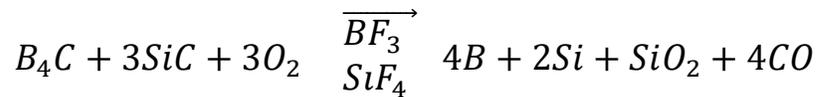
## **2.2. Modificación superficial en aleaciones de cobalto**

### **2.2.1. Tratamiento Termoquímico difusional de boro**

Los recubrimientos cerámicos han sido ampliamente usados en muchos tipos de sistemas ingenieriles con el fin de combatir el ataque térmico, abrasivo y ambiental como el desgaste, erosión y corrosión. En particular, la formación de recubrimientos de boro en la superficie de varios metales ferrosos y no ferrosos usando el proceso de boronizado puede incrementar sus propiedades mecánicas [3]. Este proceso aprovecha la ventaja del fenómeno de difusión de los átomos de boro, que por su tamaño relativamente pequeño y su naturaleza móvil difunden fácilmente dentro de la superficie del metal para crear una capa de boruros por medio de un tratamiento térmico [4, 10].

Generalmente, para llevar a cabo el boronizado se utilizan agentes borurantes. Las mezclas más usadas son compuestos de boro en estado sólido. Comercialmente es posible encontrar polvos de carburo de boro con la siguiente

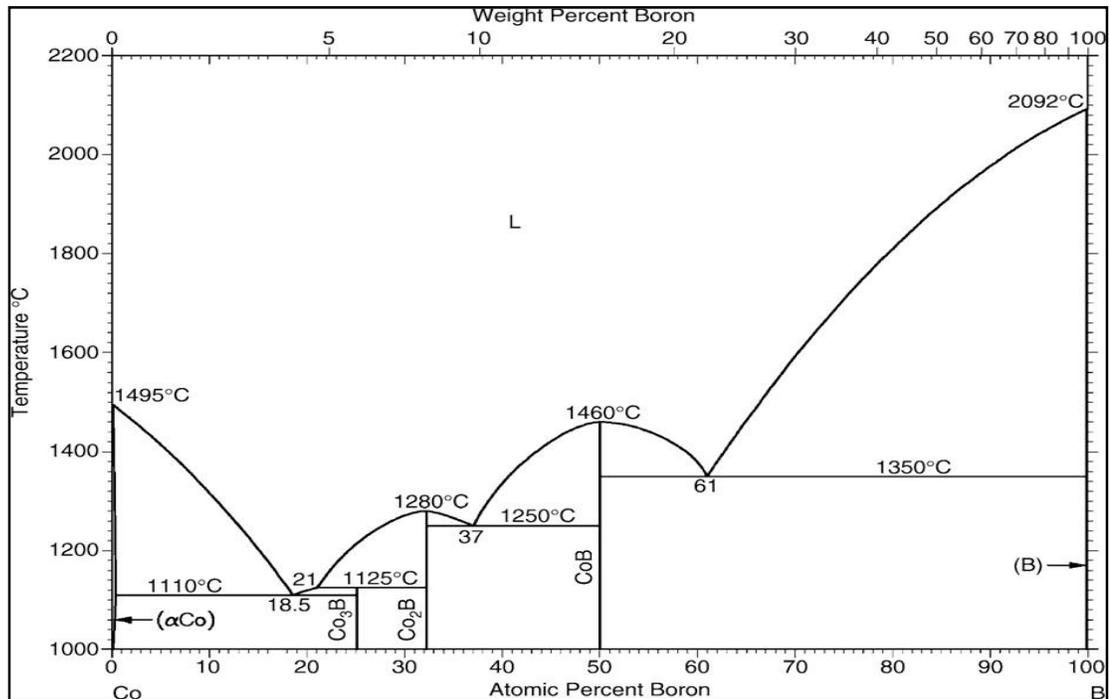
composición: 5% wt. de B<sub>4</sub>C como fuente de boro, 5% wt. de KBF<sub>4</sub> como activador (sustancia que induce la reacción de boro en el sustrato metálico para la formación de una capa borurada), y 90% wt. de SiC como diluyente el cual controla el flujo de boro activo [11]. Durante el tratamiento térmico la reacción química que toma lugar es la siguiente:



Se ha demostrado que las propiedades mecánicas y químicas de los materiales borurados están asociadas con el tipo de microestructura y espesor de la capa de boruros, la temperatura de borurización, el tiempo de exposición y el potencial de boro que rodea la superficie de la muestra [12, 13]. Los fuertes enlaces covalentes que forman a la mayoría de los boruros son los responsables de sus altos puntos de fusión, módulos de elasticidad y valores de dureza. Los boruros generalmente tienen una alta energía libre de formación, lo que les confiere una excelente estabilidad térmica y química [10].

En el caso de las aleaciones de cobalto, el boronizado ha sido de particular interés debido al mejoramiento en propiedades como: resistencia a la fatiga, desgaste y corrosión, que se produce gracias a la formación de capas de boruros de cobalto (CoB y Co<sub>2</sub>B) [12]. De acuerdo al diagrama de fases Co – B [14], las temperaturas a las cuales se deben realizar los tratamientos térmicos no deben ser superiores a 1110°C (1383K) con el fin de garantizar que todas las transformaciones de fase se den en el estado sólido (ver Figura 1). La fase CoB presenta una estructura cristalina romboédrica con una dureza de 18 – 20 GPa, mientras que la fase Co<sub>2</sub>B muestra una estructura tetragonal con una dureza de 15 – 16 GPa.

En los últimos años, las investigaciones en el boronizado de aleaciones de cobalto han avanzado de manera progresiva, específicamente en cuanto a la



cinética del fenómeno de difusión y su efecto en las propiedades mecánicas como la dureza y resistencia al desgaste. En el trabajo reportado por I. Campos-Silva y

Figura 1. Diagrama de Fases Co – B.

colaboradores [15], se estudió la cinética de crecimiento de capas boruradas y el efecto de estas en la dureza superficial de una aleación ASTM F-75 en un rango de temperaturas de 1223 – 1273 K con diferentes tiempos de exposición para cada temperatura (6, 8 y 10 horas). Así, los resultados indicaron que un mayor tiempo de exposición del sustrato metálico a la temperatura de boronización, permite obtener capas de mayor espesor (aprox. 70  $\mu\text{m}$ ). El anterior resultado se demostró gracias a la comparación entre el espesor de las capas de boruros obtenidas experimentalmente y aquellos obtenidos matemáticamente mediante dos modelos propuestos para hallar los coeficientes de difusión de las capas de CoB y Co<sub>2</sub>B. Asimismo, se demostró que a mayores tiempos de exposición la dureza de la superficie tiende a incrementar; para un tiempo de exposición de 6 horas se obtuvo un valor máximo de dureza de 14 GPa, en donde para mayores tiempos de exposición (8 y 10 horas) la dureza tendió a incrementar de 16 a 17

GPa. La temperatura de boronización también tuvo un papel importante en el desempeño de las propiedades mecánicas; el módulo de elasticidad de las capas de boruros osciló en un rango de 350 a 360 GPa para las temperaturas de 1223 y 1248 K, mientras que para la temperatura de 1273 K se obtuvo un valor máximo de 380 GPa.

No obstante, en la investigación realizada por J.L. Arguelles-Ojeda y colaboradores [4] se demostró que a mayores temperaturas de boronización y mayores tiempos de exposición no se producen las condiciones más óptimas de dureza superficial. Para esto, emplearon el software “Response Surface Methodology” (RSM) con el fin de investigar las condiciones óptimas del proceso de boronado en la aleación de cobalto ASTM F-75. Mediante esta metodología consideraron dos factores: temperatura y tiempo (variables de entrada), para así construir un modelo predictivo para la microdureza Vickers (variable de salida). Los resultados indicaron que la dureza superficial incrementa para un tiempo de exposición de 6 a 6.8 horas, sin embargo, cuando el tiempo se incrementa de 6.8 a 8 horas, la dureza disminuye. Curiosamente, se observó un resultado similar para la temperatura de boronado; cuando la temperatura se incrementa de 700°C a 780°C, la dureza aumenta, pero cuando la temperatura se incrementa en un rango de 780°C a 900°C, la dureza se hace menor. De acuerdo a este modelo, a una temperatura de 802.4°C con un tiempo de 6.86 horas se alcanza un máximo valor de dureza de 3139.7 HV. Los resultados fueron comprobados experimentalmente, en donde las muestras boronizadas a 800°C con un tiempo de exposición de 7 horas presentaron los mejores resultados de dureza. Además, el análisis por difracción de rayos x indicó que la capa de boruros estaba conformada por CoB, Co<sub>2</sub>B, CrB y Mo<sub>2</sub>B con un espesor de 14.8 ± 0.9 µm.

En relación al efecto de la borurización en la resistencia al desgaste de aleaciones de cobalto, en el trabajo reportado por G.A. Rodríguez – Castro y colaboradores [16] se logró un incremento en la resistencia al desgaste de la superficie de una aleación CoCrMo boronizada a 1223 K durante 5 horas. Para

este fin, se empleó un equipo de micro-abrasión usando partículas de SiC disueltas en agua desionizada como medio abrasivo y esferas de acero AISI 52100. La capa de boruros presentó un coeficiente de desgaste de  $7.6 \text{ E-13 m}^3/\text{Nm}$ , mientras que la aleación CoCrMo tuvo un coeficiente de desgaste de  $10.35 \text{ E-13 m}^3/\text{Nm}$ .

Por otro lado, Dong Mu y colaboradores [17, 18], estudiaron la resistencia al desgaste de cobalto puro y de la aleación CoCrMo boronizadas a una temperatura de 1223 K durante 2, 4, 6 y 8 horas. Se empleó un tribómetro ring-on-block con anillos de acero GGr15 (HRC52) bajo un régimen seco. De acuerdo a los resultados las velocidades de desgaste de las muestras boronizadas fueron menores que la de la muestra no boronizada ( $2.34 \text{ mgkm}^{-1}$ ). Particularmente, la muestra boronizada con un tiempo de exposición de 8 horas presentó la menor velocidad de desgaste ( $0.64 \text{ mgkm}^{-1}$ ). Así, concluyeron que la velocidad de desgaste depende estrechamente del tiempo de exposición durante el boronado. Además, la dureza juega un papel importante en el mejoramiento de la resistencia al desgaste, puesto que fue la muestra de menor velocidad de desgaste la que tuvo una mayor dureza superficial.

### **2.2.2. Deposición Física en Fase Vapor**

El proceso de depósito físico en fase vapor, conocido como PVD por sus siglas en inglés (physical vapor deposition), es un proceso de depósito en el cual un material, denominado “blanco” (o por su designación en inglés: target), es evaporado de una forma sólida o líquida a la forma de átomos o moléculas y es transportado en forma de vapor a través de vacío o de un ambiente gaseoso de baja presión (o plasma) al sustrato donde finalmente se condensa [19] (Ver Figura 2). Normalmente los procesos PVD son utilizados para depositar películas con espesores en el rango de nanómetros, sin embargo, también pueden ser utilizados para formar películas multicapa. Los procesos PVD se pueden utilizar para depositar películas de elementos o aleaciones, además de compuestos utilizando procesos de depósito reactivo. Entre los compuestos que se utilizan

con más frecuencia para obtener recubrimientos PVD se tienen: AlCrN, AlTiN, AlTiON, AlCrON, entre otros. Los procesos PVD se pueden clasificar en las siguientes categorías de acuerdo a la técnica que se utiliza para obtenerlos: evaporación al vacío, pulverización catódica, implantación iónica, entre otros.

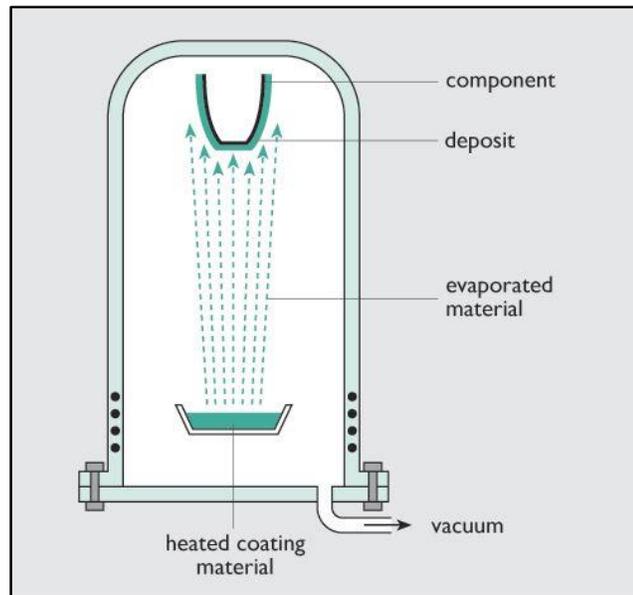


Figura 2. Esquema representativo del proceso PVD en vacío.

Estos recubrimientos son de baja fricción, resistentes al desgaste y químicamente inertes. En los biomateriales metálicos los recubrimientos PVD de tipo  $CN_x$  depositados por la técnica de pulverización catódica “sputtering” con magnetrones presentan buenas propiedades tribológicas, así como una óptima adherencia a estos [20].

En el caso de las aleaciones de cobalto, se ha encontrado que los recubrimientos PVD mejoran las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión de estas. En la investigación realizada por B. Alemón y colaboradores [20], se estudió el efecto de los recubrimientos PVD multicapa TiAlVCN/ $CN_x$  con un espesor de aprox.  $3.5 \mu m$ , depositados por medio de pulverización catódica con magnetrones

en la superficie de una aleación biocompatible CoCrMo ASTM F1537. Los resultados de nanoindentación mostraron que la multicapa poseía una dureza de 9.4 GPa, mientras que la dureza del sustrato fue de 8.7 GPa. De igual modo, el porcentaje de recuperación elástica de la multicapa fue al menos 3 veces mayor que el del sustrato. Así, se concluyó que la multicapa depositada en la superficie de la aleación mejoró sus propiedades mecánicas. En cuanto a la resistencia al desgaste, los resultados tribológicos evidenciaron que la velocidad de desgaste de la muestra recubierta fue 6 o 7 veces menor que la de la muestra no recubierta.

Adicionalmente, C.E. Canto y colaboradores [21] estudiaron las propiedades tribológicas y de adherencia de multicapas de TiAlPtN obtenidas sobre la superficie de una aleación Co<sub>28</sub>Cr<sub>6</sub>Mo de bajo contenido de carbono. Se encontró que un mayor espesor de capa no favorece las propiedades tribológicas del recubrimiento. Las muestras con mayores espesores de recubrimiento (271 – 383 nm) presentaron las peores propiedades tribológicas y se consideraron no adecuadas para aplicaciones biomédicas debido a la aparición de múltiples mecanismos de desgaste que afectarían el funcionamiento de una prótesis. Asimismo, la respuesta a la adherencia estuvo relacionada con el comportamiento tribológico; de modo que, la muestra con un espesor de capa de 145 nm que presentó el mejor comportamiento tribológico fue la que presentó también la mejor resistencia a la adherencia.

### **2.2.3. Recubrimientos dúplex**

La modificación superficial de un material generalmente se realiza por medio de difusión de ciertos elementos como el proceso de boronizado, o al ser recubiertos por algún otro material como es el caso de los recubrimientos PVD [22].

En el proceso de recubrimiento, un material es adherido a la superficie de otro material subyacente (sustrato) el cual es recubierto y deja de ser detectable en la superficie. En cambio, en un proceso de modificación superficial, las

propiedades superficiales del material o sustrato son modificadas, pero dicho material sigue aún presente en la superficie. En algunos casos el proceso de modificación superficial puede ser empleado para modificar la superficie del sustrato antes de depositar una película o recubrimiento; lo que se conoce como tratamiento dúplex [23, 24]. Este tipo de procedimiento se realiza normalmente con el fin de mejorar el desempeño de los materiales, por medio de la modificación de sus propiedades superficiales.

Los recubrimientos dúplex han sido aplicados sobre aleaciones de cobalto obteniendo resultados positivos. En el trabajo realizado por Xia Luo y colaboradores [25] se diseñó un sistema dúplex combinando el proceso difusivo de carbono supersaturado en solución sólida ( $\approx 6\mu\text{m}$ ), conocido como fase – S con un recubrimiento a base de carbono amorfo de baja fricción ( $\approx 2\mu\text{m}$ ) sobre la superficie de una aleación CoCrMo ASTM F1537. Los resultados mostraron que el recubrimiento tuvo una alta capacidad de carga en condiciones estáticas (ensayo de dureza) y dinámicas (ensayo de scratch) mostrando una dureza máxima de aprox. 11 GPa y una carga crítica  $L_{C0}$  de 23.5 N, además de un buen comportamiento tribológico. El anterior comportamiento se explicó por el hecho que el recubrimiento de carbono amorfo puede ser mecánicamente soportado por la superficie de la aleación gracias al endurecimiento de esta por medio del proceso difusivo de la fase – S.

Por otra parte, J.A. Ortega – Saenz y colaboradores [5] estudiaron el efecto de un recubrimiento dúplex compuesto por un proceso difusivo de nitruración por plasma ( $\approx 3.5\mu\text{m}$ ) seguido por un recubrimiento PVD multicapa de TiN/CrN ( $\approx 3.75\mu\text{m}$ ) sobre la superficie de una aleación de cobalto ASTM F1537 – 08. Los resultados de scratch indicaron que el recubrimiento dúplex poseía una buena adhesión al sustrato debido a un alto valor en sus cargas críticas ( $L_{C0} = 9.40\text{ N}$ ), lo cual se atribuyó al efecto de soporte mecánico mencionado anteriormente, que se logra cuando se endurece superficialmente un material mediante un proceso difusivo ( $H_{\text{aleación}} = 8\text{ GPa}$ ;  $H_{\text{capa nitrurada}} = 12\text{ GPa}$  y  $H_{\text{capa PVD}} = 26\text{ GPa}$ ). Sin

embargo, el comportamiento frente al desgaste no mostró resultados positivos, específicamente en cuanto al comportamiento de la capa nitrurada, dado que la fuerte afinidad química que existe entre el nitrógeno y el cromo durante el proceso de nitrurado conlleva a un decremento del cromo en solución sólida, comprometiendo así la resistencia a la corrosión de la aleación lo que finalmente afectara la resistencia al desgaste también.

Pese a que en la literatura no se ha reportado ninguna investigación referente a recubrimientos dúplex del tipo Boronizado – PVD sobre aleaciones de cobalto, en el trabajo realizado por R.G. Pereira y colaboradores [8] se estudió el efecto de este tipo de recubrimiento sobre la superficie de un acero AISI D2 de grado herramientas. El tratamiento de boronizado se llevó a cabo en un baño de bórax fundido ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) a  $1000^\circ\text{C}$  durante 4 horas, seguido del recubrimiento PVD de AlTiCrN a  $500^\circ\text{C}$ . Se obtuvo una capa borurada de  $120\ \mu\text{m}$  de espesor y una dureza máxima de 16 GPa, con un recubrimiento de AlTiCrN de  $5\ \mu\text{m}$  de espesor y una dureza de 32 GPa, los cuales fueron valores bastante altos en magnitud comparados con la dureza del sustrato, la cual es de aprox. 8 GPa. Además, la resistencia al desgaste del recubrimiento dúplex fue 15 veces mayor que la de la aleación sin recubrir.

## Capítulo 3

### EXPERIMENTACIÓN

En la figura 3 se muestra el diagrama de flujo del procedimiento experimental, en el que se resume la metodología empleada durante el desarrollo de la investigación.

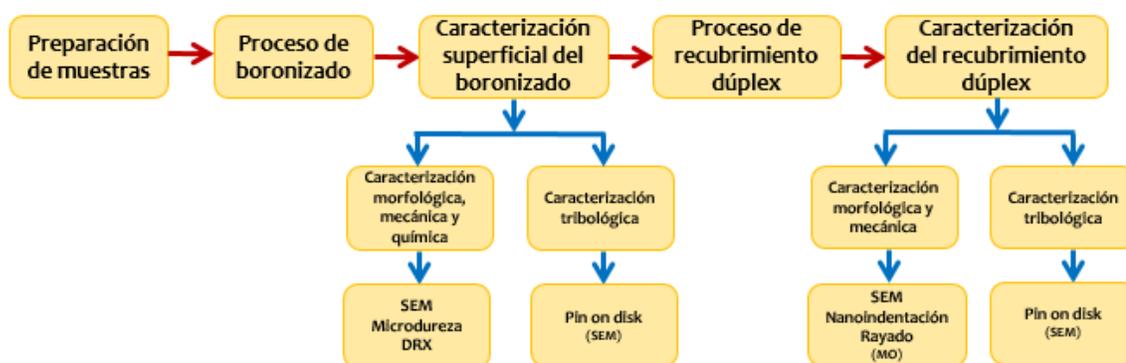


Figura 3. Esquema de la metodología experimental desarrollada.

#### 3.1. Preparación de muestras

En la presente investigación se empleó como material de estudio la aleación de cobalto ASTM F 75 – 12 con una composición química de 27.13%Cr, 5.53%Mo, 0.63%Si, 0.13%Ni, 0.21%Fe, 0.203%N, 0.79%Mn, 0.05%C (wt. %) y Co (Balance), en forma de discos de 15 mm de diámetro y 15 mm de espesor. Las muestras fueron preparadas superficialmente mediante desbaste gradual con papel abrasivo de carburo de silicio, SiC, hasta granulometría de 4000, seguido de un pulido con polvo de alúmina de 1  $\mu\text{m}$  hasta obtener una superficie especular. Posteriormente, la superficie de las muestras fue limpiada con etanol.

### 3.2. Proceso de boronizado

Con el fin de estudiar el efecto cinético del proceso difusional de boro en el comportamiento tribológico de la aleación, se emplearon diferentes parámetros (ver Tabla 1). Dichos parámetros se eligieron en base a investigaciones previas en las cuales en esos rangos de temperatura y tiempo de exposición se lograron obtener capas difusionales de boruros en la superficie de la aleación CoCrMo [3].

Tabla 1. Parámetros del proceso de boronizado.

Condición	Atmósfera	Temperatura (K)	Tiempo (h)
0	Muestra sin tratar superficialmente		
1		1223	6
2	Aire	1248	8
3		1273	10

Cada muestra se introdujo en matrices cilíndricas de acero de 48 mm de diámetro, luego se empleó carburo de boro ( $B_4C$ ) comercial *Ekabor II* en forma de polvo para llenar el espacio restante de las matrices. Con el fin de aumentar el contacto entre el polvo y la superficie de las muestras, se aplicó una carga de 4 kN sobre el polvo por un tiempo de 10 min mediante una prensa hidráulica marca CARVER, ubicada en el departamento de posgrado de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL). Finalmente, las matrices fueron selladas y recubiertas con lodo cerámico (33.3%  $SiO_2$  coloidal, 33.3% arena sílice y 33.3%  $ZrO_2$ ), para luego ser llevadas a los diferentes parámetros mencionados en la tabla 1 mediante una mufla Thermo Scientific modelo N° FD1545M del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico (CIDET) de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME) de la UANL. Una vez se completaron los tratamientos térmicos, las matrices fueron removidas de la mufla y enfriadas en aire hasta temperatura ambiente.

### **3.3. Caracterización superficial del boronizado**

#### **3.3.1. Caracterización morfológica, mecánica y química**

Las secciones transversales de las capas de boruros difundidas en la superficie de la aleación fueron caracterizadas morfológicamente mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM – 6510LV del Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica (CIIIA) de FIME – UANL; haciendo uso de los detectores de electrones retrodispersados (BSE) y de energía dispersiva de rayos X (EDS). Por otro lado, la caracterización mecánica se realizó utilizando el microdurómetro Shimadzu modelo HMV – 2, ubicado en el CIDET (FIME) – UANL; con una carga de 490 mN durante 15 segundos con el fin de obtener los perfiles de dureza a través de las capas de boruros. Las fases presentes en las capas difusivas fueron analizadas mediante el equipo de difracción de rayos X marca PANalytical del CIIIA (FIME) – UANL; empleando radiación  $\text{CuK}\alpha$  con  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$  aplicando un voltaje de 40 kV y una corriente de 40 mA en un rango de  $(20 - 90)^\circ$ .

Para la caracterización morfológica y mecánica las secciones transversales de las muestras se prepararon metalográficamente para luego ser atacadas con una solución compuesta por 5 mL de  $\text{HNO}_3$ , 200 mL de  $\text{HCl}$  y 65 g de  $\text{FeCl}_3$ , según el ASM Handbook Volumen 9 “Metallography and Microstructures” [26], con el fin de revelar la estructura de las capas boruradas.

#### **3.3.2. Caracterización tribológica**

Las pruebas tribológicas se llevaron a cabo por medio de un ensayo transitorio de desgaste empleando el tribómetro STT – I tipo ball on disk ubicado en el CIDET (FIME) – UANL (ver Figura 4). Cada muestra se ensayó bajo un régimen seco utilizando bolas de alúmina de 11 mm de diámetro con los siguientes

parámetros: 40 N de carga, velocidad de deslizamiento de 210 rpm, radio inicial de huella de 3.5 mm y una distancia total de deslizamiento de 554 m.

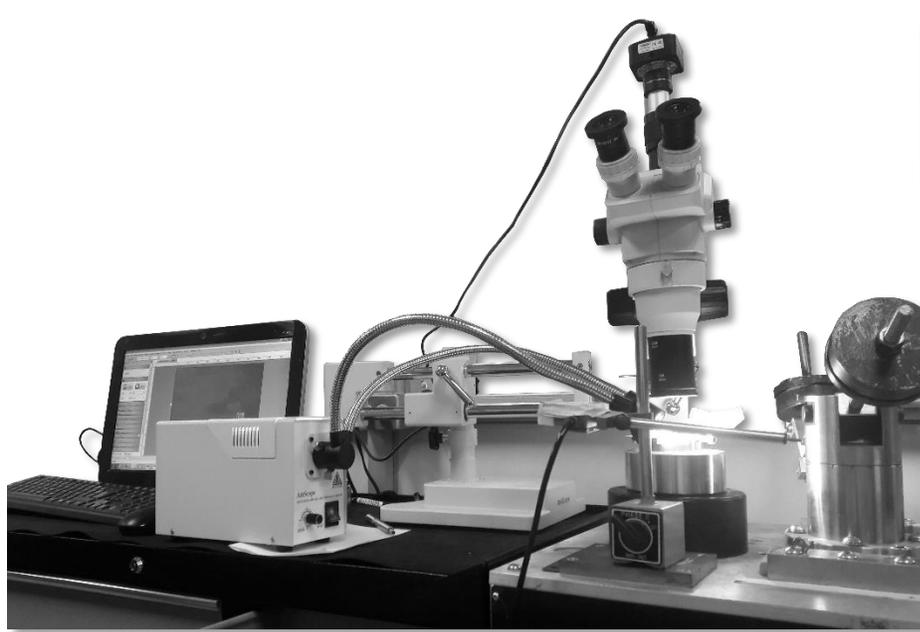


Figura 4. Tribómetro STT – I ball on disk.

Durante el transcurso de la prueba se monitoreó el comportamiento del coeficiente de fricción mediante el software LabVIEW así como del progreso de la huella de desgaste por medio de un estereoscopio AmScope adyacente al tribómetro (Figura 4). La pérdida de volumen se calculo de acuerdo a la norma ASTM G 99 – 06 [27], midiendo el radio y el ancho de la huella de desgaste con la ayuda del software analítico Tracker. Con el fin de determinar los mecanismos de desgaste presentes, las huellas de desgaste de cada una de las muestras fueron analizada morfológicamente a través del SEM del CIIIA (FIME) – UANL mediante el detector de electrones secundarios (SE).

### **3.4. Proceso de recubrimiento dúplex**

En base a la caracterización anterior, la condición de boronado (temperatura y tiempo) que permitió obtener una capa de boruros con los mejores resultados morfológicos, mecánicos y tribológicos se seleccionó para realizar un recubrimiento tipo dúplex. Para ello, las muestras previamente boronadas a dicha condición, se sometieron a un proceso de recubrimiento PVD con el fin de depositar una capa de AlCrON sobre la superficie borurada. El proceso PVD fue llevado a cabo por la compañía 3G Herramientas ubicada en Monterrey, Nuevo León.

### **3.5. Caracterización del recubrimiento dúplex**

#### **3.5.1. Caracterización morfológica y mecánica**

La sección transversal del recubrimiento se caracterizó morfológicamente mediante microscopía electrónica de barrido de la misma manera como se describe en la sección 3.3.1.

La caracterización mecánica se llevo a cabo mediante los ensayos de nanoindentación y rayado (microscratch). En el ensayo de nanoindentación se calcularon la dureza, módulo elástico y comportamiento carga vs. desplazamiento de la superficie tratada superficialmente mediante el método Oliver y Pharr [28], empleando una relación de Poisson de 0.3 (aleaciones CoCr). Se utilizo un nanoindentador RTec Instruments, con un indentador Berkovich (punta piramidal tetragonal de diamante) a una carga máxima en un rango de (200 - 400 mN) durante 12-15 segundos de permanencia. Dicho equipo se encuentra ubicado en la Corporación Mexicana de Investigación en Materiales (COMIMSA) de Saltillo, Coahuila. Por otro lado, el ensayo de rayado, permitió determinar la adherencia entre el recubrimiento PVD y el sustrato metálico. Para esto, se utilizo un dispositivo de rayado ubicado en CIDET (FIME) – UANL. Se

empleó un indentador tipo Rockwell con punta de diamante marca Wilson. La longitud del rayado fue de 8 mm mientras que la carga aplicada fue incrementando progresivamente de 10 a 80 N a una velocidad de 10 N/mm. Después de la prueba, se hizo uso del microscopio óptico marca Zeiss ubicado en el CIIIA (FIME) – UANL con el fin de observar las huellas de rayado y así determinar las cargas críticas a las que ocurrieron las fallas: inicio de remoción del recubrimiento ( $Lc_1$ ), pérdida de adhesión ( $Lc_2$ ) y desprendimiento total ( $Lc_3$ ) [7].

### **3.5.2. Caracterización tribológica**

Las pruebas tribológicas del recubrimiento dúplex se llevaron a cabo empleando el tribómetro STT – I tipo ball on disk mencionado en la sección 3.3.2., bajo los parámetros allí descritos: 40 N de carga, velocidad de deslizamiento de 210 rpm, radio inicial de huella de 3.5 mm y una distancia total de deslizamiento de 554 m.

Del mismo modo, se dio seguimiento al comportamiento del coeficiente de fricción, así como del progreso de la huella de desgaste, pérdida de volumen y mecanismos de desgaste.

## Capítulo 4

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1. Caracterización superficial del boronizado

##### 4.1.1. Caracterización morfológica, mecánica y química

Tal como se mencionó en el capítulo anterior, se emplearon 3 condiciones de boronizado variando la temperatura y el tiempo. En la figura 5 se muestran las secciones transversales obtenidas por SEM de las muestras sin tratamiento y boronizadas a 1223 K – 6h, 1248 K – 8 h y 1273 K – 10 h.

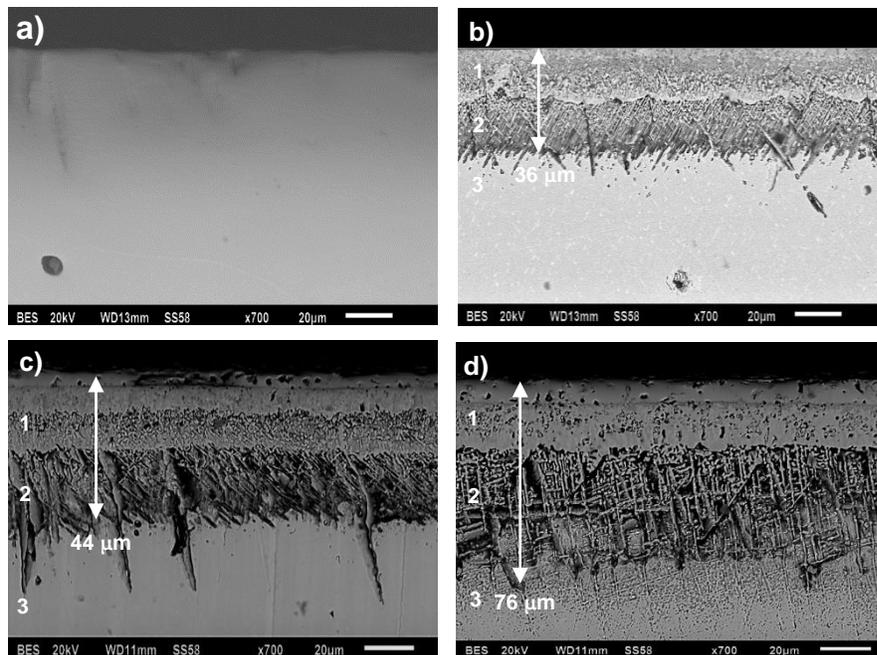


Figura 5. Micrografías transversales de SEM a 700x de las muestras (a) sin recubrimiento, y boronizadas a: (b) 1223 K – 6h, (c) 1248 K – 8 h, y (d) 1273 K – 10 h.

Se observa que la condición de 1223 K – 6 h (Figura 5b) produce un espesor de boronizado de 36  $\mu\text{m}$ , mientras que las condiciones de 1248 K – 8 h y 1273 K – 10 h (Figura 5c y 5d) producen un espesor de 44  $\mu\text{m}$  y 76  $\mu\text{m}$ , respectivamente. También es posible distinguir 3 regiones en las micrografías de las muestras boruradas: (1) una capa borurada, (2) una zona de difusión, y (3) el sustrato.

De acuerdo a lo mencionado anteriormente, cuando la temperatura y tiempo de tratamiento se incrementaron, el espesor de la capa borurada así como el de la zona de difusión también aumentaron; lo cual está de acuerdo con previos trabajos en los que el tiempo de sostenimiento a la temperatura de borurización juega un papel importante en el espesor de la capa borurada [15].

Por otro lado, en la figura 5 también se puede apreciar que la morfología de la capa borurada a 1223 K – 6 h es más homogénea en comparación con las condiciones de 1248 K – 8 h y 1273 K – 10 h; en estas dos últimas condiciones se observan 2 subcapas dentro de la capa borurada. Lo anterior, está relacionado con la difusión de los átomos de boro hacia la superficie del material donde reaccionan con los elementos de aleación, y posteriormente se produce una dispersión de estos compuestos formados hacia el interior del material; además la formación de un posible vacío (huelgo) entre el polvo de boro y la superficie también ocasionaría una disminución en la difusión de boro hacia la superficie; ambos fenómenos influenciados por la temperatura y tiempo de tratamiento.

En relación a esto, la figura 6 muestra un análisis por energía dispersiva de rayos X obtenido por medio de SEM; en el cual se muestra una distribución de los elementos químicos de interés. El boro en la condición de 1223 K – 6 h se encuentra acumulado en la capa borurada, mientras que para las otras dos condiciones ha habido una dispersión de este, principalmente hacia la zona de difusión. En cuanto a los elementos de aleación, el cromo y el molibdeno al igual que el boro muestran una notoria concentración en la capa de boruros para la condición de 1223 K – 6 h, sin embargo en las condiciones de mayor temperatura

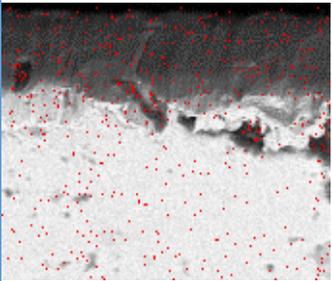
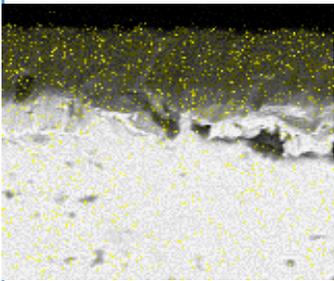
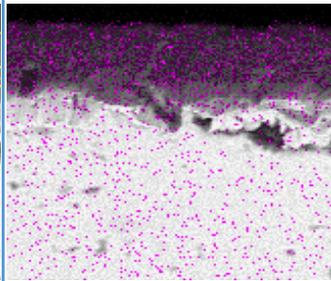
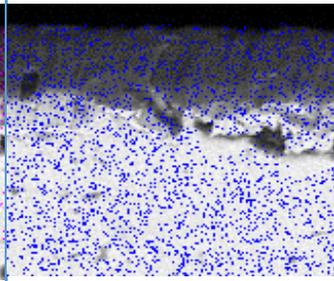
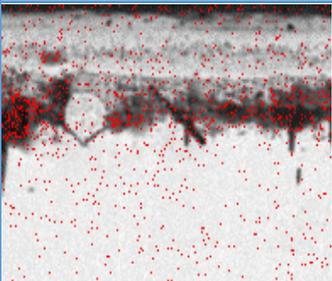
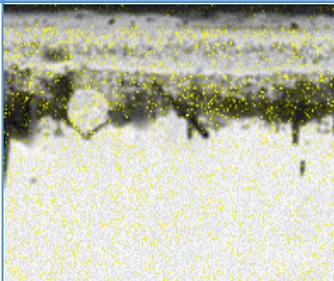
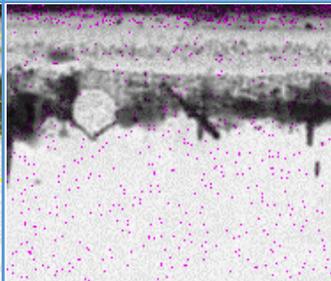
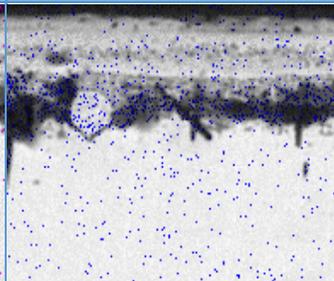
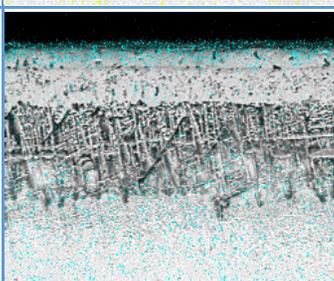
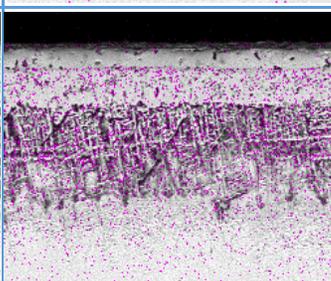
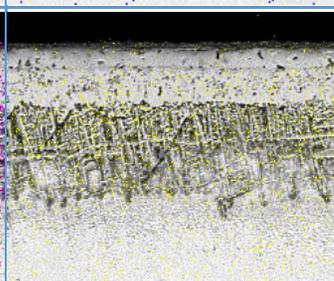
Condición	Elementos químicos detectados			
	B	Co / Co	Cr	Mo / Mo
1223 K – 6h				
1248 K – 8h				
1273 K – 10h				

Figura 6. Análisis por energía dispersiva de rayos X (EDS) de las muestras boronizadas obtenido por SEM.

y mayor tiempo estos elementos se encuentran muchos más dispersos, en donde para la condición de 1273 K – 10 h la concentración de estos se hace mayor en la zona de difusión.

Los resultados de microdureza evidenciaron que efectivamente el proceso de boronizado incrementó la dureza superficial de la aleación. Para la condición de 1223 K – 6h se registró un máximo valor de dureza de 22 GPa, mientras que para las condiciones de 1248 K – 8h y 1273 K – 10 h los máximos valores de dureza fueron 21 y 18 GPa, respectivamente. No obstante, en estas dos últimas condiciones estos valores no se obtuvieron lo más cercanos a la superficie sino a 9 y 40  $\mu\text{m}$  desde la superficie, respectivamente. La dureza del sustrato metálico estuvo en un rango de 5 – 4.5 GPa.

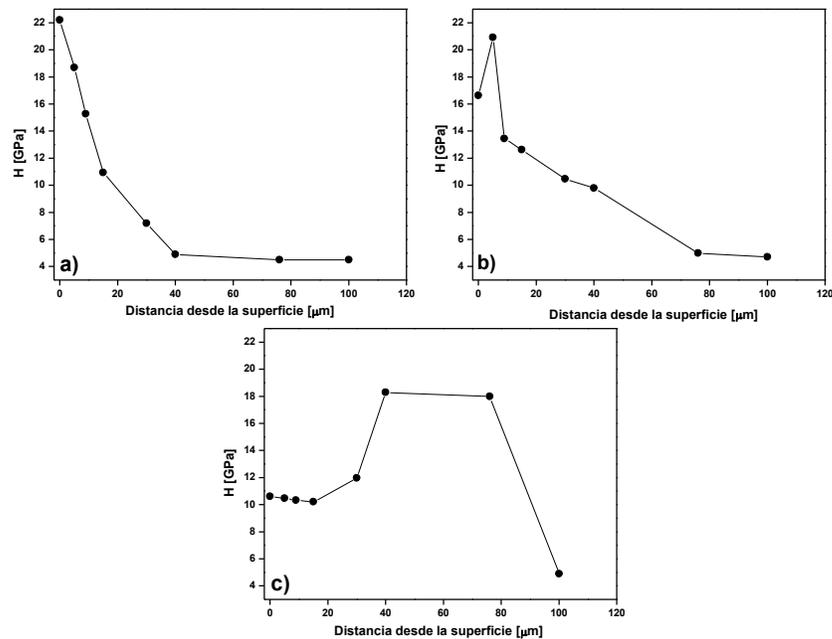


Figura 7 .Perfiles de dureza obtenidos por indentación Vickers en las muestras boronizadas a: (a) 1223 K – 6 h (b) 1248 K – 8 h y (c) 1273 K – 10 h.

El anterior comportamiento de microdureza, podría estar relacionado con el fenómeno mencionado anteriormente de la difusión y dispersión de los átomos

desde la superficie al interior, lo que causaría que para las condiciones de boronizado de 1248 K – 8h y 1273 K – 10 los valores de dureza más cercanos a la superficie no sean los mayores en estas dos condiciones, sino por el contrario la máxima dureza se logre sub-superficialmente. Cabe mencionar que el máximo valor de dureza registrado fue para la condición de 1223 K – 6 h, lo cual esta en concordancia con otros autores que mencionan que la máxima dureza superficial no se logra con una mayor temperatura y tiempo de boronizado [4]. Sin embargo, un efecto como el presentado en esta investigación no ha sido reportado en la literatura aún.

En cuanto a los resultados obtenidos mediante la técnica de difracción de rayos X, en la figura 8 se muestran los difractogramas de las muestras sometidas al tratamiento térmico con boro. Las posiciones de los picos de difracción indican que las fases que conforman la superficie boronizada de la aleación son:  $\text{Co}_2\text{B}$ ,  $\text{CoB}$ ,  $\text{CrB}$  y  $\text{Mo}_2\text{B}$ , dado que hay una correlación entre los picos de difracción obtenidos y aquellos encontrados en el software “PANalytical’s HighScore”.

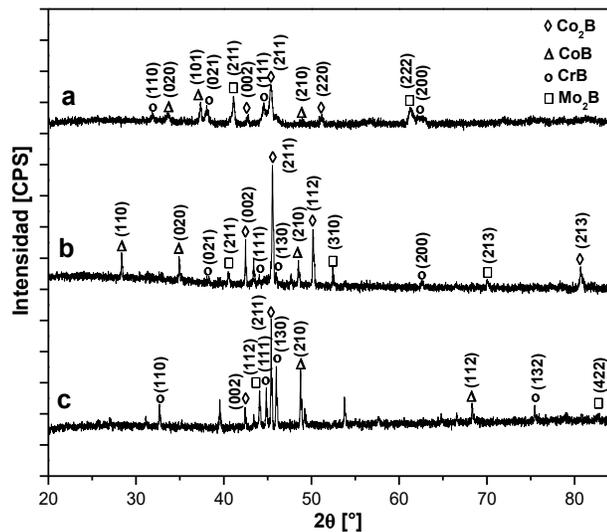
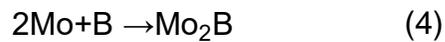


Figura 8. Patrones de difracción obtenidos en la superficie de la aleación ASTM F – 75 boronizada a: (a) 1223 K – 6 h, (b) 1248 K – 8 h, y (c) 1273 K – 10 h.

Durante el tratamiento térmico el carburo de boro ( $B_4C$ ) se vuelve inestable y el boro es liberado del polvo que actúa como agente borurante, de modo que difunde hacia la superficie del material donde reacciona con los elementos presentes (Co, Cr y Mo) y luego en concordancia con algunos autores las siguientes reacciones toman lugar [4]:



Por lo tanto, la superficie boronizada de cada una de las muestras a los diferentes parámetros de temperatura y tiempo está constituida por una mezcla de las fases mencionadas anteriormente.

#### **4.1.2. Caracterización tribológica**

El comportamiento de la pérdida de volumen de las muestras no boronizada y boronizadas obtenido mediante los ensayos tribológicos se muestra en la figura 9.

Se puede apreciar que la muestra boronizada a 1223 K – 6h presentó la mayor resistencia al desgaste. Por otra parte, la muestra no boronizada tuvo el mayor desgaste; así mismo, esta condición no alcanzó el “steady state” durante el transcurso de la prueba.

En cuanto a las muestras boronizadas a 1248 K – 8h y 1273 K – 10h estas mostraron una pendiente pronunciada durante el “running in”, sin embargo una vez que entran al “steady state” la velocidad de desgaste cae drásticamente, favoreciendo así el comportamiento tribológico en comparación con la muestra sin boronizar.

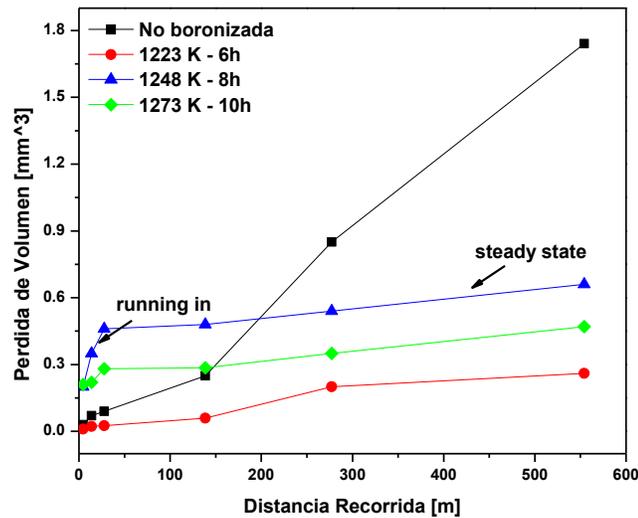


Figura 9. Desgaste volumétrico obtenido en la superficie de la aleación ASTM F – 75 sin tratamiento, y boronizada a: 1223 K – 6h, 1248 K – 8 h, y 1273 K – 10 h.

Los parámetros de tratamiento térmico (temperatura y tiempo) influyeron considerablemente en el “running in” de las muestras boronizadas, favoreciendo particularmente la condición de 1223 K – 6 h. Se debe tener en cuenta que dicha condición permitió obtener una superficie con una estructura mucho más homogénea que las otras dos condiciones, lo cuál favoreció los resultados de dureza también. Esto conllevó a un desgaste acelerado durante el “running in” para las superficies boronizadas a 1248 K – 8 h y 1273 K – 10 h en comparación con la condición de 1223 K – 6 h, de modo que las dos condiciones de mayor temperatura y tiempo de tratamiento no favorecieron el desgaste suave. Posteriormente, una vez que el contacto se dio entre la bola de alúmina y la capa de boronizado sub – superficial, la velocidad de desgaste para cada una de las condiciones se estabilizó, es decir cuando alcanzaron el “steady state”.

En la figura 10 se muestra una imagen comparativa obtenida mediante el estereoscopio a aproximadamente 28 m de distancia recorrida (6 min de prueba) de la superficie de desgaste para cada una de las condiciones empleadas; donde

se pueden apreciar claras diferencias en cuanto al ancho e integridad de la superficie de desgaste para cada una de las condiciones, siendo así la condición de 1223 K – 6h la que menor ancho y mejor integridad presentó. Adicionalmente, esta condición también mostro una menor cantidad de residuos de desgaste durante el transcurso de la prueba.

Los resultados de los coeficientes de fricción se muestran en la figura 11. Durante los ensayos tribológicos, el coeficiente de fricción más bajo lo presentó la muestra sin boronizar. Por otro lado, el comportamiento del coeficiente de fricción de las muestras boronizadas fue bastante similar, la primera parte de cada gráfica reflejó la etapa de running in, donde se observa un aumento en el valor del coeficiente de fricción, luego el valor del coeficiente se estabilizó, lo que significa el comienzo del steady state.

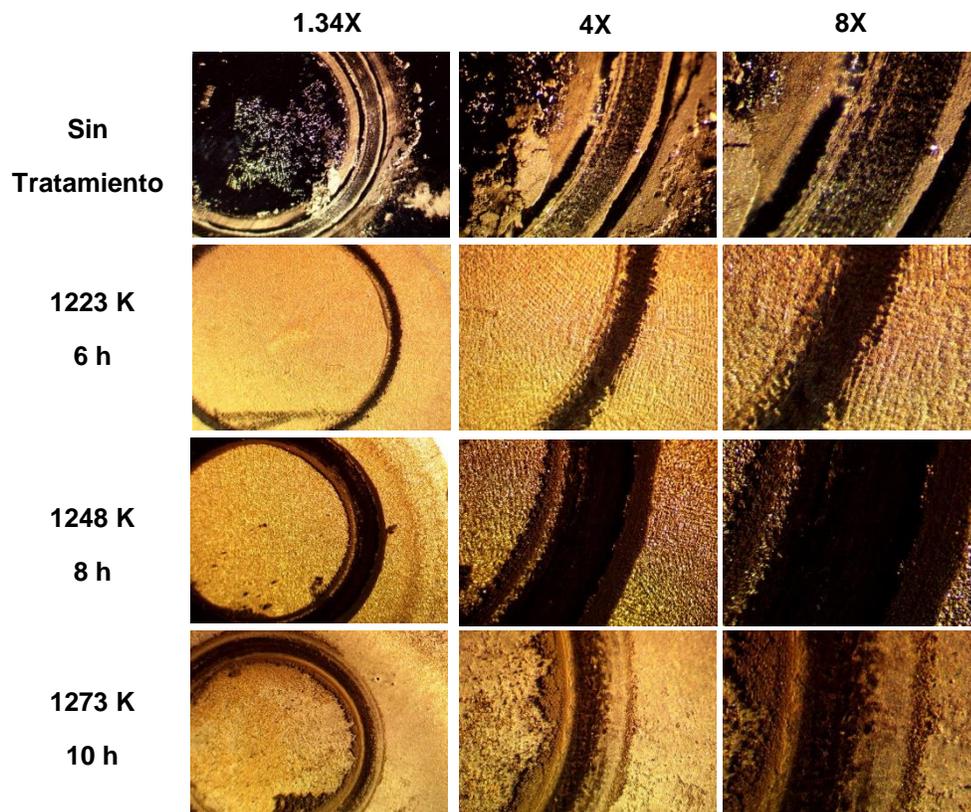


Figura 10. Imágenes de las diferentes superficies de desgaste obtenidas mediante el estereoscopio para 28 m de distancia recorrida ( 6 min de prueba) a diferentes magnificaciones.

Las imágenes morfológicas obtenidas mediante SEM de cada una de las superficies de desgaste se muestran en las figuras 12 y 13 a diferentes magnificaciones. Las micrografías indican que los principales mecanismos de desgaste que se presentaron fueron abrasión y delaminación .

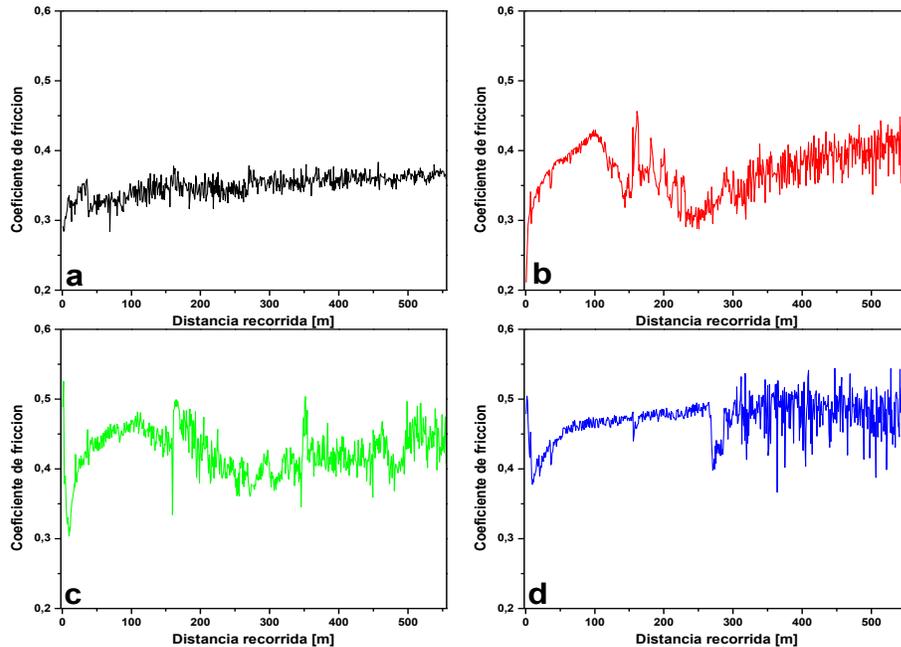


Figura 11. Variación del coeficiente de fricción obtenido en la superficie de la aleación de cobalto ASTM F – 75: (a) sin tratamiento, y boronizada a: (b) 1223 K – 6h, (c) 1248 K – 8 h, y (d) 1273 K – 10 h.

En la figura 12a se puede apreciar que el principal mecanismo de desgaste que actuó sobre la muestra sin tratamiento fue por abrasión al observar las marcas de rayado en la dirección de deslizamiento de la bola de alúmina. Probablemente, la abrasión haya sido de tres cuerpos si se tiene en cuenta el alto volumen de partículas de desgaste que presentó esta muestra (figura 10). En cuanto a las muestras boronizadas, en las figuras 13b, c y d se encuentran las micrografías magnificadas de dichas muestras en donde se observan también marcas de abrasión, pero mucho más finas en comparación con la muestra sin tratamiento, evidenciando así la resistencia a la abrasión de las superficies boronizadas.

Adicionalmente, dichas superficies también evidenciaron desgaste por delaminación, el cual se da como consecuencia de ciclos de altos esfuerzos los cuales crean grietas sub-superficiales que se propagan a la superficie resultando en la remoción de material.

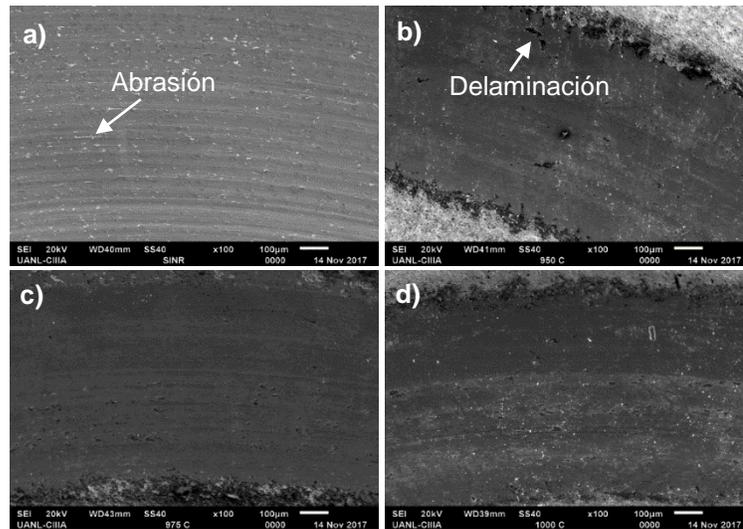


Figura 12. Micrografías de SEM a 100x de las huellas de desgaste de la aleación CoCrMo ASTM F – 75: (a) sin tratamiento, y boronizada a: (b) 1223 K – 6h, (c) 1248 K – 8 h, y (d) 1273K – 10 h

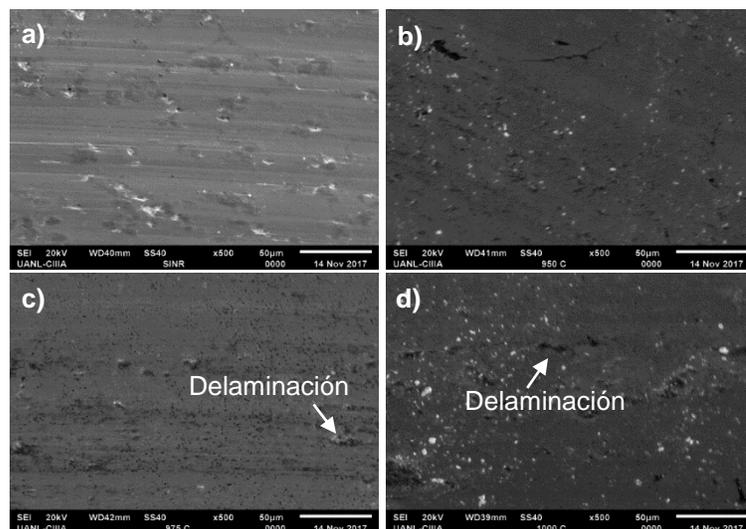


Figura 13. Micrografías de SEM a 500x de las huellas de desgaste de la aleación CoCrMo ASTM F – 75: (a) sin tratamiento, y boronizada a: (b) 1223 K – 6h, (c) 1248 K – 8 h, y (d) 1273K – 10 h

## 4.2. Caracterización del recubrimiento dúplex

En base a los resultados anteriores, se decidió emplear la condición experimental de boronizado con una temperatura de tratamiento de 1223 K y 6 horas de exposición a dicha temperatura para obtener el recubrimiento dúplex, puesto que fue dicha condición la que permitió obtener una superficie modificada superficialmente con las mejores características morfológicas, mecánicas y tribológicas.

### 4.2.1. Caracterización morfológica y mecánica

En la figura 14 se muestra la sesión transversal obtenida por SEM del recubrimiento dúplex, así como la sección superficial del recubrimiento PVD (AICrON) obtenido sobre la superficie boronizada.

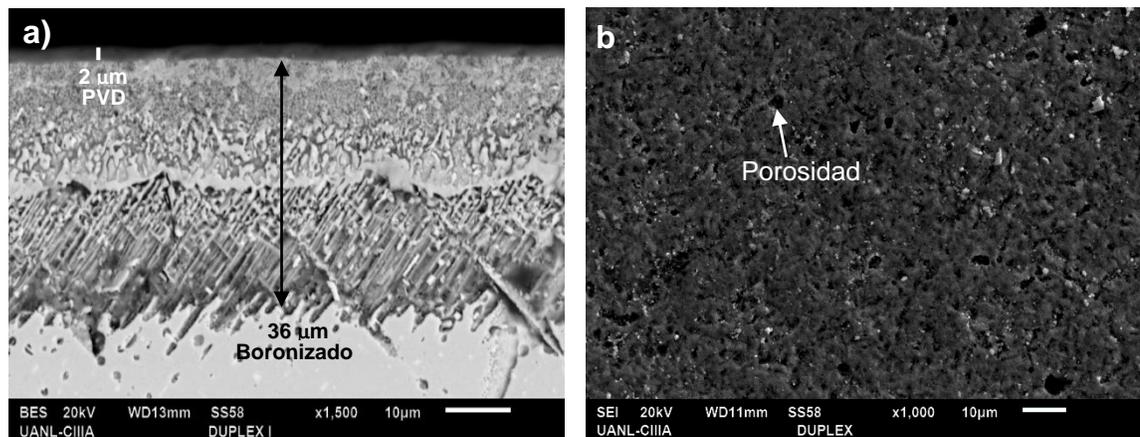


Figura 14. Micrografías de SEM: a) transversal a 1500x del recubrimiento dúplex (boronizado + PVD) y b) superficial a 1000x del recubrimiento PVD sobre la superficie boronizada.

Se observa que el PVD permitió obtener un recubrimiento con un espesor de aprox. 2 µm que sumado al espesor del boronizado (36 µm), da un espesor total de recubrimiento dúplex de aprox. 38 µm. Además, se puede apreciar que hay

una continuidad en la interfase PVD – dúplex. Sin embargo, en la micrografía superficial se observan un cierto número de porosidades, defectos que se producen en este tipo de recubrimientos obtenidos mediante PVD.

Las curvas carga - desplazamiento obtenidas mediante el ensayo de nanoindentación se muestran en la figura 15. Así mismo, en la tabla 2 se encuentran los valores de dureza, módulo de elasticidad y porcentaje de recuperación elástica calculados mediante este mismo ensayo. Se puede apreciar el efecto endurecedor del recubrimiento PVD sobre la superficie al presentar el recubrimiento dúplex un menor desplazamiento (menor penetración del indentador) a la misma carga máxima comparado con la superficie simplemente boronizada. Lo anterior, se corrobora mediante los resultados de dureza de la tabla 2.

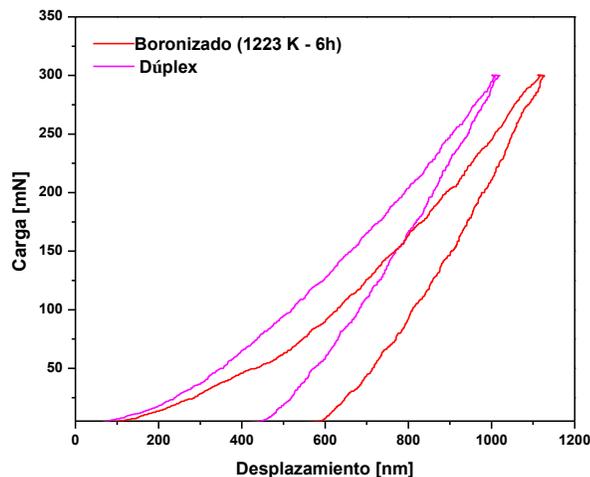


Figura 15. Curva carga – desplazamiento del recubrimiento dúplex (Boronizado + PVD) comparada con la de la superficie tratada mediante boronizado a 1223 K – 6h.

Sin embargo, el módulo de elasticidad para ambos tipos de superficies fue bastante similar, siendo ligeramente menor en el recubrimiento dúplex. Finalmente, el porcentaje de recuperación elástica fue mayor para el

recubrimiento dúplex, por lo cual se puede inferir que este recubrimiento mejoró en cierta medida las propiedades mecánicas de la superficie del sustrato CoCr.

Tabla 2. Valores de la dureza (H), módulo de elasticidad (E) y porcentaje de recuperación elástica (%R) del recubrimiento dúplex y el tratamiento de boronizado a 1223 K – 6h.

Condición	H [GPa] Dureza	E [GPa] Módulo de elasticidad	%R Recuperación elástica
Dúplex	28 ± 2	400 ± 10	48 ± 2
Boronizado	20 ± 2	420 ± 10	40 ± 2

En cuanto a los resultados del ensayo de rayado, en la figura 16 se observan las imágenes de las huellas de rayado obtenidas mediante microscopía óptica. Los valores de las cargas críticas correspondientes a los diferentes modos de falla se presentan en la tabla 3.

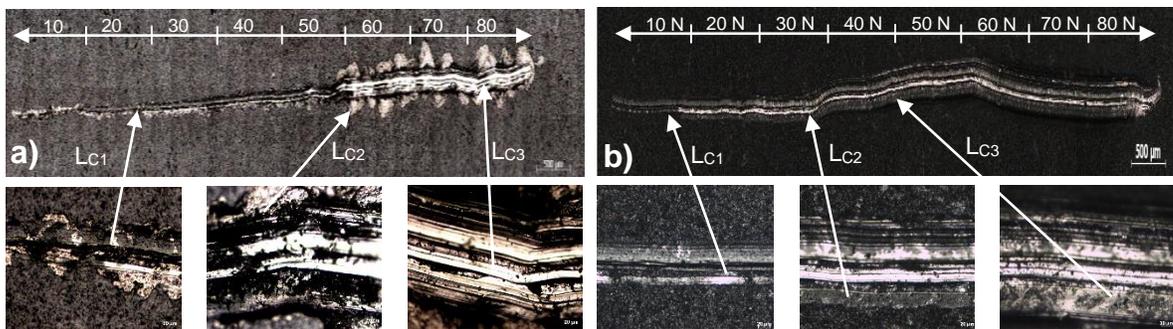


Figura 16. Imágenes de microscopía óptica a 200x de las huellas de rayado donde se puntualizan las cargas críticas para las condiciones empleadas: a) Dúplex (boronizado + PVD) y b) PVD sobre superficie sin boronizar.

Se puede apreciar que el recubrimiento PVD posee una mejor adherencia a la superficie metálica cuando esta se ha modificado inicialmente mediante el boronizado, de ahí que las cargas críticas para la condición dúplex hayan sido de mayor magnitud que para la condición de solo PVD. El inicio de desprendimiento de recubrimiento comienza a los 18 GPa para la condición dúplex y a 6 GPa para

el PVD, es aquí donde empieza el sustrato a ser visible en ciertas zonas. Esta falla es de tipo adhesiva, y para este caso ocurre como un tipo de delaminación del recubrimiento. Conforme se incrementa la carga, el sustrato va siendo cada vez más visible, hasta que se da la ruptura del recubrimiento (perdida de la adhesión) a una carga de 52 N para el recubrimiento dúplex y 28 N para el recubrimiento PVD; demostrando así el recubrimiento dúplex ser más resistente a la prueba de rayado gracias al soporte mecánico brindado al recubrimiento PVD por medio del aumento en las propiedades mecánicas superficiales que se lograron mediante el proceso de boronizado, como es el caso del módulo de elasticidad para la superficie boronizada que tuvo un valor de 420 GPa, mientras que una superficie CoCr sin tratamiento tiene un valor aproximado de módulo de elasticidad de 210 GPa [1]. Finalmente, el recubrimiento fue removido totalmente de la superficie a una carga de 72 N y 32 N para el recubrimiento dúplex y PVD, respectivamente.

Tabla 3. Cargas críticas correspondientes a los diferentes modos de falla presentes durante la prueba de rayado en cada una de las condiciones empleadas.

Condición	L <sub>C1</sub> [N] Inicio de desprendimiento del material	L <sub>C2</sub> [N] Pérdida de adhesión	L <sub>C3</sub> [N] Desprendimiento total del material
Dúplex	18	52	72
PVD	6	28	39

#### 4.2.2. Caracterización tribológica

El comportamiento de la pérdida de volumen del recubrimiento dúplex comparado con la pérdida de volumen del tratamiento de boronizado, se muestra en la figura 17.

Se puede observar que en un comienzo el comportamiento de la muestra con el tratamiento dúplex fue bastante similar al de la muestra boronizada, sin embargo

a partir de 138 m de distancia recorrida la muestra dúplex presentó una menor pérdida de volumen comparada con la muestra boronizada.

Así mismo, se evidenció que durante el “running in” el recubrimiento dúplex no mostró una pendiente, sino por el contrario su comportamiento fue prácticamente constante durante el transcurso de la prueba.

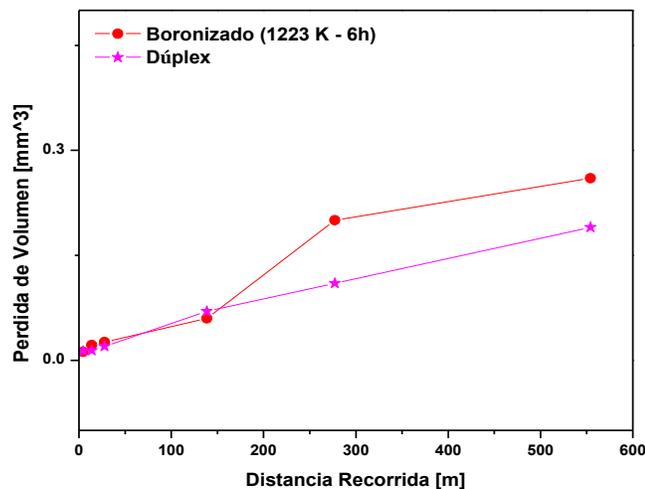


Figura 17. Desgaste volumétrico obtenido en la superficie de la aleación ASTM F – 75 boronizada a 1223 K – 6h y Dúplex (Boronizada + PVD).

Lo anterior se puede explicar por el hecho que una superficie dúplex, compuesta por un recubrimiento duro como el PVD con una superficie modificada previamente mediante el boronizado, ofrece una combinación adecuada de propiedades mecánicas, lo que finalmente favorece el desgaste suave.

En la figura 18 se muestra una imagen obtenida mediante el estereoscopio de la huella de desgaste del recubrimiento dúplex comparada con la del tratamiento de boronizado a aprox. 277 m de distancia recorrida (60 min de prueba); donde se pueden observar una huella mucho más fina para el recubrimiento dúplex, así como una mayor integridad del recubrimiento en la zona adyacente a esta.

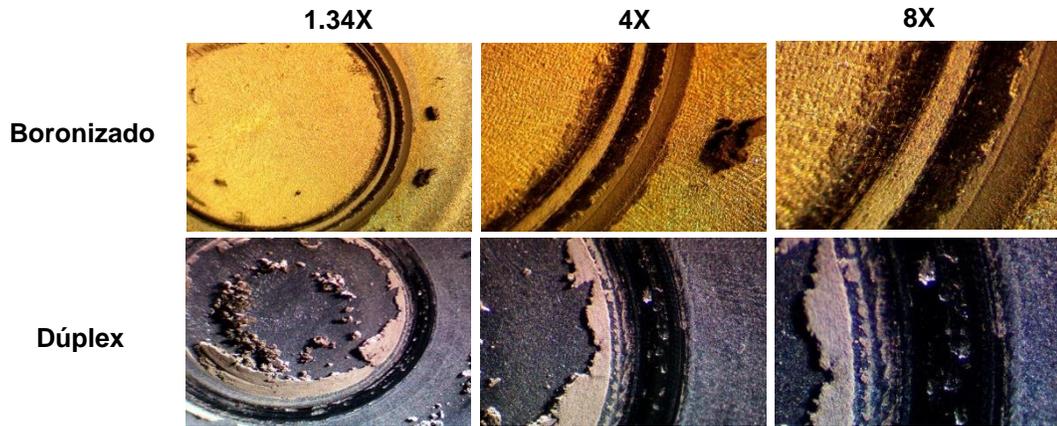


Figura 18. Imágenes de las superficies de desgaste obtenidas mediante el estereoscopio para 277 m de distancia recorrida (60 min de prueba) a diferentes magnificaciones.

En cuanto a los resultados del coeficiente de fricción para el recubrimiento dúplex, estos se muestran en la figura 19. Se puede evidenciar que los valores del coeficiente de fricción para el recubrimiento dúplex se mantuvieron mayores en comparación con los resultados del tratamiento de boronizado; los valores oscilaron en un rango entre 0.60 y 0.67. Es probable que la interacción entre las partículas de desgaste del PVD y la superficie boronizada hayan influido considerablemente en el comportamiento del coeficiente de fricción, ya que como se pudo observar en la figura 18 la muestra con el recubrimiento dúplex presentó un alto volumen de dichas partículas durante la prueba.

Los diferentes mecanismos de desgaste que actuaron sobre el recubrimiento dúplex se muestran en las imágenes de SEM de la figura 20. Se puede observar que en algunas zonas del recubrimiento son bastante evidentes las marcas de rayado, de modo que el mecanismo de abrasión estuvo presente (figura 20a); quizá por efecto de la interacción mencionada anteriormente entre las partículas de desgaste, se generó abrasión en la superficie de la muestra. Por otro lado, también se presentó desgaste por delaminación, el cual mostro dos tipos de morfologías: pequeños agrietamientos del recubrimiento en la dirección de deslizamiento (figura 20c) y grietas de mayor tamaño en ciertas zonas localizadas

(figuras 20b y d). Cabe mencionar que este mecanismo de desgaste fue mucho más evidente en el recubrimiento dúplex si se compara con la superficie de desgaste de los tratamientos de boronizado (Figuras 12 y 13).

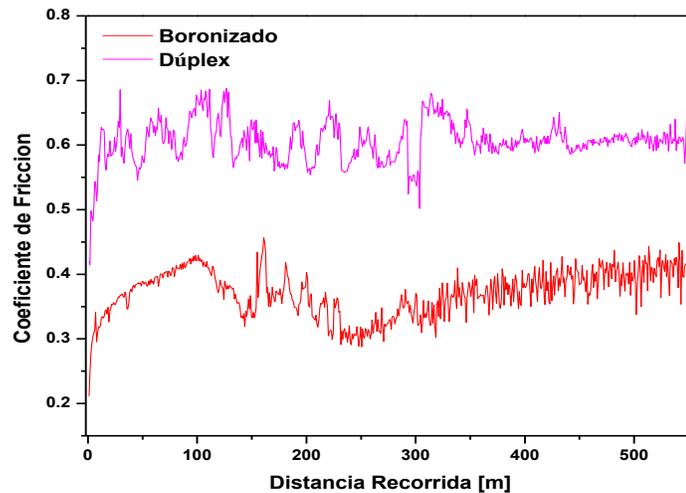


Figura 19. Variación del coeficiente de fricción obtenido en la superficie de la aleación de cobalto ASTM F – 75 mediante el recubrimiento dúplex comparado con el del boronizado a 1223 K – 6h.

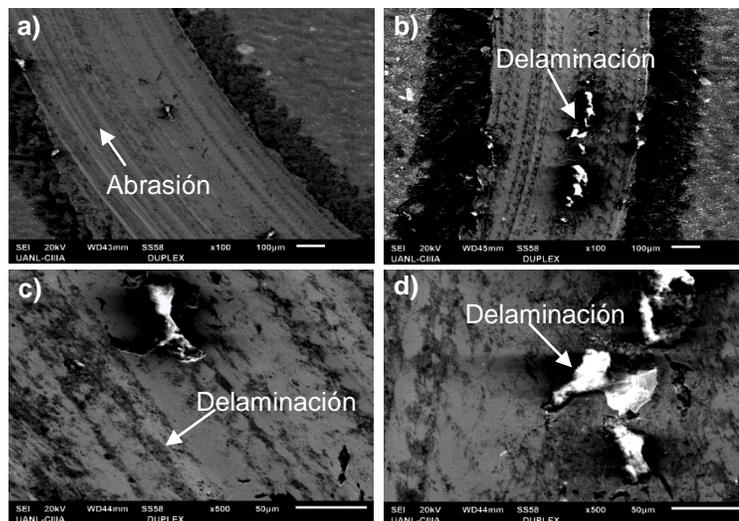


Figura 20. Micrografías de SEM de las huellas de desgaste del recubrimiento dúplex (boronizado + pvd) a: (a),(b) 100x y (c), (d) 500x.

## Capítulo 5

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Mediante el presente trabajo de investigación se concluyó lo siguiente:

El espesor de capa que se puede lograr mediante el tratamiento térmico de boronizado depende de los parámetros de temperatura y tiempo de sostenimiento empleados. Así, en esta investigación la condición de mayor temperatura y tiempo de boronizado (1273 K y 10 h) fue la que permitió obtener un mayor espesor de capa borurada.

La morfología de la superficie boronizada está fuertemente influenciada por la temperatura y tiempo de boronizado. Para este caso, la condición de menor temperatura y menor tiempo (1223 K y 6 h) presentó las mejores características morfológicas. Para las otras 2 condiciones de boronizado (1248 K – 8h y 1273 K -10 h), una dispersión de los compuestos de boro hacía el interior de las muestras y un vacío en la superficie fueron los que ocasionaron la heterogeneidad en la superficie boronizada de estas.

La dureza de la superficie boronizada también se ve influenciada por el grado de homogeneidad de la capa borurada. Así, la condición de 1223 K – 6h presentó la mayor dureza en la superficie, mientras que en las otras dos condiciones los valores de dureza no fueron tan altos en magnitud. Además, en estas dos últimas condiciones no hubo una disminución progresiva de la dureza desde la superficie hacia el interior, ya que los mayores valores se lograron sub-superficialmente.

El boro reacciona con los elementos de aleación presentes en la superficie (Co, Cr y Mo), formando boruros con cada uno de estos, que son los que finalmente componen la capa borurada.

La resistencia al desgaste de la superficie borurada es superior a la de la superficie sin recubrir. Sin embargo, el grado de resistencia ofrecida también está relacionada con la morfología y por ende con la dureza de la superficie borurada. Así la condición de boronizado de 1223 K – 6h, al ser la que mejor morfología y mayor dureza superficial tuvo, fue quien presentó la mayor resistencia al desgaste, siendo 6.7 veces mayor que la de la muestra sin recubrir. De modo que, una aleación CoCr boronizada bajo dicha condición, pudiese ser considerada como una alternativa en la fabricación de implantes ortopédicos teniendo como criterio la resistencia al desgaste.

El recubrimiento dúplex (PVD + boronizado) ofrece un conjunto de propiedades mecánicas ligeramente superiores a una superficie que solo haya sido boronizada. En el presente estudio, el recubrimiento PVD de AlCrON al poseer una excelente resistencia mecánica, brindó una dureza, módulo de elasticidad y recuperación elástica apropiados a la superficie de la aleación CoCr boronizada a 1223 K – 6h.

La adherencia de un recubrimiento tipo PVD está estrechamente relacionada con el tipo de superficie sobre la cual se va a depositar. Así, en esta investigación la adherencia del recubrimiento de AlCrON sobre la superficie de la aleación CoCr boronizada a 1223 K – 6h fue mayor que la adherencia del recubrimiento sobre la superficie de la aleación sin tratar térmicamente; lo anterior se da como consecuencia del soporte mecánico brindado por la superficie boronizada al recubrimiento de AlCrON.

La resistencia al desgaste del recubrimiento dúplex también se vio favorecida por la combinación de propiedades mecánicas entre el recubrimiento de AlCrON y la superficie boronizada. Sin embargo, la resistencia al desgaste del recubrimiento dúplex solo fue 1.3 veces mayor que la de la superficie boronizada a 1223 K – 6 h. Por lo tanto, emplear una prótesis ortopédica que haya sido sometida a un tratamiento dúplex de este tipo no sería viable dado que su resistencia al

desgaste es relativamente similar a la de una que simplemente haya sido boronizada; además, la alta fricción que se generó en dicha superficie dúplex no favorece su aplicación como prótesis ortopédica.

A continuación, se citan algunas recomendaciones para futuras investigaciones en cuanto al proceso de boronizado y de PVD sobre la superficie de la aleación biocompatible CoCr ASTM F – 75:

- Emplear condiciones de lubricación a la hora de realizar los ensayos de desgaste, con el fin de simular las condiciones en las que trabaja un implante ortopédico.
- Estudiar el proceso de boronizado en un rango de temperatura y tiempo mucho más amplio, preferiblemente a temperaturas menores de 1223 K puesto que a temperaturas mayores los resultados no fueron favorables. Adicionalmente, se podría analizar por separado el efecto de cada una de estas variables con el objetivo de tener un seguimiento mucho más controlado de su efecto sobre el proceso de boronizado.
- Emplear esferas fabricadas a partir de la aleación de cobalto ASTM F-75 y que además sean sometidas a un tratamiento térmico de boronizado a la hora de realizar los ensayos de desgaste, con el fin de estudiar el par tribológico metal – metal bajo las mismas condiciones superficiales.
- Realizar recubrimientos PVD multicapa sobre la superficie boronizada, dado el soporte mecánico que ofrece una superficie modificada por dicho tratamiento térmico, y de esta manera se podría obtener una resistencia al desgaste mucho más considerable.

## REFERENCIAS

1. Aherwar, A., A.K. Singh, and A. Patnaik, Cobalt Based Alloy: A Better Choice Biomaterial for Hip Implants. *Trends in Biomaterials & Artificial Organs*, 2016. **30**(1): p. 50-55.
2. Manivasagam, G., D. Dhinasekaran, and A. Rajamanickam, Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention-A Review. *Recent patents on corrosion science*, 2010.
3. Campos-Silva, I., et al., Diffusion boride coatings in CoCrMo alloy and some indentation properties. *Metallography, Microstructure, and Analysis*, 2015. **4**(3): p. 158-168.
4. Arguelles-Ojeda, J., et al., Hardness optimization of boride diffusion layer on ASTM F-75 alloy using response surface methodology. *Revista Mexicana de Física*, 2017. **63**(1): p. 76-81.
5. Ortega-Saenz, J., et al., Tribological and corrosion testing of surface engineered surgical grade CoCrMo alloy. *Wear*, 2011. **271**(9-10): p. 2125-2131.
6. Hoy, R., J.-D. Kamminga, and G. Janssen, Scratch resistance of CrN coatings on nitrided steel. *Surface and Coatings Technology*, 2006. **200**(12-13): p. 3856-3860.
7. He, Y., et al., Effect of prior plasma nitriding applied to a hot-work tool steel on the scratch-resistant properties of PACVD TiBN and TiCN coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2006. **201**(6): p. 2534-2539.
8. Pereira, R., et al., Characterization of Layers Produced by Boriding and Boriding-PVD on AISI D2 Tool Steel. *Materials Performance and Characterization*, 2016. **5**(4): p. 406-413.
9. Aherwar, A., A.K. Singh, and A. Patnaik, Current and future biocompatibility aspects of biomaterials for hip prosthesis. 2015.
10. Ozbek, I. and C. Bindal, Kinetics of borided AISI M2 high speed steel. *Vacuum*, 2011. **86**(4): p. 391-397.
11. Hernández-Sánchez, E., et al., A Study on the Effect of the Boron Potential on the Mechanical Properties of the Borided Layers Obtained by Boron

- Diffusion at the Surface of AISI 316L Steel. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014. **2014**: p. 1-9.
12. Campos-Silva, I., et al., The boriding process in CoCrMo alloy: fracture toughness in cobalt boride coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2014. **260**: p. 362-368.
  13. Rodríguez-Castro, G., et al., Mechanical properties of FeB and Fe<sub>2</sub>B layers estimated by Berkovich nanoindentation on tool borided steel. *Surface and Coatings Technology*, 2013. **215**: p. 291-299.
  14. Faria, M., et al., Microstructural characterization of as-cast Co–B alloys. *Materials characterization*, 2007. **58**(4): p. 358-362.
  15. Campos-Silva, I., et al., Growth kinetics and mechanical properties of boride layers formed at the surface of the ASTM F-75 biomedical alloy. *Surface and Coatings Technology*, 2013. **237**: p. 402-414.
  16. Rodriguez-Castro, G.A., et al., Micro-abrasive wear resistance of CoB/Co<sub>2</sub>B coatings formed in CoCrMo alloy. *Surface and Coatings Technology*, 2015. **284**: p. 258-263.
  17. Mu, D., B.-I. Shen, and X. Zhao, Effects of boronizing on mechanical and dry-sliding wear properties of CoCrMo alloy. *Materials & Design*, 2010. **31**(8): p. 3933-3936.
  18. Mu, D. and B.-I. Shen, Mechanical and dry-sliding wear properties of boronized pure cobalt using boronizing powders with SiC as diluent. *Surface and Coatings Technology*, 2013. **236**: p. 102-106.
  19. Mattox, D.M., *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. 2010: William Andrew.
  20. Alemón, B., et al., Tribocorrosion behavior and ions release of CoCrMo alloy coated with a TiAlVCN/CNx multilayer in simulated body fluid plus bovine serum albumin. *Tribology International*, 2015. **81**: p. 159-168.
  21. Canto, C., et al., Adhesive and tribocorrosive behavior of TiAlPtN/TiAlN/TiAl multilayers sputtered coatings over CoCrMo. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2017.

22. Ducros, C., V. Benevent, and F. Sanchette, Deposition, characterization and machining performance of multilayer PVD coatings on cemented carbide cutting tools. *Surface and Coatings Technology*, 2003. **163**: p. 681-688.
23. Cockeram, B., Development of wear-resistant coatings for cobalt–base alloys. *Surface and Coatings Technology*, 1999. **120**: p. 509-518.
24. Cockeram, B. and W. Wilson, The hardness, adhesion and wear resistance of coatings developed for cobalt-base alloys. *Surface and Coatings Technology*, 2001. **139**(2-3): p. 161-182.
25. Luo, X. and X. Li, Design and characterisation of a new duplex surface system based on S-phase hardening and carbon-based coating for ASTM F1537 Co–Cr–Mo alloy. *Applied Surface Science*, 2014. **292**: p. 336-344.
26. Vol, A.H., 9: Metallography and Microstructures. ASM International, Materials Park, OH, 2004.
27. Standard, A., G99, Standard test method for wear testing with a pin-on-disk apparatus. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2006.
28. Oliver, W.C. and G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of materials research*, 1992. **7**(6): p. 1564-1583.

## Índice de Figuras

Figura 1. Diagrama de Fases Co – B.....	9
Figura 2. Esquema representativo del proceso PVD en vacío.....	12
Figura 3. Esquema de la metodología experimental desarrollada. ....	16
Figura 4. Tribómetro STT – I ball on disk.....	19
Figura 5. Micrografías transversales de SEM a 700x de las muestras (a) sin recubrimiento, y boronizadas a: (b) 1223 K – 6h, (c) 1248 K – 8 h, y (d) 1273 K – 10 h. ....	22
Figura 6. Análisis por energía dispersiva de rayos X (EDS) de las muestras boronizadas obtenido por SEM.....	24
Figura 7 .Perfiles de dureza obtenidos por indentación Vickers en las muestras boronizadas a: (a) 1223 K – 6 h (b) 1248 K – 8 h y (c) 1273 K – 10 h.....	25
Figura 8. Patrones de difracción obtenidos en la superficie de la aleación ASTM F – 75 boronizada a: (a) 1223 K – 6 h, (b) 1248 K – 8 h, y (c) 1273 K – 10 h. ....	26
Figura 9. Desgaste volumétrico obtenido en la superficie de la aleación ASTM F – 75 sin tratamiento, y boronizada a: 1223 K – 6h, 1248 K – 8 h, y 1273 K – 10 h.....	28

Figura 10. Imágenes de las diferentes superficies de desgaste obtenidas mediante el estereoscopio para 28 m de distancia recorrida ( 6 min de prueba) a diferentes magnificaciones. ....	29
Figura 11. Variación del coeficiente de fricción obtenido en las superficie de la aleación de cobalto ASTM F – 75 : (a) sin tratamiento, y boronizada a: (b) 1223 K – 6h, (c) 1248 K – 8 h, y (d) 1273 K – 10 h. ....	30
Figura 12. Micrografías de SEM a 100x de las huellas de desgaste de la aleación CoCrMo ASTM F – 75: (a) sin tratamiento, y boronizada a: (b) 1223 K – 6h, (c) 1248 K – 8 h, y (d) 1273K – 10 h .....	31
Figura 13. Micrografías de SEM a 500x de las huellas de desgaste de la aleación CoCrMo ASTM F – 75: (a) sin tratamiento, y boronizada a: (b) 1223 K – 6h, (c) 1248 K – 8 h, y (d) 1273K – 10 h .....	31
Figura 14. Micrografías de SEM: a) transversal a 1500x del recubrimiento dúplex (boronizado + PVD) y b) superficial a 1000x del recubrimiento PVD sobre la superficie boronizada.....	32
Figura 15. Curva carga – desplazamiento del recubrimiento dúplex (Boronizado + PVD) comparada con la de la superficie tratada mediante boronizado a 1223 K – 6h.....	33
Figura 16. Imágenes de microscopia óptica a 200x de las huellas de rayado donde se puntualizan las cargas críticas para las condiciones empleadas: a) Dúplex (boronizado + PVD) y b) PVD sobre superficie sin boronizar. ....	34
Figura 17. Desgaste volumétrico obtenido en la superficie de la aleación ASTM F – 75 boronizada a 1223 K – 6h y Dúplex (Boronizada + PVD). ....	36

Figura 18. Imágenes de las superficies de desgaste obtenidas mediante el estereoscopio para 277 m de distancia recorrida ( 60 min de prueba) a diferentes magnificaciones. .... 37

Figura 19. Variación del coeficiente de fricción obtenido en la superficie de la aleación de cobalto ASTM F – 75 mediante el recubrimiento dúplex comparado con el del boronizado a 1223 K – 6h..... 38

Figura 20. Micrografías de SEM de las huellas de desgaste del recubrimiento dúplex (boronizado + pvd) a: (a),(b) 100x y (c), (d) 500x. .... 38

## Índice de Tablas

Tabla 1. Parámetros del proceso de boronizado. ....	17
Tabla 2. Valores de la dureza (H), módulo de elasticidad (E) y porcentaje de recuperación elástica (%R) del recubrimiento dúplex y el tratamiento de boronizado a 1223 K – 6h.....	34
Tabla 3. Cargas críticas correspondientes a los diferentes modos de falla presentes durante la prueba de rayado en cada una de las condiciones empleadas. ....	35