



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL



**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA MECÁNICA
Y ELÉCTRICA**

**SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN**

UNIDAD ZACATENCO

***“EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO
MECÁNICO, CORROSIVO Y BIO-TRIBOCORROSIVO
EN CAPAS DE BORUROS DE COBALTO”***

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA MECÁNICA

PRESENTA:

M. en C. ANGEL MANUEL DELGADO BRITO

DIRECTOR DE TESIS:
DR. IVÁN ENRIQUE CAMPOS SILVA



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14
REP. 2017

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de siendo las horas del día del mes de

del se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Posgrado de: para examinar la tesis titulada:

del alumno:

Apellido Paterno:	DELGADO	Apellido Materno:	BRITO	Nombre (s):	ANGEL MANUEL
--------------------------	---------	--------------------------	-------	--------------------	--------------

Número de registro:

Aspirante del Programa Académico de Posgrado:

Una vez que se realizó un análisis de similitud de texto, utilizando el software antiplagio, se encontró que el trabajo de tesis tiene 5 % de similitud. **Se adjunta reporte de software utilizado.**

Después que esta Comisión revisó exhaustivamente el contenido, estructura, intención y ubicación de los textos de la tesis identificados como coincidentes con otros documentos, concluyó que en el presente trabajo SI **NO SE CONSTITUYE UN POSIBLE PLAGIO.**

JUSTIFICACIÓN DE LA CONCLUSIÓN:

El 5% de similitud se localiza en metodologías adecuadamente referidas a fuente original

****Es responsabilidad del alumno como autor de la tesis la verificación antiplagio, y del Director o Directores de tesis el análisis del % de similitud para establecer el riesgo o la existencia de un posible plagio.**

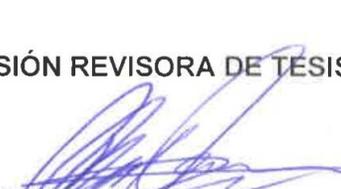
Finalmente y posterior a la lectura, revisión individual, así como el análisis e intercambio de opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR** **SUSPENDER** **NO APROBAR** la tesis por **UNANIMIDAD** o **MAYORÍA** en virtud de los motivos siguientes:

La tesis cumple con los requisitos y los criterios de calidad para obtener el grado en Ciencias en Ingeniería Mecánica

COMISIÓN REVISORA DE TESIS



Dr. Iván Enrique Campos Silva
Director de Tesis
Nombre completo y firma



Dr. Alexandre Balankine
Nombre completo y firma



Dr. Germán Abad Rodríguez Castro
Nombre completo y firma



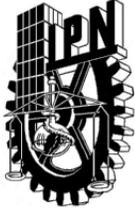
Dr. Ulises Figueroa López
Nombre completo y firma



Dr. Israel Arzate Vázquez
Nombre completo y firma



Dr. José Martínez Trujillo
Nombre completo y firma
PRESIDENTE DEL COLEGIO DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN PROFESORES
ZACATENCO



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA DE AUTORIZACIÓN DE USO DE OBRA PARA DIFUSIÓN

En la Ciudad de México el día 30 del mes de mayo del año 2022, el que suscribe Angel Manuel Delgado Brito alumno del programa Doctorado en Ciencias en Ingeniería Mecánica con número de registro A180811, adscrito a la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación de la ESIME Unidad Zacatenco manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección del Dr. Iván Enrique Campos Silva y cede los derechos del trabajo intitulado EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO, CORROSIVO Y BIOTRIBOCORROSIVO EN CAPAS DE BORUROS DE COBALTO, al Instituto Politécnico Nacional, para su difusión con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expresado del autor y/o director. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones de correo electrónico icampos@ipn.mx y adelgado1600@alumno.ipn.mx. Si el permiso se otorga, al usuario deberá dar agradecimiento correspondiente y citar la fuente de este.

Angel Manuel Delgado Brito



Dedicatorias

A mis padres Severiano y Laura, que me han guiado y formado, y a pesar de las situaciones adversas, siempre me han brindado su apoyo, cariño y amor. Los amo con todo mi corazón, nunca lo hubiera logrado sin ustedes.

A mis hermanas Sandy, Gaby, Leydi, Vane y Flor, por brindarme su apoyo, cariño y amor, que me motivan a superarme.

A mi compañera de vida, Karina Nayelli, por su amor y apoyo incondicional durante esta etapa de nuestras vidas y por estar en los buenos y malos momentos.

A mi “amigo quaker”, me dejaste muchas enseñanzas y gratos recuerdos que atesoro.

A mi colega y amigo Adán, ya no estás con nosotros, pero siempre te llevaremos en nuestro corazón.

A todos los integrantes de la Familia Delgado, de la familia Brito y de la familia Ibarra, personas humildes y trabajadoras, de las que me siento orgulloso de pertenecer, para ellos mi más sincero respeto, admiración y agradecimiento; en especial a mis abuelos Epifanio y Bernardina con amor.



Agradecimientos

A la SEPI-ESIME Unidad Zacatenco del Instituto Politécnico Nacional, por darme la oportunidad de pertenecer al programa de Doctorado en Ciencias en Ingeniería Mecánica.

Al CONACYT por el apoyo económico brindado durante la realización de este proyecto en mi estancia doctoral.

A los miembros del Grupo Ingeniería de Superficies, al Dr. Iván Enrique Campos Silva, Dr. José Martínez Trinidad, Dr. Germán Aníbal Rodríguez Castro, Dr. Alfonso Meneses Amador, Dra. Irvone Mejía Caballero y la Lic. Carmen Griselda Muñoz Gonzáles, por su invaluable apoyo, motivación, enseñanzas, disposición, paciencia y dedicación que me brindaron durante mis estudios de Doctorado. Principalmente, a mi asesor de tesis Dr. Iván Enrique Campos Silva, quien desde el inicio me brindó su apoyo y amistad, y sus enseñanzas me han hecho crecer académica y personalmente. Valoro su tiempo, dedicación y entrega destinados durante la realización de este trabajo de investigación.

A mis compañeros y amigos del Grupo Ingeniería de Superficies, gracias por su apoyo y amistad, especialmente a Roberto, Rodolfo, Alan, Luis, Mauricio, Gerardo, Daniela, Jorge, Ulises, Josué, Japhet, Marina, Laura, Alejandro, Héctor, Alberto, Ariadna y Álvaro.

Al resto de mi familia, Fofa, Pechán y Vicente, que me acompañaron en mis noches de desvelo durante la realización de esta tesis.



Índice

<i>Lista de Figuras</i>	I
<i>Lista de Tablas</i>	IV
<i>Resumen</i>	V
<i>Abstract</i>	VI
<i>Introducción</i>	VIII
<i>Antecedentes</i>	IX
<i>Justificación</i>	XI
<i>Objetivo general</i>	XII
<i>Objetivos particulares</i>	XII
<i>Metodología</i>	XIV
<i>Referencias</i>	XVII
CAPÍTULO 1 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA AL DESGASTE Y A LA ADHESIÓN PRÁCTICA EN CAPAS DE BORUROS DE COBALTO	1
1.1 Introducción	1
1.2 Desarrollo experimental	2
1.2.1 Borurización de la aleación CoCrMo	2
1.2.3 Recocido por difusión de la aleación borurada CoCrMo	3
1.2.4 Ensayo de microindentación instrumentada Vickers	4
1.2.5 Ensayo de desgaste por deslizamiento	4
1.2.6 Ensayo de rasgado	6
1.3 Resultados y discusión	7
1.3.1 Microestructura de la capa de boruros de cobalto obtenida por PPBP	7
1.3.2 Microestructura de la capa de boruros de cobalto expuesta al PPBP + DAP	9
1.3.3 Propiedades de indentación de las capas de boruros	11
1.3.4 Comportamiento del desgaste por deslizamiento de las capas de boruro	14
1.3.5 Comportamiento de la adhesión práctica de las capas de boruro	26
1.4 Conclusiones	31
Referencias	32



CAPÍTULO 2 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN CAPAS DE BORUROS DE COBALTO		36
2.1	Introducción	36
2.2	Desarrollo experimental	38
2.2.1	Proceso de borurización en polvo	38
2.2.2	Proceso de recocido por difusión	39
2.2.3	Ensayos de polarización potenciodinámica.....	39
2.3	Resultados y discusión.....	41
2.3.1	Microestructura de las capas de boruro en C1 y C2	41
2.3.2	Potencial de circuito abierto.....	43
2.3.3	Polarización potenciodinámica	44
2.4	Conclusiones.....	48
	Referencias.....	49
CAPÍTULO 3 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO BIO-TRIBOCORROSIVO EN CAPAS DE BORUROS DE COBALTO.....		52
3.1	Introducción	52
3.2	Desarrollo experimental.....	53
3.2.1	Condiciones de tratamiento C1 y C2	53
3.2.2	Evaluación del comportamiento bio-tribocorrosivo.....	54
3.3	Resultados y discusión.....	56
3.3.1	Microestructura de las capas de boruros	56
3.3.2	Análisis del comportamiento bio-tribocorrosivo de las capas de boruros	56
3.4	Conclusiones.....	67
	Referencias.....	68
	Perspectivas de trabajo.....	72
	Anexo A. Publicaciones de artículo y distinciones.....	73



Lista de Figuras

Figura 1.1 a) Sección transversal de la capa de boruros en C1, b) patrón de XRD de la capa de boruros en C1.....	7
Figura 1.2 Espectro SEM-EDS para C1.....	9
Figura 1.3 a) Sección transversal de la capa de boruros en C2, b) patrón de XRD de la capa de boruros en C2.....	10
Figura 1.4 Espectro SEM-EDS en C2.....	11
Figura 1.5 Representación esquemática de las indentaciones Vickers realizadas en: a) C1 y b) C2.	12
Figura 1.6 Valores de dureza (H), estimados para C1 y C2.....	12
Figura 1.7 Valores de módulo de Young (E) para C1 y C2.....	13
Figura 1.8 Valores de esfuerzos residuales (σ_r) para C1 y C2.....	13
Figura 1.9 Comportamiento del CoF en C1, C2 y MR: a) vía seca, b) vía húmeda.	15
Figura 1.10 Bolas de desgaste deslizadas en vía seca: a) MR, b) C1 y c) C2. Bolas de desgaste deslizadas en vía húmeda: d) MR, e) C1 y f) C2.....	16
Figura 1.11 Imágenes SEM y espectros EDS de la zona central de las huellas de desgaste en MR, obtenidas en vía seca.	17
Figura 1.12 Imágenes SEM y espectros EDS de la zona central de las huellas de desgaste en C1, obtenidas en vía seca.....	18
Figura 1.13 Imágenes SEM y espectros EDS de la zona central de las huellas de desgaste en C2, obtenidas en vía seca.....	19
Figura 1.14 Imágenes SEM y espectros EDS de la zona central de las huellas de desgaste en MR, obtenidas en vía húmeda.	21
Figura 1.15 Imágenes SEM y espectros EDS de la zona central de las huellas de desgaste en C1, obtenidas en vía húmeda.....	22
Figura 1.16 Imágenes SEM y espectros EDS de la zona central de las huellas de desgaste en C2, obtenidas en vía húmeda.....	23
Figura 1.17 Sección transversal de las huellas de desgaste formadas en MR, C1 y C2: a) vía seca, b) vía húmeda.	24
Figura 1.18 Tasas de desgaste (k) estimadas en: a) vía seca y b) vía húmeda.....	25



Figura 1.19 a) Micrografía óptica de la huella de rasgado en C1, b) F_N y CoF en función de la longitud de huella, c) AE y R_d en función de la longitud de huella.	27
Figura 1.20 a) Micrografía óptica de la huella de rasgado en C2, b) F_N y CoF en función de la longitud de huella, c) AE y R_d en función de la longitud de huella.	28
Figura 1.21 Mecanismos de falla en C1.....	30
Figura 1.22 Mecanismos de falla en C2.....	30
Figura 2.1 Sección transversal de la capa de boruros en: a) C1, b) C2.....	41
Figura 2.2 Patrón de XRD en: a) C1, b) C2.....	42
Figura 2.3 Espectro SEM-EDS a lo largo del sistema capa-sustrato en: a) C1, b) C2.	43
Figura 2.4 Comportamiento del potencial de circuito abierto (E_{OCP}): a) primer día de inmersión, b) séptimo día de inmersión.....	44
Figura 2.5 Gráficas de polarización lineal para la estimación de la resistencia a la polarización: a) primer día de inmersión, b) séptimo día de inmersión.	44
.....	46
Figura 2.6 Imágenes SEM en el séptimo día de inmersión en: a) C1, b) C2, c) MR. Patrones de XRD en el séptimo día de inmersión en: d) C1, e) C2, f) MR.	46
Figura 3.1 Representación esquemática del módulo de tribocorrosión del equipo UMT-2 (Bruker).	54
Figura 3.2 Sección transversal de las capas de boruros en: a) C1 y b) C2.	56
Figura 3.3 a) Gráficas de polarización lineal y b) curvas de Tafel.	57
Figura 3.4 Micrografías SEM de las superficies expuestas al BCS: a) C1, b) C2, c) MR. Patrones de XRD de las superficies expuestas al BCS: d) C1, e) C2, f) MR.....	58
Figura 3.5 Ensayo de rasgado sobre las superficies de: a) C1, b) C2, c) MR. d) Heterogeneidad de la superficie en C2. La prueba de rasgado se desarrolló a 0.4 N, con una longitud de rasgado de 10 mm, empleando una bola de alúmina de ~6 mm de diámetro.	59
Figura 3.6 a) Comportamiento del potencial de circuito abierto antes, durante y después del deslizamiento en la prueba de T , b) sección transversal de las huellas de desgaste después de las pruebas de T y W₀ , c) comportamiento del CoF durante las pruebas de T y W₀	60
Figura 3.7 Bolas de contacto después de la prueba de T : a) C1, b) C2 y c) MR. Bolas de contacto después de la prueba de W₀ : d) C1, e) C2 y f) MR. Flechas negras: restos de la biopelícula. Flechas blancas: restos de material adherido.....	61



Figura 3.8 Imágenes SEM y espectros EDS de la zona central de las huellas de desgaste después de la prueba de **T**: a) C1, b) C2 y c) MR. Las flechas indican partículas adheridas... 64

Figura 3.9 Imágenes de microscopía óptica de la zona central de las huellas de desgaste después de la prueba de **W₀**: a) C1, b) C2 y c) MR. Flechas blancas indican partículas adheridas. Flechas negras indican la presencia de la biopelícula. 65

Figura 3.10 Efecto de la sinergia desgaste-corrosión..... 66



Lista de Tablas

Tabla 1.1 Composición química de la solución de Hank	5
Tabla 1.2 Parámetros experimentales para el ensayo de desgaste por deslizamiento	5
Tabla 1.3 Parámetros experimentales para el ensayo de rasgado.....	7
Tabla 1.4 Resultados estimados en las condiciones de desgaste por vía seca y vía húmeda.	25
Tabla 1.5 Cargas críticas, mecanismos de falla y profundidades residuales de las huellas de rasgado en C1 y C2.....	29
Tabla 2.1 Composición química de la solución de Hank	40
Tabla 2.2 Parámetros electroquímicos obtenidos en los ensayos de polarización potenciodinámica.....	45
Tabla 3.1 Parámetros experimentales en las pruebas de bio-tribocorrosión	55
Tabla 3.2 Resultados de los ensayos de polarización potenciodinámica	57
Tabla 3.3 Tasas de pérdida de material para los ensayos de bio-tribocorrosión.....	65



RESUMEN

En el presente trabajo de investigación, se determinó el comportamiento bio-tribocorrosivo de capas de boruros de cobalto obtenidas por dos condiciones de tratamiento. En la primera condición, la aleación CoCrMo (MR), fue sometida al tratamiento termoquímico de borurización en polvo (PPBP), a 1273 K con 6 h de exposición (C1). Para la segunda condición (C2), se realizó un proceso de recocido por difusión (DAP) en la muestra expuesta al PPBP, a una temperatura de 1273 K con 2 h de exposición, en una atmósfera de argón.

El procedimiento experimental se estableció en tres etapas. En la primera etapa, se evaluaron las propiedades mecánicas de C1 y C2, mediante las pruebas de desgaste recíprocante lineal y de rasgado, y se estimó la tasa de pérdida de material y la adhesión práctica de los sistemas capa-sustrato. En la segunda etapa, se estimaron las propiedades corrosivas de C1 y C2, mediante la técnica de polarización potenciodinámica. En la tercera etapa, C1 y C2 fueron expuestas a una solución biológica (50% suero de ternera) para la evaluación del comportamiento bio-tribocorrosivo. El ensayo se llevó a cabo mediante las técnicas de desgaste recíprocante lineal (bola sobre plano), y polarización potenciodinámica. Finalmente, se estimó la sinergia desgaste-corrosión en C1 y C2, haciendo uso del procedimiento establecido por la Norma ASTM G119-09 (*Standard Guide for Determining Synergism Wear and Corrosion*). Los resultados fueron comparados con el material de referencia (aleación CoCrMo sin tratamiento termoquímico, denominado MR).



ABSTRACT

In this work, the bio-tribocorrosion behavior of cobalt boride layers was estimated. Firstly, a CoCrMo alloy (MR) was exposed to the powder-pack boriding process at 1273 K during 6 h (C1). Then, C1 was exposed to the diffusion annealing process at 1273 K for 2 h, in an inert argon atmosphere (C2).

C1 and C2 were characterized by optical microscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and spectroscopy dispersive energy, respectively. Indentation properties of CoB-Co₂B (C1) and Co₂B (C2), such as hardness, Young's modulus and residual stresses were obtained by depth-sensing microindentation tests. In addition, for C1 and C2, the wear resistance (V), the practical adhesion of layer-substrate systems (L_{cN}), the corrosion resistance (R_p) and the wear-corrosion synergy (in bovine calf-serum), were estimated by dry and wet (Hank's solution) reciprocating wear, scratch, potentiodynamic polarization (Hank's solution) and bio-tribocorrosion tests, respectively. Particularly, for the dry and wet reciprocating wear, corrosion, and the bio-tribocorrosion tests, the results were compared with the reference material (CoCrMo alloy, MR).

The results revealed for the sliding wear conditions, that the presence of a CoB-Co₂B layer on C1 increased the wear resistance ($V_{\text{dry}} \sim 4.2 \text{ mm}^3 \times 10^{-3}$ and $V_{\text{wet}} \sim 1.2 \text{ mm}^3 \times 10^{-3}$) compared to the results of Co₂B layer on C2 ($V_{\text{dry}} \sim 20.4 \text{ mm}^3 \times 10^{-3}$ and $V_{\text{wet}} \sim 3.3 \text{ mm}^3 \times 10^{-3}$) and MR ($V_{\text{dry}} \sim 31.0 \text{ mm}^3 \times 10^{-3}$ and $V_{\text{wet}} \sim 4.2 \text{ mm}^3 \times 10^{-3}$). The latter was attributed to the high surface hardness ($H \sim 18 \text{ GPa}$) and Young's modulus estimated in C1 ($E \sim 320 \text{ GPa}$); particularly for the dry and wet wear conditions, the wear resistance in C2 was related to the three-body abrasive wear caused by the debris accumulation in the tribopair. On the other hand, the practical adhesion for C2 was enhanced ($L_{c2} > 150 \text{ N}$) in comparison with C1 ($L_{c3} \sim 142 \text{ N}$); the compressive residual stresses in C2 increased the adhesion of layer-substrate system in contrast with the tensile-compressive residual stresses in C1.



For potentiodynamic polarization tests, at seventh day of immersion in the Hank's solution, the corrosion resistance (R_P) of C2 was $\sim 357 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, while the R_P value of MR was $\sim 385 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$; the R_P of C2 was associated to the high contents of Cr and Mo distributed at the borided surface. In contrast, C1 showed the lowest R_P ($\sim 15 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$), based on the CoB texture and the presence of B_2S_3 y CrPO_4 at the surface of boride layer.

Finally, the presence of a CoB- Co_2B layer (C1) and Co_2B (C2), increased the bio-tribocorrosion resistance in bovine calf-serum (~ 2.4 and ~ 1.3 times, respectively) compared to MR (CoCrMo alloy).



INTRODUCCIÓN

En el Capítulo 1, se estiman las propiedades mecánicas de las capas de boruros (C1 y C2), mediante la evaluación de la resistencia al desgaste (en vía seca y vía húmeda) y el análisis de la adhesión práctica de los sistemas capa-sustrato.

En el Capítulo 2, se establece la resistencia a la corrosión de las capas de boruros (C1 y C2), mediante la evaluación de la resistencia a la polarización y su evolución durante siete días de inmersión en una solución de Hank.

En el Capítulo 3, se evalúa el comportamiento bio-tribocorrosivo y la sinergia desgaste-corrosión de las capas de boruros (C1 y C2) expuestas a una solución biológica (suero de ternera).

Finalmente, se presentan las perspectivas de este trabajo de investigación.



ANTECEDENTES

Campos-Silva y cols. (2019) evaluaron el comportamiento tribocorrosivo de la capa de boruros (CoB-Co₂B) de una aleación CoCrMo, exponiéndola a la solución salina balanceada de Hank (HBSS). Los resultados de los ensayos de polarización potenciodinámica, mostraron que la capa de boruros tuvo una menor resistencia a la corrosión con respecto al material de referencia, atribuido a la formación de B₂S₃ (sulfuro de boro) y CrPO₄ (fosfato de cromo) en la superficie. Sin embargo, los resultados de los ensayos de desgaste mecánico mostraron que la capa de boruros exhibió una mayor resistencia al desgaste, debido a la alta dureza y rigidez. Así mismo, se determinó que la capa de boruros mostró una mayor resistencia al efecto sinérgico desgaste-corrosión, ya que presentó una menor tasa de pérdida de material (T), comparado con el material de referencia. Finalmente, en el material de referencia, el efecto tribológico fue mayor sobre el efecto corrosivo, mientras que, en la capa de boruros, la influencia de ambos efectos fue similar.

En el trabajo realizado por Sadiq y cols. (2014), se establecieron mapas de desgaste de una aleación CoCrMo expuesta a una solución fisiológica (10% en volumen de suero fetal de ternera), en un rango de cargas y potenciales (ensayos potencioestáticos). Los mapas de desgaste mostraron las transiciones de dominio entre los efectos de micro abrasión y corrosión en presencia de proteínas (albúmina de suero bovino). Los resultados indicaron que, a cargas más bajas, la presencia de una película de proteína desnaturalizada inhibió el desgaste, y para cargas mayores, se incrementó. Además, con potenciales anódicos, la aleación CoCrMo sufrió un incremento en la pérdida de material.

En otro estudio, se evaluó el efecto de la albúmina de suero bovino, en la evolución de la microestructura de una aleación de CoCrMo, sujeto a condiciones de tribocorrosión. Los resultados demostraron que, las proteínas formaron una tribo-película, que protegió al sustrato y a la película pasiva formada sobre la superficie del material. Además, la película pasiva redujo o incluso inhibió el desgaste adhesivo. Por otro lado, el efecto de lubricación de las proteínas disminuyó notablemente el coeficiente de fricción (Wang y cols., 2016).



EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO, CORROSIVO Y BIO-TRIBOCORROSIVO EN CAPAS DE BORUROS DE COBALTO



Finalmente, en un estudio realizado por Yang y cols. (2017), la presencia de proteínas y aminoácidos ocasionaron una corrosión acelerada en la aleación CoCrMo, debido a la cantidad de oxígeno que rodeó la superficie del material, incrementando la liberación de iones metálicos. El trabajo concluye, que las proteínas y las tribo-películas de proteínas adsorbidas, pueden lubricar la superficie de la aleación, reduciendo el coeficiente de fricción y la pérdida de material por desgaste. Por otro lado, se estableció que la degradación total del material se incrementó por el aumento del proceso corrosivo.



JUSTIFICACIÓN

Las aleaciones CoCrMo, son materiales de grado quirúrgico, comúnmente utilizadas en la industria ortopédica para la fabricación de dispositivos de fijación en fracturas, e implantes en articulaciones (cadera, rodilla y hombros), sometidos a condiciones de desgaste y corrosión; el desprendimiento de partículas y la liberación de iones metálicos pueden ocasionar una reacción tisular (inflamación, necrosis y respuesta inmunitaria), dolor al paciente y el posible aflojamiento aséptico del implante (principal causa de reemplazo protésico). Por ello, el tiempo de vida de un implante está relacionado con la resistencia al desgaste y a la corrosión (Simoes y cols., 2016; Ryu y Shrotriya, 2013).

La modificación de la superficie de un implante metálico puede incrementar su vida útil y, asimismo, proteger al paciente de reacciones tisulares y de la posibilidad de un reemplazo protésico. Por lo tanto, el desarrollo de prótesis ortopédicas con propiedades superficiales optimizadas, pueden promover un tejido más sano y una mejor respuesta celular, minimizando la liberación de iones metálicos y el desprendimiento de partículas. Las superficies de apoyo se pueden obtener mediante la aplicación de un tratamiento termoquímico, donde existe la modificación de sus propiedades mecánicas y químicas (Yang y cols., 2016).

En un trabajo previo, se demostró que una aleación base CoCrMo sometida al tratamiento termoquímico de borurado, presentó un mejor comportamiento al efecto tribocorrosivo que la aleación sin tratamiento; ambas condiciones se evaluaron en la solución salina balanceada de Hank (HBSS) (Campos-Silva, 2019). Sin embargo, se ha establecido que la aleación CoCrMo al exponerla a un suero biológico que contenga proteínas, enzimas, agua, oxígeno, PH, etc., la sinergia desgaste-corrosión puede ser similar a la que ocurre en implantes utilizados en el sector biomédico (Saikko, 2018).



OBJETIVO GENERAL

Evaluar las capas de boruros en una aleación CoCrMo, mediante la estimación del comportamiento bio-tribocorrosivo, para establecer su desempeño como material biomédico de forma preclínica.

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Endurecer superficialmente una aleación CoCrMo, aplicando un tratamiento termoquímico de borurización en polvo, a temperatura y tiempo constantes, para obtener una capa superficial bifásica CoB-Co₂B (C1).
2. Disolver la fase CoB de C1, mediante un proceso de recocido por difusión, a temperatura y tiempo constantes, para obtener una capa monofásica Co₂B (C2).
3. Caracterizar las capas (C1 y C2), mediante microscopía óptica y el software de análisis de imágenes, para determinar los espesores de CoB-Co₂B y Co₂B, respectivamente.
4. Realizar una evaluación química superficial de los dos sistemas (C1 y C2), mediante la técnica de Difracción de Rayos X, para verificar las fases en la aleación borurada CoCrMo.
5. Realizar la caracterización mecánica de los dos sistemas (C1 y C2), mediante las técnicas de desgaste recíprocante lineal y de rasgado, para estimar las tasas de pérdida de material y la adhesión práctica de los sistemas capa-sustrato.
6. Establecer el comportamiento corrosivo de las capas de boruros (C1 y C2), mediante la técnica de polarización potenciodinámica, para estimar la resistencia a la polarización de los dos sistemas expuestas a la HBSS.
7. Aplicar pruebas simultáneas de desgaste recíprocante lineal y corrosión electroquímica en C1 y C2, mediante las técnicas bola sobre plano y polarización potenciodinámica (inmersos en una solución de suero de ternera) para establecer, de manera preclínica, el desempeño como un material biomédico.



8. Realizar la caracterización fisicoquímica de C1 y C2, posterior a los ensayos de bio-tribocorrosión, mediante las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés), Espectroscopía por Dispersión de Energía (EDS, por sus siglas en inglés) y Difracción de Rayos X (XRD, por sus siglas en inglés), para identificar los mecanismos de falla, la composición elemental y las especies presentes dentro y fuera de los canales de desgaste.



METODOLOGÍA

1. Preparación metalográfica de las probetas de la aleación CoCrMo (MR), con dimensiones de 20 x 20 x 4 mm, y una composición nominal (% en peso): C 0.14 máx., Cr 26 - 30, Mo 5 - 7, Ni 1.0 máx., Si 1.0 máx., Mn 1.0 máx., Fe 0.75 máx., N 0.25 máx. y Co como balance.
2. Para la condición 1 (C1), el endurecimiento superficial de la aleación CoCrMo se realizó por el método de borurización en polvo (mezcla borurante de 70% SiC, 20% B₄C y 10% KBF₄), dentro de un horno convencional marca FELISA, a una temperatura de 1273 K, durante 6 h, y enfriamiento a temperatura ambiente.
3. Para la condición 2 (C2), se aplicó un tratamiento de recocido por difusión en las probetas de C1, dentro de un horno convencional marca FELISA, a una temperatura de 1273 K durante 2 h, en atmósfera inerte de gas argón, y enfriamiento dentro del horno.
4. Medición de los espesores de las capas en C1 y C2, con el microscopio óptico marca OLYMPUS GX51 y el software de análisis de imágenes IMAGE PRO-PLUS v.10.0.
5. Ensayo de Difracción de Rayos X (XRD) en C1 y C2, mediante el equipo BRUKER D8 Advance, con radiación Cu-K_α, en ángulo rasante de 0.5° y un rango 2 θ de 20° a 80°.
6. Ensayo de desgaste recíprocante lineal bajo la Norma ASTM G133-05 (*Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding Wear*), en C1, C2 y en el material de referencia (MR), por medio del equipo BRUKER UMT-2, aplicando una fuerza normal de 20 N, con una velocidad de deslizamiento de 30 mm/s y una distancia de deslizamiento de 100 m. Las pruebas se realizaron, tanto en vía seca como en vía húmeda (solución de Hank), utilizando una bola de WC-Co como contraparte.
7. Ensayo de rasgado en C1 y C2, con el equipo CSM Revetest Xpress+, aplicando una carga progresiva de 5 N hasta 150 N y una longitud de huella de 5 mm. Las cargas críticas se obtuvieron a partir de inspección óptica en las huellas de rasgado, mediante el microscopio marca OLYMPUS GX51 y el software de análisis de imágenes IMAGE PRO-PLUS v.10.0.
8. Análisis de los mecanismos de falla en las huellas de desgaste y en las huellas de rasgado, mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía por Dispersión de Energía (EDS) a 10 kV empleando un equipo JEOL JSM IT100.



9. Evaluación de la resistencia a la polarización de C1, C2 y MR, durante 7 días de inmersión en solución de Hank, mediante ensayos de polarización potenciodinámica con base a la Norma ASTM G3-14 (*Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing*), en la celda electroquímica del equipo BRUKER UMT-2. La velocidad de escaneo fue de 1 mV/s, con un rango de escaneo de ± 150 mV, a partir del potencial de corrosión (E_{corr}).
10. Ensayos bio-tribocorrosivos en C1, C2 y MR expuestos a una solución del 50 % de suero de ternera (BCS), mediante el uso del módulo de tribocorrosión del equipo BRUKER UMT-2, y según la Norma ASTM G119-09 (*Standard Guide for Determining Synergism Between Wear and Corrosion*) que especifica lo siguiente:
 - a) Medición del potencial de circuito abierto (E_{OCP}) del sistema probeta-electrodos-electrolito.
 - b) Aplicación de la técnica de polarización potenciodinámica, en ausencia de desgaste mecánico, para obtener la tasa de corrosión electroquímica (C_0).
 - c) Aplicación de las técnicas de desgaste recíprocante lineal bola sobre plano y polarización potenciodinámica, para obtener la tasa de corrosión electroquímica (C_w).
 - d) Aplicación de la técnica de desgaste recíprocante lineal bola sobre plano, sin aplicar polarización durante la prueba, para obtener la tasa total de material perdido por la sinergia desgaste-corrosión (T).
 - e) Aplicación de la técnica de desgaste recíprocante lineal bola sobre plano y protección catódica (1V catódico), para obtener la tasa de desgaste mecánico (W_0).

En T, W_0 y C_w , la fuerza normal fue de 20 N, con una velocidad de deslizamiento de 10 mm/s y una distancia de deslizamiento de 100 m; la bola de desgaste fue de alúmina de ~5 mm de diámetro. En C_0 y C_w , la velocidad de barrido fue de 1 mV/s, el rango de barrido fue de ± 150 mV, a partir del potencial de corrosión (E_{corr}).

11. Perfilometría óptica de las tres condiciones (C1, C2 y MR), mediante el equipo BRUKER contour GT-3D y el software de análisis de imágenes VISION 64, para la estimación del volumen perdido en los canales de desgaste de T y W_0 .



12. Caracterización de las superficies de C1, C2 y MR, dentro y fuera de las huellas de desgaste (para los ensayos de T), mediante las técnicas de SEM-EDS y XRD, con la finalidad de identificar los mecanismos de falla y los productos superficiales de corrosión.



Referencias

Campos-Silva I, Delgado-Brito A M, Oseguera-Peña J, Martínez-Trinidad J, Kahvecioglu-Feridun O, Pasten-Borja R P and López-Suero D, (2019), 'Tribocorrosion resistance of borided ASTM F1537 alloy', *Surf. Coat. Technol.*, 375, 810–823. doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.06.098.

Ryu J J and Shrotriya P, (2013), 'Synergistic mechanisms of bio-tribocorrosion in medical implants', Yan Y, *Bio-tribocorrosion in biomaterials and medical implants*, Woodhead Publishing, 25-44. doi: 10.1533/9780857098603.1.25

Sadiq K, Black R A and Stack M M, (2014), 'Bio-tribocorrosion mechanisms in orthopaedic devices: mapping the micro-abrasion-corrosion behaviour of a simulated CoCrMo hip replacement in calf serum solution', *Wear*, 316, 58–69. doi: 10.1016/j.wear.2014.04.016.

Saikko V, (2018), 'Effect of lubrication conditions on the wear of UHMWPE with noncyclic motion and load', *Tribol. Trans.*, 61, 1141–1150. doi: 10.1080/10402004.2018.1506071.

Simoes T A, Bryant M G, Brown A P, Milne S J, Ryan M, Neville A and Brydson R, (2016), 'Evidence for the dissolution of molybdenum during tribocorrosion of CoCrMo hip implants in the presence of serum protein', *Acta Biomater.*, 45, 410–418. doi: 10.1016/j.actbio.2016.08.051.

Wang Z, Yan Y, Su Y and Qiao L, (2016), 'Effect of proteins on the surface microstructure evolution of a CoCrMo alloy in bio-tribocorrosion processes', *Colloids Surf. B*, 145, 176–184. doi: 10.1016/j.colsurfb.2016.05.002.

Yang W, Yu Y, Yanjing S and Lijie Q, (2017), 'Release of metal ions from nano CoCrMo wear debris generated from tribo-corrosion processes in artificial hip implants', *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, 68, 124–133. doi: 10.1016/j.jmbbm.2017.01.041.



CAPÍTULO 1

EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA AL DESGASTE Y A LA ADHESIÓN PRÁCTICA EN CAPAS DE BORUROS DE COBALTO

Los resultados de este Capítulo fueron publicados en el artículo “Delgado-Brito A M, Contla-Pacheco A D, Castrejón-Sánchez V H, López-Suero D, Oseguera-Peña J and Campos-Silva I (2020), ‘Effect of the Diffusion Annealing Process on the Sliding Wear Resistance of Cobalt Boride Layer’, *J. Mater. Eng. Perform.*, 29, 109-125, doi:10.1007/s11665-019-04538-6”.

1.1 Introducción

Las aleaciones base cobalto (CoCrMo) se pueden clasificar como un grupo de aleaciones con propiedades de alta resistencia mecánica, utilizadas en el campo biomédico, por ejemplo, en la fabricación de herramientas e implantes dentales y ortopédicos (Yan y cols., 2007). El período de servicio de una aleación CoCrMo, está determinado por su resistencia a la corrosión y al desgaste, donde, la acción de cargas mecánicas dinámicas, contactos duros y fluidos corporales corrosivos, promueven el aflojamiento del material (Hussein y cols., 2015; Beutler, 1975). Por lo tanto, el desarrollo de tratamientos superficiales en las aleaciones base cobalto, es fundamental para aumentar su resistencia al desgaste y garantizar la durabilidad del material (Wisbey y cols., 1987; Liang y cols., 2004).

Se ha establecido que el proceso de borurización en polvo le brinda, a la superficie de la aleación base cobalto, un aumento en la resistencia al desgaste, debido a la presencia de una capa CoB-Co₂B (Mu y cols., 2010; Mu y Shen, 2013; Campos-Silva y cols., 2019). El crecimiento y el espesor de la capa de boruros de cobalto en la superficie de la aleación dependen de la temperatura del proceso, el tiempo de exposición y la composición de la mezcla de polvo (Bravo-Bárceñas y cols., 2016; Campos-Silva y cols., 2013). Además, la funcionalidad y el rendimiento de los materiales borurados, están relacionados con la adhesión de la capa de boruros con el sustrato, puesto que, el desgaste y la corrosión están en



función con el grado de adhesión entre la capa de boruros y el sustrato; en este sentido, una baja adherencia disminuye las propiedades mecánicas y químicas del material borurado (Campos-Silva y cols., 2018).

En este estudio, se estimó la resistencia al desgaste por deslizamiento y la resistencia a la adherencia práctica de las capas de boruro en una aleación CoCrMo, obtenidas por el proceso de borurización en polvo (C1) y expuesta al proceso de recocido por difusión (C2). Las pruebas de desgaste se realizaron utilizando la técnica de bola sobre plano, con una bola de desgaste de WC-Co, considerando constantes la fuerza normal y la distancia relativa de deslizamiento. Además, se llevaron a cabo pruebas de rasgado en las superficies de C1 y C2, utilizando una carga incremental, para la evaluación de las cargas críticas (L_c). Finalmente, se analizaron los mecanismos de falla sobre la superficie de las huellas de desgaste y de rasgado, mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), y espectroscopía por dispersión de energía (EDS).

1.2 Desarrollo experimental

1.2.1 Borurización de la aleación CoCrMo

En este estudio se usaron muestras de una aleación CoCrMo, con dimensiones de 20 x 20 x 5 mm. La composición química nominal de las muestras (% en peso), cumplen con el estándar Micro-Melt BioDur Carpenter CCM Alloy: C 0.14 máx., Cr 26 - 30, Mo 5 - 7, Ni 1.0 máx., Si 1.0 máx., Mn 1.0 máx., Fe 0.75 máx., N 0.25 máx. y Co como balance.

La modificación superficial de la aleación fue realizada por el proceso de borurización en polvo (PPBP), dentro de una mufla convencional a 1223 K con 6 h de exposición (C1); el recipiente se retiró del horno y se enfrió lentamente a temperatura ambiente para obtener una capa de boruros con un espesor total estimado de 30 μm . El espesor de la capa se estimó de acuerdo con el análisis de la cinética de crecimiento de las capas de boruros en una aleación CoCrMo (Campos-Silva y cols., 2013).



Las muestras se colocaron en un recipiente cilíndrico, herméticamente cerrado (hecho de acero inoxidable austenítico, AISI 304), con una mezcla de polvo compuesta de 20% de carburo de boro (B_4C), 10% de tetrafluoroborato de potasio (KBF_4) y 70% de carburo de silicio (SiC). La sección transversal de C1 se preparó metalográficamente; el espesor de la capa se observó y se midió en un microscopio óptico (GX51, equipo Olympus), con la ayuda del software Image Pro Plus v.10.0.

Las fases de C1 se identificaron mediante la técnica de XRD y el software comercial High Score Plus. El ensayo de XRD se llevó a cabo en un equipo D8 Advance Bruker con radiación $Cu-K\alpha$, con un rango 2θ de $20^\circ - 80^\circ$, y un ángulo de difracción de 0.5° . Además, la composición elemental del sistema capa-sustrato, se obtuvo mediante un análisis SEM-EDS, a 10 kV, utilizando el equipo JEOL JSM IT100.

1.2.3 Recocido por difusión de la aleación borurada CoCrMo

El tratamiento de recocido por difusión (DAP) en la aleación borurada CoCrMo se realizó en una mufla convencional a 1273 K con 2 h de exposición (C2), en una atmósfera de argón y se enfrió dentro de la mufla (Fichtl, 1981; Naemchanthara y Juijerm, 2018). El espesor de la capa de boruros y las fases presentes se caracterizaron por microscopía óptica (equipo Olympus GX51) y la técnica de XRD (equipo D8 Advance Bruker), respectivamente. Particularmente, el patrón de XRD se obtuvo con radiación $Cu-K\alpha$, con un rango de 2θ de $20^\circ - 80^\circ$ y un ángulo de difracción de 0.5° . Además, se realizaron análisis de SEM-EDS a 10 kV, a lo largo del sistema capa-sustrato, con la ayuda del equipo JEOL JSM IT100.



1.2.4 Ensayo de microindentación instrumentada Vickers

La técnica de microindentación instrumentada Vickers (equipo UMT-2 Bruker) fue empleada para evaluar las capas de boruros (en C1 y C2) con un indentador con punta de diamante ($\nu \sim 0.07$, $E \sim 1141$ GPa). Las curvas carga-desplazamiento se obtuvieron a lo largo de los dos sistemas capa-sustrato, con una carga máxima (P_{max}) de 500 mN; para cada distancia particular desde la superficie, se realizaron al menos tres indentaciones, tanto para C1 como para C2.

La distribución de la dureza (H) y el módulo de Young (E) en ambos sistemas capa-sustrato se registraron con la ayuda del software CETR, considerando las expresiones de Oliver y Pharr (1992), mientras que la magnitud de los esfuerzos residuales (σ_r) se estimó utilizando la expresión propuesta por Chen y cols. (2008):

$$\frac{P_{max}}{Eh^2} = 5.626 \left(\frac{\sigma_y}{E}\right)^{0.5} \left\{ 1 - \left[3.51 \left(\frac{\sigma_y}{E}\right)^{0.5} + 0.0032 \left(\frac{\sigma_y}{E}\right)^{-0.5} \right] \left(\frac{\sigma_r}{\sigma_y}\right) \right\} \quad (Ec. 1.1)$$

donde:

h = máxima profundidad de indentación, μm ;

σ_y = esfuerzo de cedencia $\left(\frac{H}{3}\right)$, GPa.

1.2.5 Ensayo de desgaste por deslizamiento

Los ensayos de desgaste por deslizamiento (configuración de bola sobre plano) en condiciones secas y húmedas, se llevaron en C1 y C2 a temperatura ambiente, utilizando el tribómetro UMT-2 (equipo Bruker); los resultados fueron comparados con los obtenidos en el material de referencia (aleación CoCrMo sin tratamiento, MR). La rugosidad superficial de todas las muestras fue de ~ 0.05 μm , utilizando como contrapartes bolas de WC-Co ($E \sim 579$ GPa, $\nu \sim 0.22$, $H \sim 11.94$ (Yun, 2003)) con un diámetro de 6 mm. Durante las pruebas,



el coeficiente de fricción (CoF) se monitoreó con la ayuda del software CETR Bruker; cada prueba se repitió al menos tres veces para todas las probetas. Para la condición lubricada (húmeda), las muestras permanecieron inmersas en solución de Hank, cuya composición química nominal se presenta en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1 Composición química de la solución de Hank

Compuesto	Nomenclatura	Composición, g L ⁻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
Fosfato de potasio monobásico	KH ₂ PO ₄ .3H ₂ O	0.06
Fosfato disódico	Na ₂ HPO ₄ .2H ₂ O	0.06
Cloruro de sodio	NaCl	8
Cloruro de potasio	KCl	0.4
Glucosa	C ₆ H ₁₂ O ₆ .H ₂ O	2

Las condiciones experimentales de las pruebas de desgaste por deslizamiento se resumen en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2 Parámetros experimentales para el ensayo de desgaste por deslizamiento

Carga normal, N	20
Distancia relativa de deslizamiento, m	100
Velocidad de deslizamiento, mm/s	30
Longitud de la carrera, mm	10
Presión máxima de contacto WC-Co-MR, GPa	2.63
Presión máxima de contacto WC-Co-CoB, GPa	2.76
Presión máxima de contacto WC-Co-Co ₂ B, GPa	2.57

El volumen de desgaste (V), se estimó utilizando un perfilómetro óptico (Contour GT-K 3D, instrumento Bruker), para todo el conjunto de condiciones experimentales, mientras que la tasa de desgaste (*k*), se estimó mediante la siguiente expresión:



$$k = \frac{V}{PS} \quad (\text{Ec. 1.2})$$

donde:

P = carga normal, N;

S = distancia relativa de deslizamiento, m;

V = volumen de desgaste, mm^3 .

Finalmente, se analizaron los mecanismos de falla y la composición elemental de las huellas de desgaste, mediante la técnica SEM-EDS, considerando diferentes distancias de trabajo, a 10 kV, utilizando un equipo JEOL JSM IT100.

1.2.6 Ensayo de rasgado

Los sistemas capa-sustrato de C1 y C2, se evaluaron con un equipo de rasgado comercial (Revetest Xpress +, CSM Instruments), usando una punta de diamante Rockwell C (radio de la punta de 200 μm), acoplada a un sensor de emisión acústica (AE). Para ambas condiciones (C1 y C2), los valores de fuerza normal (F_N), coeficiente de fricción (CoF) y profundidad residual (R_d), se adquirieron y analizaron utilizando el software Scratch v.4.52.

Los valores de carga crítica (L_c), obtenidos a partir de las huellas de rasgado, se estimaron de acuerdo con las Normas ISO 20502 (*Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Determination of adhesion of ceramic coatings by scratch testing*) y ASTM C1624 (*Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing*), utilizando microscopía óptica (equipo Olympus GX51) y comparados con los datos de AE. Además, los mecanismos de falla en las huellas de rasgado, de C1 y C2, fueron analizados por SEM con la ayuda del equipo JEOL JSM IT100. La Tabla 1.3 muestra los parámetros experimentales utilizados en los ensayos de rasgado.

Tabla 1.3 Parámetros experimentales para el ensayo de rasgado

Rango de carga, N	5 - 150
Velocidad de rasgado, mm/min	0.69
Tasa de aplicación de carga, N/min	20
Longitud de rasgado, mm	5

1.3 Resultados y discusión

1.3.1 Microestructura de la capa de boruros de cobalto obtenida por PPBP

Tradicionalmente, después del PPBP en una aleación CoCrMo, se forma una capa CoB-Co₂B en la superficie; la Fig. 1.1 a), muestra una capa de boruros de un espesor total de ~33 μ m (CoB = 20 \pm 1 μ m, Co₂B = 13 \pm 1 μ m), así como una zona de difusión de 36 \pm 2 μ m.

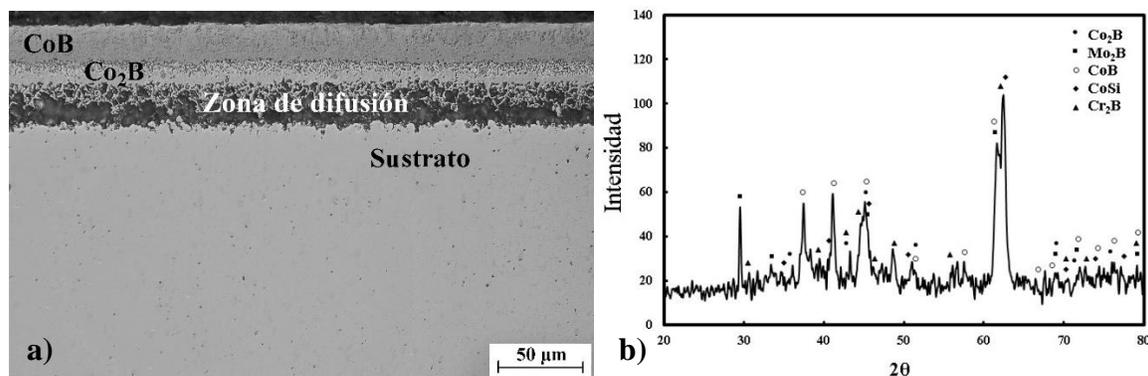


Figura 1.1 a) Sección transversal de la capa de boruros en C1, b) patrón de XRD de la capa de boruros en C1.

El patrón XRD (Fig. 1.1 b)) confirmó la presencia de boruros de cobalto en C1, con la adición de compuestos intersticiales (Mo₂B y Cr₂B), debido a que los átomos de Cr y Mo tendieron a difundirse en la capa, formando compuestos de boro disueltos en CoB-Co₂B (Campos-Silva y cols., 2019; Bravo-Bárceñas y cols., 2016; Campos-Silva y cols., 2013). Además, la presencia de CoSi, se originó por la reacción química (oxidación) entre los componentes de



la mezcla de polvo (SiC y KBF_4) y la superficie de la aleación CoCrMo (Delgado-Brito y cols., 2019).

Los resultados de SEM-EDS, a lo largo de la capa de boruros y la zona de difusión, se presentan en la Fig. 1.2. A partir de los Espectros de EDS (1 y 2) en CoB y Co_2B , se identificó la presencia de B (en ambas fases), junto con elementos de aleación del sustrato (Cr, Mo), además de Si y Co. Particularmente, se observaron altos contenidos de Cr y Mo en CoB , con una disminución de Cr y Mo (y un aumento del contenido de Si) en Co_2B . En la zona más interna de la capa (Espectro 3), se identificaron altos contenidos de Mo, Co y Si, mientras que, en la zona de difusión (Espectro 4), la presencia de Cr, Mo y Si restringieron el crecimiento de la capa de boruros, formando productos de reacción con B que se alojaron a lo largo de los límites de grano del sustrato.

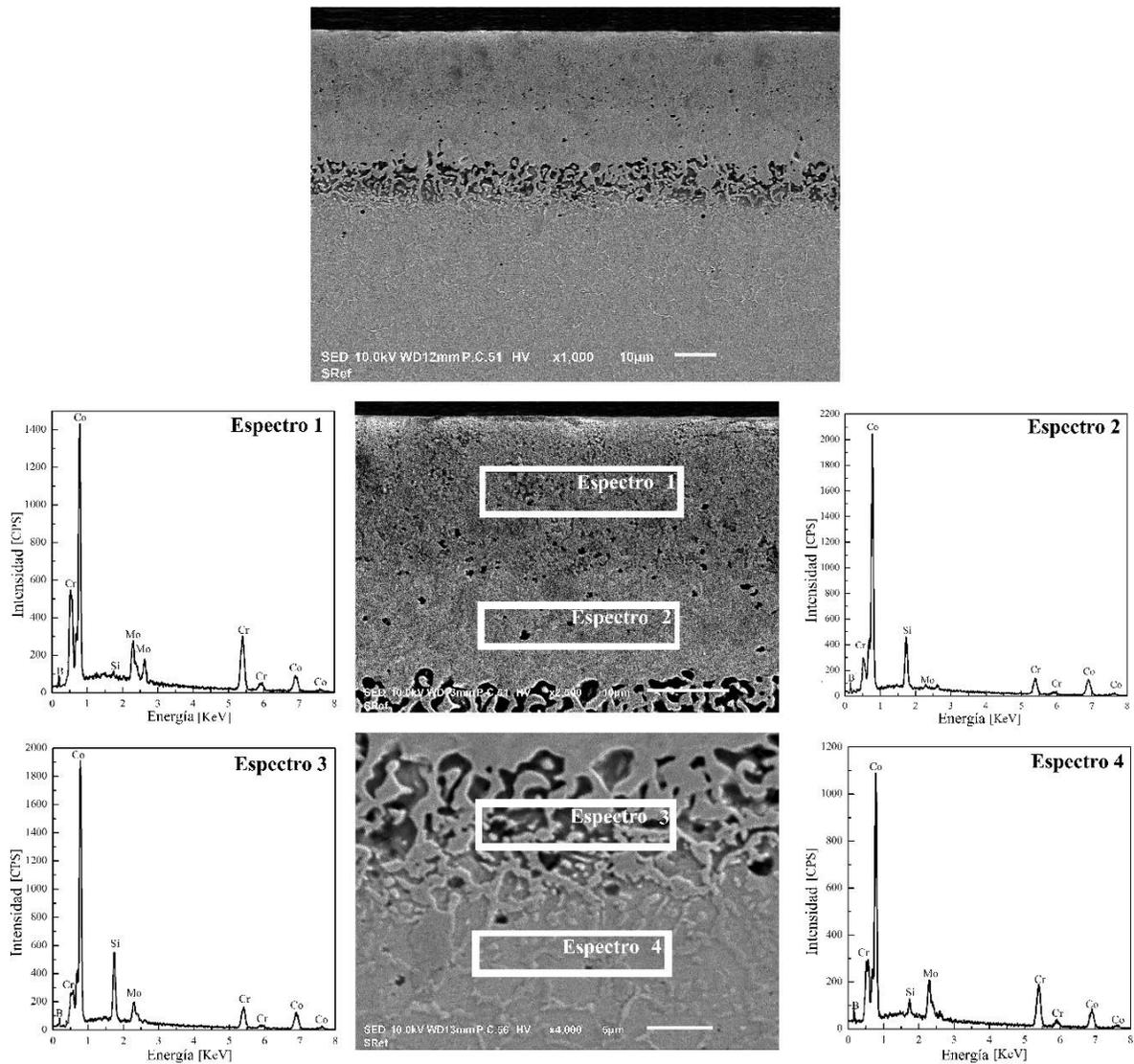


Figura 1.2 Espectro SEM-EDS para C1.

1.3.2 Microestructura de la capa de boruros de cobalto expuesta al PPBP + DAP

La Fig. 1.3 a) muestra la microestructura de la capa de boruros expuesta al DAP. De acuerdo con el patrón de XRD, representado en la Fig. 1.3 b), Co, Co_2B , Cr_2B , Mo_2B y CoSi , fueron detectados en toda la capa, sin la presencia de CoB . La disolución de CoB ocasionó un aumento del espesor de Co_2B , de $13 \pm 1 \mu\text{m}$ a $29 \pm 1 \mu\text{m}$, mientras que la zona de difusión aumentó de $36 \pm 2 \mu\text{m}$ a $43 \pm 3 \mu\text{m}$.

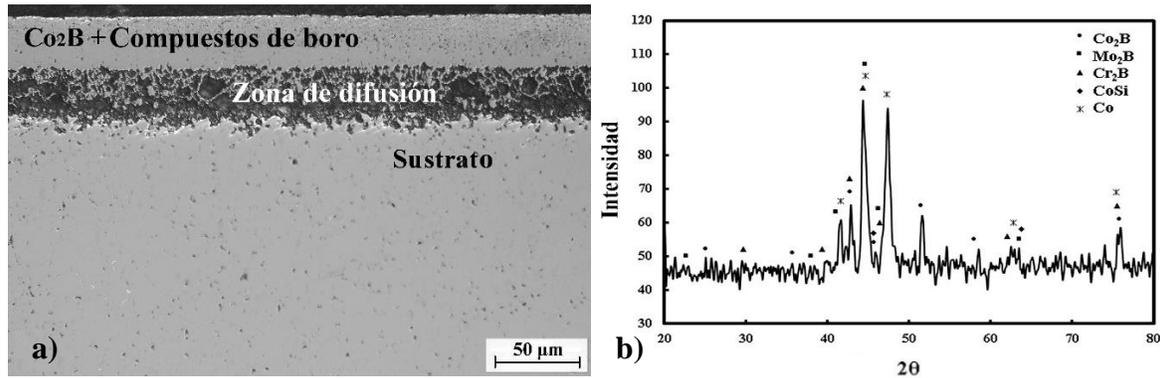


Figura 1.3 a) Sección transversal de la capa de boruros en C2, b) patrón de XRD de la capa de boruros en C2.

La ausencia de un flujo de B y el efecto de la temperatura durante el DAP, promovieron una difusión de átomos de B desde CoB hacia la zona más interna de la capa (interfase de Co_2B y la zona de difusión), lo que aumentó la cantidad de B y propició el crecimiento tanto de Co_2B como la zona de difusión (Delgado-Brito y cols., 2019).

Los resultados del análisis SEM-EDS (Fig. 1.4) mostraron altos contenidos de Cr en la zona más superficial de la capa, con un aumento de Si y Mo en la "zona pura" de la capa de boruro (Espectros 1 y 2). Además, los contenidos de Cr y Mo variaron ligeramente en la zona más interna de la capa de Co_2B , así como en la zona de difusión; la reducción del contenido de Si se identificó con los Espectros 3 y 4. El B y Co se identificaron a lo largo de la profundidad de la capa y en la zona de difusión.

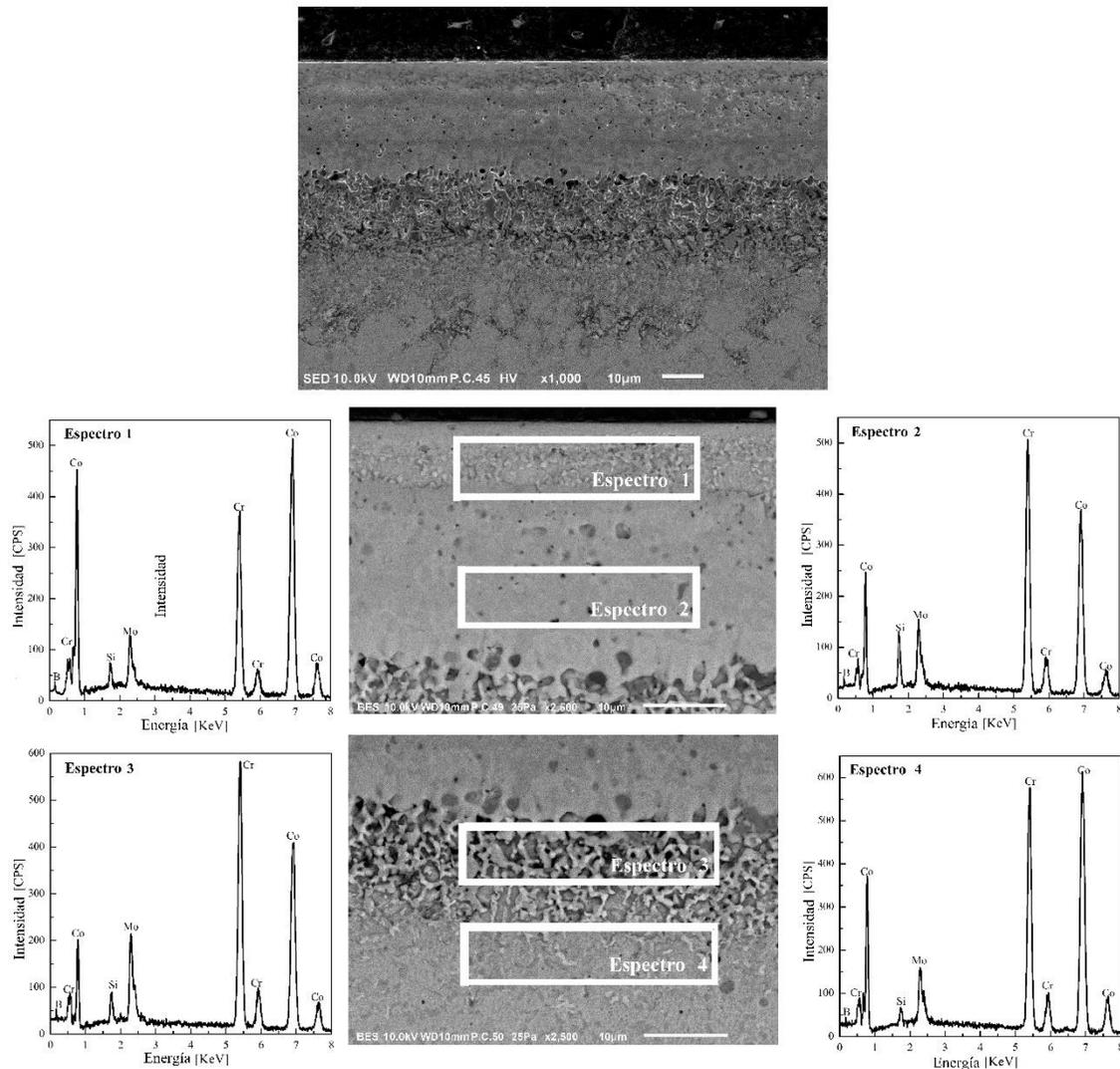


Figura 1.4 Espectro SEM-EDS en C2.

Particularmente, a partir de las micrografías SEM, se observó porosidad en la capa Co_2B , probablemente, debido al efecto Kirkendall (Mu y cols., 2010; Delgado-Brito, 2019).

1.3.3 Propiedades de indentación de las capas de boruros

En la Fig. 1.5, se muestran las indentaciones Vickers realizadas en C1 y C2, a lo largo de los sistemas capa-sustrato.

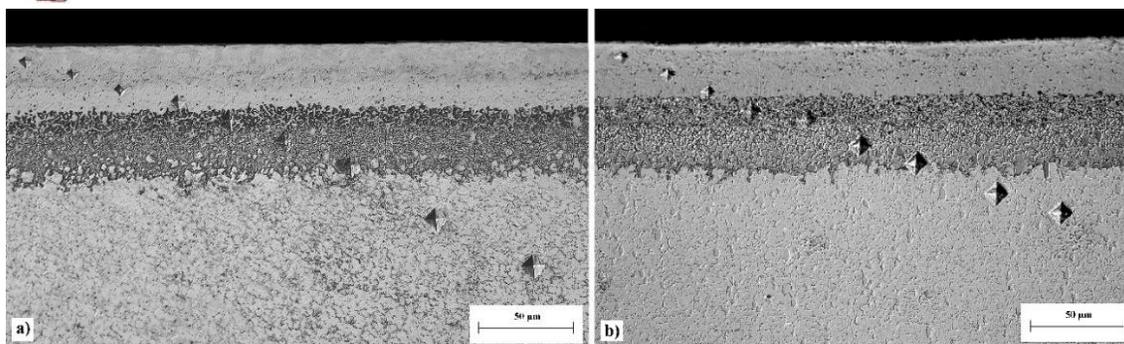


Figura 1.5 Representación esquemática de las indentaciones Vickers realizadas en: a) C1 y b) C2.

La distribución de H , E y σ_r , en C1 y C2, se presenta en las Figs. 1.6, 1.7 y 1.8, respectivamente. El efecto del DAP, en la dureza de C2 mostró un valor de ~ 16 GPa para Co_2B , en comparación con el valor de ~ 18 GPa estimado para la fase CoB (C1). Gradualmente, en ambos tratamientos, la dureza disminuyó a los valores correspondientes al sustrato (~ 7 GPa).

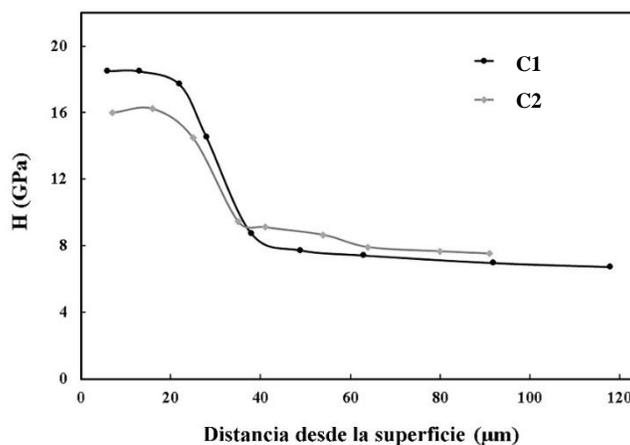


Figura 1.6 Valores de dureza (H), estimados para C1 y C2.

Por otro lado, el comportamiento de E , estimado a lo largo de ambos sistemas capa-sustrato, se muestra en la Fig. 1.7; la capa CoB (C1) mostró valores de ~ 320 GPa cercanos a la superficie, en contraste con el valor de ~ 267 GPa estimado para C2. En ambas condiciones, el sustrato exhibió valores ~ 276 y 244 GPa, respectivamente.

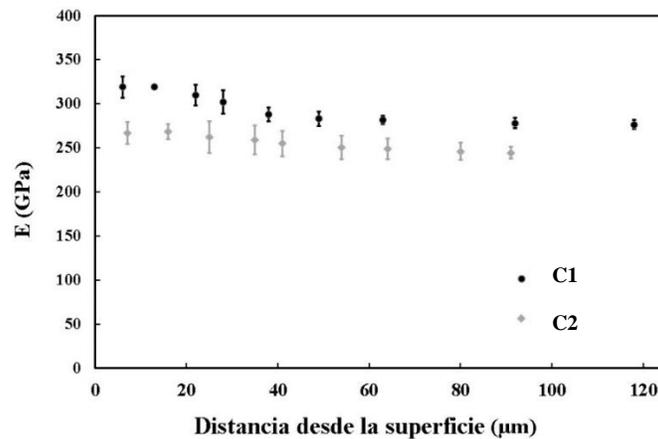


Figura 1.7 Valores de módulo de Young (E) para C1 y C2.

La Fig. 1.8 muestra la distribución de esfuerzos residuales (σ_r) en C1 y C2. Los resultados indicaron un cambio en el estado de esfuerzos tensil-compresivo para C1, a esfuerzos compresivos para C2. La magnitud del esfuerzo residual tensil en C1, para CoB, se estimó en 1.2 GPa, mientras que los esfuerzos residuales compresivos en Co₂B y la zona de difusión fueron de 1.1 y 0.7 GPa, respectivamente. En contraste, para C2, Co₂B exhibió esfuerzos residuales compresivos con valores cercanos a 1 GPa y, disminuyeron a 0.74 GPa en la zona de difusión. En ambos tratamientos, el sustrato presentó esfuerzos residuales tensiles.

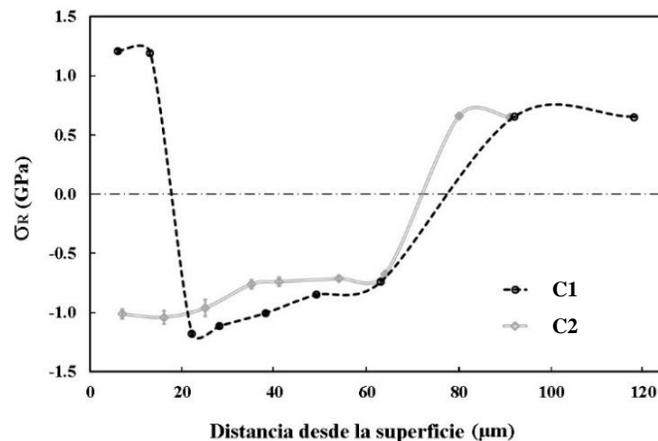


Figura 1.8 Valores de esfuerzos residuales (σ_r) para C1 y C2.

Estudios anteriores (Delgado-Brito y cols., 2019; Campos-Silva y cols., 2016; Campos-Silva y cols., 2013) han demostrado que la aplicación del DAP a 1273 K, seguido de un



enfriamiento lento a temperatura ambiente, conduce a una relajación de los esfuerzos residuales, la dureza y el módulo de Young, por el cambio microestructural de la capa y la modificación de la unión capa-sustrato. Por ejemplo, la resistencia de adhesión de la capa de boruros al sustrato en el acero AISI 316 L, fue mejorada por el DAP (Campos-Silva y cols., 2016), obteniendo valores de carga crítica entre 133 y 192 N, en comparación con el valor de ~74 N estimado para la capa de boruros obtenida por el PPBP. En otros casos (Delgado-Brito y cols., 2019; Campos-Silva y cols., 2013), han reportado que la tenacidad a la fractura por indentación, en la capa de boruro, mostró un aumento entre 2 a 5 veces por el efecto del DAP.

1.3.4 Comportamiento del desgaste por deslizamiento de las capas de boruro

La Fig. 1.9 muestra el comportamiento del coeficiente de fricción (CoF) para C1 y C2, en función de la distancia relativa de desgaste, para las condiciones seca y húmeda.

Para las pruebas en vía seca (Fig. 1.9 a)), en C1, C2 y MR, se observó un breve período de ejecución, donde MR y C1 exhibieron un estado estacionario con valores de CoF alrededor de 0.35 y 0.33 (con ligeras variaciones a lo largo de la distancia relativa de deslizamiento), respectivamente. Sin embargo, en C2, el CoF aumentó gradualmente de 0.2 a 0.49 y permaneció constante a una distancia relativa de deslizamiento de 70 m, con pequeñas fluctuaciones al final de la prueba.

En las tres condiciones experimentales, las fluctuaciones del CoF pueden atribuirse, inicialmente, a la cantidad de material transferido desde la superficie de las muestras a la contraparte, como se muestra en las bolas caracterizadas por microscopía óptica (Figs. 1.10 a), b) y c)). En el desgaste adhesivo, las asperezas entre las superficies de contacto se fracturan por el movimiento deslizante, y resulta en la separación de un fragmento de la superficie de las muestras y la unión a la contraparte. A medida que continúa el deslizamiento, los fragmentos de la contraparte pueden transferirse a las superficies de las

muestras, o pueden formar una acumulación de partículas de desgaste (Hutchings y Shipway, 2017).

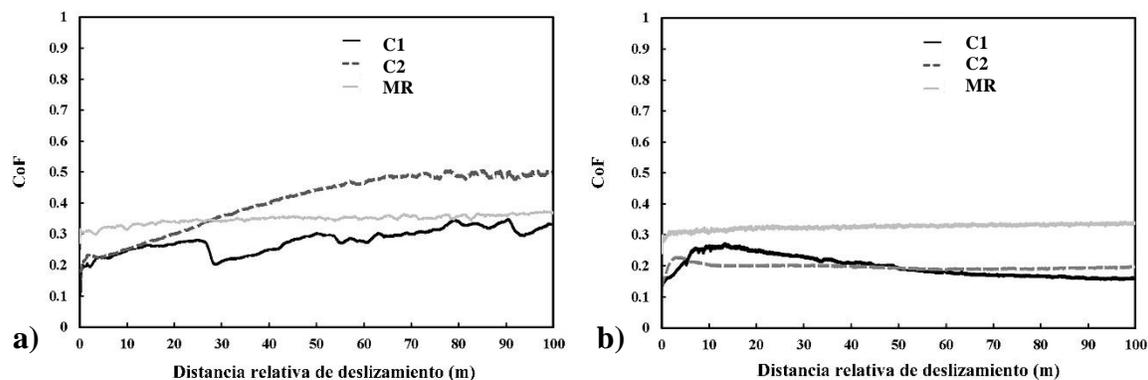


Figura 1.9 Comportamiento del CoF en C1, C2 y MR: a) vía seca, b) vía húmeda.

En las pruebas por vía húmeda (probetas inmersas en la solución de Hank) (Fig. 1.9 b)), los valores de CoF, para C1 y C2, disminuyeron en comparación con la condición seca, por la presencia de una película lubricante, que posee una menor resistencia al corte que las asperezas unidas por microsoldadura. Para todas las condiciones, se observó un breve período de ejecución, donde los valores de CoF de MR (~0.33) y C2 (~0.20) permanecieron constantes a lo largo de las pruebas. En contraste, C1 exhibió un valor de CoF ~0.17, al inicio de la prueba, aumentado a 0.28 entre los 8 y 17 m (período de ejecución), por el acoplamiento entre las superficies de contacto. Posteriormente, el CoF tendió a disminuir gradualmente (una vez más a ~0.17) hasta el final del ensayo de desgaste.

El comportamiento del CoF en C1, también puede asociarse con la cantidad de transferencia de material desde la superficie a la contraparte, como se muestra en la Fig. 1.10 e). Además, la imagen de la contraparte que se deslizó en C2 (Fig. 1.10 f)) reveló evidencia de material adherido y deformado, en contraste con las pequeñas cantidades de material transferido a la bola deslizada sobre la superficie de MR (Fig. 1.10 d)).

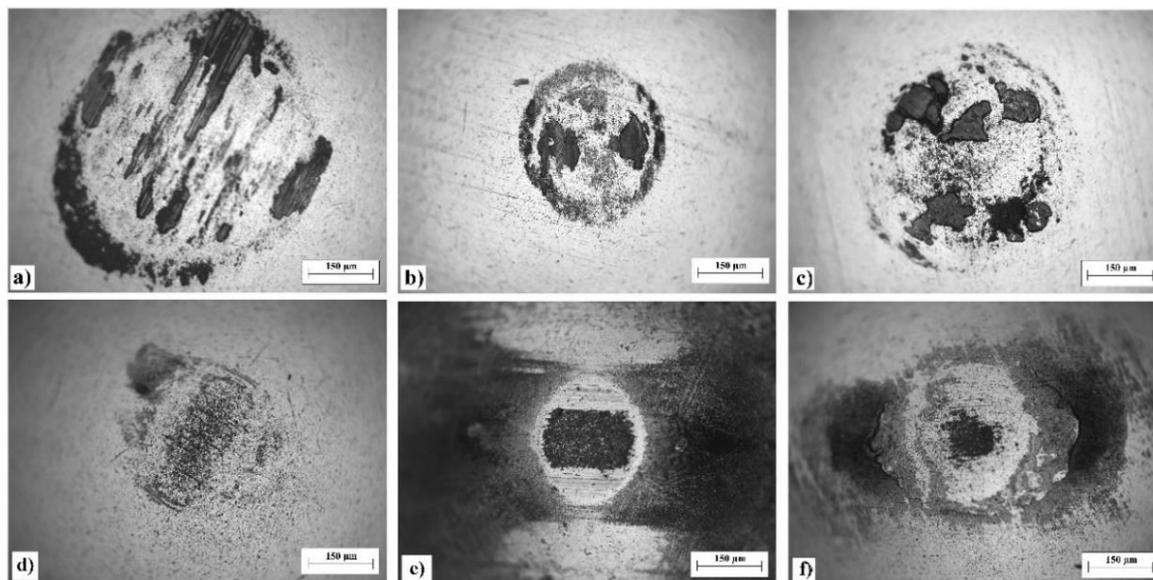


Figura 1.10 Bolas de desgaste deslizadas en vía seca: a) MR, b) C1 y c) C2. Bolas de desgaste deslizadas en vía húmeda: d) MR, e) C1 y f) C2.

Además, el comportamiento de CoF se relacionó con los análisis SEM-EDS en las zonas centrales de las huellas de desgaste, después del deslizamiento en vía seca (ver Figuras 1.11, 1.12 y 1.13) y en vía húmeda (ver Figuras 1.14, 1.15 y 1.16).

La huella de desgaste en vía seca, en la superficie de MR (Fig. 1.11), mostró la presencia de surcos provocados por partículas de desgaste atrapadas entre la contraparte y el material, mientras que la presencia de zonas lisas entre los surcos indicó el aplanamiento de las crestas, debido al flujo plástico durante el deslizamiento. Además, la huella desgastada presentó "parches" de manchas con deformación plástica en el borde de la huella, originados por la alta temperatura que surgió de la fricción entre el tribopar. La composición elemental en la huella de desgaste consistió en los elementos de aleación del sustrato, así como de O, el último, atribuido al mecanismo de oxidación.

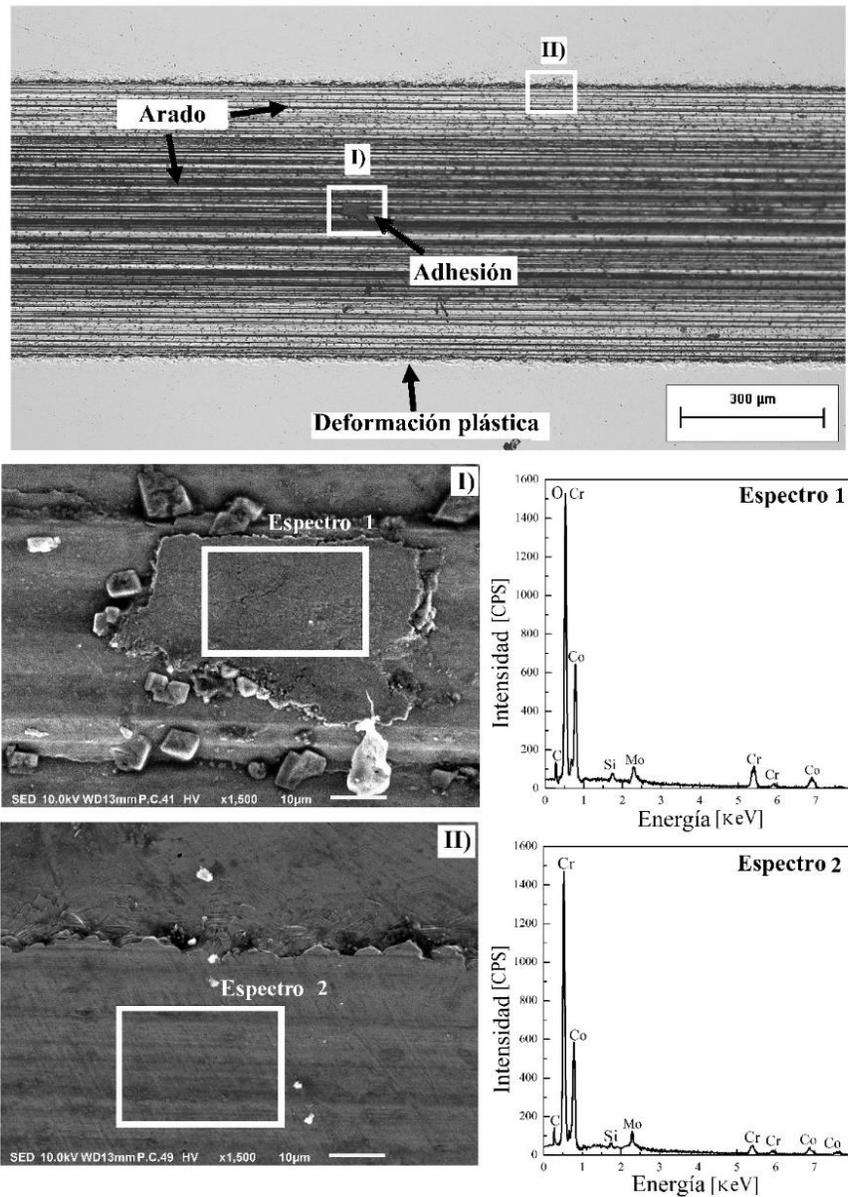


Figura 1.11 Imágenes SEM y espectros EDS de la zona central de las huellas de desgaste en MR, obtenidas en vía seca.

Las Figs. 1.12 y 1.13 muestran las huellas de desgaste en C1 y C2, respectivamente. Las zonas centrales de las huellas, en ambos materiales, presentaron surcos poco profundos, característicos del desgaste por abrasión, y la adhesión de material transferido entre las superficies (manchas). Además, en la composición elemental de las huellas de desgaste se identificó B, proveniente de las capas de boruro, elementos de la aleación del sustrato, así como O y desechos de C, probablemente de la contraparte.

Particularmente, a partir de la huella de desgaste en C2, se identificó una superficie irregular ("zonas similares a islas"), lo que redujo la deformación plástica en diferentes regiones de la huella (Fig. 1.13). La dureza de las islas fue de ~20 GPa y se componen, principalmente, por Co, Cr, Mo, Si y B. Durante el deslizamiento, el desgaste mecánico fue causado, probablemente, por la fractura de partículas de la capa de boruros, que, junto con el desgaste oxidativo, aumentó la zona de contacto real, incrementando la fuerza de fricción y, por lo tanto, el valor del CoF.

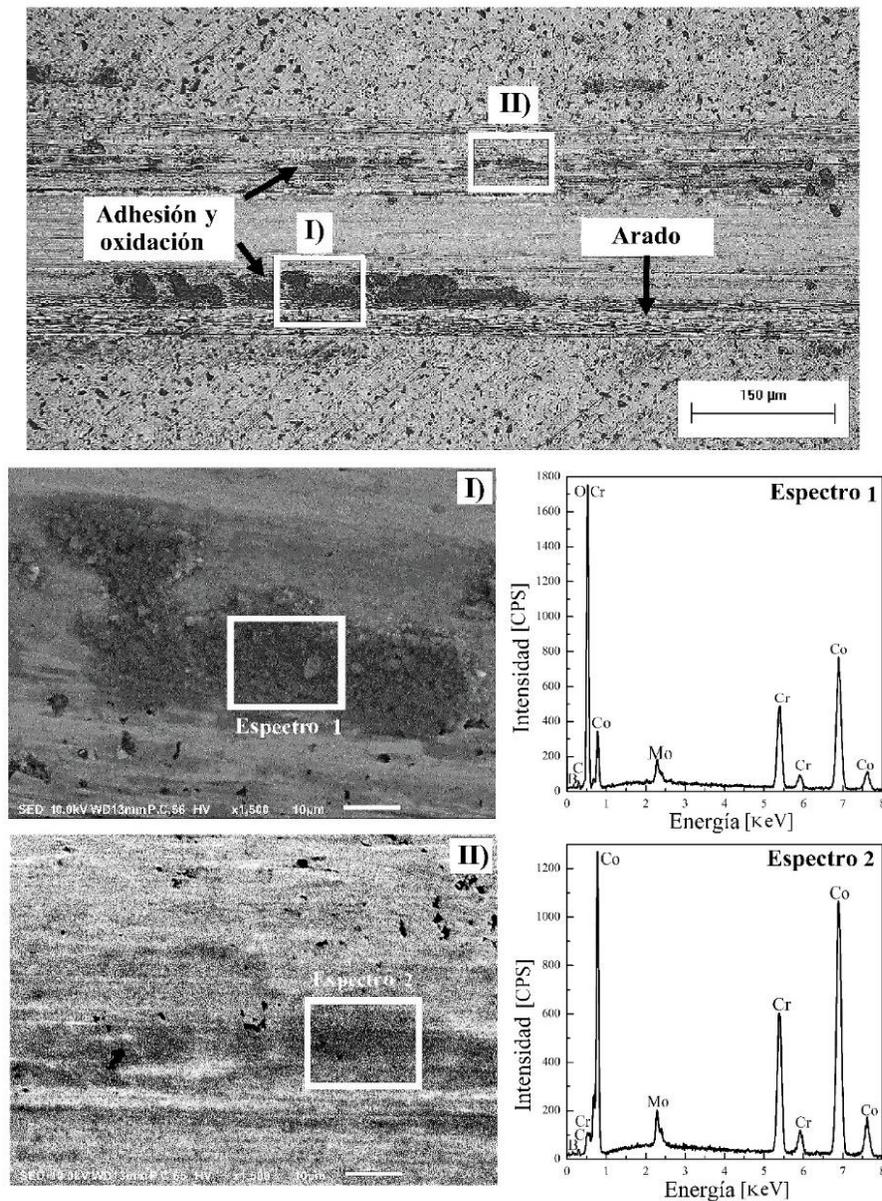


Figura 1.12 Imágenes SEM y espectros EDS de la zona central de las huellas de desgaste en C1, obtenidas en vía seca.

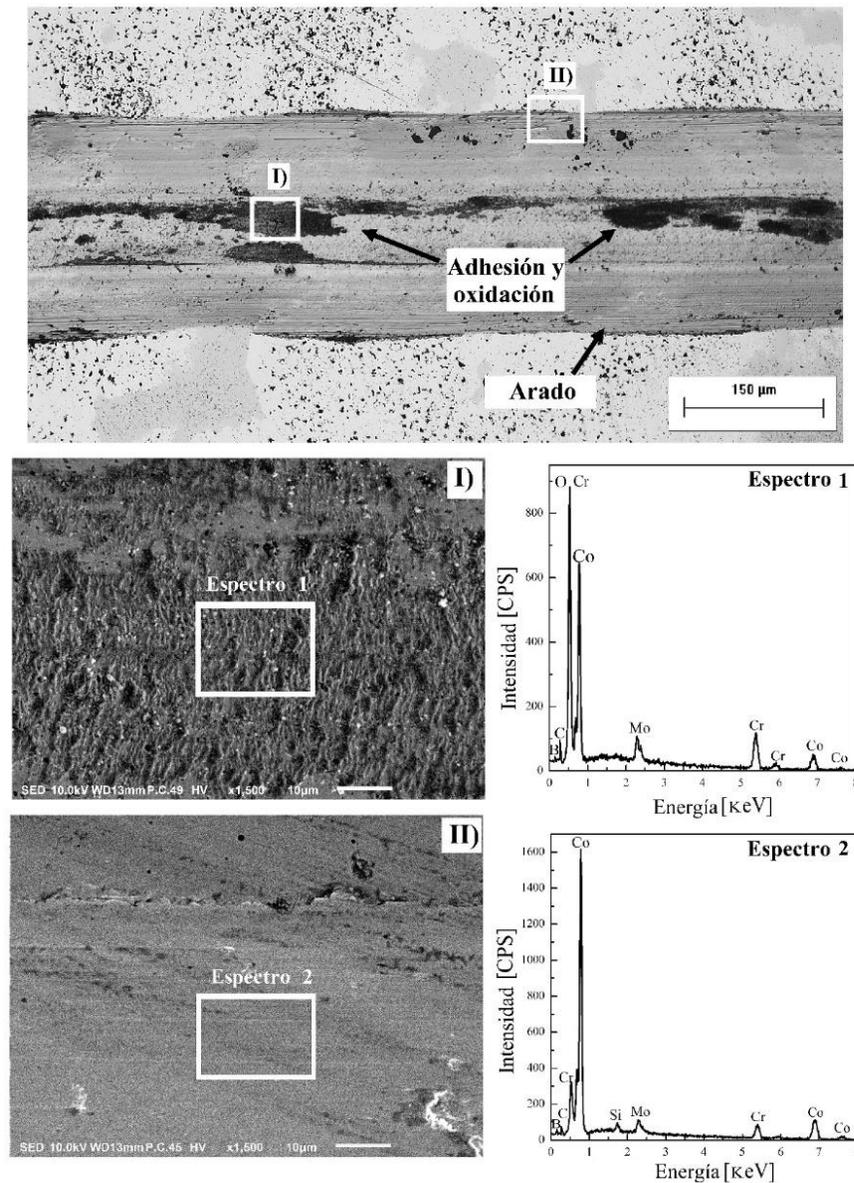


Figura 1.13 Imágenes SEM y espectros EDS de la zona central de las huellas de desgaste en C2, obtenidas en vía seca.

Las huellas de desgaste en MR obtenidas en vía húmeda (Fig. 1.14), presentaron deformación plástica en el contorno de la huella, y surcos profundos (arado). La presencia de las manchas puede atribuirse a una adhesión severa entre las superficies de contacto, como consecuencia de una lubricación inadecuada (lubricación límite o mixta), que resulta en la transferencia de material de una superficie a otra. Además, la presión de contacto entre el tribopar (2.63 GPa), excedió el límite elástico del material de referencia (2.3 GPa), lo que posiblemente provocó la



ruptura de la película lubricante y aumentó la contribución de la adhesión y el arado durante el deslizamiento. En ambos casos, el espesor de la película lubricante fue insuficiente para evitar el contacto directo entre las dos superficies.

El patrón SEM-EDS (Espectro 1), en la huella de desgaste de MR, reveló la presencia de los elementos de aleación del sustrato (Co, Cr, Mo), P (proporcionado por la solución de Hank), y picos de O y C, probablemente relacionado con la oxidación de la superficie y los desechos de la contraparte, respectivamente. La composición química de la superficie, que no fue expuesta al deslizamiento (Espectro 2), se constituyó por los elementos de aleación del sustrato; pequeñas cantidades de P y Na, provenientes de la solución de Hank, y un alto contenido de O, que puede estar relacionado con la película pasiva en la superficie de MR.

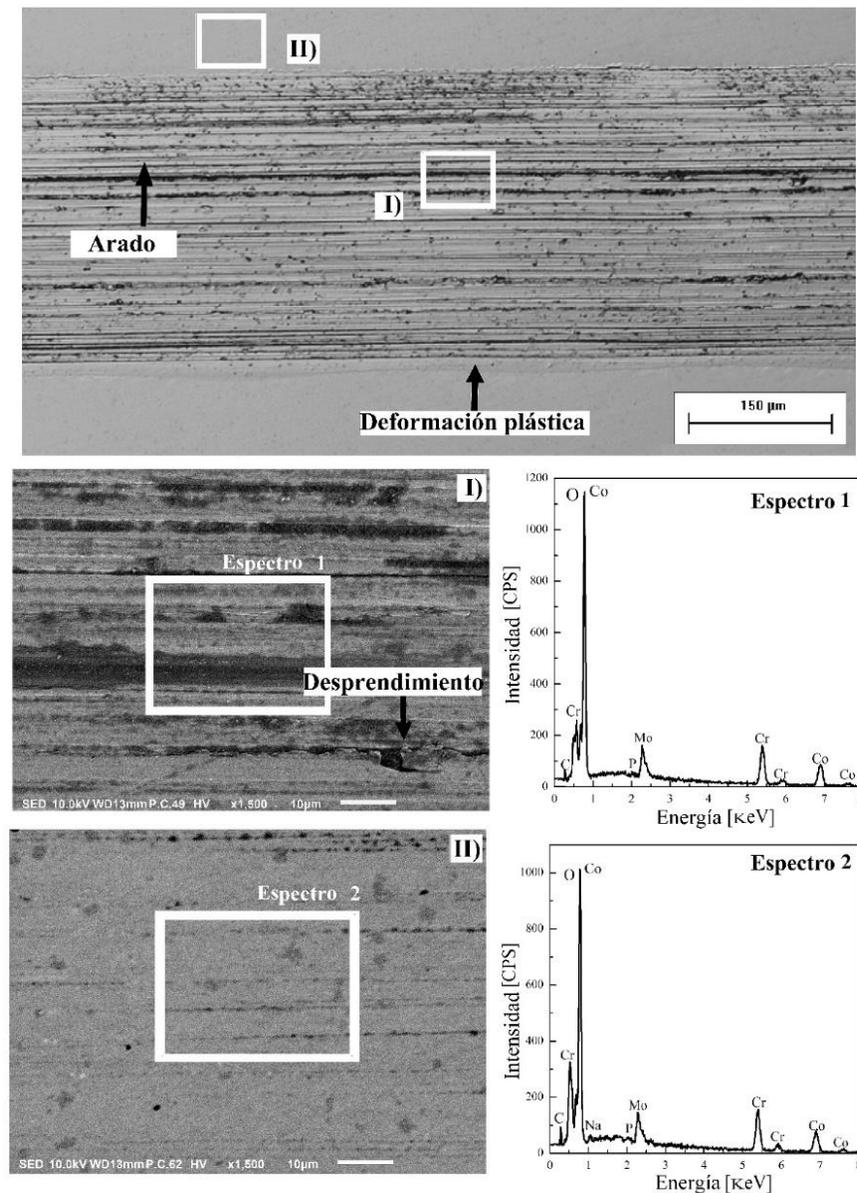


Figura 1.14 Imágenes SEM y espectros EDS de la zona central de las huellas de desgaste en MR, obtenidas en vía húmeda.

En la zona central de la huella de desgaste en C1 (Fig. 1.15), fueron visibles el mecanismo abrasivo en forma de surcos y evidencia de porosidad. La composición elemental de la huella de desgaste (Espectro 1), mostró la presencia de B y Si (de la capa de boruros), elementos de la aleación del sustrato, C (de la contraparte), además de P y Na (provenientes de la solución de Hank). Se detectó también, un pico alto de O, atribuido a la formación de productos de reacción entre la superficie borurada y la solución de Hank (Rosas-Becerra y cols., 2017). En la zona no

desgastada (Espectro 2), la superficie de C1 reveló una composición química similar a la huella de desgaste, aunado con la presencia de Ca, elemento contenido en la solución de Hank.

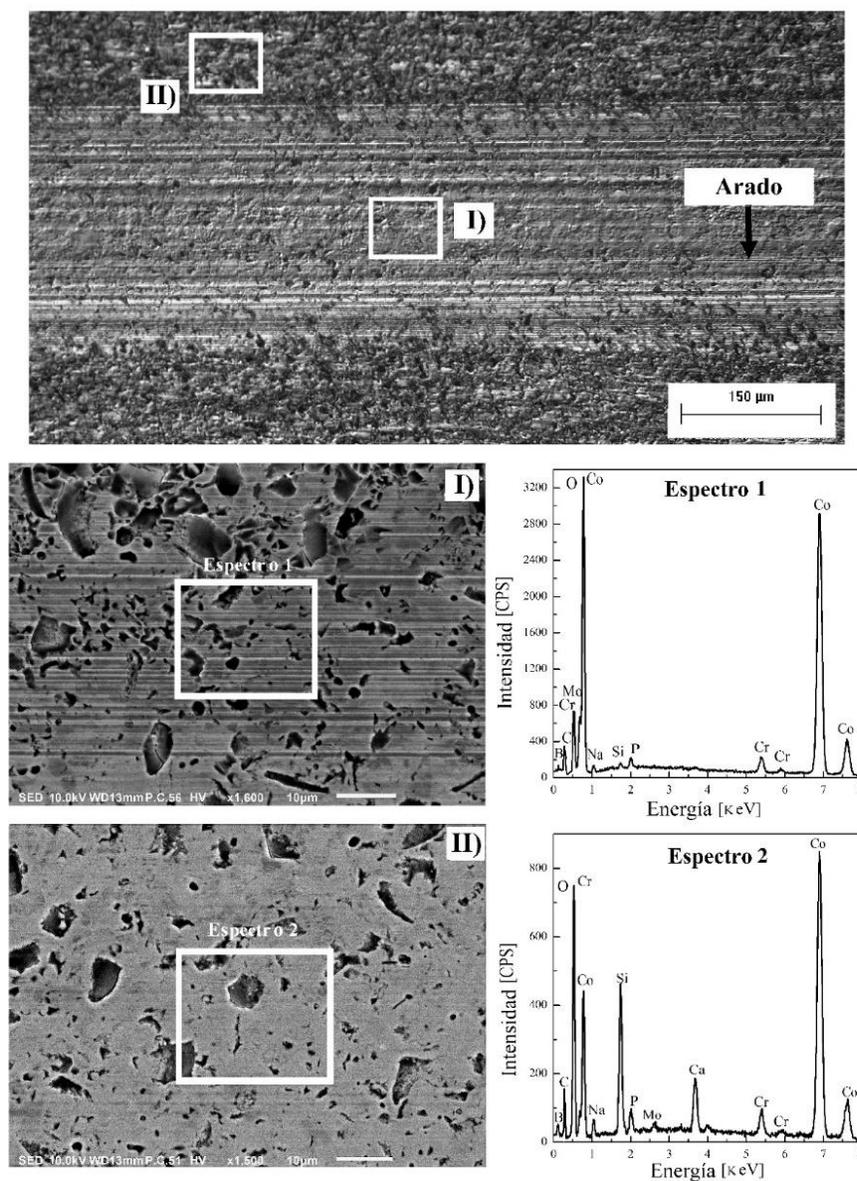


Figura 1.15 Imágenes SEM y espectros EDS de la zona central de las huellas de desgaste en C1, obtenidas en vía húmeda.

En C2, la zona central de la huella de desgaste reveló zonas densas de material adherido, surcos, así como deformación plástica en el borde de la huella (Fig. 1.16). Dentro de la huella de desgaste, se identificó la presencia de B, Si, elementos de aleación del sustrato, O y C; la

superficie de C2 (zona no desgastada), reveló los mismos elementos químicos que C1, en adición con contenidos menores de P y Na, provenientes de la solución de Hank.

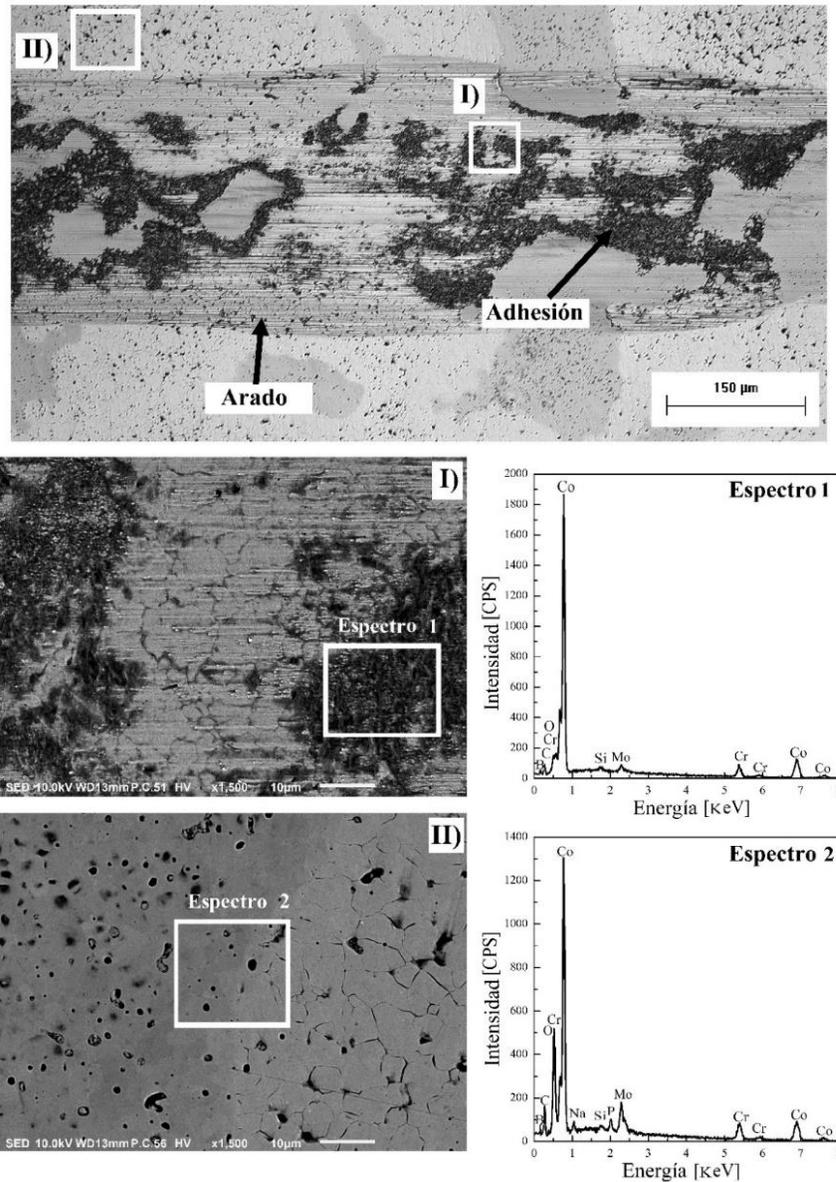


Figura 1.16 Imágenes SEM y espectros EDS de la zona central de las huellas de desgaste en C2, obtenidas en vía húmeda.

Por otro lado, de acuerdo con las huellas de desgaste en C2, en vía seca y en vía húmeda, (Figs. 1.13 y 1.16, respectivamente), se reveló una pronunciada deformación plástica en las zonas centrales y los bordes de las huellas, que aumentó la remoción de material. Las partículas

desprendidas, actúan como un tercer cuerpo abrasivo, aumentando los esfuerzos de corte máximo en la zona de contacto, estimulando el inicio de la grieta y, por lo tanto, la remoción de material. En estas condiciones, la influencia del esfuerzo residual compresivo en Co₂B, fue menos pronunciado en la resistencia al desgaste, tanto en vía seca como en vía húmeda.

Los volúmenes de desgaste, para C1, C2 y MR, se estimaron mediante perfilometría óptica; los resultados se resumen en la Tabla 1.4. En ambas condiciones, seca y húmeda, las profundidades de desgaste en MR (Fig. 1.17) fueron ligeramente mayores, en comparación con C2, mientras que C1, exhibió profundidades de desgaste que no superaron el espesor de la capa de CoB en ambas condiciones de deslizamiento (seca y húmeda). En C1, aún con la presencia de esfuerzos residuales tensiles (en la zona exterior de la capa) y la baja tenacidad a la fractura en CoB (~0.5 MPa√m) (Campos y cols., 2013), la profundidad de las huellas de desgaste puede estar relacionada con el alto módulo de Young (~320 GPa) y la alta dureza superficial (18 GPa), comparados con MR y C2. Por ejemplo, considerando la misma fuerza normal durante el deslizamiento, una capa de CoB más rígida (con un módulo de Young de 320 GPa), soporta esfuerzos más altos, en comparación con una capa de Co₂B más elástica (~267 GPa). En este caso, CoB tiene una mejor capacidad de carga, lo que resulta en concentraciones de esfuerzos menores por debajo de la contraparte, disminuyendo la remoción del material por el desgaste (Holmberg y cols., 2006).

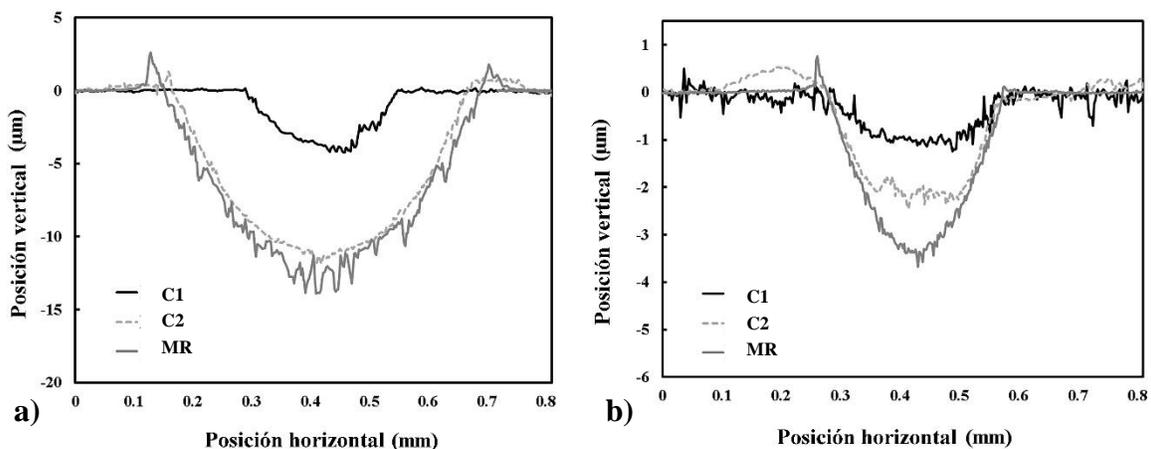


Figura 1.17 Sección transversal de las huellas de desgaste formadas en MR, C1 y C2: a) vía seca, b) vía húmeda.



Tabla 1.4 Resultados estimados en las condiciones de desgaste por vía seca y vía húmeda.

Condición	Vía seca			Vía húmeda		
	Profundidad de desgaste, μm	CoF*	Volumen removido, $\text{mm}^3 \times 10^{-3}$	Profundidad de desgaste, μm	CoF*	Volumen removido, $\text{mm}^3 \times 10^{-3}$
MR	13.8 ± 0.9	0.35 ± 0.01	31.0 ± 2.0	3.6 ± 0.2	0.33 ± 0.01	4.2 ± 0.3
C1	3.9 ± 0.3	0.31 ± 0.02	4.2 ± 0.1	1.1 ± 0.1	$0.17^* \pm 0.01$	1.2 ± 0.1
C2	11.8 ± 0.5	$0.49^* \pm 0.01$	20.4 ± 1.7	2.4 ± 0.1	0.20 ± 0.01	3.3 ± 0.1

* Estimado en la distancia relativa de desgaste donde el CoF permanece constante.

Los volúmenes de desgaste, estimados a partir del conjunto completo de condiciones experimentales, se expresaron en términos de las tasas de desgaste (Ec. 1.2). Los resultados representados en la Fig. 1.18, mostraron que el PPBP aumentó la resistencia al desgaste en vía seca y vía húmeda, en comparación con C2 y MR. Bajo la condición seca, la capa de CoB-Co₂B (C1), exhibió un valor $\sim 2.1 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$, que fue cinco y ocho veces menor que los estimados para C2 (Co₂B) y MR, respectivamente. En contraste, el efecto de la lubricación tendió a aumentar la resistencia al desgaste de C2 y MR ($1.6 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ y $2 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$, respectivamente), valores que fueron tres y cuatro veces mayores, respectivamente, en comparación con los resultados obtenidos vía seca; C1 mostró nuevamente, la menor tasa de desgaste ($0.5 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$).

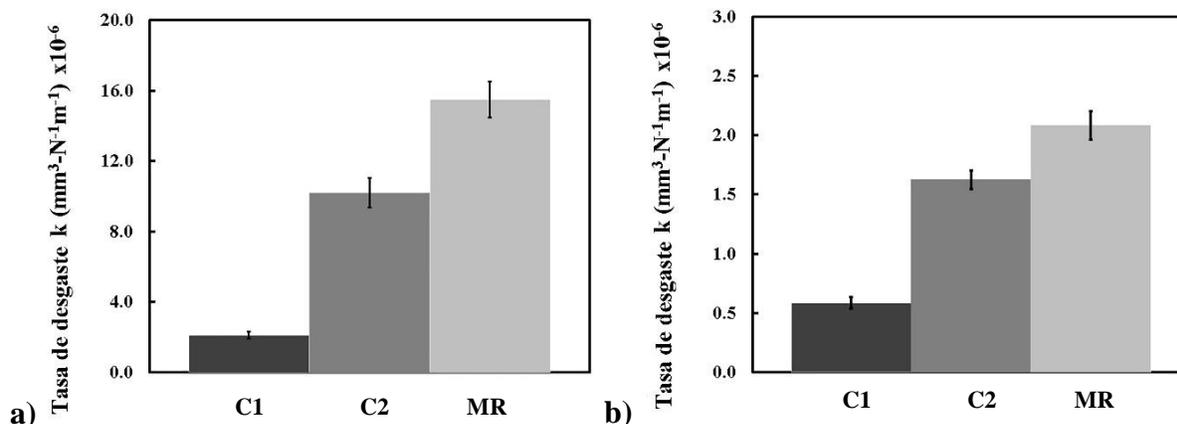


Figura 1.18 Tasas de desgaste (k) estimadas en: a) vía seca y b) vía húmeda.



1.3.5 Comportamiento de la adhesión práctica de las capas de boruro

Las Figs. 1.19 y 1.20 muestran las gráficas de la fuerza normal (F_N), el coeficiente de fricción (CoF), la penetración residual (R_d) y las señales emitidas por la técnica de emisión acústica (AE), en función de la longitud de rasgado para C1 y C2, respectivamente.

A partir de las Figs. 1.19 y 1.20, las cargas críticas se establecieron por el cambio repentino en las señales de AE y el comportamiento de R_d dentro del rango de carga normal aplicado; grandes perturbaciones de la señal de AE se detectaron en ciertas distancias de la huella de rasgado, que corresponden a diferentes mecanismos de falla. Además, y de acuerdo con la Norma ASTM C1624 (*Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing*), las cargas críticas se estimaron con la siguiente expresión:

$$L_{cN} = \left[L_{tasa} \frac{l_n}{X_{tasa}} \right] + L_{inicio} \quad (Ec. 1.3)$$

L_{cN} = carga de rasgado crítica para cada tipo de daño definido (N = número de secuencia), N;
 L_{tasa} = tasa de aplicación de la carga, N/min; l_n = distancia entre el inicio de la huella y el inicio del daño definido, mm; X_{tasa} = tasa de desplazamiento horizontal, mm/min; y L_{inicio} = fuerza de precarga establecida al comienzo de la prueba, N.

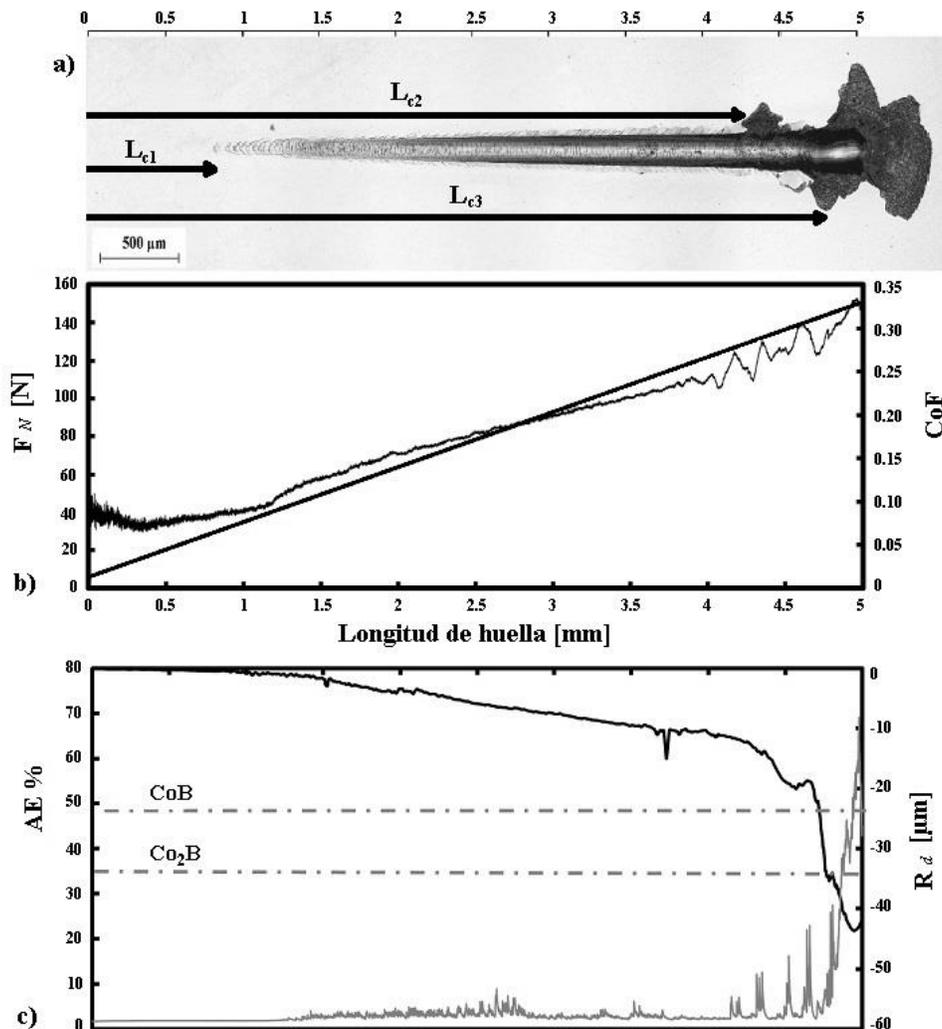


Figura 1.19 a) Micrografía óptica de la huella de rasgado en C1, b) F_N y CoF en función de la longitud de huella, c) AE y R_d en función de la longitud de huella.

Tres cargas críticas fueron definidas para C1: L_{c1} representa la carga donde se desarrollaron las primeras grietas en la huella de rasgado (falla cohesiva), L_{c2} y L_{c3} representan la aparición de astillamiento y la eliminación total de la capa del sustrato, respectivamente (fallas de adhesión). Por otro lado, la carga crítica estimada en C2 (L_{c1}), corresponde a la carga donde aparecen las primeras grietas (falla cohesiva). Puesto que no existe evidencia de astillamiento o delaminación de la capa, se estableció que L_{c2} se podría generar a una carga mayor durante las pruebas de rasgado (Allaoui y cols., 2006).

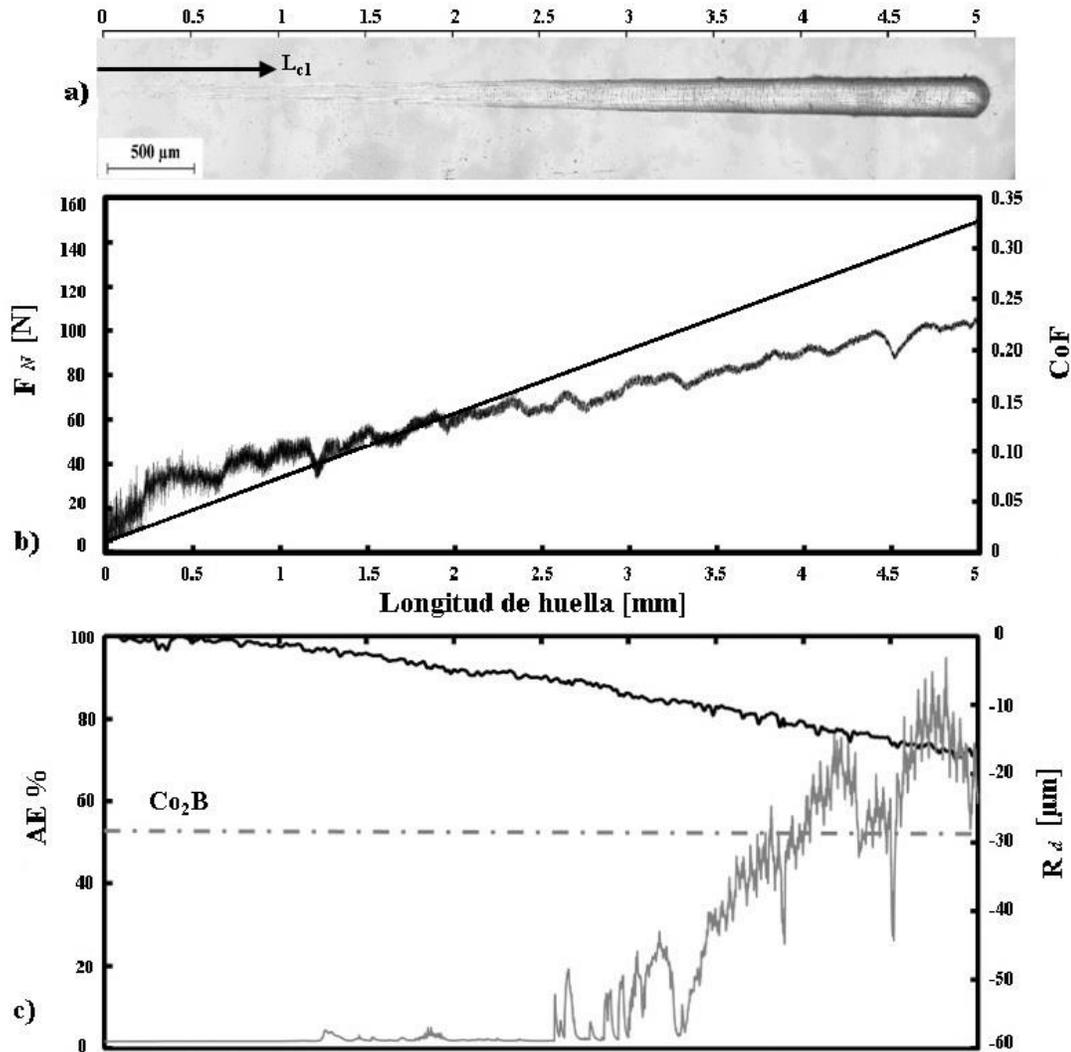


Figura 1.20 a) Micrografía óptica de la huella de rasgado en C2, b) F_N y CoF en función de la longitud de huella, c) AE y R_d en función de la longitud de huella.

Las variaciones en el comportamiento del CoF, tanto en C1 como en C2, pueden correlacionarse con el daño de la capa a lo largo de la huella de rasgado. En C1 (Fig. 1.19.b)), el CoF aumentó gradualmente al comienzo de la prueba, generando deformación plástica con presencia de algunas grietas dentro de la huella (L_{c1}). Posteriormente, las grandes perturbaciones de la señal del CoF representaron el periodo de inicio del astillamiento, hasta el desprendimiento total de la capa (L_{c2} y L_{c3} , respectivamente). Al final de la longitud del rasgado, el CoF alcanzó valores entre 0.27 y 0.32.



Para C2 (Fig. 1.20.b), el incremento del CoF, a cargas bajas (~1 mm de la distancia de rasgado), indicó una deformación plástica, con fluctuaciones que coincidieron con la señal de AE, correspondiente a L_{c1} . El incremento del CoF, hasta el final del rasgado, se relacionó con la continua interacción entre el indentador y la capa. Además, conforme la carga normal se incrementó, la capa presentó deformación plástica (“aplastamiento”), por la menor rigidez en C2 (comparado con C1). Los valores de las cargas críticas, para C1 y C2, se resumen en la Tabla 1.5.

Tabla 1.5 Cargas críticas, mecanismos de falla y profundidades residuales de las huellas de rasgado en C1 y C2.

Condición	Carga crítica, L_{cN} , N	Mecanismo de falla	Profundidad residual, R_d , μm
C1	$L_{c1} = 31 \pm 1$	Grietas tensiles	2 ± 0.1
	$L_{c2} = 127 \pm 3$	Astillamiento	10 ± 0.5
	$L_{c3} = 142 \pm 2$	Delaminación	34 ± 1.6
C2	$L_{c1} = 33 \pm 1$	Grietas tensiles	3 ± 0.2
	$L_{c2} > 150$	–	–

Los mecanismos de falla en C1 y C2, se muestran en las Figs. 1.21 y 1.22, respectivamente. Mecanismos típicos de falla frágil se observaron en C1; la grietas tensiles L_{c1} , se originaron por la influencia de los esfuerzos tensiles en CoB, en combinación con la flexión de la capa por la acción del indentador. Para L_{c2} , se revelaron zonas de material desprendido en el borde del canal de rasgado (astillamiento), debido a la delaminación parcial de la capa, por la acción de las grietas tensiles detrás del indentador. En L_{c3} , la huella de rasgado reveló una gran delaminación, por el desprendimiento de la capa del sustrato, para disipar la cantidad de energía elástica almacenada por los esfuerzos de compresión frente al indentador (Bull, 1991).

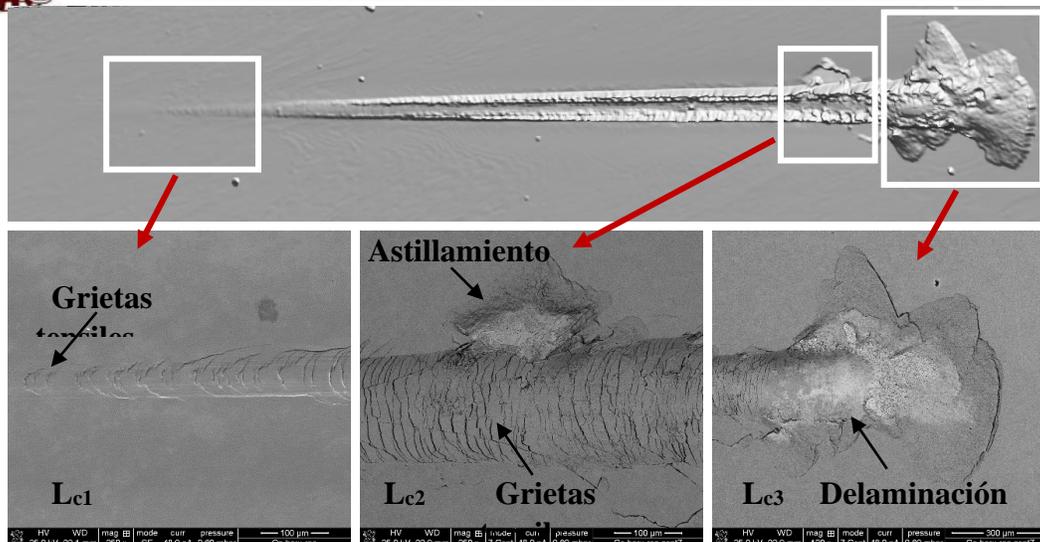


Figura 1.21 Mecanismos de falla en C1.

Por otro lado, la presencia de grietas tensiles (L_{c1}) fue observada en C2 (ver Fig. 1.22), como resultado de los esfuerzos de tensión presentes detrás del indentador (Bull y Berastegui, 2006).

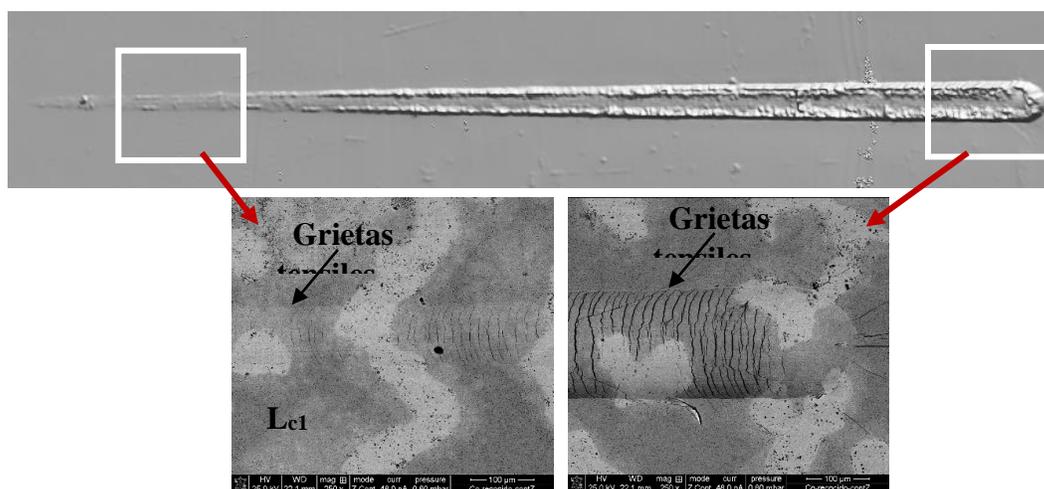


Figura 1.22 Mecanismos de falla en C2.

De acuerdo con los resultados, la resistencia de la adhesión práctica en C2 (Co_2B) se incrementó comparado con C1 ($CoB-Co_2B$). Los resultados consideraron la distribución de los esfuerzos residuales tensión-compresión (en C1) y de compresión (en C2); los esfuerzos residuales compresivos pueden mejorar la adherencia y la resistencia a la fatiga, mientras que los esfuerzos residuales tensiles favorecen la formación de grietas y fallas por fatiga (Morón y cols., 2019).



1.4 Conclusiones

- i) En este estudio se estimó la resistencia al desgaste, en vía seca y en vía húmeda, de la capa de boruros obtenida por el PPBP (C1) y por la aplicación del DAP (C2); los resultados fueron comparados con el material de referencia. De igual manera, se evaluó la adhesión práctica en C1 y C2.
- ii) La aplicación del DAP permitió la disolución completa de CoB de la capa de boruros, aumentando el espesor de Co₂B de ~13 μm (en C1) a ~29 μm (en C2).
- iii) Las pruebas de desgaste (tanto en vía seca como en vía húmeda), revelaron que la capa de boruros obtenida por PPBP (C1), mostró una mayor resistencia al desgaste, atribuido a la mayor dureza superficial ($H \sim 18 \text{ GPa}$) y rigidez ($E \sim 320 \text{ GPa}$), comparado con C2 ($H \sim 16 \text{ GPa}$ y $E \sim 267 \text{ GPa}$). Además, la resistencia al desgaste de C2, se vio influenciada por la cantidad de partículas alojadas en el tribopar, que actuaron como un tercer cuerpo abrasivo durante el deslizamiento, e incrementaron la remoción del material.
- iv) Finalmente, la adhesión práctica en C1 y C2, se relacionó con las cargas críticas estimadas a partir de los mecanismos de falla en las huellas de rasgado. La presencia de esfuerzos residuales compresivos en C2 aumentó considerablemente la adhesión entre la capa de boruros y el sustrato ($>150 \text{ N}$), en comparación con C1 ($\sim 142 \text{ N}$), que exhibió una distribución de esfuerzos residuales tensiles-compresivos.



Referencias

Allaoui O, Bouaouadja N and Saindernan G, (2006), 'Characterization of boronized layers on a XC38 steel', *Surf. Coat. Technol.*, 201, 3475- 3482. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.07.238.

Beutler H, Lehman M, and Stähli G, (1975), 'Wear behavior of medical engineering materials', *Wear*, 33, 337–350. doi:10.1016/0043-1648(75)90287-2337.

Bravo-Bárceñas D, Campos-Silva I, Cimenoglu H, Martínez-Trinidad J, Flores-Jiménez M, and Martínez-Gutiérrez H, (2016), 'Characterisation of CoB-Co₂B coatings by the scratch test', *Surf. Eng.*, 32, 570–577. doi:10.1080/02670844.2015.1121315353.

Bull S J, (1991). 'Failure modes in scratch adhesion testing', *Surf. Coat. Technol.*, 50, 25–32. doi:10.1016/0257-8972(91)90188-3.

Bull S J and Berasetegui E G, (2006), 'An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing', *Tribol. Int.*, 39, 99–114. doi:10.1016/j.triboint.2005.04.013.

Campos-Silva I, Bravo-Bárceñas D, Meneses-Amador A, Ortiz-Dominguez M, Cimenoglu H, Figueroa-López U, and Andraca-Adame J, (2013), 'Growth kinetics and mechanical properties of boride layers formed at the surface of the ASTM F-75 biomedical alloy', *Surf. Coat. Technol.*, 237, 402–414. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.06.083357.

Campos-Silva I, Contla-Pacheco A D, Ruiz-Rios A, Martínez-Trinidad J, Rodríguez-Castro G, Meneses-Amador A, and Wong-Ángel D, (2018), 'Effects of scratch tests on the adhesive and cohesive properties of borided Inconel 718 superalloy', *Surf. Coat. Technol.*, 349, 917–927. doi:10.1016/j.surfcoat.2018.05.086.



Campos-Silva I, Vega-Morón R C, Reséndiz-Calderón C D, Bravo-Bárceñas D, Eryilmaz O L, Kahvecioglu-Feridun O, and Rodríguez-Castro G, (2019), 'Dry sliding wear resistance of cobalt boride coatings formed on ASTM F1537 alloy', *J. Mater. Eng. Perform.*, 4, 2399–2410. doi: 10.1007/s11665-019-04012-3350.

Chen K S, Chen T C and Ou K S, (2008), 'Development of semi-empirical formulation for extracting materials properties from nanoindentation measurements: residual stresses, substrate effect, and creep', *Thin Solid Films*, 516, 1931–1940. doi:10.1016/j.tsf.2007.09.005.

Delgado-Brito A M, López-Suero D, Ruiz-Rios A, García-León R A, Martínez-Trinidad J, Oseguera-Pena J, and Campos-Silva I, (2019), 'Effect of the diffusion annealing process in the indentation properties of cobalt boride layer', *Ceram. Int.*, 45, 7767–7777. doi:10.1016/j.ceramint.2019.01.081.

Fichtl W, (1981), 'Boronizing and its practical applications', *Mater. Des.*, 2, 276–286. doi:10.1016/0261-3069(81)90034-0.

Holmberg K, Laukkanen A, Ronkainen H, Wallin K, Varjus S, and Koskinen J, (2006), 'Tribological contact analysis of a rigid ball sliding on a hard coated surface part ii: material deformations, influence of coating thickness and young's modulus', *Surf. Coat. Technol.*, 200, 3810–3823. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.03.04139.

Hussein M A, Mohammed A S, and Al-Aqeeli N, (2015), 'Wear characteristics of metallic biomaterials: a review', *Materials*, 8, 2749–2768. doi:10.3390/ma8052749335.

Hutchings I and Shipway P, (2017), 'Tribology: friction and wear of engineering materials', Oxford: Butterworth-Heinemann.

Liang H, Shi B, Fairchild A, and Cale T, (2004), 'Applications of plasma coatings in artificial joints: an overview', *Vacuum*, 73, 317–326. doi: 10.1016/j.vacuum.2003.12.160.



Morón R C, Rodríguez-Castro G A, García Maldonado M A, Salazar-Gaona A, Bravo-Bárceñas D, Campos-Silva I, and Palacios-Méndez A, (2019), ‘Friction and damage evolution of the borided cocrmo alloy’, *J. Tribol.*, 141, 1–8. doi:10.1115/1.404385.

Mu D and Shen B, (2013), ‘Mechanical and dry-sliding wear properties of boronized pure cobalt using boronizing powders with SiC as diluent’, *Surf. Coat. Technol.*, 236, 102–106. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.09.034346.

Mu D, Shen B, and Zhao X, (2010), ‘Effects of boronizing on mechanical and dry-sliding wear properties of CoCrMo alloy’, *Mater. Des.*, 31, 3933–3936. doi:10.1016/j.matdes.2010.03.024343.

Naemchanthara P and Juijerm P, (2018), ‘Effects of heat treatment of phase transformation and corrosion resistance of boride layer on austenitic stainless steel AISI 304’, *Metall. Mater. Trans. B*, 49, 2875–2880. doi:10.1007/s11663-018-1337-1.

Oliver W C and Pharr G M, (1992), ‘An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments’, *J. Mater. Res.*, 7, 1564–1583. doi:10.1557/JMR.1992.1564.

Rosas-Becerra G Mejía-Caballero I, Martínez-Trinidad J, Palomar-Pardavé M, Romero-Romo M, Pérez Pastén-Borja R, and Campos-Silva I, (2017), ‘Electrochemical corrosion behavior of borided CoCrMo alloy immersed in Hank’s solution’, *J. Mater. Eng. Perform.*, 26, 704–714. doi:10.3901007/s11665-017-2513-1.

Wisbey A, Gregson P J, and Tuke M, (1987), ‘Application of PVD TiN coating to Co-Cr-Mo based surgical implants’, *Biomaterials*, 8, 477–480. doi:10.1016/0142-9612(87)90085-8.



Yan Y, Neville A, and Dowson D, (2007), 'Tribo-corrosion properties of cobalt-based medical implant alloys in simulated biological environments', *Wear*, 263, 1105–1111. doi: 10.1016/j.wear.2007.01.114.

Yun S, Han B, Park D, Kim H and Lim D, (2003), 'Friction and wear of pressureless sintered Ti(C,N)–WC ceramics', *Wear*, 255, 682-685. doi:10.1016/s0043-1648(03)00277-1.



CAPÍTULO 2

EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN CAPAS DE BORUROS DE COBALTO

Los resultados de este Capítulo fueron publicados en el artículo “Delgado-Brito A M, Mejía-Caballero I, Palomar-Pardavé M, Martínez-Trinidad J and Campos-Silva I, (2021), ‘Influence of the diffusion annealing process in the corrosion susceptibility of cobalt boride layer immersed in Hank’s solution’, *Surf. Coat. Technol.*, 421, 127462, doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.127462”.

2.1 Introducción

Las aleaciones CoCrMo son utilizadas en aplicaciones biomédicas como componentes de implantes metálicos de articulaciones en rodillas y cadera. Dos de las principales causas del reemplazo de un implante biomédico metálico son: el detrimento de la biocompatibilidad provocada por la liberación de iones metálicos en el cuerpo (Matusiewicz, 2014) y los efectos de la tribocorrosión (Espallargas y cols., 2015).

En los últimos años, se han llevado a cabo tratamientos termoquímicos de borurización en aleaciones biomédicas para mejorar la resistencia al desgaste y la resistencia a la tribocorrosión (Kayali y cols., 2013; Campos-Silva y cols., 2018; Campos-Silva y cols., 2019a). Un estudio de citotoxicidad, realizado por Campos-Silva y cols. (2018), demostró que las capas de boruros en el acero AISI 316L tienen una buena afinidad con las células Vero y CHON-002. Además, la resistencia a la tribocorrosión se incrementó alrededor de 1.5 veces, en comparación con el material de referencia. En otro trabajo de investigación, se estableció que la resistencia a la tribocorrosión en una aleación borurada CoCrMo se incrementó alrededor de 1.2 veces, en comparación con el material de referencia (Campos-Silva y cols., 2019b).



Por otro lado, se han evaluado estudios de corrosión en materiales metálicos borurados, y en la mayoría de los casos, se ha incrementado la resistencia a la corrosión (Erdoğan y cols., 2014; Günen, 2019). Sin embargo, Rosas-Becerra y cols. (2017), estudiaron la resistencia a la corrosión de la aleación borurada CoCrMo expuesta a la solución de Hank; los resultados mostraron que la resistencia a la polarización de la aleación borurada CoCrMo fue menor en comparación con la aleación CoCrMo. El valor de resistencia a la corrosión (en el décimo día de inmersión) de la aleación borurada CoCrMo fue de $96.8 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, mientras que, para la aleación CoCrMo fue de $303 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$. Este comportamiento se atribuyó a la presencia de B_2S_3 y CrPO_4 en la superficie de la capa; la disociación de átomos de B de la superficie, por la interacción con la solución de Hank, aceleró la liberación de iones.

Por su parte Naemchanthara y Juijerm (2018), relacionaron el comportamiento de la resistencia a la corrosión con la presencia de microgrietas en la superficie de la capa de boruros, estableciendo que el medio corrosivo puede alojarse en las microgrietas, acelerando la liberación de iones. En dicho trabajo, se estableció que la disolución de FeB, de un sistema bifásico FeB-Fe₂B, como resultado de un post-tratamiento de recocido, incrementó la resistencia a la corrosión de la capa. La velocidad de corrosión estimada para la condición borurada fue de $259 \times 10^{-9} \text{ mm/año}$, mientras que, para la condición borurada con post-tratamiento de recocido fue de $0.5 \times 10^{-9} \text{ mm/año}$.

El presente Capítulo propone la disolución de la fase externa (CoB) de la aleación borurada CoCrMo, para incrementar la resistencia a la corrosión del material, expuesto a una solución que simula los fluidos corporales (solución de Hank). La resistencia a la corrosión de la aleación borurada CoCrMo expuesta al proceso de recocido por difusión (C2), se estimó mediante la técnica de polarización potenciodinámica; los resultados fueron comparados con los obtenidos en la aleación borurada CoCrMo (C1) y en la aleación CoCrMo (material de referencia, MR).



2.2 Desarrollo experimental

2.2.1 Proceso de borurización en polvo

Para este trabajo de investigación, se utilizaron muestras comerciales rectangulares de la aleación CoCrMo, con dimensiones de 20x20x5 mm. La composición química nominal del material fue (% en peso): C 0.14 máx., Cr 26-30, Mo 5-7, Ni 1.0 máx., Si 1.0 máx., Mn 1.0 máx., Fe 0.75 máx., N 0.25 máx. y Co como balance.

Antes del proceso de borurización, las superficies de los especímenes se prepararon metalográficamente con lijas de SiC (de grano 80 a 2000), y se pulieron con alúmina de 0.3 μm y sílice coloidal de 0.06 μm . Finalmente, los especímenes fueron sometidos a limpieza ultrasónica en una solución de alcohol durante 20 minutos.

El proceso de borurización en polvo (PPBP) se realizó a 1273 K con 5 h de exposición (C1), con una mezcla de polvo de 20% de B_4C como donante, 10% de KBF_4 como activador y 70% de SiC como diluyente. Después del PPBP, los especímenes se enfriaron a temperatura ambiente.

La sección transversal de C1, se preparó metalográficamente para revelar la microestructura de la capa, empleando la Norma ASTM E3 (*Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens*). El espesor total de la capa ($\text{CoB} + \text{Co}_2\text{B}$) y la zona de difusión se determinaron a partir de una referencia fija en la superficie borurada, utilizando un microscopio Olympus GX51 auxiliado del software Image-Pro PLUS v.10.0.

El análisis de la distribución elemental, en la sección transversal del sistema capa-sustrato, se realizó mediante SEM y EDS (equipo JEOL JXA-8200), utilizando un voltaje de aceleración de 15 kV.



Los compuestos de boro, fueron identificados mediante XRD, empleando el equipo D8 Advance Bruker (con radiación Cu-K α , un rango 2θ de 20°- 80°, y un ángulo rasante de 0.5°). Las fases en la capa de boruros fueron corroboradas con la ayuda del software comercial X'Pert HighScore Plus v.2.2d.

2.2.2 Proceso de recocido por difusión

La superficie de C1 fue preparada metalográficamente con lija de SiC de grano 2000 y pulida con sílice coloidal de 0.06 μm . El proceso de recocido por difusión (DAP) se realizó a una temperatura de 1273 K con 2 h de exposición, en una atmósfera inerte de argón (C2); el enfriamiento de las muestras se llevó a cabo dentro de la mufla (Naemchanthara y Juijerm, 2018).

La sección transversal de C2 fue preparada metalográficamente para revelar la microestructura de la capa. El espesor total de la capa y la zona de difusión se obtuvieron a partir de una referencia fija en la superficie borurada, utilizando un microscopio Olympus GX51 auxiliado del software Image-Pro PLUS v.10.0. La distribución de los elementos se analizó en diferentes puntos del sistema capa-sustrato, mediante SEM y EDS, con un voltaje de aceleración de 15 kV, en un equipo JEOL JXA-8200. La identificación de las fases en la superficie de C2 fue analizada mediante XRD, con un equipo D8 Advance Bruker (con radiación Cu-K α , un rango 2θ de 20°- 80°, y un ángulo rasante de 0.5°). Las fases en la capa fueron corroboradas con la ayuda del software comercial X'Pert HighScore Plus v.2.2d.

2.2.3 Ensayos de polarización potenciodinámica

La técnica de polarización potenciodinámica se utilizó para determinar la resistencia a la corrosión en C1, C2 y MR, durante 7 días de inmersión en solución de Hank (la composición química nominal se muestra en la Tabla 2.1).



Tabla 2.1 Composición química de la solución de Hank

Compuesto	Nomenclatura	Composición, g L ⁻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
Fosfato de potasio monobásico	KH ₂ PO ₄ .3H ₂ O	0.06
Fosfato disódico	Na ₂ HPO ₄ .2H ₂ O	0.06
Cloruro de sodio	NaCl	8
Cloruro de potasio	KCl	0.4
Glucosa	C ₆ H ₁₂ O ₆ .H ₂ O	2

Los ensayos se realizaron con base en la Norma ASTM G3-14 (*Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing*), a temperatura ambiente. La adquisición de datos se realizó con el equipo comercial UMT-2 y el software CETR Bruker. Para las pruebas electroquímicas, se empleó una celda estándar de tres electrodos: electrodo de referencia de Ag/AgCl, contraelectrodo de alambre de Pt, y los especímenes de C1, C2 y MR, como electrodos de trabajo. El área superficial expuesta de los especímenes fue ~1.5 cm², y el potencial de circuito abierto (E_{ocp}) fue monitoreado hasta su estabilización (~4200 s). Los ensayos se llevaron a cabo en un rango de ± 150 mV vs Ag/AgCl a partir del valor del potencial de corrosión (E_{corr}), con una velocidad de escaneo de 1 mV/s.

Finalmente, los ensayos de XRD se realizaron en los tres materiales, después del séptimo día de inmersión, para determinar las fases formadas por las reacciones químicas entre el electrolito y la superficie de los materiales. Los ensayos de XRD se realizaron con un equipo D8 Advance Bruker (con radiación Cu-K α , un rango 2θ de 20°- 80°, y un ángulo rasante de 0.5°). Los resultados fueron analizados con el software comercial X'Pert HighScore Plus v.2.2.d.

2.3 Resultados y discusión

2.3.1 Microestructura de las capas de boruro en C1 y C2

En la Fig. 2.1 se observan las secciones transversales de las capas en C1 y C2 (Figs. 2.1 a) y 2.1 b), respectivamente). Como resultado del PPBP, se desarrolló una capa bifásica (CoB-Co₂B), con un espesor total de ~33 μm (CoB ~20 μm y Co₂B ~13 μm), seguida de una zona de difusión de ~25 μm . Por otro lado, debido a la ausencia de un medio borurante durante el DAP, los átomos de B contenidos en CoB se difundieron hacia Co₂B, ocasionando la disolución gradual de CoB, así como el crecimiento de Co₂B (~29 μm) y de la zona de difusión (~34 μm) (Delgado-Brito y cols., 2019). La morfología plana y compacta de la capa, en ambas condiciones, se atribuyó a la influencia de los elementos contenidos en la aleación, que restringieron la difusión del B (Campos-Silva y cols., 2013; Rosas-Becerra y cols., 2017).

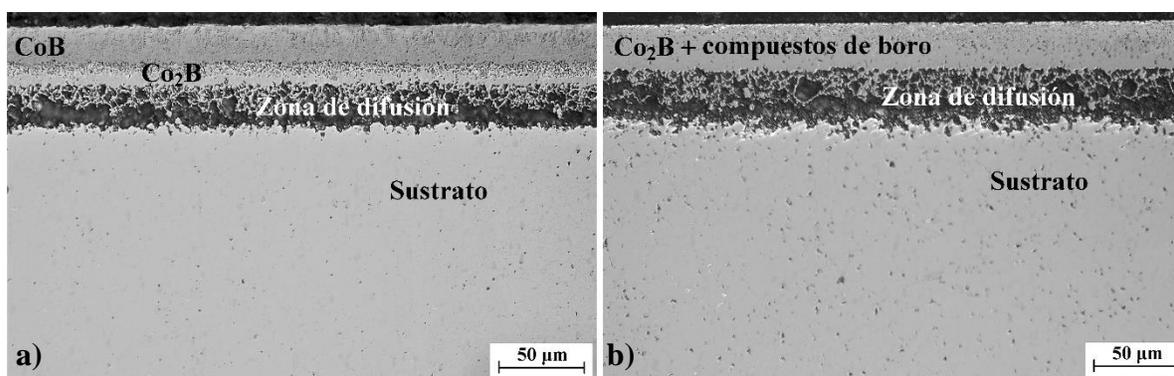


Figura 2.1 Sección transversal de la capa de boruros en: a) C1, b) C2.

El patrón de XRD en C1 (Fig. 2.2 a)) mostró la presencia de CoB, Co₂B, Cr₂B y Mo₂B, atribuidos a la reacción de los elementos de la aleación con los átomos de B (Campos-Silva y cols., 2013; Rosas-Becerra y cols., 2017). Además, durante el PPBP, como resultado de la oxidación de SiC y KBF₄ (de la mezcla de polvo), se formó un producto de reacción gaseoso (SiF₄), que, al interactuar con el Co, ocasionó la formación de CoSi (Delgado-Brito y cols., 2020).

Por otro lado, debido a la ausencia de B durante el DAP, se llevó a cabo la difusión de los átomos de B de CoB hacia Co₂B. Al mismo tiempo, los átomos de B contenidos en Co₂B difundieron hacia el sustrato, mientras que los átomos de Co, Cr y Mo, contenidos en la aleación, migraron hacia la capa; el resultado fue la nucleación de Co₂B, Cr₂B y Mo₂B (Fig. 2.2 b)), la disolución gradual de CoB y, el incremento del espesor de Co₂B y la zona de difusión (Campos-Silva y cols., 2013; Delgado-Brito y cols., 2019).

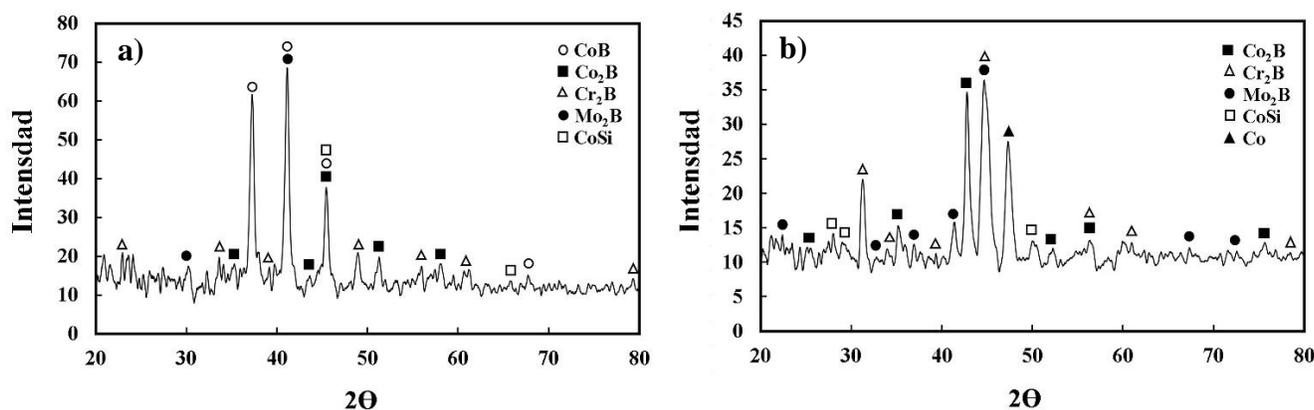


Figura 2.2 Patrón de XRD en: a) C1, b) C2.

Como resultado del análisis SEM-EDS (Fig. 2.3), se verificó la variación en las concentraciones de Co, Cr, Mo, B y Si, a lo largo de los sistemas capa-sustrato. Para C1 (Fig. 2.3 a)), se observó la mayor concentración de B, así como la menor concentración de Cr y Mo en la zona más superficial de la capa. Por otro lado (Fig. 2.3 b)), el aumento de los contenidos de Cr y Mo en la superficie de C2 (~39 y ~10% en peso, respectivamente) con respecto a C1 (~11 y ~8% en peso, respectivamente), se relacionó con la tendencia del Cr y Mo a difundirse desde el sustrato hacia la capa (Campos-Silva y cols., 2020). Por otra parte, el contenido de B disminuyó en la superficie de C2 (~14% en peso) comparado con C1 (~16% en peso), por la difusión de los átomos de B desde CoB hacia el sustrato. Un alto contenido de Cr en la superficie de la capa en C2, mejoró la capacidad de pasivación, mientras que una mayor concentración de Mo, aumentó la velocidad de pasivación e incrementó la protección de la película pasiva. La combinación de ambos efectos resultó en: i) el incremento del espesor de la película de pasivación, ii) la disminución del número de defectos puntuales en la película, influyendo de manera positiva en el comportamiento corrosivo de la capa (Ma y cols., 2011; Ha y cols., 2018).

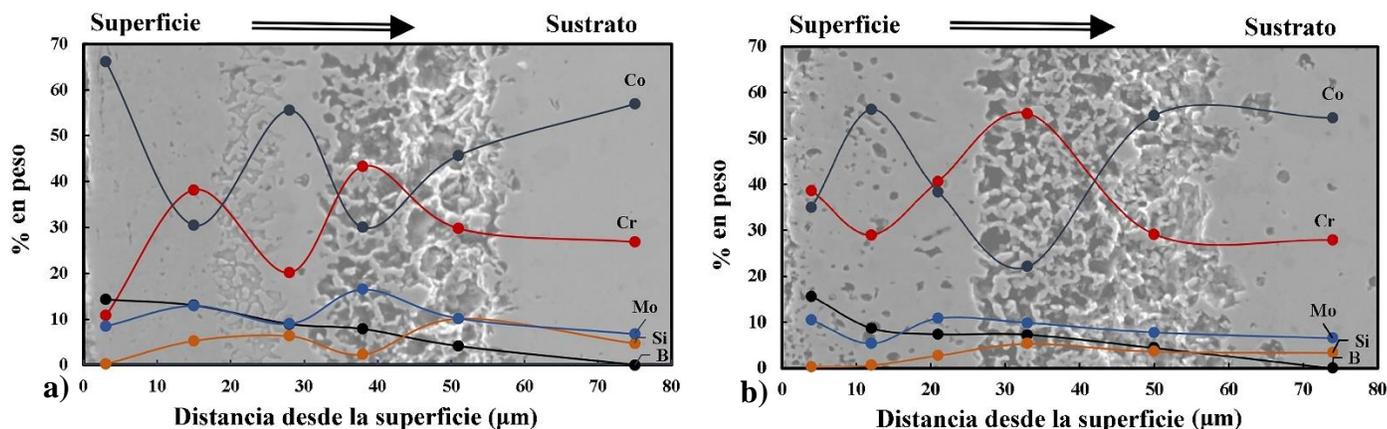


Figura 2.3 Espectro SEM-EDS a lo largo del sistema capa-sustrato en: a) C1, b) C2.

2.3.2 Potencial de circuito abierto

El comportamiento del potencial de circuito abierto (E_{OCP}) para las tres condiciones (C1, C2 y MR), en el primero y séptimo día de inmersión en la solución de Hank, se muestra en las Figs. 2.4 a) y 2.4 b), respectivamente. El tiempo de estabilización del E_{OCP} , en ambos días y para las tres condiciones, fue de ~4200 s.

En el primer día de inmersión, el valor de estabilización del E_{OCP} fue de alrededor de -217 mV para C2; valor más electropositivo que el obtenido para C1 (-385 mV) y para MR (-245 mV). Por otro lado, en el séptimo día de inmersión, MR y C1 mostraron valores del E_{OCP} más positivos (-227 mV y -374 mV, respectivamente), mientras que, para C2, el valor del E_{OCP} fue similar (-220 mV). Los resultados indicaron que la condición más estable de todo el conjunto experimental fue C2. El comportamiento del E_{OCP} es un parámetro que se relaciona con la susceptibilidad a la corrosión de un material, por lo tanto, el valor del E_{OCP} más electronegativo, que corresponde a C1, indicó la menor resistencia a la corrosión.

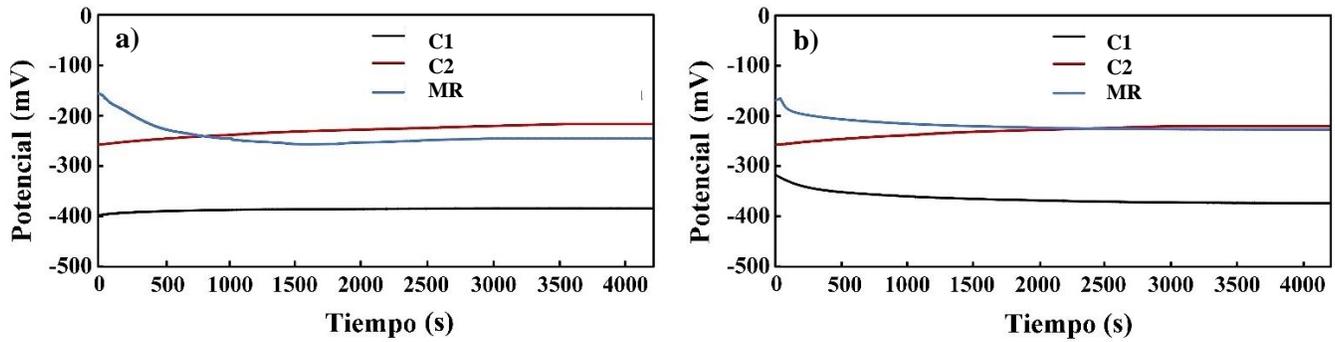


Figura 2.4 Comportamiento del potencial de circuito abierto (E_{OCP}): a) primer día de inmersión, b) séptimo día de inmersión.

2.3.3 Polarización potenciodinámica

A partir de las gráficas de polarización lineal (Fig. 2.5), se estimaron los valores de resistencia a la polarización (R_p), de acuerdo con la Norma ASTM G3-14 (*Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing*). En la Tabla 2.2, se resumen los parámetros electroquímicos estimados a partir de los ensayos de polarización potenciodinámica.

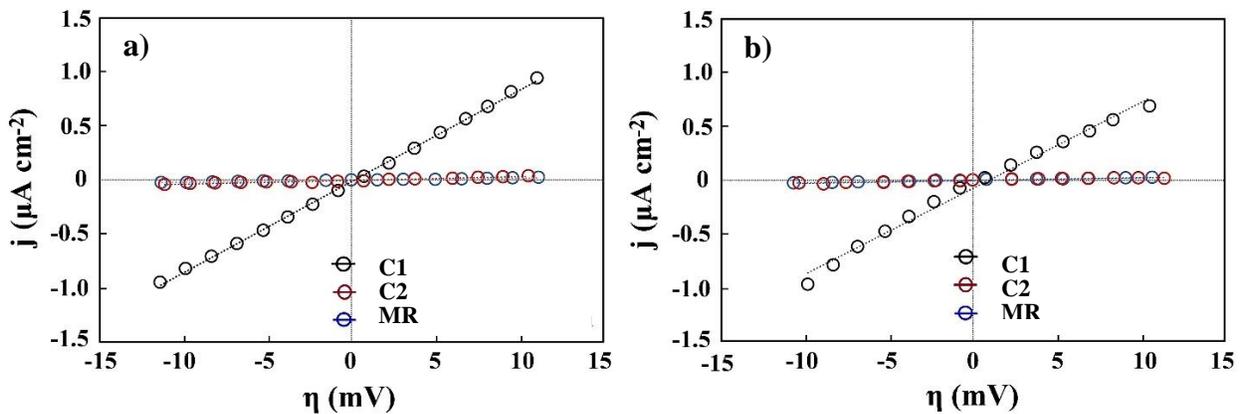


Figura 2.5 Gráficas de polarización lineal para la estimación de la resistencia a la polarización: a) primer día de inmersión, b) séptimo día de inmersión.



Tabla 2.2 Parámetros electroquímicos obtenidos en los ensayos de polarización potenciodinámica.

Espécimen	Primer día de inmersión			Séptimo día de inmersión		
	E_{corr} mV	j_{corr} $\mu A/cm^2$	R_P $k\Omega cm^2$	E_{corr} mV	j_{corr} $\mu A/cm^2$	R_P $k\Omega cm^2$
C1	-453 ± 19	1.330 ± 0.095	10 ± 1	-521 ± 32	0.898 ± 0.072	15 ± 1
C2	-343 ± 31	0.046 ± 0.003	295 ± 27	-391 ± 30	0.029 ± 0.002	357 ± 31
MR	-332 ± 28	0.026 ± 0.002	492 ± 7	-385 ± 29	0.039 ± 0.003	385 ± 20

Los resultados de la Tabla 2.2 establecen que, en el primer día de inmersión, C2 incrementó ~30 veces su R_P (~295 $k\Omega cm^2$), en comparación con C1 (~10 $k\Omega cm^2$). Por otra parte, la R_P estimada para MR fue de ~492 $k\Omega cm^2$.

En el séptimo día de inmersión, la R_P de C2 fue muy cercana a la de MR (~357 $k\Omega cm^2$ y ~385 $k\Omega cm^2$, respectivamente), mientras que C1 mostró una R_P ~24 veces menor con respecto a C2.

Las Figs. 2.6 d) y 2.6 e), muestran los patrones de XRD en C1 y C2, respectivamente, para el séptimo día de inmersión en la solución de Hank, identificando la presencia de Co_2B , Cr_2B , Mo_2B , B_2S_3 y $CrPO_4$, en combinación con Cr_2O_3 (asociado con la formación de una película pasiva) y compuestos provenientes del electrolito. Por otro lado, el patrón de XRD en la superficie de MR (Fig. 2.6 f)), reveló la presencia de Cr_2O_3 y MoO_3 , que conformaron la película pasiva, así como la presencia de otros compuestos provenientes de la solución de Hank.

El decremento de la R_P en MR, en el séptimo día de inmersión, se atribuyó a la alta fragilidad y ruptura de la película pasiva (Cr_2O_3), que facilitó la adhesión de $NaCl$ y Na_2HPO_3 (Fig. 2.6 f)) en las zonas activas de la superficie (Mejía-Caballero y cols., 2020).

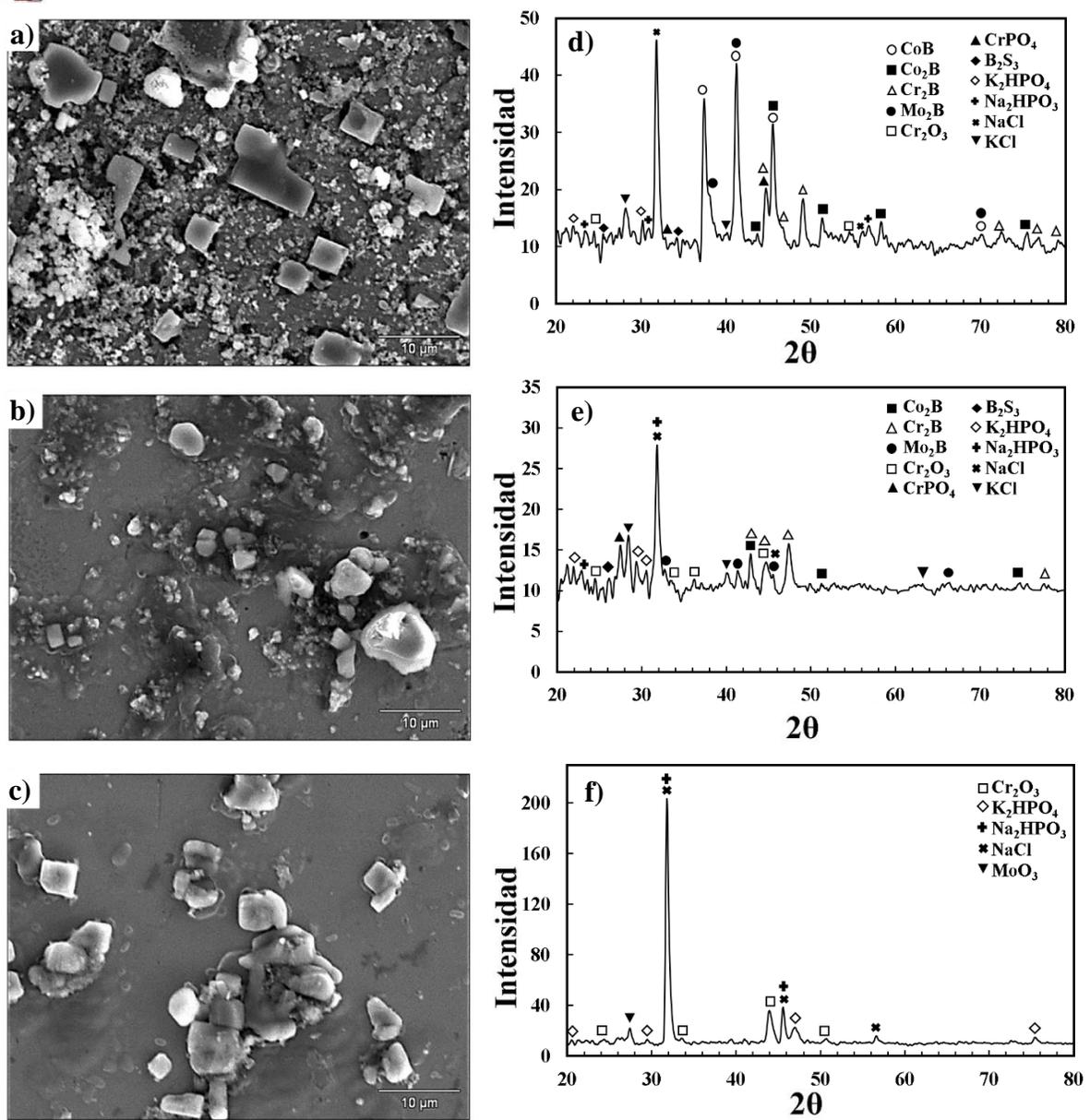


Figura 2.6 Imágenes SEM en el séptimo día de inmersión en: a) C1, b) C2, c) MR. Patrones de XRD en el séptimo día de inmersión en: d) C1, e) C2, f) MR.

Se ha establecido que FeB contiene texturas con orientaciones preferenciales en $\{020\}$ y $\{021\}$ (con una estructura cristalina ortorrómbica, similar a CoB), con una baja densidad atómica y una alta energía superficial, que incrementa la susceptibilidad a los iones corrosivos (Mejía-Caballero y cols., 2020). La menor R_p de C1, se relacionó con la textura de CoB, en adición con la formación de CrPO_4 y B_2S_3 en la superficie (Fig. 2.6 d)), causada por la interacción



electroquímica entre el Cr y el B (de la capa) con los iones sulfato-fosfato de la solución de Hank. En particular, el B_2S_3 se asoció con la disociación de átomos de B (de la superficie de a capa) en la solución de Hank, acelerando la liberación de iones (Rosas-Becerra y cols., 2017).

En contraste, la alta R_P de MR se atribuyó a la formación de una película protectora de óxidos (Cr_2O_3) (Fig. 2.6 f)), por el alto contenido de Cr (26-30 % en peso) (Hodgson y cols., 2004). De acuerdo con esto, la redistribución de Cr y Mo en el sistema capa-sustrato de C2 (~39 y ~10 % en peso, respectivamente, en la zona más cercana a la superficie), incrementó la R_P , debido a la formación de una película pasiva más resistente. Además, se ha establecido que la textura con orientación preferencial {002} en la fase Fe_2B (la cual tiene una estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo, similar a Co_2B), tiene una baja energía superficial, disminuyendo la susceptibilidad a los iones corrosivos (Mejía-Caballero y cols., 2020). Ambos factores (la redistribución de Cr y Mo, y la textura en Co_2B), limitando la presencia de $CrPO_4$ y B_2S_3 en la superficie.

La susceptibilidad a la corrosión (CS) de las capas de boruros, en el séptimo día de inmersión en la solución de Hank, se estimó de la siguiente manera:

$$CS = \frac{R_{P,0} - R_P}{R_{P,0}} \times 100 \quad (\text{Ec. 2.1})$$

$R_{P,0}$ es la resistencia a la corrosión de MR y R_P es la resistencia a la corrosión de C1 y C2; los resultados mostraron una susceptibilidad a la corrosión de ~96% para C1, comparado con el 7% estimado para C2.



2.4 Conclusiones

La susceptibilidad a la corrosión entre C1, C2 y MR, expuestos a la solución de Hank, se evaluó mediante polarización potenciodinámica, y fue relacionada con los resultados de SEM-EDS y XRD. Los siguientes puntos representan las observaciones más importantes de este estudio:

- i) El DAP ocasionó la completa disolución de CoB de la capa, conduciendo al crecimiento de Co_2B ($\sim 29 \mu\text{m}$), en comparación con C1 ($\text{Co}_2\text{B} \sim 13 \mu\text{m}$); el espesor de la zona de difusión aumentó de $\sim 25 \mu\text{m}$ (C1) a $\sim 34 \mu\text{m}$ (C2).
- ii) Los análisis SEM-EDS revelaron que el DAP aumentó los contenidos de Cr y Mo en la superficie de C2, mejorando la capacidad de pasivación de Co_2B .
- iii) El aumento de la R_P en C2, durante el séptimo día de inmersión, se relacionó con la textura de Co_2B , y la mejor capacidad de pasivación con respecto a C1. La R_P de C2 ($\sim 357 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$) fue similar a la estimada para MR ($\sim 385 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$). En contraste, C1 exhibió valores de R_P en un rango de ~ 10 a $\sim 15 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, asociado con la textura en CoB, en adición con el incremento de B_2S_3 y CrPO_4 en la superficie borurada.
- iv) Finalmente, la susceptibilidad a la corrosión de Co_2B se redujo drásticamente al 7%, en comparación con el 96% estimado para CoB.



Referencias

Campos-Silva I, Bravo-Bárceñas D, Meneses-Amador A, Ortiz-Dominguez M, Cimenoglu H, Figueroa-López U and Andraca-Adame J, (2013), 'Growth kinetics and mechanical properties of boride layers formed at the surface of the ASTM F-75 biomedical alloy', *Surf. Coat. Technol.*, 237, 402-414. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.06.083.

Campos-Silva I, Contla-Pacheco A, Castrejón-Sánchez V, Delgado-Brito A, Garduño-Alva A, López-Suero D and Martínez-Trinidad J, (2020), 'Wear and scratch resistance of cobalt boride layer exposed to a diffusion annealing process', *Mater. Perform. Character.*, 9-3, 358-379. doi:10.1520/MPC20190101.

Campos-Silva I, Delgado-Brito A M, Oseguera J, Martínez-Trinidad J, Kahvecioglu-Feridun O, Pérez-Pastén R and López-Suero D, (2019b), 'Tribocorrosion resistance of borided ASTM F1537 alloy', *Surf. Coat. Technol.*, 375, 810-823. doi:10.1016/j.surfcoat.2019.06.098.

Campos-Silva I, Palomar-Pardavé M, Pérez Pastén-Borja R, Kahvecioglu Feridun O, Bravo-Bárceñas D, López-García C and Reyes-Helguera R, (2018), 'Tribocorrosion and cytotoxicity of FeB-Fe₂B layers on AISI 316 L steel', *Surf. Coat. Technol.*, 349, 986-997. doi:10.1016/j.surfcoat.2018.05.085.

Campos-Silva I, Vega-Morón R C, Reséndiz-Calderón C D, Bravo-Bárceñas D, Eryilmaz O L, Kahvecioglu-Feridun O and Rodríguez-Castro G, (2019a), 'Dry sliding wear resistance of cobalt boride coatings formed on ASTM F1537 alloy', *J. Mater. Eng. Perform.*, 28, 2399-2410. doi:10.1007/s11665-019-04012-3.

Delgado-Brito A M, Contla-Pacheco A D, Castrejón-Sánchez V H, López-Suero D, Oseguera-Peña J and Campos-Silva I, (2020), 'Effect of the diffusion annealing process on the sliding wear resistance of cobalt boride layer', *J. Mater. Eng. Perform.*, 29, 109-125. doi:10.1007/s11665-019-04538-6.



Delgado-Brito A M, López-Suero D, Ruiz-Rios A, García-León R A, Martínez-Trinidad J, Oseguera-Peña J and Campos-Silva I, (2019), 'Effect of the diffusion annealing process in the indentation properties of cobalt boride layer', *Ceram. Int.*, 45, 7767-7777. doi:10.1016/j.ceramint.2019.01.081.

Erdoğan M, Gunes I and Dalar A, (2014), 'Investigation of corrosion behavior of borided gear steels', *Trans. Indian Inst. Met.*, 67, 291-297. doi:10.1007/s12666-013-0329-8.

Espallargas N, Torres C and Muñoz A I, (2015), 'A metal ion release study of CoCrMo exposed to corrosion and tribocorrosion conditions in simulated body fluids', *Wear*, 332-333, 669-678. doi:10.1016/j.wear.2014.12.030.

Günen A, (2019), 'Properties and corrosion resistance of borided AISI H11 Tool Steel', *J. Eng. Mater. Technol.*, 142, 1-19. doi:10.1115/1.4044667.

Ha H-Y, Lee T-H, Bae J-H, Chun and D W, (2018), 'Molybdenum effects on pitting corrosion resistance of FeCrMnMoNC austenitic stainless steels', *Metals*, 8-653, 1-13. doi:10.3390/met8080653

Hodgson A W E, Kurz S, Virtanen S, Fervel V, Olsson C O A and Mischler S, (2004), 'Passive and transpassive behaviour of CoCrMo in simulated biological solutions', *Electrochim. Acta*, 49, 2167-2178. doi:10.1016/j.electacta.2003.12.043.

Kayali Y, Büyüksagis A and Yalçın Y, (2013), 'Corrosion and wear behaviors of boronized AISI 316 L stainless steel', *Met. Mater. Int.*, 19, 1053-1061. doi:10.1007/s12540-013-5019-x.

Ma S, Xing J, Yi D, Fu H, Zhang J, Li Y, Zhang Z, Liu G and Zhu B, (2011), 'Effects of chromium addition on corrosion resistance of Fe-3.5B alloy in liquid zinc', *Surf. Coat. Technol.*, 205, 4902-4909. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.04.101.



Matusiewicz H, (2014), 'Potential release of in vivo trace metals from metallic medical implants in the human body: from ions to nanoparticles – a systematic analytical review', *Acta Biomater.*, 10, 2379-2403. doi:10.1016/j.actbio.2014.02.027.

Mejía-Caballero I, Escobar-Martínez C, Palomar-Pardavé M, Manh Tu Le, Romero-Romo M, Rodríguez-Clemente E, Lartundo-Rojas L and Campos-Silva I, (2020), 'On the corrosion mechanism of borided X12CrNiMoV12-3 steel immersed in a neutral aqueous solution containing chloride and sulfate ions', *Metall. Mater. Trans. A*, 51, 4868-4879. doi:10.1007/s11661-020-05869-z.

Naemchanthara P and Juijerm P, (2018), 'Effects of heat treatment of phase transformation and corrosion resistance of boride layer on austenitic stainless steel AISI 304', *Metall. Mater. Trans. B*, 49, 2875-2880. doi:10.1007/s11663-018-1337-1.

Rosas-Becerra G, Mejía-Caballero I, Martínez-Trinidad J, Palomar-Pardavé M, Romero-Romo M, Perez Pasten-Borja R and Campos-Silva I, (2017), 'Electrochemical corrosion behavior of borided CoCrMo alloy immersed in Hank's solution', *J. Mater. Eng. Perform.*, 26, 704-714. doi:10.1007/s11665-017-2513-1.



CAPÍTULO 3

EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO BIO-TRIBOCORROSIVO EN CAPAS DE BORUROS DE COBALTO

3.1 Introducción

Las aleaciones CoCrMo son utilizadas en componentes de implantes metálicos para articulaciones (cadera, rodilla y hombros), sometidas a tribocorrosión, ocasionando una liberación de iones metálicos y partículas que pueden originar reacciones tisulares o alérgicas que comprometen la biocompatibilidad del implante (Matusiewicz, 2014; Ryu y Shrotriya, 2013; Haider y cols., 2017).

La modificación de las superficies se propone como una “barrera” de liberación de iones y partículas metálicas para incrementar el tiempo de vida del componente (Haider y cols., 2017; Yang y cols., 2017). El tratamiento termoquímico de borurización (PPBP), ha sido propuesto para mejorar el comportamiento tribocorrosivo en aleaciones biomédicas (Campos-Silva y cols., 2018; Kayali y cols., 2013; Campos-Silva y cols., 2019). En particular, Campos-Silva y cols. (2019) expusieron la capa de boruros, en una aleación CoCrMo, a la solución salina balanceada de Hank (HBSS). La capa disminuyó la tasa de pérdida de material, debido a la alta dureza (y, por ende, resistencia al desgaste), incrementando la resistencia a la tribocorrosión ~1.2 veces en comparación con el material de referencia.

Sin embargo, a diferencia de la HBSS, el uso del suero de ternera (BCS), simula un entorno corrosivo y un efecto tribológico similar a las condiciones biológicas y químicas del cuerpo humano (agua, oxígeno, PH, proteínas, enzimas, etc.) (Ryu y Shrotriya, 2013; Sadiq y cols., 2014; Saikko y cols., 2021).



Por tal motivo, en este Capítulo se evalúa el comportamiento bio-tribocorrosivo de capas de boruros en una aleación CoCrMo mediante la exposición a una solución de BCS, que propicie condiciones similares al líquido sinovial. Con ello, es factible determinar un comportamiento más real de la sinergia desgaste-corrosión y establecer el incremento de las propiedades superficiales de manera preclínica. El comportamiento bio-tribocorrosivo de una capa bifásica CoB-Co₂B (C1) y de una capa monofásica Co₂B (C2), fue comparado con el material de referencia (MR). Finalmente, se estableció la influencia de una biopelícula (definida por Yan (2013), como una mezcla de óxidos metálicos y materia orgánica) en la superficie de las tres condiciones propuestas experimentalmente (C1, C2 y MR).

3.2 Desarrollo experimental

3.2.1 Condiciones de tratamiento C1 y C2

La composición nominal (% en peso) de la aleación comercial CoCrMo fue: C 0.14 máx., Cr 26-30, Mo 5-7, Ni 1.0 máx., Si 1.0 máx., Mn 1.0 máx., Fe 0.75 máx., N 0.25 máx. y Co como balance. Previo al tratamiento termoquímico de borurización (PPBP), las superficies de los especímenes fueron preparadas conforme a lo propuesto por Delgado-Brito y cols., (2021).

El PPBP se realizó a 1273 K con 5 h de exposición (C1), utilizando una mezcla de B₄C (20%), KBF₄ (10%) y SiC (70%); al finalizar el tratamiento, los especímenes fueron enfriados a temperatura ambiente. Por otra parte, los especímenes fueron expuestos a un proceso de recocido por difusión a 1273 K con 2 h de exposición (C2) en una atmósfera de argón (Delgado-Brito y cols., 2019) y enfriados lentamente dentro de la mufla.

Las secciones transversales de C1 y C2 fueron preparadas metalográficamente conforme a la Norma ASTM-E3 (*Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens*) para la observación de las microestructuras de las capas. El espesor total promedio de las capas, así como de la zona de difusión (ZD), se midieron a partir de una referencia fija en las superficies, empleando un microscopio Olympus GX51 auxiliado del software Image-Pro PLUS v.10.0.

3.2.2 Evaluación del comportamiento bio-tribocorrosivo

Los ensayos de bio-tribocorrosión se llevaron a cabo en C1, C2 y MR, inmersos en una solución de suero de ternera (BCS) con agua desionizada, con una relación molar de 1:1; la concentración en masa de proteínas en la solución fue de 23-28 g/L, de acuerdo con la Norma ISO 14242-1:2014 (*Implants for surgery — Wear of total hip-joint prostheses — Part 1: Loading and displacement parameters for wear-testing machines and corresponding environmental conditions for test*). La solución fue adicionada con NaN_3 (azida de sodio, 0.2%), como antibacteriano, y EDTA (ácido etilendiaminotetraacético, ~7.45 g/L) para reducir las precipitaciones de calcio en el BCS (Haider y cols., 2017).

Los ensayos bio-tribocorrosivos se realizaron a temperatura ambiente y conforme a la Norma ASTM G119-09 (*Standard Guide for Determining Synergism Between Wear and Corrosion*), empleando el equipo UMT-2 (Bruker) (Fig. 3.1).

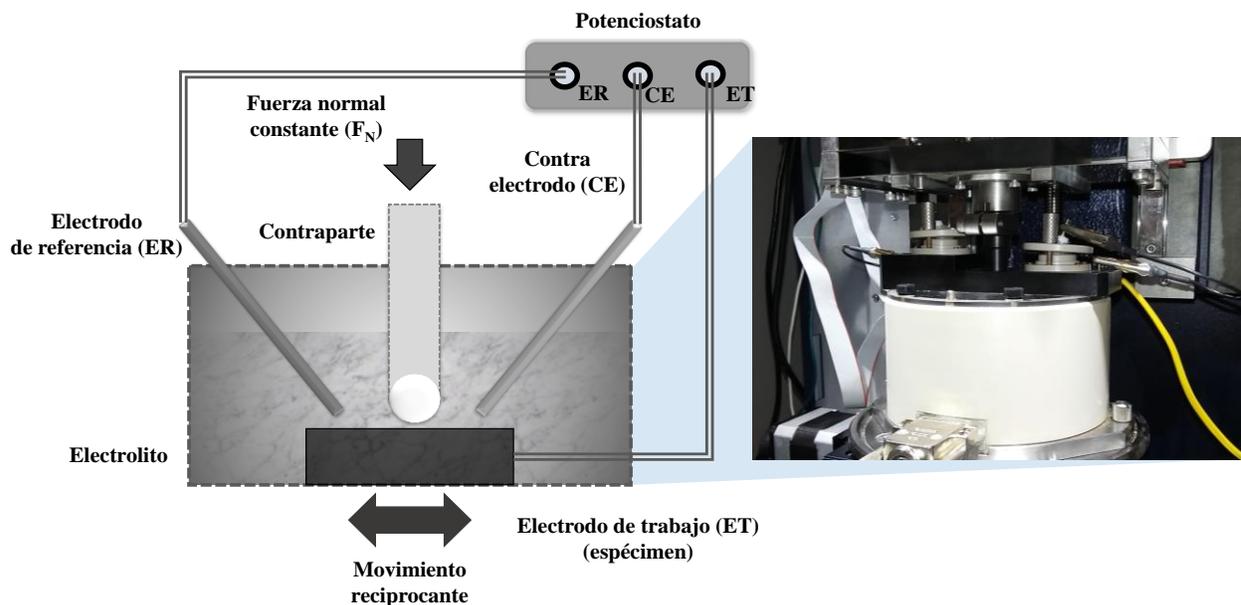


Figura 3.1 Representación esquemática del módulo de tribocorrosión del equipo UMT-2 (Bruker).

Los parámetros experimentales de la prueba de bio-tribocorrosión se muestran en la Tabla 3.1.



Tabla 3.1 Parámetros experimentales en las pruebas de bio-tribocorrosión

Carga normal	20 N
Distancia relativa de desgaste	100 m
Distancia de la huella	2.5 mm
Velocidad de deslizamiento	10 mm/s
Diámetro de la bola de contacto (Al ₂ O ₃)	5 mm
Potencial de escaneo	± 150 mV
Velocidad de escaneo	1 mV/s
Electrolito	BCS
Temperatura	15 – 30 °C
Electrodo de referencia	Ag/AgCl
Contra electrodo	Alambre de Pt
Electrodo de trabajo	C1, C2 y MR
Máxima presión de contacto Al ₂ O ₃ – MR	~2.25 GPa
Máxima presión de contacto Al ₂ O ₃ – CoB	~2.57 GPa
Máxima presión de contacto Al ₂ O ₃ – Co ₂ B	~2.42 GPa

A partir de los resultados experimentales, las tasas de pérdida de material **C₀** (corrosión en ausencia de desgaste), **C_w** (corrosión en presencia de desgaste), **W₀** (desgaste en ausencia de corrosión) y **T** (pérdida total de material por la sinergia desgaste-corrosión), fueron estimadas conforme a la Norma ASTM G119-09.

Las superficies de C1, C2 y MR fueron analizadas mediante Microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) en un equipo JEOL JSM-6300, con un voltaje de aceleración de 15 kV. Particularmente, el uso de SEM-EDS identificó la composición elemental en las superficies y huellas de desgaste evaluadas en **T**. Finalmente, la presencia de las especies en las superficies de C1, C2 y MR, expuestas al BCS, se identificaron mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés), utilizando el equipo D8 Advance, Bruker (con una radiación Cu-K α 2 θ de 0°-90° y un ángulo rasante de 0.5°) y empleando el software comercial X'Pert HighScore Plus v.2.2d.

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Microestructura de las capas de boruros

En la Fig. 3.2.a) se muestra la capa bifásica en C1 (CoB ~20 μm , Co₂B ~13 μm y zona de difusión ~25 μm). Por otro lado, la capa monofásica en C2 (Co₂B ~29 μm y zona de difusión ~34 μm), se presenta en la Fig. 3.2.b). La morfología plana y compacta en ambas condiciones (C1 y C2), se atribuyó a la restricción del crecimiento de la capa por los elementos de aleación en el sustrato (Campos-Silva y cols., 2013). La disolución de CoB en C2, se debió a la difusión de los átomos de B contenidos en CoB hacia Co₂B, como lo describen Delgado-Brito y cols. (2019).

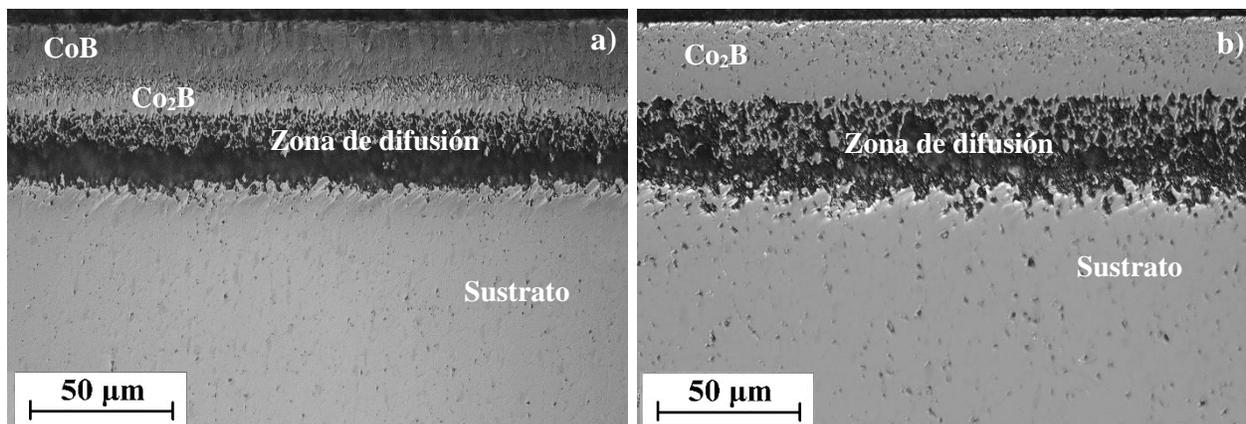


Figura 3.2 Sección transversal de las capas de boruros en: a) C1 y b) C2.

3.3.2 Análisis del comportamiento bio-tribocorrosivo de las capas de boruros

Los valores de la resistencia a la polarización (R_p) para C1, C2 y MR, fueron estimados a partir de las gráficas de polarización lineal y las curvas de Tafel en C_0 y C_w (Fig. 3.3), empleando el procedimiento de la Norma ASTM G3-14 (*Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing*). Los resultados se resumen en la Tabla 3.2.

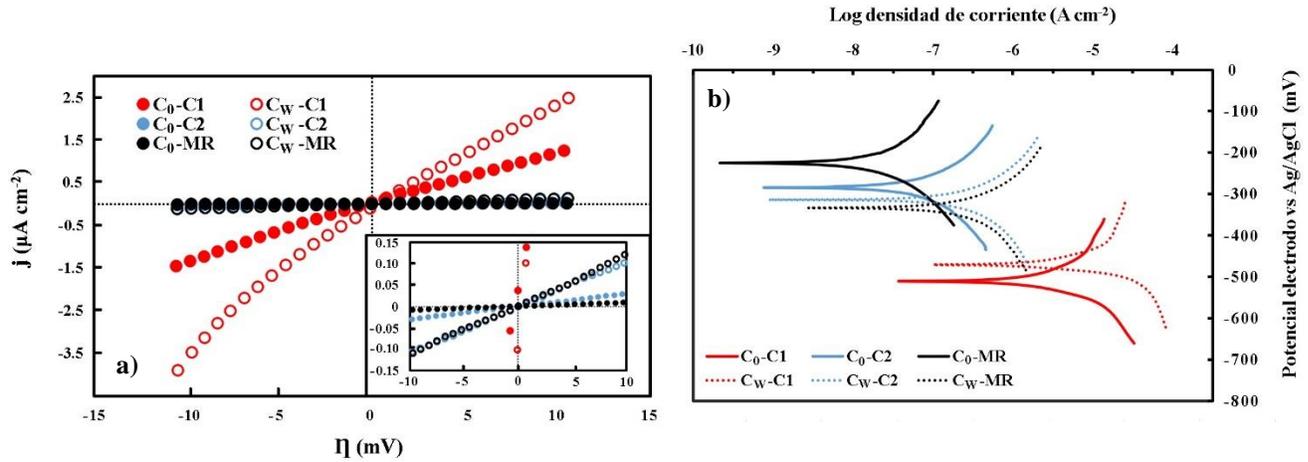


Figura 3.3 a) Gráficas de polarización lineal y b) curvas de Tafel.

Tabla 3.2 Resultados de los ensayos de polarización potenciodinámica

Especímen	C ₀			C _w		
	E _{corr} mV	j _{corr} µA/cm ²	R _p kΩ cm ²	E _{corr} mV	j _{corr} µA/cm ²	R _p kΩ cm ²
C1	-504 ± 14	1.63 ± 0.13	8 ± 0.6	-472 ± 10	3.63 ± 0.2	4 ± 0.3
C2	-281 ± 20	0.04 ± 0.002	322 ± 13	-319 ± 29	0.13 ± 0.01	100 ± 8
MR	-229 ± 19	0.01 ± 0.001	1085 ± 62	-321 ± 13	0.14 ± 0.01	90 ± 6

E_{corr} = Potencial de corrosión

j_{corr} = Densidad de corriente de corrosión

La R_p de C2 fue mayor en comparación con C1, debido a la mayor concentración de Cr en la superficie, que promovió la formación de CrO, CrO₃ y Cr₂O₃ (ver detalles en Delgado-Brito y cols., 2021), como se muestra en los patrones de XRD de la Fig. 3.4. Asimismo, se ha establecido que la orientación preferencial {002} en Co₂B, disminuye la susceptibilidad a los iones corrosivos en comparación con la textura {020} y {021} en CoB (Mejía-Caballero y cols., 2020).

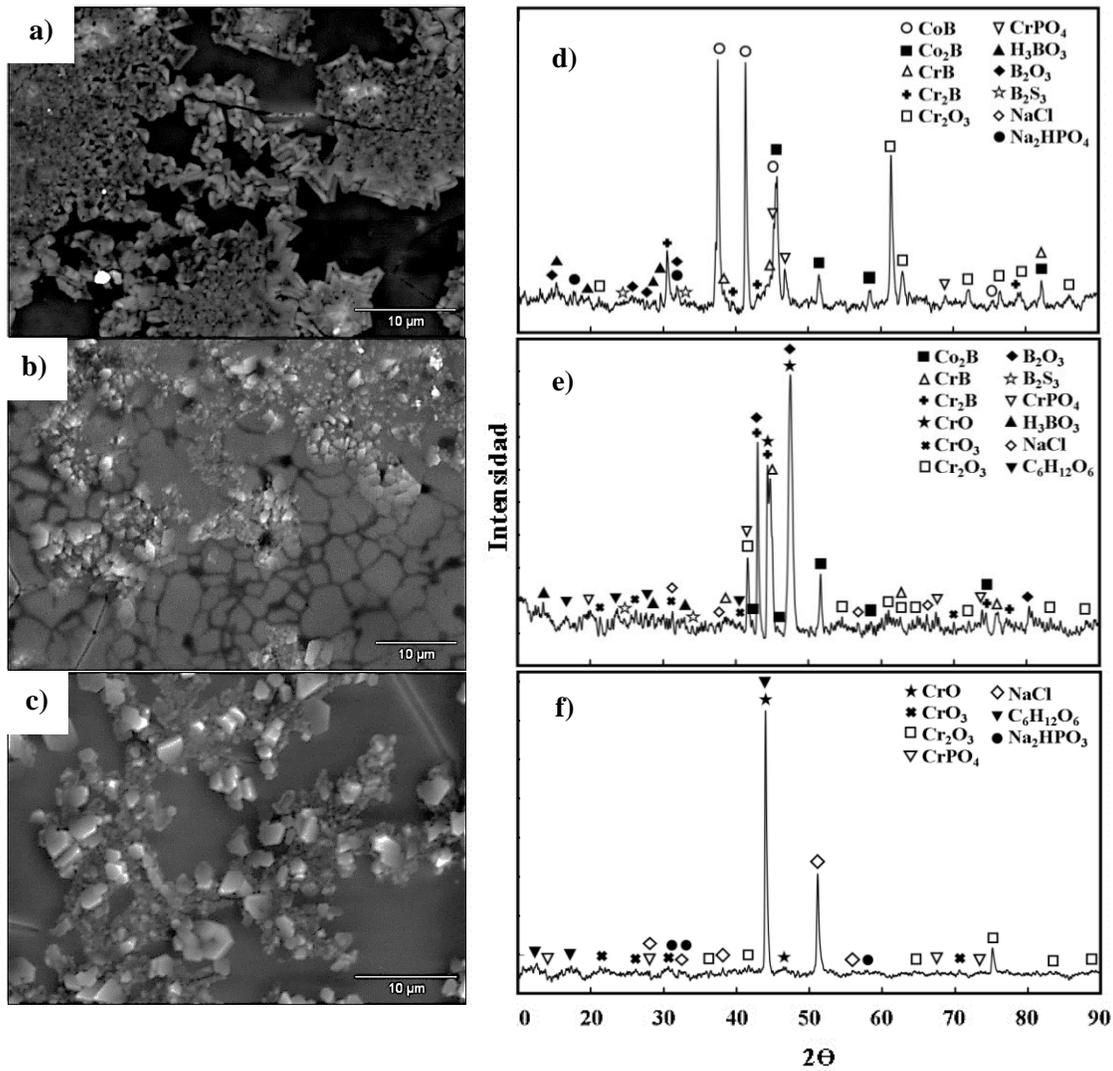


Figura 3.4 Micrografías SEM de las superficies expuestas al BCS: a) C1, b) C2, c) MR. Patrones de XRD de las superficies expuestas al BCS: d) C1, e) C2, f) MR.

Por otro lado, la alta resistencia a la corrosión en MR se debió a la formación de una película protectora de óxidos (compuesta por CrO, CrO₃ y Cr₂O₃) (Fig. 3.4 f)). En contraste, en C1 y C2, se identificó la presencia de B₂S₃ (Figs. 3.4 d) y e)), que ha sido relacionado, con el decremento de la R_P en la capa de boruro (Rosas-Becerra y cols., 2017).

Durante los ensayos de C_w, el decremento de la R_P de C1, C2 y MR (con respecto a C₀), se debió a la remoción continua de la biopelícula y la película protectora de óxidos por efecto del desgaste (Ryu y Shrotriya, 2013; Wang y cols., 2016; Mischler, 2013).

Mediante un ensayo de rasgado, se estableció de manera cualitativa la adhesión de la biopelícula en C1, C2 y MR. El cambio de coloración dentro de la huella en C1, se relacionó con la remoción total de la biopelícula (Fig. 3.5 a)), en contraste con lo observado en C2 y MR (Figs. 3.5 b) y 3.5 c), respectivamente). La menor remoción de la biopelícula en C2, comparado con MR, se relacionó con la porosidad y la heterogeneidad (islas) en la superficie de C2 (ver detalles en Delgado-Brito y cols., 2019 y Delgado-Brito y cols. 2020) (Fig. 3.5 d)), que facilitaron zonas de alojamiento para el BCS, y favorecieron la adhesión de las proteínas en el material (Yan, 2013). Por ende, durante C_w , el valor de R_p en C2 fue mayor con respecto a C1 y MR, relacionado con la mejor adhesión de la biopelícula que preservó a la película protectora de óxidos (Wang y cols., 2016).

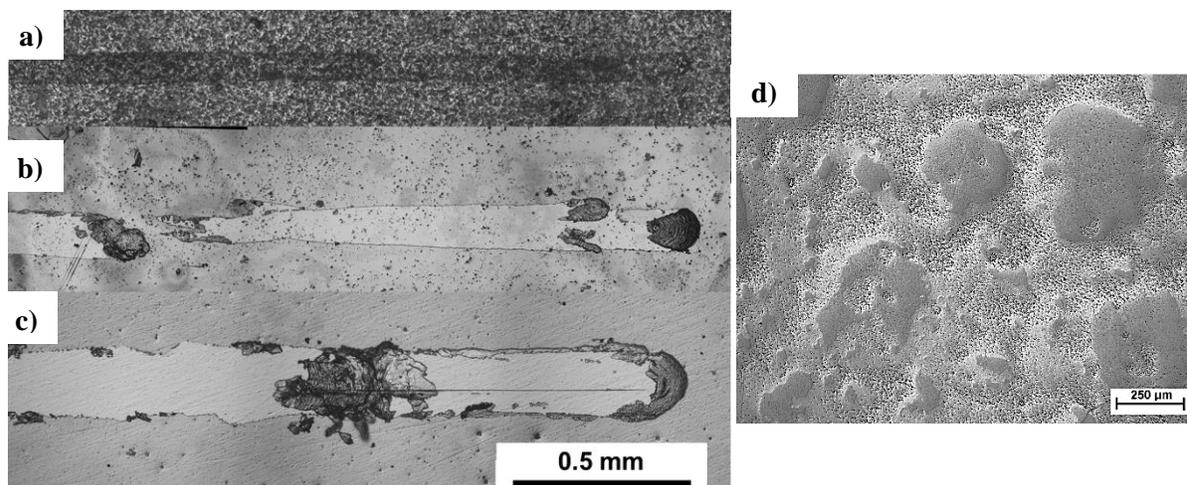


Figura 3.5 Ensayo de rasgado sobre las superficies de: a) C1, b) C2, c) MR. d) Heterogeneidad de la superficie en C2. La prueba de rasgado se desarrolló a 0.4 N, con una longitud de rasgado de 10 mm, empleando una bola de alúmina de ~6 mm de diámetro.

Por otra parte, durante la prueba de **T**, la biopelícula y la película protectora de óxidos fueron continuamente removidas de las superficies, reduciendo los valores del potencial de circuito abierto (E_{OCP}) (Fig. 3.6 a), zona de deslizamiento), ocasionado por un fenómeno de corrosión acelerado por desgaste (Ryu y Shrotriya, 2013; Wang y cols., 2016; Mischler, 2013).

La diferencia en las profundidades del canal de desgaste (Fig. 3.6 b)), coeficientes de fricción (CoF) (Fig. 3.6 c)) y remoción de material para las condiciones C1 y C2, comparadas con MR, fueron asociados con los altos valores de dureza y módulo de Young de las capas de boruros, en adición con la presencia de B_2O_3 y H_3BO_3 en la superficie de C1 y C2 (Figs. 3.4 d) y 3.4 e)) que actuaron como lubricantes sólidos (Shah y cols., 2017).

De igual manera, la diferencia en la profundidad de desgaste de C2 con respecto a C1 (Fig. 3.6 b)), se relacionó con la variación de los valores de dureza y del módulo de Young. Para el caso de C2 (al tener una capa más elástica y menos dura), se estimó un mayor CoF, así como una mayor remoción de material, debido a la alta concentración de esfuerzos por debajo de la bola durante el contacto mecánico (Holmberg y cols., 2006).

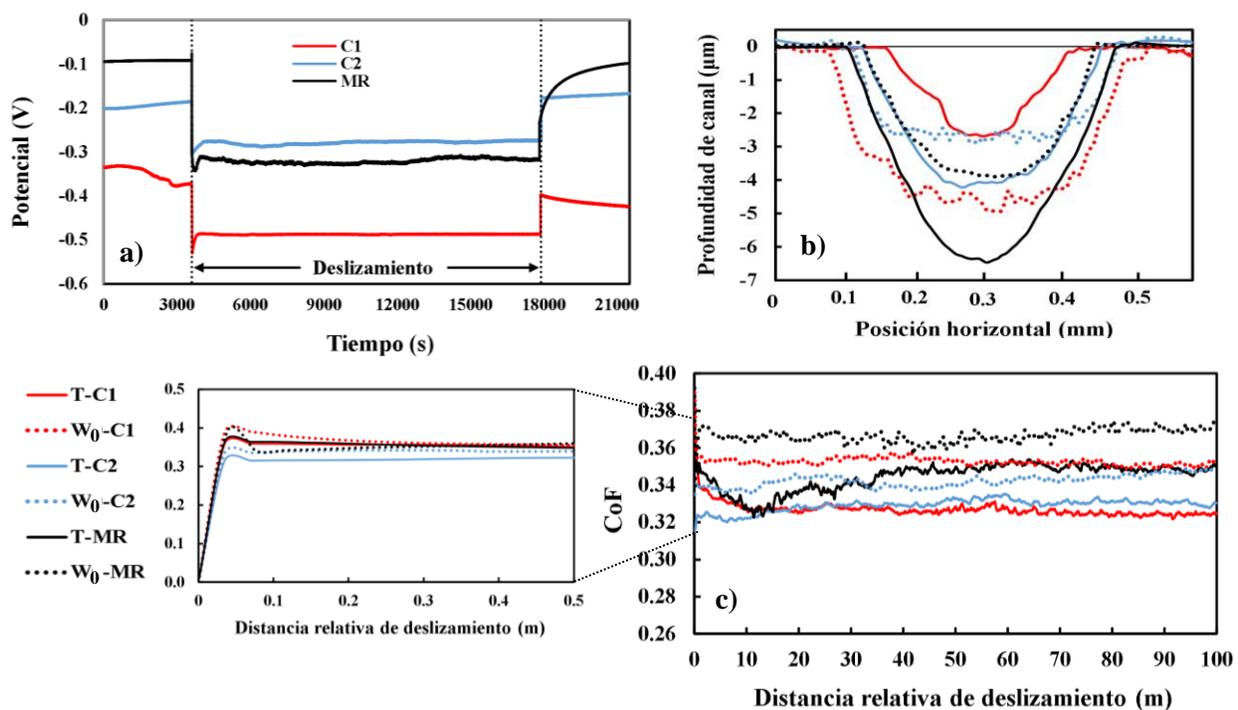


Figura 3.6 a) Comportamiento del potencial de circuito abierto antes, durante y después del deslizamiento en la prueba de **T**, b) sección transversal de las huellas de desgaste después de las pruebas de **T** y W_0 , c) comportamiento del CoF durante las pruebas de **T** y W_0 .

Los valores del CoF se relacionaron con la cantidad de material transferido de los canales de desgaste a las bolas de contacto. Después de la prueba de **T**, las bolas de contacto en C1 y C2

(Figs. 3.7 d) y e)) mostraron una menor adhesión de restos de la biopelícula y partículas desprendidas y, por lo tanto, un CoF más bajo (~ 0.32 y ~ 0.33 , respectivamente), comparado con los resultados en MR (~ 0.35).

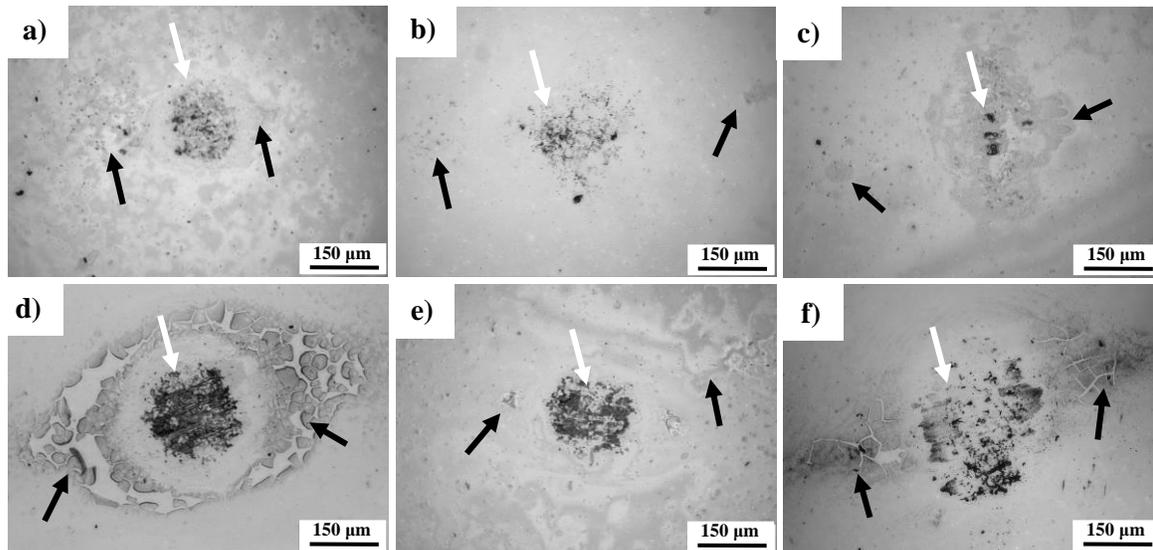


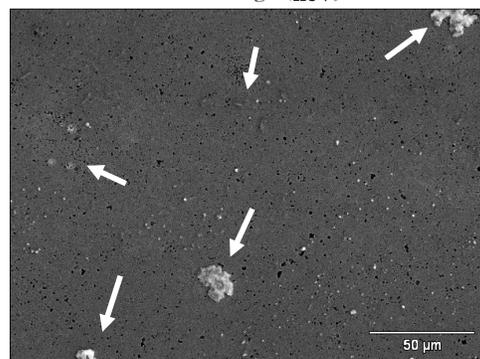
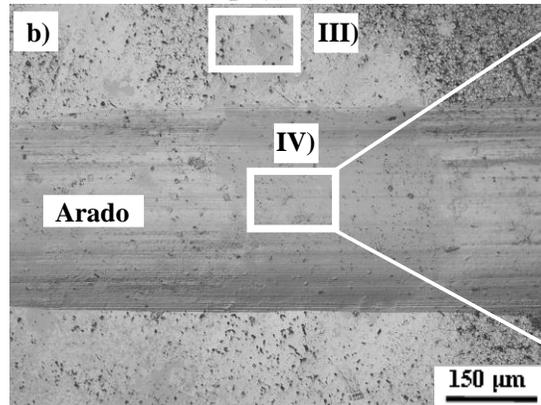
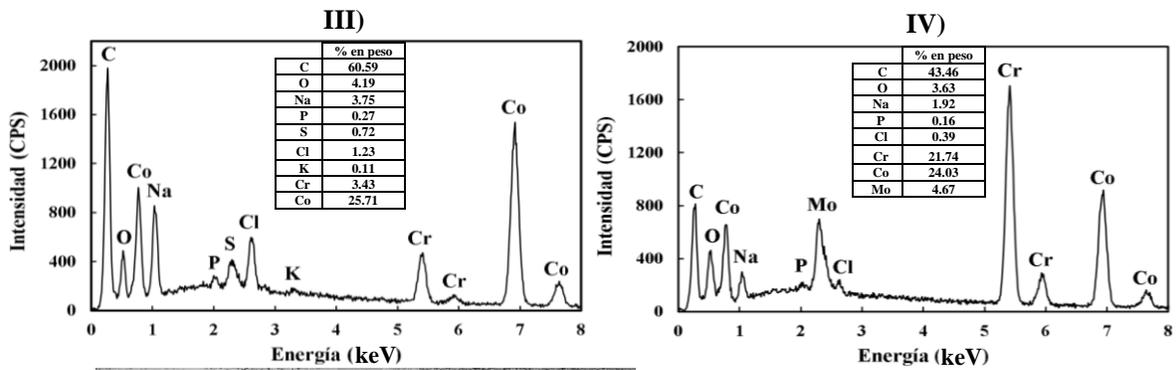
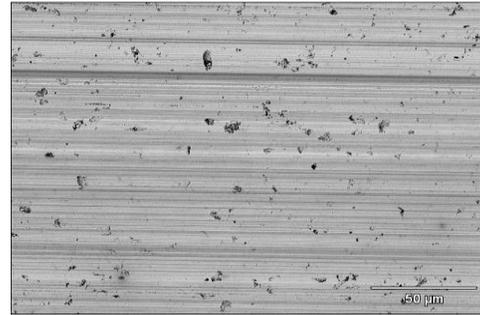
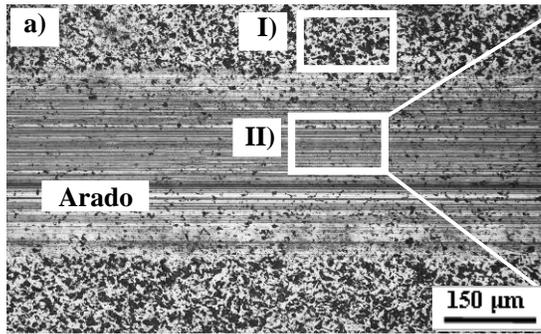
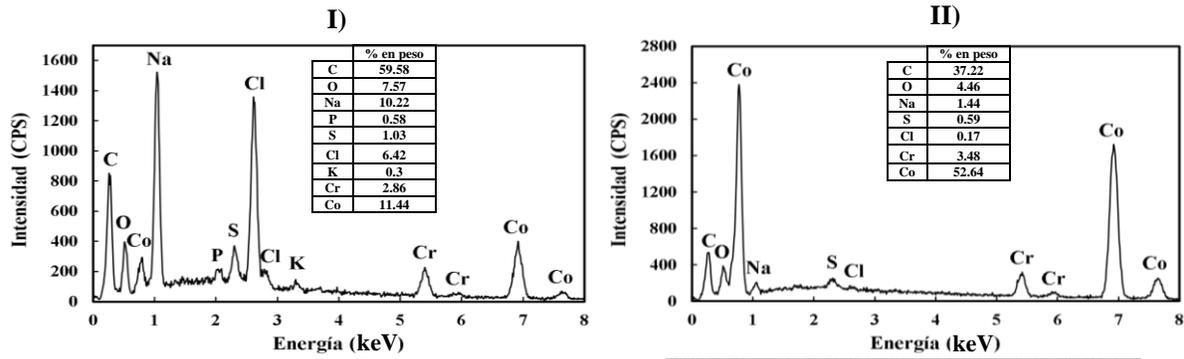
Figura 3.7 Bolas de contacto después de la prueba de **T**: a) C1, b) C2 y c) MR. Bolas de contacto después de la prueba de **W₀**: d) C1, e) C2 y f) MR. Flechas negras: restos de la biopelícula. Flechas blancas: restos de material adherido.

Los resultados durante la prueba de **W₀**, indicaron una mayor profundidad de huella en C1 con respecto a los resultados en C2 y MR (Fig. 3.6 b)). Lo anterior se atribuyó a dos factores: i) la ausencia del efecto corrosivo que, posiblemente haya limitado la presencia de B_2O_3 y H_3BO_3 y ii) la menor adhesión de la biopelícula en la superficie de C1 (ver Fig. 3.5), que se transfirió a la bola de contacto (Fig. 3.7 a)), incrementando el valor del CoF (~ 0.35) con respecto al valor en **T**.

Durante la prueba de **W₀**, el incremento del CoF en C2 y MR (~ 0.34 y ~ 0.37 , respectivamente) comparado con **T**, se relacionó con una mayor transferencia de la biopelícula de los canales de desgaste hacia la bola de contacto (ver Figs. 3.7 b) y 3.7 c)). La menor adhesión de la biopelícula en **W₀**, para C1, C2 y MR, se atribuyó a la ausencia del efecto corrosivo que limitó la generación de óxidos (CrO , CrO_3 y Cr_2O_3), limitando la adsorción de las proteínas en las superficies (Yan y cols., 2007; Yan, 2013).



Posterior a las pruebas de **T**, el análisis de las huellas (canales) de desgaste en C1, mostró desgaste abrasivo de dos cuerpos como principal mecanismo de falla, evidenciado por la presencia de arado y la ausencia de partículas adheridas dentro del canal (Fig. 3.8 a)). Por otro lado, en C2 y MR, se observaron líneas de arado y partículas adheridas (relacionado con los productos de corrosión y de desgaste) en diferentes zonas del canal (Figs. 3.8 b) y 3.8 c), respectivamente), propiciado por el desgaste abrasivo de tres cuerpos (desgaste acelerado por corrosión) (Mischler, 2013).



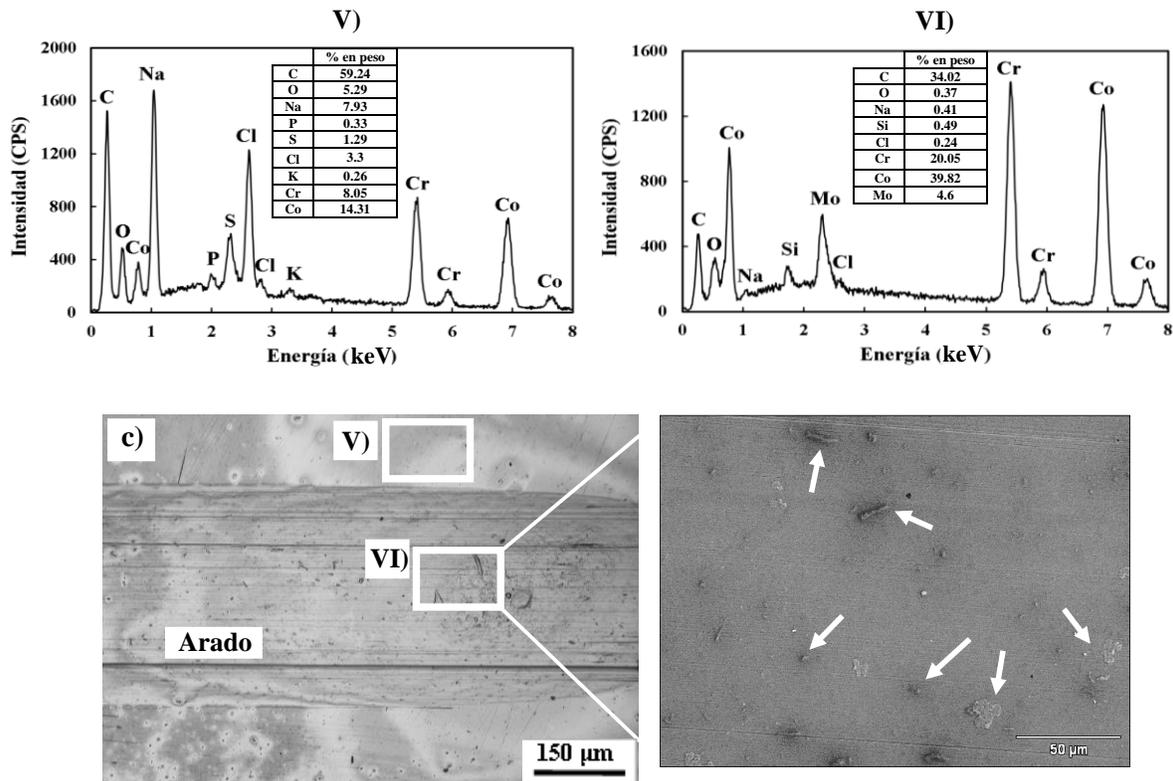


Figura 3.8 Imágenes SEM y espectros EDS de la zona central de las huellas de desgaste después de la prueba de **T**: a) C1, b) C2 y c) MR. Las flechas indican partículas adheridas.

Conforme a los espectros de EDS (Fig. 3.8), el alto contenido de C (~60% en peso), en las zonas no desgastadas de C1, C2 y MR, revelaron la presencia de una biopelícula desarrollada por la adhesión de especies orgánicas (proteínas) (Yan y cols., 2007; Silva-Bermudez y cols., 2013). Por otro lado, en C1, C2 y MR, y posterior a la prueba de **T**, no se detectó evidencia de desgaste adhesivo en los canales de desgaste, por la alta concentración de C en la biopelícula, que actuó como un lubricante sólido similar al grafito (Yan y cols., 2007). Sin embargo, debido a la continua remoción de la biopelícula durante el contacto mecánico, se detectó una reducción en la concentración de C dentro de los canales de desgaste para todas las condiciones experimentales.

Posterior a las pruebas de **W₀** (Fig. 3.9), en C1, C2 y MR, se identificó la presencia de arado y partículas adheridas a lo largo de los canales de desgaste, revelando un desgaste abrasivo de tres cuerpos; en particular, para C1, este mecanismo de falla incrementó la remoción de material en

comparación con **T** (ver Fig. 3.6 b)). El canal de desgaste en C2 (Fig. 3.9 b)) exhibió la presencia de restos de la biopelícula, posiblemente, por la heterogeneidad (islotos enriquecidos de Cr) en la superficie (Delgado-Brito y cols. 2020). Durante **W₀**, la dureza y el módulo de Young de la capa, así como la biopelícula que protegió la superficie de C2, disminuyeron la remoción de material en comparación con C1 y MR (ver Fig. 3.6 b)).

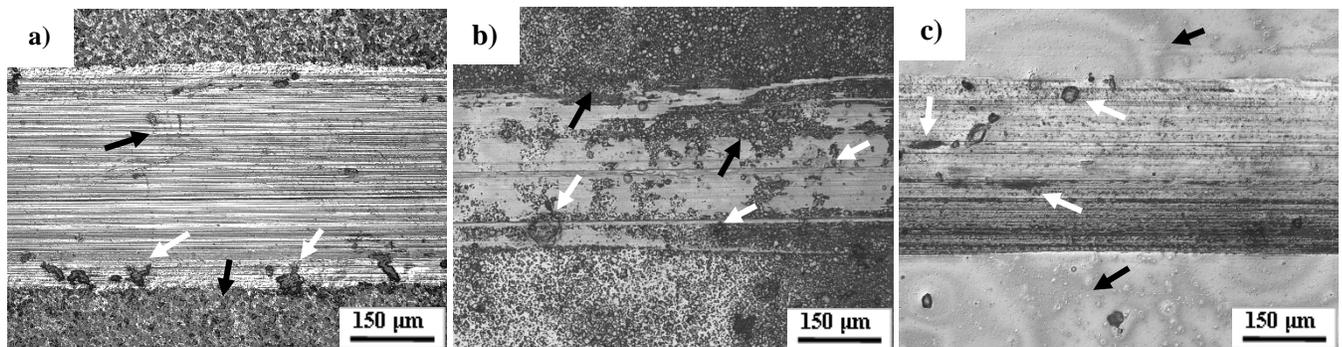


Figura 3.9 Imágenes de microscopía óptica de la zona central de las huellas de desgaste después de la prueba de **W₀**: a) C1, b) C2 y c) MR. Flechas blancas indican partículas adheridas. Flechas negras indican la presencia de la biopelícula.

Las tasas de pérdida de material, en cada etapa del ensayo bio-tribocorrosivo, y la sinergia desgaste-corrosión se resumen en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Tasas de pérdida de material para los ensayos de bio-tribocorrosión

Espécimen	$\text{mm}^3 \text{mm}^{-2} \cdot \text{año} \times 10^{-3}$						
	T	W₀	C₀	C_w	S	W_c	C_w/W_c
C1	12 ± 1	23 ± 2	9.35 ± 0.75	17.15 ± 1.08	-20	-5	3.467
C2	21 ± 2	12 ± 1	0.20 ± 0.01	0.67 ± 0.05	8	13	0.052
MR	29 ± 2	15 ± 1	0.11 ± 0.01	1.34 ± 0.09	14	28	0.048

De acuerdo con la Tabla 3.3, C1 presentó la menor tasa de pérdida de material por el efecto combinado desgaste-corrosión (en **T**), incrementando la resistencia a la bio-tribocorrosión ~2.4 veces en comparación con lo reportado para MR, y ~1.8 veces con respecto a C2. Por otra parte, C2 incrementó ~1.3 veces la resistencia a la bio-tribocorrosión comparado con MR. Los

resultados denotaron un desgaste acelerado por corrosión en C2 y MR (durante T), relacionado con los productos de corrosión y de desgaste “atrapados” en el par tribológico, que actuaron como partículas abrasivas (Mischler, 2013).

El valor estimado de la sinergia desgaste-corrosión (**S**) para C1 fue negativo, es decir, se presentó una sinergia antagonista debido a la presencia de productos de corrosión que brindaron una mejor superficie de contacto; el valor de **T** se vio disminuido en comparación con los resultados en **W₀** (Fig. 3.10).

Mediante la relación C_w/W_c , se estableció el régimen dominante en la sinergia desgaste-corrosión para C1, C2 y MR (Igual-Muñoz, 2011). En C1 ($C_w/W_c \sim 3.5$), se presentó un régimen corrosión-desgaste, atribuido a la corrosión acelerada por desgaste ($C_w \sim 1.8$ veces C_0), donde la formación de especies, por la corrosión, afectó en mayor medida la reducción de pérdida de material por efecto del desgaste; por ende, W_c resultó con un valor negativo. Por otro lado, en C2 y MR ($C_w/W_c \sim 0.052$ y $C_w/W_c \sim 0.048$, respectivamente), el régimen dominante fue el desgaste, debido a la mayor aceleración de la corrosión por efecto del desgaste ($C_w \sim 3.4$ y ~ 12.2 veces C_0 , respectivamente) en comparación con la aceleración del desgaste por efecto de la corrosión ($W_c \sim 1.1$ y ~ 1.9 veces W_0 , respectivamente).

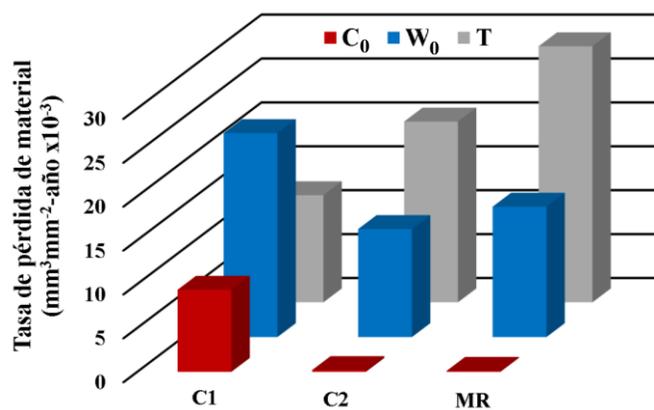


Figura 3.10 Efecto de la sinergia desgaste-corrosión.



3.4 Conclusiones

- i) La presencia de una capa de boruros en ambas condiciones, C1 (CoB-Co₂B) y C2 (Co₂B), incrementó la resistencia a la bio-tribocorrosión (~2.4 y ~1.3 veces, respectivamente) en comparación con MR (aleación CoCrMo).
- ii) La presencia de una biopelícula en C1, C2, y MR fue verificada mediante ensayos de XRD y SEM/EDS. El alto contenido de C en la biopelícula disminuyó los valores del CoF y las tasas de pérdida total de material (**T**).
- iii) Las tres condiciones, C1, C2 y C3, mostraron una corrosión acelerada por desgaste (**Cw**). El decremento de la R_p se debió a la remoción continua de la biopelícula y de la película protectora de óxidos por efecto del contacto mecánico.
- iv) El desgaste acelerado por la corrosión, en C2 y MR, se asoció con los productos de corrosión y/o partículas de desgaste, que ocasionaron un desgaste abrasivo de tres cuerpos durante el contacto mecánico.
- v) La sinergia antagonista en C1 (donde la corrosión tuvo mayor influencia en el desgaste), se relacionó con la formación superficial de B₂O₃ y H₃BO₃, que actuaron como lubricantes sólidos, inhibiendo un desgaste abrasivo de tres cuerpos durante el contacto mecánico.
- vi) Finalmente, C2 y MR presentaron un efecto sinérgico (sinergia positiva), donde el desgaste afectó en mayor medida a la corrosión, debido a la remoción total o parcial de la biopelícula y la película protectora de óxidos; el efecto dominante en la sinergia fue el desgaste.



Referencias

Campos-Silva I, Bravo-Bárceñas D, Meneses-Amador A, Ortiz-Dominguez M, Cimenoglu H, Figueroa-López U and Andraca-Adame J, (2013), 'Growth kinetics and mechanical properties of boride layers formed at the surface of the ASTM F-75 biomedical alloy', *Surf. Coat. Technol.*, 237, 402-414. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.06.083.

Campos-Silva I, Delgado-Brito A M, Oseguera-Peña J, Martínez-Trinidad J, Kahvecioglu-Feridun O, Pasten-Borja R P and López-Suero D, (2019), 'Tribocorrosion resistance of borided ASTM F1537 alloy', *Surf. Coat. Technol.*, 375, 810–823. doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.06.098.

Campos-Silva I, Palomar-Pardavé M, Pérez Pastén-Borja R, Kahvecioglu-Feridun O, Bravo-Bárceñas D, López-García C and Reyes-Helguera R, (2018), 'Tribocorrosion and cytotoxicity of FeB-Fe₂B layers on AISI 316 L steel', *Surf. Coat. Technol.*, 349, 986-997. doi:10.1016/j.surfcoat.2018.05.085.

Delgado-Brito A M, López-Suero D, Ruiz-Rios A, García-León R A, Martínez-Trinidad J, Oseguera-Peña J and Campos-Silva I, (2019), 'Effect of the diffusion annealing process in the indentation properties of cobalt boride layer', *Ceram. Int.*, 45, 7767-7777. doi:10.1016/j.ceramint.2019.01.081.

Delgado-Brito A M, Contla-Pacheco A D, Castrejón-Sánchez V H, López-Suero D, Oseguera-Peña J and Campos-Silva I, (2020), 'Effect of the diffusion annealing process on the sliding wear resistance of cobalt boride layer', *J. Mater. Eng. Perform.*, 29, 1, 109-125. doi:10.1007/s11665-019-04538-6.

Delgado-Brito A M, Mejía-Caballero I, Palomar-Pardavé M, Martínez-Trinidad J and Campos-Silva I, (2021), 'Influence of the diffusion annealing process in the corrosion susceptibility of cobalt boride layer immersed in Hank's solution', *Surf. Coat. Technol.*, 421. doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.127462.



Haider H, J. Weisenburger N, Namavar F and Garvin K L, (2017), ‘Why coating technologies for hip replacement systems, and the Importance of testing them in vitro’, *Oper. Tech. Orthop.*, 27, 3, 152–160. doi:10.1053/j.oto.2017.05.003.

Holmberg K, Laukkanen A, Ronkainen H, Wallin K, Varjus S and Koskinen J, (2006), ‘Tribological contact analysis of a rigid ball sliding on a hard coated surface part II: material deformations, influence of coating thickness and Young’s modulus’, *Surf. Coat. Technol.*, 200, 3810–3823. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.03.04139.

Igual-Muñoz A, (2011), ‘Tribocorrosion mechanisms in sliding contacts’, Landolt D and Mischler S, *Tribocorrosion of Passive Metals and Coatings*, WoodHead Publishing, 118–147. doi:10.1533/9780857093738.1.118.

Kayali Y, Büyüksaçış A and Yalçın Y, (2013), ‘Corrosion and wear behaviors of boronized AISI 316L stainless steel’, *Met. Mater. Int.*, 19, 5, 1053–1061. doi:10.1007/s12540-013-5019-x.

Matusiewicz H, (2014), ‘Potential release of in vivo trace metals from metallic medical implants in the human body: From ions to nanoparticles – A systematic analytical review’, *Acta Biomater.*, 10, 2379-2403. doi:10.1016/j.actbio.2014.02.027.

Mischler, S. (2013). ‘Sliding tribo-corrosion of passive metals: mechanisms and modeling’, Blau P J, Celis J-P and Drees D, *Tribo-corrosion: research, testing, and applications*. ASTM International, 1-18. doi:10.1520/STP156320120107.

Mejía-Caballero I, Escobar-Martínez C, Palomar-Pardavé M, Manh Tu Le, Romero-Romo M, Rodríguez-Clemente E, Lartundo-Rojas L and Campos-Silva I, (2020), ‘On the corrosion mechanism of borided X12CrNiMoV12-3 steel immersed in a neutral aqueous solution containing chloride and sulfate ions’, *Metall. Mater. Trans. A*, 51, 4868-4879. doi:10.1007/s11661-020-05869-z.



Rosas-Becerra G, Mejía-Caballero I, Martínez-Trinidad J, Palomar-Pardavé M, Romero-Romo M, Perez Pasten-Borja R and Campos-Silva I, (2017), 'Electrochemical corrosion behavior of borided CoCrMo alloy immersed in Hank's solution', *J. Mater. Eng. Perform.*, 26, 704-714. doi:10.1007/s11665-017-2513-1.

Ryu J J and Shrotriya P, (2013), 'Synergistic mechanisms of bio-tribocorrosion in medical implants', Yan Y, *Bio-Tribocorrosion in Biomaterials and Medical Implants*, Woodhead publishing, 25-44. doi: 10.1533/9780857098603.1.25.

Sadiq K, Black R A and Stack M M, (2014), 'Bio-tribocorrosion mechanisms in orthopaedic devices: Mapping the micro-abrasion-corrosion behaviour of a simulated CoCrMo hip replacement in calf serum solution', *Wear*, 316, 58–69. doi: 10.1016/j.wear.2014.04.016.

Saikko V, Morad O and Viitala R, (2021), 'Effect of type and temperature of serum lubricant on VEXLPE wear and friction', *Wear*, 470–471, 203613. doi: 10.1016/j.wear.2021.203613.

Shah F U, Glavatskih S and Antzutkin O N, (2017), 'Boron in tribology: From borates to ionic liquids', *Tribol. Lett.*, 51, 3, 281-301, 2013. doi: 10.1007/s11249-013-0181-3.

Silva-Bermudez P, Ramirez G and Rodil S E, (2013), 'Corrosion resistant coatings for dental implants', Yan Y, *Bio-Tribocorrosion in Biomaterials and Medical Implants*, Woodhead Publishing, 250-308. doi:10.1533/9780857098603.3.250.

Wang Z, Yan Y, Su Y and Qiao L, (2016), 'Effect of proteins on the surface microstructure evolution of a CoCrMo alloy in bio-tribocorrosion processes', *Colloids Surf. B*, 145, 176–184. doi:10.1016/j.colsurfb.2016.05.002.

Yan Y, Neville A and Dowson D, (2007), 'Biotribocorrosion of CoCrMo orthopaedic implant materials-Assessing the formation and effect of the biofilm', *Tribol. Int.*, 40, 10-12 SPEC. ISS., 1492–1499. doi:10.1016/j.triboint.2007.02.019.



Yan Y, (2013), 'Bio-tribocorrosion: surface interactions in total joint replacement (TJR)', Yan Y, Bio-Tribocorrosion in Biomaterials and Medical Implants, Woodhead Publishing, 250-308. doi:10.1533/9780857098603.3.250.

Yang W, Yu Y, Yanjing S and Lijie Q, (2017), 'Release of metal ions from nano CoCrMo wear debris generated from tribo-corrosion processes in artificial hip implants', *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, 68, 124–133. doi:10.1016/j.jmbbm.2017.01.041.



Perspectivas de trabajo

- Endurecer superficialmente un acero AISI 316L, mediante el tratamiento termoquímico denominado “borotitanizado”, para evaluar el comportamiento bio-tribocorrosivo, en suero de ternera, de una capa compuesta por FeB-Fe₂B y Ti₂B.
- Desarrollar una aleación CoCrMo con boruros precipitados en el sustrato, a través de un proceso de fundición por inducción al vacío, para evaluar el comportamiento bio-tribocorrosivo de la fundición, inmersa en suero de ternera, y comparar su desempeño con una capa CoB-Co₂B.



Anexo A. Publicaciones de artículo y distinciones.

Artículos publicados

- i) Campos-Silva I, **Delgado-Brito A M**, Oseguera-Peña J, Martínez-Trinidad J, Kahvecioglu-Feridun O, Pasten-Borja R P and López-Suero D, (2019), ‘Tribocorrosion resistance of borided ASTM F1537 alloy’, *Surf. Coat. Technol.*, 375, 810–823. doi:10.1016/j.surfcoat.2019.06.098.
- ii) **Delgado-Brito A M**, López-Suero D, Ruiz-Rios A, García-León R A, Martínez-Trinidad J, Oseguera-Pena J, and Campos-Silva I, (2019), ‘Effect of the Diffusion Annealing Process in the Indentation Properties of Cobalt Boride Layer’, *Ceram. Int.*, 45, 7767–7777. doi:10.1016/j.ceramint.2019.01.081.
- iii) Campos-Silva I, Hernández-Ramírez E, Mondragón-Nava H, Contreras-Hernández A, Fernández-Valdés D, Meneses-Amador A, **Delgado-Brito A M**, (2020), ‘Apparent Fracture Toughness of the CoB-Co₂B Interface’, *Mater. Perform. Charact.*, 9, 20190074. doi:10.1520/MPC20190074.
- iv) **Delgado-Brito A M**, Contla-Pacheco A D, Castrejón-Sánchez V H, López-Suero D, Oseguera-Peña J and Campos-Silva I, (2020), ‘Effect of the Diffusion Annealing Process on the Sliding Wear Resistance of Cobalt Boride Layer’, *J. Mater. Eng. Perform.*, 29, 109-125. doi:10.1007/s11665-019-04538-6
- v) Campos-Silva I, Contla-Pacheco A D, Castrejón-Sánchez V H, **Delgado-Brito A M**, Garduño-Alva A, López-Suero D, Martínez-Trinidad J, (2020), ‘Wear and Scratch Resistance of Cobalt Boride Layer Exposed to a Diffusion Annealing Process’, *Mater. Perform. Charact.*, 9, 20190101. doi:10.1520/MPC20190101.



- vi) **Delgado-Brito A M**, Mejía-Caballero I, Palomar-Pardavé M, Martínez-Trinidad J and Campos-Silva I, (2021), ‘Influence of the diffusion annealing process in the corrosion susceptibility of cobalt boride layer immersed in Hank’s solution’, *Surf. Coat. Technol.*, 421. doi:10.1016/j.surfcoat.2021.127462.
- vii) Vega-Morón R, **Delgado-Brito A M**, Campos-Silva I, (2021), ‘Scratch resistance of cobalt boride layer subjected to a diffusion annealing process’, *Mater. Lett.*, 309. 131352. doi:10.1016/j.matlet.2021.131352.

Distinciones

- Premio a la investigación en el IPN 2019, como participante del Proyecto “Estudio tribocorrosivo de cerámicos base hierro-boro formados en un acero grado medico”.

Ponencias en Congresos Internacionales

- “Tribocorrosion resistance of borided ASTM F1537 alloy”, 46th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, San Diego, California USA. (2019).

Ponencias en Congresos Nacionales

- “Estimación de las propiedades Tribocorrosivas de la aleación borurada ASTM F1537 Aleación 1”, IV Simposio Nacional de Ingeniería de Superficies y Tribología de la Red Temática de Ingeniería de Superficies y Tribología, Mazatlán, Sinaloa, Méx. (2018),
- “Resistencia al rasgado de capas de boruros de cobalto sometidas a un proceso de recocido por difusión”, VII Simposio Nacional de Recubrimientos, Ingeniería de Superficies y Tribología, modalidad virtual (2021).



Tribocorrosion resistance of borided ASTM F1537 alloy

I. Campos-Silva^{a,*}, A.M. Delgado-Brito^a, J. Oseguera-Peña^b, J. Martínez-Trinidad^a,
O. Kahvecioglu-Feridun^c, R. Pérez Pasten-Borja^d, D. López-Suero^a

^a Instituto Politécnico Nacional, Grupo Ingeniería de Superficies, SEPI-ESIME, U.P. Adolfo López Mateos, Zacatenco, Ciudad de México 07738, Mexico

^b Tecnológico de Monterrey, Campus Estado de México, Escuela de Ingeniería y Ciencias, Carretera al Lago de Guadalupe km. 4.5, Atizapán de Zaragoza 52926, Mexico

^c Argonne National Laboratory, Energy System Division, Argonne, IL 60439, USA

^d Instituto Politécnico Nacional, SEPI ENCB, U.P. Adolfo López Mateos, Zacatenco, Ciudad de México 07738, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Boriding
Cobalt boride layers
ASTM F1537 alloy: tribocorrosion
Hank's solution
Failure mechanisms

ABSTRACT

New results about the tribocorrosion resistance of borided ASTM F1537 alloy immersed in Hank's solution were obtained in this study. A CoB-Co₂B layer, with around 30 μm of thickness, was obtained at the surface of the cobalt-based alloy using the powder-pack boriding process at 1273 K with 6 h of exposure. The tribocorrosion tests were carried out in the borided ASTM F1537 alloy and the non-borided ASTM F1537 alloy (reference material) using a linear reciprocating tribometer coupled with a standard three-electrode electrochemical cell. A counterpart of alumina (ball of 4.8 mm-diameter) was used, with a constant applied load of 20 N, and a total sliding distance of 100 m. The total material loss rate due to tribocorrosion (T), which included the mass loss rate due to wear (W) and that due to corrosion (C), was estimated according to the ASTM G119 procedure.

The results showed that the presence of CoB-Co₂B layer at the surface of the ASTM F1537 alloy increased the tribocorrosion resistance around 1.2 times compared with the reference material. In addition, for the reference material, 55% of the material loss rate was attributed to the wear-corrosion synergism in comparison with 47% estimated for the borided ASTM F1537 alloy. Finally, the influence of wear affected in greater extent than corrosion in the reference material, whilst the corrosion-wear regime was obtained for the borided ASTM F1537 alloy.

1. Introduction

Co-based alloys are used in different areas of manufacturing, aerospace industry, load-bearing implants and dental prosthetics, thanks to their mechanical strength, corrosion resistance and biocompatibility [1].

Particularly, the use of Co-based alloys in load-bearing implants and dental prosthetics are limited by their potential long-term degradation. The combined action of dynamical mechanical loads and corrosive body fluids is the main degradation approach caused by Co- and Cr-ions release into the human body that promote loosening of the implant [2]. The released of metal ions is caused by electrochemical corrosion or chemical dissolution, wear, and mechanically accelerated electrochemical processes such as corrosion fatigue and fretting corrosion, which significantly increase the material loss [3].

In this case, different surface treatments have been performed to improve the mechanical and chemical properties of biomedical alloys, and decrease the failure of implants [4–10].

Among the different surface modifications, the powder-pack

boriding process has been performed on different grades of Co-based alloys to enhance their hardness, wear resistance, contact fatigue performance, and in most of the cases, the corrosion resistance [11–18]. Particularly, the enhanced of the mechanical properties depends of the depth (or thickness) of the cobalt boride layer, that is a function of the boriding temperature, exposure time, and the amount of boron that surrounds the surface of the material. Mostly, the microstructure of the cobalt boride layers consists in three regions: a fragile outer-layer (CoB) with ~15.5 wt% B, a Co₂B inner-layer with ~8.4 wt% B, and beneath the layer, a diffusion zone. Traditionally, the hardness (*H*) along the depth of a CoB-Co₂B layer is around 22 to 18 GPa, with a soft diffusion zone of 10 GPa, approximately. In addition, the Young's modulus (*E*) values for both CoB and Co₂B are established between 391 and 354 GPa, depending on the boriding conditions, with a low fracture toughness of ~0.5 MPa √m (CoB layer) in contrast with a value approximately of 3.5 MPa √m for the Co₂B layer [19,20]. However, there is no evidence in the literature about the wear-corrosion synergy of cobalt boride layers formed on cobalt-based alloys.

A first attempt to evaluate the tribocorrosion resistance of iron

* Corresponding author.

E-mail address: icampos@ipn.mx (I. Campos-Silva).

<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.06.098>

Received 14 March 2019; Received in revised form 25 June 2019; Accepted 27 June 2019

Available online 05 August 2019

0257-8972/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Ceramics International

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ceramint



Effect of the diffusion annealing process in the indentation properties of cobalt boride layer



A.M. Delgado-Brito^a, D. López-Suero^a, A. Ruiz-Ríos^a, R.A. García-León^a, J. Martínez-Trinidad^a, J. Oseguera-Peña^b, I. Campos-Silva^{a,*}

^a Instituto Politécnico Nacional, Grupo Ingeniería de Superficies, SEPI-ESIME, U.P. Adolfo López Mateos, Zacatenco, Ciudad de México 07738, Mexico

^b Tecnológico de Monterrey-CEM, Carretera al Lago de Guadalupe km 3.5, Atizapán de Zaragoza, Estado de México 52926, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

- A. Powders-gas phase reaction
- B. Hardness
- C. Fracture
- D. Borides

ABSTRACT

New results about the indentation properties of cobalt boride layer exposed to a diffusion annealing process (DAP) are presented in this study. Initially, the cobalt boride layer (CoB-Co₂B) was developed at the surface of the ASTM F1537 alloy using the powder-pack boriding process (PPBP) at 1273 K with 6 h of exposure. The DAP was conducted on the borided ASTM F1537 alloy considering the theoretical values (temperature and exposure time) estimated by a diffusion model to dissolve entirely the CoB layer. After that, the distribution of hardness, Young's modulus, and residual stresses across the depth of cobalt boride layer, obtained by both treatment conditions, were estimated using the depth-sensing Vickers microindentation test at a constant load. In addition, Vickers indentation fracture toughness tests were performed on the "pure zone" of the CoB layer (obtained by PPBP) considering a range of applied loads between 1.2 and 1.8 N, in contrast with the range of applied loads of 3–5 N performed in the cobalt boride layer obtained by the PPBP + DAP. Principally, the effect of the DAP resulted in a change of the microstructure of the cobalt boride layer and the modification of indentation properties; a distribution of compressive residual stresses was estimated along the depth of the cobalt boride layer, which drastically modified the fracture resistance to $\sim 2.7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ compared with a lower fracture value of $\sim 0.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ obtained by the cobalt boride layer obtained by PPBP.

1. Introduction

It has been established that the diffusion of boron into the surfaces of ferrous and non-ferrous alloys promotes the formation of metallic borides which increases, in most of the cases, the mechanical and chemical properties on the material's surface [1,2]. Particularly, the metallic borides (or boride layers) can be developed by means of the powder-pack boriding process (PPBP). The process is conducted in a conventional muffle, in which the material is placed in a closed-cylindrical retort in contact with a formulated boron-yielding material, and heated to temperatures between 1048 and 1273 K. During the process, the boride layer is formed via gas phase transport of boron that reacts with the material surface and diffuses into the base material; the boride layer thickness and its microstructure is a function of the diverse experimental conditions of the process such as the boriding temperature, the exposure time, the chemical composition of the substrate, and the amount of boron that surrounds the material's surface [3].

In the last years, boriding process has been widely used to improve the mechanical properties and corrosion resistance on the surface of

CoCrMo alloys [4–11]. A flat cobalt boride layer (CoB-Co₂B) developed at the surface of the CoCrMo alloy consists principally of two types of borides: an outer boride (CoB) with a rhombic crystal structure containing 15 wt% B, and an inner boride (Co₂B) composed of 8.4 wt% B with a tetragonal crystal structure. However, one disadvantage due to the presence of a dual-phase CoB-Co₂B layer at the surface of borided cobalt alloy, is related by the difference in the coefficient of thermal expansion of both layers (CoB $\sim 7 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, Co₂B $\sim 20 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) causing a tendency of microcracking at the interphase between the layers [12]. In fact, the presence of high shear stresses at the CoB-Co₂B interphase, decreases the mechanical and chemical properties in this zone, or in other cases, when the percentage of CoB in the total thickness of the layer is high (that is common in this type of alloy), the borided cobalt alloy can be unsuited to high contact pressure (>1GPa) applications [13].

In order to resolve this problem, and to produce a lesser fragile boride layer at the surface of borided materials (principally, ferrous alloys), different post-boriding treatments have been carried in solid, liquid and gaseous media [14–19]. For example, Kartal et al. [17],

* Corresponding author.

E-mail address: icampos@ipn.mx (I. Campos-Silva).

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.081>

Received 20 November 2018; Received in revised form 9 January 2019; Accepted 10 January 2019

Available online 11 January 2019

0272-8842/ © 2019 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.



I. Campos-Silva,¹ E. J. Hernández-Ramírez,² H. I. Mondragón-Nava,²
A. Contreras-Hernández,² D. Fernández-Valdés,² A. Meneses-Amador,²
and A. M. Delgado-Brito²

Apparent Fracture Toughness of the CoB-Co₂B Interface

Reference

I. Campos-Silva, E. J. Hernández-Ramírez, H. I. Mondragón-Nava, A. Contreras-Hernández, D. Fernández-Valdés, A. Meneses-Amador, and A. M. Delgado-Brito, "Apparent Fracture Toughness of the CoB-Co₂B Interface," *Materials Performance and Characterization* 9, no. 3 (2020): 315–328. <https://doi.org/10.1520/MPC20190074>

ABSTRACT

In this study, new results for the interfacial fracture toughness of the CoB-Co₂B layer formed at the surface of the ASTM F1537, *Standard Specification for Wrought Cobalt-28Chromium-6Molybdenum Alloys for Surgical Implants (UNS R31537, UNS R31538, and UNS R31539)*, alloy were estimated. Initially, the cobalt boride layers were developed by means of the powder-pack boriding process at 1,173 K with 6 h of exposure, and 1,223 K with 8 h of exposure. The depth-sensing Vickers microindentation tests were performed using applied loads ranging between 1 and 2.3 N to generate a crack along the CoB-Co₂B interface. The apparent fracture toughness (K_{Ic}) of the CoB-Co₂B interface was estimated using a half-penny cracking model and considering the interfacial values of the Young's modulus, hardness, and the critical point (P_c , a_c), in which P_c was considered as a criterion of the adhesion between CoB and Co₂B. To verify the influence of the cobalt boride layer thickness and the magnitude of the residual stresses developed on CoB-Co₂B interface, the cracking model was extended to estimate the K_{Ic} for the boriding condition at 1,273 K with 6 h of exposure. In addition, the magnitude of the shear stresses on the CoB-Co₂B interface was analyzed by the finite element method as a function of the indentation loads of 1 and 2.3 N using the boriding conditions of 1,173 K with 6 h of exposure and 1,223 K with 8 h of exposure. The results showed that the interfacial fracture toughness of the CoB-Co₂B increased as a function of the CoB layer thickness, whereas the magnitude of the compressive residual stresses decreased for the thicker cobalt boride layer formed at 1,273 K with 6 h of exposure. Finally, the distribution of the maximum shear stresses located on the CoB-Co₂B interface oscillated from 3.9 to 4.4 GPa according to the indentation loads.

Keywords

powder-pack boriding, cobalt boride layer, interfacial fracture toughness, cracking model, finite element method, shear stresses

Manuscript received April 1, 2019; accepted for publication August 1, 2019; published online May 14, 2020. Issue published August 25, 2020.

¹ Instituto Politécnico Nacional, Grupo Ingeniería de Superficies, SEPI-ESIME, U.P. Adolfo López Mateos, Zacatenco, Ciudad de México 07738, México (Corresponding author), e-mail: icampos@ipn.mx, <https://orcid.org/0000-0002-7377-2146>

² Instituto Politécnico Nacional, Grupo Ingeniería de Superficies, SEPI-ESIME, U.P. Adolfo López Mateos, Zacatenco, Ciudad de México 07738, México



Effect of the Diffusion Annealing Process on the Sliding Wear Resistance of Cobalt Boride Layer

A.M. Delgado-Brito, A.D. Contla-Pacheco, V.H. Castrejón-Sánchez, D. López-Suero, J. Oseguera-Peña, and I. Campos-Silva

(Submitted October 1, 2019; in revised form December 9, 2019)

New results about the sliding wear resistance under dry and wet conditions of cobalt boride layer exposed to a diffusion annealing process (DAP) were estimated in this study. Firstly, the cobalt boride layer (CoB-Co₂B) was developed at the surface of the ASTM F1537 alloy using the powder-pack boriding process (PPBP) at 1273 K with 6 h of exposure. Then, the borided ASTM F1537 alloy was exposed to the DAP at 1273 K with 2 h of exposure in an argon atmosphere. The cobalt boride layers, obtained by the PPBP and PPBP + DAP, were characterized by different physicochemical techniques and depth-sensing Vickers microindentation to determine the nature of phases formed on the surface, the chemical composition along the depth of the cobalt boride layers, and the indentation properties, respectively. The wear sliding tests on the PPBP, PPBP + DAP, and the reference material (ASTM F1537 alloy) were performed using a ball-on-flat configuration comprised with an WC-Co ball as a counterpart using a constant normal force; particularly, for the wet (lubricated) sliding tests, the materials were immersed in a Hanks' balanced salt solution. The failure mechanisms on the worn tracks were analyzed and correlated with the behavior of the friction coefficient (CoF) and wear resistance of the tested materials. Finally, and according to the entire set of experimental conditions, the results showed that after DAP, the CoB layer was dissolved completely on the surface of the borided ASTM F1537 alloy, with a change of the magnitude of residual stresses (compressive) on the cobalt boride layer. In addition, under dry and wet conditions, the presence of a stiff and hard (CoB) layer formed by the PPBP on the surface of the ASTM F1537 alloy increased the wear resistance compared with the values estimated on the PPBP + DAP and reference material.

Keywords cobalt boride layer, diffusion annealing process, failure mechanisms, friction coefficient, powder-pack boriding, wear resistance

1. Introduction

Cobalt-based alloys (CoCrMo) can be classified as a group of alloys with properties of high mechanical strength used in the biomedical field, for example, in the manufacture of tools, dental and orthopedic implants (Ref 1). The service period of the CoCrMo alloy is determined by its resistance to corrosion and wear; particularly, the action of dynamical mechanical loads and corrosive body fluids promote loosening of the implant caused by Co and Cr ions that release into the human body (Ref 2, 3). Therefore, the development of surface treatments on cobalt-based alloys to increase their wear resistance is fundamental to guarantee an enhanced in the time-life of the material (Ref 4, 5).

A.M. Delgado-Brito, A.D. Contla-Pacheco, D. López-Suero, and I. Campos-Silva, Instituto Politécnico Nacional, Grupo Ingeniería de Superficies, SEPI-ESIME, U.P. Adolfo López Mateos, Zacatenco, 07738 Mexico City, Mexico; V.H. Castrejón-Sánchez, Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán, Carretera Toluca-Atacomulco km. 44.8, Ejido de San Juan y San Agustín, 50700 Jocotitlán, Mexico; and J. Oseguera-Peña, Tecnológico de Monterrey, Campus Estado de México, Escuela de Ingeniería y Ciencias, Carretera al Lago de Guadalupe km. 4.5, 52926 Atizapán de Zaragoza, Mexico. Contact e-mail: icampos@ipn.mx.

It has been established that the powder-pack boriding process (PPBP) gives the surface of the cobalt-based alloy an increase in wear resistance due to the presence of a CoB-Co₂B layer (Ref 6-8). The microstructure of the cobalt boride layer consists of an external phase (CoB) with an orthorhombic crystal structure and an internal phase, Co₂B, with a tetragonal crystalline structure. The growth and thickness of the cobalt boride layer on the surface of the cobalt-based alloy depend on the boriding method, the boriding temperature, the exposure time, and the composition of the boron powder mixture (Ref 9, 10).

Particularly, the dry sliding wear resistance of the Co₂B layer formed at the surface of cobalt-based alloy was evaluated using the block-on-ring technique coupled with a GGr 15 steel as a counterpart (Ref 6). Different cobalt boride layer thicknesses were assessed at a normal force of 30 N and a sliding speed of 200 rpm; the results indicated that the borided cobalt-based alloy developed at 1223 K with 8 h of exposure showed the best wear behavior (0.64 mg km⁻¹) in comparison with the other borided samples, as well as with the reference material (cobalt-based alloy).

Otherwise, the sliding wear behavior of cobalt boride layers (CoB-Co₂B) formed on the surface of the ASTM F1537 alloy were estimated under dry conditions considering a range of normal forces between 5 and 20 N in contact with an alumina ball (Ref 8). The cobalt boride layers were developed by means of the powder-pack boriding process at two different boriding conditions: 1223 K with 6 h of exposure obtained a total (CoB + Co₂B) layer thickness of 21 ± 2 μm (CoB = 14 ± 1 μm), and 1273 K with 10 h of exposure (CoB + Co₂B = 38 ± 2 μm, CoB = 24 ± 1 μm). The increased of the boriding temperature and exposure time tended to produce a more brittle



I. Campos-Silva,¹ A. D. Contla-Pacheco,² V. H. Castrejón-Sánchez,³ A. M. Delgado-Brito,²
A. Garduño-Alva,³ D. López-Suero,² and J. Martínez-Trinidad²

Wear and Scratch Resistance of Cobalt Boride Layer Exposed to a Diffusion Annealing Process

Reference

I. Campos-Silva, A. D. Contla-Pacheco, V. H. Castrejón-Sánchez, A. M. Delgado-Brito, A. Garduño-Alva, D. López-Suero, and J. Martínez-Trinidad, "Wear and Scratch Resistance of Cobalt Boride Layer Exposed to a Diffusion Annealing Process," *Materials Performance and Characterization* 9, no. 3 (2020): 358–379. <https://doi.org/10.1520/MPC20190101>

ABSTRACT

This study evaluated the wear (under dry conditions) and scratch resistance of a cobalt boride layer exposed to a diffusion annealing process (DAP). Firstly, the powder-pack boriding process (PPBP) was conducted at 1,223 K with 4 h of exposure to develop a CoB-Co₂B layer on the surface of the ASTM F1537 alloy, followed by a DAP at 1,273 K with 2 h of exposure in an argon atmosphere. Before the wear and scratch tests, the resulting cobalt boride layers, obtained by the PPBP and PPBP + DAP, were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, and depth-sensing Vickers microindentation techniques. The wear sliding tests, on the PPBP and PPBP + DAP, were performed using a ball-on-flat configuration comprising an alumina ball as a counterpart using a constant normal force and different relative wear distances (50, 100, and 150 m). In addition, the scratch tests were carried out over the surface of the PPBP and PPBP + DAP using a Rockwell-C diamond indenter with a continuously increasing normal force from 5 to 150 N. Finally, and according to the entire set of experimental conditions, the results showed that the presence of the CoB-Co₂B layer obtained by the PPBP on the surface of the ASTM F1537 alloy increased the wear resistance compared with the values estimated on the PPBP + DAP. In contrast, the effect of the DAP on the cobalt boride layer enhanced the practical adhesion resistance of the layer-substrate system based on the critical loads obtained during the scratch tests.

Keywords

powder-pack boriding, cobalt boride layer, diffusion annealing process, friction coefficient, wear resistance, adhesion resistance, failure mechanisms

Manuscript received April 30, 2019; accepted for publication February 18, 2020; published online April 2, 2020. Issue published August 25, 2020.

¹ Instituto Politécnico Nacional, Grupo Ingeniería de Superficies, SEPI-ESIME, U.P. Adolfo López Mateos, Zacatenco, Ciudad de México 07738, México (Corresponding author), e-mail: icampos@ipn.mx, <https://orcid.org/0000-0002-7377-2146>

² Instituto Politécnico Nacional, Grupo Ingeniería de Superficies, SEPI-ESIME, U.P. Adolfo López Mateos, Zacatenco, Ciudad de México 07738, México

³ Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán, Carretera Toluca-Atlamulco km. 44.8, Ejido de San Juan y San Agustín, Jocotitlán 50700, México



Influence of the diffusion annealing process in the corrosion susceptibility of cobalt boride layer immersed in Hank's solution

A.M. Delgado-Brito^a, I. Mejía-Caballero^a, M. Palomar-Pardavé^b, J. Martínez-Trinidad^a,
I. Campos-Silva^{a, *}

^a Instituto Politécnico Nacional, Grupo Ingeniería de Superficies, SEPI-ESIME, U.P. Adolfo López Mateos, Zacatenco, Mexico City 07738, Mexico

^b Universidad Autónoma Metropolitana, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Mexico City 02200, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

CoCrMo alloy
Boride layer
Diffusion annealing process
Corrosion resistance
Corrosion susceptibility

ABSTRACT

The corrosion susceptibility of borided CoCrMo alloy exposed to a diffusion annealing process (DAP) and immersed during 7 days in a Hank's solution was evaluated, being compared with the results obtained in the borided CoCrMo alloy and the CoCrMo alloy. Firstly, the CoCrMo alloy was exposed to the powder-pack boriding process during 5 h at 1273 K, to obtain a biphasic layer (CoB-Co₂B) with a total thickness around 33 μm. Then, the DAP was performed on the borided CoCrMo alloy during 2 h at 1273 K in an inert argon atmosphere to obtain a 29 μm of monophasic Co₂B layer. The corrosion tests were performed by the potentiodynamic polarization technique to estimate the corrosion resistance (Rp) and the corrosion current density (j_{corr}) by means of the linear polarization and the Tafel extrapolation techniques, respectively. The results showed, in the 7th day of immersion in the Hank's solution, that the borided CoCrMo alloy exposed to the DAP exhibited a corrosion value ~22 times higher (~357 kΩ cm²) than that obtained in the borided CoCrMo alloy (~15 kΩ cm²), reaching a value close to the CoCrMo alloy (~385 kΩ cm²). The corrosion performance of the borided CoCrMo alloy exposed to the diffusion annealing process was attributed to i) the presence of the monophasic Co₂B layer and high contents of Cr and Mo on the outer-zone of the borided surface, and ii) the depletion of the B₂S₃ and CrPO₄ species at the surface of the borided CoCrMo alloy. Finally, the borided CoCrMo alloy exposed to the DAP exhibited a corrosion susceptibility around 7%, meanwhile the borided CoCrMo alloy obtained a value of 96%, approximately.

1. Introduction

The CoCrMo alloys are used in biomedical applications as metallic implants in joint replacements (knees and hips) due to their excellent anti-corrosion properties. Hence, this biomaterial must satisfy some chemical and mechanical properties because they are subject to the simultaneous effect of wear and corrosion [1,2]. In this respect, the boriding treatment emerges as an alternative surface method, in which the mechanical properties are increased, and the corrosion resistance is improved (in most of the cases) because of the development of boride layers on the surface of different metallic alloys [3,4].

During the last ten years, the corrosion behavior of biomedical borided alloys has been evaluated in Simulated Body Fluid Solutions (SBFS) [5–7]. In the work of Rosas-Becerra et al. [7], the corrosion performance of borided CoCrMo alloy, immersed during 10 days in a Hank's solution, was evaluated using the Electrochemical Impedance

Spectroscopy (EIS) technique. The results showed, in the 10th day of immersion in the Hank's solution, that the borided CoCrMo alloy achieved a corrosion resistance of ~96.8 kΩ cm², compared to the value of ~303.1 MΩ cm² obtained in the CoCrMo alloy non-exposed to boriding. The results were associated to the electrochemical reaction between the Hank's solution and the surface of the borided CoCrMo alloy, causing the presence of B₂S₃ and CrPO₄ species over the boride layer, which decreased the corrosion resistance.

Thereby, in this study, new results about the improvement of the corrosion resistance on the surface of the borided CoCrMo alloy by means of a diffusion annealing process (DAP) was obtained. The corrosion tests were performed in a Hank's solution during 7 days of immersion with the aid of the potentiodynamic polarization technique; the results were compared with those obtained in the borided CoCrMo alloy and the CoCrMo alloy non-exposed to the boriding process (Reference Material). Finally, the polarization resistance was analyzed

* Corresponding author.

E-mail address: icampos@ipn.mx (I. Campos-Silva).

<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127462>

Received 20 March 2021; Received in revised form 8 June 2021; Accepted 24 June 2021

Available online 29 June 2021

0257-8972/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.



Scratch resistance of cobalt boride layer subjected to a diffusion annealing process

R.C. Morón^a, A.M. Delgado-Brito^b, I. Campos-Silva^{b,*}

^a Tecnológico Nacional de México Campus Tlalnepantla. Av., Instituto Tecnológico, S/N. Col. La Comunidad, Tlalnepantla de Baz CP. 54070, Estado de México, Mexico

^b Instituto Politécnico Nacional, Grupo Ingeniería de Superficies, SEPI ESIME Zacatenco, U.P. Adolfo López Mateos, Zacatenco, Ciudad de México 07738, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Boriding
Cobalt boride layer
Diffusion annealing process
Scratch
Multipass scratch

ABSTRACT

This work studies the effect of a diffusion annealing process in cobalt boride layers by progressive load scratch (PLST) and multipass scratch (MPST) tests. First, a double-phase CoB/Co₂B layer was formed on CoCrMo alloy at 1000 °C for 6 h. Next, a single-phase Co₂B layer was obtained through a diffusion annealing process. The scratch tests were conducted with a progressive load from 5 to 150 N in PLST, whereas in MPST, up to 400 passes were applied with a subcritical load of 38 N. Conducting the diffusion annealing process significantly improved the scratch resistance; in PLST, the achieved layer avoided severe failure mechanisms and decreased residual depth by 60%. In MPST, friction was reduced and the volume loss decreased around 50%.

1. Introduction

The Co-based alloys are employed in orthopedic implants, but also for gas-turbine vanes and buckets, due to their corrosion and wear resistance properties [1,2]. Because of its working conditions, further enhancement of wear resistance is sought to extend their durability. Among diverse options, thermochemical treatments are a suitable choice. Particularly, the boriding process has been performed, studying their mechanical and wear properties [3,4]. When the powder-pack boriding process is conducted in these alloys, a cobalt boride layer, composed of an outer CoB and inner Co₂B phases, is formed. However, recent works implement a diffusion annealing process to obtain a lesser fragile layer and diminish the drawbacks of a double-phase layer [5].

Nevertheless, either a single or double-phase cobalt boride layer is formed, studying its scratch resistance is critical since is related to its functional performance. The existing literature is limited to double-phase layers, or single-phase layers studied only by PLST [6–8]. The multipass scratch resistance of a single-phase Co₂B layer has not been assessed yet. Therefore, this work aims to investigate the multipass scratch resistance of single-phase cobalt boride layer and compare the results with those obtained in a double-phase layer.

2. Material and methods

The powder-pack boriding process was conducted at 1000 °C for 6 h,

placing the 5 mm-thick and 20 mm × 20 mm square samples of CoCrMo alloy inside a stainless steel container, embedding the samples in a powder mixture comprised by 20% of B₄C, 70% of SiC and 10% of KBF₄; a double-phase layer (DPBL, hereinafter) was obtained. Afterward, some samples were subjected to a diffusion annealing process at 1000 °C for 2 h, inside an electrical muffle with argon atmosphere, to obtain a single-phase layer (SPBL, hereinafter). Details of this procedure can be found elsewhere [5,9].

The inspection of the layers was performed by scanning electronic microscopy (JSM IT100, JEOL), whereas identification of the phases by XRD tests (D8 Advance, Bruker) using Cu-K_α radiation, operating in grazing 0.5° angle and 2θ range from 20° to 90°.

In progressive load scratch tests (PLST) (Revetest Xpress+, CSM Instruments) a 200 μm tip radius Rockwell-C was used, applying a normal load from 5 to 150 N over a length of 5 mm with a speed of 0.69 mm·min⁻¹. After the critical load determination for each condition, the subcritical load for MPST was established in 38 N, corresponding to 30% of chipping in DPBL. Up to 400 scratch passes of 5 mm of length with a speed of 200 mm·min⁻¹ were conducted. The examination of the tracks was performed by optical and scanning electronic microscopy, while residual depth data was acquired by optical profilometry (Contour GT-K, Bruker).

* Corresponding author.

E-mail address: icampos@ipn.mx (I. Campos-Silva).

<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131352>

Received 2 September 2021; Received in revised form 26 October 2021; Accepted 19 November 2021

Available online 25 November 2021

0167-577X/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.



EL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

otorga el:

PREMIO A LA INVESTIGACIÓN EN EL IPN 2019

al: **MTRO. ANGEL MANUEL
DELGADO BRITO**

como Participante del Proyecto "Estudio tribocorrosivo de cerámicos base
hierro-boro formados en un acero grado médico", en la categoría Investigación
básica, desarrollado en:



Unidad Zacateco

Ciudad de México, a 18 de diciembre del 2019.

"La Técnica al Servicio de la Patria"

DR. MARIO ALBERTO RODRÍGUEZ CASAS
DIRECTOR GENERAL





EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO, CORROSIVO Y BIO-TRIBOCORROSIVO EN CAPAS DE BORUROS DE COBALTO



ICMCTF2019 Session B4-1-TuM: Properties and Characterization of Hard Coatings and Surfaces I

Tuesday, May 21, 2019 8:20 AM in California

Tuesday Morning

[Session Abstract Book \(279KB, May 5, 2020\)](#) [Time Period TuM Sessions](#) | [Abstract Timeline](#) | [Topic B Sessions](#) | [Time Periods](#) | [Topics](#) | [ICMCTF2019 Schedule](#)

9:20 AM **B4-1-TuM-5 Tribocorrosion Resistance of Borided ASTM F1537 Alloy**

Iván Enrique Campos-Silva, **Angel Manuel Delgado-Brito** (Instituto Politécnico Nacional Grupo Ingeniería de Superficies, México); Joaquín Oseguera-Peña (Tecnologico de Monterrey-CEM, México); Jose Martinez-Trinidad (Instituto Politécnico Nacional, Grupo Ingeniería de Superficies, México); Ricardo Perez Pasten-Borja (Instituto Politécnico Nacional, SEPI ENCB, Mexico); Delia Lopez-Suero (Instituto Politécnico Nacional, Grupo Ingeniería de Superficies, México); Angelica Mojica-Villegas (Instituto Politécnico Nacional, ENCB, México)

New results about the tribocorrosion resistance of borided ASTM F1537 alloy, immersed in Hanks' solution were estimated in this study. A CoB-Co₂B layer, with around 30 microns of thickness, was obtained at the surface of the alloy using the powder-pack boriding process at 1273 K with 6 h of exposure. Before the tribocorrosion tests, indentation properties such as hardness, fracture toughness, the residual stresses were obtained at the surface of the borided cobalt alloy. Otherwise, the tribocorrosion tests were carried out in a linear reciprocating tribometer coupled with a standard three-electrode electrochemical cell, in which a 5 mm diameter alumina ball worn the specimen surface immersed in Hanks' solution. A constant load of 20 N was applied over the surface of the material considering a stroke length of 2.5 m, and a total sliding distance of 100 m.

To estimate the material loss due to wear only, corrosion only, and the component due to the wear-corrosion synergism, four tests were conducted according to the ASTM G119 procedure: two wear tests, a) one in which the total material loss due to wear and corrosion (I) was estimated, b) another performed at 1 V cathodic of the open circuit to eliminate the corrosion component, defined as W_w , in the case of the corrosion tests, c) the polarization resistance was evaluated (C_p), without the influence of the wear component, and finally, d) the influence of the wear component in the corrosion behavior (C_w) was estimated. In all the cases, and to evaluate the influence of the boride layer developed at the surface of the ASTM F175 alloy, the experimental procedure was also established on the untreated material.

The results established that the presence of CoB-Co₂B layer decreases the total material loss due to wear and corrosion synergy compared to the untreated material. For the untreated material, the 62 % of the material loss was attributed to the wear-corrosion synergism in comparison with the 38 % estimated for the borided cobalt alloy. Finally, the influence of wear affected in greater extent than corrosion in the untreated material, while for the borided alloy the interaction between corrosion and wear was equal.

Tuesday Morning, May 21, 2019

	Hard Coatings and Vapor Deposition Technologies Room California - Session B4-1-TuM Properties and Characterization of Hard Coatings and Surfaces I Moderators: Naureen Ghafoor, Linköping Univ., IFM, Thin Film Physics Div., Sweden, Ulrich May, Robert Bosch GmbH, Germany, Fan-Bean Wu, National United University, Taiwan	Coatings for Biomedical and Healthcare Applications Room Pacific Salon 3 - Session D3-TuM Surfaces and Coatings to Promote Tailored Biological Responses Moderators: Sandra Rodil, Universidad Nacional Autonoma de Mexico, México, Vincent Fridrici, Ecole Centrale de Lyon, LTDS - Université de Lyon, France
8:00am		
8:20am	INVITED: B4-1-TuM2 Preparation and Characterization of Hard and Tough Coatings of Ion-assisted Co-sputtered Transition Metal Borides, M.S. Wong , National Dong Hwa University, Taiwan	D3-TuM2 Tailoring the Microstructure of ZnO Thin Films for Antimicrobial Applications, P. Pereira-Silva, J. Borges, A. Costa-Barbosa, D. Costa, M.S. Rodrigues, F. Vaz, P. Sampaio , University of Minho, Portugal
8:40am	Invited talk continues.	D3-TuM3 <i>In Vitro</i> Evaluation of Macrophage Response to Ionic Liquid-Coated Titanium, S. Wheelis, L. Guida, D. C. Rodrigues , University of Texas at Dallas, USA
9:00am	B4-1-TuM4 Strategy for Increasing Both Hardness and Toughness in Transition-metal Diboride Thin Films, B. Bakht , Linköping Univ., IFM, Thin Film Physics Div., Sweden; I. Petrov , University of Illinois, USA, Linköping University, Sweden, USA; J.E. Greene , University of Illinois, USA, Linköping University, Sweden, National Taiwan Univ. Science & Technology, Taiwan; L. Hultman, J. Lu, J. Rosén, G. Greczynski, N. Ghafoor , Linköping Univ., IFM, Thin Film Physics Div., Sweden	INVITED: D3-TuM4 Materials To Control Biological Function, K. Anselme , CNRS, France
9:20am	B4-1-TuM5 Tribocorrosion Resistance of Borided ASTM F1537 Alloy, I.E. Campos-Silva, A.M. Delgado-Brito , Instituto Politécnico Nacional Grupo Ingeniería de Superficies, México; J. Oseguera-Peña , Tecnológico de Monterrey-CEM, México; J. Martinez-Trinidad , Instituto Politécnico Nacional, Grupo Ingeniería de Superficies, México; R. Perez Pasten-Borja , Instituto Politécnico Nacional, SEPI ENCB, Mexico; D. Lopez-Suero , Instituto Politécnico Nacional, Grupo Ingeniería de Superficies, México; A. Mojica-Villegas , Instituto Politécnico Nacional, ENCB, México	Invited talk continues.

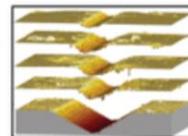


IV Simposio Nacional de Ingeniería de Superficies y Tribología



31 de octubre, 1,2 y 3 de noviembre De 2018.

Hotel Emporio, Mazatlán, Sinaloa



Mazatlán, Sinaloa a 2 de Noviembre de 2018

Estimados Autores: **Ángel Manuel Delgado Brito, I. Campos Silva,**

Agradecemos sinceramente su participación en el IV Simposio Nacional de Ingeniería de Superficies y Tribología de la Red Temática de Ingeniería de Superficies y Tribología, en las instalaciones del Hotel Emporio, en la ciudad de Mazatlán, Sinaloa celebrado del 31 de Octubre al 2 de Noviembre de 2018 con la ponencia oral:

“Estimación de las propiedades Tribocorrosivas de la aleación borurada ASTM F1537 Aleación 1.”

Número: 26

Sin más por el momento y esperando contar con su valiosa participación en el V Simposio Nacional de Ingeniería de Superficies y Tribología para el próximo año.

ATENTAMENTE

Dr. Joaquín Esteban Oseguera Peña
Presidente de la REDISYT



O-11

**VII SIMPOSIO NACIONAL de
RECUBRIMIENTOS, INGENIERÍA de
SUPERFICIES y TRIBOLOGÍA**



La Red Temática de Ingeniería de Superficies y Tribología
otorga el siguiente

RECONOCIMIENTO

A:

A. M. Delgado Brito, R. C. Morón, I. Campos Silva

Por la presentación del trabajo:

*“Resistencia al rasgado de capas de boruros de cobalto sometidas
a un proceso de recocido por difusión”*

Dentro del

**VII Simposio Nacional de Recubrimientos, Ingeniería de
Superficies y Tribología**

Celebrado de manera virtual del 8 al 12 de noviembre de 2021

Dr. Joaquín Esteban Oseguera Peña

Presidente de la REDISYT