

Caracterización microestructural de una aleación Co-20 % Cr solidificada en molde metálico

A.L. Ramírez-Ledesma^a, H. López^a, R. Herrera^c and J.A. Juárez-Islas^a

^aInstituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510, Cd. de México, México.

^bMaterials Science and Engineering Department, CEAS University of Wisconsin-Milwaukee, 3200 N. Cramer Street, Milwaukee, WI 53211, USA.

^cInstituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510, Cd. de México, México.

Received 7 August 2017; accepted 29 November 2017

Se llevó a cabo la caracterización microestructural de la aleación Co-20 % en peso de Cr solidificada en un molde metálico de cobre con una velocidad de enfriamiento de 450 K/s, la cual fue seleccionada de un grupo de aleaciones de Co-20 a 44 % en peso de Cr, solidificadas sistemáticamente a diferentes velocidades de enfriamiento (130 a 450 K/s), previamente reportadas [1], con el propósito de presentar la microestructura resultante, la cual consistió de dendritas columnares sin la presencia de fase eutéctica o compuestos intermetálicos en regiones interdendríticas. Una velocidad de enfriamiento de 450 K/s fue suficiente para obtener dendritas columnares las cuales estuvieron compuestas por más de 90 % de martensita HCP ε -Co, siendo el remanente la fase metaestable FCC γ -Co. Esta velocidad de enfriamiento permitió la generación de defectos tales como vacancias, dislocaciones y fallas de apilamiento. Estas últimas sirvieron como sitios de nucleación para el crecimiento de placas de martensita HCP γ -Co.

Descriptores: Aleaciones base cobalto; microestructura; solidificación; martensita.

It was performed a microstructural characterization of a Co-20 wt. % Cr alloy solidified in a copper metal mold with a cooling rate of 450 K/s, which was selected from a group of Co-20 to 44 wt. % Cr alloys, systematically solidified at different cooling rates (130, 230 and 450 K/s), previously reported [1], with the purpose of reporting the resulting microstructure, which consisted of columnar dendrites without the presence of eutectic phase or intermetallic compounds in interdendritic regions. A cooling rate of 450 K/s was enough to obtain columnar dendrites which were composed of more than 90 % of martensite HCP ε -Co, the remainder being the metastable phase FCC γ -Co. It was identified that a cooling rate between 130 and 450 K/s generates defects such as vacancies, dislocations and stacking faults. The latter served as nucleation sites for the growth of martensite HCP γ -Co plates.

Keywords: Cobalt base alloys; microstructure; solidification; martensite.

PACS: 80; 81

1. Introducción

Los biomateriales metálicos se emplean hoy en día para la fabricación de implantes quirúrgicos ya sea como implantes dentales, prótesis de rodilla, de cadera, cráneo (entre otros); y en la fabricación de stents, estos últimos con forma de muelle que ayuda a corregir el estrechamiento de las arterias, tanto de las arterias coronarias del corazón como de arterias o venas de otras regiones del cuerpo. Estos biomateriales se emplean debido a sus propiedades mecánicas, de corrosión y de biocompatibilidad, lo cual proporciona un rendimiento confiable a largo plazo [2]. Con respecto a las técnicas de procesamiento, la investigación se ha dirigido hacia el entendimiento de las propiedades de las aleaciones y el proceso empleado para alcanzar las propiedades deseadas durante la fabricación del componente metálico, con el propósito de asegurarse un excelente desempeño una vez en servicio [3]. Por ejemplo, en las aleaciones Co-Cr-Mo, este último elemento se añade para refinar el grano mejorando el endurecimiento por solución sólida e incrementando su resistencia a la corrosión [4]. Sin embargo, las aleaciones base cobalto se solidifican hoy en día mediante el uso de la técnica de colada de precisión o de la

cera pérdida. Las velocidades de enfriamiento alcanzadas por esta técnica de solidificación son de ~ 0.5 K/s [5], lo cual genera una inhomogeneidad elemental, con una microestructura de solidificación dendrítica columnar gruesa, segregación interdendrítica y una mezcla de fases ricas en Co, Cr ó Mo [6]. Con respecto a su procesamiento, se tiene muy poca información sobre el efecto de altas velocidades de enfriamiento en la microestructura resultante. Así por ejemplo, se ha reportado que un incremento en la velocidad de enfriamiento durante la solidificación de las aleaciones Co-Cr-Mo genera dendritas equiaxiadas en lugar de dendritas columnares [4], mientras que A. Ozolsa y colaboradores [7] reportan estructuras equiaxiadas en partículas atomizadas sin embargo en sus límites se identifica la presencia de una cantidad importante de eutéctico y carburos, lo cual impacta en las propiedades mecánicas de las aleaciones Co-Cr-Mo-Si-C. Kaiser y colaboradores [8] reportaron variaciones en la microestructura modificando la velocidad de solidificación en función del espesor del lingote solidificado, sin embargo no se dan detalles con respecto a las fases identificadas. Por otro lado, de acuerdo al diagrama de fases Co-Cr [9], se espera que la estructura estable a temperatura ambiente sea la fase HCP ε -Co, sin embargo en

condiciones de solidificación al equilibrio, la fase presente es la FCC γ -Co, debido a que la cinética de transformación FCC γ -Co \rightarrow HCP ϵ -Co es muy lenta [10].

Por lo que el propósito de esta investigación, es el de reportar la microestructura obtenida en una aleación de Co-20 % Cr, solidificadas en moldes metálicos de cobre enfriadas con agua con una velocidad de enfriamiento de 450 K/s.

2. Procedimiento Experimental

La aleación Co-20 % Cr se obtuvo a partir de elementos cobalto y cromo de 99.99 % y 99.67 % de pureza, respectivamente, los cuales se colocaron dentro de un crisol de alúmina recristalizada. El proceso de fusión inicia con la evacuación de la cámara del horno de inducción por 30 minutos alcanzando una presión interna de 1×10^{-3} atm e inmediatamente se le inyecta argón hasta alcanzar una presión interna de 6.0×10^{-1} atm.

Este procedimiento se lleva a cabo tres veces. Posteriormente se inicia el proceso de calentamiento de los elementos hasta alcanzar su punto de fusión. La temperatura del baño líquido de 2100°C, se mantiene por 10 minutos y transcurrido dicho tiempo se disminuyó la temperatura del horno a una velocidad de 100°C/min., hasta alcanzar la temperatura de $\sim 1600^\circ\text{C}$, para llevar a cabo un proceso de desgasado al vacío, a 1×10^{-3} atm, con el propósito de retirar cualquier gas disuelto en el baño líquido y en especial disminuir el contenido de carbono, el cual es un fuerte formador de carburos y para la aplicación como soporte base de bioprótesis valvular cardiaca, no son deseables, ya que la presencia de carburos genera un incremento en la propiedad mecánica de esfuerzo de cedencia y de última resistencia a la tensión, disminuyendo su valor de elongación [11]. Durante el proceso de desgasado al vacío del baño líquido en el horno de inducción, se observó físicamente la evacuación de humos negros y este proceso se detuvo cuando ya no se observó la evolución de gases. Finalmente la aleación líquida se solidificó in-situ utilizando un molde metálico de cobre enfriado con agua con dimensiones $5 \times 50 \times 100$ mm.

La velocidad de enfriamiento alcanzada durante la solidificación de la aleación fue de 450 K/s [1], la cual se midió insertando un termopar de Pt/Pt-18 % Rh, en la parte central del molde de cobre. De los lingotes resultantes, se cortaron muestras metalográficas de $5 \times 10 \times 100$ mm, con un disco de diamante enfriado con agua, las cuales se desbastaron mecánicamente, seguido de un pulido con alúmina y electro atacados con una solución de 40 ml de H_2O y 60 ml de HNO_3 , aplicando 10 volts por 30 segundos. La microestructura se caracterizó utilizando un microscopio electrónico de barrido Leica 440 acoplado con un sistema de microanálisis, un microscopio electrónico de transmisión Jeol 1200 y un difractómetro Siemens D-5000, utilizando una geometría Bragg-Brentano, con monocromador secundario y filtro de cobre $\text{K}\beta$ y con una fuente de radiación $\lambda_{\alpha\alpha,1\text{Cu}}$, un ángulo de barrido de 2θ de 0 a 120° y una velocidad de barrido de $1^\circ/\text{min}$.

3. Resultados y discusión

En la Fig. 1a se muestra la estructura obtenida después de haberse solidificado la aleación Co-20 %Cr en un molde metálico de cobre enfriado con agua. Se identifica una estructura dendrítica columnar, la cual solidificó en dirección opuesta al

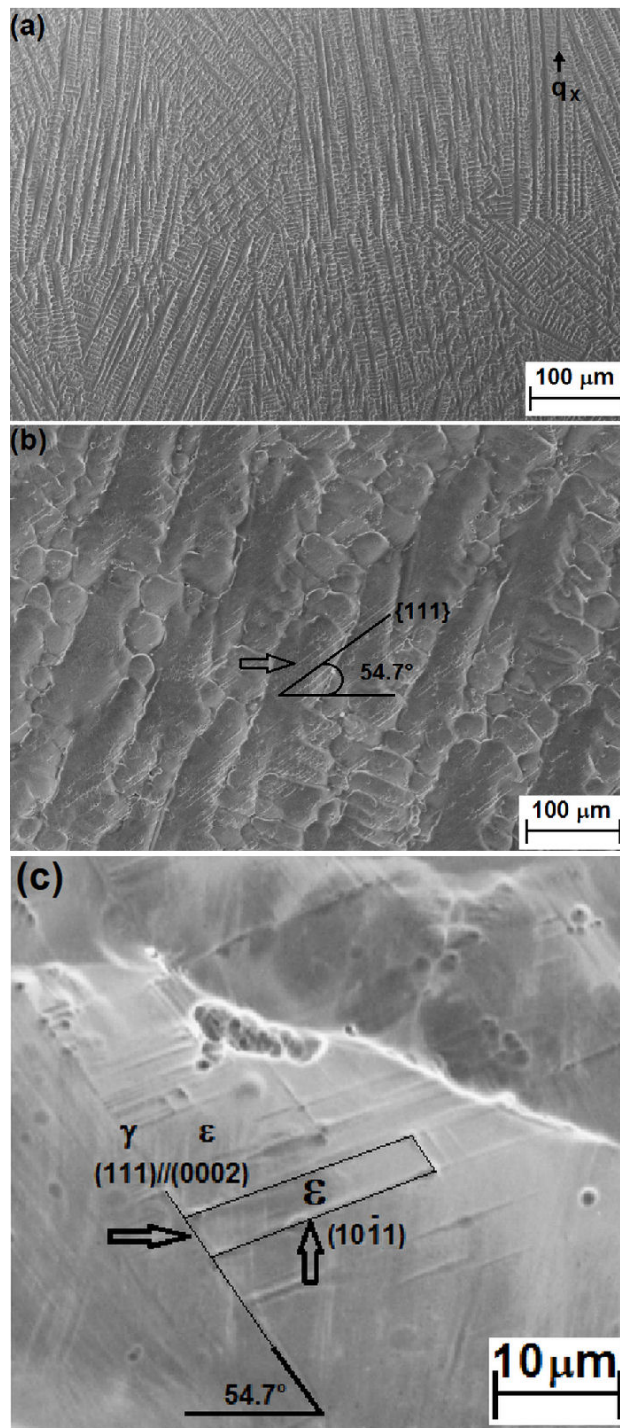


FIGURA 1. Microestructura obtenida después de solidificar la aleación Co-20 %Cr en un molde metálico de cobre enfriado con agua.

flujo direccional de calor ($q_x = 311 \text{ cal. cm}^2 \cdot \text{seg.}$) y cuyo tamaño promedio del espaciamiento dendrítico primario (λ_1) fue de $12 \mu\text{m}$.

De acuerdo con la ecuación:

$$\lambda_1 = B\varepsilon^{-n} \quad (1)$$

donde B es una constante $= 90 \text{ K}^{1/3}/\text{s}^{1/3}$, ε es la velocidad de enfriamiento en K/s y $n = 0.3$ para las aleaciones Co-Cr [12], se obtiene una velocidad de enfriamiento de 420 K/s , la cual es lo suficientemente alta en comparación con las velocidades de enfriamiento de 0.5 K/s reportadas durante la solidificación de las aleaciones base-Co solidificadas en moldes fabricados a partir de materiales refractarios [5], lo cual permite para suprimir la segregación interdendrítica y la presencia masiva de precipitados. En la Fig. 1b se puede observar la presencia de fallas de apilamiento como la señalada con una flecha, las cuales se encuentran alineadas a 54.7° , ángulo que corresponde a los planos de mayor empaquetamiento atómico $\{\text{III}\}$ para la estructura cristalina cúbica FCC. Mientras que la Fig. 1c presenta características microestructurales importantes para el sistema Co-Cr, debido a que la microestructura reportada para estas aleaciones en condiciones de solidificación al equilibrio es la fase metaestable FCC γ -Co, en lugar de la fase de equilibrio HCP ε -Co, ya que como se ha reportado en numerosas investigaciones [1,10], que la cinética de transformación FCC γ -Co \rightarrow HCP ε -Co es muy lenta. Como se mencionó anteriormente, se identifica la presencia de fallas de apilamiento localizadas en los planos de mayor empaquetamiento atómico de la fase metaestable FCC γ -Co. Y es en estos planos donde nuclea el plano basal de la fase HCP ε -Co, por lo que el plano (III)FCC// $(0002)_{\text{HCP}}$; siendo los planos $(10\bar{1}\bar{1})$ donde crece la fase HCP ε -Co.

Con el propósito de cuantificar el por ciento de las fases FCC γ -Co y HCP ε -Co en la aleación Co-20 %Cr solidificada en el molde metálico de cobre enfriado con agua, se llevó a cabo la difracción de rayos-X y cuyo difractograma se muestra en la Fig. 2. A partir de este difractograma, en donde se identifica que la aleación presenta una policristalinidad, debido a que se identifica la presencia de planos cristalográficos periódicos de acuerdo con la orientación de los mismos, mientras que un material amorfo mostraría una curva difusa, por lo que se utilizó la ecuación propuesta por Sage & Gillaud [13] para determinar la cantidad de martensita atérmica, en materiales policristalinos como la estructura observada en la Fig. 1a, se tiene:

$$\text{HCP} (\% \text{vol.}) = \frac{I(10\bar{1}\bar{1})_{\text{HCP}}}{I(10\bar{1}\bar{1})_{\text{HCP}} + 1.5 : I(200)_{\text{FCC}}} \quad (2)$$

donde: $I(200)_{\text{FCC}}$ y $I(10\bar{1}\bar{1})_{\text{HCP}}$ son los valores de las intensidades de los picos en el patrón de difracción de rayos-X $(200)_{\gamma}$ y $(10\bar{1}\bar{1})_{\varepsilon}$ para las fases FCC y HCP, con parámetros de red γ -Co $a = 3.523$ y ε -Co $a = 2.483 \text{ \AA}$, $c = 4.045 \text{ \AA}$.

De acuerdo con los resultados obtenidos a partir de la ecuación de Sage & Gillaud, se observa un incremento impor-

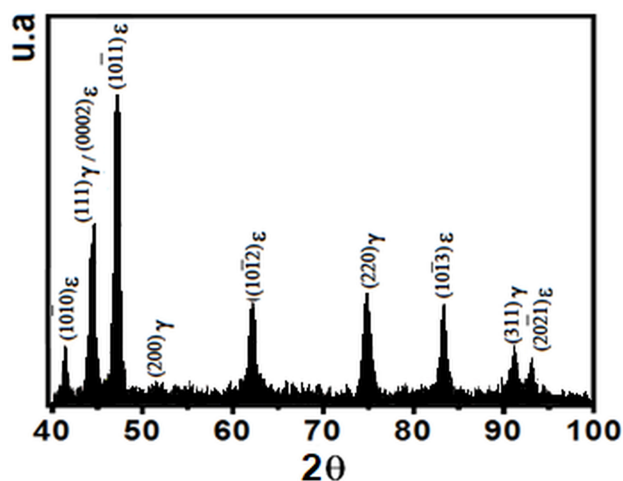


FIGURA 2. Patrón de difracción de la aleación Co-20 % Cr solidificada en molde de cobre. (Parámetro de red γ -Co $a = 3.523$; ε -Co $a = 2.483 \text{ \AA}$, $c = 4.045 \text{ \AA}$).

TABLA I. Intensidades relativas y por ciento en volumen de la fase FCC y HCP.

Aleación	HCP (% vol.)	FCC (% vol.)	$I(10\bar{1}\bar{1})$	$I(200)$
Co-20 %Cr	97.3	2.7	464.61	8.71

tante en la cantidad de martensita atérmica obtenida mediante la aplicación de una alta velocidad de enfriamiento al solidificar la aleación en el molde de cobre enfriado con agua, en donde un 97 % de martensita atérmica es transformada.

Dada las condiciones impuestas durante la solidificación de la aleación Co-Cr, se puede mencionar de acuerdo con Jones [14] que la velocidad de enfriamiento ($4.5 \times 10^2 \text{ K/s}$) impuesta durante la solidificación de la aleación Co-20 %Cr, junto con un eficiente disipador de calor (molde de cobre enfriado con agua) en secciones $< 10 \text{ mm}$, se logra alcanzar una solidificación tal que puede presentar, las siguientes características: 1) efectos constitucionales como son la extensión de la solución sólida al equilibrio, formación de fases metaestables y/o vidrios metálicos, 2) efectos microestructurales como lo es el refinamiento de grano, disminución del espaciamiento dendrítico y eutéctico.

Por otro lado, un efecto importante para el sistema Co-Cr, es que la solidificación obtenida durante la solidificación en moldes metálicos de cobre, genera defectos en la red cristalina como lo es un exceso de vacancias las cuales colapsan en bucles de dislocaciones como se muestra en la Fig. 3a y 3b, Esto genera una alta densidad de defectos planares lo cual puede resultar en aleaciones propensas a una transformación martensítica durante el enfriamiento como ocurre en este sistema Co-Cr. Así por ejemplo, la Fig. 4a muestra la presencia de dislocaciones extendidas (señaladas con una letra a), parciales de Shockley (señalada con una letra b) y fallas de apilamiento (señalado con una letra c). En las aleaciones Co-Cr las fallas de apilamiento (como las mostradas en la Fig. 4b), se pueden definir como áreas recostadas en dos o más dislocaciones parciales de Shockley.

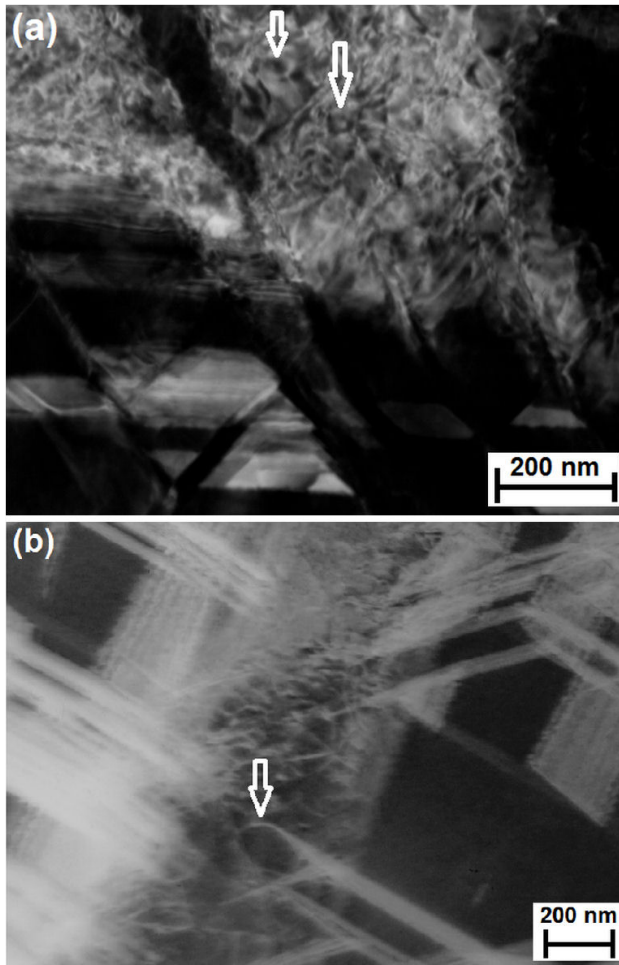


FIGURA 3. Bucles de dislocaciones en aleaciones de Co-20%Cr.

Estas fallas de apilamiento intrínsecas (ya que se tiene la ausencia de un plano) constituyen los embriones para la nucleación de la martensita atérmica HCP ϵ -Co en la matriz FCC γ -Co, con parámetro de red γ -Co $a = 3.535$ y ϵ -Co $a = 2.487 \text{ \AA}$, $c = 4.047 \text{ \AA}$. Como se pudo observar durante la caracterización microestructural de la aleación Co-20%Cr y cuantificada por difracción de rayos-X, la cantidad de martensita atérmica obtenida mediante la solidificación en moldes de cobre enfriados por agua (chill casting), es $> 90\%$, superior a la reportada en la aleación Co-Cr-Mo atomizadas, en donde se reporta un 64% de martensita atérmica [15].

Se ha mencionado que la nucleación de la martensita en las aleaciones base-Co, se basa en el concepto de que las fallas de apilamiento en su matriz, se consideran embriones para su nucleación y crecimiento. La probabilidad de que una falla de apilamiento exista en un cristal, es inversamente proporcional a la energía de la falla de apilamiento para un metal en particular. Así por ejemplo, en cobalto puro, la energía de la falla de apilamiento es $2 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$ [16], la cual es muy pequeña cuando se le compara con los valores de la falla de apilamiento de otros metales como por ejemplo aluminio ($250 \times 10^6 \text{ J/m}^2$). Adicionalmente, como se reportó previamente [1], la densidad de defectos que actúan como embri-

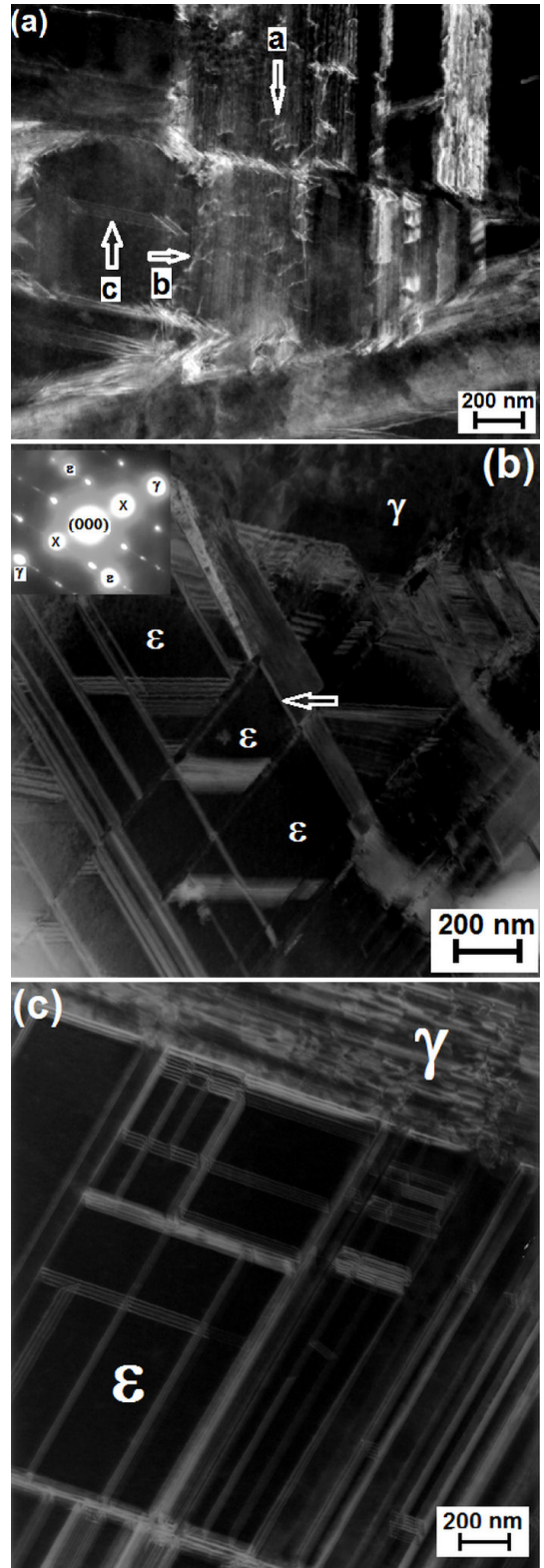


FIGURA 4. a) Muestra dislocaciones (a), parciales de Shockley (b) y (c) fallas de apilamiento. 4b) fallas de apilamiento (señalado con una flecha). En el patrón de difracción los puntos marcados con una X corresponden a los planos $\{0002\}/\{111\}$. (Parámetro de red γ -Co $a = 3.535$; ϵ -Co $a = 2.487 \text{ \AA}$, $c = 4.047 \text{ \AA}$).

nes de nucleación (8.2×10^{10} embriones/cm³) permitió la obtención de un alto porcentaje de la fase HCP ϵ -Co, ya que como se mencionó anteriormente, en condiciones de solidificación bajo equilibrio el contenido máximo de la martensita atérmica es de 12 %.

4. Conclusiones

1. Mediante la imposición de una velocidad de enfriamiento de 450 K/s, durante la fusión y solidificación (en un molde de cobre enfriado con agua) de una aleación Co-20%Cr permitieron obtener una microestructura dendrítica columnar libre de segregación interdendrítica.

2. El alto porcentaje de la fase HCP ϵ -Co se debe a los efectos microestructurales alcanzados durante la solidificación en moldes de cobre, de la aleación Co-20%Cr, lo cual permitió generar una alta cantidad de defectos puntuales y li-

neales que finalmente dieron lugar a la generación de fallas de apilamiento las cuales sirvieron como embriones para la nucleación y crecimiento de la fase ϵ -Co.

3. La microestructura dendrítica estuvo compuesta por 97.3 % en volumen de la fase HCP ϵ -Co y 2.7 % en volumen de la fase FCC γ -Co, lo cual indique que la imposición de altas velocidades de enfriamiento durante la solidificación de la aleación Co-20 % Cr, permiten una cinética de transformación tal que la transformación de γ -Co a ϵ -Co se alcance casi por completo.

Acknowledgments

Los autores desean agradecer a Adriana Tejeda y Carlos Flores del IIM-UNAM, por su apoyo técnico y a PAPIIT Proyecto IT-100316 por su apoyo financiero.

-
1. A.L. Ramirez-Ledesma, E. Lopez-Molina, H. F. Lopez, J.A. Juarez-Islas, *Acta Mater.* **111** (2016) 138.
 2. S.C. Cowin and L. Cardos, *Fabric Dependence of Bone Ultrasound.* *Acta Bioeng. Biomechs.* **12** (2010) 3.
 3. D.F. Williams, *The Properties and Clinical use of Cobalt-Chromium Alloy.* In: Williams D. F. (ed). *Biocompatibility of clinical implant materials*, Vol I. CRC Press, Boca Raton, FL, (1981) 99.
 4. L.Z. Zhuang, E.W. Langer, *J. of Mater. Sci.* **24** (1989) 381.
 5. R. Kaiser, K. Williamson, C. ÖBrien, D.J. Browne, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **44A** (2013) 5333.
 6. T. Narushima, *New-generation Metallic Biomaterials.* In: Nii- noni M. (ed) *Metals for biomedical devices.* (Cambridge, UK: Woodhead, 2010), pp. 355.
 7. A. Ozolsa, M.Barreiro, E. Forlererc, F. Fuentes y H.R. Sirkina, *Spray Térmico y Nitruado Iónico de Aleaciones Cobalto-Cromo para Implantes Quirúrgicos.* Jornadas SAM 2000 - IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga, Agosto. (2000) 199.
 8. R. Kaiser, D.J. Browne and K. Williamson, *IOP Conf. Series: Mater. Sci. & Eng.* **27** (2011) 012071.
 9. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **11** (1990) 357.
 10. M. Mori, K. Yamanaka, S. Sato, K. Wagatsuma, and A. Chiba, *Metall. and Mater. Trans A.* **43A** (2012) 3108.
 11. W.F. Hosford, *Iron and Steel*, Ed. Cambridge University Press, ISSN 978-1-107-01798-6. (2012), pp. 35.
 12. H. Jones, *J. of Mater. Sci.* **19** (1984) 1043.
 13. M. Sage, C. Gillaud, *Rev. Metall* **49** (1950) 139.
 14. H. Jones, *Rapid solidification of metals and alloys* Monograph No. 8, The Institution of Metallurgists, Northway House, High Road, Whetstone, London, (1982).
 15. C. Song, H. Park, H.F. Lopez, *Metall. Mater. Trans. A.* **37A** (2006) 3197.
 16. T. Ericsson, *The temperature and concentration dependence of the stacking fault energy in the Co-Ni system.* *Acta Metall* **14** (1966) 853.
 17. A. Seeger, *Stacking Faults in Closed-Packed Lattices, Report on the Conference on Defects in Crystalline Solids* (1955) 328.