

TESIS DE MASTER EN INGENIERIA MECANICA Y MATERIALES

ANÁLISIS DE LA INFLUENCIA DE LOS
PARÁMETROS DEL PROCESO DE LASER
CLADDING COAXIAL DE
RECUBRIMIENTOS DE Ti6Al4V SOBRE
Ti6Al4V



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ALUMNO: JUAN JOSÉ CANDEL BOU.
TUTOR: VICENTE AMIGÓ BORRÁS.

VALENCIA, ABRIL 2011

CONTENIDO

1.	Motivación del trabajo.....	7
2.	Objetivos de la investigación	9
2.1.	Objetivos específicos	9
3.	Antecedentes.....	9
3.1.	El proceso de laser cladding.....	9
3.1.1.	Láser cladding con polvos previamente depositados	10
3.1.2.	Laser cladding mediante soplado de polvo.....	11
3.1.3.	Parámetros básicos del proceso de láser cladding.....	14
3.2.	Modificación superficial de aleaciones de titanio mediante láser	16
3.2.1.	Mejoras en el área de los biomateriales.....	17
3.2.2.	Mejora de la resistencia a elevadas temperaturas	22
3.2.3.	Mejora de la resistencia al desgaste	25
3.2.4.	Conclusiones acerca del estado del arte	29
3.3.	Problemática del procesado por láser del titanio.....	30
4.	Planificación de la investigación	32
4.1.	Fases.....	32
4.2.	Diseño de experimentos.....	33
5.	Materiales y método.....	37
5.1.	Definición de los materiales y equipamiento	37

5.2. Preparación metalográfica y técnicas de caracterización	38
6. Resultados y discusión	41
Parámetros de proceso combinados	41
Características geométricas medidas.....	43
Propiedades térmicas del titanio	45
Inspección visual de los cordones	46
Análisis geométrico de las plantillas de cordones	49
Perfiles de dureza.....	59
Microestructura de los cordones	60
Conclusiones	64
Referencias.....	65
Publicaciones derivadas de este trabajo.....	74

RESUMEN

En este trabajo se estudia la formación de cordones de Ti6Al4V sobre sustrato de Ti6Al4V obtenidos por láser cladding coaxial desde un punto de vista geométrico y metalúrgico. Este enfoque permite establecer predicciones acerca de los parámetros de proceso necesarios para conseguir una buena unión metalúrgica sin una dilución o contaminación por óxidos excesiva.

Se ha diseñado una tabla de experimentos apropiada para analizar la influencia del gas de procesado (He, Ar) y de los principales parámetros de proceso sobre las características geométricas del cordón.

Los resultados muestran que el shielding gas juega un rol crucial no solo en la protección frente a la oxidación sino también en la productividad del proceso. En igualdad de condiciones, el uso de helio implica unas dimensiones geométricas menores y por ese motivo es importante optimizar el proceso para alcanzar una productividad semejante a la del argón.

ABSTRACT

The formation of Ti6Al4V single track on Ti6Al4V substrate by coaxial laser cladding using the Nd:YAG 2kW continuous laser was studied both from geometrical characteristics and metallurgical point of view. This approach provides predictions of the process parameters required for a good metallurgical bonding without massive dilution and oxide contamination, respectively.

An appropriated experimental set up was designed in order to analyze the influence of the shielding gas (He, Ar) and the main processing parameters on the geometrical features of an individual laser track.

Results show that shielding gas plays a crucial role not only for shielding protection against oxidation but also on the productivity of the process. With the same process conditions, the use of helium implies lower geometrical dimensions and for this reason is important to optimize the process to achieve a similar productivity to the argon.

1. MOTIVACIÓN DEL TRABAJO

Las aleaciones de titanio se emplean cada vez en mayor medida en aplicaciones industriales. Esto es debido principalmente a la reducción de los costes de las materias primas, así como sus excelentes propiedades físicas y químicas. El titanio destaca por elevada relación resistencia mecánica/peso, sus propiedades a elevadas temperaturas y su excelente resistencia a la corrosión. Por eso lo han convertido en un material estratégico para el sector aeronáutico, petroquímico y biomédico.

Sin embargo, posee una resistencia limitada al desgaste y su elevado coste exige investigar acerca de técnicas de recubrimiento superficial que permitan mejorar sus propiedades superficiales así como reparar componentes dañados.

En este trabajo se propone el uso de la técnica de plaquado o láser cladding (LC) como herramienta para recuperar superficies de componentes de titanio dañados. Y para evaluar su potencial, es imprescindible un estudio en profundidad del procesado y optimizar los parámetros de proceso que permitan obtener recubrimientos con las mejores propiedades posibles.

Esta primera aproximación requiere simplificar el problema, para acotar la complejidad de las relaciones existentes. Por este motivo, se ha optado por utilizar como polvo y como sustrato la aleación de Ti-6Al-4V. Aparte de la sencillez que supone utilizar un único material, tiene una gran importancia industrial ya que el Ti-6Al-4V supone más de 50% del mercado mundial del titanio.

Será más adelante, en la fase de tesis doctoral, donde se abordará la problemática de los recubrimientos compuestos de matriz de Ti6Al4V reforzados con carburo de titanio (TiC).

2. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

El objetivo principal del trabajo es evaluar el efecto de los principales parámetros de proceso (Potencia, Velocidad, Cantidad de polvo aportado, Tipo de gas de protección y cantidad de gas) sobre las dimensiones del cordón, la formación de la microestructura y la presencia de defectos tales como grietas, poros y presencia de contaminantes.

2.1.OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para conseguir el objetivo será necesario:

- Diseñar una tabla de experimentos adecuada.
- Preparar las muestras con un procedimiento adecuado para medir los cordones y revelar la microestructura.
- Analizar mediante microscopia óptica, electrónica de barrido de la microestructura.
- Medir la evolución de la dureza Vickers desde el cordón hasta el substrato no afectado para diversas condiciones.

3. ANTECEDENTES

Antes de planificar la experimentación, es importante introducir la técnica de obtención de recubrimientos por láser para explicar los parámetros del proceso que se estudiarán y justificar su importancia.

3.1.EL PROCESO DE LASER CLADDING

El objetivo principal del láser cladding (LC) es recubrir un metal con otro formando una sólida unión interfacial o soldadura sin diluir el metal del “clad”

con el sustrato. En general, la dilución se considera un mecanismo de degradación de las propiedades de ambos materiales. Por ese motivo, aunque se pueden obtener también recubrimientos por soldadura de recargue por arco eléctrico, debido a la mayor velocidad de enfriamiento y menor aporte térmico el láser es una herramienta de elevado interés tecnológico [1].

Entre las diferentes formas para depositar recubrimientos por láser cladding las más comunes son las de polvos pre-depositados, alimentación por hilo y las de soplado de polvo. No obstante existen otras como las de deposición en fase vapor por láser (LPVD) o las basadas en los mecanismos de pirolisis o fotolisis así como las basadas en la electrodeposición inducida por láser. En este apartado se comentarán las técnicas de polvo pre-depositados y soplado de polvo.

3.1.1. Láser cladding con polvos previamente depositados.

Es el sistema más simple para generar un recubrimiento, se deposita el polvo sobre la superficie con la ayuda de un adhesivo de manera que se forme una capa homogénea que permanezca sobre el sustrato hasta que el láser funde el polvo y parte del sustrato. Aunque pueden emplearse adhesivos de diferente naturaleza, el más utilizado es el alcohol poli-vinílico. Este método necesita un haz desenfocado y la ayuda de un gas inerte que proteja el baño fundido para impedir la oxidación. Se puede conseguir una dilución mínima, aunque con una porosidad mayor que con la técnica de soplado de polvo ya que el frente de material fundido avanza desde la superficie hasta el sustrato. Debido a este mecanismo de transmisión de calor, esta técnica puede presentar problemas de adherencia ya que el polvo fundido se intenta adherir al sustrato que permanece a una temperatura mucho menor hasta que se acumula el calor y

por lo tanto, en aquellos materiales con baja mojabilidad el polvo tiende a replegarse sobre sí mismo.

3.1.2. *Laser cladding mediante soplado de polvo.*

El principal interés de esta técnica es debido a que permite recubrir perfectamente regiones discretas de un componente así como por su facilidad de automatización. El sistema más sencillo consiste en una boquilla lateral a través de la cual se sopla un gas inerte que arrastra al polvo metálico de un dispositivo que alimenta con un caudal constante (ver figura 1).

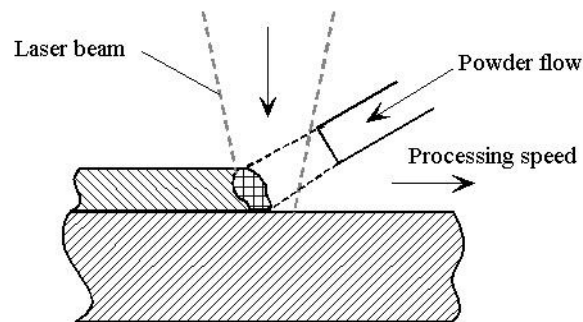


Figura 1. Esquema del proceso de láser cladding con boquilla lateral.

De esta manera el polvo es introducido en el haz láser a unos cuantos milímetros por encima de llegar al sustrato, con lo que se funde el polvo y se incorpora al baño fundido generado. Sin embargo, este sistema no cuenta con una elevada eficiencia ya que solo se consigue depositar alrededor del 40% del polvo soplado y además no se obtiene un buen recubrimiento. Por estos motivos se han desarrollado numerosos dispositivos comerciales basados en las boquillas coaxiales.

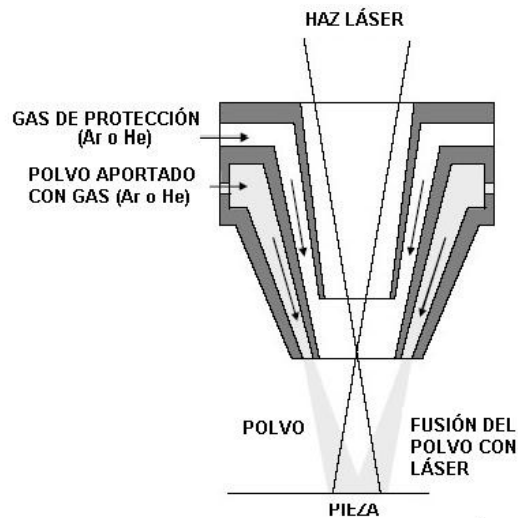


Figura 2. Esquema de funcionamiento de una boquilla coaxial.

En estos sistemas, el polvo se introduce de forma coaxial al haz y de esta manera se incrementa la eficiencia del sistema (ver figura 2). Además se cuenta con diversos orificios unos coaxiales por donde pasa el haz y otros situados en la periferia por los cuales se introduce un gas inerte de protección que impide la oxidación sin causar turbulencias. De esta manera se pueden procesar materiales con una gran tendencia a la oxidación (como el aluminio o el titanio) ya que se consiguen niveles de oxígeno por debajo de 10ppm.

La tecnología ha evolucionado con gran rapidez en los últimos años y en la actualidad se pueden encontrar sistemas basados en boquillas de cortina que permiten una gran precisión o basados en boquillas direccionales que permiten el procesado en horizontal y vertical (recubrimientos 3D) tal y como muestra la figura 3.

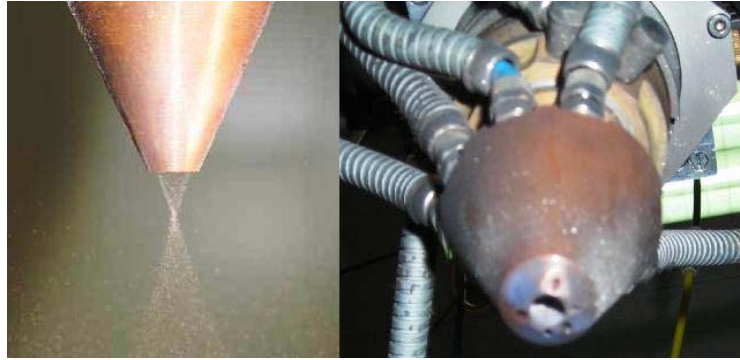


Figura 3. Boquillas coaxiales comerciales:

Cortina de polvo (izquierda) y de 3 orificios (derecha).

Aunque el proceso de láser cladding se ha descrito de forma sencilla, es un proceso extremadamente complejo. En la figura 4 se presenta el esquema de la interacción láser-materia durante el proceso de láser cladding. Aparece una zona de interacción del polvo con el láser en la que se puede generar un plasma o pluma en la que el material, finamente dividido absorbe gran cantidad de energía. Esta energía en parte se pierde por la formación de este plasma y no llega al sustrato, pero debido a que la reflexión disminuye en gran medida la eficiencia global del proceso se incrementa. Realizando un balance energético del proceso se puede decir que:

$$E_{total} = E_{reflexion} + E_{evaporacion} + E_{plasma} + E_{ZAC} + E_{fusion} + E_{conduccion}$$

Ecuación 1. Balance energético del proceso de láser cladding.

Estudios realizados por Gedda et al para acero calcularon que la energía perdida en la evaporación del polvo es aproximadamente el 2% y que la dispersada por el polvo es de un 9%. La restante energía es reflejada en un 50% aproximadamente, otro 10% es perdido en la formación de plasma y el

40% restante es aprovechado por el cladding, siendo el 10% necesario para fundir el polvo y el 30% restante para fundir el sustrato [2].

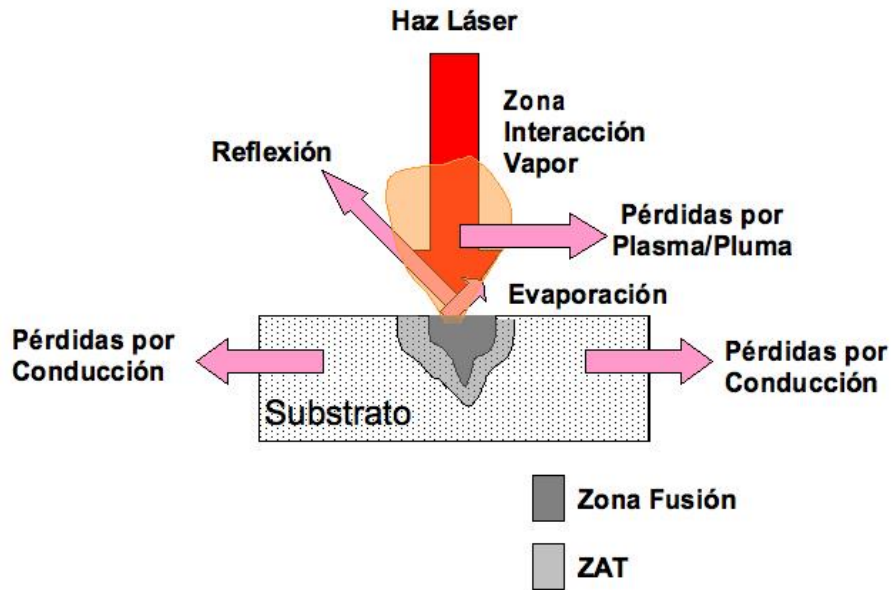


Figura 4. Balance energético del proceso de láser cladding.

El alimentador de polvo también juega un papel crucial ya que debe conseguir una alimentación lo más estable posible ya que cualquier oscilación se queda reflejada en el cordón depositado. Por otro lado, la precisión también es muy importante ya que se pueden requerir caudales máxicos tan pequeños como 0,1 g/s y este no es un problema de ingeniería sencillo. Además debe ser un sistema que evite el apelmazamiento del polvo así como la humedad. En la actualidad existen diversos sistemas comerciales, muchos de ellos desarrollados para otros sistemas de proyección térmica (HVOF, APS, etc.) que pueden ser fácilmente automatizados.

3.1.3. Parámetros básicos del proceso de láser cladding.

En principio, existen una gran cantidad de parámetros del proceso que pueden controlarse y que tienen influencia en las propiedades del recubrimiento. Básicamente pueden dividirse en cuatro categorías, ver tabla 1. La combinación de todos ellos condicionará una ventana de proceso concreta para conseguir recubrimientos que cumplan con las especificaciones del cliente. No obstante, no todos tienen la misma importancia relativa. En este trabajo se han fijado diversos parámetros, por motivos de disponibilidad y/o extensión del trabajo.

		Fijo	Variable
<u>I. Parámetros de la fuente láser</u>			
Fuente láser	L	Nd:YAG	
Potencia	P		Si
Diámetro haz (mm)	D	3	
Modo de emisión	TEM	0	
Longitud de onda (mm)	l	1,064	
<u>II. Parámetros del proceso</u>			
Caudal polvo	F		Si
Velocidad proceso	V		Si
Distancia boquilla(mm)	d	10	
Pre calentamiento	To	-	
<u>III. Parámetros de protección</u>			

Caudal gas impulsor	Ci	Si
Caudal gas coaxial	Cc	Si
Potencial Ionización	I	Si
IV. <u>Parámetros del material</u>		
Granulometría polvo	G	Si
Tipo polvo	R	Si
Tipo sustrato	Sub	Si
Acabado superficial	Ra	Si

Tabla 1. Resumen de los principales parámetros del proceso de laser cladding

3.2. MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE ALEACIONES DE TITANIO MEDIANTE LÁSER

Las aleaciones de titanio poseen unas excelentes propiedades como baja densidad, alta resistencia mecánica y al calor, así como una excelente biocompatibilidad. No obstante, mediante la modificación superficial puede incrementarse sus prestaciones y aumentar sus aplicaciones. Por estos motivos existe un interés creciente en desarrollar nuevos recubrimientos para las aleaciones de titanio y el láser es una de las herramientas más prometedoras en este campo [3].

En concreto, hay tres propiedades del titanio en las que los investigadores están centrando su atención, ya que supondría una aplicación directa para tres sectores estratégicos: el aeronáutico, el de automoción y el de la implantología quirúrgica:

- Mejora de la biocompatibilidad.

- Mejora de la resistencia mecánica y/o a la oxidación a elevada temperatura.
- Mejora de la resistencia al desgaste.

3.2.1. Mejoras en el área de los biomateriales

Las aleaciones de titanio son ampliamente utilizadas como material para implantes y poseen unas propiedades excelentes. No obstante, mediante el uso de diferentes tecnologías láser puede mejorarse la actividad biológica del titanio o mejorar su pobre resistencia al desgaste.

Recubrimientos bioactivos

La HidroxiApatita (HA) mejora la biocompatibilidad del titanio y para depositarla, la proyección térmica por plasma (APS) sigue siendo muy utilizada debido a su alta productividad. No obstante, otras técnicas como el recubrimiento por láser pulsado (PLD) [4], aprovechan la fuerza compresiva del impacto del haz para conseguir una mayor densificación con resultados prometedores. Incluso puede combinarse ambas técnicas, utilizándose APS para proyectar el recubrimiento y refundiendo la superficie por láser (LSR) para consolidar y mejorar la adherencia [5]. Los mayores problemas encontrados en estos procesos son los cambios en los constituyentes, el agrietamiento y la pobre adherencia del recubrimiento con el sustrato [6,7].

Una posible solución a este problema es el desarrollo de recubrimientos por laser cladding con función gradual (FGM). El objetivo es obtener una biocerámica gradual de fosfato de calcio (HA) sobre sustrato de Ti6Al4V. Para conseguir una mayor densificación y reducir las tensiones térmicas inducidas durante el enfriamiento, se aplican sucesivas capas de una mezcla de polvo elemental de polvo de titanio y fosfato de calcio, incrementando el

contenido en cerámica entre 20 y 100% en peso. Además, se ha estudiado variaciones en la composición del polvo para compensar la pérdida de fósforo durante su procesado y favorecer la formación de fases bioactivas [8-10]. El resultado es una mejora en la unión metalúrgica con el sustrato y un crecimiento gradual de la dureza, que facilita la relajación de tensiones y la osteointegración [9]. Además, gracias al control del proceso, se favorece la formación de HA y β - fosfato tricalcico (β -TCP), responsables de la proliferación celular. No obstante, la reducción de la formación de otras fases no deseadas como el CaO y CaTiO_3 es uno de los objetivos para futuros trabajos [10].

El vidrio bioactivo también es un material muy interesante para utilizar como recubrimiento. Destaca por su gran bioactividad en medio acuoso, pero su fragilidad limita su aplicación, especialmente en aquellas técnicas que inducen tensiones térmicas durante su procesado. Comesaña et al han trabajado en la obtención de este tipo de recubrimientos mediante laser cladding con fuente de Nd:YAG [11]. Para conseguir un recubrimiento homogéneo es importante utilizar un bioglass que presente una curva ángulo de mojado vs temperatura gradual "gradual wetting angle-temperature evolution". Además se debe minimizar las tensiones térmicas y esto requiere ajustar el coeficiente de expansión térmica del material. Ambos aspectos solo pueden conseguirse mediante la variación de la composición del vidrio. Así pues, algunos vidrios comerciales como el 45S5 aunque presentan excelente bioactividad, poseen unas propiedades inferiores a otros como el S520 cuando se procesa por láser. Por todos estos motivos, la ventana de parámetros es muy reducida, con potencias comprendidas entre 50 y 150W y velocidades de proceso bajas ($v=1-4$ mm/s).

Por último, una técnica sencilla para mejorar la osteointegración de implantes metálicos que deben anclarse directamente al hueso, es el aleado por laser (LA) activado por gas. El objetivo es incrementar la rugosidad y generar una superficie bioactiva tenaz que mejore el anclaje, facilite la mojabilidad de los líquidos biológicos y acelere la respuesta celular. Los equipos de diodos de alta potencia (HPDL), gracias a su mayor coeficiente de absorción son muy interesantes para este tratamiento térmico superficial. Los resultados indican que el control de la energía aportada y de la presión de oxígeno como gas activo de procesado, permiten obtener una superficie rugosa formada por Ti+TiO₂ cuya osteointegración es mayor que la de la superficie no tratada o incluso la de otros implantes cuya rugosidad ha sido aumentada mecánicamente “mechanically roughed” [12].

Recubrimientos duros bioinertes

La mejora de la resistencia al desgaste de los implantes tipo load-bearing, como las total hip arthroplasty (THA), es una de las áreas en que se ha trabajado con el procesado por láser ya que el fallo superficial es una de las principales causas de fallo de estas articulaciones. En concreto, existen investigaciones en dos líneas de trabajo diferentes: la obtención de capas cerámicas duras y la formación “in situ” de intermetálicos de elevada resistencia.

Las cerámicas basadas en Al₂O₃, TiO₂ y ZrO₂ cumplen con todos los requisitos necesarios para este tipo de implantes. Su gran dureza, así como la capacidad para absorber agua les confieren excelentes propiedades tribológicas. Para su aplicación como recubrimiento sobre aleaciones de titanio se ha seguido dos técnicas diferentes: la proyección por plasma (APS) y su posterior refusión

por láser (LSR), así como la obtención de recubrimientos con función gradual mediante laser cladding.

En la proyección por APS+LSR se ha avanzado en la utilización de cerámicas nanoestructuradas. En concreto, Wang et al ha trabajado con $\text{Al}_2\text{O}_3+13\%\text{TiO}_2$. Tras el procesado por APS se forma un recubrimiento poco denso, con problemas de adherencia y una estructura de tipo lamelar. Sin embargo, la optimización del procesado laser favorece la recristalización y formación de granos equiaxiales. Esto es debido a que las nanopartículas actúan como nucleadores dentro de las zonas parcialmente fundidas y la gran velocidad de enfriamiento que impone el láser impide el crecimiento de grano [13].

El procesado por láser cladding, aunque tiene una productividad inferior al APS, permite obtener recubrimientos de mayor espesor y con una función gradual. Balla et al ha trabajado con recubrimientos basados en Ti/TiO_2 y Zr/ZrO_2 con resultados muy prometedores [14,15]. En el primer trabajo, se realizan varias capas de diferentes mezclas de polvo de Ti con TiO_2 con ayuda de un alimentador de polvo de doble tolva. El contenido en TiO_2 varía entre el 50% y el 90% en peso. De esta manera se consigue reducir las tensiones en el recubrimiento y se produce un aumento gradual en la dureza. En el segundo trabajo, se utiliza polvo de Zr así como una mezcla de argón con oxígeno como gases de proceso. Así se aprovecha la generación "in situ" de compuestos cerámicos duros (ZrO_2) mediante la reacción con oxígeno como gas activo. Mediante un estricto control de la potencia y la presión parcial de oxígeno dentro de la mezcla, para cada capa, puede reducirse las grietas, controlar la rugosidad y la dureza del recubrimiento. El resultado en ambos casos es una disminución importante del desgaste y del coeficiente de rozamiento.

La formación “in situ” de intermetálicos es otra vía para mejorar las propiedades superficiales del titanio. Entre los elementos de aleación destacan tres: el cobalto [16, 17], el níquel [18] y el niobio [19].

El cobalto es capaz de reaccionar durante el procesado por láser para formar TiCo/Ti₂Co que endurece la matriz por precipitación. El TiCo presenta una elevada resistencia y alto módulo elástico, mientras que el Ti₂Co posee una dureza superior a 800HV. Xue et al han desarrollado recubrimientos basados en mezcla de polvos elementales (Ti+40%Co) con una mejora importante de la resistencia al desgaste gracias a la reducción del comportamiento adhesivo [16]. El incremento del contenido en cobalto, mediante la aplicación de sucesivas capas graduales, permite mejorar aún más las propiedades tribológicas y reducir la generación de tensiones y defectos. No obstante, los ensayos de corrosión muestran que puede empeorarse su comportamiento frente a picaduras y los resultados aún no son concluyentes [17].

La aleación con níquel permite formar compuestos de TiNi/Ti₂Ni con propiedades excepcionales. Entre ellas, el TiNi destaca por su elevada tenacidad, elasticidad y memoria de forma, que permitiría acomodar las deformaciones en las articulaciones debido a cargas de impacto. El Ti₂Ni es más duro y puede actuar como partícula de refuerzo para mejorar la resistencia al desgaste de una matriz muy tenaz formada por TiNi. Gao et al han comprobado que tras el procesado por laser cladding de una mezcla de polvo elemental (52Ti-48Ni) se forma una matriz de agujas de martensita de TiNi con finos precipitados de Ti₂Ni. Este material compuesto presenta una excelente resistencia al desgaste aunque el control de la microestructura formada es un reto para futuros trabajos [18].

Más recientemente, en 2010, se ha empezado a trabajar con aleaciones basadas en Ti-45Nb. Destacan por su memoria de forma, elevada resistencia al desgaste y mejor biocompatibilidad por la ausencia de elementos tóxicos. Además, su elevado coste hace que sea muy interesante desarrollar recubrimientos por láser de este material. Aunque se trata de un estudio preliminar en el que se ha trabajado con un laser de fibra de 1.1kW, polvo predepositado y sobre substrato de acero. Su microestructura favorable y elevada resistencia al desgaste lo convierten en un material con buenas perspectivas de futuro [19].

3.2.2. Mejora de la resistencia a elevadas temperaturas

Las aleaciones de titanio presentan una pobre resistencia a la oxidación a temperaturas por encima de 600°C, lo que impide su uso en algunos componentes de turbopropulsores. Una alternativa para aumentar su temperatura máxima en servicio son los recubrimientos barrera térmica “thermal barrier coatings (TBCs)” siendo la proyección térmica por plasma atmosférico (APS) una de las técnicas más utilizadas [20].

En esta área, Meng et al han trabajado con recubrimientos por laser cladding de NiCoCrAlY sobre Ti6Al4V comprobando que es posible obtener capas sin grietas ni poros y con una buena unión metalúrgica con el substrato. Además, se consigue doblar la dureza del substrato y se obtiene una mayor resistencia a la erosión [21]. Otras alternativas, como los recubrimientos basados en intermetálicos de Ti-Co-Si, son capaces de aumentar la resistencia a la oxidación a temperaturas por encima de 800°C gracias a la formación “in situ” de Ti_5Si_3 [22].

En los últimos años, los “titanium aluminides (TiAl)” son considerados uno de los materiales más prometedores para la industria aeronáutica, debido a sus

excelentes propiedades mecánicas a elevadas temperaturas. No obstante, por encima de 750°C, sus resistencia a la oxidación baja considerablemente y por ese motivo se está trabajando intensamente en el recubrimiento mediante TBCs basados en vidrios cerámicos “glass-ceramic coatings” [23]. Dentro de las tecnologías laser, se ha trabajado en la combinación de la proyección por APS seguida de vitrificado por laser “laser glazing” así como la deposición química asistida por laser (LA-CVD).

Laser glazing of TBCs

Durante el tratamiento térmico por laser glazing se reduce la rugosidad, se sella la porosidad y se genera una red controlada de grietas segmentadas “controlled segmented cracknetwork”. Estas grietas perpendiculares a la superficie de un recubrimiento densificado son capaces de aumentar hasta cuatro veces la resistencia al choque térmico gracias a la acomodación de las tensiones [24]. Recientes estudios de Batista et al han mostrado que el laser glazing de recubrimientos por APS de $ZrO_2-8\%wt Y_2O_3$ con sistemas de CO_2 reducen los defectos y la inhomogeneidad de Y_2O_3 debida a la proyección térmica [25]. Además se elimina la fase monoclinica residual debida al rápido enfriamiento aunque quedan pequeñas trazas de la fase τ' [26]. Todo esto contribuye a un mejor comportamiento bajo ensayos de oxidación en presencia de sales fundidas a 1000°C, que los recubrimientos en “sprayed condition” [27].

El tratamiento por laser glazing también consigue transformar la $\gamma-Al_2O_3$ metaestable, presente en el recubrimiento por APS, en $\alpha-Al_2O_3$. Además se produce una importante reducción en las tensiones residuales y una mayor dureza comparada con los recubrimientos sin tratar (2000HV). Todo ello se

consigue mediante múltiples pasadas con un sistema láser de CO₂ de pequeña potencia (500W) y baja velocidad de avance (3mm/s) [28].

Láser CVD

El recubrimiento mediante CVD permite obtener TBCs de gran calidad y con una microestructura controlada. Sin embargo tiene un ratio de deposición bajo que limita su uso a gran escala. Por este motivo se ha trabajado intensamente en el aumento de la productividad mediante la combinación de tratamientos térmicos durante el recubrimiento por CVD.

En concreto, para el procesamiento de aleaciones de titanio se ha utilizado el llamado “photolytic laser CVD” en el que el haz láser excita localmente los gases activos, promoviendo reacciones fotoquímicas.

Reactions”. De esta manera, con la ayuda de pequeñas fuentes de Nd:YAG (P<500W) puede triplicarse la velocidad de recubrimiento y obtenerse capas de más de 100micras de espesor [29-32].

Diversos recubrimientos basados en óxidos han sido obtenidos con éxito, como la Al₂O₃ y la YSZ [29]. Gracias al aporte de energía del láser, el proceso tiene menor dependencia de la temperatura de deposición y puede controlarse la textura y porosidad del recubrimiento de α -Al₂O₃ con resultados prometedores [30].

Pero son las capas basadas en nitruros las que podrían presentar mejores propiedades para recubrir las aleaciones de γ -TiAl [31]. En concreto, los nitruros basados en metales de transición (CrN y TiN) presentan una resistencia excelente a la oxidación a temperaturas superiores a 900°C. Especialmente cuando se añade aluminio para formar los compuestos ternarios Ti_{1-x}Al_xN y Cr_{1-x}Al_xN. No obstante, los resultados aún no son

concluyentes ya que durante el procesado por láser ocurren diversas reacciones no controladas entre el N y Ti que pueden deteriorar las propiedades [32,33].

3.2.3. Mejora de la resistencia al desgaste

El mecanismo habitual para mejorar la resistencia al desgaste de los metales es la inclusión de partículas duras. Para conseguirlo, en el campo de la modificación superficial por láser se ha trabajado en el desarrollo de recubrimientos compuestos de matriz metálica (MMC) reforzados con partículas cerámicas y/o intermetálicas [34].

MMCs basados en carburo de titanio (TiC)

El TiC es uno de los carburos metálicos más duros (19.6-31.4 GPa) y provee una gran resistencia al desgaste de muchas aleaciones [35]. En el área de los recubrimientos por láser cladding con polvos predepositados el TiC se ha utilizado ampliamente, entre 2000-2005, como refuerzo de aleaciones de Ni-Cr para recubrir Ti6Al4V con buenos resultados [1]. Estos recubrimientos destacan por una buena interacción partícula-refuerzo así como una excelente resistencia al desgaste y oxidación. No obstante, la problemática asociada al pegado del polvo al sustrato obliga a trabajar con energía elevada ($E > 4 \text{ kJ/cm}^2$) y esto provoca la disolución del TiC y la formación de dendritas [36-38]. En 2006, Meng et al han tratado de aprovechar esta descomposición controlada, utilizando polvo de B_4C para obtener "in situ" recubrimientos compuestos de NiCr con una compleja estructura, pero bien dispersada, formada por "blocked particles" de TiB_2 , dendritas de TiC y whiskers de CrB [38].

Estudios más recientes en 2007 de X. B. Liu et al indican que se puede mejorar la resistencia al desgaste por deslizamiento del TiAl mediante recubrimientos de NiCr+Cr₃C₂ como polvo precursor. Gracias a la incorporación de Ti y Al procedente del sustrato, se forma una matriz de NiCrAlTi (γ) que forma un eutéctico con el Cr₇C₃ que reduce la formación de poros y grietas. Además, se forma una fina dispersión de TiC por la combinación de Ti y el C libre. Así pues, la resistencia al desgaste a elevadas temperaturas (600°C) del recubrimiento es cuatro veces mayor que la del TiAl [39]. Si se incorpora CaF₂ como lubricante sólido puede mejorarse aún más el resultado. Para ello, es necesario el recubrimiento del CaF₂ con Ni-P mediante “electroless plating” para mejorar la compatibilidad con el NiCr, reducir su flotabilidad y limitar la descomposición durante el recubrimiento por laser [40].

Una posible mejora de la compatibilidad interfacial entre el sustrato y el recubrimiento es el desarrollo de MMCs con matriz de titanio. Cai et al han comprobado que tras el pegado previo de polvo de Ti+B₄C (20%wt) en una entalla mecanizada “groove” y su refusión con láser de CO₂ en modo continuo, el B₄C se descompone formando TiB+TiC finamente dispersado en una matriz de martensita de titanio. Este recubrimiento compuesto presenta una fuerte unión metalúrgica con el sustrato, así como una elevada dureza, aunque su aspecto y homogeneidad no son óptimos [41]. Ya en 2010, Yang et al han trabajado con mezclas predepositadas de Ti+TiCN (85% wt) y el uso de fuentes de Nd:YAG en modo pulsado consiguiendo mejorar la adherencia y reducir las grietas para una cantidad de refuerzo tan alta. No obstante, el TiCN se descompone para formar TiC y TiN junto a otros fenómenos no deseados como la formación de TiO₂ por lo que los resultados aún no son concluyentes [42]. Tampoco se consigue un recubrimiento homogéneo durante la carburación de Ti6Al4V mediante el pegado de polvo grafito y su posterior

tratamiento térmico por Nd:YAG pulsado, aunque se forma gran cantidad de TiC en forma de eutéctico [43].

El laser cladding coaxial es una técnica muy potente para generar MMC de gran calidad de otros materiales duros [44]. Sin embargo, el titanio en polvo presenta una gran reactividad con la atmósfera por lo que se oxida con facilidad durante su interacción con el laser y su posterior enfriamiento [45]. Para superar este problema es necesario un estricto control de los parámetros, especialmente de la energía y cantidad de polvo aportado, así como del gas de protección del proceso.

En 2008, Zhang et al utilizan un sistema laser de CO₂ en modo continuo equipado con una boquilla coaxial “coaxial nozzle for powder feeding” para generar Ti-based MMC on ti substrate by Laser cladding using the powder blowing technique. Los resultados indican que es posible obtener recubrimientos completamente densos y sin grietas, partiendo de diferentes mezclas de Ti+TiC (hasta 40%wt). No obstante, la elevada energía aportada durante el proceso, reduce la dureza final del recubrimiento debido a la descomposición del TiC [46]. En nuestro trabajo, recientemente publicado en 2010, utilizamos un sistema laser de Nd:YAG y trabajamos con mezclas de Ti6Al4V+TiC (15, 30 y 60%wt) para recubrir un substrato de Ti6Al4V. Gracias a la mayor absorción del Nd:YAG así como al control de la energía aportada, conseguimos obtener recubrimientos densos y sin grietas con una menor afectación térmica. Los ensayos de desgaste en seco realizados indican que la presencia de partículas de TiC primarias, parcialmente disueltas, consigue mejorar la resistencia a desgaste en comparación con los recubrimientos con mayor energía aportada [47].

Otros MMCs

El WC es un carburo con propiedades excelentes, como su alta tenacidad y resistencia al desgaste. Además, posee un coeficiente de expansión térmica muy inferior al de otros carburos como el SiC o el TiC. Sin embargo, el WC se descompone con facilidad durante su procesado por láser y forma estructuras nada deseables [44]. En el caso de aleaciones de titanio, el W es un β -estabilizador que mejora sus propiedades mecánicas, por lo que una pequeña disolución del WC no sería dramática [48].

Diferentes recubrimientos obtenidos por LC con preplaced powder de Mo-WC con diferentes contenidos de WC (0-100%wt) indican que prácticamente la totalidad del WC es disuelto. Solo las partículas de WC de mayor tamaño permanecen. Además la estructura formada es de tipo dendrítico y es extremadamente compleja ya que aparecen compuestos de Ti-Mo-W-C [49].

Para controlar la disolución del WC, la técnica de laser melting injection (LMI) es una de las más adecuadas. Gracias a la baja conductividad térmica del titanio y la alta densidad del WC, es posible introducir las partículas dentro del baño fundido generado por el láser evitando el contacto directo con el haz. Diferentes autores que han trabajado en la inyección de WC en Ti6Al4V han comprobando que la interacción entre el metal fundido y las WC_p es el factor clave del proceso para conseguir una buena distribución de las partículas y una disolución controlada [50]. De esta manera puede obtenerse una capa densa y bien adherida de TiC alrededor de las partículas de WC [51].

Otra alternativa son los MMC basados en Ti-TiB₂ ya que combinan tenacidad, resistencia mecánica y resistencia a fluencia creep [34]. Por este motivo, también se ha estudiado la viabilidad de obtener este tipo de recubrimiento por laser cladding coaxial. Tras el procesado con sistema de CO₂ de Ti+TiB₂ (5-10%wt) se ha comprobado que parte de las partículas de TiB₂ se

descomponen formando TiB en forma de agujas. Por tanto, la cantidad de refuerzo y energía aportada no solo tiene una gran influencia sobre la resistencia al desgaste sino también sobre la tenacidad [52]. Pequeñas adiciones de rare earth oxides como el Ce_2O_3 y el Y_2O_3 , pueden jugar un papel importante en el refinamiento de la estructura resultante y en la reducción de la fragilidad [53].

Por último, es importante destacar los avances en el desarrollo de recubrimientos por laser en Ti-TiN. Desde los años 90, se conoce la posibilidad de obtener una capa dura de TiN sobre titanio mediante laser gas alloying con nitrógeno [54]. Sin embargo, es un proceso poco estable y es complicado obtener capas densas sin defectos y con un espesor apreciable [55]. Recientemente se ha empleado de esta técnica, mediante Nd:YAG pulsado y diferentes combinaciones de Ar/N₂ a nuevas aleaciones biomédicas Ti-Nb-Zr. Aunque se consigue mejorar la adherencia y dureza, se forma una fina red de microgrietas debido a la formación de dendritas de TiN [56]. Una alternativa a este proceso es el laser cladding asistido por N₂ con polvo de titanio para la formación in situ de TiN dentro del recubrimiento. Man et al han comprobado que es posible obtener un recubrimiento denso y sin grietas de más de 500micras de espesor sobre substrato de NiTi. Gracias al refuerzo se consigue doblar la resistencia al desgaste del substrato [57]. Esta misma idea se ha utilizado para obtener recubrimientos basados en Ti-Al-N, partiendo de mezclas de Ti+Al+TiN como polvo precursor. El objetivo es generar un recubrimiento compuesto de Ti₃Al/TiN. Los resultados son prometedores y pueden ser objeto de futuros trabajos [58].

3.2.4. Conclusiones acerca del estado del arte

A pesar de las múltiples ventajas que supone el uso de nuevas tecnologías laser como el laser de diodos (HPDL) y el láser de fibra, aún no se aprecia un uso importante en la modificación superficial de aleaciones de titanio. El procesado mediante láser de Nd:YAG e incluso CO2 sigue siendo mayoritario ya que para la refusión superficial de sustratos de titanio y/o de recubrimientos previamente depositados son tecnologías muy competitivas.

La aplicación de sucesivas capas de recubrimientos con composición gradual creciente en fases duras y/o frágiles ha sido una estrategia clave para reducir las grietas y poros de recubrimientos compuestos.

En el campo de los biomateriales, el control de las fases formadas tras el procesado por láser sigue siendo el mayor reto. El control del procesado así como el diseño de nuevos polvos serán factores clave para mejorar la osteointegración y biocompatibilidad en el cuerpo humano.

La complejidad de las microestructuras obtenidas tras el recubrimiento con materiales compuestos es muy elevada. Incluso las partículas más refractarias son parcialmente disueltas por el laser y se incorporan a la matriz metálica de TiAl y otras aleaciones de titanio de elevadas prestaciones. Resulta imprescindible un estudio en profundidad de estas reacciones para diseñar nuevas mezclas de polvos que puedan inhibir la formación de compuestos no deseados.

3.3. PROBLEMÁTICA DEL PROCESADO POR LÁSER DEL TITANIO

Diversos autores que han trabajado en el campo del láser cladding han demostrado que los parámetros del procesado tienen una influencia fundamental en las dimensiones y forma del cordón así como en la formación de la microestructura [1, 59, 60]. Por eso, para conseguir obtener buenos

recubrimientos de titanio es crucial optimizar el proceso, ya que las aleaciones de titanio tienen tres peculiaridades que obligan a un estricto control:

- Posee una elevada reactividad cuando está fundido con los elementos de la atmósfera. Reacciona con el nitrógeno, el oxígeno y el vapor de agua. Por eso, será fundamental una protección extrema del proceso [61].
- Es fundamental maximizar la productividad [62] porque uno de los principales campos de aplicación para el LC de titanio son grandes componentes aeronáuticos [63]. Teniendo en cuenta el pequeño tamaño del spot laser, es importante maximizar la velocidad de recubrimiento para que sea rentable [64].
- Muchas aleaciones de titanio son muy caras y de difícil mecanizado, por eso es importante ajustar las dimensiones y reducir la pérdida de material [65].

Teniendo en cuenta todo lo mencionado acerca de la técnica de laser cladding, las líneas de investigación más importantes a nivel mundial en la modificación superficial del titanio y la problemática asociada a la combinación titanio-procesado laser. En este trabajo se intentará dar un primer paso hacia la comprensión del procesado por láser y su relación con la formación de la microestructura. Para ello, se simplificarán las variables que hacen relación al material y se centrará la investigación hacia las variables de procesado.

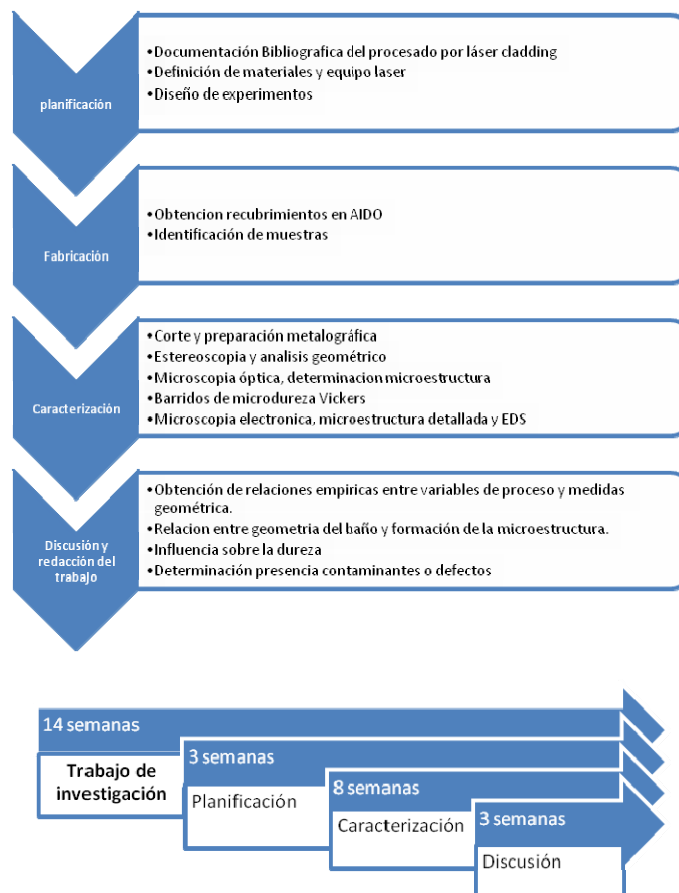
Una vez obtenidas las condiciones óptimas que definen la ventana de procesado del titanio, se estará en condiciones de desarrollar nuevas aleaciones y compuestos en la fase de tesis doctoral.

4. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

4.1.FASES

La fase de experimentación es la más importante del trabajo, ya que condicionará los resultados obtenidos y de su meticulosidad depende que sea posible interpretarlos. Por este motivo es fundamental una buena planificación del trabajo.

De acuerdo con la solicitud presentada a la comisión, la planificación del trabajo consta de las siguientes fases:



4.2. DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Para estudiar el efecto de los parámetros de proceso en los recubrimientos, se ha diseñado una tabla de experimentos en la que se mantienen constantes todos los parámetros excepto uno que se aumenta progresivamente.

Esta ventana de procesado se caracteriza por la uniformidad de los cordones, la ausencia de grietas visibles así como una aparente adherencia al sustrato. No obstante, se han observado diversos colores de óxidos en algunas condiciones, por lo que se espera poder analizar bien la relación entre los parámetros y la oxidación.

La tabla de experimentos consta de 5 niveles diferentes de potencia (P) y 5 velocidades de avance (V); 2 caudales de polvo (F), 2 tipos de gas inerte (He, Ar) y dos cantidades de gas de protección, ver tabla 2. Esto se traduce en una tabla de experimentos formada por 16 condiciones, que se repitieron 8 veces al cambiar de tipo de gas Ar/He, con un caudal alto o bajo y con dos cantidades de polvo aportado.

Potencia laser (W)	Velocidad avance (mm/s)	Caudal polvo (mg/s)	Tipo de gas de protección	Cantidad de gas de protección* (l/min) [g/s]
1080-1800	8-14,3	86,7 y 146,7	He, Ar	He (20,40) [59.5,119] Ar (10,20) [297.5,594.9]

*a 298K y 2 atm de presión manométrica.

Tabla 2. Ventana de procesado analizada

Es importante justificar por qué se han elegido estos gases de protección y las cantidades de gas para cada uno. El argón es el gas inerte más utilizado para proteger las soldaduras, debido a su elevada densidad. La cantidad "usual" de gas que se requiere para proteger este tipo de proceso es de 10 l/min y por

eso se ha elegido éste como nivel bajo. No obstante, un trabajo reciente publicado por DuttaMajumdar indica que el titanio requiere una protección adicional y que debería aumentarse esta cantidad hasta 20 l/min [66].

Id	I(kW/cm ²)	t(s)	E(kJ/cm ²)
1	12,00	0,21	2,52
2	12,00	0,29	3,48
3	12,00	0,33	3,96
4	12,00	0,38	4,56
5	14,67	0,21	3,08
6	14,67	0,29	4,25
7	14,67	0,33	4,84
8	14,67	0,38	5,57
9	17,33	0,21	3,64
10	17,33	0,29	5,03
11	17,33	0,33	5,72
12	17,33	0,38	6,59
13	20,00	0,21	4,20
14	20,00	0,29	5,80
15	20,00	0,33	6,60
16	20,00	0,38	7,60

Tabla 3. Diseño de experimentos gradual que se ha utilizado.

Sin embargo, el bajo potencial de ionización del argón facilita la formación de gran cantidad de plasma durante el procesado del titanio por láser. Así pues, el baño de fusión puede oxidarse con mayor facilidad cuando el cabezal se desplaza del punto caliente, ya que las partículas alcanzan una temperatura muy elevada durante su vuelo hasta depositarse en el cordón. El helio es más ligero (unas 10 veces más) que el argón y requiere caudales volumétricos más altos para conseguir el mismo caudal másico. Pero su elevado potencial de ionización ofrece numerosas ventajas para el procesado por láser del titanio [67]. Por este motivo, se ha decidido probarlo también y compararlo con el

argón. Tras unas breves pruebas previas, se ha comprobado que 20 l/min es suficiente para proteger correctamente la mayoría de condiciones del proceso y por eso se ha fijado esta cantidad.

5. MATERIALES Y MÉTODO

5.1. DEFINICIÓN DE LOS MATERIALES Y EQUIPAMIENTO

Materiales

Se utilizará como substrato metálico una chapa de Ti-6Al-4V, laminada en frío hasta un espesor de 3 mm suministrada por Kobarex. Su hoja de calidad garantiza una carga de rotura de 1000MPa con un alargamiento del 14,6%. Como material de aporte se utilizará polvo de Ti-6Al-4V suministrado por TLS-Technique, atomizado en argón y con morfología esférica para facilitar su fluidez. De acuerdo con la documentación del fabricante, la granulometría está optimizada para el procesado por láser y tiene un tamaño de partícula comprendido entre 45-75 μ m. Ambos materiales corresponden a la designación de titanio grado 5 según ASTM 348. Sus composiciones se detallan en la siguiente tabla:

% peso	Ti	Al	V	Fe	O	N	C
Substrato	bal	6,40	4,10	0,12			0,01
Polvo	bal	6,05	4,12	0,06	0,15	0,002	0,008

Tabla 3. Composición de los materiales empleados

Recubrimiento por laser

Se utilizará una fuente Nd:YAG en modo continuo de Rofin Sinar con una potencia máxima de 2.2kW. El haz es conducido hasta la zona de trabajo a través de una fibra óptica de 0,8mm. La distancia al plano de trabajo se fijó en

10 mm y el diámetro del haz sobre la pieza (D) es de 3mm. El movimiento X-Y-Z se consigue mediante un robot con 6 grados de libertad. Para depositar el polvo sobre el sustrato, se cuenta con un cabezal coaxial modelo PRECITEC YC 50 dotado con boquilla anular que permite formar un cono continuo de polvo, cuyo eje es coaxial con el haz, ver figura 5.



Figura 5. Cabezal coaxial YC 50 para procesado por láser cladding.

5.2. PREPARACIÓN METALOGRÁFICA Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Después del procesado por láser se utilizarán diversas técnicas de caracterización de los recubrimientos obtenidos. En concreto, se pretende observar la morfología superficial de los cordones para determinar el nivel de oxidación. Además, se procederá al corte transversal del cordón y posterior preparación metalográfica de la muestra para evaluar la unión metalúrgica con el sustrato y la microestructura.

Observación superficial

Las plantillas de cordones se observarán con ayuda de un microscopio estereoscópico, LEICA M125, que permite observar la superficie a bajos aumentos (desde 8X hasta 100X) con ayuda de luz apocromática y con una gran profundidad de campo. El objetivo es detallar la coloración superficial del cordón, ya que dicho color de óxido está relacionado con la temperatura y grado de protección del proceso.

Preparación metalográfica

Corte y montaje: se cortarán la sección transversal de los cordones con ayuda de una máquina de corte manual equipada con disco de carburo de silicio para corte de titanio y refrigerada por agua (Struers Labotom-3). Las muestras se montarán en caliente, con ayuda de una prensa metalográfica y en resina acrílica transparente.

Esmerilado: las muestras se someten 3 pasos consecutivos de esmerilado con ayuda de lijas de papel de SiC de granulometría cada vez más fina (FEPA P220, P500 y P1000) y utilizando agua como refrigerante.

Pulido: Es muy importante evitar la deformación superficial del titanio, por eso se recurrirá a un sistema de pulido automático (Struers Labopol). El primer paso consta de pulido con paño MD-Largo y suspensión de diamante de 9 μm , 10N durante 5 minutos. El segundo es un ultrapulido con suspensión de sílice coloidal de 0,05 μm con un 10% en peso de peróxido de hidrogeno en un paño MD-Chem.

Ataque químico: cuando sea necesario observar la microestructura se utilizará el reactivo llamado "kroll reagent" (100 ml H_2O , 1-3ml HF, 2-6ml HNO_3)

Determinación del tamaño del cordón

Una vez las muestras hayan sido atacadas, se procederá a fotografiar el corte transversal con ayuda del microscopio estereoscópico LEICA M125. El objetivo es obtener fotografías bien contrastadas del cordón y de la zona afectada por el calor (ZAC) con una magnificación suficiente para poder realizar el correspondiente análisis de imagen. El software de análisis de imagen utilizado será el Nikon NIS- Elements que permite retocar imágenes y realizar medidas de longitudes, áreas y ángulos con gran precisión.

Los resultados se analizarán con ayuda de una hoja de cálculo EXCEL para determinar la posible relación de los parámetros de proceso y el tamaño o forma del cordón.

Análisis de la microestructura

La microestructura se observará mediante microscopía óptica, con ayuda de un microscopio metalográfico Nikon microphot -FX, para determinar la estructura general y obtener algunos detalles de la intercara.

El análisis microestructural se completará con ayuda de un microscopio electrónico de barrido (MEB) para llegar a mayor magnificación y obtener algunos microanálisis composicionales mediante espectroscopia de la energía dispersiva de los rayos X emitidos por fluorescencia (EDS).

Medida de la evolución de la dureza

Se realizarán barridos de microdureza Vickers, aplicando una carga de 300g durante 10 segundos y separando 100 mm cada huella. Desde la parte más alta del cordón hasta el sustrato no afectado por el calor. Se utilizará un microdurómetro Struers Duramin-2.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos deben ser representados de una manera adecuada que permita analizar la influencia de los parámetros de procesado y no es una tarea sencilla porque existen muchas relaciones cruzadas. Algunos autores han destacado la dificultad de investigar el efecto de un solo parámetro sobre las características del cordón [59]. Por este motivo, se han propuesto muchos parámetros combinados que agrupan variables del procesado para entender mejor la relación entre la geometría del baño fundido y los parámetros de procesado.

PARÁMETROS DE PROCESO COMBINADOS

Según los trabajos encontrados, los más sencillos y lógicos son los siguientes:

- Potencia por unidad de longitud del cordón (P/V).
- Cantidad de material soplado por unidad de longitud, o densidad de polvo (F/V).

A partir de ellos, gracias al estudio empírico sistemático, algunos autores han propuesto los siguientes:

- Steen (1991) propuso el parámetro energía laser específica E (J/mm²), que representa la densidad de energía aportada, y explicó que en realidad es la combinación de dos parámetros independientes: la irradiancia I (kW/mm²) y el tiempo de interacción t (s) tal y como indica la siguiente ecuación.

$$E=P/VD=I\times t=P/D^2 \times D/V$$

- Quian (1997) comprobó que el polvo juega un papel importante en el apantallamiento del haz y por eso propuso incluir su efecto sobre la irradiancia a través del parámetro (P/FD) para representar la energía disponible por unidad de masa y de longitud.

Sin embargo, mediante este trabajo se ha comprobado que estos parámetros deben tomarse con precaución porque pueden aplicarse valores de P , F y V diferentes que proporcionen una misma E y P/FD pero no sean equivalentes.

Por ejemplo, en la figura 6 se muestran dos cordones con una diferencia inferior al 5% en el parámetro E y en la cantidad de polvo por unidad de longitud F/V . La diferencia entre ambos es la eficiencia del proceso ya que tienen numerosas interacciones no se han tenido en cuenta (velocidad de las partículas, atenuación del haz...) así como ciertos fenómenos físicos como la transmisión del calor hacia el sustrato y dentro del cordón. Por esta razón, otros autores como Oliveira [70] o Zhou [68] han decidido mantener constante F o P , mientras se modifican el resto de parámetros.

En este trabajo se ha decidido seguir la idea sugerida por Kathuria [60]. Se tomarán la irradiancia ($I=P/D^2$) y el tiempo de interacción ($t=D/V$) como parámetros básicos e independientes. Se representará cada mapa de proceso para una cantidad de polvo aportado (F) y un gas de protección diferente ya que estos parámetros modifican la eficiencia del proceso. No obstante, se hará alguna referencia a otros autores y tipos de representación para poder comparar.

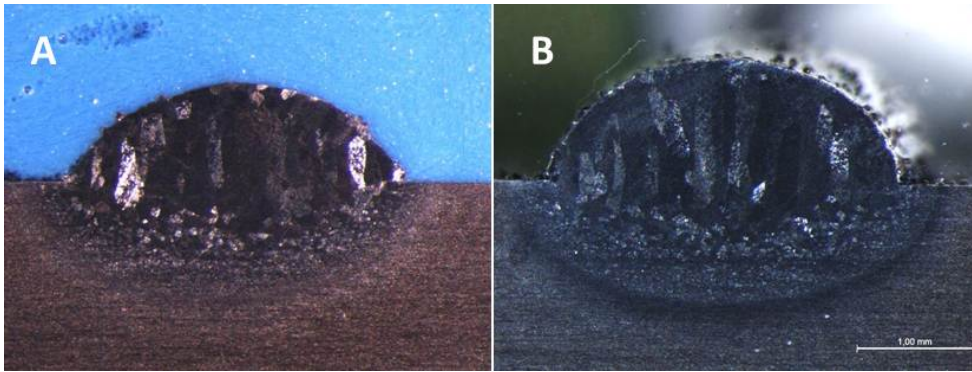


Figura 6. Cordones que poseen el mismo valor de ciertos parámetros combinados pero que presentan diferentes características geométricas.

(A) $F/V=10,4$ g/m; $E=4,2$ kJ/cm²; $P/FD=4,1$ kJ/g·mm; $P=1080$ W; $V=8$ mm/s
 $F=86,7$ mg/s.

(B) $F/V=10,3$ g/m; $E=4,2$ kJ/cm²; $P/FD=4,1$ kJ/g·mm; $P=1800$ W; $V=14,3$ mm/s
 $F=146,7$ mg/s.

CARACTERÍSTICAS GEOMÉTRICAS MEDIDAS

Es posible medir gran cantidad de características geométricas de los cordones y todas ellas están relacionadas con los parámetros de proceso [70]. Pero desde el punto de vista práctico, ciertas dimensiones son más importantes para conseguir recubrimientos con buenas propiedades. La altura (H_c) y la anchura del clad (W_c) son dimensiones básicas ya que son necesarias para realizar el solape de los cordones y el crecimiento de cada capa. También es interesante realizar estas medidas en la zona afectada por el calor (ZAC) ya que estarán relacionadas con el tamaño de grano final.

La medida del área del clad (A_c) y el área de la ZAC (A_z) son muy importantes desde un punto de vista tecnológico, ver figura 7, porque permiten calcular el volumen depositado o afectado por el calor por unidad de tiempo:

$$V_{\text{deposited}} = A_c \times S \left(\frac{\text{mm}^3}{s} \right)$$

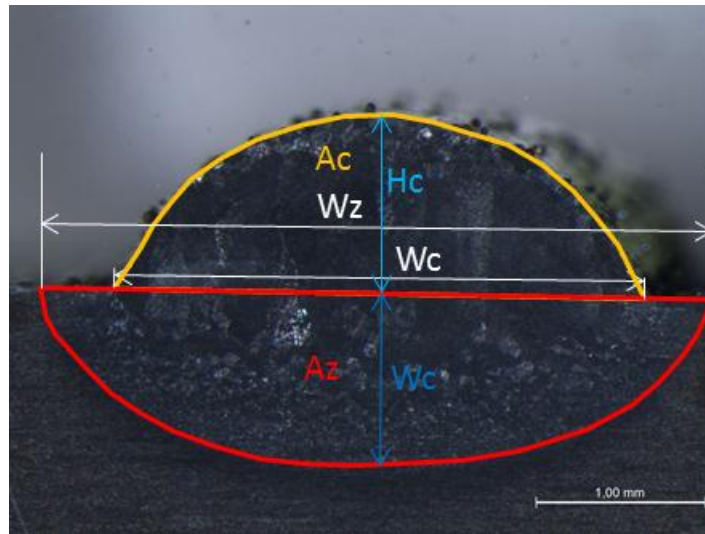


Figura 7. Un cordón típico de Ti6Al4V en el que se ha remarcado sus principales características geométricas: altura del clad H_c , anchura del clad W_c , área del clad A_c , Altura de la ZAC H_z , anchura de la ZAC W_z , Área de la ZAC A_z .

Otras características geométricas pueden ser deducidas a partir de las anteriormente citadas. Por ejemplo, el aspect ratio (AR) que es H_c/W_c o el Angulo de mojado que puede ser calculado como:

$$\alpha = 180 - 2 \times \tan^{-1} \left(\frac{2H_c}{W_c} \right)$$

Ambos parámetros están conectados por lo que en este trabajo, por simplicidad, se ha optado por estudiar el AR. Por último, la dilución $D = A_m / (A_c + A_m)$ es un parámetro interesante pero para calcularla es necesario medir el área fundida A_m . Pero en este caso el recubrimiento y el substrato están

formados por Ti6Al4V y no existen diferencias significativas que permitan identificar Am con claridad.

PROPIEDADES TÉRMICAS DEL TITANIO

Antes de empezar con la exposición de los resultados, es importante comentar algunas propiedades térmicas del titanio. En la tabla 4 se detallan algunas propiedades térmicas del titanio comparadas con las del hierro.

Parámetro	Hierro	Titanium
Temperatura de fusión (K)	1811	1943
Conductividad térmica (W/cm·K)	0.802	0.219
Difusividad térmica (cm ² /s)	0.208	0.092
Calor específico (J/g·K)	0.449	0.552

Tabla 4. Propiedades térmicas del titanio (T=298K) comparadas con las del hierro, LIA Handbook.

Aunque la temperatura de fusión del Titanio es alta, su baja conductividad térmica y la alta absorción de la radiación láser a elevada temperatura facilitan la formación de grandes baños fundidos que pueden oxidarse con facilidad [61]. Además, otro fenómeno perjudicial para las propiedades mecánicas es el engrosamiento de los granos de β debido a la permanencia dentro del rango de temperatura en la que existe la fase beta (1157K- 1943K) [67]. Para reducir la oxidación y degradación de la resistencia es fundamental reducir la temperatura máxima y el tiempo de permanencia por encima de la temperatura de transición α/β . Este control de la evolución Temperatura-tiempo es posible conseguirlo mediante la modificación de los parámetros de proceso [71].

INSPECCIÓN VISUAL DE LOS CORDONES

Se han tomado imágenes a pocos aumentos de la superficie del cordón y de la parte trasera de las plantillas, donde se aprecia la zona afectada por el calor (ZAC). A continuación, se han montado todas juntas para mostrar ciertos aspectos de la influencia de los parámetros de proceso sobre la oxidación del cordón.

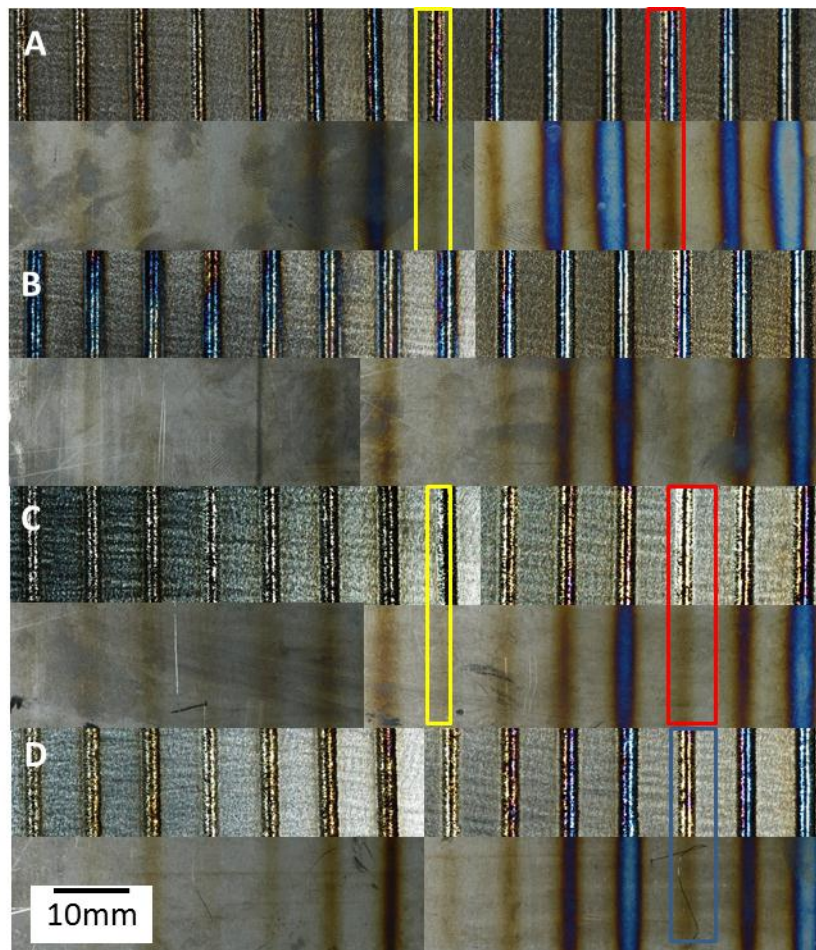


Figura 8. Características generales de las plantillas fabricadas, con diferentes cantidades de polvo, tipo y cantidad de gas de protección. Se han destacado en

amarillo y rojo las condiciones 9 y 13, que serán las seleccionadas como óptimas más adelante.

- A) Argon, caudal $Q=10$ l/min; cantidad de polvo $F=86,7$ mg/s.
- B) Argon, $Q=20$ l/min, $F=86,7$ mg/s .
- C) Helio, $Q= 20$ l/min, $F= 86,7$ mg/s.
- D) Helio $Q=20$ l/min , $F=146,7$ mg/s.

El color de la oxidación del Ti6Al4V puede variar desde el color plateado que aparece cuando el proceso está bien protegido hasta el color gris oscuro que presentan los cordones más oxidados. Otros colores intermedios van desde la gama del amarillo hasta el violeta. Según la norma ANSI de la AWS para soldadura de titanio [72], el color de la oxidación del titanio está directamente relacionado con la temperatura a la que empezó a oxidarse. El color amarillo puede darse a temperaturas cercanas a 500°C mientras que el gris oscuro implica una oxidación dentro del campo de beta (900°C).

Se ha comprobado que a medida que la densidad de potencia aumenta, la formación de óxidos superficiales así como el tamaño de la ZAC aumentan también. El problema es crítico cuando se utiliza argón (figura 8A) porque aunque se aumente la cantidad de gas y se reduzca el tamaño de la ZAC, no se consigue proteger correctamente el baño fundido (Figura 8B). Este fenómeno puede estar relacionado con la elevada densidad del argón, que favorece el régimen turbulento de la boquilla debido al aumento del número de Reynolds [73].

Sin embargo, el uso de helio cambia completamente el aspecto de los cordones, incluso utilizando un caudal bajo de gas. Aunque el aumento de la densidad de polvo y de potencia dificultan la protección del proceso, la mayoría de los cordones presentan un aspecto plateado y el tamaño de la ZAC es mucho menor (figuras 8D y 8E)

A partir del corte transversal de los cordones y su posterior preparación metalográfica, es posible representar un mapa de proceso. Las variables básicas son la densidad de potencia (eje X) y el tiempo de interacción (eje Y). La observación en detalle de la figura 9 permite concluir que la ventana de proceso es bastante amplia, esto es debido a las propiedades térmicas del titanio que se detallaron en el apartado anterior. Solo dos condiciones extremas fueron rechazadas debido a que estaban despegadas u oxidadas masivamente

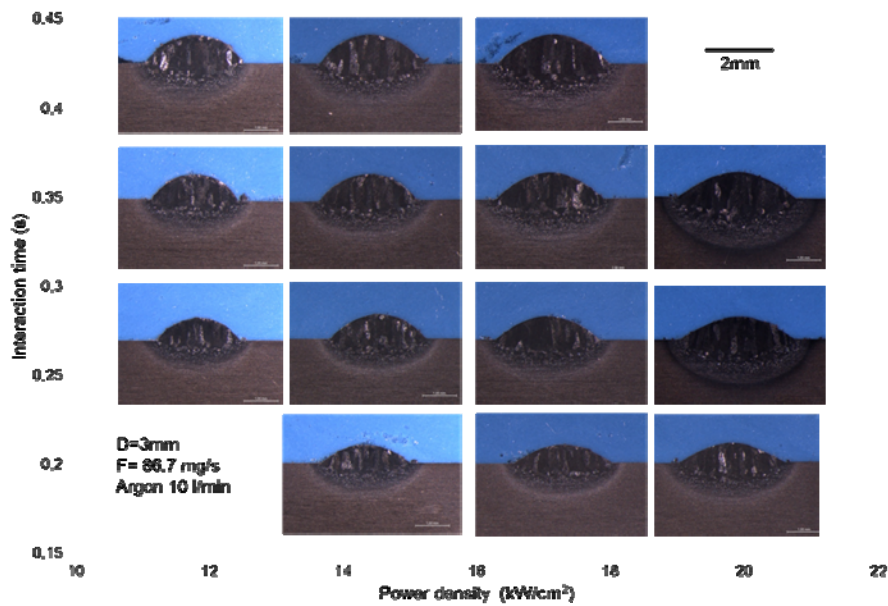


Figura 9. Mapa de procesado para el argón (Q=10 l/min; F=86,7mg/s). Corresponde con el corte transversal de la figura 3A.

Es importante destacar que no se aprecia ninguna desalineación del cabezal, ni tampoco un aumento de la penetración en la parte central del haz. Por tanto, estos fenómenos pueden ser evitados mediante la optimización del cabezal, en contra de lo publicado por otros autores.

Al observar el mapa, es importante tener en cuenta que un aumento del tiempo de interacción no solo modifica la energía aportada ($E=I \cdot t$) sino también del parámetro F/V ya que la cantidad de polvo aportada se ha mantenido constante.

ANÁLISIS GEOMÉTRICO DE LAS PLANTILLAS DE CORDONES

Las observaciones anteriores son de tipo cualitativo, por ese motivo es importante cuantificar las dimensiones del cordón y tratar de relacionarlas con los parámetros de procesado.

Existen diversas formas de representar unos mismos resultados. Es decir, para cada magnitud medida pueden dibujarse diferentes tipos de gráfico para resaltar más o menos una relación. A continuación esto se explicará mejor con ayuda de un ejemplo.

El efecto de los parámetros de proceso sobre H_c y H_z .

La relación entre la altura del clad H_c y los procesos de parámetros puede representarse de dos maneras que son equivalentes.

En primer lugar, puede utilizarse un gráfico de F/V en el eje x y H_c en el eje y. Esta representación fue sugerida por Oliveira [70] y permiten ver en una única imagen todos los cordones. En este caso, se ha añadido el detalle de agrupar los puntos en familias para una misma densidad de potencia, figura 10A.

Esta representación pone de manifiesto que el parámetro F/V es el que más influye sobre la altura del cordón, siempre que se aporte suficiente energía para crear un cordón estable. Pero también introduce cierta incertidumbre acerca del papel de la densidad de potencia para un valor fijo de F/V . En unos casos H_c aumenta ligeramente y en otros disminuye. Esto es debido a lo que se explicaba en la figura 6 acerca del uso de parámetros combinados [74].

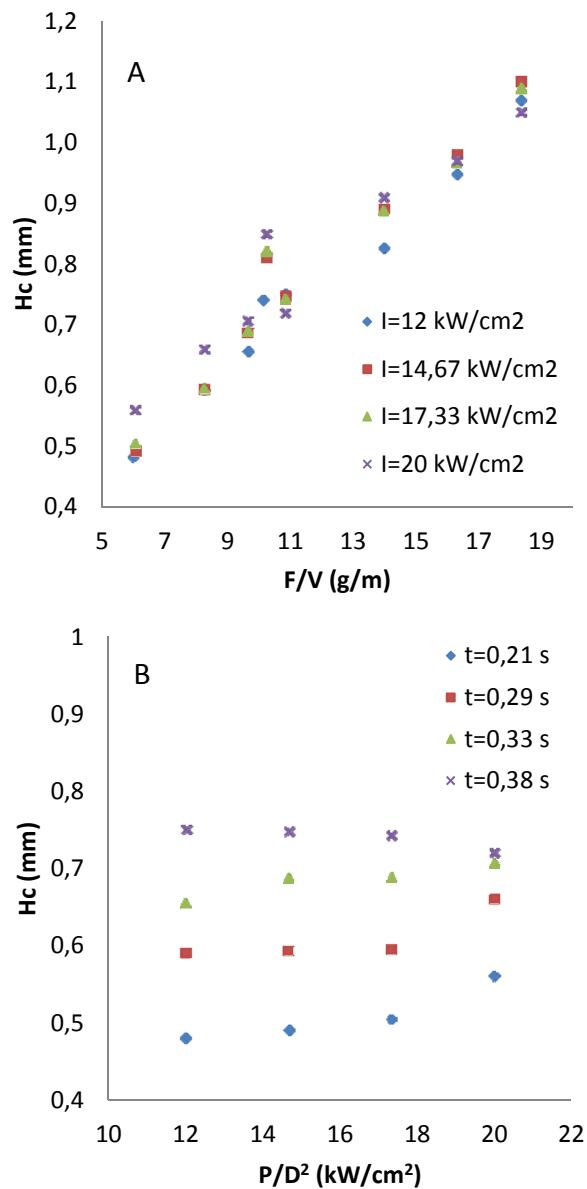


Figura 10. Diferentes representaciones del efecto de los parámetros de proceso sobre la altura del clad (H_c). El helio fue utilizado como gas de protección con un caudal de $Q=20\text{l/min}$. (A) Representación compacta elegida

por Oliveira; (B) Representación propuesta por el autor para un valor de caudal de polvo $F=86,7$ mg/s.

Una segunda opción es representar la irradiancia I ($I=P/D^2$) frente a H_c . La información resulta más clara aún si se agrupan los valores para cada tiempo de interacción t , ver figura 10B. Esto obliga a representar un gráfico diferente para cada valor de caudal de polvo F , porque no se han utilizado parámetros combinados complejos que agrupen todas las variables. Pero puede medirse con precisión a la altura y da información adicional acerca del papel del tiempo de interacción. Para valores bajos de t ($t=0,21s$), conforme aumenta la densidad de potencia, aumenta la altura debido a la mayor capacidad para atrapar polvo. Sin embargo, para valores altos de t ($t=0,38s$) el aumento de I disminuye ligeramente la altura. Esto es debido a que se cuenta excesiva energía para formar el clad y el exceso se emplea en penetrar dentro del substrato.

Otra ventaja de esta grafica es que permite comparar con precisión dos mapas para gases de protección diferentes para medir el efecto del tipo y cantidad de gas.

El uso de argón implica mayores valores de H_c en comparación con el Helio (Fig 11A vs Fig 10B) así como un importante aumento en la altura de la zona afectada por el calor (ZAC) debido a la acumulación del calor en el substrato.

El aumento de la cantidad de gas de protección reduce la transferencia de calor al substrato, debido al calor necesario para ionizar el gas. En ambos casos, con helio o argón, se ha comprobado que se produce una fuerte reducción de H_z cuando se aumenta el gas (Figura 11C y 11D). Aunque siempre ha sido mayor la cantidad de plasma y pluma formada con el procesado con argón.

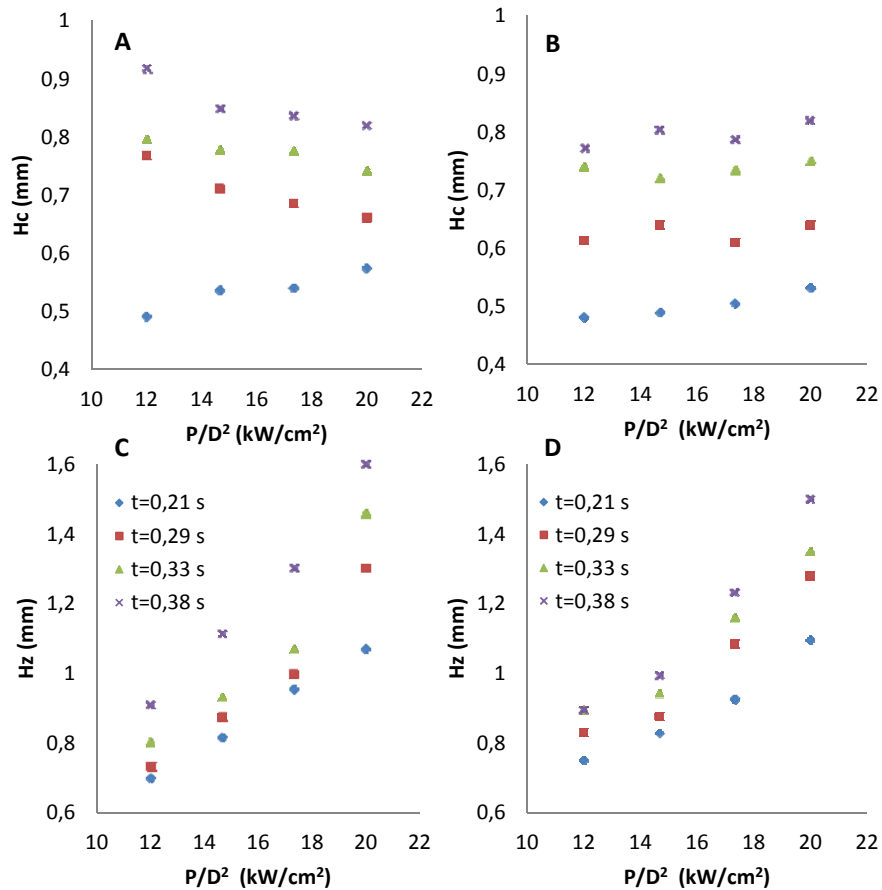


Figura 11. Relación existente entre la altura del clad (A,B), la altura de la ZAC Hz (C,D) y los parámetros de proceso dejando fijos los tiempos de interacción y el caudal de polvo ($F=86,7\text{mg/s}$). El Argon se utilizó como gas de protección (A, C fijo a 10 l/min; B,D fijo a 20 l/min)

Anchura del cordón

La figura 12 A muestra la relación que se ha encontrado entre la anchura del cordón (W_c) y los parámetros de proceso. En este caso, la densidad de potencia juega un papel crucial en la evolución de W_c [70, 73]. Las

dimensiones medidas llegan a superar la anchura del haz laser ($D=3\text{mm}$) cuando la energía específica aplicada ($E=I\cdot t$) es elevada [65].

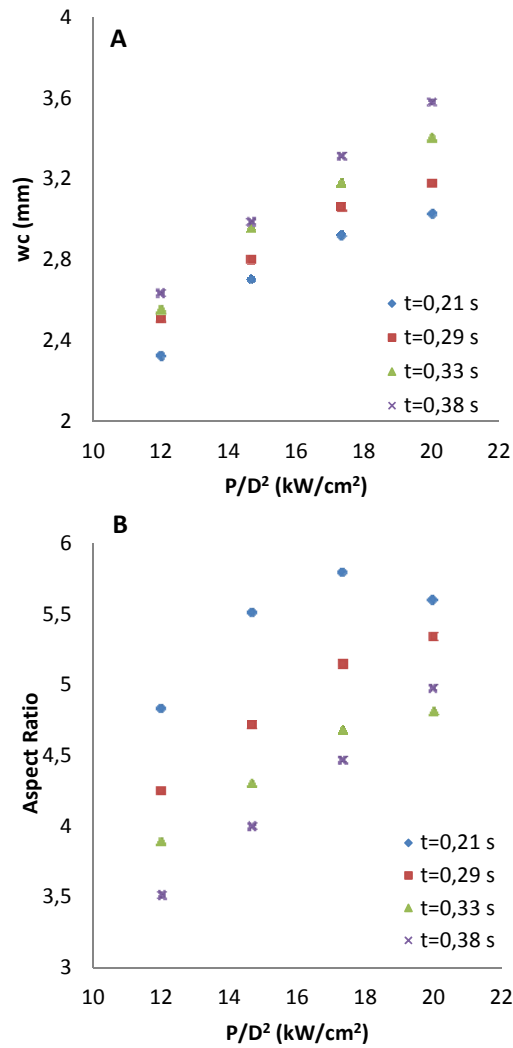


Figura 12. Anchura del cordón W_c (A) y relación de aspecto AR (B) en función de la irradiancia (P/D^2) y del tiempo de interacción (t) para un valor fijo de polvo aportado $F=86,7$ mg/s y helio como gas de protección.

Aunque no se ha encontrado una comprobación experimental, este fenómeno podría estar relacionado con la variación del perfil de temperatura del cordón ya que el perfil de irradiancia del haz se ve fuertemente afectado por el valor de I [75]. Un menor gradiente de temperatura en el cordón, aumenta la cantidad de líquido formado y esto promueve que se extienda más sobre el sustrato por su menor tensión superficial. Esto favorecería que aumente más rápido la anchura que la altura, tal y como sugieren los resultados [76].

Esta misma evolución se ha encontrado tanto si se usa Helio o Argón como gas de protección y no se aprecian diferencias importantes en el valor de W_c medido.

La relación de aspecto de los cordones.

La figura 12 B muestra la evolución de la relación de aspecto ($AR=W_c/H_c$) cuando se utiliza Helio (F fijo a 86,7 mg/s). En estas condiciones t es el parámetro más importante [68] aunque la densidad de potencia también juega un papel significativo. Si t aumenta el AR disminuye, debido a que cuando se elige un t y F concretos los cordones crecen más en anchura que en altura al variar la I .

Según Steen [1] es importante trabajar con condiciones cuya relación de aspecto sea mayor que 5 para generar recubrimientos por solape. De otra manera puede aparecer porosidad entre cordones y se tendrá que trabajar con solapes demasiado elevados. Por este motivo y observando la figura 12B, se ha decidido utilizar como óptimas las condiciones 9 y 13 de la tabla 3 ya que son las que permiten obtener un valor más elevado de relación de aspecto y con bajos valores de H_c y H_z .

Área del cordón y de la Zona Afectada por el Calor

Todos los parámetros citados hasta ahora son básicos para entender el proceso de laser cladding. Pero desde un punto de vista metalúrgico es importante conocer la evolución del área del cordón (Ac) y de la ZAC (Az) cuando se modifican los parámetros de proceso. La comparación entre Ac y Az permitirá diferenciar que porcentaje de energía es empleado para formar el cordón y que cantidad se transfiere al sustrato.

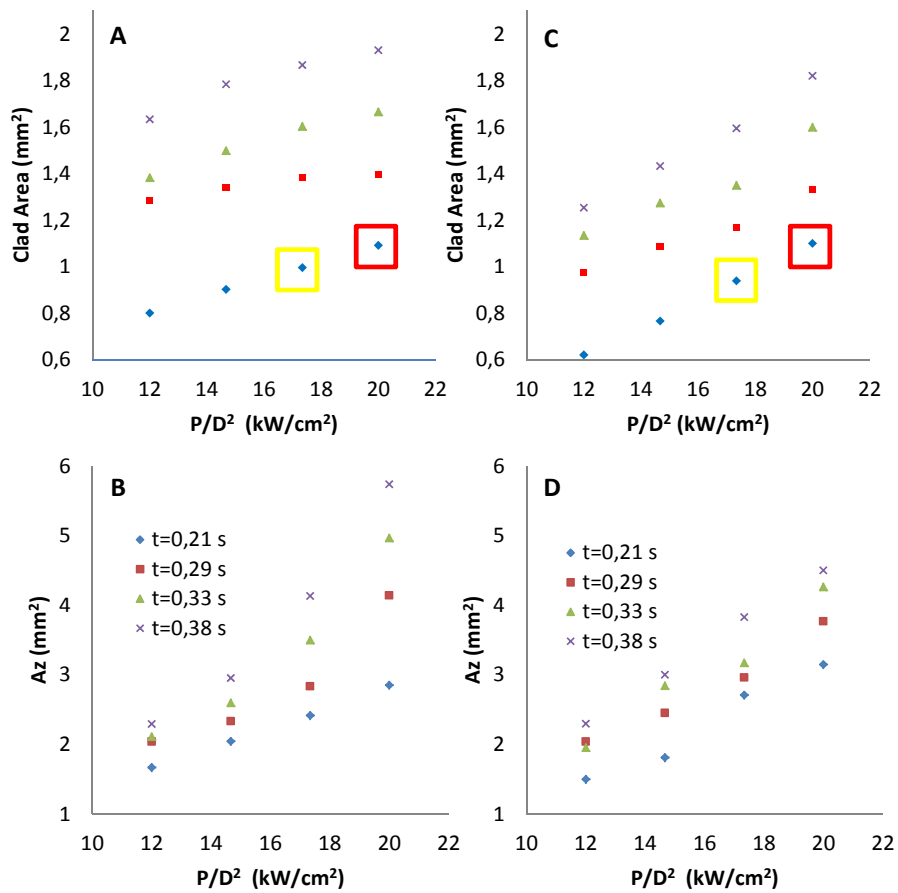


Fig. 13. Evolución del área del cordón (Ac) y de la ZAC (Az) para diferentes gases de protección pero con la misma cantidad de gas (20l/min): Argón (A,B) y Helio (C,D). Las condiciones óptimas (identificadas como 9 y 13 en la tabla 3) se han remarcado en amarillo y rojo.

Si se observa la figura 13 puede verse que el uso de Helio generalmente implica una reducción importante en Ac y Az comparado con el Argón. El bajo potencial de ionización del argón facilita la formación de plasma y esto aumenta la cantidad de calor acumulado en el volumen depositado. Solo con tiempos bajos de interacción ($t=0,21s$) se obtienen valores similares cuando se utiliza Helio o Argón.

El aumento de la cantidad de polvo a portado hasta $F=146,7$ mg/s produce un gran aumento de Ac, figura 14A. Especialmente en aquellas condiciones donde se aplican elevados valores de energía específica ($E=I \cdot t$). Este efecto, aunque beneficioso para la productividad, es perjudicial sobre otros aspectos ya que disminuye en gran medida la relación de aspecto y aumenta la oxidación. Esto es debido a que Hc sigue aumentando pero Wc está limitado por el diámetro del haz (D). Si se tiene en cuenta el valor sugerido por Steen ($AR>5$) para evitar porosidad y grietas cuando se generan recubrimientos, al observar la figura 14B se comprueba que la mayoría de condiciones no son adecuadas. No obstante, las pruebas relacionadas con este material han mostrado que $AR=5$ es un valor demasiado exigente y con un valor superior a 3 se consiguen buenos resultados.

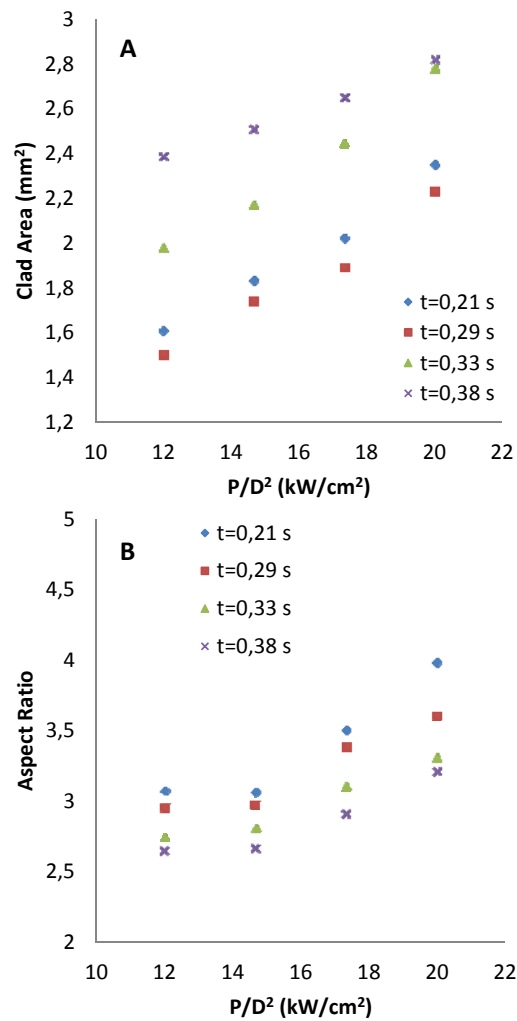


Figura 14. Área del cordón (A_c) y relación de aspecto (AR) en función de la densidad de potencia y tiempo de interacción para una cantidad elevada de polvo aportado ($F=146,7$ mg/s) y Helio como gas de protección.

Efecto de los parámetros de procesado sobre la productividad

Desde un punto de vista práctico no es significativo buscar unos parámetros que permitan obtener un valor de A_c alto o bajo. Por este motivo se ha

decidido utilizar una dimensión más práctica desde un punto de vista industrial para valorar la productividad. A esta medida se le ha dado el nombre de volumen depositado por segundo. En la figura 15 se muestran las medidas obtenidas para cada condición con Argón o Helio con el polvo fijado a $F=86,7\text{mg/s}$.

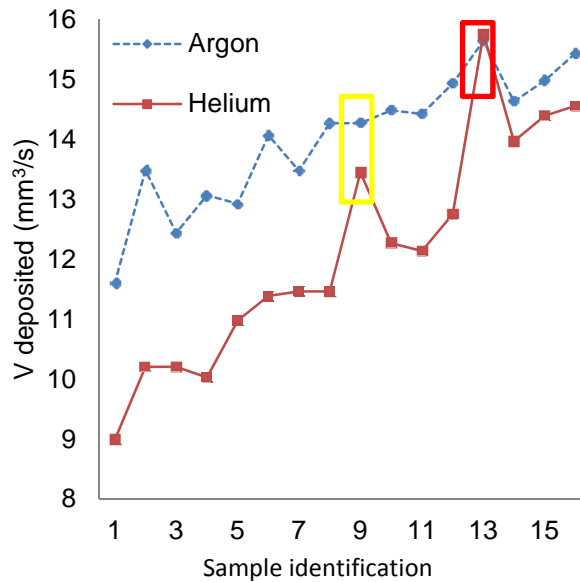


Figura 15. Cálculo del volumen depositado por unidad de tiempo para cada condición ($F=86,7\text{mg/s}$) con el gas fijado a nivel bajo en ambos casos.

En la mayoría de las condiciones el argón permite alcanzar una mayor productividad, solo hay dos condiciones en las que el helio y argón presentan valores próximos. Precisamente esas son las condiciones elegidas como óptimas (remarcadas en color en las figuras 8, 13 y 15) ya desde el principio para facilitar la discusión. En ambos casos (condiciones 9 y 13) F y t coinciden, por lo que el valor de F/V también, lo cual indica que se aportó la misma cantidad de material por unidad de longitud. El parámetro discriminante es la

densidad de potencia, en el primer caso vale $17,33 \text{ kW/cm}^2$ y en el segundo 20 kW/cm^2 . Sin embargo si se compara el cordón con helio y argón, importantes diferencias en el color de la oxidación se observan al comparar las figuras 8A y 8C. Para el valor bajo de I es indiferente usar helio o argón, pero para el valor alto es imprescindible utilizar helio.

Esta protección adicional que proporciona el helio permite trabajar con el caudal de polvo alto ($F=146,7 \text{ mg/s}$) sin problemas y obtener valores de V_d mayores de $30 \text{ mm}^3/\text{s}$ por lo que se supera la productividad del argón.

PERFILES DE DUREZA

Se ha estudiado la evolución de la dureza para las dos condiciones laser con helio y argón para las dos condiciones consideradas como óptimas ($F=86,7 \text{ mg/s}$; $t=0,21 \text{ s}$; $I=17,3$ y 20 kW/cm^2). Estas son las marcadas en amarillo y rojo en las figuras anteriores y que se identificaron como condiciones 9 y 13 en el diseño de experimentos, ver figura 16.

Cuando se aplica un nivel alto de P/D^2 , se aprecia un ligero endurecimiento en el cordón y la ZAC en ambos casos (condición 13). La dureza es similar porque el área del cordón y la velocidad de avance también lo es ya que depende de la formación de martensita y ésta a su vez depende de la velocidad de enfriamiento [76].

Pero con el nivel bajo de energía (condición 9), la variación es significativa una posible explicación son las diferencias geométricas del cordón. Un cordón de mayores dimensiones permite alcanzar mayor temperatura máxima y esto aumenta la cantidad de martensita formada. Pero no pueden descartarse otras causas como una mayor oxidación para el caso del argón.

Para tratar de esclarecer las causas se ha analizado en mayor detalle la microestructura de ambos recubrimientos.

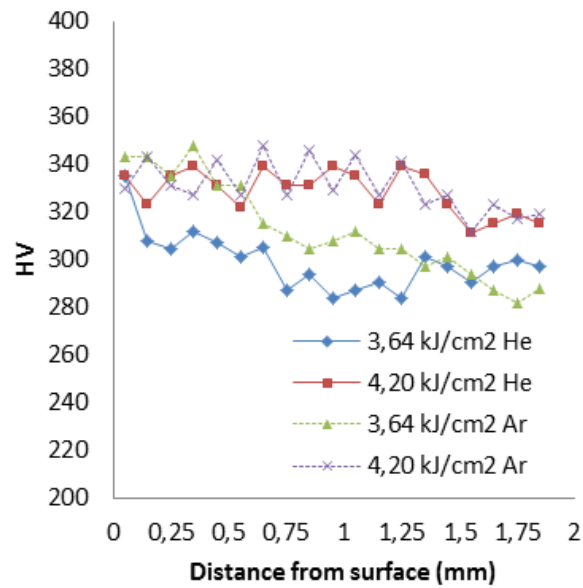


Fig.16. Evolución de la microdureza frente a la distancia a la superficie de las condiciones óptimas (9 y13) con helio y argón.

MICROESTRUCTURA DE LOS CORDONES

Los cordones de Ti6Al4V son densos, sin porosidad aparente y una Buena unión metaúrgica con el sustrato. Como ilustra la figura 17, la microestructura del cordón no presenta ninguna diferencia significativa con la del sustrato. No se aprecia una interfase clara y los granos crecen epitaxialmente desde el sustrato.

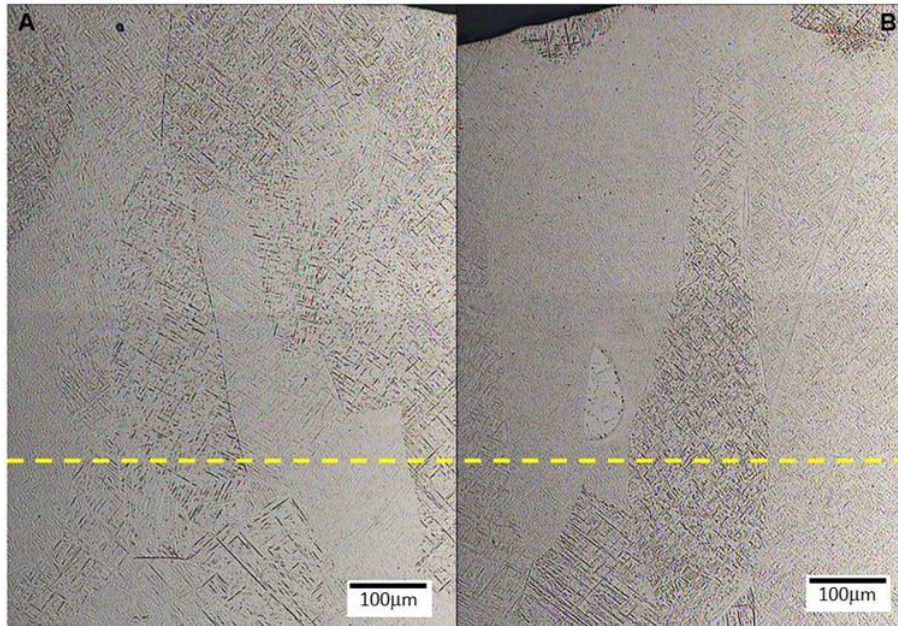


Fig. 17. OM micrograph of the cross section represented in Fig. 12 as 3,64 kJ/cm² He (A) and 4,20 kJ/cm² He (B). Substrate line has been highlighted.

El análisis de la composición mediante microscopía electrónica de barrido equipada con microanálisis por espectroscopia de la energía dispersiva (EDS) muestra que en ambos casos la composición es semejante a la del sustrato. Por ejemplo, en la figura 18 y la tabla 4 se muestran los espectros obtenidos para el cordón 13 con argón. Se ha elegido esta condición porque es la que mayor energía se aportó y se apreció cierta oxidación superficial.

Identificación	Al	Ti	V	Total
Spectrum 1	4.86	90.94	4.21	100.00
Spectrum 2	4.97	91.01	4.02	100.00
Spectrum 3	5.11	90.85	4.04	100.00

Mean	4.98	90.93	4.09	100.00
Std. deviation	0.13	0.08	0.10	
Max.	5.11	91.01	4.21	
Min.	4.86	90.85	4.02	

Tabla 4. Resultados de los microanálisis realizados en la figura 18.

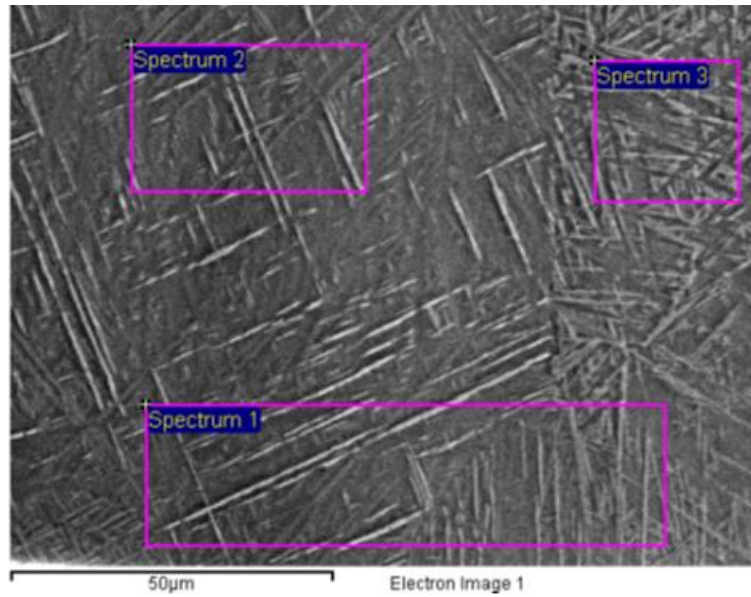


Figura 18. Imagen de microscopia electrónica de barrido y detalle de los microanálisis obtenidos en el cordón 13 con argón.

No se ha detectado contaminación ni formación de óxidos en ninguna de las dos condiciones [77]. Cuando el proceso está bajo control y el proceso presenta la misma productividad, no hay diferencias importantes en la microestructura o composición cuando el helio o el argón. Por tanto, las diferencias reportadas por otros autores están relacionadas con diferencias en

la velocidad de enfriamiento o la oxidación que aumentan la templabilidad del titanio.

Ahmed y Rack han resumido de manera precisa las posibles transformaciones que sufren las aleaciones de titanio $\alpha+\beta$ cuando se temple a diferentes velocidades de enfriamiento [78]. Mediante un ensayo Jominy modificado los autores han comprobado experimentalmente las transformaciones que sufre el Ti6Al4V cuando se enfría a velocidades comprendidas entre los 525°C/s y los 1.5% °C/s.

Estas transformaciones incluyen la formación de martensita α' , la de alfa primaria acicular α_m y la de alfa widmasttatten α por transformación difusional a partir de los granos de β previos. Si se observa en detalle la figuras 17 y 18 se pueden apreciar algunas de estas estructuras cuando se procesa por láser.

Durante el calentamiento, cuando se excede la temperatura de β transus, se forman granos de beta que crecen progresivamente mientras la temperatura no baje otra vez. Por tanto, el engrosamiento del grano previo dependerá de la energía específica aportada. Después de esta etapa, empieza a formarse martensita α' en forma de placas en el interior de los granos de beta y quedan β en los espacios entre agujas. Esta β se transforma parcialmente en alfa, dando lugar a α_m , aunque pueden quedar pequeñas trazas debido a las tensiones térmicas. Finalmente, a partir de los bordes de grano de beta aparece α widmasttatten en forma de grandes agujas a 120° con respecto al borde.

Por tanto, aunque la martensita del titanio no presenta un endurecimiento importante con respecto a alfa ya que es de tipo sustitucional, las leves diferencias en dureza encontradas están relacionadas con su formación.

CONCLUSIONES

A partir de un sistema de laser cladding coaxial concreto basado en tecnología Nd:YAG, se llevó a cabo un diseño de experimentos gradual que permitiera investigar sistemáticamente el proceso para esclarecer la relación entre las variables de proceso y la estructura de los cordones obtenidos.

Tras realizar este trabajo experimental se pueden sacar las siguientes conclusiones:

- i. Es posible obtener relaciones empíricas, semejantes a la de otros autores con otros materiales, entre los parámetros de proceso y las características geométricas del cordón de titanio. Pero en este caso es importante estudiar el papel del gas de protección ya que es crucial.
- ii. El uso de helio como gas de protección proporciona una protección mayor que el argón. Pero solo con la optimización del proceso puede igualarse e incluso superarse la productividad alcanzada con el argón.
- iii. Con las condiciones adecuadas, los cordones presentan una microestructura densa y sin poros, con una buena unión metalúrgica con el sustrato. Además, no se aprecia una interfase clara entre sustrato y recubrimiento.
- iv. La microestructura de solidificación del cordón está compuesta de placas de martensita y agujas de Widmasttaten. No se ha encontrado óxidos en ningún caso.

- v. El porcentaje de martensita formada depende de la energía específica aportada ya que determina la velocidad de enfriamiento. Cuando se aplica un valor alto de P/D^2 , aumenta la cantidad de martensita y se aprecia un ligero endurecimiento.

REFERENCIAS

- [1] W.M. Steen: Laser Material Processing, Springer-Verlag, London 2003, Third Edition.
- [2] Ghedda, H. Powell, J. Wahlstrom, G. 2002. Energy distribution during CO2 laser cladding. Journal of laser applications, 14, pp 78-82.
- [3] Y.S. Tian, C.Z. Chen, S.T. Li, Q.H. Huo, Research progress on laser surface modification of titanium alloys, Applied Surface Science 242 (2005) 177-184.
- [4] H. Kim, R. Camata, S. Lee, G. Rohrer, A. D. Rollett, Y. K. Vohra, Crystallographic texture in pulsed laser deposited hydroxyapatite bioceramic coatings. Acta Materialia 55 (2007) 131-139.
- [5] K. A. Khor, A. Vreeling, Z. I. Dong, P. Cheang, Laser treatment of plasma sprayed HA coatings, Mater. Sci. Eng. A. 266 (1999) 1.
- [6] C. Chen, D. Wang, Q. Bao, L. Zhang, T. Lei, Influence of laser remelting on the microstructure and phases constitution of plasma sprayed hydroxyapatite coatings. Applied Surface Science 250 (2005) 98-103.
- [7] Y. Wang, Y. Li, H. Yu, J. Ding, In situ fabrication of bioceramic composite coatings by laser cladding. Surface & Coatings Technology 200 (2005) 2080 - 2084.

- [8] M. Zheng, D. Fan, X. Li, W. Li, Q. Liu, J. Zhang, Microstructure and osteoblast response of gradient bioceramic coating on titanium alloy fabricated by laser cladding. *Applied Surface Science* 255 (2008) 426-428.
- [9] D. Wang, C. Chen, J. Ma, T. Lei, Microstructure of yttrium calcium phosphate bioceramic coatings synthesized by laser cladding. *Applied Surface Science* 253 (2007) 4016-4020.
- [10] M. Zheng, D. Fan, X. Li, J. Zhang, Q. Liu, Microstructure and in vitro bioactivity of laser-cladded bioceramic coating on titanium alloy in a simulated body fluid. *Journal of Alloys and Compounds* 489 (2010) 211-214.
- [11] R. Comesaña, F. Quintero, F. Lusquiños, M.J. Pascual, Laser cladding of bioactive glass coatings. *Acta biomaterialia* 6 (2010) 953-961.
- [12] L. Hao, J. Lawrence, L. Li, Manipulation of the osteoblast response to a Ti-6Al-4V titanium alloy using a high power diode laser. *Applied Surface Science* 247 (2005) 602-606.
- [13] D. Wang, Z. Tian, L. Shen, Z. Liu, Y. Huang, Influences of laser remelting on microstructure of nanostructured Al₂O₃-13 wt.% TiO₂ coatings fabricated by plasma spraying. *Applied Surface Science* 255 (2009) 4606-4610.
- [14] V. K. Balla, P. Duteil, W. Xue, S. Bose, A. Bandyopadhyay. Fabrication of compositionally and structurally graded Ti-TiO₂ structures using laser engineered net shaping. *Acta Biomaterialia* 5 (2009) 1831-1837.
- [15] V. K. Balla, W. Xue, S. Bose, A. Bandyopadhyay. Laser-assisted Zr/ZrO₂ coating on Ti for load-bearing implants. *Acta Biomaterialia* 5 (2009) 2800-2809.

- [16] Y. Xue, H.M. Wang, Microstructure and wear properties of laser clad TiCo/Ti₂Co intermetallic coatings on titanium alloy. *Applied Surface Science* 243 (2005) 278-286.
- [17] J. D. Majumdar, I. Manna, A. Kumar, P. Bhargava, A.K. Nath, Direct laser cladding of Co on Ti-6Al-4V with a compositionally graded interface. *J. Mat. Proc. Tech.* 209 (2009) 2237-2243.
- [18] F. Gao, H.M. Wang, Dry sliding wear property of a laser melting/deposited Ti₂Ni/TiNi intermetallic alloy. *Intermetallics* 16 (2008) 202-208
- [19] V. Fallah, S. F. Corbin, A. Khajepour. Solidification behaviour and phase formation during pre-placed laser cladding of Ti45Nb. *Surface & Coatings Technology* 204 (2010) 2400-2409
- [20] H. Zhou, F. Li, B. He, J. Wang, B. Sun, Air plasma sprayed thermal barrier coatings on titanium alloy substrates, *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 7360-7367.
- [21] Q. Meng, L. Geng, D. Ni, Laser cladding NiCoCrAlY coating on Ti-6Al-4V, *Materials Letters* 59 (2005) 2774 - 2777.
- [22] Y. Xue, H.M. Wang, Microstructure and properties of Ti-Co-Si ternary intermetallic alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 464, Issues 1-2, 22 September 2008, Pages 138-145.
- [23] S. Sarkar, S. Datta, S. Das, D. Basu, Oxidation protection of gamma-titanium aluminide using glass-ceramic coatings, *Surface & Coatings Technology* 203 (2009) 1797-1805.

- [24] P.C. Tsai, C.S. Hsu, High temperature corrosion resistance and microstructural evaluation of laser-glazed plasma-sprayed zirconia/MCrAlY thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.* 183 (2004) 29.
- [25] C. Batista, A. Portinha, R.M. Ribeiro, V. Teixeira, M.F. Costa, C.R. Oliveira, Surface laser-glazing of plasma-sprayed thermal barrier coatings, *Applied Surface Science* 247 (2005) 313-319.
- [26] C. Batista, A. Portinha, R.M. Ribeiro, V. Teixeira, M.F. Costa, C.R. Oliveira, Morphological and microstructural characterization of laser-glazed plasma-sprayed thermal barrier coatings, *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 2929- 2937.
- [27] C. Batista, A. Portinha, R.M. Ribeiro, V. Teixeira, C.R. Oliveira, Evaluation of laser-glazed plasma-sprayed thermal barrier coatings under high temperature exposure to molten salts. *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 6783-6791.
- [28] R. Krishnan, S. Dash, R. Kesavamoorthy, C. Babu Rao, A.K. Tyagi, B. Raj. Laser surface modification and characterization of air plasma sprayed alumina coatings, *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 2791 - 2799.
- [29] T. Goto, Thermal barrier coatings deposited by laser CVD, *Surface & Coatings Technology* 198 (2005) 367- 371.
- [30] A. Ito, H. Kadokura, T. Kimura, T. Goto, Texture and orientation characteristics of γ -Al₂O₃ films prepared by laser chemical vapor deposition using Nd:YAG laser. *Journal of Alloys and Compounds* 489 (2010) 469-474.
- [31] O. Kessler, Combination of coating and heat treatment processes, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 4046-4051.

- [32] R. Braun, F. Rovere, P.H. Mayrhofer, C. Leyens, Environmental protection of g-TiAl based alloy Ti-45Al-8Nb by CrAlYN thin films and thermal barrier coatings. *Intermetallics* 18 (2010) 479-486.
- [33] I. Shishkovsky, Yu. Morozov, I. Yadroitsev, I. Smurov, Titanium and aluminum nitride synthesis via layer by layer LA-CVD, *Applied Surface Science* 255 (2009) 9847-9850.
- [34] D.E. Alman, J.A. Hawk, The abrasive wear of sintered titanium matrix-ceramic particle reinforced composites, *Wear* 225-229 (1999) 629-639.
- [35] O.N. Dogan, J.A. Hawk, J.H. Tylczak, R.D. Wilson, R.D. Govier, Wear of titanium carbide reinforced metal matrix composites, *Wear* 225-229 (1999) 758-769.
- [36] R.L. Sun, D.Z. Yang, L.X. Guo, S.L. Dong, Laser cladding of Ti-6Al-4V alloy with TiC and TiC-NiCrBSi powders, *Surface and Coatings Technology* 135 (2001) 307-312.
- [37] X. Wu, Y. Hong, Microstructure and mechanical properties at TiCp/Ni-alloy interfaces in laser-synthesized coatings, *Materials Science and Engineering A318* (2001) 15-21.
- [38] Q.W. Meng, T. L. Geng, B.Y. Zhang, Laser cladding of Ni-base composite coatings onto Ti-6Al-4V substrates with pre-placed B₄C+NiCrBSi powders. *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 4923 - 4928
- [39] X. B. Liu, H.M. Wang, Microstructure and tribological properties of laser clad Cr₇C₃/TiC composite coatings on TiAl intermetallic alloy. *Wear* 262 (2007) 514-521.

- [40] Xiu-Bo Liu, Shi-Hong Shi, Jian Guo, Ge-Yan Fu, Ming-Di Wang, Microstructure and wear behavior of $\text{Al}_4\text{C}_3/\text{TiC}/\text{CaF}_2$ composite coating on TiAl intermetallic alloy prepared by Nd:YAG laser cladding, *Applied Surface Science* 255 (2009) 5662-5668
- [41] L. Cai, Y. Zhang, L. Shi, Microstructure and formation mechanism of titanium matrix composites coating on Ti-6Al-4V by laser cladding. *Rare metals* 26 (2007) 342-346.
- [42] Y. Yang, D. Zhang, W. Yan, Y. Zheng, Microstructure and wear properties of TiCN/Ti coatings on titanium alloy by laser cladding. *Optics and Lasers in Engineering* 48 (2010) 119-124.
- [43] A.F. Saleh, J.H. Abboud, K.Y. Benyounis, Surface carburizing of Ti-6Al-4V alloy by laser melting. *Optics and Lasers in Engineering* 48 (2010) 257-267.
- [44] Y. Xiong, J. E. Smugeresky, L. Ajdelsztajn, J. M. Schoenung, Fabrication of WC-Co cermets by laser engineered net shaping. *Mat. Sci. Eng. A*, 493 (2008) 261-266.
- [45] F. Wang, J. Mei, X. Wu, Microstructure study of direct laser fabricated Ti alloys using powder and wire. *Applied Surface Science* 253 (2006) 1424-1430.
- [46] Y. Zhang, Z. Wei, L. Shi, M. Xi, Characterization of laser powder deposited Ti-TiC composites and functional gradient materials, *J. Mat. Proc. Tech.* 206 (2008) 438-444.
- [47] J.J. Candel, V. Amigó, J.A. Ramos, D. Busquets, Sliding wear resistance of TiCp reinforced titanium composite coating produced by laser cladding. *Surface & Coatings Technology* xxx (2010) xxx-xxx.

- [48] H. Choe, S. M. Abkowitz, D. C. Dunand, Effect of tungsten additions on the mechanical properties of Ti-6Al-4V. *Materials Science and Engineering A* 396 (2005) 99-106.
- [49] W. Pang, H.C. Man, T.M. Yue, Laser surface coating of Mo-WC metal matrix composite on Ti6Al4V alloy. *Materials Science and Engineering A* 390 (2005) 144-153.
- [50] V. Ocelik, D. Matthews, J.Th.M. De Hosson, Sliding wear resistance of metal matrix composite layers prepared by high power laser. *Surface & Coatings Technology* 197 (2005) 303- 315.
- [51] Y. Chen, D. Liu, F. Li, L. Li, WCp/Ti-6Al-4V graded metal matrix composites layer produced by laser melt injection. *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 4780-4787.
- [52] F. Wang, J. Mei, X. Wu, Direct laser fabrication of Ti6Al4V/TiB. *J. Mat. Proc. Tech.* 195 (2008) 321-326.
- [53] Y.S. Tian, C.Z. Chen, L.X. Chen, Q.H. Huo. Effect of RE oxides on the microstructure of the coatings fabricated on titanium alloys by laser alloying technique. *Scripta Materialia* 54 (2006) 847-852.
- [54] P.A. Coulon, Gec Alsthom, Resistance to wear of nitriding on titanium alloy using the laser-irradiation technique. *J. Mat. Proc. Tech.* 38 (1993) 247-263.
- [55] V. M. Weerasinghe, D. R. F. West, J. de Damborenea, Laser surface nitriding of titanium and a titanium alloy. *J. Mat. Proc. Tech.* 58 (1996) 79-86.

- [56] S. Sathish, M. Geetha, N.D. Pandey, C. Richard, R. Asokamani, Studies on the corrosion and wear behavior of the laser nitrided biomedical titanium and its alloys, *Materials Science and Engineering C* 30 (2010) 376-382
- [57] H.C. Man, S. Zhang, F.T. Cheng, X. Guo, In situ formation of a TiN/Ti metal matrix composite gradient coating on NiTi by laser cladding and nitriding, *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 4961 - 4966.
- [58] Y. Pu, B. Guo, J. Zhou, S. Zhang, H. Zhou, J. Chen, Microstructure and tribological properties of in situ synthesized TiC, TiN, and SiC reinforced Ti3Al intermetallic matrix composite coatings on pure Ti by laser cladding, *Applied Surface Science* 255 (2008) 2697-2703.
- [59] J.M. Yellup, *Surface and Coatings Technology* 71 (1995) pp 121-128.
- [60] Y.P. Kathuria, *Surface and Coatings Technology* 97 (1997) pp 442-447.
- [61] E. Akman, A. Demir, T. Canel, T. S?nmazçelik, *Journal of materials processing technology* 209 (2009) pp 3705-3713.
- [62] L. Sexton, S. Lavin, G. Byrne, A. Kennedy, *Journal of Materials Processing Technology* 122 (2002) 63-68.
- [63] R.R. Boyer, *Materials Science and Engineering A*213 (1996) pp 103-114.
- [64] S. Barnes, N. Timms, B. Bryden, *Journal of materials processing technology* 138 (2003) pp 411-416.
- [65] V. Fallah, S. F. Corbin, A. Khajepour, *Journal of materials processing technology* 210 (2010) pp 2081-2087.
- [66] J. DuttaMajumdar, L. Li, *Materials Letters* 64 (2010) pp 1010-1012.

- [67] F. Caiazzo, F. Curcio, G. Daurelio, F. Memola, *Journal of Materials Processing Technology* 149 (2004) pp 546–552.
- [68] S. Zhou, X. Dai, X. Zeng, *Applied Surface Science* 255 (2009) pp 8494–8500.
- [69] M. Qian, L. C. Lim, Z. D. Chen, W. L. Chen, *Journal of Materials Processing Technology* 63 (1997) 590-593.
- [70] U. de Oliveira, V. Ocelik, J.Th.M. De Hosson, *Surface & Coatings Technology* 197 (2005) 127– 136.
- [71] R. Jendrzewski, G. Sliwinski, M. Krawczuk, W. Ostachowicz, *Computers and Structures* 82 (2004) 653–658.
- [72] ANSI AWS D17.1 Specification for fusion welding aerospace applications.
- [73] S. Zekovic, R. Dwivedi, R. Kovacevic, *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 47 (2007) pp 112-123.
- [74] K. Zhang, W. Liu, X. Shang, *Optics & Laser Technology* 39 (2007) pp 549-557.
- [75] T. Hua, C. Jing, L. Xin, Z. Fengying, H. Weidong, *Journal of Materials Processing Technology* 198 (2008) 454–462.
- [76] J. Kim, Y. Peng, *Journal of Materials Processing Technology* 104 (2000) 284-293.
- [77] V. Amigó, J. J. Candel, J. M. Amado, A. Yañez, *Revista de Metalurgia* xx (2011) xx.

[78] Ahmed T, Rack HJ. Materials Science and Engineering A (1998) pp 243:206

[79] R. Banerjee, P.C. Collins, D. Bhattacharyya, S. Banerjee, H.L. Fraser, Acta Materialia 51 (2003) pp 3277–3292.

PUBLICACIONES DERIVADAS DE ESTE TRABAJO

Revista Indexada

- V. Amigó, J. J. Candel, J. M. Amado, A. Yañez, Rev. Metal. Madrid xx (2011) xx. Evaluación de la oxidación superficial de recubrimientos de Ti6Al4V obtenidos por recubrimiento por láser. El artículo ha sido aceptado y está pendiente de publicación.
- J. J. Candel, V. Amigó, P. Franconetti, J. M. Amado. Surf. Coat. Tech (2011). Parametric study of titanium coaxial laser cladding process. El artículo está en proceso de segunda revisión tras pasar el primer corte.

Publicaciones en congreso

- XII Congreso nacional de propiedades mecánicas del sólido. Aranzazu-Guipuzkoa. 2010. V. Amigó, J. J. Candel, J. M. Amado, A. Yañez. Evaluación de la oxidación superficial de recubrimientos de Ti6Al4V obtenidos por recubrimiento por láser. Este artículo en congreso está relacionado con la publicación en revista de metalurgia.