

TESIS DOCTORAL

**ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL DE RECUBRIMIENTOS
COMPUESTOS DE CARBURO DE TITANIO Y MATRIZ DE
TITANIO DEPOSITADOS POR LÁSER.**



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Autor: Juan José Candel Bou

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA

MECÁNICA Y MATERIALES

Directores:

Dr. Vicente Amigó Borrás

Dr. David Busquets Mataix

Enero 2012

A mi familia por educarme para ser quien soy y a Patricia por su cariño y apoyo.

AGRADECIMIENTO

Me gustaría agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación del Gobierno de España la financiación recibida a través del programa de Formación de Personal Investigador con la ayuda BES-2009-013589 asociada al proyecto de investigación MAT2008-06882-C04-04, en la Universidad Politécnica de Valencia.

Además, mi más sincero agradecimiento al grupo METCOMP y especialmente a mis directores de tesis, al instituto tecnológico AIDO y a la Universidade Da Coruña por su apoyo a lo largo de la investigación.

RESUMEN

Las aleaciones de titanio poseen una excelente resistencia mecánica específica combinada con una gran resistencia a la corrosión y oxidación. No obstante, su comportamiento frente al desgaste es pobre y limita su uso en muchas aplicaciones para la industrial naval, aeronáutica y petroquímica.

En este trabajo se propone utilizar el recubrimiento por laser o “laser cladding” para depositar capas de material compuesto de matriz de Ti6Al4V reforzado con diferentes contenidos en peso de partículas cerámicas duras de carburo de titanio (TiC) con el fin de mejorar el comportamiento frente al desgaste.

Se trata de un trabajo experimental complejo ya que el titanio posee una enorme reactividad con la atmosfera que dificulta enormemente su procesado por láser. Por este motivo, se ha diseñado una tabla de experimentación que permite estudiar el procesado por laser en varias etapas de complejidad creciente para analizar el efecto de las variables por separado.

La experimentación se ha dividido en cuatro etapas: primero se analiza el efecto de las variables de procesado por laser para recubrir Ti6Al4V con polvo de Ti6Al4V y obtener la ventana de procesado, luego se ha estudiado el efecto de la adición de diferentes fracciones de TiC y se han fabricado recubrimientos por solape de cordones, tercero se caracteriza el comportamiento frente a desgaste en seco para determinar las condiciones óptimas de procesado, finalmente se estudia en profundidad las transformaciones metalúrgicas que ocurren en los recubrimientos considerados como óptimos con el fin de proponer posibles mejoras.

Los resultados experimentales muestran que el procesado por laser de titanio requiere un estudio completo para optimizar las condiciones de procesado. Solo mediante un plan de experimentos adecuado ha sido posible triplicar la productividad del proceso y obtener recubrimientos de Ti6Al4V libres de defectos como grietas, poros y oxidación. En este sentido, el uso de helio como gas de protección supone una ventaja absoluta frente al argón por su mayor potencial de ionización para evitar la formación de plasma.

La resistencia al desgaste depende estrictamente de dos factores: el contenido de TiC y los parámetros del procesado por laser. No solo es fundamental maximizar el contenido en partículas duras sino también mantener la disolución del TiC en un límite razonable que permita una buena intercara recubrimiento-sustrato evitando la disolución masiva de TiC.

El análisis en detalle de las transformaciones metalúrgicas muestra que las partículas de TiC cuando se disuelven por efecto del calentamiento del laser, luego precipitan en forma de carburo de titanio no estequiométrico (TiCx) con un contenido en carbono menor. Este nuevo compuesto precipita en forma de pequeños glóbulos cuya dureza y módulo elástico es menor. Por tanto, mediante la combinación adecuada de TiC y TiCx puede conseguirse un recubrimiento compuesto cuya dureza y tenacidad sea óptima para mantener una resistencia elevada al desgaste combinada con ausencia de grietas.

RESUM

Els aliatges de titani tenen una excel·lent resistència mecànica específica combinada amb una gran resistència a la corrosió i oxidació. No obstant això, el seu comportament enfront del desgast és pobre i limita el seu ús en moltes aplicacions per a la indústria naval, aeronàutica i petroquímica.

En aquest treball es proposa utilitzar el recobriment per làser o "làser cladding" per dipositar capes de material compost de matriu de Ti6Al4V reforçat amb diferents continguts en pes de partícules ceràmiques dures de carbur de titani (TiC) per tal de millorar el comportament front al desgast.

Es tracta d'un treball experimental complex ja que el titani té una enorme reactivitat amb l'atmosfera que dificulta enormement el seu processat per làser. Per aquest motiu, s'ha dissenyat un tauler d'experimentació que permet estudiar el processat per làser en diverses etapes de complexitat creixent per analitzar l'efecte de les variables per separat.

L'experimentació s'ha dividit en quatre etapes: primer s'analitza l'efecte de les variables de processat per làser per recobrir Ti6Al4V amb pols de Ti6Al4V i obtenir la finestra de processament, després s'ha estudiat l'efecte de l'adició de diferents fraccions de TiC i s'han fabricat recobriments per solapament de cordons, tercer es caracteritza el comportament enfront de desgast en sec per determinar les condicions òptimes de processat, finalment s'estudia en profunditat les transformacions metal·lúrgiques que ocorren en els recobriments considerats com a òptims per tal de proposar possibles millores .

Els resultats experimentals mostren que el processat per làser de titani requereix un estudi complet per optimitzar les condicions de processat. Només mitjançant un disseny d'experiments adequat ha estat possible triplicar la productivitat del procés i obtenir recobriments de Ti6Al4V lliures de defectes com clevills, porus i oxidació. En aquest sentit, l'ús d'heli com a gas de protecció suposa un avantatge absolut enfront del argó per la seva major potencial de ionització per evitar la formació de plasma.

La resistència al desgast depèn estrictament de dos factors: el contingut de TiC i els paràmetres del processat per làser. No només és fonamental maximitzar el contingut en partícules dures sinó també mantenir la dissolució del TiC en un límit raonable que permeti una bona intercara recobriment-substrat evitant la dissolució massiva de TiC.

L'anàlisi en detall de les transformacions metal·lúrgiques mostra que les partícules de TiC quan es dissolen per efecte de l'escalfament del làser, després precipiten en forma de carbur de titani no estequiomètric (TiC_x) amb un contingut en carboni menor. Aquest nou compost precipita en forma de petits glòbuls la duresa i mòdul elàstic és menor. Per tant, mitjançant la combinació adequada de TiC i TiC_x pot aconseguir-se un recobriment compost la duresa i tenacitat sigui òptima per mantenir una resistència elevada al desgast combinada amb absència d'esquerdes.

ABSTRACT

Titanium alloys have excellent specific mechanical properties combined with high resistance to corrosion and oxidation. However, their wear behavior is poor and this limits their use in many industrial applications for marine, aerospace and petrochemical industries.

This thesis proposes the use of laser coating or "laser cladding" to deposit layers of Ti6Al4V matrix composite reinforced with different contents in weight of hard ceramic particles of titanium carbide (TiC) in order to improve its performance against wear.

This is an experimental work since the titanium complex has an enormous chemical reactivity with the atmosphere that greatly hinders its laser processing. For this reason, a table of experiments has been designed to study the laser-processed in several stages of increasing complexity as well as to analyze the effect of variables separately.

The experimentation has been divided into four stages: first the effect of laser processing variables to coat Ti6Al4V with Ti6Al4V powder processing has been analyzed in order to obtain the processing window, then the effect of the addition of different fractions of TiC has been studied. Coatings were produced by overlapping strings, thirdly the wear behavior in dry conditions has been characterized to determine optimal processing conditions, finally the metallurgical transformations that occur in the coatings considering as optimal in order to propose improvements have been studied in depth.

The experimental results show that the laser processing of titanium requires a comprehensive study to optimize the processing conditions. Only through a proper experimental design has been possible to triple the productivity of the process and get free Ti6Al4V coating defects such as cracks, pores and oxidation. In this sense, the use of helium as a shielding gas is an absolute advantage compared to argon because of its higher ionization potential to prevent the formation of plasma.

The wear resistance is strictly dependent on two factors: the content of TiC and laser processing parameters. Not only is essential to maximize the content of hard particles but also to maintain the dissolution of TiC in a reasonable limit that allows good coating-substrate metallurgical bonding avoiding the massive dissolution of TiC.

The detailed analysis of the metallurgical transformations shows that TiC particles dissolve with the laser heating effect, then precipitated as non-stoichiometric titanium carbide (TiC_x) with a lower carbon content. This new compound precipitates in the form of small globules of lower hardness and elastic modulus. Therefore, with the right combination of TiC and TiC_x a composite coating can be achieved whose hardness and toughness is optimal for maintaining a high wear resistance combined with the absence of cracks.

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Motivación	1
1.2. Objetivos	4
1.3. Bibliografía.....	5
2. ANTECEDENTES.....	7
2.1. El proceso de laser cladding.....	7
2.1.1. Laser cladding con polvo previamente depositado.....	8
2.1.2. Laser cladding mediante soplado de polvo.....	9
2.2. Modificación por láser de las aleaciones de titanio.....	13
2.2.1. Mejoras en el área de los biomateriales	13
2.2.2. Mejora de la resistencia a elevadas temperaturas	21
2.2.3. Mejora de la resistencia al desgaste	24
2.2.4. Conclusiones acerca del estado del arte.....	32
2.3. Problemática del procesado por láser del titanio.....	33
2.4. El titanio y sus aleaciones	34
2.4.1. Interés industrial.....	34
2.4.2. Características importantes de las aleaciones de titanio ..	35
2.4.3. Fases y estructuras del titanio	37
2.4.4. Metalurgia de las soldaduras de titanio.....	40
2.5. Bibliografía.....	42

3.	PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN	47
3.1.	Ámbito de la investigación.....	47
3.2.	Metodología de trabajo para el procesado láser	49
3.3.	Fases de la investigación	51
3.4.	Cronograma.....	67
3.5.	Descripción de las técnicas de caracterización	68
3.6.	Bibliografía.....	85
4.	TRABAJO EXPERIMENTAL	87
4.1.	Definición de materiales.....	87
4.2.	Definición del equipamiento láser.....	90
4.3.	Plan de experimentos	94
4.3.1.	Plan de experimentos para la fase A.....	95
4.3.2.	Plan de experimentos para la fase B.	100
4.3.3.	Plan de experimentos de la fase C	107
4.3.4.	Plan de experimentos de la fase D	110
4.3.5.	Procedimiento básico de caracterización	114
4.4.	Bibliografía.....	116
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	117
5.1.	Estudio del procesado por laser cladding de Ti6Al4V.....	117
5.1.1.	Parámetros de proceso combinados	118
5.1.2.	Características geométricas medidas	120

5.1.3.	Propiedades térmicas del titanio	121
5.1.4.	Inspección visual de los cordones.....	122
5.1.5.	Análisis geométrico de las plantillas de cordones	126
5.1.6.	Perfiles de dureza.....	137
5.1.7.	Microestructura de los cordones	138
5.1.8.	Conclusiones del procesado.....	142
5.2.	Análisis de la oxidación superficial del Ti6Al4V durante el procesado por láser.....	143
5.2.1.	Forma y microestructura de los cordones analizados	144
5.2.2.	Análisis de la nanodureza	147
5.2.3.	Microanálisis mediante EDS+WDS	149
5.2.4.	Conclusiones	152
5.3.	Evaluación del comportamiento frente al desgaste de recubrimientos compuestos de TiC.....	153
5.3.1.	Nota previa a los resultados	153
5.3.2.	Justificación de la selección parámetros	154
5.3.3.	Microestructura de los cordones	158
5.3.4.	Dureza	161
5.3.5.	Desgaste y fricción.....	163
5.3.6.	Recubrimientos de dos capas	170
5.3.7.	Conclusiones	174

5.4. Evaluación de las transformaciones metalúrgicas durante el procesado por láser de Ti-TiC.....	174
5.4.1. Diagrama de fases C-Ti	174
5.4.2. Análisis mediante microscopía	178
5.4.3. Determinación de las fases presentes mediante DRX....	189
5.4.4. Análisis mediante nanoindentación	198
5.5. Conclusiones	207
5.6. Referencias	208
6. CONCLUSIONES GENERALES	213
7. PUBLICACIONES	217
7.1. Relacionadas con la tesis.....	217
7.2. Derivadas de la tesis.....	221

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Motivación

Las aleaciones de titanio se utilizan cada vez en mayor medida dentro de la industria aeronáutica, naval y petroquímica, debido a su elevada resistencia específica, la gran resistencia a la corrosión y su comportamiento a elevada temperatura [1]. Sin embargo, su aplicación se ve en muchas ocasiones restringida debido a sus malas propiedades en servicio bajo condiciones severas de fricción y desgaste [2,3].

Las especificaciones requeridas no sólo se refieren a resistir condiciones de trabajo más duras en cuanto a sollicitaciones y deformaciones mecánicas. Otros aspectos del comportamiento en servicio como la vida a fatiga y el acabado superficial son claves para extender el ciclo de vida del componente.

Sin embargo, la resistencia al desgaste, al igual que la resistencia a la corrosión, es un fenómeno superficial que está básicamente relacionado con las propiedades de la superficie más que con las propiedades del material másico. Por eso se han desarrollado numerosas técnicas de reparación y/o mejora de las prestaciones basadas en el recubrimiento de zonas concretas del componente pero que encuentran gran cantidad de dificultades técnicas debido a la reactividad del titanio.

Los materiales compuestos másicos ofrecen muchas ventajas en comparación con los materiales metálicos tradicionales y pueden ser otra vía de desarrollo. En concreto, los materiales compuestos de

matriz metálica (MMC) reforzados con partículas duras tienen una elevada dureza, una buena resistencia y tenacidad así como unos costes de producción relativamente bajos. Por todos estos motivos, los MMC han ido encontrando cada vez más aplicaciones dentro de los componentes resistentes al desgaste [4,5]. No obstante, su vida a fatiga y el comportamiento frente a corrosión son aspectos mejorables. En este sentido, la aplicación de recubrimientos MMC sobre componentes de forja o pulvimetalurgia podría ser una mejora.

Hasta la fecha, los materiales compuestos basados en el refuerzo con carburo de wolframio (WC) son los más empleados y extendidos en el mundo industrial, debido a su excelente resistencia al desgaste y elevada tenacidad. Sin embargo, el wolframio posee una baja resistencia a la corrosión en algunos medios corrosivos y su resistencia a elevadas temperaturas restringe su campo de aplicaciones [4].

El carburo de titanio es un carburo extremadamente duro (dureza Vickers de 19.6 hasta 31.4GPa) y resistente a la corrosión, por tanto es un firme candidato para emplearlo en recubrimientos compuestos como refuerzo ya que se espera que el resultado sea una elevada dureza y resistencia al desgaste del compuesto [4-6].

Existe un nuevo procedimiento que se ha ido desarrollando en los últimos años que podría ser interesante para obtener estos recubrimientos compuestos con alta resistencia al desgaste. Está basado en el uso del láser como fuente calorífica y la técnica concreta

se denomina “laser cladding” (LC). Desde el punto de vista práctico, el LC posee una gran cantidad de ventajas basadas en tiempos menores de operación, facilidad de automatización, mayor precisión y menor afectación térmica de la pieza recubierta.

No obstante, desde el punto de vista metalúrgico, esta técnica es poco conocida en la reparación de titanio y se han producido diversos resultados contradictorios en cuanto al comportamiento en servicio del componente reparado.

La explicación a este problema puede estar relacionada con el hecho de ser una técnica relativamente nueva. Además, requiere el desarrollo de toda una nueva metodología en cuanto a la preparación de los componentes, los parámetros y las estrategias de procesado, así como el establecimiento de operaciones post-reparación. Sin embargo, otra posible explicación serían las propias limitaciones de la técnica en cuanto a las transformaciones metalúrgicas que induce en el material y que son desfavorables para el comportamiento en servicio.

Esta idea viene respaldada por el hecho de que la exposición de cualquier material metálico a la radiación láser produce un rapidísimo proceso de calentamiento y enfriamiento muy localizado, llegando a temperaturas muy por encima de la temperatura de fusión del material. De esta manera se produce gran cantidad de transformaciones de fase, la disolución de partículas duras e intermetálicos así como la formación de gran cantidad de fases metaestables debido al impedimento de los mecanismos de difusión durante el enfriamiento.

1.2. Objetivos

El objetivo principal de esta tesis doctoral es el análisis del efecto de las variables del procesado láser sobre la estructura de recubrimientos compuestos basados en matriz de Ti6Al4V reforzada con partículas cerámicas de carburo de titanio (TiC). Adicionalmente se estudiarán las transformaciones metalúrgicas que ocurran en el metal base afectado por el calor.

Para conseguir este objetivo general se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Obtención de mezclas adecuadas para procesar por láser de Ti6Al4V+TiC mediante molienda de polvos comerciales, recurriendo si fuera necesario a molinos de alta energía.
- Análisis del efecto de la adición de diferentes porcentajes de TiC en la distribución de constituyentes, contaminación del producto, evolución morfológica, reducción de tamaño de partícula y transformación de fases durante el recubrimiento por laser cladding.
- Optimización de los principales parámetros del procesado por laser cladding (Potencia, Velocidad, Caudal de polvo y gases de protección).
- Caracterización microestructural de los recubrimientos mediante las técnicas de microscopía necesarias para determinar la microestructura.
- Determinación de las fases presentes mediante Difracción de Rayos X.

- Determinación de la dureza y módulo elástico de los recubrimientos mediante técnicas de indentación.
- Comparación del comportamiento tribológico de los recubrimientos respecto a los materiales empleados como sustrato.

1.3. Bibliografía

- [1] Tian YS, Chen CZ, Li ST, Huo QH. *Appl Surf Sci* 2005; 242 (2): 177-184.
- [2] Sun RL, Yang DZ, Guo LX, Dong SL, *Surf Coat Tech* 2000; 132 (2): 251-255.
- [3] Cai L, Zhang Y, Shi L. *Rare metals* 2007; 26: 342-351.
- [4] Hussainova I. *Wear* 2003; 255: 121-125.
- [5] Hussainova I. *Wear* 2005; 258: 357-365.
- [6] Kübarsepp J, Reshetnyak H. *Wear* 1994; 177:185-193.

2. ANTECEDENTES

Antes de planificar la experimentación, es importante introducir el proceso del recubrimiento por láser o “laser cladding” para comprender su problemática y justificar las ventajas de la técnica concreta de cladding que se ha elegido. A continuación se expondrá el estado del arte acerca de la modificación superficial por láser de aleaciones de titanio, no sólo mediante cladding sino con otras técnicas láser afines. Esto permitirá esclarecer los principales retos futuros y detallar la problemática específica del procesado del titanio. Además, se detallarán las principales familias de recubrimientos compuestos que se están aplicando sobre titanio para justificar la elección de materiales realizada. Por último, se hará una breve descripción de las aleaciones de titanio, su metalurgia física y las transformaciones que tienen lugar durante su soldadura.

2.1. El proceso de laser cladding

El objetivo principal del laser cladding (LC) es recubrir un metal con otro formando una sólida unión interfacial o soldadura sin disolver el metal del recubrimiento o “clad” con el sustrato. En general, la disolución 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 las más comunes son las de polvo pre-depositado, 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 pirólisis o fotólisis así como las basadas en la electrodeposición inducida por láser. Estas últimas escapan al alcance de este trabajo, en este apartado sólo se comentarán las técnicas relacionadas con el aporte de polvo: polvo pre-depositado y soplado de polvo.

2.1.1. Laser cladding con polvo previamente depositado.

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 polivinílico. 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 disolución 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.

2.1.2. 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 desde un dispositivo que lo alimenta con un caudal constante, ver figura 1.

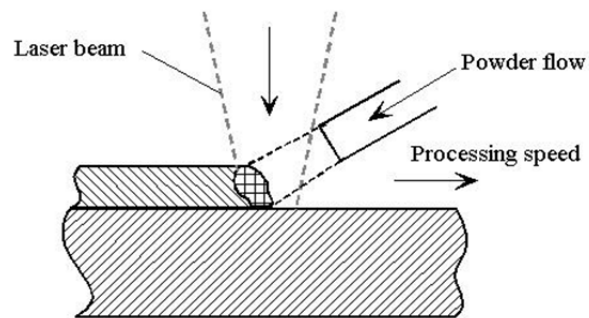


Figura 1. Esquema del proceso de laser cladding con boquilla lateral.

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 sólo se consigue depositar alrededor del 40% del polvo soplado y además no se obtiene un buen recubrimiento debido a que todo el polvo debe salir de un único orificio. Por estos motivos se han desarrollado numerosos dispositivos comerciales basados en boquillas coaxiales.

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 un gran orificio coaxial 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.

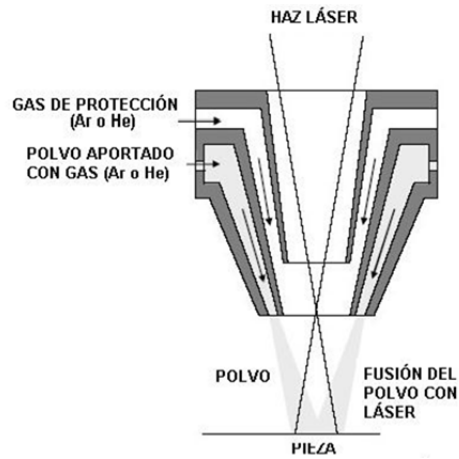


Figura 2. Esquema de funcionamiento de una boquilla coaxial.

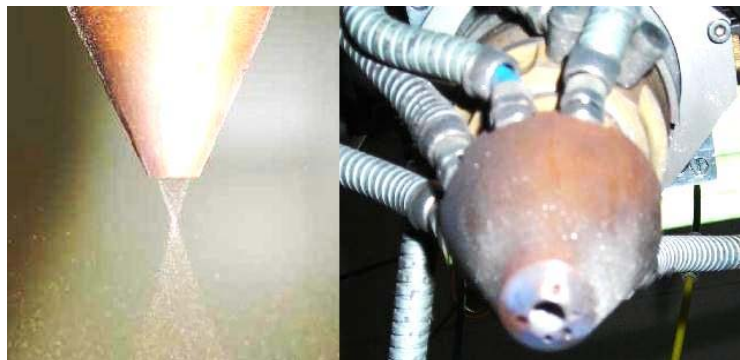


Figura 3. Boquillas coaxiales comerciales: cortina de polvo (izquierda) y de 3 orificios (derecha).

La tecnología ha evolucionado con gran rapidez en los últimos años y en la actualidad se pueden encontrar sistemas coaxiales 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.

Aunque el proceso de laser 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 laser cladding.

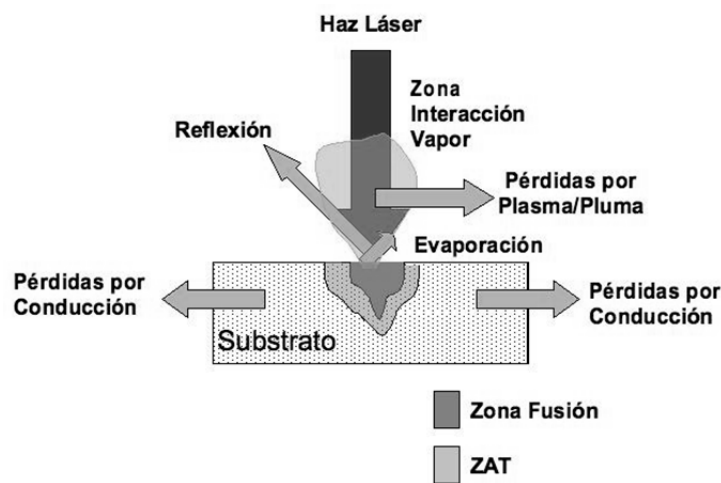


Figura 4. Balance energético del proceso de laser cladding.

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 laser cladding.

Estudios realizados por Gedda 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 energía restante es reflejada en un 50% aproximadamente, otro 10% es perdida en la formación de plasma y el 40% restante es aprovechada por el cladding, siendo el 10% necesario para fundir el polvo y el 30% restante para fundir el sustrato [2].

El alimentador de polvo también juega un papel crucial ya que debe conseguir una alimentación lo más estable posible, porque cualquier oscilación queda reflejada en el cordón depositado. Por otro lado, la precisión también es muy importante ya que se puede 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 adaptados para laser cladding.

2.2. Modificación por láser de las aleaciones de titanio.

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.

2.2.1. Mejoras en el área de los biomateriales

Las aleaciones de titanio son ampliamente utilizadas como material para implantes ya que poseen unas propiedades excelentes de biocompatibilidad. 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, estudios realizados por M. Zheng han demostrado que la variación en la composición del polvo para compensar la pérdida de fósforo durante su procesado, favorece 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, ver

figura 5 [9]. Además, gracias al control del proceso, se favorece la formación de HA y β -fostato tricalcico (β -TCP), responsables de la proliferación celular. No obstante, según M. Zheng, 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] ver figura 6.

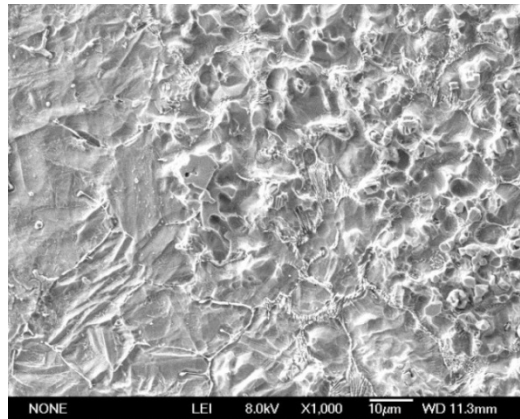


Figura 5. Micrografía de la intercara entre el sustrato de Ti6Al4V y la biocerámica gradual. Se aprecia una excelente unión metalúrgica así como ausencia de poros o grietas. (Imagen por cortesía de M. Zheng).

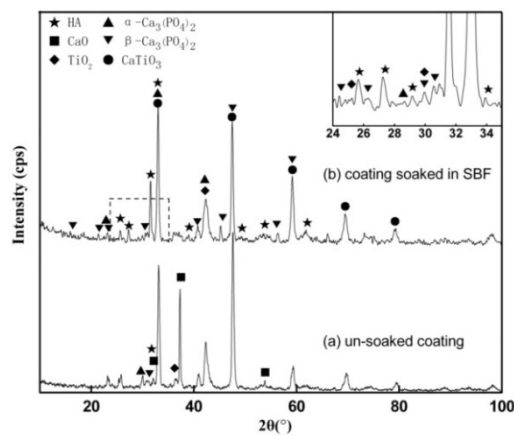


Figura 6. Patrones de difracción XRD de recubrimientos de HA por laser cladding: (a) antes del test biológico (b) después de 14 días (cortesía de M. Zheng).

El vidrio bioactivo también es un material muy interesante para utilizarlo 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 vidrio que presente una curva, ángulo de mojado vs temperatura, gradual. Además debe minimizarse las tensiones térmicas y esto requiere ajustar el coeficiente de expansión térmica del material. Ambos aspectos sólo 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 láser (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 [12].

Recubrimientos duros bioinertes

La mejora de la resistencia al desgaste de los implantes tipo articulación, como las prótesis de rodilla, 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 directamente mediante laser cladding.

En la proyección por APS+LSR se ha avanzado en la utilización de cerámicas nanoestructuradas [13]. En concreto, Wang et al han trabajado con Al₂O₃+13%TiO₂. 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 laser 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] ver figura 7.

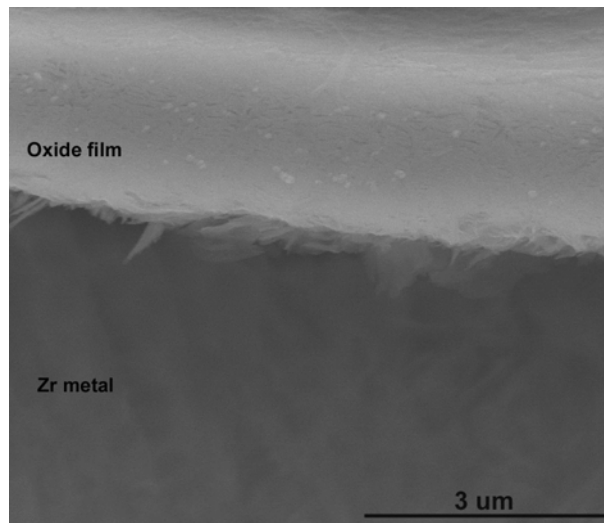


Figura 7. Imagen de microscopía de alta resolución que muestra una fuerte intercarra entre Zr metal y ZrO_2 de un recubrimiento procesado por láser. (imagen por cortesía de V. K. Balla).

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, pueden 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 $\text{TiCo}/\text{Ti}_2\text{Co}$ que endurece la matriz por precipitación. El TiCo presenta una elevada resistencia y alto módulo elástico, mientras que el Ti_2Co posee una dureza superior a 800HV. Xue et al han desarrollado recubrimientos basados en mezcla de polvos elementales ($\text{Ti}+40\%\text{Co}$) 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. No obstante, se trata de un estudio preliminar en el que se ha trabajado con un láser de fibra de 1.1kW, polvo predepositado y sobre sustrato de acero. Su microestructura favorable y elevada resistencia al desgaste lo convierten en un material con buenas perspectivas de futuro [19].

2.2.2. 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 o (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 Ti-6Al-4V comprobando que es posible obtener capas sin grietas ni poros y con una buena unión metalúrgica con el sustrato. Además, se consigue doblar la dureza del sustrato 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 aluminuros de titanio o (TiAl) han sido 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, su resistencia a la oxidación baja considerablemente y por ese motivo se está trabajando intensamente en el recubrimiento mediante TBCs basados en vidrios cerámicos [23]. Dentro de las tecnologías laser, se

ha trabajado en la combinación de la proyección por APS seguida de vitrificado por láser o “laser glazing” así como la deposición química asistida por láser (LA-CVD).

Vitrificado por láser de 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. 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 falta de homogeneidad 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 t' [26]. Todo esto contribuye a un mejor comportamiento, bajo ensayos de oxidación en presencia de sales fundidas a $1000^\circ C$, que los recubrimientos proyectados por APS [27].

El tratamiento por laser glazing también consigue transformar la fase $\gamma-Al_2O_3$ 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 CO_2 de pequeña potencia (500W) y baja velocidad de avance (3mm/s) [28].

Laser CVD

El recubrimiento mediante deposición química en fase vapor o CVD permite obtener TBCs de gran calidad y con una microestructura controlada. Sin embargo tiene una productividad baja 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 procesado 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.

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 100 micras de espesor [29-32].

Diversos recubrimientos basados en óxidos han sido obtenidos con éxito, como Al_2O_3 y la itria estabilizada con circonita o “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 $\alpha-Al_2O_3$ con resultados prometedores [30].

Pero son las capas basadas en nitruros las que podrían presentar mejores propiedades para recubrir las aleaciones de $\gamma-TiAl$ [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].

2.2.3. Mejora de la resistencia al desgaste

El mecanismo habitual para mejorar la resistencia al desgaste de los metales es la inclusión de partículas duras y en este marco se encuadra esta tesis. 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 intermetálicos [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 laser cladding con polvos predeposados 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 partículas poligonales de TiB_2 , dendritas de TiC y whiskers de CrB [38].

Estudios más recientes de X. B. Liu et al (2007) indican que se puede mejorar la resistencia al desgaste por deslizamiento del TiAl mediante recubrimientos de NiCr+ Cr_3C_2 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 Cr_7C_3 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 CaF_2 como lubricante sólido puede mejorarse aún más el resultado. Para ello, es necesario el recubrimiento del CaF_2 con Ni-P mediante “electroless plating” para mejorar la compatibilidad con el NiCr, reducir su flotabilidad y limitar la descomposición durante el recubrimiento por láser [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+ B_4C (20%wt) en una entalla mecanizada y su refusión con láser de CO_2 en modo continuo, el B_4C 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 pre-depositadas de Ti+TiCN (85% wt) con 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 MMCs 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 utilizaron un sistema laser de CO₂ en modo continuo equipado con una boquilla coaxial para generar Ti-MMC sobre sustratos de titanio utilizando soplado de polvo. 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, el cual se incluye en esta presente tesis, utilizamos un sistema laser de Nd:YAG y trabajamos con mezclas de Ti6Al4V+TiC (15, 30 y 60%wt) para recubrir un sustrato 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 (ver figura 8), consigue mejorar la resistencia a desgaste en comparación con los recubrimientos con mayor energía aportada [47].

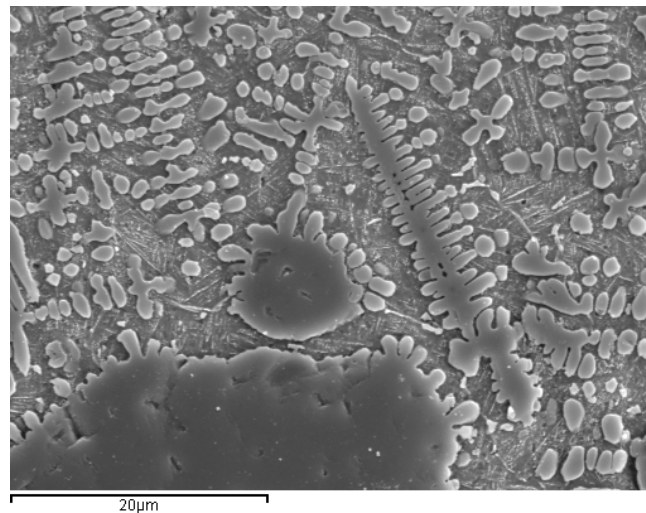


Figura 8. Micrografía SEM de un recubrimiento de Ti6Al4V+60%TiC que muestra el mecanismo de disolución parcial del TiC en la matriz. (trabajo extraído de esta tesis y que corresponde con [47])

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 polvo previamente pegado de Mo-WC con diferentes contenidos de WC (0-100%wt) indican que prácticamente la totalidad del WC es disuelto. Sólo las partículas de WC de mayor tamaño permanecen. Además la estructura formada es de tipo dendrítico y es extremadamente compleja, ver figura 10, 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 comprobado que la interacción entre el metal fundido y las partículas de WC 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].

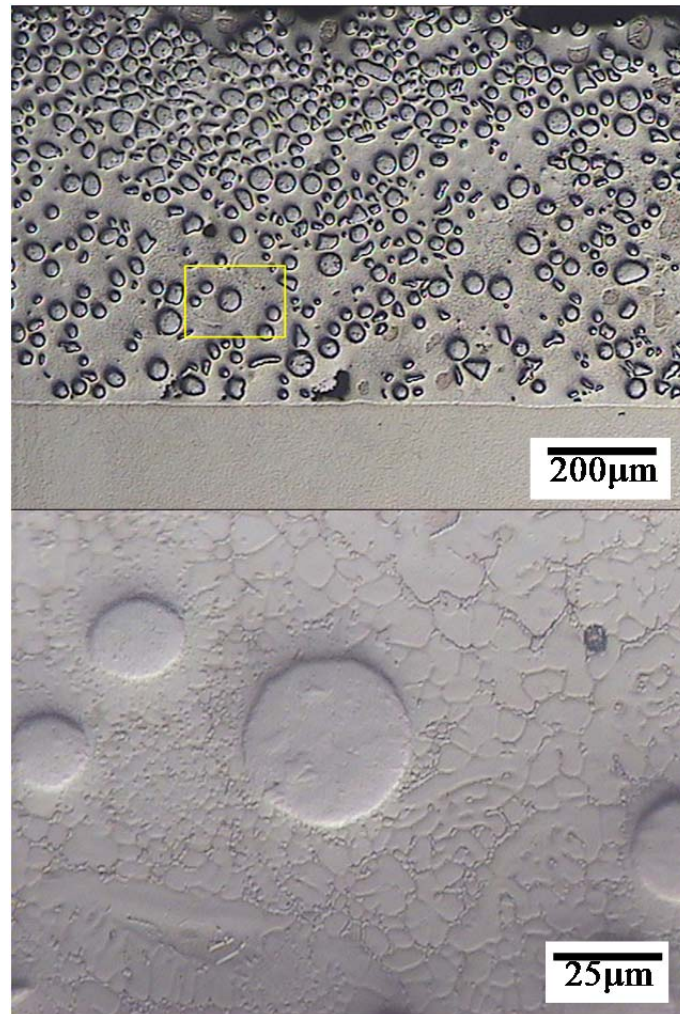


Figura 9. Corte transversal de un recubrimiento de Ti-25Mo-25WC sobre Ti6Al4V. Se aprecia la disolución parcial del WC así como la formación de estructuras celulares complejas de Ti-Mo-W.

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 (ver figura 10) 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 óxidos de tierras raras como el Ce₂O₃ y el Y₂O₃, pueden jugar un papel importante en el refinamiento de la estructura resultante y en la reducción de la fragilidad [53].

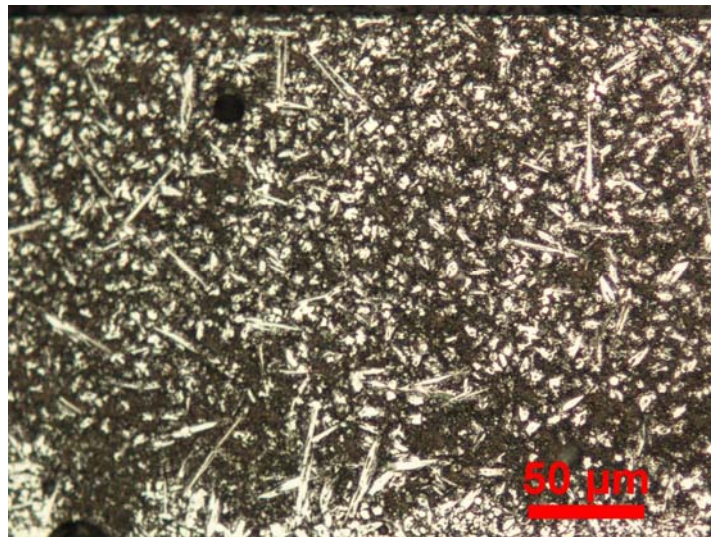


Figura 10. Sección transversal de un recubrimiento de TiAl+TiB₂ que revela la descomposición parcial del TiB₂ poligonal en agujas de TiB.

Por último, es importante destacar los avances en el desarrollo de recubrimientos por láser en Ti-TiN. Desde los años 90, se conoce la posibilidad de obtener una capa dura de TiN sobre titanio mediante la

aleación por láser 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 esta técnica, mediante Nd:YAG pulsado y diferentes combinaciones de Ar/N₂ en 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, ver figura 11.

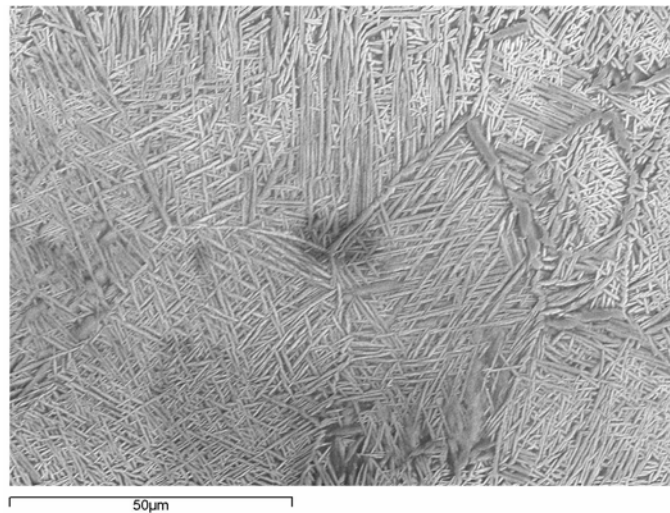


Figura 11. Imagen general de la microestructura que se forma durante el laser cladding asistido con nitrógeno.

Man et al han comprobado que es posible obtener un recubrimiento denso y sin grietas de más de 500 micras de espesor sobre sustrato de NiTi. Gracias al refuerzo se consigue doblar la resistencia al desgaste del sustrato [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 Ti_3Al/TiN . Los resultados son prometedores y pueden ser objeto de futuros trabajos [58].

2.2.4. Conclusiones acerca del estado del arte

A pesar de las múltiples ventajas que supone el uso de nuevas tecnologías laser como el láser 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 CO_2 sigue siendo mayoritario ya que para la refusión superficial de sustratos de titanio y/o de recubrimientos previamente depositados son tecnologías muy competitivas. Así pues, los equipos láser Nd:YAG utilizados en este trabajo son alternativas válidas tanto a nivel de investigación como industrial.

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. Por este motivo, en esta tesis se realizarán recubrimientos formados por varias capas, con el objetivo de analizar la variabilidad de las propiedades.

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 láser 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.

2.3. Problemática del procesado por láser del titanio

Diversos autores que han trabajado en el campo del laser 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 diámetro o “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 queda claro que la temática y objetivo de esta tesis encaja en el ámbito actual de la investigación para la modificación por láser de aleaciones de titanio.

2.4. El titanio y sus aleaciones

2.4.1. Interés industrial

El titanio es un metal de baja densidad que es abundante en la corteza terrestre. El titanio metal ha estado disponible desde comienzos del siglo XX, pero no se han comercializado cantidades significativas hasta después de la segunda guerra mundial. Se extrae a partir del mineral generalmente por la producción de tetracloruro de titanio y su subsecuente reducción por diversos procesos.

Debido al proceso de obtención, el titanio es relativamente caro comparado con otros metales (hierro, aluminio, cobre, etc.) pero cada vez en mayor medida, debido a sus propiedades tan atractivas se va implantando en mayor cantidad de aplicaciones.

El titanio puede ser colado, forjado, laminado y producido por muchos otros métodos de fabricación aunque su procesado es muy costoso debido a la enorme reactividad y su estructura hexagonal compacta que dificulta su conformado. Además, pueden obtenerse estructuras complejas mediante soldadura siempre y cuando se empleen técnicas avanzadas que permitan la correcta protección del proceso.

Inicialmente comenzó a utilizarse en la industria aeronáutica ya que posee la mayor resistencia específica (resistencia por unidad de peso) de todos los metales. A lo largo de los años 60 se fueron desarrollando nuevas aleaciones para la industria aeronáutica, consiguiéndose cada vez mayores prestaciones y siendo el 90% de las aplicaciones de titanio [66].

Sin embargo, las aleaciones de titanio se han ido extendiendo en otros ámbitos de aplicación. Debido a su enorme resistencia a la corrosión, se emplea cada vez con mayor frecuencia en la industria Petroquímica y en aplicaciones Marinas. Pero además, debido a su carácter biocompatible y su menor peso, se ha extendido en el mundo de la biomedicina en la fabricación de prótesis. Finalmente en los últimos años, su uso se ha extendido a otros ámbitos lúdicos como la fabricación de equipos deportivos y joyería, en definitiva, el titanio está de moda.

2.4.2. Características importantes de las aleaciones de titanio

El titanio tiene una densidad de 4.5 g/cm^3 lo cual lo convierte en un metal ligero (40% más ligero que el acero) aunque su densidad está

influenciada por los elementos de aleación. En cuanto a la resistencia mecánica, está fuertemente marcada por el tipo de aleación, en la tabla 1 se resumen las propiedades físicas de las aleaciones empleadas en este trabajo y alguna más como referencia del máximo alcanzable a temperatura ambiente. Se ha resaltado en negrita aquellas diferencias que son importantes para el presente trabajo.

Tabla 1. Propiedades físicas de algunas aleaciones de titanio

Nombre	Dens. g/cm^3	T_{fus} K	Cond. Term. W/mK	Coef. Exp. 10^{-6} $m/m/K$	Calor Espec. J/kgK	Tensión Rotura MPa	Elong %	Mod. Elást. 10^6 MPa	Dureza
Ti puro	4,511	1940	15,57	4,8	518	241	25	10,2	122HV
Ti6Al4V	4,428	1920	3,069	7,56	564	896	10	11,3	396HV
Ti-8Mo- 8V-2Fe- 3Al	4,844	2000	7,5	7,7	525	1310	8	11,0	410HV

El titanio puro tiene la capacidad para crear una capa pasiva y muy adherente en atmósferas oxidantes, esto le confiere una elevada resistencia a la corrosión especialmente en medio acuoso. Esta propiedad la tienen también las aleaciones aunque su resistencia es menor que la del titanio puro. Además, es resistente a la oxidación hasta temperaturas alrededor de los 590° C, no obstante, debido a su enorme reactividad es capaz de atrapar y disolver en los intersticios a elementos como el oxígeno, el nitrógeno y el hidrógeno que perjudican las propiedades mecánicas de las aleaciones de titanio.

El titanio tiene un alto punto de fusión, 1668°C, pero su transformación alotrópica desde la estructura hexagonal compacta

(HCP a baja temperatura) hacia la cúbica centrada en el cuerpo (BCC a alta temperatura) limita su uso a temperaturas por debajo de 550° C.

2.4.3. Fases y estructuras del titanio

Como ya se comentó en el punto anterior, el titanio posee una transformación alotrópica desde HCP (fase alfa) a BCC (fase beta) alrededor de los 880° C. La temperatura de transformación es función del contenido en algunos elementos de aleación (llamados estabilizadores) y está especialmente influenciada por los elementos intersticiales como el nitrógeno y el oxígeno (así como el carbono, lo último de gran importancia en este trabajo). Algunos elementos incrementan la temperatura de transformación (estabilizadores alfa) y otros la reducen (estabilizadores beta). En la tabla 2 se resumen los efectos de los elementos de aleación más comunes.

Tabla 2. Efecto de algunos elementos de aleación

Elemento	Rango (% peso)	Efecto
Aluminio	2-7	α estabilizador
Estaño	2-6	α estabilizador
Vanadio	2-20	β estabilizador
Molibdeno	2-20	β estabilizador
Cromo	2-12	β estabilizador
Cobre	2-6	β estabilizador
Zirconio	2-8	Endurecimiento
Silicio	< 1	Resistencia Creep

Así pues, de forma simplificada se puede decir que las aleaciones de titanio pueden clasificarse en aleaciones de tipo alfa, alfa-beta y beta según la fase mayoritaria que presenta a temperatura ambiente. No obstante, existen clasificaciones más completas en las que aparecen otras aleaciones como las aproximadamente- alfa, o las formadas por fases secundarias (ω , α_2 , γ) que son aleaciones avanzadas con un gran potencial en aplicaciones de altas prestaciones pero que no tienen importancia para este trabajo.

Actualmente, el número de aleaciones de titanio disponibles comercialmente es limitado, mayoritariamente se encuentra el Ti6Al4V (alfa-beta) ya que se emplea en un 45% de las aplicaciones, por este motivo se ha utilizado este sustrato en la tesis. El titanio comercialmente puro también se emplea en gran cantidad de aplicaciones donde se requiere una resistencia a la corrosión muy elevada y la resistencia mecánica no es crítica (30% de las aplicaciones). En el campo de la industria aeroespacial también se emplean pequeñas cantidades de otras aleaciones como por ejemplo Ti5Al2.5Sn (alfa) o Ti13V11Cr3Al (beta) pero es difícil encontrarlas en el mercado (25% aproximadamente entre todas).

Las aleaciones alfa o aproximadamente alfa, se diseñaron para conseguir productos con una resistencia a la corrosión/oxidación pero con prestaciones mecánicas más elevadas que el titanio puro y que fueran tratables térmicamente. Las aleaciones alfa-beta poseen una resistencia mecánica bastante superior gracias a la posibilidad de tratamientos termo-mecánicos basados en la solubilización,

enfriamiento rápido y envejecimiento. Por último, las aleaciones beta contienen gran cantidad de estabilizadores como el Cromo, Vanadio y/o Molibdeno que retienen la fase beta cuando se enfría rápidamente a temperatura ambiente. En este estado son inestables por lo que se emplea el mecanismo de precipitación para endurecer aún más la aleación, aunque su resistencia a la corrosión y temperatura es mucho más baja.

La principal variable de la microestructura de las aleaciones alfa es el tamaño de grano, que determina la resistencia estática y comportamiento creep. En las aleaciones alfa-beta es diferente ya que en la microestructura puede aparecer alfa, beta transformada y beta retenida. Además estos constituyentes pueden presentar morfologías muy diferentes (equiaxial, acicular o en una combinación de ambos). Cada una de estas tipologías tiene sus ventajas e inconvenientes, por tanto su control es muy importante para conseguir las propiedades en servicio requeridas. Por lo tanto, deben ser tenidas en cuenta durante el proceso de reparación por soldadura ya que puede destruirse por completo la microestructura original y generarse otra no deseada. Lo que perjudica enormemente el comportamiento en servicio del material.

Ahora que se han definido las principales características microestructurales de las aleaciones de titanio es momento de exponer las consideraciones generales en cuanto a la metalurgia de la soldadura de las aleaciones de titanio [67] ya que el laser cladding es una técnica de soldadura avanzada.

2.4.4. Metalurgia de las soldaduras de titanio

El titanio tiene una fuerte afinidad por el oxígeno, por lo que en contacto con éste forma instantáneamente una capa superficial muy tenaz e impermeable de TiO_2 . Este comportamiento conduce a la formación de una capa pasiva que le confiere una enorme resistencia a la oxidación/corrosión. La afinidad por el oxígeno se incrementa con la temperatura y por tanto el grosor de la capa aumenta. Sin embargo, por encima de 500°C la resistencia a la oxidación decrece rápidamente y el metal es susceptible a la fragilidad por el oxígeno, nitrógeno y el hidrógeno que se disuelven intersticialmente en el titanio. Así pues, la fusión, solidificación y enfriamiento por encima de 500°C debe ser realizada en atmósfera completamente inerte o vacío lo cual dificulta todo proceso de soldadura. Pero además, debe ser un proceso muy limpio, ya que los contaminantes provenientes del material de aporte, del equipo o del ambiente son muy perjudiciales.

Lo que nos indica el color.

El color de la superficie nos indica el espesor de la capa de óxido que se ha formado. El color plata intenso indica que la capa de óxido es mínima y que el proceso está bien protegido. Un color dorado implica que estuvo bien protegido hasta el enfriamiento por encima de 540°C y que la capa de óxido excedente puede ser eliminada con un cepillo metálico. Si el color es azulado, la contaminación es profunda aunque ocurrió después de que el metal solidificara por tanto si se elimina por mecanizado la capa oscurecida puede repararse la soldadura. Por

último, si el color es blancuzco y el aspecto es parecido al de la tiza, la contaminación se produjo cuando el metal aún estaba líquido y la unión es totalmente incorrecta.

Otro aspecto a analizar es el color de la zona afectada por el calor (ZAC) ya que si aparecen decoloraciones o puntos más claros, es indicativo de que la superficie no estaba suficientemente limpia.

Consideraciones microestructurales.

La microestructura de la soldadura está fuertemente influenciada por el ciclo térmico que impone la propia técnica. Las dos características más importantes son el tamaño y la forma del grano de beta previa que se forma a alta temperatura y las transformaciones que tienen lugar durante su enfriamiento. Además, es importante controlar los defectos que puedan producirse como macro o micro-segregaciones y defectos de solidificación como grietas o poros.

El tamaño de grano de beta previa es especialmente importante controlarlo en las aleaciones de titanio alfa-beta (como es el caso del Ti6Al4V) ya que determinará enormemente sus propiedades mecánicas. Dependiendo del flujo de calor puede producirse un engrosamiento aproximadamente equiaxial en la ZAC o la formación de granos columnares muy grandes en la zona de dilución del baño fundido. Es muy importante destacar que el engrosamiento producido en la ZAC condiciona el crecimiento columnar en el baño fundido. Los nuevos granos de beta del cordón se nuclean de forma epitaxial en los granos de beta previa en el límite de la ZAC que permanece en

estado sólido. Todos estos fenómenos están fuertemente influenciados por la energía específica aportada (P/VD). La formación de beta gruesa causa un gran perjuicio en la ductilidad de la unión formada.

Además de este fenómeno, el control de las transformaciones de fase que se producen es crítico. En particular, hay que controlar la manera en que la fase beta estable a alta temperatura (cúbica centrada en el cuerpo) pasa a fase alfa (hexagonal compacta) ya que las velocidades de enfriamiento muy altas pueden producir la formación de alfa prima de tipo martensítico, cuya dureza y resistencia es superior a la alfa y puede tener un impacto negativo en la ductilidad y tenacidad. Velocidades de enfriamiento más bajas puede formar fase alfa Widmanstätten más beta retenida mezcladas con alfa prima. Este tipo de microestructuras son mejores que las de tipo martensítico ya que tienen una resistencia y dureza elevadas así como una ductilidad mayor que las enteramente formadas por martensita. En la zona de menores temperaturas de la ZAC, puede aparecer alfa primaria dispersa en una matriz de beta transformada [67].

2.5. Bibliografía

- [1] Steen WM: Laser Material Processing, Springer-Verlag, London 2003, Third Edition.
- [2] Ghedda H, Powell J, Wahlstrom G. J Laser Appl 2000; 14: 78-82.
- [3] Tian YS, Chen CZ, Li ST, Huo QH. Appl Surf Sci 2005; 242:177-184.
- [4] Kim H, Camata R, Lee S, Rohrer G, Rollett AD, Vohra YK. Acta Mater 2007; 55:131-139.

- [5] Khor KA, Vreeling A, Dong ZI, Cheang P. *Mater Sci Eng A* 1999; 266 (1-2): 1-7.
- [6] Chen C, Wang D, Bao Q, Zhang L, Lei T. *Appl Surf Sci* 2005; 250: 98-103.
- [7] Wang Y, Li Y, Yu H, Ding J. *Surf Coat Tech* 2005; 200: 2080 - 2084.
- [8] Zheng M, Fan D, Li X, Li W, Liu Q, Zhang J. *Appl Surf Sci* 2008; 255: 426-428.
- [9] Wang D, Chen C, Ma J, Lei T. *Appl Surf Sci* 2007; 253: 4016-4020.
- [10] Zheng M, Fan D, Li X, Zhang J, Liu Q. *J Alloy Compd* 2010; 489: 211-214.
- [11] Comesaña R, Quintero F, Lusquiños F, Pascual MJ. *Acta biomater* 2010; 6: 953-961.
- [12] Hao L, Lawrence J, Li L. *Appl Surf Sci* 2005; 247: 602-606.
- [13] Wang D, Tian Z, Shen L, Liu Z, Huang Y. *Appl Surf Sci* 2009; 255: 4606-4610.
- [14] Balla VK, Duteil P, Xue W, Bose S, Bandyopadhyay A. *Acta biomater* 2009; 5 (5): 1831-1837.
- [15] Balla VK, Xue W, Bose S, Bandyopadhyay A. *Acta biomater* 2009; 5 (7): 2800-2809.
- [16] Xue Y, Wang HM. *Appl Surf Sci* 2005; 243: 278-286.
- [17] Majumdar JD, Manna I, Kumar A, Bhargava P, Nath AK. *J Mater Process Tech* 2009; 209: 2237-2243.
- [18] Gao F, Wang HM. *Intermetallics* 2008; 16: 202-208.
- [19] Fallah V, Corbin SF, Khajepour A. *Surf Coat Tech* 2010; 204: 2400-2409.
- [20] Zhou H, Li F, He B, Wang, Sun B. *Surf Coat Tech* 2007; 201: 7360-7367.
- [21] Meng Q, Geng L, Ni D. *Mater Lett* 2005; 59: 2774-2777.

- [22] Xue Y, Wang HM. *J Alloy Compd* 2008; 464 (1-2): 138-145.
- [23] Sarkar S, Datta S, Das S, Basu D. *Surf Coat Tech* 2009; 203: 1797-1805.
- [24] Tsai PC, Hsu CS. *Surf Coat Tech* 2004; 183: 29-36.
- [25] Batista C, Portinha A, Ribeiro RM, Teixeira V, Costa MF, Oliveira CR, *Appl Surf Sci* 2005; 247: 313-319.
- [26] Batista C, Portinha A, Ribeiro RM, Teixeira V, Costa MF, Oliveira CR. *Surf Coat Tech* 2006; 200: 2929-2937.
- [27] Batista C, A. Portinha A, R.M. Ribeiro RM, V. Teixeira C, C.R. Oliveira CR. *Surf Coat Tech* 2006; 200: 6783-6791.
- [28] Krishnan R, Dash S, Kesavamoorthy R, Babu Rao C, Tyagi AK, Raj B. *Surf Coat Tech* 2006; 200: 2791-2799.
- [29] Goto T. *Surf Coat Tech* 2005; 198: 367-371.
- [30] Ito A, Kadokura H, Kimura T, Goto T. *J Alloy Compd* 2010; 489: 469-474.
- [31] Kessler O. *Surf Coat Tech* 2006; 201: 4046-4051.
- [32] Braun R, Rovere F, Mayrhofer PH, Leyens C. *Intermetallics* 2010; 18: 479-486.
- [33] Shishkovsky I, Morozov Y, Yadroitsev I, Smurov I. *Appl Surf Sci* 2009; 255: 9847-9850.
- [34] Alman DE, Hawk JA. *Wear* 1999; 225-229: 629-639.
- [35] Dogan ON, Hawk JA, Tylczak JH, Wilson RD, Govier RD. *Wear* 1999; 225-229: 758-769.
- [36] Sun RL, Yang DZ, Guo LX, Dong SL. *Surf Coat Tech* 2001; 135: 307-312.
- [37] Wu X, Y. Hong Y. *Mater Sci Eng A* 2001; 318: 15-21.
- [38] Meng QW, Geng L, Zhang BY. *Surf Coat Tech* 2006; 200: 4923-4928.

- [39] Liu XB, Wang HM. *Wear* 2007; 262: 514-521.
- [40] Liu XB, Shi SH, Guo J, Fu GY, Wang MD. *Appl Surf Sci* 2009; 255:5662-5668.
- [41] Cai L, Zhang Y, Shi L. *Rar met* 2007; 26: 342-346.
- [42] Yang Y, Zhang D, Yan W, Zheng Y. *Opt Las Eng* 2010; 48: 119-124.
- [43] Saleh AF, Abboud JH, Benyounis KY. *Opt Las Eng* 2010; 48: 257-267.
- [44] Xiong Y, Smugeresky JE, Ajdelsztajn L, Schoenung JM. *Mat Sci Eng A* 2008; 493: 261-266.
- [45] Wang F, Mei J, Wu X. *Appl Surf Sci* 2006; 253: 1424-1430.
- [46] Zhang Y, Wei Z, Shi L, Xi M. *J Mat Process Tech* 2008; 206: 438-444.
- [47] Candel JJ, Amigó V, Ramos JA, Busquets D. *Surf Coat Tech* 2010; 204 (20): 3161-3166.
- [48] Choe H, Abkowitz SM, Dunand DC. *Mater Sci Eng A* 2005; 396: 99-106.
- [49] Pang W, Man HC, Yue TM. *Mater Sci Eng A* 2005; 390:144-153.
- [50] Ocelik V, Matthews D, De Hosson JTM. *Surf Coat Tech* 2005; 197: 303- 315.
- [51] Chen Y, Liu D, Li F, Li L. *Surf Coat Tech* 2008; 202: 4780-4787.
- [52] Wang F, Mei J, Wu X. *J Mat Process Tech* 2008; 195: 321-326.
- [53] Tian YS, Chen CZ, Chen LX, Huo QH. *Scripta Mater* 2006; 54: 847-852.
- [54] Coulon PA, Alsthom G. *J Mat Process Tech* 1993; 38: 247-263.
- [55] Weerasinghe VM, West DRF, Damborenea J. *J Mat Process Tech* 1996; 58: 79-86.
- [56] Sathish S, Geetha M, Pandey ND, Richard C, Asokamani R. *Mat Sci Eng C* 2010; 30: 376-382.

- [57] Man HC, Zhang S, Cheng FT, Guo X. Surf Coat Tech 2006; 200: 4961-4966.
- [58] Pu Y, Guo B, Zhou J, Zhang S, Zhou H, Chen J. Appl Surf Sci 2008; 255: 2697-2703.
- [59] Yellup JM. Surf Coat Tech 1995; 71: 121-128.
- [60] Kathuria YP. Surf Coat Tech 1997; 97: 442-447.
- [61] Akman A, Demir A, Canel T, Sinmazçelik T, J Mat Process Tech 2009; 209: 3705-3713.
- [62] Sexton L, Lavin S, Byrne G, Kennedy A. J Mat Process Tech 2002; 122: 63-68.
- [63] Boyer RR. Mat Sci Eng A 1996; 213: 103-114.
- [64] Barnes S, Timms N, Bryden B, J Mat Process Tech 2003; 138: 411-416.
- [65] Fallah V, Corbin SF, Khajepour A. J Mat Process Tech 2010; 210: 2081-2087.
- [66] ASM Handbook 2004. Vol 2: Properties & Selection of Non-Ferrous alloys, 1770-1782.
- [67] ASM Handbook 2004. Vol 6: Welding, brazing and soldering, 1953-1962.

3. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

Para conseguir los objetivos que se han planteado en el capítulo 1 es necesario planificar la investigación de manera adecuada. El trabajo experimental se realizará dentro del ámbito de un proyecto de investigación y se dividirá en sucesivas fases que cumplan los objetivos secundarios de manera progresiva. Además, se programarán las fases en un cronograma para calcular el tiempo necesario para desarrollar el trabajo, así como controlar las posibles desviaciones o retrasos que puedan surgir. Finalmente, se describirán las técnicas de caracterización que se utilizarán en cada fase para justificar su uso en base a los objetivos propuestos.

3.1. Ámbito de la investigación

El trabajo experimental de esta tesis se desarrolla dentro del ámbito de un proyecto multidisciplinar del plan nacional de I+D+i (2008-2011) del ministerio de educación y ciencia. El proyecto se denomina “Diseño y evaluación de métodos avanzados de procesado láser para la fabricación con titanio y aluminio – DELATIAL” y está formado por los siguientes miembros:

- AIDO, Instituto tecnológico de Óptica (coordinador). Dirigido por J.A. Ramos.
- UDC, Universidade da Coruña. Dirigido por A. Yañez.
- UCA, Universidad de Cadiz. Dirigido por F. Botana.
- UPV-ITM, Universidad Politécnica de Valencia-Instituto de Tecnología de Materiales. Dirigido por V. Amigó

Los dos primeros centros actúan como centros láser donde se fabricarán los recubrimientos para el proyecto que se incluyen en esta tesis. AIDO monitorizará el proceso para medir la temperatura y UDC simulará el proceso mediante elementos finitos. La UCA trabajará en soldadura y ensayos de corrosión. Finalmente, la UPV a través de su subproyecto “Desarrollo de aleaciones y compuestos para recubrimientos por láser sobre aleaciones de titanio- DACRELAT” se encargará de la selección de materiales así como la caracterización microestructural y mecánica de los recubrimientos para retroalimentar a los demás miembros y seleccionar los parámetros de proceso más adecuados, ver figura 12.

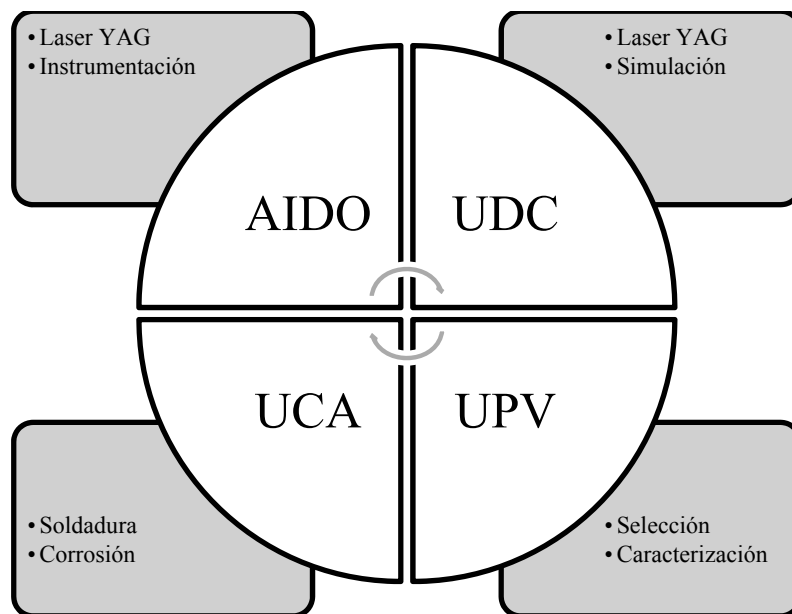


Figura 12. Diagrama del consorcio que forma el proyecto DELATIAL

Dentro de este proyecto se enmarca la ayuda FPI que disfruta el autor de la tesis, por lo que se ha tenido la posibilidad de visitar los

diferentes centros del consorcio para colaborar en el proyecto. A lo largo del periodo de vigencia del proyecto se han realizado diversas estancias breves para desarrollar la experimentación de la tesis.

Para la fabricación de los recubrimientos se ha dividido el trabajo entre UDC y AIDO. La optimización previa del procesado por láser se realizó en UDC, realizando un estudio completo del proceso. A continuación, se fabricaron los recubrimientos MMC en AIDO ya que su equipo era más adecuado teniendo en cuenta los resultados de la etapa anterior.

Finalmente, la mayor parte de la fase de caracterización se realizó en la UPV en las instalaciones propias del Instituto de Tecnología de Materiales. Sin embargo, se ha aprovechado la circunstancia de que el ITM es unidad Asociada del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas CENIM-CSIC por lo que en el año 2011 se realizó una estancia breve de dos meses de duración en el departamento de Metalurgia Física, bajo la dirección del director Manuel Carsi y el investigador Jose Antonio Jimenez. El objetivo fue el de realizar un estudio en profundidad de la microestructura y las transformaciones metalúrgicas que suceden durante el procesado por láser.

3.2. Metodología de trabajo para el procesado láser

La metodología de trabajo será común para todas las fases del trabajo experimental. Se utilizará un procedimiento cíclico en el que se diseñarán los experimentos necesarios para cumplir los objetivos de la fase. A continuación se fabricarán las muestras necesarias mediante

laser cladding. En un primer ciclo serán plantillas formadas por cordones individuales separados por una distancia suficiente. A continuación, se caracterizan las muestras mediante preparación metalográfica, microscopía óptica, electrónica de barrido y medidas de dureza. El resultado final es un informe que se analiza de manera conjunta por todos los miembros del consorcio para decidir las acciones correctoras para el segundo ciclo y seleccionar los parámetros más adecuados. En esta segunda ciclo se fabrican recubrimientos solapados para cada condición seleccionada en la etapa anterior con una extensión suficiente para realizar una caracterización más completa, ver figura 13.

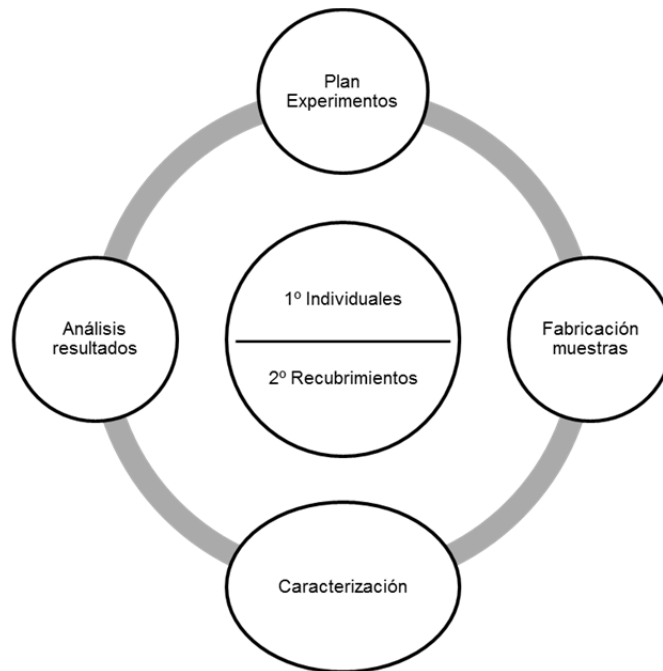


Figura 13. Metodología de trabajo seguida en cada fase del procesado por láser.

Esta forma de actuar permite analizar con precisión el procesado ya que en la primera etapa se evita el efecto que sufre el material por efecto del solape. Para obtener un recubrimiento denso y sin grietas, es necesario solapar los cordones entre sí para que no queden huecos. Es en esta zona en la que se superponen ambos cordones donde el material se ve afectado dos veces por la radiación láser y se producen transformaciones metalúrgicas más complejas. Por eso es necesario realizar dos ciclos en cada etapa de procesado. Solo se realizan solapes con parámetros que ya se consideran apropiados en la etapa anterior.

3.3. Fases de la investigación

La investigación se dividirá en las siguientes fases:

A) *Optimización de las condiciones de procesado por láser de aleaciones de titanio.*

El objetivo de esta fase es determinar la denominada “ventana de proceso” para procesar por laser cladding el titanio. Concretamente, se fijará un rango para cada parámetro de proceso (potencia del láser, velocidad de avance...) para que puedan obtenerse recubrimientos que cumplan unas especificaciones mínimas.

En este primer paso, se simplifica el problema reduciendo la complejidad que significa trabajar con recubrimientos compuestos o disimilares del substrato. Se utilizará polvo de Ti6Al4V como material de aporte y chapa de Ti6Al4V como material base. De esta manera se

simplifica el problema metalúrgico para estudiar en detalle el problema del procesado por láser.

Para abordar el problema real de la producción de un recubrimiento, esta fase se subdividirá en dos sub-fases:

A1) Fabricación de plantillas de cordones

Se denomina plantilla de cordones a un trozo de chapa metálica de material base o sustrato sobre el que se deposita una combinación de cordones individuales. Las dimensiones de la chapa serán suficientes para que puedan separarse los cordones de manera que no se afecte a ningún otro cordón cada vez que se deposite el siguiente.

En cada plantilla se varía los principales parámetros del proceso por láser de manera ordenada. Para cada plantilla se fijan tres parámetros que son el tipo y cantidad de gas de protección, así como la cantidad de polvo. Las variables serán los dos parámetros principales del láser: la potencia del láser y la velocidad de avance del cabezal. Se fijan diversos niveles de potencia del láser y para cada uno de ellos, diferentes saltos de velocidad de avance del cabezal, ver figura 14. De esta manera se cubre todo el espacio mediante experimentos concretos bien distribuidos en todo el rango de variación.

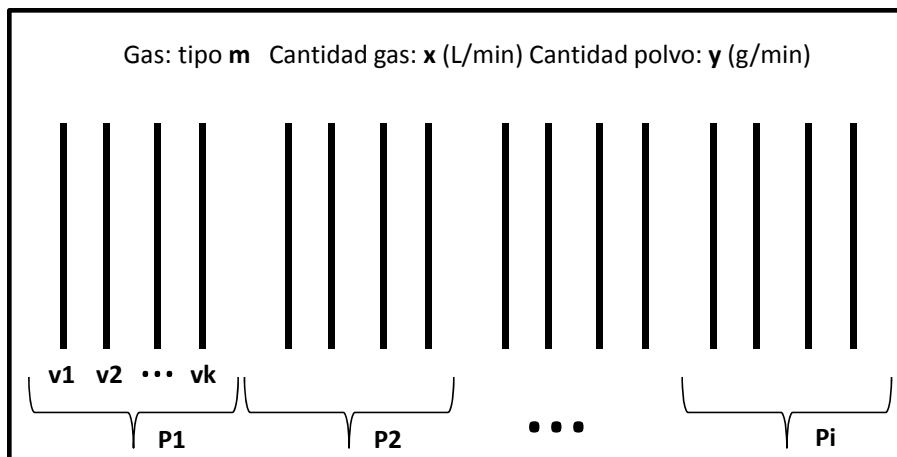


Figura 14. Esquema de una plantilla de cordones. Se fija el tipo y cantidad de gas, así como la cantidad de polvo aportado. Se varía de manera controlada la potencia (P_i) y la velocidad de avance del cabezal (v_k).

El objetivo es analizar el efecto de las variables de proceso y cubrir todas las diferentes posibilidades que ofrece la técnica. De esta manera podrá seleccionarse un número reducido de combinaciones de parámetros para fabricar recubrimientos solapados en una etapa posterior.

Los *criterios de selección de las condiciones óptimas* serán tres:

- Menor Zona Afectada por el Calor (ZAC) en el sustrato.
- Reducida o nula oxidación superficial del cordón.
- Alta productividad, entendida como elevado volumen depositado por unidad de tiempo.

A continuación se justificará la importancia de cada uno de estos criterios, aunque se explicará con más detalle en el capítulo de resultados y discusión.

La *afectación térmica* del material base es perjudicial por dos motivos:

- El calentamiento modifica la microestructura del sustrato a elevada temperatura. Aumentará el tamaño de grano dentro del campo de existencia de la fase beta y producirá microestructuras martensíticas durante el enfriamiento.
- La acumulación de calor en el sustrato reduce la velocidad de enfriamiento del cordón por conducción y esto dificulta la protección frente a la oxidación ya que el material permanece más tiempo a elevada temperatura.

La *oxidación del titanio* es un fenómeno muy perjudicial y debe reducirse o eliminarse en la medida de lo posible. La reacción del titanio con el oxígeno influye en su resistencia mecánica y ductilidad [1]. Por tanto, debe evitarse la oxidación del recubrimiento, en particular siempre que el material deba trabajar bajo fatiga.

Maximizar la *productividad* siempre es un criterio adecuado para reducir costes. Pero en el caso del procesado por láser es fundamental debido a las características intrínsecas del proceso. El diámetro del haz del láser es pequeño y esto reduce la superficie que se puede recubrir en cada pasada. Por tanto, si el tamaño del componente es grande y los parámetros no están optimizados para maximizar la productividad puede requerirse de muchas horas e incluso días para recubrir una pieza, con el aumento del coste asociado.

A2) Fabricación de recubrimientos por solape de cordones

Partiendo de la ventana de proceso de la fase anterior se fabricarán recubrimientos por solape de cordones individuales. El número de condiciones diferentes y la extensión de cada recubrimiento deberán ser suficientes para valorar el efecto de la acumulación del calor al solapar diferentes pasadas.

Los criterios de selección serán los mismos que en la fase anterior, pero deberán tenerse en cuenta nuevas variables como la estrategia de fabricación y el porcentaje de solape entre cordones.

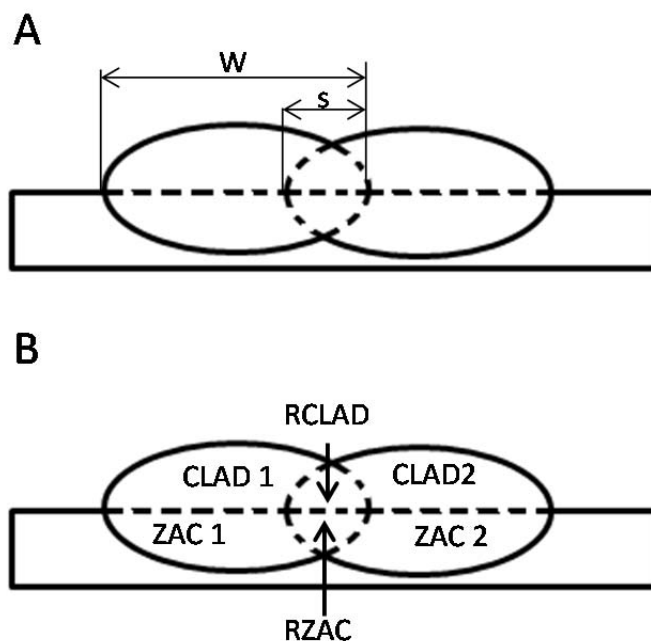


Figura 15. Esquemas de representación de un solape de cordones.

En la figura 15A se muestran dos cordones solapados. El solape s se expresa como un porcentaje de la anchura de cordón W medida en la fase anterior de plantillas de cordones. La elección del solape condiciona las dimensiones de cada una de las zonas diferentes que aparecen en un recubrimiento. Sobre el sustrato se genera un volumen o “CLAD” y entre ambos aparece una zona doblemente afectada por el calor y en la que se supera el punto de fusión “Reheated clad o RCLAD”. Por debajo, en el sustrato se genera una zona afectada por el calor sin llegar al punto de fusión “ZAC” y entre ambas pasadas aparece una zona doblemente afectada por el calor sin llegar a la fusión “RZAC”.

Por tanto, en esta sub-fase se prestará especial atención a las zonas específicas que aparecen al solapar, la RCLAD y la RZAC ya que presentarán características únicas. El resultado será un informe en el que se indicarán las condiciones más adecuadas para procesar recubrimientos de Ti6Al4V sobre Ti6Al4V.

B) Obtención de recubrimientos compuestos de Carburo de Titanio (TiC) con matriz metálica de Titanio.

En esta segunda fase ya se conocerá la ventana de procesado del titanio por lo que se podrá diseñar una plantilla de cordones adecuada para reducir la experimentación. Esto es necesario puesto que aparece una nueva variable a tener en cuenta, la cantidad de refuerzo. Será necesario utilizar diferentes porcentajes de refuerzo por lo que si no se

acotaran los parámetros de procesado por láser cladding (LC) la investigación sería demasiado extensa.

Al igual que en la fase anterior se subdividirá la experimentación en tres sub-fases:

B1) Obtención de mezclas de polvos de Ti+TiC adecuadas para LC.

Para obtener recubrimientos MMC es necesario mezclar previamente el polvo metálico con el refuerzo cerámico antes de que entre dentro del baño de fusión. Para conseguirlo es posible realizarlo de dos maneras:

- Utilizando dos tolvas de polvo en el equipo de laser cladding. En cada una de ellas se coloca un componente y se unen ambas tuberías en un mezclador antes de entrar en el cabezal.
- Mezclando previamente ambos componentes mediante un proceso de molienda.

El primer sistema es el más adecuado para obtener recubrimientos multicapa con función gradual (FGM) ya que permite modificar el contenido de refuerzo de manera sencilla. Autores como Liu y Dupont han depositado diversas capas de Ti+TiC con resultados muy prometedores [2]. No obstante han comprobado que aparece un problema de agrietamiento debido a la coalescencia de las partículas de TiC cuando se utiliza un elevado contenido de refuerzo. Esto es debido al bajo tiempo de interacción de ambos polvos dentro del mezclador así como su diferente densidad.

La alternativa es la molienda previa de ambos componentes. Este sistema presenta la ventaja de poder aplicar la energía necesaria para dispersar correctamente las partículas de refuerzo e incluso variar la distribución de tamaño de las partículas. Zhao et al han comprobado que es un sistema muy adecuado para fabricar mezclas para sistemas de proyección térmica [3]. Se consigue una mejora importante en las propiedades del recubrimiento debido a la mayor homogeneidad del polvo.

Para decidir entre ambas posibilidades se ha tenido en cuenta que:

- El equipo laser disponible no tiene sistema de pre-mezcla, por lo que habría que diseñarlo.
- Se cuenta con una gran variedad de medios de molienda/mezcla en nuestro grupo de investigación.
- Se pretende depositar recubrimientos de una capa o dos como máximo, con el contenido de refuerzo más elevado que sea posible.

Por tanto, se utilizará un sistema de molienda previa adecuado para conseguir los siguientes objetivos específicos:

- Aumentar la fluidez de la mezcla para que el sistema de soplado sea capaz de procesar el polvo.
- Dispersar correctamente el refuerzo cerámico
- Evitar la oxidación de la mezcla durante la molienda.

Se evaluará las características de los diferentes polvos utilizados, para decidir qué tipo de sistema de molienda es necesario, así como la necesidad de operaciones adicionales como el tamizado o secado.

Como criterios de selección se utilizarán:

- Medida de la fluidez del polvo.
- Valoración del corte transversal de los cordones.

Se realizarán diferentes mezclas de polvo, empezando por un contenido mínimo de TiC en peso y doblando la cantidad de refuerzo hasta alcanzar un máximo en el que la mezcla no cumpla con los criterios de selección.

B2) Fabricación de plantillas de cordones.

A partir de las mezclas de polvo obtenidas en la fase anterior se diseñará una plantilla de cordones que permita realizar una investigación en profundidad, pero acotada, del efecto de la cantidad de refuerzo. En esta sub-fase algunos parámetros del proceso ya se habrán fijado como el tipo y cantidad de gas de protección.

Diversos autores han destacado la presencia de numerosos defectos cuando se procesan recubrimientos compuestos tipo MMC mediante laser cladding (LC), entre ellos cabe destacar:

- Rotura por la intercara del recubrimiento, grietas y poros [4].
- Disolución masiva de partículas de refuerzo, formación de fases metaestables “in situ” [5].

- Heterogeneidad en la distribución del refuerzo, segregación de fases [6].

Por tanto los criterios de selección de la fase A1 deben tenerse en cuenta aquí también, pero deben completarse con:

- Ausencia de grietas o poros, especialmente en la intercara con el sustrato.
- Estructura del cordón homogénea.
- Estructura con mínima o máxima dilución de carburos.

Este último criterio debe explicarse con más detalle. Se seleccionarán condiciones que permitan la mínima dilución de los carburos primarios aportados a la mezcla; pero también condiciones que produzcan una disolución importante pero cumpliendo con el resto de criterios. El objetivo es comparar ambos tipos de microestructuras ya que existe una cierta discusión en la bibliografía encontrada acerca de cuál es el tipo de estructura más adecuada.

Los carburos primarios poligonales presentan una dureza mayor que mejora la resistencia al desgaste por deslizamiento. Pero los carburos de pequeño tamaño presentan una mayor tenacidad y resistencia al impacto por lo que son muy beneficiosos para inhibir la propagación de las grietas y el choque térmico [7].

B3) Fabricación de recubrimientos por solape de cordones y superposición de capas.

Las plantillas de cordones de la sub-fase anterior para cada contenido de refuerzo habrán permitido seleccionar las condiciones para esta fase. Por tanto se fabricarán recubrimientos con las dimensiones suficientes para realizar una caracterización adecuada.

En primer lugar se obtendrán **recubrimientos de una sola capa** de cordones. Deberá tenerse cuidado en el análisis de las diferentes zonas especificadas en la figura 15, especialmente de las zonas de solapamiento entre cordones. De entre todas las condiciones se seleccionará un número reducido de ellas para el siguiente paso.

En segundo lugar se fabricarán **recubrimientos de dos capas**. Entre cada capa se elevará el cabezal la distancia necesaria para mantener la distancia del cabezal al recubrimiento. Además se programará un tiempo de espera suficiente para permitir que se enfríe la capa anterior.

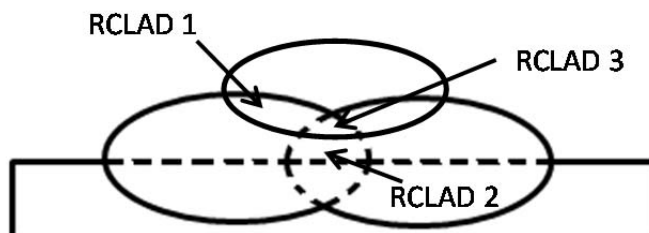


Figura 16. Esquema de representación de un recubrimiento de dos capas.

La superposición de una segunda capa de recubrimiento producirá una estructura mucho más compleja desde el punto de vista del ciclo térmico impuesto, ver figura 16. Aparecerán zonas refundidas una vez (RCLAD1); zonas refundidas una vez y recalentadas por debajo de la fusión otra vez (RCLAD2) y zonas refundidas dos veces (RCLAD3).

C) Caracterización de los recubrimientos frente al desgaste en seco

Al finalizar los recubrimientos de dos capas de Ti MMC se necesita crear una superficie plana para poder realizar ensayos de desgaste por deslizamiento en seco. Por tanto, se rectificará la superficie de todos los recubrimientos obtenidos, incluidos aquellos que no llevaban refuerzo de TiC.

Como criterio de validación de la operación de mecanizado se tomarán las medidas de rugosidad superficial, que deberán ser inferiores a un cierto límite.

A continuación se efectuarán ensayos de desgaste en seco por deslizamiento contra una bola cerámica o también conocido como “Ball On Flat”. Debido a las restricciones dentro del ámbito de investigación del proyecto de I+D en el que se incluye este trabajo, no se puede disponer de una gran cantidad de réplicas para cada condición. Por tanto, no se realizará una caracterización completa frente al desgaste. Se fijarán unas condiciones como estándar y se comparará el comportamiento de los diferentes recubrimientos elegidos.

D) Análisis en detalle de las transformaciones metalúrgicas durante el procesado por laser cladding

Durante las fases anteriores se habrá reducido la ventana de proceso hasta un valor considerado como óptimo, tomando como decisores algunos criterios objetivos definidos en cada fase.

Ahora se analizarán en más detalle las transformaciones metalúrgicas que ocurren durante el procesado por laser cladding de Ti-MMC. El estudio se centrará en condiciones que sean válidas desde el punto de vista industrial y se compararán con otras menos favorables. Para el estudio se utilizarán técnicas avanzadas de caracterización que permitan alcanzar los siguientes **objetivos**:

- Identificar y cuantificar las fases presentes en cada recubrimiento.
- Examinar en detalle la microestructura mediante microscopía de alta resolución.
- Determinar la dureza y módulo elástico de cada fase presente.

El coste en tiempo y recursos de las técnicas necesarias es muy elevado y por este motivo el estudio debe centrarse sobre aquellas condiciones cercanas al óptimo.

D1) Cuantificación de las fases mediante métodos de difracción de rayos X cuantitativos.

La difracción de rayos X es ampliamente utilizada para determinar las fases cristalinas presentes en materiales cristalinos. Además de su

identificación la técnica permite determinar la orientación cristalina de cada una de ellas por comparación con unos patrones estándar, es lo que se conoce como análisis cualitativo. Un ensayo cuantitativo consistirá en determinar además la cantidad de cada una de las fases presentes así como otras propiedades como el tamaño, las deformaciones y la estructura de la cristalita [8].

Este tipo de análisis requiere la medición precisa de cada uno de los picos en cuanto a posición e intensidad. Para ello se requiere un equipo de difracción más avanzado, así como una preparación mejor de las muestras. Además será necesario aplicar un método matemático para analizar los patrones de difracción. En este caso se aplicará el llamado método de Rietveld.

Se efectuarán análisis de difracción de las superficies rectificadas de los recubrimientos seleccionados para determinar las fases presentes sobre la superficie que se desgastará posteriormente. La ventaja de realizar un análisis cuantitativo no sólo será la determinación de la cantidad de cada fase sino también la presencia de tensiones residuales o la descomposición parcial del carburo de titanio por disolución.

Esta fase se ejecutará en colaboración con el departamento de Metalurgia Física del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas.

D2) Análisis de la microestructura de los recubrimientos mediante microscopía electrónica de barrido de efecto campo (FESEM)

La microscopía FESEM se diferencia del SEM en el tipo de cañón de electrones. Este nuevo tipo de microscopía permite generar haces de electrones mucho más finos y con una energía menor. Esto se traduce en un poder de resolución espacial mayor así como un menor nivel de carga electrostática de las partículas no conductoras. Con la tecnología actual es posible obtener resoluciones entre 3 y 6 veces mayores que un SEM normal. Por tanto, es una herramienta ideal para trabajar con pequeños precipitados cerámicos o en la búsqueda de constituyentes traza que sean generados por contaminación.

Otra ventaja inherente al menor voltaje de trabajo es la mejor calidad de los microanálisis realizados mediante espectroscopia de la energía dispersiva de los rayos X generados en la interacción electrón-muestra. El volumen de material de la cual proviene el espectro es mucho menor, por tanto el análisis de las fases será más preciso [9].

Para realizar estas pruebas será necesario realizar una estancia en CENIM-CSIC ya que disponen de un equipo FESEM.

D3) Análisis de los recubrimientos mediante nanoindentación

Dentro de la metodología de caracterización básica se utilizarán técnicas de indentación para medición de la dureza de los recubrimientos. Sin embargo, al tratarse de un material compuesto de

matriz metálica, las técnicas de indentación clásicas presentan ciertas limitaciones.

Entre ellas cabe destacar su poder de resolución limitado debido al tamaño de las huellas. El valor obtenido representa un promedio de la dureza de varios granos de la matriz y de partículas cerámicas cercanas al punto de ensayo.

Para aumentar el poder de resolución de la técnica, así como poder calcular el módulo de elasticidad a nivel local es necesario recurrir a la nanoindentación instrumentada [10].

No obstante, su complejidad y coste en tiempo y recursos es mucho mayor. Por este motivo se utilizará esta técnica solo en la fase de análisis en profundidad de las transformaciones metalúrgicas.

Se realizarán matrices de medidas de nanoindentación en zonas representativas de las diferentes transformaciones a estudiar. Se calculará el módulo de elasticidad y nanodureza en cada una de ellas y se realizará un estudio estadístico para evaluar la distribución de fases.

Complementariamente se examinarán las huellas mediante microscopía FESEM para determinar los mecanismos de fractura y de deformación para posibles correcciones de las medidas. De esta manera se descartarán aquellas huellas que no sean representativas.

3.4. Cronograma

A partir de la definición de las fases de la investigación del apartado anterior y teniendo en cuenta su secuencia lógica es posible programar las fases en el tiempo.

A causa de la extensión del cronograma se ha decidido separar el trabajo del primer año y el del segundo en dos cuadros diferentes.

Tabla 3. Programación de tareas para el primer año de investigación

FASES	Año 2010												
	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic	
A) PROCESADO	■												
A1) Plantillas	■	■	■										
A2) Recubrimientos				■	■	■							
B) TiC-MMC							■						
B1) Molienda							■						
B2) Plantillas								■	■	■			
B3) Recubrimientos											■	■	

Tabla 4. Programación de tareas para el segundo año de investigación.

FASES	Año 2011											
	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic
C) DESGASTE		■										
D) AN. METALURG					■							
D1) DRX					■							
D2) FESEM						■	■					
D3) Nanoindentacion						■	■					
E) PUBLICACIONES	■							■				
F) REDACCION										■		

3.5. Descripción de las técnicas de caracterización

En este apartado se describirán las diferentes técnicas de caracterización y se explicará para qué se utilizará cada una de ellas. Dentro del proceso de caracterización de las muestras se han definido dos niveles de caracterización:

BÁSICO

Se aplicará a todas las muestras fabricadas ya que su objetivo es seleccionar aquellas condiciones que son más adecuadas. Se trata de técnicas básicas para el análisis metalúrgico de cualquier material e incluye: microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM) y medidas de dureza.

AVANZADO

Se aplicará a las muestras seleccionadas como óptimas en cada fase. Este nivel incluye las técnicas más complejas y/o avanzadas y su objetivo es profundizar en el análisis de la microestructura o en las propiedades tecnológicas del material (resistencia al desgaste). Aunque mayoritariamente se aplicarán en las fases C y D del proyecto, alguna de ellas como la espectroscopia por longitud de onda de rayos X (WDS) o la nanoindentación se utilizarán al final de la sub-fase A1. En este caso, son necesarias para evaluar la oxidación superficial de las muestras.

A continuación se describirán sólo las técnicas avanzadas, ya que son menos conocidas y especializadas.

I. Microscopía electrónica de barrido (SEM) equipada con microanálisis de la longitud de onda de los rayos X generados (WDS).

Cuando el haz de electrones que genera el SEM interactúa con cualquier material genera rayos X que son emitidos por fluorescencia. La energía de cada rayo generado es característica del elemento que lo genera. Así pues durante un microanálisis “típico” mediante espectroscopia de la energía dispersiva de los rayos X (EDS), un detector los recoge, cuenta y representa gráficamente en un diagrama como el que muestra la figura 17. En el eje X se representa la energía de cada cuenta recibida y en el eje Y se registra el número de cuentas.

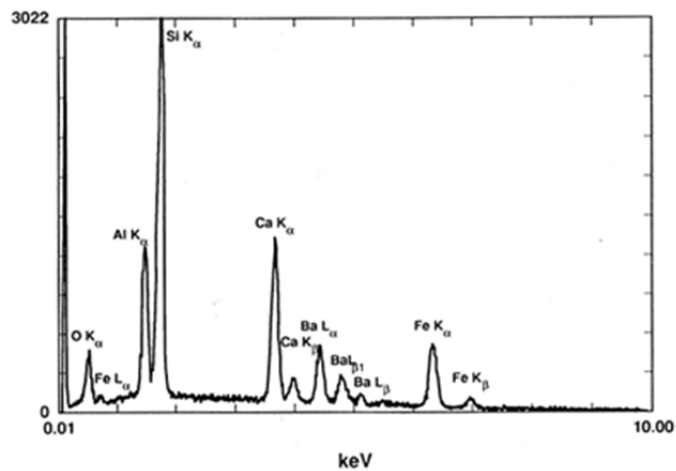


Figura 17. Ejemplo de microanálisis por EDS.

El detector está suficientemente cerca para recoger toda la señal generada, de manera que recoge información de todos los elementos

de manera simultánea. Así pues, esta técnica se caracteriza por su altísima velocidad de adquisición y gran versatilidad.

Sin embargo presenta tres limitaciones:

- Requiere un diámetro de haz elevado para generar suficiente señal. Esto determina un volumen de interacción grande y reduce el poder de resolución. Este es un problema grave para determinar elementos minoritarios ya que su contribución a la señal general es mínima.
- Algunos picos se solapan para varios elementos y provocan que el análisis sea semi-cuantitativo en muchos casos.
- La cantidad de rayos X generados depende del número atómico (Z) del elemento analizado. Es mayor cuanto mayor sea Z . Esto reduce la capacidad de elementos ligeros (por debajo del oxígeno) e incluso la imposibilita (por debajo del carbono).

Con respecto a la tercera limitación, poco puede hacerse para evitarla ya que es intrínseca a la interacción electron-materia. Pero las otras dos pueden mejorarse mediante la espectroscopia mediante longitud de onda (WDS).

En este caso se hace uso de otra característica de los Rayos X generados en la interacción electrón-material. Además de una energía característica, cada elemento emite con una longitud de onda diferente.

Para poder efectuar este tipo de microanálisis, el equipo debe contar con un detector de WDS que tiene una configuración en la que la muestra, el cristal y el detector se sitúan sobre el llamado círculo de Rowland, figura 18.

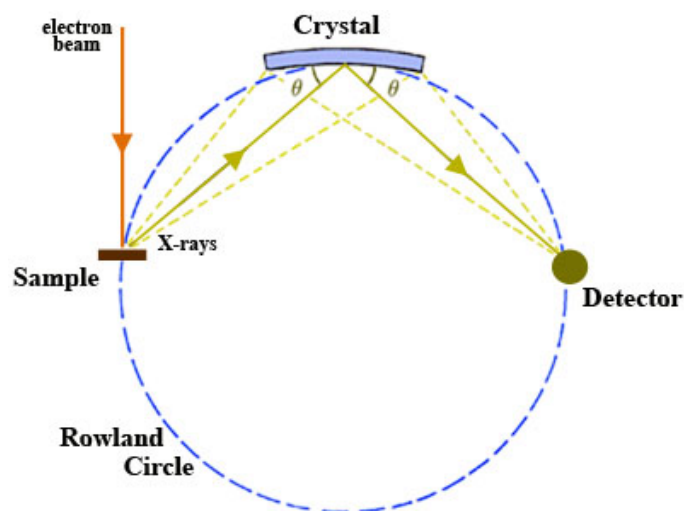


Figura 18. Esquema de funcionamiento del espectrómetro por WDS.

El material del cristal presenta una estructura perfectamente cristalina y unifásica. Por tanto, para una posición concreta del cristal θ dentro del círculo, sólo los rayos X que satisfagan la llamada Ley de Bragg difractarán hacia el detector. De esta manera, se filtra toda la señal generada y solo llega un único pico que se puede cuantificar con precisión en el detector.

Así pues, será necesario conocer “a priori” los elementos presentes en la muestra. A continuación se selecciona el cristal adecuado para ese elemento y el sistema se posicionará en la posición exacta donde se produce la interferencia constructiva.

Para cuantificar la cantidad de cada elemento se utilizan patrones calibrados cuya composición es conocida. El sistema recoge señal durante un tiempo dado para cada ángulo y registra las cuentas recibidas. A partir de aquí el sistema queda calibrado para la muestra objetivo.

La propia tipología de la técnica permite utilizar un haz de electrones más fino y calibrado mediante una apertura. Como no es necesario recoger toda la señal simultáneamente, tan solo será necesario aumentar el tiempo de conteo conforme disminuye la abundancia del elemento.

La precisión del WDS es un orden de magnitud superior al EDS, pero el tiempo de adquisición también. Por tanto, esta técnica permitirá cuantificar elementos minoritarios como el oxígeno aunque el tiempo de adquisición sea elevado.

Para un mayor conocimiento de esta técnica puede consultarse el libro de Goldstein [11].

En este trabajo se utilizará el WDS para analizar la oxidación superficial de los cordones individuales y poder cuantificar el contenido de oxígeno disuelto en la capa superior del cordón.

II. Nanoindentación.

La nanoindentación o indentación instrumentada de ultra baja carga se está empleando para la caracterización de materiales a escala nanométrica. Ahora es una técnica madura que permite la

caracterización rutinaria en la industria de películas delgadas, recubrimientos, cerámicas e incluso metales. Gracias a la elevada precisión de los sensores y actuadores, así como la capacidad de monitorizar los desplazamientos y cargas en tiempo real, de manera continua pueden encontrarse una gran variedad de ensayos diferentes para determinar diferentes propiedades del material (dureza, módulo elástico, tenacidad a la fractura...).

Se trata de una técnica muy completa por lo que aquí solo se realizará una descripción sencilla de las dos modalidades más simples de ensayo que se utilizarán en la tesis: el ensayo simple a carga constante [10] y el ensayo CSM o de medición continua de la rigidez [12]. En ambos casos se utilizará una punta piramidal de tipo Bercovich.

ENSAYO SIMPLE

En este ensayo diseñado por Oliver y Pharr en 1992 se aplica una carga constante (del orden de mili Newtons) durante un tiempo de permanencia conocido y luego se libera la carga. La idea es semejante a la de otros ensayos de dureza, pero en este caso se monitoriza con precisión la carga aplicada y el desplazamiento para obtener un gráfico como el de la figura 19A. Debido a la forma piramidal de la punta Bercovich de diamante, al retirar la carga quedará una huella residual como la que se muestra en la figura 19B.

Los parámetros clave a medir son la carga máxima (P_{\max}), el desplazamiento a carga máxima (h_{\max}) y la rigidez del contacto durante la descarga inicial (S). Este último valor corresponde con la

pendiente de la recta tangente a la curva de descarga en el tramo inicial. Los dos primeros datos son inmediatos, pero para obtener S será necesario ajustar la curva de descarga a una función de tipo potencial para posteriormente calcular su derivada en el punto donde $h=h_{max}$.

$$(1) P = B \cdot (h - h_f)^m$$

$$(2) S = \frac{dP}{dh}(h = h_{max}) = m \cdot B \cdot (h - h_f)^{m-1}$$

Otro problema a solucionar es la determinación de la profundidad real (h_c) que la punta penetra en la muestra ya que se conoce el descenso de la punta, pero debido a la deformación de todo el volumen de material circundante a la punta no coincidirá con el real.

$$(3) h_c = h_{max} - \varepsilon \cdot \frac{P_{max}}{S}$$

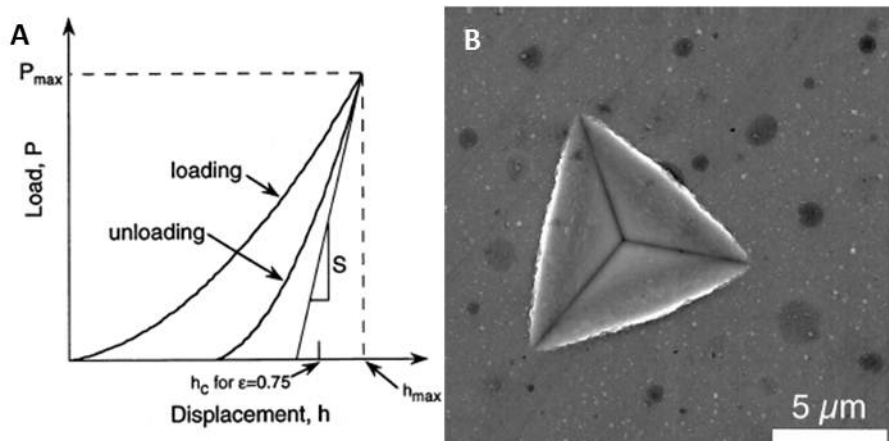


Figura 19. Ejemplo de un diagrama carga desplazamiento de un ensayo simple de nanoindentación sobre alúmina.

Para el cálculo de la dureza será necesario conocer el área real sobre la que se aplica la carga. Para ello se obtiene una función $A=f(h_c)$ que tiene en cuenta la geometría de la punta y el ajuste del desgaste o redondeo mediante la calibración.

Así pues la dureza y módulo de elasticidad efectivo vendrán dados por:

$$(4) H = \frac{P_{max}}{A}$$

$$(5) E_{eff} = \frac{S \cdot \sqrt{\pi}}{2 \cdot \beta \cdot \sqrt{A}}$$

El módulo efectivo tiene en cuenta que se deforman elásticamente ambos materiales, la punta y el material objeto de estudio. El parámetro β depende de la forma del indentador (bercovich $\beta=1,034$). Para calcular el módulo elástico de la muestra sera necesario:

$$(6) \frac{1}{E_{eff}} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_t^2}{E_t}$$

Aunque la idea es sencilla, se puede ver la complejidad real que encierra la técnica incluso en su versión más simple. Pero el problema real aún es mayor ya que inicialmente se experimentó con materiales cerámicos cristalinos formados por una única fase. Al ensayar otros materiales polifásicos pronto se comprobó que podían aparecer numerosos efectos que falseaban los resultados del ensayo. Pueden generarse deformaciones importantes alrededor de la punta, que aumentan el área de contacto real (pile-up effect) así como la generación de grietas que liberan energía incluso por debajo de la

superficie de la huella. En la figura 20 se muestran ejemplos de ambos efectos.

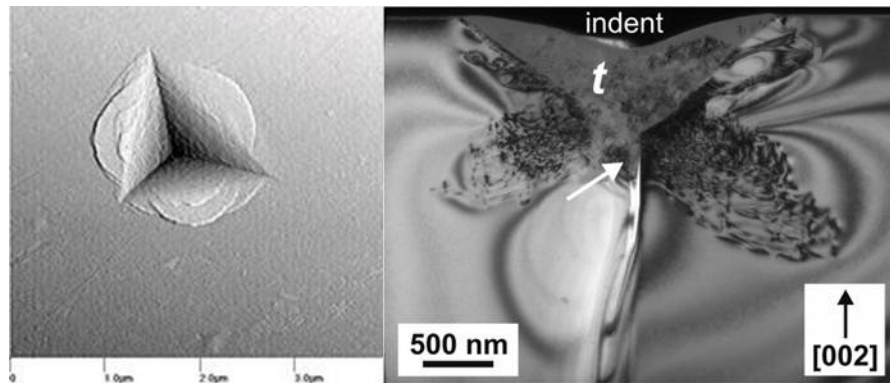


Figura 20. Efecto “pile up” y de deformación sub-superficial que puede aparecer tras la nanoindentación.

Todos estos efectos pueden subsanarse mediante el análisis de las huellas por microscopia electrónica de alta resolución o de fuerza atómica. Pero además, puede recurrirse a una técnica más avanzada conocida como CSM

METODO CSM

Este método consiste en superponer una pequeña señal sinusoidal de frecuencia conocida a la señal principal de aplicación de carga del método simple. Esto permite la medición de la rigidez del contacto S a lo largo de toda la curva de carga y no solo en el tramo de descarga. Así pues, pueden obtenerse gráficos que representen la dureza y el módulo elástico para cualquier profundidad de penetración, ver figura 21.

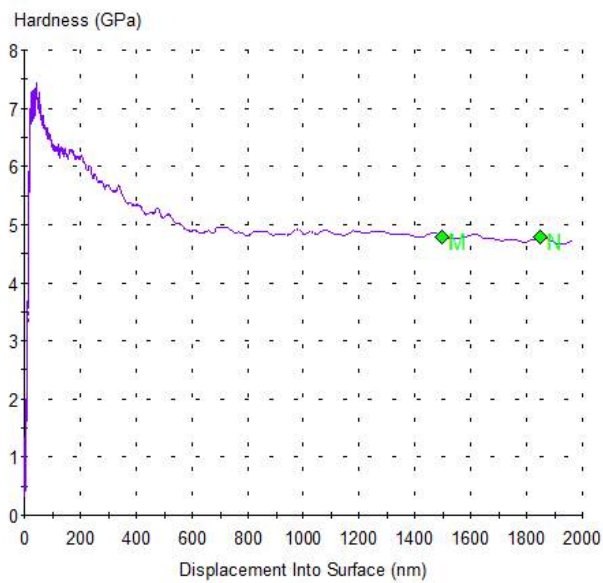


Figura 21. Ejemplo de curva desplazamiento vs dureza obtenida por CSM.

La posibilidad de examinar la evolución de cualquier parámetro posibilita la identificación de mecanismos de fractura, deformación o problemas de contacto. En general, tanto la dureza como el módulo elástico presentarán una evolución semejante en materiales policristalinos. Se produce un aumento progresivo de la dureza conforme disminuya la penetración. Es el conocido como “indentation size effect” y es debido a artefactos por la preparación de la superficie, la calibración de la punta o la propia detección de la superficie.

Este método es mucho más potente y esto supone las ventajas anteriormente mencionadas, pero también presenta inconvenientes. Uno de ellos es la selección de un rango de profundidades que se va a

tomar como “óptimo” para calcular la dureza y/o módulo elástico de una fase. En general suele tomarse un tramo de la curva que sea plano, pero su posición y extensión dependerá del parámetro que se quiera medir e incluso del tamaño de las fases. Otro inconveniente es el mayor tiempo de ensayo para cada medida.

La nanointentación se utilizará para comparar la dureza, módulo elástico y mecanismo de fractura del carburo de titanio presente en los recubrimientos. Se analizará el efecto de la disolución del carburo sobre sus propiedades mecánicas.

III. Método de Rietveld.

Los métodos cuantitativos de análisis de los patrones de difracción de Rayos X permiten cuantificar la cantidad de cada una de las fases presentes. Pero además permiten obtener muchas propiedades de la estructura cristalina del material. Entre ellas cabe destacar la determinación de los parámetros de red de la estructura cristalina, el tamaño de las celdas y la presencia de deformaciones.

Todos los métodos cuantitativos se basan en la medición precisa de la posición y tamaño de los picos de difracción. Posteriormente se realiza un análisis numérico que los compara con unos patrones.

En este apartado se realizará una descripción sencilla del método de Rietveld (MR) para poder entender cómo funciona y para que se ha utilizado. La descripción detallada de la técnica escapa al alcance de esta tesis.

El MR se basa en el análisis del patrón completo. Básicamente consiste en obtener el mejor patrón de difracción posible de todas las fases presentes, su posterior identificación y la comparación de las intensidades observadas y las del patrón mediante métodos numéricos.

Este método utiliza el estándar no para identificar las fases, sino para comparar los factores de escala entre el estándar y la muestra. Por tanto, presenta diversas ventajas:

- Las diferencias composicionales entre el estándar y la muestra son reducidas gracias al ajuste que realiza el software.
- Los picos superpuestos pueden ser separados.
- Los parámetros de red de cada fase pueden obtenerse automáticamente, permitiendo ver el efecto de las soluciones sólidas.

Esta técnica se utilizará para analizar con precisión la descomposición del carburo de titanio estequiométrico inicial (TiC) debido a la disolución a elevadas temperaturas que reducirán el contenido en carbono para formar TiC_x . Además, se determinará el nivel de tensiones residuales del cristal en las diferentes condiciones de procesado consideradas como óptimas.

IV. FESEM.

Los equipos de microscopia electrónica de barrido por efecto campo o “Field Emission Scanning Electron Microscopy” han permitido dar un salto muy importante en el campo de la microscopia de alta resolución

para la ciencia de los materiales. Básicamente su funcionamiento es similar al de un SEM pero se diferencia en la fuente de emisión de electrones.

Los equipos SEM convencionales utilizan una fuente de emisión termoiónica basada en un filamento de W o LaB₆ que se calienta por el paso de corriente eléctrica hasta temperaturas muy elevadas en las que emite electrones.

Los limitantes de las fuentes termoiónicas son su bajo brillo, la evaporación del material del cátodo y la deriva térmica durante la operación. Todos estos problemas pueden mejorarse con una fuente de emisión de efecto campo o cátodo frío, ya que no se calienta durante la emisión.

Para conseguirlo se coloca el filamento en un enorme gradiente de potencial eléctrico. Gracias a la baja temperatura de operación, el filamento de W acaba en una punta mucho más afilada (~100nm) y el campo eléctrico se concentra mucho más de manera que los electrones pueden abandonar el material.

Todo esto se traduce en una imagen más limpia, menos distorsiones electrostáticas y mejor resolución espacial <2 nm (lo que significa 3 o 6 veces mejor que el SEM), ver figura 22. Además, puede trabajarse en un rango de voltaje de aceleración más bajo (0-6.3kV) y se controla mejor la corriente de emisión (1-20 mA).

Teniendo en cuenta todas estas ventajas, el FESEM se utilizará en esta investigación para el análisis en profundidad de las transformaciones metalúrgicas del TiC durante el procesado por láser y para el examen de las huellas de nanoindentación.



Figura 22. Ejemplo de imagen de una estructura de solidificación ultrafina en electrones secundarios del FESEM que se utilizará.

Se prevé que el TiC primario se diluya parcialmente en la matriz de titanio y precipite en forma de pequeños carburos de TiC_x cuyo diámetro puede ser inferior a una micra. El FESEM será fundamental no solo para la observación de la forma, sino también para obtener imágenes de alto contraste tanto en electrones secundarios como retrodispersados. De esta manera podrán identificarse aquellas fases que son diferentes y que requieren un análisis mediante nanoindentación.

Posteriormente, se aprovechará su enorme poder de resolución para analizar las huellas de nanoindentación. El objetivo será observar los mecanismos de agrietamiento, así como posibles artificios que indiquen que la medida realizada no es fiable.

V. Ensayos de Desgaste Pin On Disc.

Los ensayos de desgaste permiten simular el comportamiento que tendrá el material en servicio bajo condiciones de laboratorio. Teniendo en cuenta el tipo de recubrimientos que van a desarrollarse, Este será uno de los ensayos tecnológicos más importantes ya que la resistencia al desgaste es la propiedad que pretende mejorarse.

Existe una amplia variedad de ensayos de desgaste para conocer el comportamiento frente a la abrasión, erosión, fretting-fatiga, etc. En este trabajo se realizarán ensayos de desgaste por deslizamiento en seco de tipo Pin On Disk [13]. Los ensayos se realizarán en un tribómetro de precisión, ver figura 23. La muestra se sitúa fija sobre un plato que gira y el contramaterial permanece fijo sobre la muestra aplicando una fuerza normal conocida. El equipo mide con precisión la velocidad de giro, la fuerza de rozamiento tangencial que soporta el pin y su movimiento vertical.

Se ha seleccionado este tipo de ensayo por su versatilidad:

- Pueden realizarse diferentes tipos de ensayo: en seco, lubricados, en condiciones de tribocorrosión, a elevada temperatura o con presencia de partículas abrasivas.

- Puede seleccionarse el tipo de contacto entre ambas superficies: bola contra plano, plano contra plano o punta contra plano.
- El movimiento relativo puede ser de deslizamiento puro o con rodadura.
- Existe una gran variedad de contramateriales: cerámicos, metálicos o poliméricos.

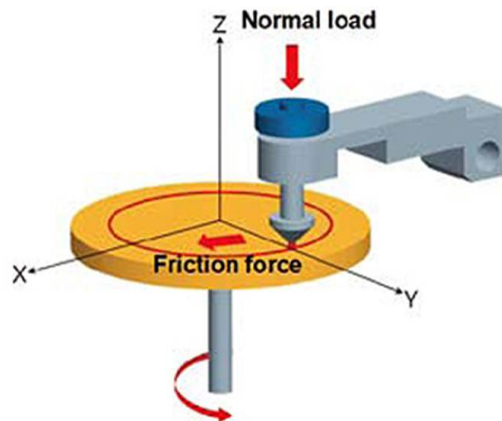


Figura 23. Esquema de funcionamiento de un ensayo Pin On Disc

El resultado de la mayoría de ensayos de desgaste es el cálculo de la tasa de desgaste, entendida como la pérdida de volumen por unidad de fuerza aplicada y metro de deslizamiento ($\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$). Para realizar este cálculo se requiere medir la pérdida de volumen y para ello se mide:

- La pérdida de peso mediante pesada en balanza de ultra-precisión.

- La sección transversal de la huella mediante interferometría de luz blanca o microscopía confocal.

Sin embargo, aunque se trata de un parámetro fundamental, no deja de ser una medida del estado antes y después del ensayo. No aporta información acerca de la evolución del ensayo.

Los tribómetros de precisión permiten observar en tiempo real la evolución del coeficiente de rozamiento y la penetración del pin dentro de la muestra, ver figura 24. Esto es muy importante para el estudio del desgaste de materiales que presentan heterogeneidad microestructural debido a la distribución de las partículas de refuerzo.

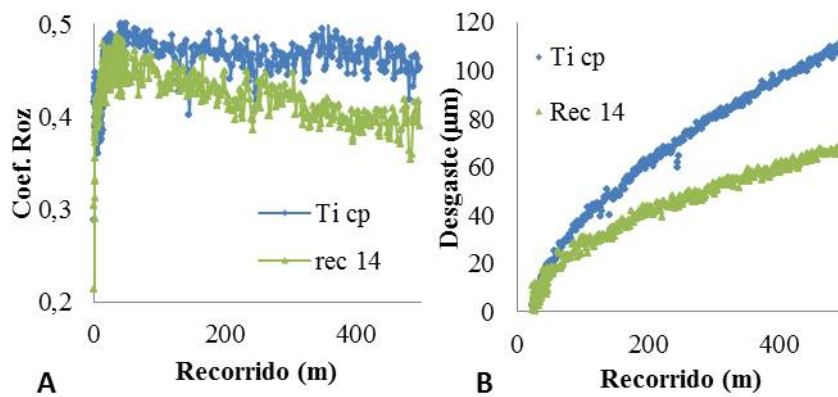


Figura 24. Ejemplo de curvas obtenidas en ensayo Pin On Disc: A) Curva Coeficiente de rozamiento vs Recorrido; B) Curva Penetración pin vs Recorrido.

El estudio del desgaste es una herramienta para comparar el comportamiento en servicio de los diferentes recubrimientos MMC que se van a fabricar. Por tanto, de entre todas las posibles combinaciones de elementos se ha elegido el sistema bola contra plano o “ball on flat”.

El contacto de una bola contra un plano presenta la enorme ventaja de garantizar la isostaticidad del apoyo. De esta manera, el acabado superficial del plano y del propio pin pasa a un segundo plano. Tan solo será necesario comprobar que la rugosidad y planitud del plano sea aproximadamente igual en todas las muestras.

Por otro lado presenta el inconveniente de utilizar una presión de contacto variable ya que el área de contacto aumenta conforme se realiza el ensayo. Para reducir este efecto, la norma ASTM G99 sugiere:

- Evitar huellas que sean más profundas que el diámetro de la bola dividido por seis.
- Utilizar bolas de una dureza mucho mayor que la pista para asumir que la mayor parte del desgaste tiene lugar en la muestra.

Para cumplir el primer punto, se seleccionará un nivel de carga y recorrido que permita cumplir este criterio. En el segundo caso, también es sencillo conseguirlo ya que la aplicación hacia la que va pensada este tipo de recubrimientos es el de los biomateriales. En este campo muchas articulaciones son cerámica-metal por lo que es interesante estudiar el comportamiento tribológico del titanio al deslizar contra cerámica.

3.6. Bibliografía

- [1] Alcisto J, Enriquez A, Garcia H, Hinkson S, Hahn M. Eng Fail Anal 2004; 11: 811–816.

- [2] Liu W, Dupont JN. *Scripta Mater* 2003; 48:1337-1342.
- [3] Zhao L, Zwick J, Lugsscheider E. *Surf Coat Tech* 2003; 168: 179-185.
- [4] Dubourg L, Ursescu D, F. Hlawk F. *Wear* 2005; 258:1745-1754.
- [5] Man HC, Zhang S, Cheng FT. *Scripta Mater* 2001; 44: 2801-2807.
- [6] Yakovlev A, Bertrand P, Smurov I. *Thin Solid Films* 2004; 453 –454: 133–138.
- [7] Dogan ON, Hawk JA, Tylczak JH, RD Wilson RD, Govier RD. *Wear* 1999; 225–229: 758–769.
- [8] Suryanarayana C: *X Ray diffraction, a practical approach*. New York, Kluwer Academic / Plenum Publishers, 1998.
- [9] Brandon DG: *Microstructural Characterization*. John Wiley 2008. Second edition.
- [10] Pharr GM. *Mat Sci Eng A* 1998; 253: 151–159.
- [11] Goldstein J: *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.
- [12] Li X, Bhushan B. *Mater Charact* 2002; 48: 11-36.
- [13] G99-95 ASTM Standard: *Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus*.

4. TRABAJO EXPERIMENTAL

En este capítulo se especifica la experimentación que se ha realizado. El objetivo es explicar cómo se han hecho los ensayos, qué materiales y equipamiento se ha utilizado para el procesado o caracterización así como detallar los análisis realizados.

El trabajo se va a dividir en la definición de materiales, el equipamiento laser utilizado y el plan de experimentos para cada una de las fases planteadas en el capítulo de planificación.

4.1. Definición de materiales

MATERIALES PARA LA FASE DE OPTIMIZACIÓN DEL PROCESADO

En esta fase se prevé un consumo importante de materiales, debido a la cantidad de variables a estudiar por eso es interesante utilizar un substrato barato. Además, se requiere simplificar el problema metalúrgico para analizar en detalle el procesado. Por eso se ha decidido utilizar Ti6Al4V tanto para el polvo como el substrato, ya que sus transformaciones han sido estudiadas en profundidad y su consumo representa el 45% del mercado mundial de aleaciones de titanio.

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 tabla 5.

Tabla 5. Composición en peso de los materiales empleados

% peso	Ti	Al	V	Fe	O	N	C
Ti6Al4V	bal	6,40	4,10	0,12	0,08	0,009	0,01
Polvo TLS	bal	6,05	4,12	0,06	0,15	0,007	0,008
Ti6Al4V ELI	bal	6,12	4,02	0,108	0,007	0,002	
TiC AEE	bal	-	-	-	-	-	18,0

MATERIALES PARA LA FASE DE RECUBRIMIENTOS MMC

En esta fase se han empleado cupones redondos de Ti6Al4V forjado y con unas dimensiones de 50mm de diámetro y 7mm de espesor. Los cupones se han cortado a una medida que sea cómoda para trabajar y facilite su clasificación, así como que tenga un tamaño suficiente para evitar el sesgo cometido por la acumulación de calor al realizar muchos cordones seguidos para aprovechar todo el material. La calidad de este material es superior al de la fase anterior ya que se trata de la designación conocida como ELI o “Extra Low Interstitial” por su bajo contenido en O, N y C, ver tabla 5. Se utiliza en

aplicaciones de biomateriales debido a su mayor resistencia mecánica y a la corrosión.

Para conseguir un procesado correcto es necesario eliminar todas las imperfecciones, óxidos, grasas e igualar el acabado superficial de todos los sustratos empleados. Para ello se ha realizado un tratamiento de desbaste por cepillado y lijado con corindón (P500) automático, ver figura 25. Finalmente, se ha desengrasado las superficies con acetona en un baño de ultrasonidos.

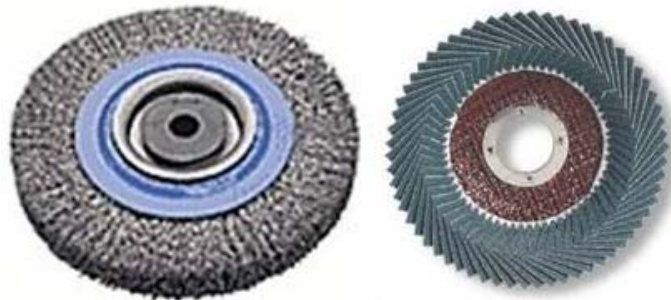


Figura 25. Cepillo y lija empleado para la limpieza de los sustratos.

Mezclas de polvos

En esta fase se han fabricado diferentes mezclas de polvo de titanio y carburo de titanio. El polvo de titanio que actuará como matriz ha sido el mismo de la fase anterior, Ti6Al4V de TLS. Como refuerzo cerámico se ha utilizado carburo de Titanio (TiC) suministrado por Atlantic Equipment Engineers (AEE). Este carburo destaca por su precio competitivo, ausencia de contaminantes y saturación en carbono que asegura la estequiometría del carburo, ver tabla 5. La granulometría del polvo es -325mesh, lo que equivale a un diámetro

de partícula inferior a 44 micras. Los detalles sobre el proceso de mezcla se detallarán en el apartado de plan de experimentos.

4.2. Definición del equipamiento láser

El procesado se ha dividido en dos fases: la optimización de las condiciones de proceso y la obtención de recubrimientos MMC. Por tanto, aprovechando la configuración del equipo de trabajo del proyecto de I+D donde se enmarca esta tesis, se ha dividido el trabajo entre dos centros tecnológicos diferentes.

La optimización de las condiciones de procesado se hizo en el centro laser de la Universidade da Coruña (UDC), ubicado en el campus de Esteiro (Ferrol). La fabricación de los recubrimientos compuestos se hizo en el instituto tecnológico de óptica (AIDO) ubicado en el parque tecnológico de Paterna (Valencia).

Ambos equipos cuentan con una fuente láser de estado sólido Nd:YAG con una longitud de onda de 1064nm pero su rango de potencia, sistema de movimiento y tipo de cabezal son diferentes. Además, son grupos de trabajo complementarios. El grupo de Ferrol está especializado en la simulación por elementos finitos del procesado láser. El grupo de AIDO es especialista en monitorización del procesado por láser. Por tanto, este enfoque ha permitido una visión global del proceso así como aprovechar todo el conocimiento disponible.

EQUIPO LASER DE LA UDC

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 YC50 dotado con boquilla anular que permite formar un cono continuo de polvo, cuyo eje es coaxial con el haz, ver figura 26.

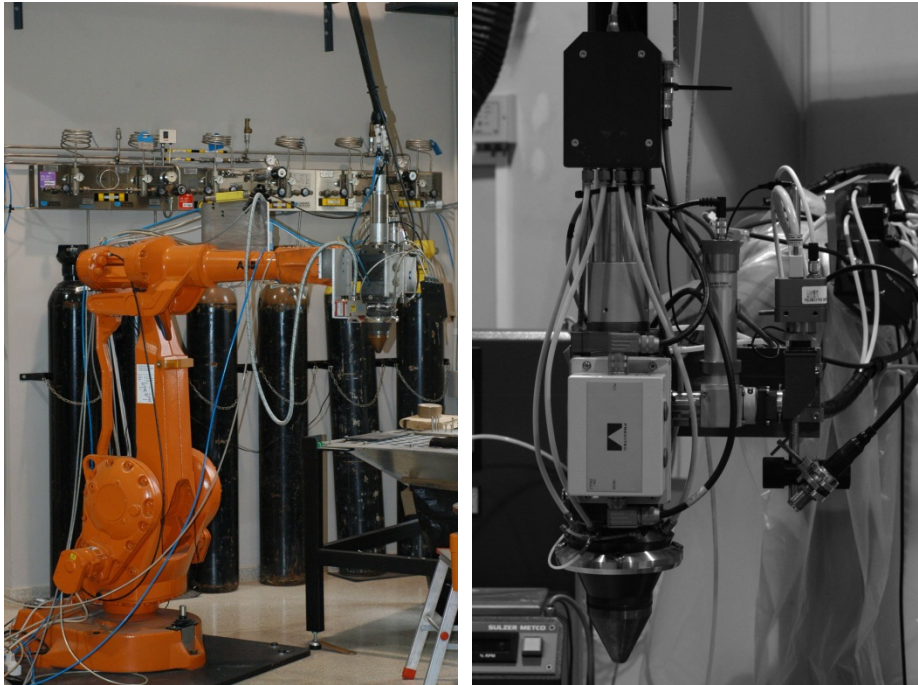


Figura 26. Robot y cabezal coaxial YC50 para procesado por cladding (UDC).

EQUIPO LASER DE AIDO

Se ha utilizado un sistema láser de Nd:YAG, marca TRUMPF modelo HL1006D de 1 KW de potencia máxima en modo continuo, figura 27.



Figura 27. Equipo láser Nd:YAG Trumf 1kW CW (AIDO)

La propagación del haz láser se produce a través de una fibra óptica de 0.6mm de diámetro en el núcleo. El sistema de focalización está compuesto por un colimador con una focal de 200mm que proporciona un diámetro del haz en el foco de 0.6mm.

La experimentación se ha llevado a cabo en ambos casos desenfocando el haz láser hasta obtener un haz de 3 mm (UDC) y 2.5mm (AIDO) aproximadamente, medido con un analizador de haz (Beam Monitor, Primes GMBH) siguiendo la UNE 11.146 para todas las potencias experimentadas.

El perfil de irradiancia del haz a la distancia de desenfoco se corresponde a un perfil aproximadamente gaussiano por degradación del top hat que se genera en el foco (ver figura 28).

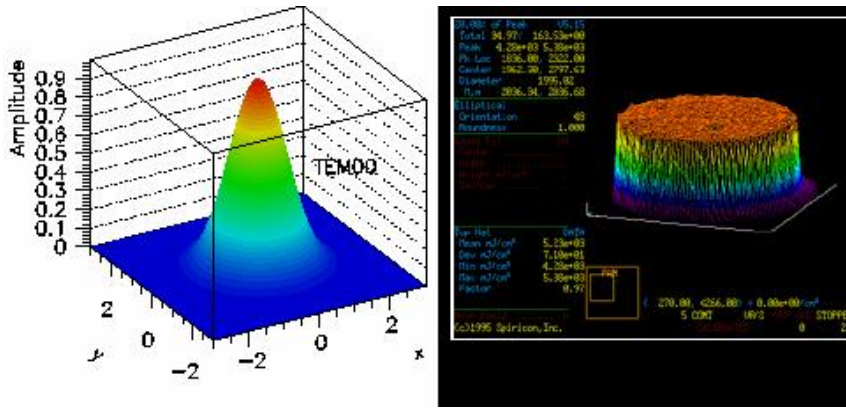


Figura 28. Perfil de irradiancia en la zona de trabajo (Gaussiano) y en el foco (Top-Hat)

Para depositar correctamente el polvo en el interior del baño fundido, así como proteger el proceso de deposición de la oxidación, se ha empleado una boquilla coaxial con 3 orificios separados 120° y un orificio central por el que pasa el haz láser y el gas coaxial de protección, ver figura 29.



Figura 29. Boquilla coaxial y tolva para el polvo empleada en AIDO.

Finalmente, para alimentar el polvo de forma precisa y uniforme a través de la boquilla, así como suministrar los gases de protección y

coaxial se ha empleado un alimentador de SULZER modelo TWIN 10C que permite el uso de dos tolvas diferentes así como el precalentado de los polvos para impedir el apelmazamiento, figura 29.

4.3. Plan de experimentos

A continuación se listan las fases del trabajo que requieren desarrollo experimental. Este listado coincide con lo detallado en las tablas 3 y 4 del capítulo de planificación donde se detalla el cronograma.

A) Optimización de las condiciones de procesado por láser de aleaciones de titanio.

A1) Fabricación de plantillas de cordones.

A2) Fabricación de recubrimientos por solape de cordones.

B) Obtención de recubrimientos compuestos de Carburo de Titanio (TiC) con matriz metálica de Titanio.

B1) Obtención de mezclas de polvos de Ti+TiC adecuadas para LC.

B2) Fabricación de plantillas de cordones.

B3) Fabricación de recubrimientos por solape de cordones y superposición de capas.

C) Caracterización de los recubrimientos frente al desgaste en seco

D) Análisis en detalle de las transformaciones metalúrgicas durante el procesado por laser cladding

D1) Cuantificación de las fases mediante métodos de difracción de rayos X cuantitativos.

D2) Análisis de la microestructura de los recubrimientos mediante microscopía electrónica de barrido de efecto campo (FESEM).

D3) Análisis de los recubrimientos mediante nanoindentación.

4.3.1. Plan de experimentos para la fase A.

La fabricación de muestras se llevará a cabo en el laboratorio de la Universidad Da Coruña en el campus de Esteiro en Ferrol. Las especificaciones del equipo láser se detallan en el apartado 4.2. La caracterización de las muestras se hará en la Universidad Politécnica de Valencia, de acuerdo con el procedimiento que se explica en el punto 4.3.5. Dicho procedimiento será utilizado en las fases A y B como nivel básico de caracterización y se completará con pruebas específicas avanzadas que se detallan en cada sub-fase.

A1) PLANTILLAS DE CORDONES

Para estudiar el efecto de los parámetros de proceso en los cordones, 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 substrato. 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 4 niveles diferentes de potencia (P) y 4 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 6. Esto se traduce en una tabla de experimentos formada por 16 condiciones (tabla 7), 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. En la tabla 7 se indican los valores empleados de tres parámetros combinados: la irradiancia (I), el tiempo de interacción (t) y la energía específica (E). Todos estos parámetros se explicarán en detalle en el capítulo 5 de resultados (ver apartado 5.1), aquí solo se menciona su rango de variación.

Tabla 6. Ventana de procesado analizada en la fase A

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.

Es importante justificar por qué se ha 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 [1].

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 [2].

Tabla 7. Plan de experimentos gradual que se ha utilizado en la fase A.

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

Por este motivo, se ha decidido probarlo también y compararlo con el argón. Tras unas breves pruebas previas, se ha comprobado que

20l/min es suficiente para proteger correctamente la mayoría de condiciones del proceso y por eso se ha fijado esta cantidad.

Una vez fabricadas las muestras se ha seguido el procedimiento de caracterización básica detallada en el apartado 4.3.5.

No obstante, un objetivo específico de esta subfase es valorar el efecto de la oxidación superficial de los cordones sobre las propiedades de los cordones. Por este motivo ha sido necesario utilizar dos técnicas avanzadas: el microanálisis mediante longitud de onda WDS y la nanoindentación.

TECNICAS AVANZADAS PARA LA FASE A1

Antes de atacar químicamente la superficie, se realizaron medidas de dureza y módulo elástico mediante nanoindentación. En concreto se ha utilizado una punta Bercovich para obtener huellas de 2000nm de profundidad, agrupadas en matrices de 4x4, separadas 25 μ m entre sí y a una distancia de 25 μ m del punto más alto del cordón. Para el cálculo de la dureza y módulo elástico se ha seguido el método de Oliver y Pharr.

A continuación, se observaron las huellas con microscopía electrónica de barrido (SEM) y se analizó la composición del material en la zona adyacente de cada fila de indentaciones. Los elementos principales (Ti, Al y V) se obtuvieron mediante microanálisis de energías dispersivas (EDS) y la contaminación en oxígeno mediante microanálisis por longitud de onda (WDS) para aumentar la precisión

de la cuantificación. Se utilizó como patrón una muestra de la zona central de una barra calibrada de Ti6Al4V ELI de composición en peso conocida (89,54%Ti, 6.16%Al, 3.97%V, 0.12%Fe, 0.10%O).

A2) FASE DE RECUBRIMIENTOS

A partir del análisis de los resultados anteriores se han seleccionado cinco condiciones consideradas como óptimas para fabricar diversos recubrimientos solapados. Aparecen remarcadas en negro en la tabla 7 y se detallan todos los parámetros en la tabla 8.

Tabla 8. Condiciones seleccionadas para los recubrimientos por solape.

Ident.	Gas (l/min)	Polvo (mg/s)	I (kW/cm ²)	Solape (mm)
A	Argon, 20	86.7	17.33	1.6
B	Argon, 20	86.7	20	2
C	Helio, 20	86.7	17.33	1.6
D	Helio, 20	86.7	20	2
E	Helio, 20	146.7	20	2.2

Por tanto, se han fabricado 5 recubrimientos diferentes. Cada uno de ellos está formado por siete cordones de 40 mm de longitud. La separación entre cordones es inferior a la anchura de un cordón, por eso se solapan entre ellos. Se ha decidido solapar los cordones al 40% de su anchura. Por eso, para determinar la anchura de solape ha sido necesario preparar metalográficamente primero las plantillas de cordones aunque ya se incluye en la tabla 8 el resultado de la medida por claridad.

En esta sub-fase no ha sido necesaria ninguna técnica de caracterización avanzada por lo que se ha seguido el procedimiento básico de caracterización.

4.3.2. Plan de experimentos para la fase B.

La elaboración de los polvos se llevará a cabo en el laboratorio de pulvimetalurgia de la UPV y la fabricación de muestras en el laboratorio laser de alta potencia de AIDO.

B1) OBTENCIÓN DE MEZCLAS DE POLVOS DE Ti+TiC.

Se ha definido en el punto 4.2 los polvos que se utilizarán en este trabajo. Concretamente se trata de polvo de Ti6Al4V esférico obtenido por atomización en argón que será la matriz metálica de los recubrimientos compuestos. Como refuerzo se utilizará polvo de carburo de titanio (TiC) de morfología irregular y granulometría -325 mesh.

De todas las características de la mezcla, hay dos que son fundamentales:

- La fluidez del polvo, para que pueda soplarse desde la tolva del equipo laser.
- El tamaño de los carburos, ya que no es deseable una dispersión excesiva de tamaño de partículas para estudiar la disolución de los carburos.

Para mejorar estos aspectos la primera operación a realizar será el tamizado del carburo de titanio con el objetivo de separar la fracción

comprendida entre $25 < D < 50$ micras. Para ello se utilizará una microtamizadora equipada con dos tamices de estos diámetros, ver figura 30A.

A continuación se han preparado 3 mezclas distintas de polvo con 15%, 30% y 60% en peso de TiC y Ti6Al4V. Se ha guardado cada una de ellas en un envase de plástico hermético y se ha mezclado durante una hora en una túrbula, ver figura 30B.

La túrbula permite mezclar enérgicamente el polvo sin permitir que el polvo gane oxígeno ya que se introduce en la túrbula el propio envase donde venía el polvo. Además, consigue eliminar los apelmazamientos y no tiene ningún efecto negativo sobre la morfología del polvo. De esta manera se pretende mezclar bien sin reducir la fluidez del Ti6Al4V esférico.

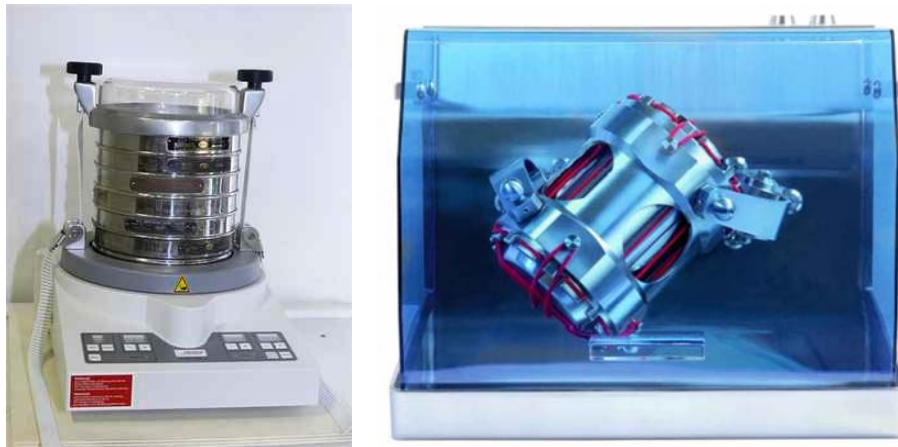


Figura 30. Equipos de preparación polvo: A) Tamizadora; B) Túrbula.

En ningún momento se han abierto los envases que contienen las mezclas hasta su procesado por láser. De esta manera se evita la contaminación del polvo por oxidación o humedad.

Tras el procesado por láser se comprobó que era mucho más difícil procesar el polvo del 60% de TiC que el resto. Por eso se ha efectuado medidas de fluidez del polvo según la norma UNE-EN ISO 4490 para determinar la velocidad de flujo mediante aparato de Hall. El tiempo de fluidez medido para 50.0 g de cada muestra se indica en la tabla 9.

Tabla 9. Resultados de las medidas de fluidez de las mezclas. El polvo con 30%TiC necesitó ayuda adicional con un punzón para comenzar a fluir.

	Ti6Al4V	15%TiC	30%TiC	60%TiC
Tiempo (s)	11	20	34*	No fluye

Efectivamente, el polvo con 60%TiC no fluye bien y por eso se ha tomado esta cantidad como límite superior.

B2) PLANTILLAS DE CORDONES TiC.

A partir de la experiencia previa adquirida en la fase A se ha decidido fijar una serie de parámetros en sus valores óptimos para obtener recubrimientos correctos. Esto es debido a que su influencia sobre las propiedades finales del recubrimiento es menor una vez han sido fijados alrededor de un valor adecuado (muchas veces suministrado por el propio fabricante). De esta manera puede incluirse la cantidad de carburo de titanio como variable sin complicar excesivamente la investigación.

Estos parámetros y sus valores se representan en la tabla 10. Es importante destacar que se ha optado por helio en lugar de argón debido a los problemas de oxidación que presenta el titanio a elevadas temperaturas, por ese motivo se elige el gas con mayor potencial de ionización que existe para reducir la formación de plasma que eleve enormemente la temperatura del proceso.

Tabla 10. Parámetros del proceso fijados.

Parámetro de proceso	Designación	Valor fijado
Posición del colimador	z	-2
Diámetro colimador	ϕ	200mm
Distancia plano trabajo	Z	189mm
Separación boquilla	d	12mm
Gas		Helio
Caudal gas impulsor	C_i	4 l/min
Caudal gas coaxial	C_c	19l/min
Pre calentamiento	T_o	No

Teniendo en cuenta la bibliografía encontrada, así como los objetivos que persigue el trabajo, se ha diseñado una tabla de experimentos que permita analizar la influencia de los parámetros más importantes del LC. Debe remarcarse que se requiere una plantilla lo más ajustada posible debido al coste del material, por tanto debe prestarse especial atención al diseño para sacar el máximo partido a cada cupón, considerando que caben aproximadamente 8 cordones de 25mm se diseña la tabla 11.

Tabla 11. Plan de experimentos propuesto para los cordones de TiC.

Potencia (W)	400	400	500	600	600	600	800	800
Caudal polvo (mg/s)	50 y 83.33 mg/s							
Velocidad (mm/s)	8.3	12.5	16.6	8.3	12.5	16.6	12.5	16.6

En concreto, los parámetros de diseño han sido la cantidad de polvo aportado por unidad de superficie (M/VD) y la energía específica aportada (P/VD). La figura 31 muestra la plantilla seleccionada atendiendo a estos parámetros, en rojo se resalta los parámetros seleccionados para los solapes en la segunda fase. Para ejecutar este plan de experimentos se ha diseñado un programa para el CNC que hará todas las combinaciones de parámetros para un mismo sustrato.

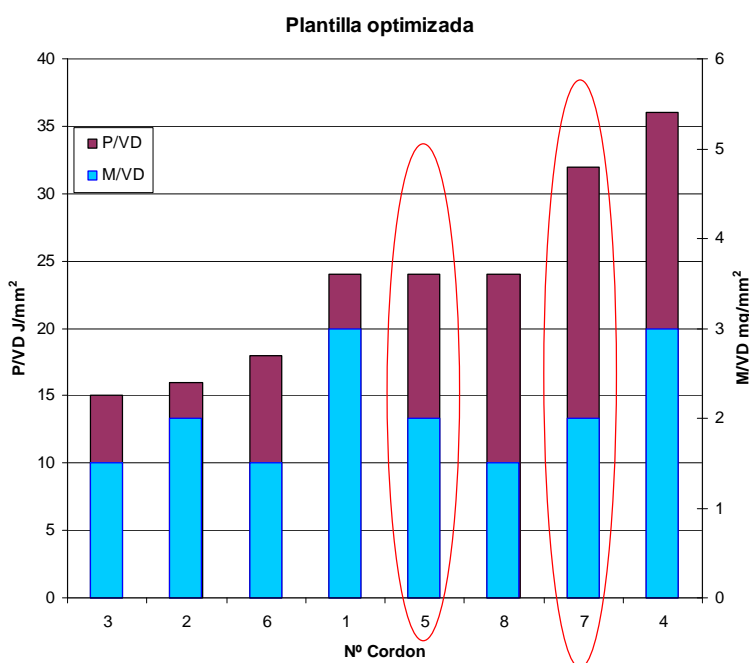


Figura 31. Plantilla diseñada para los cordones de TiC, se remarcan las condiciones que se han considerado como óptimas.

Así pues, teniendo en cuenta que hay 4 polvos diferentes (Ti6Al4V, Ti6Al4V+ 15%TiC, Ti6Al4V+ 30%TiC y Ti6Al4V+ 60%TiC) y que se ha hecho una plantilla sin aportar polvo para tomarla como referencia, se necesitaron un total de 9 plantillas de 8 cordones cada una, con **un total de 72 cordones depositados**.

B3) RECUBRIMIENTOS POR SOLAPE DE CORDONES Y SUPERPOSICIÓN DE CAPAS.

De entre todas las condiciones depositadas en las plantillas, se eligen mediante inspección visual las 2 condiciones que resultan más adecuadas atendiendo a las dimensiones del cordón, ausencia de grietas y mejor interacción partícula-matriz, teniendo en cuenta que sean condiciones suficientemente dispares entre sí para estudiar la influencia de los parámetros. Sin embargo, dependiendo de las características de algunas mezclas, para el 60% de TiC se tuvo que modificar las condiciones cambiando ligeramente el solape y la velocidad de avance puesto que se producía un fuerte agrietamiento como se comentará posteriormente. Los solapes se deciden mediante la medida del ancho del cordón para conseguir un solape del 40%, en la siguiente tabla se muestra las condiciones elegidas:

Tabla 12. Condiciones elegidas para los solapes realizados.

Id	Potencia(W)	Caudal(mg/s)	Velocidad(mm/s)	Solape (mm)	Mezcla
1	600	50	8,3	1	30%TiC
2	800	50	12,5	1,1	30%TiC
3	400	33	8,3	0,9	60%TiC
4	600	33	12,5	0,9	60%TiC

En total, se cuenta con un total de **8 recubrimientos** ya que se han realizado cada uno por duplicado para poder llevar a cabo todos los ensayos. Cada uno está formado por 14 cordones para recubrir un área de 15 x 30mm. Para evitar la acumulación del calor se ha empleado un soporte de latón de dimensiones 2x30x30cm que facilite la evacuación del calor y evite el sobrecalentamiento. Además, se realizará una parada intermedia entre cada recubrimiento para permitir la disipación de calor.

Siguiendo con la planificación establecida, una vez se ha comprobado que las condiciones son correctas para obtener recubrimientos mediante el solape de cordones, consiguiéndose capas sin defectos macroscópicos. Se ha obtenido recubrimientos formados por dos capas de 14 cordones superpuestas, compensando 0,5mm la altura del cabezal y dejando un tiempo de espera de un minuto entre capas para facilitar el enfriamiento.

Se ha realizado recubrimientos con las mezclas con 30% y 60% de TiC, para valorar el efecto de la adición de refuerzo sobre las propiedades del recubrimiento obtenido.

Los parámetros seleccionados para esta tercera fase han sido:

Tabla 13. Condiciones elegidas para los recubrimientos de 2 capas realizados.

Ident	Potencia (W)	Caudal (mg/s)	Velocidad (mm/s)	TiC (%wt)	Altura (mm)	Solape (mm)	Mezcla
1	600	50	8.3	30	0,5	1	30%
2	800	50	12.5	30	0,5	1,1	30%
3	400	33.3	8.3	60	0,6	0,9	60%
4	600	33.3	12.5	60	0,6	0,9	60%

4.3.3. Plan de experimentos de la fase C

Se ejecutará en el laboratorio de tribología del Instituto de Tecnología de Materiales (ITM). No obstante, como paso previo a los ensayos de desgaste es necesario rectificar los recubrimientos para generar una superficie plana con una rugosidad uniforme.

Para conseguirlo se ha utilizado una rectificadora lateral manual equipada con una muela de alúmina con un refrigerante sintético adecuado para titanio. En la figura 32 se muestra el aspecto de un recubrimiento antes y después del rectificado.

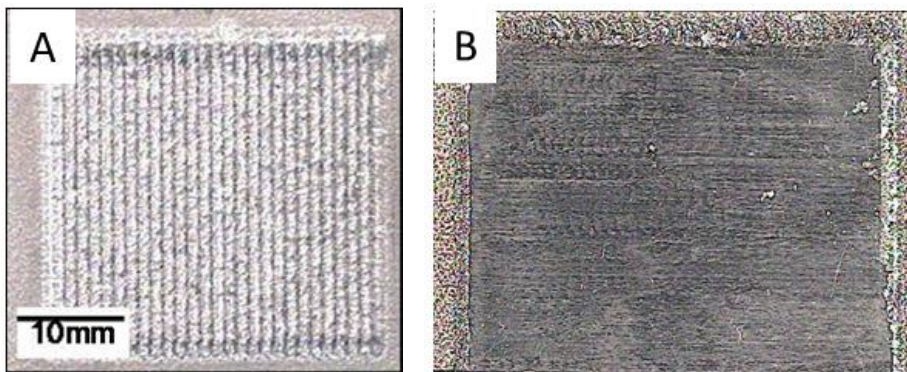


Figura 32. Recubrimientos de MMC obtenidos: A) Antes del rectificado, B) Después del rectificado.

Tras la operación de mecanizado se ha medido la rugosidad superficial con un rugosímetro Mitutoyo SJ-210 que ha permitido comprobar que todos los recubrimientos tienen una rugosidad promedio comprendida entre $Ra=0.3\pm 0.1\mu m$. En caso contrario se ha pulido con papel de SiC P2400.

Los ensayos de desgaste se han realizado en un tribómetro tipo Pin On Disk de Microtest modelo MT4002. El equipo consiste en un disco giratorio sobre el que se coloca uno de los materiales bajo ensayo y que es cargado a través de un elemento (del otro material bajo ensayo) tipo punzón, bola o superficie plana por medio de un peso conocido (hasta 60N), ver figura 33.

El sistema es controlado por ordenador (velocidad regulable) y se puede obtener y registrar diferentes parámetros: fuerza de rozamiento, coeficiente de rozamiento, desgaste y temperatura.

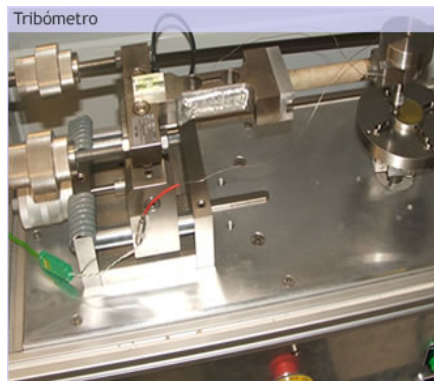


Figura 33. Tribómetro Microtest MT4002.

El conjunto permite además modificar de forma dinámica el radio de fricción, de manera que se pueden efectuar ensayos con contacto en

zona "nueva". El sistema de control incluye el software MT4002, para la realización de ensayos y el tratamiento de datos. El equipo base se puede equipar con diferentes accesorios para condiciones de ensayo particulares y la medida de magnitudes mecánicas adicionales.

PARAMETROS

La configuración de ensayo es del tipo bola frente a plano para deslizamiento en seco, según la norma ASTM G 99-10. Los recubrimientos se utilizaron como disco giratorio contra una bola de carburo de wolframio (WC-6Co) con una fuerza normal de 10N. Estas bolas de metal duro tienen una dureza garantizada de 1600HV y una rugosidad superficial del $Ra < 0.1 \mu m$. El coeficiente de fricción y el cambio de la posición relativa del pin y el disco fueron continuamente monitorizados durante el recorrido de 500 metros que dura el ensayo. Adicionalmente se ha comprobado que la humedad relativa estuviera comprendida entre 50-55% en el laboratorio.

Se ha elegido una bola de metal duro porque se quiere analizar el comportamiento frente al desgaste en seco contra cerámicas por su sencillez. Este tipo de unión metal cerámica es muy utilizado en prótesis médicas y sería un avance importante mejorar la resistencia al desgaste. Es importante destacar que el WC no es un biomaterial, la alúmina o circona son los materiales más adecuados. Sin embargo, su uso en ensayos de este tipo presenta el inconveniente de que los residuos generados y adheridos no son conductores y dificultan mucho su estudio mediante microscopía electrónica. Por tanto, en esta etapa temprana del desarrollo de nuevos materiales es mucho más adecuado

utilizar otro material cerámico que facilite el estudio ya que los ensayos de desgaste son una herramienta del presente trabajo y no el objetivo principal.

La observación de las superficies desgastadas se ha efectuado mediante microscopia electrónica de barrido equipada con microanálisis EDS.

Adicionalmente, en esta fase se ha efectuado medidas de dureza Rockwell C directamente sobre la superficie del recubrimiento.

4.3.4. Plan de experimentos de la fase D

Esta fase de análisis en detalle de las transformaciones metalúrgicas se ejecutará en colaboración con el departamento de metalurgia física del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM).

Se ha seleccionado la mezcla de Ti6Al4V+60%TiC como mezcla a estudiar porque es la que mejores resultados ha dado en la fase C. Por tanto, el objetivo es comprender las transformaciones metalúrgicas que suceden en las condiciones consideradas como óptimas desde un punto de vista práctico de la resistencia al desgaste, para conseguir mejorarlas aún más.

Se utilizarán dos tipos de muestra: los recubrimientos de una y de dos capas y sus correspondientes cordones. Todos ellos tienen la misma cantidad de polvo aportado de 33.3 mg/s. Adicionalmente se ha utilizado un cordón que presentaba mayor dilución como referencia (C7). En la siguiente tabla se resumen las condiciones seleccionadas:

Tabla 14. Condiciones seleccionadas para el estudio de la fase D

Ti6Al4V+60%TiC con 33.3 mg/s	Potencia	Velocidad	Id. Cordon	Id. Recubrimiento
	(W)	(mm/s)		
	400	8.3	C2	R3
	600	12.5	C5	R4
	800	12.5	C7	-

D1) DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Se ha identificado las fases cristalinas presentes en la superficie rectificada y pulida del recubrimiento mediante difracción de rayos X. Los difractogramas fueron obtenidos mediante un difractómetro Siemens D-5000 equipado con un tubo de Cobre y monocromador, ver figura 34. El generador se ajustó a 40kV y 30 mA. Se recogieron datos en el espacio 2θ entre los ángulos de 20-120° con un ancho de tamaño de paso de 0.03° y un tiempo de conteo de 5 segundos por paso.

Para el análisis cuantitativo se utilizó el método de Rietveld implementado en el software TOPAS (Bruker AXS) para el refinamiento de los picos y determinación del parámetro de red.

El análisis de refinamiento se realizó utilizando los grupos espaciales y las fichas cristalográficas de la base de datos de ICSD, a partir de las fases previamente identificadas. Además, se ha obtenido los parámetros de red y de textura de las fases presentes. El protocolo de

refinamiento incluyó además la eliminación del ruido de fondo, los factores de escala, la determinación de los parámetros de equipo y configuración.

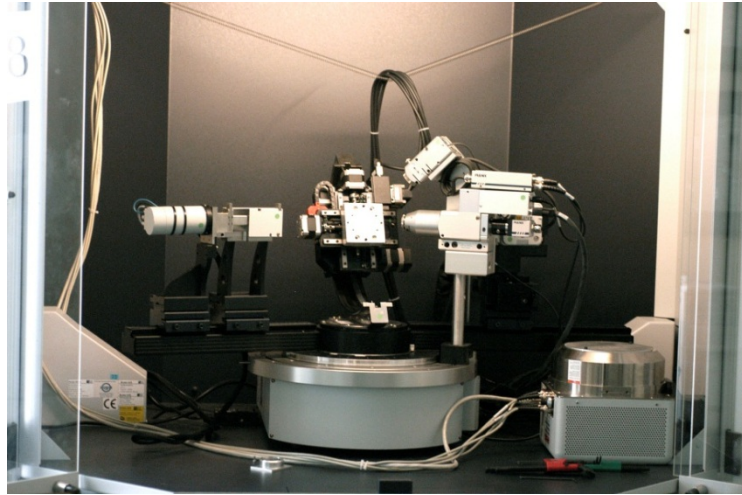


Figura 34. Configuración del difractómetro SIEMENS D 5000.

D2) MICROSCOPIA ELECTRÓNICA FESEM.

Se ha utilizado un HITACHI S4800 Ultra High Resolution Field Emission Scanning Electron Microscopy, ver figura 35. Se utilizó un voltaje de aceleración de 15 kV para obtener la máxima resolución espacial del equipo que es de 1 nanómetro para imágenes en electrones secundarios. Las muestras utilizadas fueron las metalografías del corte transversal del recubrimiento. Montadas en caliente con resina conductora especial para SEM con el objetivo de reducir la repulsión electrostática y aumentar el contraste de las imágenes.



Figura 35. Hitachi S4800 UHR FE-SEM

Se ha utilizado las preparaciones metalográficas en estado de ultrapulido, sin atacar químicamente la superficie, con el objeto de no alterar la composición química para los microanálisis por EDS ni el contraste real debido a la composición.

D3) NANOINDENTACIÓN.

Se ha realizado matrices de 150 indentaciones, separadas 10 micras sobre la sección transversal de los cordones 2 y 7 para estudiar el efecto de la dilución. Se ha utilizado una punta Berkovich y se aplicó una penetración de 500nm. Para el cálculo de la dureza y modulo elástico se ha utilizado el método CSM para películas delgadas.

Posteriormente se ha examinado las huellas mediante FESEM, en el CENIM, para descartar aquellas medidas anómalas y estudiar los mecanismos de fractura.

4.3.5. Procedimiento básico 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 en resina acrílica transparente.

Esmerilado: las muestras se someten a 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 H₂O, 2 ml HF, 6ml HNO₃)

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 espectroscopía 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 substrato no afectado por el calor. Se utilizará un microdurómetro Struers Duramin-2.

4.4. Bibliografía

- [1] DuttaMajumdar J, Li L. Mater lett 2010; 64: 1010-1013.
- [2] Caiazza F, Curcio F, Daurelio G, Memola F. J Mater Process Tech 2004; 149: 546-552.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La exposición de los resultados se hará según el orden de las fases definidas en el punto 3.3 del capítulo de planificación de la investigación. No obstante, se ha decidido no dividir el contenido estrictamente en fases sino agruparlo según los trabajos científicos publicados en revistas indexadas. Debajo de cada uno de los subtítulos se ha indicado la referencia completa de la publicación correspondiente.

5.1. Estudio del procesado por laser cladding de Ti6Al4V.

Candel JJ, Amigó V, Franconetti P, Amado JM. Analysis of coaxial laser cladding conditions for processing titanium alloys. Enviado al J Laser Appl, en revisión.

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 básico sobre las características del cordón [1]. Se entiende por parámetros básicos el diámetro del haz (D), la potencia del láser (P) la velocidad de avance (V) y la cantidad de polvo soplado (F). 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.

5.1.1. 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/mm^2), que representa la densidad de energía aportada [2], y explicó que en realidad es la combinación de dos parámetros independientes: la irradiancia I (kW/mm^2) y el tiempo de interacción t (s) tal y como indica la siguiente ecuación.

$$(1) E=P/VD=I \times t=P/D^2 \times D/V$$

- 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 [3].

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 36 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 que 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 [4] o Zhou [5] han decidido mantener constante F o P, mientras se modifica el resto de parámetros.

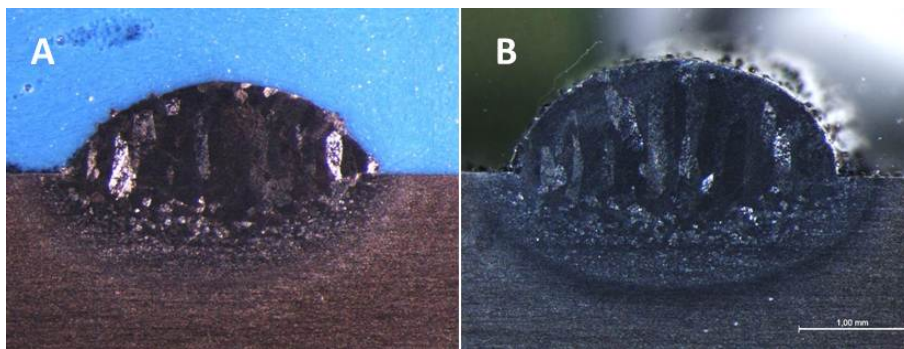


Figura 36. Cordones que poseen el mismo valor de ciertos parámetros combinados pero que presentan diferentes características geométricas.

(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.

En este trabajo se ha decidido seguir la idea sugerida por Kathuria [6]. Se tomará 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.

5.1.2. Características geométricas medidas

Es posible medir gran cantidad de características geométricas de los cordones y todas ellas están relacionadas con los parámetros de proceso [4]. 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 37, porque permiten calcular el volumen depositado o afectado por el calor por unidad de tiempo:

$$(2) V_{deposited} = A_c \times S \left(\frac{mm^3}{s} \right)$$

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

$$(3) \alpha = 180 - 2 \times \tan^{-1} \left(\frac{2H_c}{W_c} \right)$$

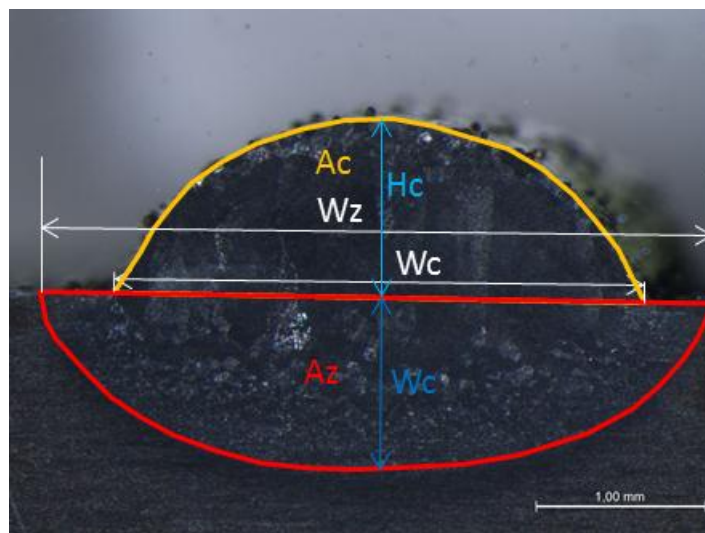


Figura 37. Un cordón típico de Ti6Al4V en el que se ha remarcado sus principales características geométricas: altura del clad H_c , anchura del clad W_c , área del clad A_c , Altura de la ZAC H_z , anchura de la ZAC W_z , Área de la ZAC A_z .

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 sustrato están formados por Ti6Al4V y no existen diferencias significativas que permitan identificar A_m con claridad.

5.1.3. Propiedades térmicas del titanio

Antes de empezar con la exposición de los resultados, es importante comentar algunas propiedades térmicas del titanio. En la tabla 15 se detallan algunas propiedades térmicas del titanio comparadas con las del hierro.

Tabla 15. Propiedades térmicas del titanio (T=298K) comparadas con las del hierro, LIA Handbook.

Parámetro	Hierro	Titanio
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

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 [7]. 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) [8]. 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 [9].

5.1.4. Inspección visual de los cordones

Se ha tomado imágenes a pocos aumentos de la superficie de los cordones 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.

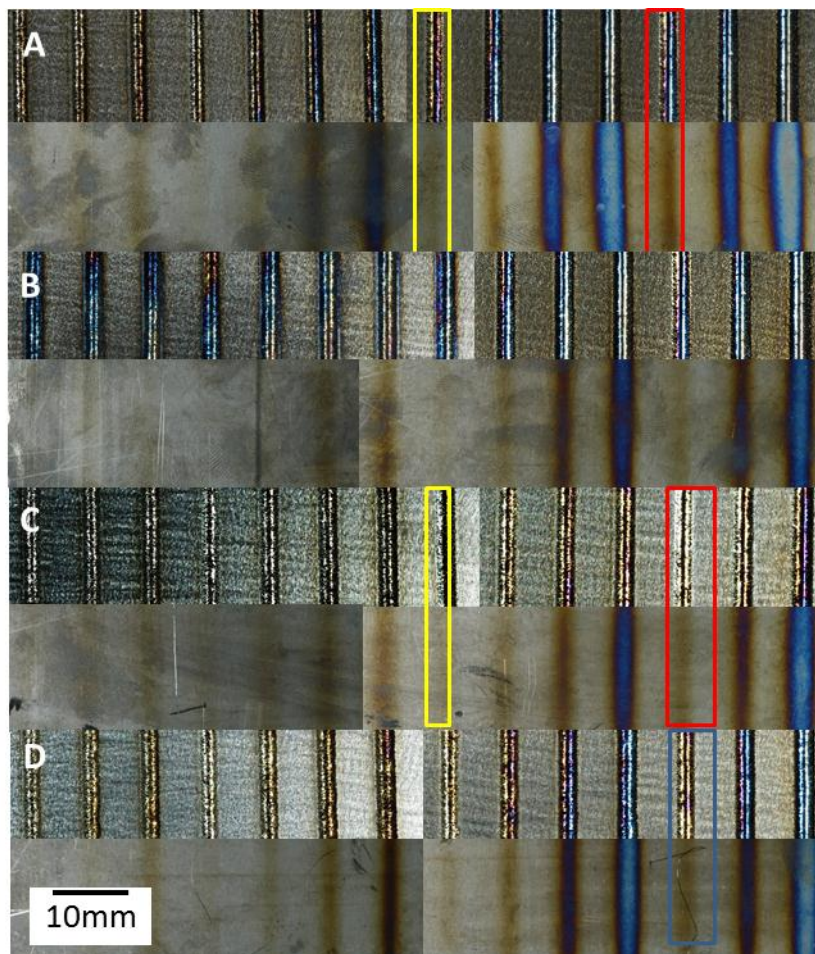


Figura 38. Características generales de las plantillas fabricadas, con diferentes cantidades de polvo, tipo y cantidad de gas de protección. Se han destacado en amarillo y rojo las condiciones 9 y 13, que serán las seleccionadas como óptimas más adelante.

- A) Argón, caudal $Q=10$ l/min; cantidad de polvo $F=86,7$ mg/s. B) Argón, $Q=20$ 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 TIG de titanio [10], 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 38A) 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 38B). 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 [11].

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 (figura 38 C y D)

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 39 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

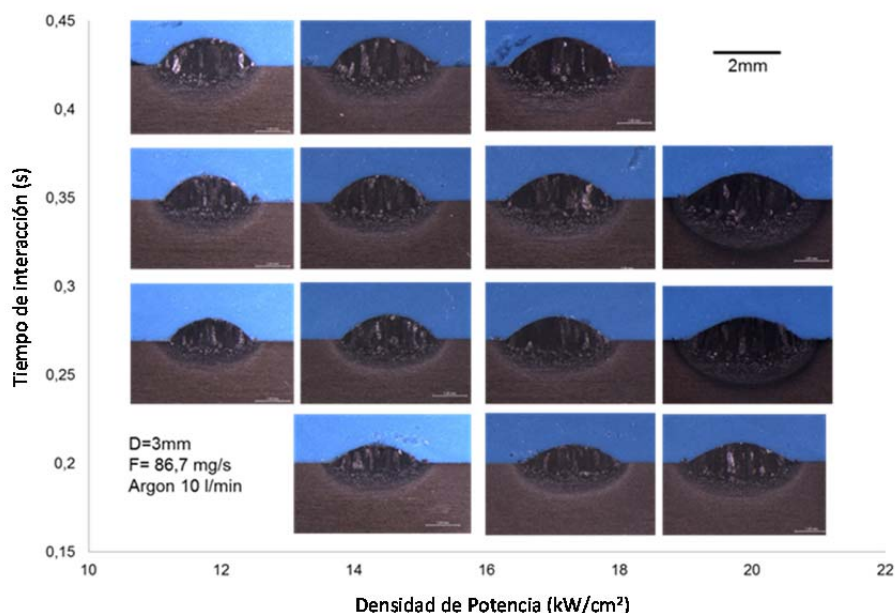


Figura 39. Mapa de procesamiento para el argón (Q=10 l/min; F=86,7mg/s).
Corresponde con el corte transversal de la figura 3A.

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.

5.1.5. 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 parámetros de proceso 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 [4] 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 40A. Esta representación pone de manifiesto que el parámetro clave sobre la altura del cordón es F/V , siempre que se aporte suficiente energía para crear un cordón estable y permite comprobar que el proceso está bajo control. 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 explicaba la figura 36 acerca del uso de parámetros combinados [12].

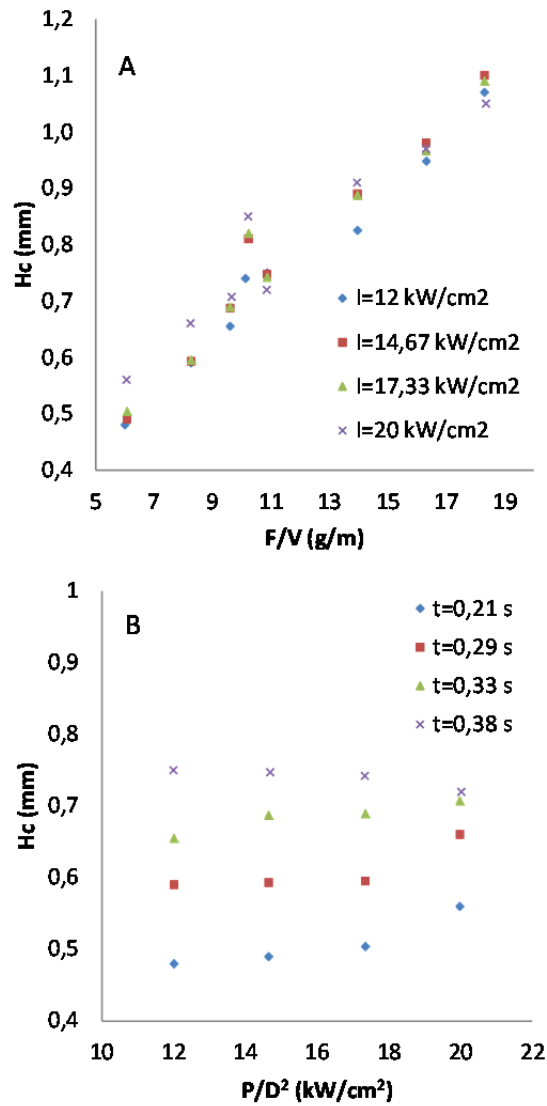


Figura 40. Diferentes representaciones del efecto de los parámetros de proceso sobre la altura del clad (H_c). El helio fue utilizado como gas de protección con un caudal de $Q=20\text{l/min}$. (A) Representación compacta elegida por Oliveira; (B) Representación propuesta en esta tesis para un caudal de polvo $F=86,7\text{ mg/s}$.

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 40B. 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. Además, este tipo de funciones puede implementarse directamente en la programación CNC. 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 sustrato.

Otra ventaja de esta gráfica 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 41A vs Fig 40B) así como un importante aumento en la altura de la zona afectada por el calor (ZAC) debido a la acumulación del calor en el sustrato.

El aumento de la cantidad de gas de protección reduce la transferencia de calor al sustrato, 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 41C y

41D). Aunque siempre ha sido mayor la cantidad de plasma y pluma formada con el procesado con argón.

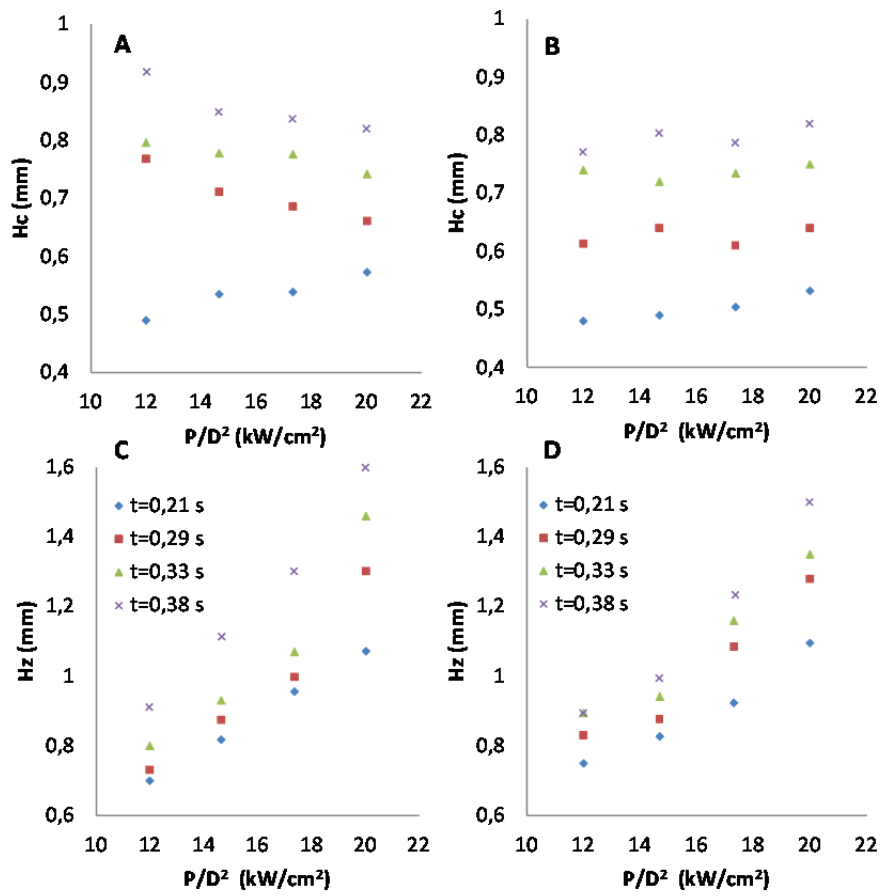


Figura 41. Relación existente entre la altura del clad (A,B), la altura de la ZAC H_z (C,D) y los parámetros de proceso dejando fijos los tiempos de interacción y el caudal de polvo ($F=86,7\text{mg/s}$). Se utilizó Argón como gas de protección (A, C fijo a 10 l/min; B,D fijo a 20 l/min)

Anchura del cordón

La figura 42A 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 [4, 11]. 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 [13].

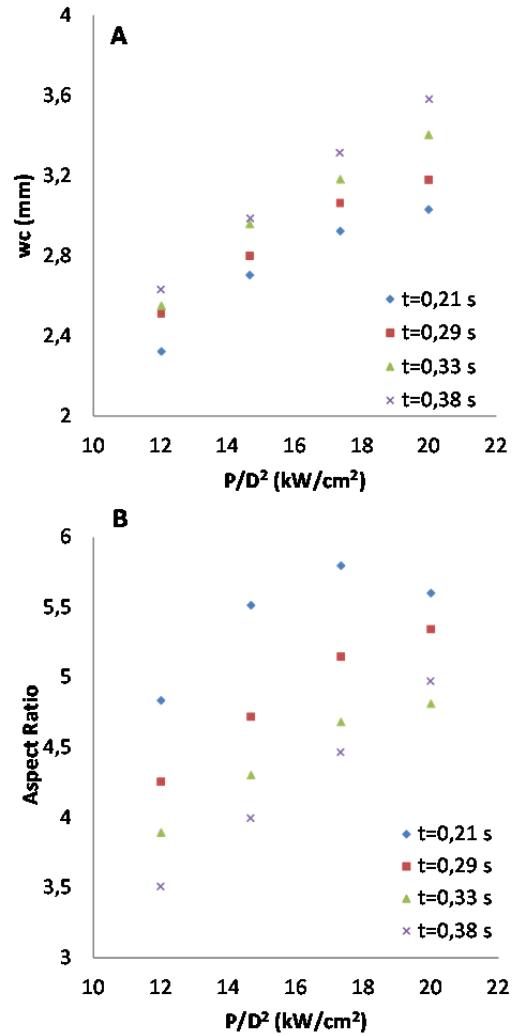


Figura 42. Anchura del cordón W_c (A) y relación de aspecto AR (B) en función de la irradiancia (P/D^2) y del tiempo de interacción (t) para un valor fijo de polvo aportado $F=86,7$ mg/s y helio como gas de protección.

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 [13]. Un menor gradiente de temperatura en el cordón, aumenta la cantidad de líquido formado y esto promueve que se extienda más sobre el substrato por su menor tensión superficial. Esto favorecería que aumente más rápido la anchura que la altura, tal y como sugieren los resultados [14].

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 42 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 [5] 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 42B, se ha decidido utilizar como óptimas las condiciones 9 y 13 de la tabla 7 (capítulo 4) 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 (A_c) y de la ZAC (A_z) cuando se modifican los parámetros de proceso. La comparación entre A_c y A_z permitirá diferenciar que porcentaje de energía es empleado para formar el cordón y que cantidad se transfiere al sustrato.

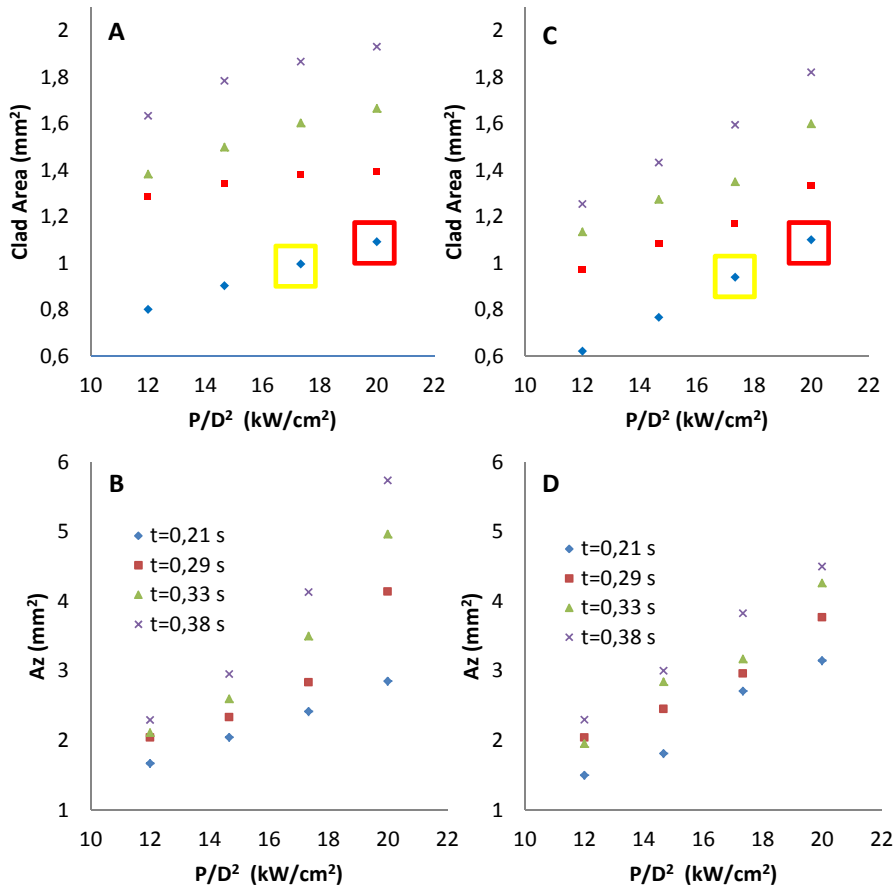


Fig. 43. Evolución del área del cordón (A_c) y de la ZAC (A_z) para diferentes gases de protección pero con la misma cantidad de gas (20 l/min): Argón (A,B) y Helio (C,D). Las condiciones óptimas (identificadas como 9 y 13 en la tabla 7) se han remarcado en amarillo y rojo.

Si se observa la figura 43 puede verse que el uso de Helio generalmente implica una reducción importante en A_c y A_z 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 aportado hasta $F=146,7$ mg/s produce un gran aumento de A_c , figura 44A. 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 H_c sigue aumentando pero W_c 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 44B 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.

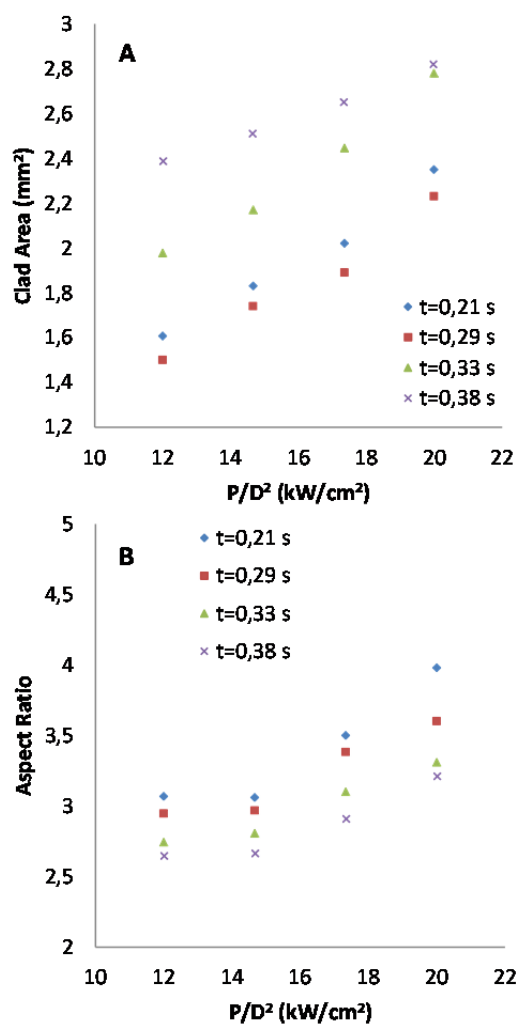


Figura 44. Área del cordón (A_c) y relación de aspecto (AR) en función de la densidad de potencia y tiempo de interacción para una cantidad elevada de polvo aportado ($F=146,7$ mg/s) y Helio como gas de protección.

Efecto de los parámetros de procesamiento 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 45 se muestran las medidas obtenidas para cada condición con Argón o Helio con el polvo fijado a $F=86,7\text{mg/s}$.

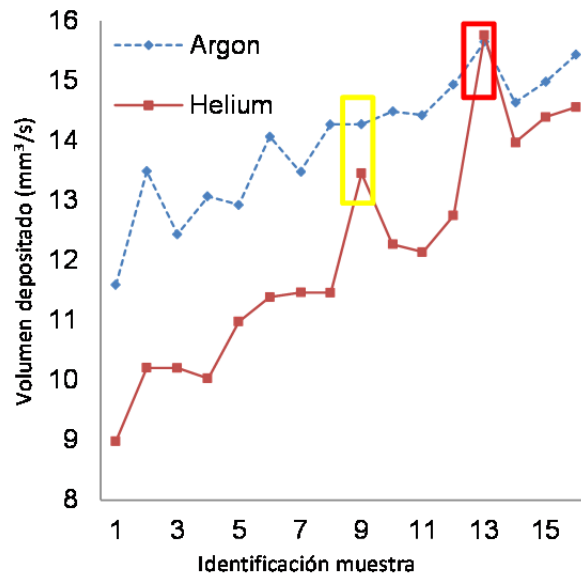


Figura 45. Cálculo del volumen depositado por unidad de tiempo para cada condición ($F=86,7\text{mg/s}$) con el gas fijado a nivel bajo en ambos casos.

En la mayoría de las condiciones el argón permite alcanzar una mayor productividad, sólo hay dos condiciones en las que el helio y argón presentan valores próximos. Precisamente éstas son las condiciones elegidas como óptimas (remarcadas en color en las figuras 37, 43 y 45) 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 38A y 38C. 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.

5.1.6. Perfiles de dureza

Se ha estudiado la evolución de la dureza para las dos condiciones laser con helio y argón consideradas como óptimas ($F=86,7 \text{ mg/s}$; $t=0,21 \text{ s}$; $I=17,3$ y 20 kW/cm^2). Éstas son las marcadas en amarillo y rojo en las figuras anteriores y que se identificaron como condiciones 9 y 13 en el plan de experimentos, ver figura 46.

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 con He y Ar 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 [15].

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 por efecto del oxígeno. Un cordón pequeño que enfría rápido puede retener mayor cantidad de beta.

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

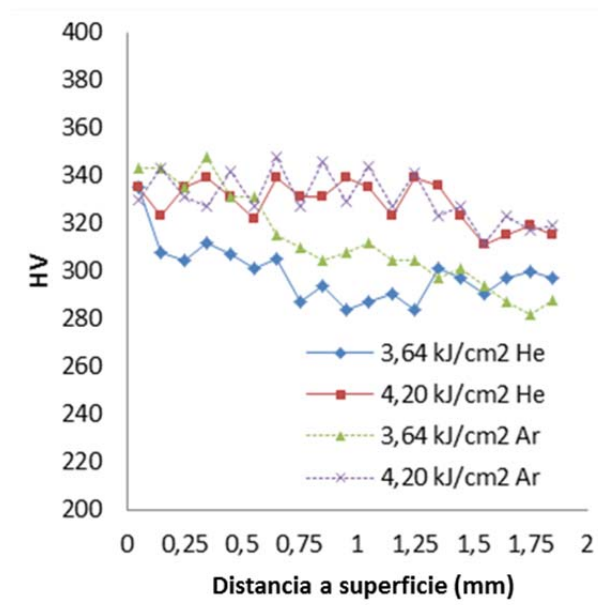


Figura 46. Evolución de la microdureza frente a la distancia a la superficie de las condiciones óptimas (9 y13) con helio y argón.

5.1.7. Microestructura de los cordones

Los cordones de Ti6Al4V son densos, sin porosidad aparente y una buena unión metalúrgica con el sustrato. Como ilustra la figura 47, la

microestructura del cordón no presenta ninguna diferencia significativa con la del sustrato. No se aprecia una intercara clara y los granos crecen epitaxialmente desde el sustrato.

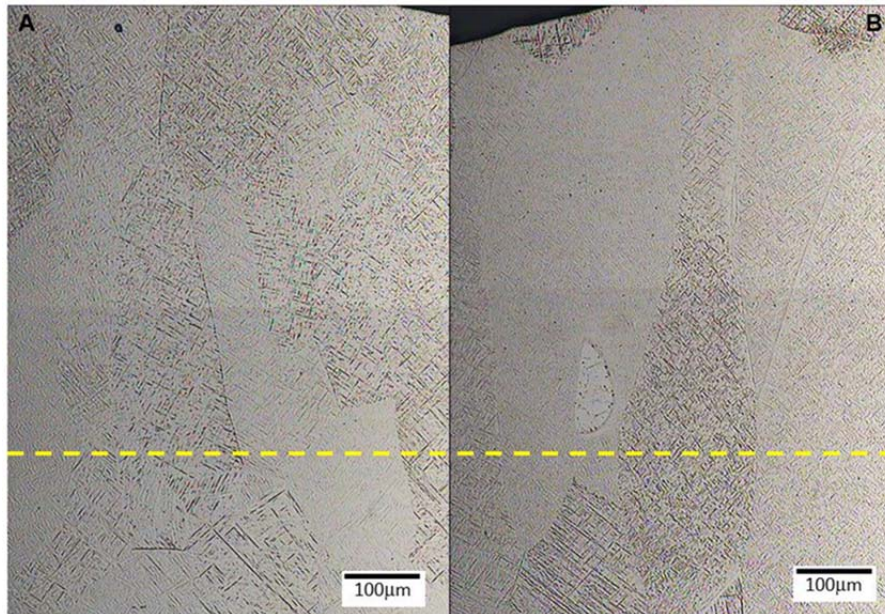


Figura 47. Micrografía de la sección transversal de dos cordones de Ti6Al4V sobre Ti6Al4V con los parámetros: $E= 3,64 \text{ kJ/cm}^2 \text{ He}$ (A) y $4,20 \text{ kJ/cm}^2 \text{ He}$ (B). La línea donde comienza el sustrato se ha remarcado.

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 48 y la tabla 16 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.

Tabla 16. Resultados de los microanálisis realizados en la figura 48 expresados en porcentaje en peso.

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	

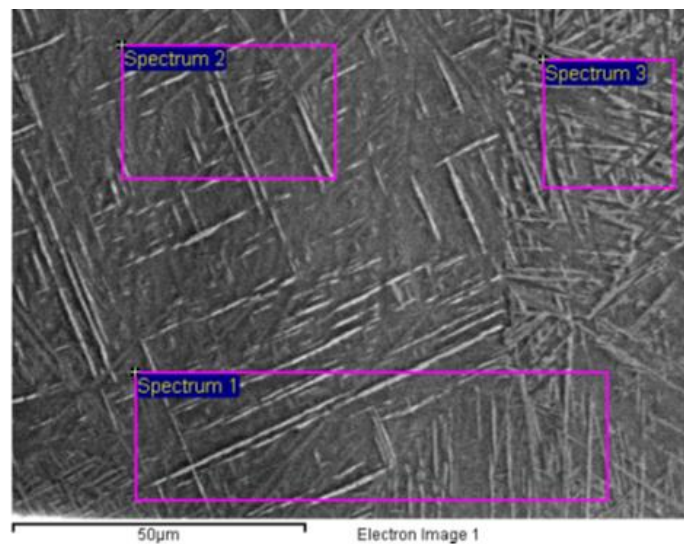


Figura 48. Imagen de microscopía electrónica de barrido y detalle de los microanálisis obtenidos en el cordón 13 con argón.

No se ha detectado contaminación ni formación de óxidos en ninguna de las dos condiciones [16]. Con el proceso bajo control y en condiciones semejantes de productividad, no hay diferencias importantes en la microestructura o composición cuando el helio o el argón se utilizan como gas de protección. 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 templan a diferentes velocidades de enfriamiento [17]. 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 Widmanstätten α por transformación difusional a partir de los granos de β previos. Si se observa en detalle la figuras 47 y 48 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 Widmanstätten en forma de grandes agujas a 120° con respecto al borde [18].

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.

5.1.8. Conclusiones del procesado

A partir de un sistema de laser cladding coaxial concreto basado en tecnología Nd:YAG, se llevó a cabo un plan 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 interfaz clara entre sustrato y recubrimiento.
- iv. La microestructura de solidificación del cordón está compuesta de placas de martensita y agujas de Widmānstätten. 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 a widmanstätten y se aprecia un ligero endurecimiento.

5.2. Análisis de la oxidación superficial del Ti6Al4V durante el procesado por láser.

Amigó V, Candel JJ, Amado JM, Yañez A, "Evaluación de la oxidación superficial de recubrimientos de Ti6Al4V obtenidos por recubrimiento por láser". Rev Metal Madrid 2010; 46:13-18.

La reacción del titanio con el oxígeno influye en su resistencia mecánica y ductilidad [19]. Por tanto, debe evitarse la oxidación del recubrimiento siempre que el material deba trabajar bajo fatiga.

Los óxidos de titanio presentan una gran variedad de colores y, aunque están relacionados con la temperatura y tiempo de oxidación, no hay una relación sencilla que permita definir claramente si el recubrimiento es correcto o no. No obstante, existen normas para soldadura de titanio como la AWS D 17.1 [10] que proporcionan indicaciones generales para aceptar o no una soldadura por arco eléctrico en función del color obtenido.

En el caso del procesado por láser el tiempo de interacción es extremadamente pequeño y el calor está muy localizado. Por tanto, las indicaciones generales de soldadura no son directamente aplicables. Es necesario valorar si las capas coloreadas que aparecen en algunos recubrimientos son críticas para las propiedades mecánicas o si se trata de una leve oxidación superficial que sufre el cordón una vez el cabezal ya ha pasado y no protege ese punto.

En este trabajo, se ha obtenido cortes transversales de cordones que presentan diversas coloraciones debidas a la oxidación. Mediante un análisis sistemático con ayuda de microscopía electrónica de barrido, microanálisis y medidas de nanoindentación se evalúa si la oxidación es sólo superficial o si tiene mayor influencia en la microestructura y propiedades del cordón.

5.2.1. Forma y microestructura de los cordones analizados

Tras el procesado por láser se observa que al aumentar la energía aportada, los cordones muestran diversos colores debidos a la formación de óxidos, figura 49 o la 38. De acuerdo con la norma

AWS D17.1 son los colores violeta y azul los más perjudiciales puesto que implican una oxidación a mayor temperatura. Los colores observados concuerdan con este criterio ya que el azul coincide con las condiciones en que se aportó más energía.

Para evaluar el efecto de la oxidación, se eligieron dos muestras que presentan coloración y parámetros muy dispares (ver figura 49), la primera con una energía aportada de $3,4\text{kJ/cm}^2$ (se llamará M1 y es semejante a la de la figura 46, $P=1080\text{W}$; $V=10\text{ mm/s}$) que presenta color plata; en la segunda se aportó una energía mayor de $6,5\text{kJ/cm}^2$ (condición nueva más extrema que la de la figura M11 $P=1560\text{W}$; $V=8\text{mm/s}$) y su color es azul oscuro. Ambos cordones tienen una forma adecuada, libre de poros y grietas y están fuertemente unidos al sustrato, figura 50.



Figura 49. Aspecto general de la plantilla obtenida. Se ha remarcado las muestras M1 y M11 elegidos para el estudio.



Figura 50. Corte transversal de las muestras M1 y M11 que se han seleccionado para el análisis de la oxidación.

No obstante, las dimensiones del cordón de M11 y su zona afectada por el calor (ZAC) son mucho mayores que en el cordón de M1, ver tabla 17. Esto favorece que el recubrimiento se oxide cuando el cabezal se desplaza a lo largo del cordón, ya que debido a su mayor masa caliente tendrá una velocidad de enfriamiento mucho menor y un tiempo de permanencia a temperaturas superiores a 500°C mayor.

Tabla 17. Dimensiones de las muestras elegidas

Elemento	M1	M11
Aclad (mm ²)	1,285	1,867
Azac (mm ²)	2,042	4,133
Hc (mm)	0,768	0,837
Wc (mm)	0,831	1,302
Hzac (mm)	2,479	3,272
Wzac (mm)	3,184	4,253

La microestructura (figura 51), está formada por martensita agrupada en placas y agujas de alfa widmästatten dentro de cada grano de titanio beta previo que se formó. Además se produce una transición gradual entre el cordón y el substrato sin la aparición de una intercara.

5.2.2. Análisis de la nanodureza

Las imágenes de electrones secundarios de las huellas de nanoindentación muestran que la preparación superficial ha sido correcta, sin rayas o deformación superficial aparente. Se comprueba que algunas huellas presentan acumulación de material alrededor de la huella (fenómeno “pile-up”) lo que indica que el material tiene un comportamiento dúctil [20], figura 52.



Figura 51. Microestructura del cordón y posición de la matriz de nanoindentación.

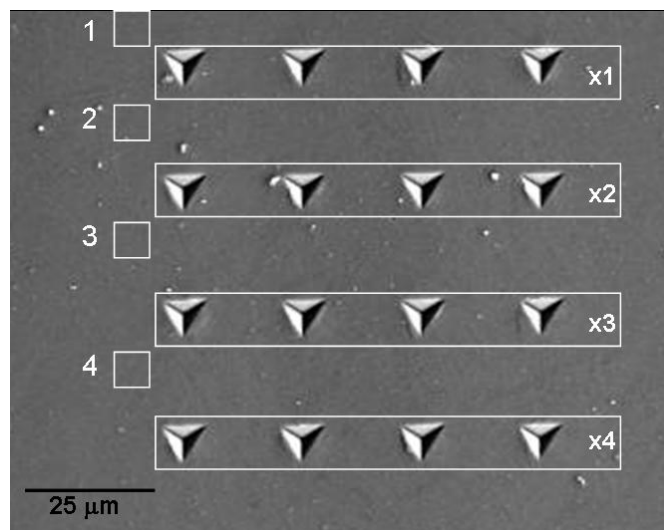


Figura 52. Detalle de la Matriz de huellas de nanoindentación. Se ha calculado el promedio de cada fila de huellas (x1, x2, x3, x4). Se indica mediante un número (1,2,3,4) la posición donde se obtuvieron los espectros de EDS+WDS.

Se ha calculado el promedio de las medidas de nanodureza y módulo elástico para cada fila de huellas (X_i) y los resultados se muestran en la figura 53. Se observa que para la muestra 1 (E baja) hay una disminución progresiva de la dureza desde la zona más cercana a la corteza del recubrimiento (x1) hasta la zona más interna (x4). Mientras que en la muestra 11 la dureza es prácticamente constante. Este efecto podría estar relacionado con el contenido en oxígeno retenido y/o la mayor velocidad de enfriamiento del cordón M1.

Este mismo efecto se detectó en los valores de microdureza Vickers que se han realizado, muestran que en la zona superior del cordón 1, hay un ligero endurecimiento, tabla 18. Aunque en valor promedio de todo el cordón la diferencia entre ambos cordones es mínima. Por tanto solo existen diferencias apreciables en la capa más superficial.

Para explicar este comportamiento es necesario recurrir al análisis mediante EDS+WDS.

Tabla 18. Resultados de microdureza Vickers

Identif	HV Promedio	HV Zona Sup.
M1	318±18	340
M11	312±19	312

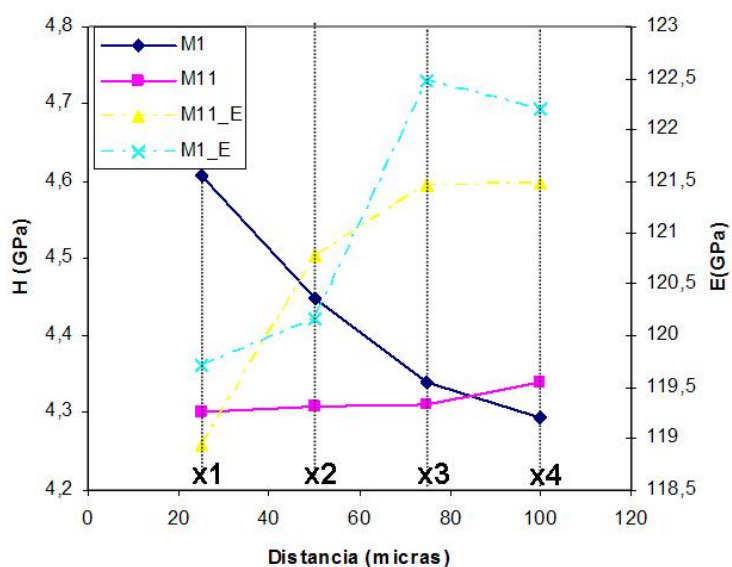


Figura 53. Resultado de la nanodureza y módulo elástico obtenido mediante nanoindentación.

5.2.3. Microanálisis mediante EDS+WDS

Los espectros obtenidos muestran que la diferencia en el contenido de elementos de aleación (Al y V) entre ambos contenidos es mínima. Tan solo en la zona 1 (a 15 micras de la superficie) existe un pequeño

enriquecimiento en aluminio para la muestra 11 en la que se aportó mucha energía, figura 54.

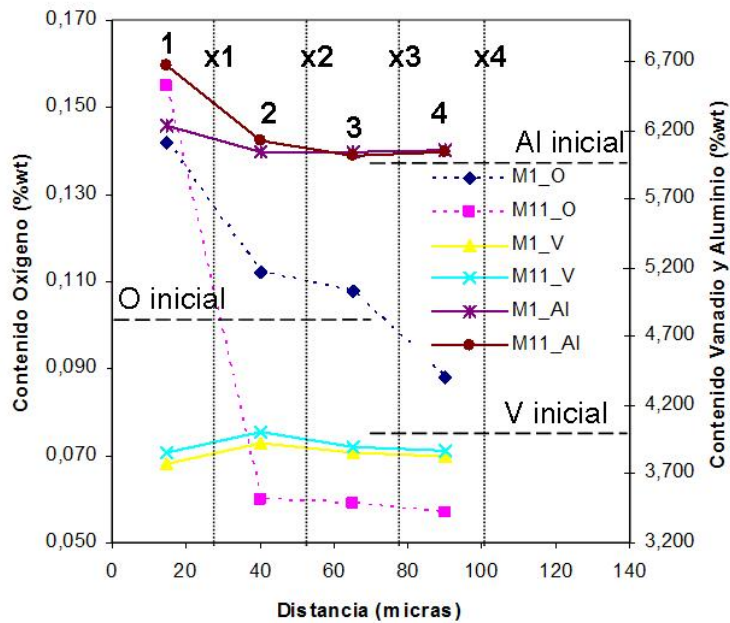


Figura 54. Contenido en oxígeno y otros elementos de aleación de las muestras 1 y 11. Se han analizado las zonas marcadas en la figura 47. Adicionalmente se indica con línea punteada los contenidos iniciales del polvo empleado.

Sin embargo si se aprecia diferencia en el contenido en oxígeno. Aunque la muestra 11 presenta mayor cantidad de oxígeno cerca de la superficie (zona 1), el contenido cae bruscamente. En la muestra 1, la evolución es prácticamente lineal y el contenido es mayor que en la 11. Este efecto que aparece en el cordón con alta energía podría estar relacionado con la disolución del oxígeno en el titanio líquido y su posterior acumulación en la superficie. En este proceso, la velocidad de enfriamiento es el parámetro crítico ya que, si es excesivamente alta, el gas queda atrapado en todo el cordón.

En cualquier caso, las diferencias halladas en nanodureza de la zona x1 y x2 de ambos cordones no puede ser explicada solo por las diferencias composicionales. Al observar imágenes con mayor magnificación de estas zonas (ver figura 55), se aprecia en el cordón 1 unos precipitados oscuros en forma de esferoides que se acumulan principalmente en la parte superior. También están presentes en el cordón 11 pero son de menor tamaño y están más homogéneamente distribuidos.

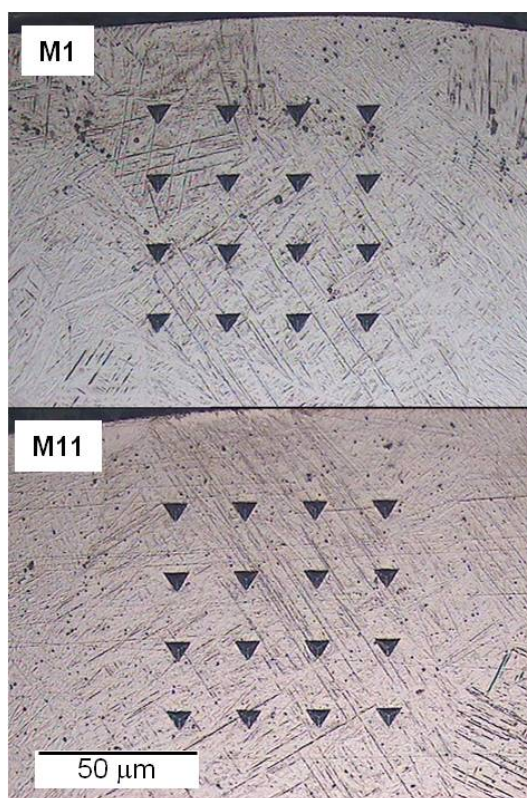


Figura 55. Detalle de los compuestos esféricos encontrados en la parte superior del recubrimiento 1 y 11.

La formación de precipitados globulares durante los procesos de soldeo suele estar asociada a la contaminación. Pero no sólo es debida a la reactividad con la atmósfera sino que también influyen elementos traza como el hierro, el hidrógeno o el carbono [21]. La acumulación de estos compuestos en la zona superior del cordón 1 puede ser la causante del ligero endurecimiento (entorno al 10% del valor promedio) que se ha observado en esta zona.

Por tanto, sólo se han observado diferencias significativas en la capa superior del cordón (de unos 25 μm de espesor) por lo que se trata de un fenómeno superficial que podría eliminarse con un cepillado o rectificado. No obstante, se ha estudiado cordones aislados. Durante el procesado de recubrimientos por solape de cordones este efecto puede ser mucho más crítico y debería estudiarse en futuros trabajos.

5.2.4. Conclusiones

Mediante un estudio sistemático de diversos cordones se ha comprobado que el procesado por láser de las aleaciones de titanio muestra una complejidad importante debido a la gran reactividad del titanio con la atmósfera.

La utilización conjunta de técnicas de microscopía, microanálisis y nanoindentación ha permitido estudiar el efecto que tiene la oxidación sobre las propiedades del cordón. Esto demuestra la enorme potencia del método empleado ya que ha permitido detectar elementos traza como el oxígeno.

Contrariamente a lo referido por algunas normas de soldadura por arco eléctrico, la observación del color no basta como criterio para rechazar un cordón obtenido por soldadura láser. El aporte localizado de calor implica grandes velocidades de enfriamiento, por lo que si el proceso está correctamente protegido por el cabezal sólo puede oxidarse una fina capa durante pocos segundos.

No se ha encontrado diferencias destacables ni en dureza ni en módulo elástico entre dos recubrimientos con energía aportada muy diferente. Las pequeñas discrepancias a nivel sub-superficial parecen estar más relacionadas con la velocidad de enfriamiento que con la formación de óxidos.

Los resultados sugieren que el titanio es capaz de absorber y diluir con facilidad sus propios óxidos por lo que no se produce un efecto tan perjudicial como el esperado inicialmente.

5.3. Evaluación del comportamiento frente al desgaste de recubrimientos compuestos de TiC.

Candel JJ, Amigó V, Ramos JA, Busquets D. "Sliding wear resistance of TiC_p reinforced titanium composite coating produced by laser cladding". Surf Coat Tech 2010; 204: 3161–3166.

5.3.1. Nota previa a los resultados

En este artículo se publicaron los resultados de los ensayos de desgaste de los recubrimientos de una capa con los parámetros optimizados. Se descartó el proceso de optimización que fue necesario para adaptar los parámetros de procesado utilizados en UDC (Nd:YAG 2.2kW con cabezal PRECITEC) a los parámetros de AIDO

(Nd:YAG 1 kW con cabezal FRAUNHOFER). Además, tampoco se han publicado los resultados referentes a recubrimientos de dos capas, que será publicado con posterioridad.

No obstante, aquí se añadirán todos estos resultados complementarios de acuerdo con el desarrollo experimental marcado en el capítulo 4.

5.3.2. Justificación de la selección parámetros

Al igual que se realizó con los recubrimientos de titanio, se utilizó la misma metodología para seleccionar los cordones para realizar los solapes. El mapa de procesado de la mezcla Ti6Al4V+30%TiC muestra que todas los cordones estaban perfectamente adheridos, ver figura 56.

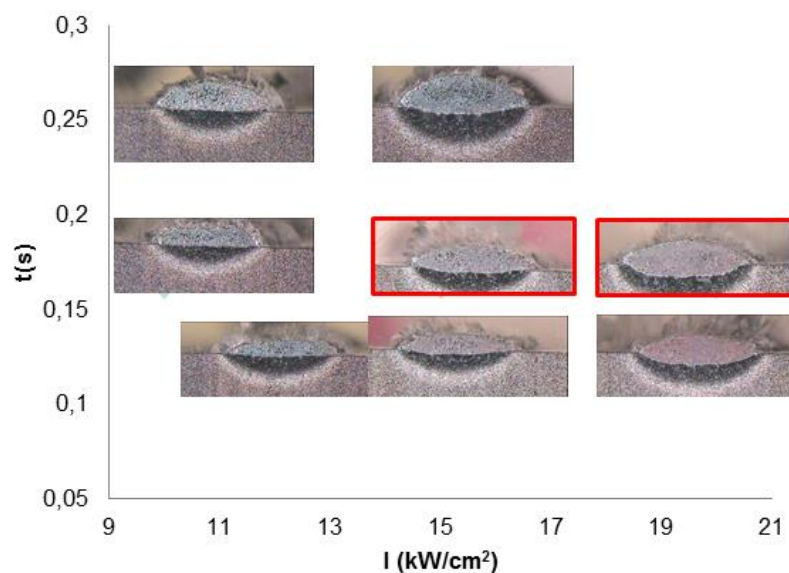


Figura 56. Mapa de procesado del 30%TiC. Se ha marcado las condiciones seleccionadas.

Gracias al estudio previo del procesado realizado con el polvo de titanio ha sido posible acotar la ventana de procesado para el TiC. Ninguna condición muestra oxidación superficial y su color es plata intensa para todas las mezclas efectuadas, ver figura 57.

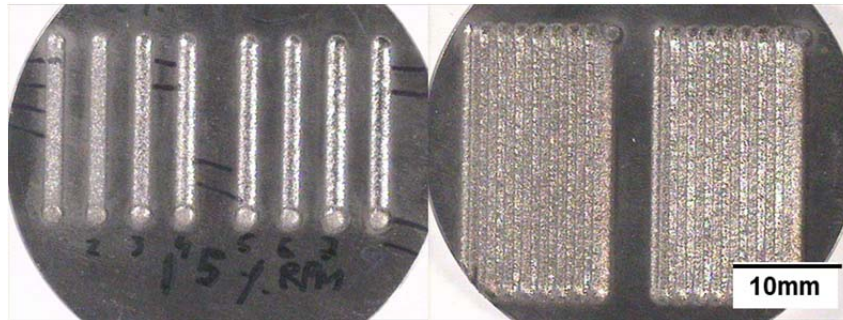


Figura 57. Inspección visual de la plantilla y recubrimientos de Ti6Al4V+30%TiC.

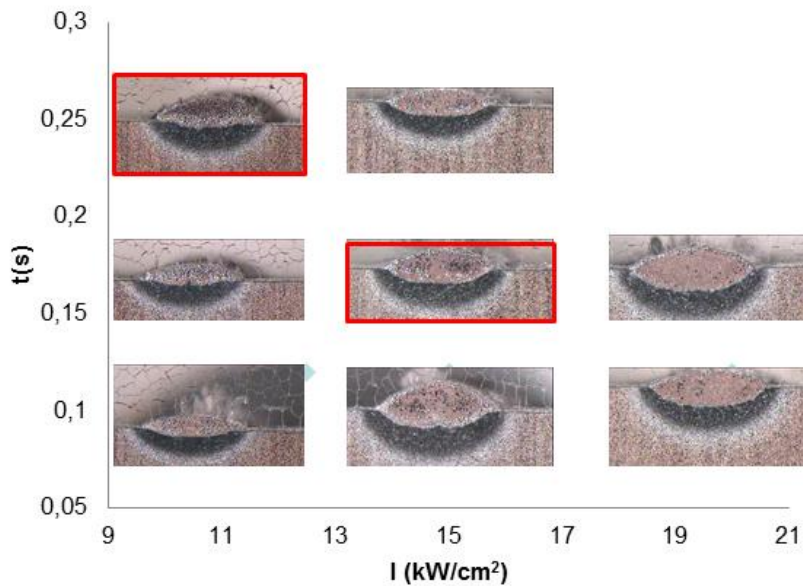


Figura 58. Mapa de procesado del 60%TiC. Se ha remarcado las condiciones seleccionadas.

Para las mezclas de 15%TiC y 30%TiC coinciden las condiciones óptimas seleccionadas en la fase anterior de optimización para el titanio. Aunque ya con 30%TiC la condición más energética (mayor I) presentaba una dilución cercana al límite aceptable, ver figura 56. No obstante, para el 60%TiC se ha tenido que eliminar esta condición ($I=20\text{kW/cm}^2$) y sustituirla por otra con baja I y mayor tiempo de interacción para evitar la disolución masiva del TiC, ver figura 58.

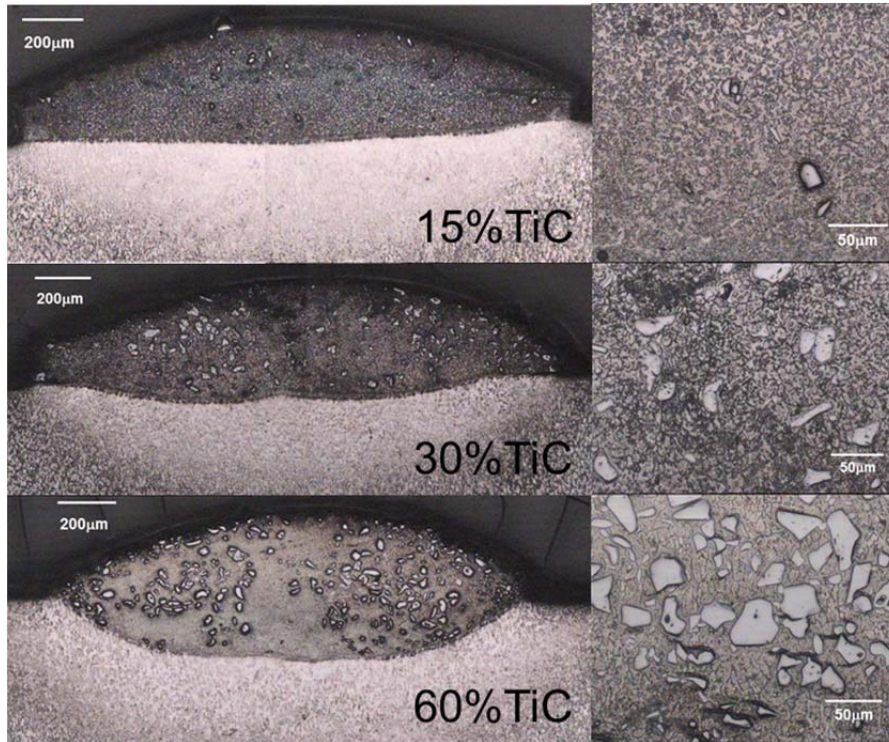


Figura 59. Efecto de la cantidad de refuerzo sobre el cordón seleccionado de 600W y 0,75 mm/min. Justificación de obviar el 60%.

El efecto del aumento de la cantidad de refuerzo puede observarse en la figura 59. Se muestra el corte transversal de la condición óptima

para diversos contenidos de TiC ($I=15\text{kW}/\text{cm}^2$, $t=0.16\text{s}$, cordón 5). En primer lugar puede constatarse por qué el 15%TiC ha sido descartado del estudio posterior; prácticamente no quedan partículas primarias de TiC y están muy separadas unas de otras por lo que el efecto endurecedor es mínimo.

Además, la adición de TiC provoca un aumento progresivo de la penetración del cordón dentro del sustrato así como la activación del flujo convectivo del material fundido dentro del baño. Este efecto se aprecia en la zona central de los cordones con 30%TiC o 60%TiC y es debido a la acumulación del calor en las partículas de TiC.

Para reducir este efecto es necesario trabajar con menor cantidad de polvo por unidad de superficie (M/VD) combinado con baja irradiancia para reducir la disolución. Sólo de esta manera pueden obtenerse cordones con ratio de aspecto superior a tres, ver figura 60.

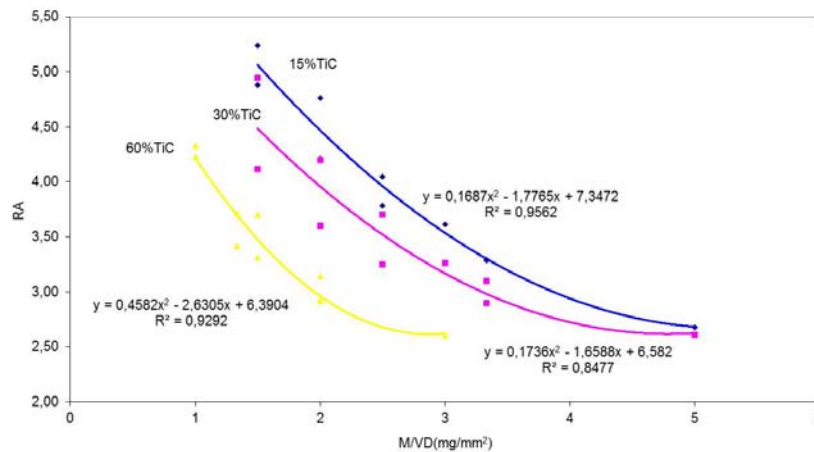


Figura 60. Efecto de cantidad de TiC sobre el ratio de aspecto de los cordones.

5.3.3. Microestructura de los cordones

La figura 61 muestra la sección transversal de un cordón de Ti6Al4V+30%TiC con una energía laser aportada de $22\text{J}/\text{mm}^2$. Se puede apreciar que el recubrimiento no presenta grietas ni poros (ver figura 61a). Además, existe una buena compatibilidad del refuerzo con la matriz metálica y no se aprecian problemas de mojado (figura 61b). La sección transversal del recubrimiento puede ser dividida en tres partes que corresponden a la capa de material compuesto (CL), la zona afectada por el calor (HAZ) y el substrato original.

Bajo la radiación laser las partículas de carburo de titanio (TiC) son parcialmente disueltas en el baño de fusión. Debido a su relativamente elevada absorptividad y baja conductividad térmica [22]. Así pues, cuando la energía específica aportada (E) es baja, la mayoría de las partículas de TiC conserva su forma irregular original. Con el aumento de E, se reduce el tamaño de las partícula y sus bordes se redondean (ver figura 62), lo cual implica que las partículas de TiC están siendo parcialmente disueltas en la matriz metálica de Ti6Al4V.

Los resultados de los análisis EDS de varios constituyentes de la microestructura apreciada en el clad se muestran en la tabla 19.

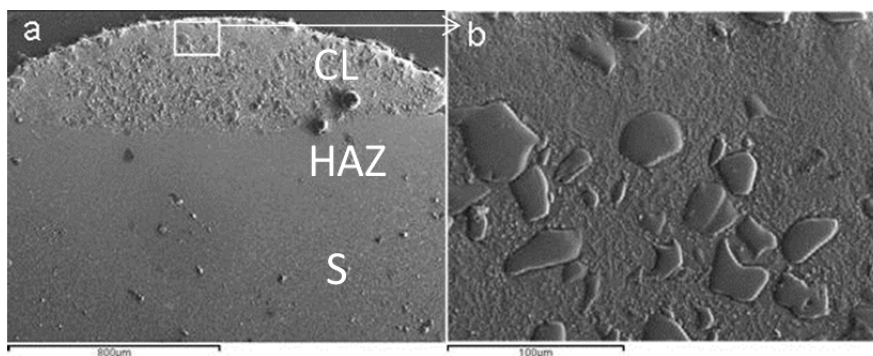


Figura 61. Sección transversal del cordón con 30% de TiC con una energía específica aportada de 22 J/mm². a) General; b) Detalle del material compuesto CL.

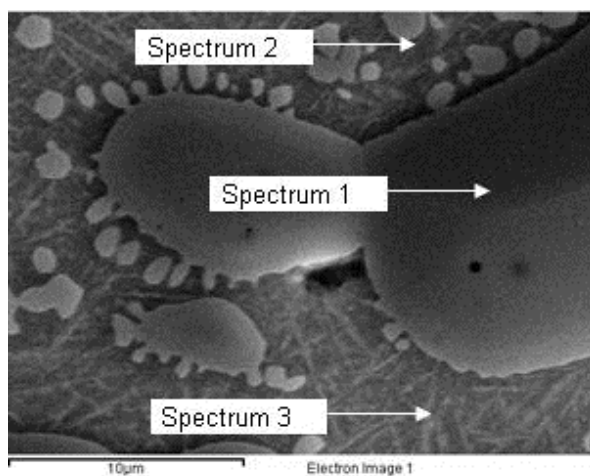


Figura 62. Micrografía SEM de electrones secundarios para mostrar la disolución parcial del TiC en la matriz de Ti6Al4V.

Tabla 19. Resultado de los microanálisis EDS detallados en la figura 62.

	Ti		Al		V		C	
	%wt	%at	%wt	%at	%wt	%at	%wt	%at
Spectrum 1	77,52	46,37					22,48	53,63
Spectrum 2	83,78	65,45	4,92	6,82	3,14	2,31	8,16	25,43
Spectrum 3	91,5	87,96	5,43	9,26	3,08	2,78		

Cuando la energía láser E es elevada, las partículas de TiC son totalmente disueltas y se forman gran cantidad de finas dendritas durante el enfriamiento, ver figura 63. Los espectros de EDS han confirmado que estas dendritas también son carburo de titanio aunque de diferente composición. Este fenómeno se analizará más adelante en detalle.

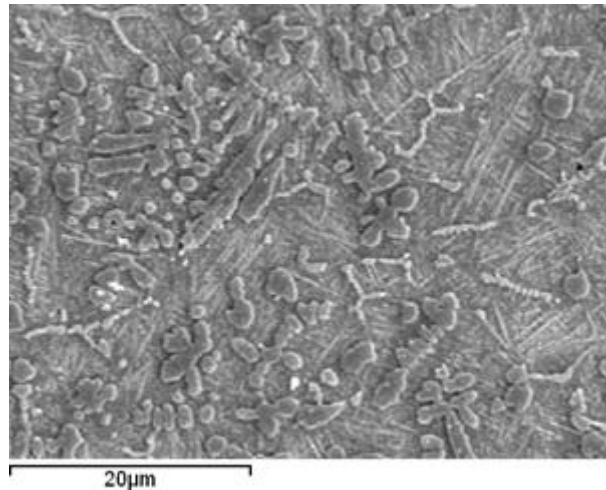


Figura 63. Microestructura de un recubrimiento con 30%TiC de refuerzo procesado con una energía láser, E , de 29 J/mm^2 .

Los recubrimientos obtenidos fueron de buena calidad, sin oxidación ni discontinuidades apreciables debidas al solapamiento. No obstante se aprecia una mayor disolución de los carburos en las zonas doblemente afectadas por el calor en el solape, ver figura 64.

La distribución de la fase TiC en la zona del clad está determinada por el movimiento convectivo dentro del baño de fusión que produce que algunas partículas entren en contacto unas con otras [23]. La combinación de una baja cantidad de refuerzo y baja energía

específica E favorecen la aglomeración de las partículas en el centro del cordón debido al enorme gradiente de temperatura y baja energía cinética de las partículas no fundidas durante el proceso de mojado [24].

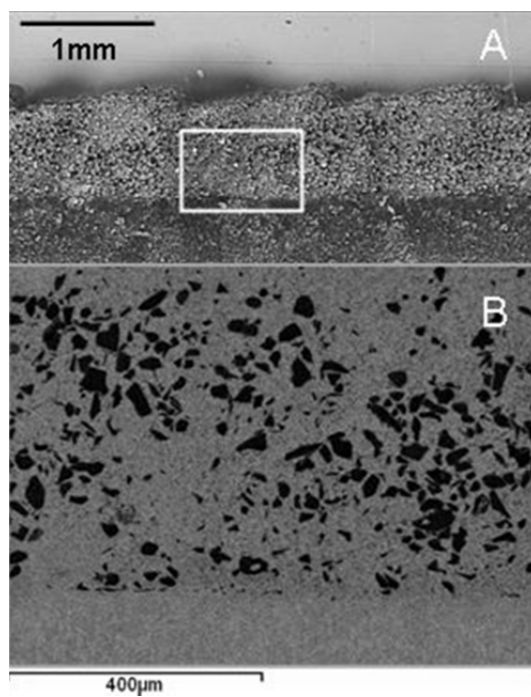


Figura 64. Micrografías del corte transversal de un recubrimiento obtenido por solapes con Ti6Al4V+30%TiC y procesado con $E=22\text{J/mm}^2$. (A) Microscopía óptica (B) SEM (electrones retrodispersados BSE).

5.3.4. Dureza

Las medidas de dureza Rockwell C sobre la superficie rectificada parecen estar directamente relacionadas con el porcentaje de refuerzo de TiC, con un ligero incremento cuando las finas dendritas están presentes, ver tabla 20. Este resultado no parece lógico ya que la dureza depende enormemente de la cantidad de partículas primarias.

Tabla 20. Medidas de dureza Rockwell C sobre la superficie rectificada.

Muestra	HRC
Ti6Al4V	36,5±1,0
30%TiC_22J/mm ²	47,5±0,5
30%TiC_29J/mm ²	49,0±0,5
60%TiC_12mm/s	52,5±1,0
60%TiC_8mm/s	50,5±0,5

Las gráficas de microdureza Vickers (figura 65) muestran tres regiones diferenciadas en el perfil medido: La zona afectada por el calor en el sustrato (HAZ), la zona de dilución cerca de la intercara (DZ) y la zona del recubrimiento (CZ). Adicionalmente se ha marcado los valores de dureza medidos en la zona que se eliminó posteriormente durante el mecanizado superficial (RZ)

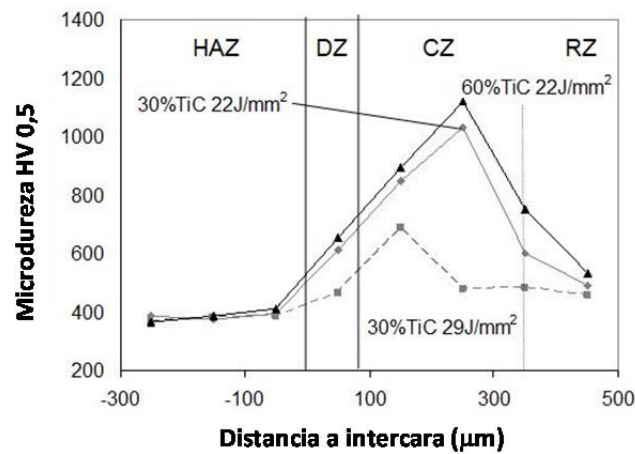


Figura 65. Evolución de la microdureza de los distintos recubrimientos analizados.

La microestructura observada está formada por partículas de TiC en una matriz de titanio, por tanto debe tomarse con precaución las

medidas realizadas ya que dependen en gran medida del lugar exacto de cada medida. Por este motivo la variación de la dureza dentro de la zona del recubrimiento (CZ) para una condición dada es más aparente.

Ahora queda clara la influencia de la energía E sobre la dureza. El aumento del parámetro E ($E=P/VD$) implica una mayor disolución de las partículas así como una disminución progresiva de la dureza.

Las medidas de dureza superficial eran similares ya que en esa zona no hay apenas diferencias entre las diferentes condiciones procesadas. Es en el corazón del cordón donde se acumulan las partículas primarias de TiC donde es más significativa.

5.3.5. Desgaste y fricción

Se ha comparado el comportamiento de los recubrimientos producidos con las condiciones de procesado óptimas mediante ensayos de tipo “pin on disc” en seco.

La característica común del comportamiento frente al desgaste de todas las muestras, es que tras un periodo de acoplamiento o transición se alcanza una etapa de estabilización del coeficiente de rozamiento, ver figura 66.

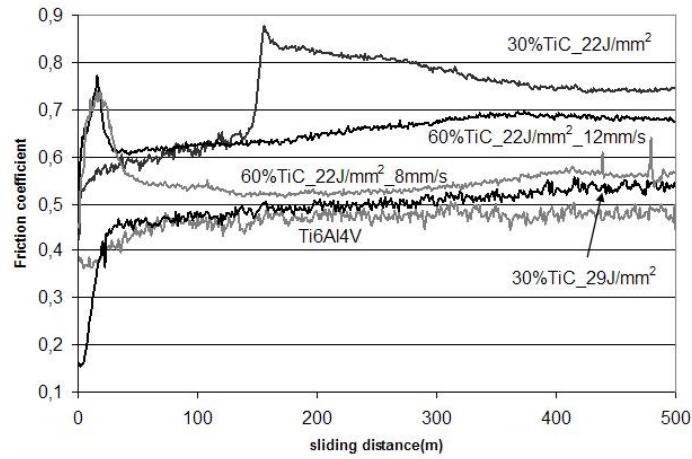


Figura 66. Evolución del coeficiente de rozamiento durante los ensayos de desgaste. Sin embargo, es en evolución de la interpenetración de la bola de WC6Co en la pista donde se aprecian mayores diferencias, ver figura 67.

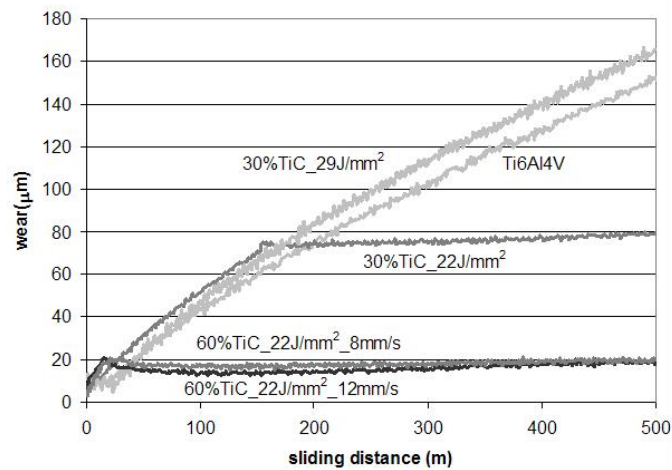


Figura 67. Evolución de la penetración de la bola en el recubrimiento.

Las medidas del coeficiente de rozamiento durante el periodo estable, así como el cálculo de las tasas de desgaste calculadas a través de la pérdida de peso se muestran en la tabla 21.

Tabla 21. Medidas del coeficiente de rozamiento del período estable y resultado de las tasas de desgaste.

Muestra	Coef. Roz.	Tasa desgaste (m ³ /N·m)·10 ⁻¹⁵
Ti6Al4V	0,47±0,005	2,93±0,080
30%TiC_22J/mm ²	0,86±0,080	1,60±0,100
30%TiC_29J/mm ²	0,58±0,007	4,30±0,050
60%TiC_12mm/s	0,65±0,060	0,26±0,030
60%TiC_8mm/s	0,53±0,003	0,29±0,070

Los resultados muestran que la adición de carburo de titanio junto con una correcta selección de los parámetros de procesado por láser conduce a una mejora muy sustancial del comportamiento frente al desgaste con un ligero aumento del coeficiente de fricción.

Es importante remarcar que aunque la adición de TiC implica un aumento de la dureza, ver tabla 20, si se aplica demasiada energía no se mejora la resistencia al desgaste. Esto es debido a la disolución masiva de los carburos primarios que son los que tienen más dureza. Más adelante se profundizará en este aspecto en la fase D.

La morfología de las superficies dañadas del sustrato de Ti6Al4V y de los recubrimientos obtenidos por láser se muestra en las figuras 68 y 69 respectivamente.

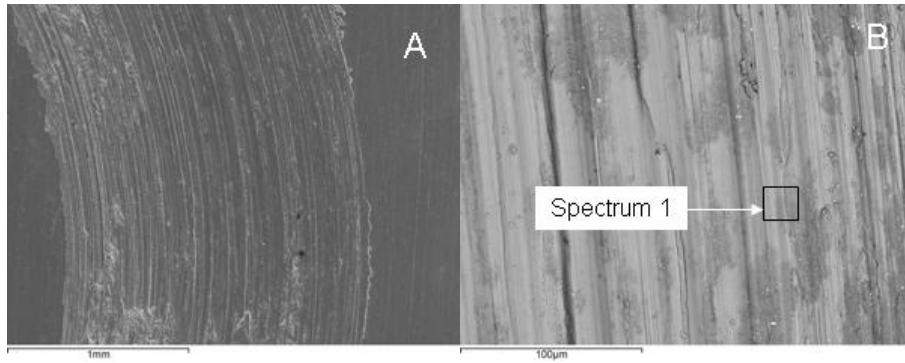


Figura 68. Micrografía SEM que muestra la morfología de la superficie desgastada del sustrato de Ti6Al4V: (A) Desgaste dúctil direccional (B). Detalle de la película de óxido oscuro observada en retrodispersados.

De acuerdo con V. Ocelik et al [25] se ha comprobado que sobre la superficie del sustrato de titanio aparecen profundos surcos combinados con deformación plástica localizada. Las rayas tienen una distribución uniforme y la misma orientación. Las medidas de pérdida de masa de la bola, así como los análisis por EDS realizados (Spectrum 1 figura 68B, ver tabla 22) confirman que no hay transferencia desde la bola de WC6Co hacia el sustrato. Por tanto, queda confirmada la idoneidad de seleccionar una bola de WC frente Al_2O_3 o ZrO_2 ya que estas cerámicas depositan una capa densa de debrís que dificulta la observación de las superficies dañadas.

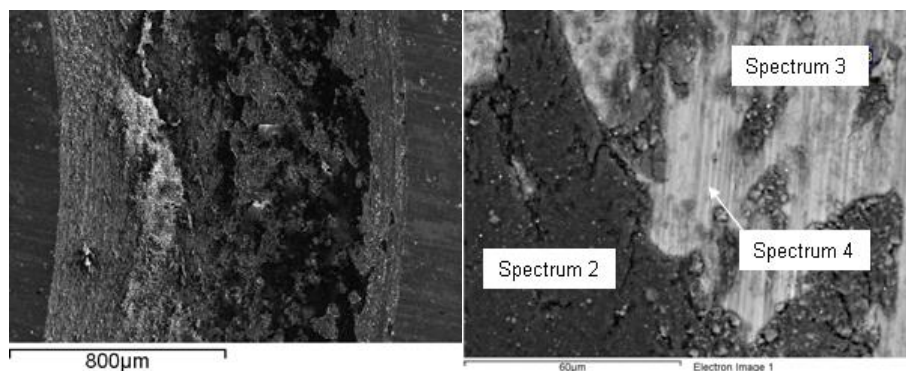


Figura 69. Micrografía SEM que muestra la superficie desgastada del recubrimiento de 30%TiC procesado con $E= 22\text{J/mm}^2$:

(A) Imagen general de la formación de debris adherido a la pista.

(B) Detalle de los análisis por EDS efectuados, las regiones oscuras están formadas por carburos y óxidos.

Sin embargo, las pistas de desgaste de los recubrimientos por láser con TiC presentan una morfología totalmente diferente. Se observa una capa de material adherido (tribofilm) y debajo de ésta el recubrimiento prácticamente inalterado lo que confirma su enorme resistencia al desgaste, ver figura 69. Esta misma película también se forma sobre la superficie de la bola, ver figura 70, durante el período de desgaste transitorio o de acoplamiento de las superficies y se adhiere a la matriz metálica de muchos materiales compuestos [25,26]. La tabla 22 resume los análisis por EDS que se realizaron sobre el recubrimiento con 30% de TiC.

Tabla 22. Resumen de los microanálisis por EDS de las figuras 58 y 59.

	Ti		Al		V		C		W	
	%wt	%at	%wt	%at	%wt	%at	%wt	%at	%wt	%at
Spectrum 1	92,26	89,47	4,29	7,39	3,44	3,14				
Spectrum 2	56,48	31,06	1,98	1,93	1,97	1,02	2,64	5,78	0,40	0,06
Spectrum 3	76,74	52,31	1,16	1,40	0,61	0,39	2,99	8,14		
Spectrum 4	89,66	82,37	4,77	7,77	3,77	3,26	1,80	6,60		

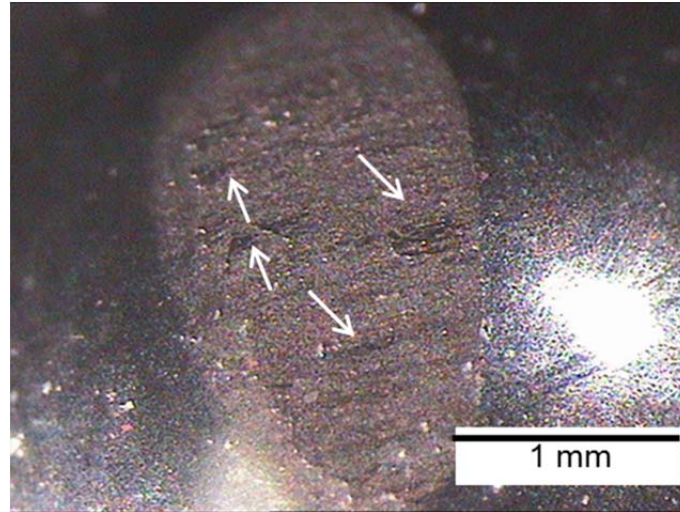


Figura 70. Detalle de la superficie desgastada de la bola de WC6Co contra el recubrimiento de Ti6Al4V+30%TiC. Se indican las zonas de transferencia de masa entre ambas superficies.

La formación de este debrís metálico es debido a la presencia de aire en condiciones de desgaste severo. Las finas partículas generadas por arranque son oxidadas por el aire y al entrar en contacto unas con otras son compactadas y sinterizadas [27].

Pero estas condiciones de contacto solo son posibles con la presencia de grandes partículas de TiC primario ya que:

- Su enorme dureza permite transmitir grandes presiones de contacto.
- Su baja conductividad térmica favorece la oxidación y sinterización por acumulación de calor.
- Su forma y rugosidad permite retener el debrís en la superficie de contacto.

Cuando las partículas son de TiC secundario, fundido por el láser y precipitado durante el enfriamiento, se producen condiciones de desgaste severo ya que el debrís no se retiene y el metal vuelve a quedar expuesto. Se producen ciclos de deformación-adhesión-eliminación-abrasión entre las superficies en contacto. En la figura 71 se muestra un corte transversal de las dos pistas de desgaste de los recubrimientos con 30%TiC cuya evolución se mostraba en la figura 67. La primera de ellas ($22\text{J}/\text{mm}^2$) cuenta con gran cantidad de TiC primario que solo es eliminado cuando queda totalmente expuesto y es fracturado o arrancado. En la segunda ($29\text{J}/\text{mm}^2$) solo aparecen pequeños carburos secundarios que son fácilmente deformados sobre la pista de desgaste para posteriormente ser arrancados por adhesión.

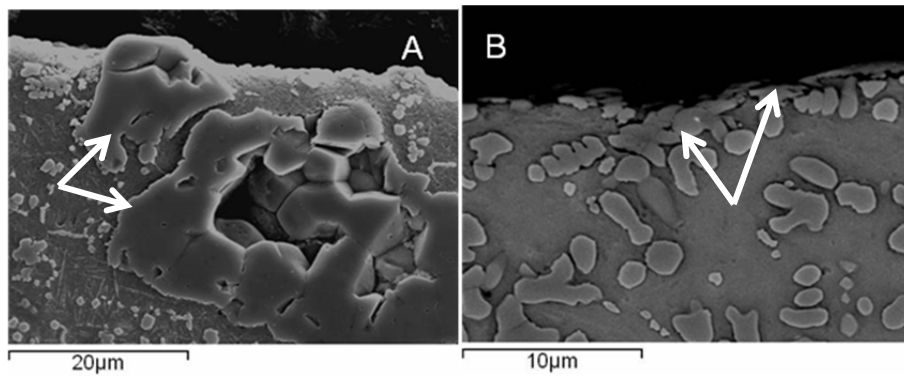


Figura 71. Micrografías SEM de las secciones transversales de las pistas de desgaste de los recubrimientos con 30%TiC.

(A) Recubrimiento con $E=22\text{J/mm}^2$. Las flechas indican las partículas de TiC primario parcialmente disueltas.

(B) Recubrimiento con $E=29\text{J/mm}^2$. Las flechas muestran los precipitados de TiC secundario.

5.3.6. Recubrimientos de dos capas

No se encontró ninguna dificultad añadida para procesar los recubrimientos de dos capas. Incluso se ha detectado que en tres de las cuatro condiciones se produjo un menor agrietamiento durante el enfriamiento debido a la acumulación de calor durante el procesamiento continuo de las dos capas.

Microestructura de los recubrimientos con 30%TiC

El corte transversal muestra que el recubrimiento 1 tiene una estructura muy semejante al de una sola capa, figura 72. La distribución de los carburos es bastante homogénea y la interacción con el sustrato muestra una fuerte unión.

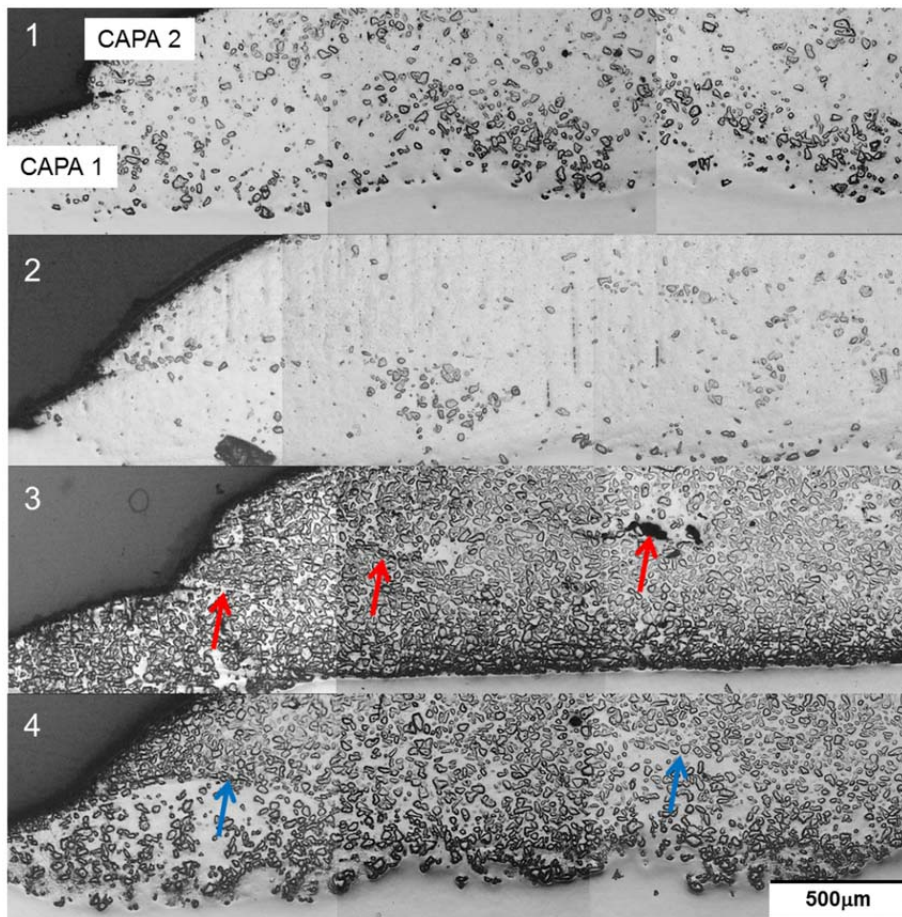


Figura 72. Recubrimientos de dos capas. Se han marcado algunos defectos que deberán ser estudiados en mayor detalle en la siguiente fase. La numeración coincide con las condiciones óptimas definidas en la tabla 12 del capítulo de experimental.

Sin embargo la condición 2, en la que se aportaban 29 J/mm^2 ya presenta una disolución importante de los carburos de la segunda capa, lo que sugiere que su resistencia al desgaste será menor.

Microestructura de los recubrimientos con 60%TiC

Ambas condiciones (3 y 4 de la figura 72) presentan una distribución muy homogénea de los carburos primarios. Por tanto se espera un comportamiento frente al desgaste muy bueno. En el caso de la condición 4 incluso se aprecia una transición gradual entre el sustrato y la primera capa. Se han marcado con flechas azules, algunas zonas de disolución localizada entre cordones que deberán estudiarse en mayor detalle en la siguiente fase.

Sin embargo, en la condición 3 donde se empleó una irradiación baja se observa una intercara más brusca muy cercana al límite de la adherencia. Además, aparecen algunas grietas entre cordones o faltas de fusión que se han marcado con flechas rojas para estudiarlas más adelante.

Resultado de los ensayos de desgaste

El resultado de los ensayos de desgaste ha sido el esperado tras la observación de los cortes transversales, ver tabla 23. No existen diferencias apreciables entre los recubrimientos de una o dos capas para la condición 1 debido a su microestructura semejante. Solo en la condición 2 se aprecia un aumento significativo de la tasa de desgaste debido al efecto de la acumulación del calor.

Para los recubrimientos con 60%TiC no existen diferencias significativas ni entre ambas condiciones ni entre los recubrimientos de una o dos capas. Esto es debido a que la presencia de defectos está

lejos de la superficie rectificada y el fenómeno del desgaste es básicamente superficial.

Tabla 23. Resumen de los ensayos de desgaste de los recubrimientos de dos capas. Se ha incluido la tabla 21 para comparar y se remarca la opción óptima.

Id	Pot. (W)	Vel. (mm/s)	TiC (%wt)	1 capa		2 capas	
				Coef. Roz	TD (m ³ /N·m)·10 ⁻¹⁵	Coef. Roz	TD (m ³ /N·m)·10 ⁻¹⁵
1	600	8.3	30	0,86±0,08	1,6±0,1	0,84±0,07	1,7±0,12
2	800	12.5	30	0,58±0,007	4,3±0,05	0,53±0,006	4,9±0,07
3	400	8.3	60	0,65±0,06	0,26±0,03	0,62±0,07	0,25±0,06
4	600	12.5	60	0,53±0,003	0,29±0,07	0,51±0,003	0,26±0,07

Por tanto, se ha decidido considerar la condición 4 como óptima por tres razones:

- Presenta el menor coeficiente de rozamiento combinado con una baja tasa de desgaste.
- No presenta defectos como grietas o poros ni falta de adherencia con el sustrato.
- La productividad es mucho mayor que la condición 3 debido a su elevada velocidad de avance.

5.3.7. Conclusiones

- La unión metalúrgica entre el recubrimiento y el sustrato es excelente, sin grietas ni poros.
- La cantidad de TiC primario parcialmente fundido es suficiente y está homogéneamente distribuido para reforzar la matriz a lo largo de todo el espesor.
- El refuerzo con carburo de titanio junto a la aplicación de la energía láser específica adecuada permite reducir el desgaste en seco en un orden de magnitud.

5.4. Evaluación de las transformaciones metalúrgicas durante el procesado por láser de Ti-TiC.

El estudio de las transformaciones metalúrgicas se hará de acuerdo con las sub-fases definidas en el capítulo 4. No obstante, los resultados de la fase C anterior han demostrado que es importante entender el diagrama de fases del sistema C-Ti antes de comenzar con el estudio.

5.4.1. Diagrama de fases C-Ti

Los diagramas de fases tienen una utilidad limitada dentro del campo del procesado por láser. Esto es debido a las condiciones intrínsecas del procesado que impone un rápido enfriamiento/calentamiento, muy por encima de las condiciones de equilibrio, que genera fases metaestables.

No obstante, su estudio es un punto de partida para comprender el efecto de los elementos de aleación y de la temperatura. Se ha consultado los diagramas de fase ternarios Al-C-Ti y C-Ti-V para ver todas las posibles fases que se pueden formar. El sistema C-Ti-V presenta una reactividad baja, por lo que es muy poco probable que forme algún intermetálico. Pero el sistema Al-C-Ti presenta una reactividad mucho mayor y si podría formar carburos mixtos [28].

Phase/ Temperature Range (°C)	Pearson Symbol/ Prototype	Lattice Parameters (pm)	Comments
TiAl ₃ <1350	tI8 TiAl ₃	a = 384.8 c = 859.6 a = 544.04 c = 858.53	[V-C] [80Sch]
TiAl <1480	tP4 AuCu	a = 400.5 c = 407.0	Homogeneity range 48 to 61 at. % Al [90Sch], lattice parameters for TiAl [V-C]
Ti ₂ Al ₅ 1215-970	tP28 Ti ₂ Al ₅	a = 390.53 c = 2919.6	[V-C]
TiAl ₂ <1216	tI24 HfGa ₆	a = 396.7 c = 2429.7	[90Sch]
Ti ₃ Al <1180	hP8 Ni ₃ Sn	a = 578.83 c = 463.7	[80Sch]
Ti(r) <882	hP2 Mg	a = 295.08 c = 468.55	[V-C]
Ti(h) 1670-882	cI2 W	a = 330.65	[V-C]
TiC _{1-x}	cF8 NaCl	a = 431.76	[V-C] Non-stoichiometric ranging from 32-48.8 at. % C [Mas]
Al ₄ C ₃	hR7 Al ₄ C ₃	a = 333.28 c = 2502.6	[V-C]
* Ti ₂ AlC (H-Phase)	hP8 Cr ₂ AlC	a = 305.60 c = 1362.3	[80Sch]
* Ti ₃ AlC	cP5 CaTiO ₃	a = 415.6	[V-C]

Tabla 24. Posibles fases ternarias que podría formarse de acuerdo con el diagrama de equilibrio Al-Ti-C [28]

Esta información ha sido tomada en cuenta para hacer las difracciones de rayos X y como se mostrará más adelante, no se han detectado ninguna de estas fases ternarias. Por tanto, el estudio de las transformaciones puede afrontarse mediante el diagrama de fases binario C-Ti teniendo en cuenta que el Al y V entran en solución sólida de las fases alfa y beta respectivamente. Esto tendrá efecto ligeramente sobre las temperaturas de transformación.

El diagrama de fases C-Ti no ha sido totalmente establecido todavía, especialmente la zona que nos interesa de bajo contenido en carbono, ver figura 73. La temperatura de transición a la que empieza a formarse TiC dentro del líquido (fracción molar C<0.3) es obtenida mediante software de cálculo en muchas de las referencias encontradas.

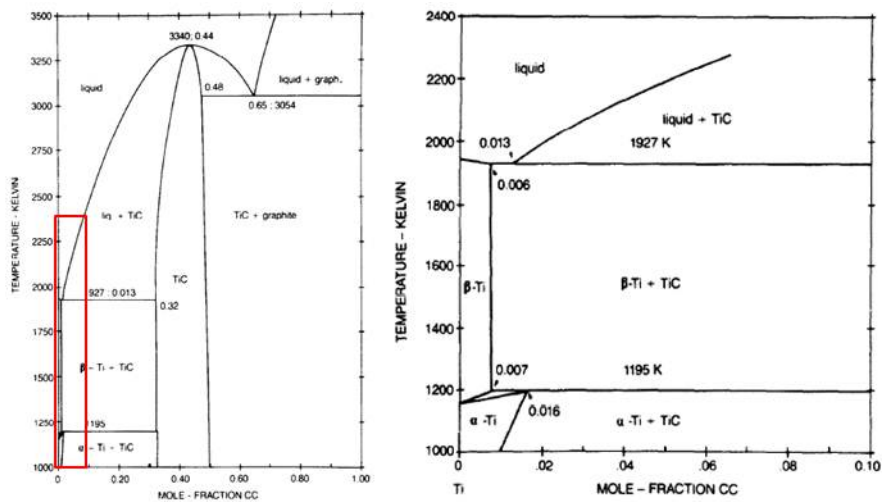


Figura 73. Diagrama de fases C-Ti de Urhenius [29]

Sin embargo, existe un excelente trabajo de Urhenius en el que se estudia en detalle la descomposición del carburo estequiométrico TiC para formar TiC_x [29].

De acuerdo con la composición del fabricante, el carburo inicial tiene una fracción molar de carbono de 0.5. Es decir, es un carburo saturado en carbono. Teniendo en cuenta que se trata de una mezcla de 60%(TiC)+40%(Ti6Al4V), si se descompusiera todo el carburo primario (condición cercana al cordón 7 que se estudiará) se obtendría una fracción molar de carbono aproximada de 0.35 que todavía sería TiC. No obstante, durante el procesado por láser no hay suficiente tiempo de interacción para difundir el carbono y se producen zonas donde el contenido en carbono puede ser mayor (entre partículas primarias) o menor que esta cantidad (zonas alejadas de los carburos o con baja convección).

Si se estudia la zona de bajo contenido en carbono del diagrama vemos que existe un eutéctico para la fracción molar de 0.013C. Por tanto, cuando el carburo se funde parcialmente transfiere carbono al líquido en un contenido variable que determinará la temperatura de precipitación de los carburos secundarios que pueden ser TiC o TiC_x . Durante el proceso de precipitación, el líquido se va empobreciendo en carbono, de manera que solo será posible precipitar TiC_x y el último líquido presente formará el eutéctico en borde de grano.

En cuanto a la matriz metálica, a temperatura elevada será titanio beta que transformará a martensita debido a la elevada velocidad de

enfriamiento y que puede tener una pequeña cantidad de titanio beta retenido.

5.4.2. Análisis mediante microscopía

Tras el análisis del diagrama de fases, el siguiente paso es examinar la microestructura de los recubrimientos que se han considerado como óptimos. Según el plan de experimentos del apartado 4.3.4 para esta fase D se utilizarán 2 condiciones diferentes en forma de cordón aislado, recubrimiento de una capa y de dos capas. Estas condiciones son la de 60%TiC con parámetros optimizados de la fase C. Adicionalmente se incluye el cordón 7, en el que se aportó más energía que en las otras condiciones para poder comparar frente a una situación extrema.

Aunque esta fase del trabajo se centra en el uso de microscopía electrónica de barrido FESEM, también se han incluido algunas imágenes generales de microscopía óptica para completar el análisis.

ESTUDIO DE CORDONES

El estudio de un único cordón presenta múltiples ventajas para comprender las transformaciones metalúrgicas. Se podría estudiar directamente los recubrimientos, pero hay diversos fenómenos que pueden enmascarar las causas como son los gradientes térmicos, acumulación de calor, complejidad del flujo convectivo de material fundido, etc. Por este motivo, se han elegido dos cordones que son representativos de la estructura que después se verá en los

recubrimientos para realizar las medidas de nanoindentación, ver figura 74. De esta manera, puede relacionarse directamente la microestructura y propiedades mecánicas con un valor concreto de densidad de potencia y energía aportada.

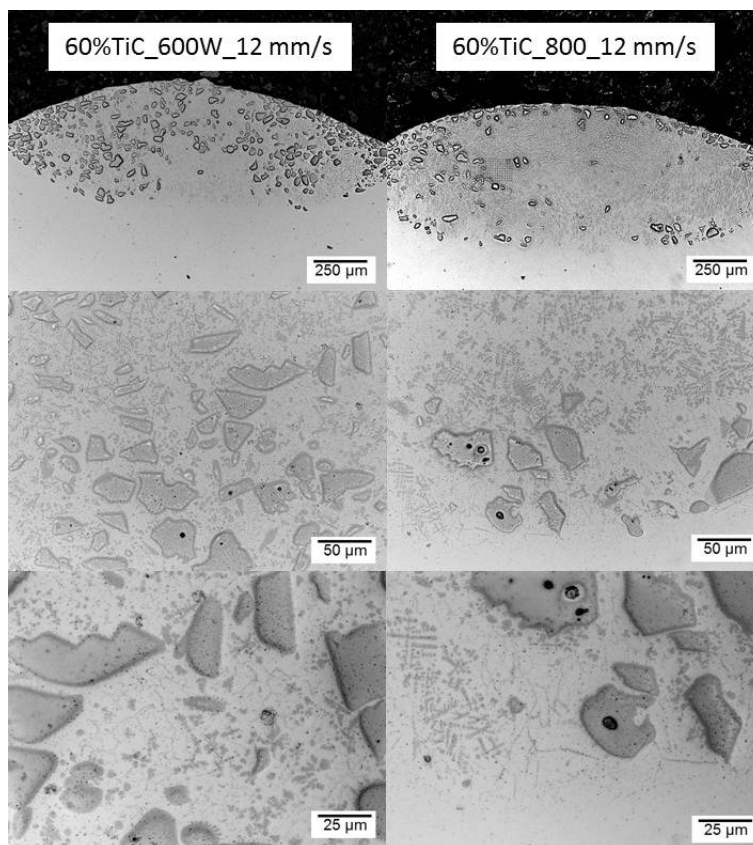


Figura 74. Microestructura de los cordones 5 y 7 de Ti6Al4V+60%TiC. Efecto de la densidad de potencia sobre la disolución y precipitación de carburos.

Análisis del Cordón 5 (60%TiC_600W_12mm/s)

Esta condición fue seleccionada como óptima para fabricar recubrimientos en la fase C de este trabajo. Se aporta la energía

óptima para conseguir una mínima disolución de los carburos primarios y una buena unión con el sustrato.

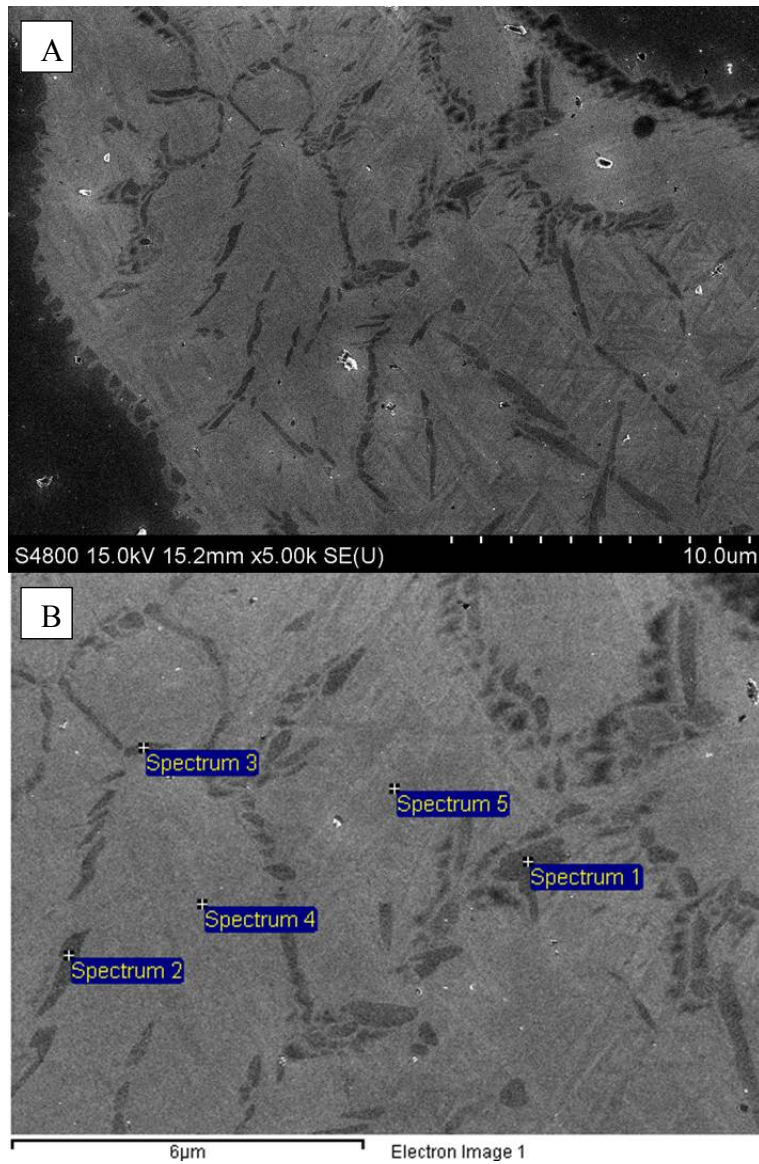


Figura 75. Micrografía FESEM en electrones secundarios del cordón 5. A) zona entre dos carburos primarios. B) Detalle y microanálisis del eutéctico.

En la figura 75 se muestra la microestructura entre dos carburos primarios. Se aprecia la intercara progresiva entre el carburo y la matriz metálica debido a la disolución. En la matriz de martensita aparece un fino eutéctico de Ti+TiC.

Tabla 25. Resultado de los microanálisis EDS de la figura 75B

(% en peso)	C	Al	Ti	V
Spectrum 1	13.87	3.82	79.38	2.93
Spectrum 2	13.21	3.18	80.44	3.17
Spectrum 3	11.32	3.95	82.34	2.39
Spectrum 4	6.30	5.77	83.94	3.98
Spectrum 5	4.94	5.52	85.51	4.02

Los análisis mediante EDS que se detallan en la figura 75B y que se recogen en la tabla 25 muestran dos zonas claramente diferenciadas. Los precipitados en borde de grano son más ricos en carbono (un promedio de 12.8% en peso de C) mientras que la zona central de cada grano es más rica en aluminio y vanadio. Es importante recordar que se trata de análisis semicuantitativos y que el volumen de material afectado por el haz de electrones es bastante grande a este nivel de aumentos. No obstante, esto concuerda con el diagrama de fases anteriormente mostrado que indica que el eutéctico se forma para una composición de 10% en peso de carbono [30].

También existen otros carburos primarios de un tamaño mucho menor al anteriormente mostrado y que presentan una disolución mayor. En la figura 76 se muestra un carburo de este tipo que ha permanecido cerca de otro de mayor tamaño y que presenta un halo formado por glóbulos de TiC_x .

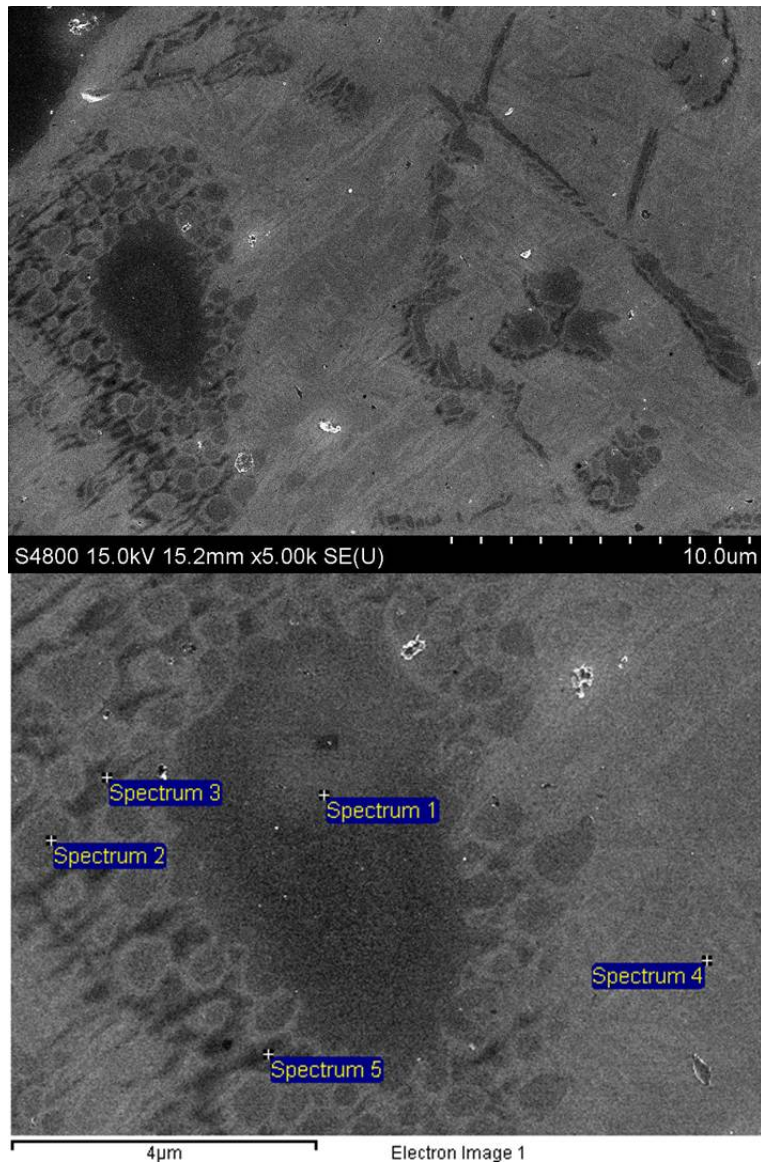


Figura 76. Detalle de un carburo primario de pequeño tamaño que se está disolviendo en la matriz de titanio.

Los análisis por EDS confirman que la composición inicial es cercana al TiC estequiométrico (spectrum 1) pero los precipitados que forman

la estela ya tienen un contenido mucho menor (spectrum 2,3,5) ver tabla 26.

Tabla 26 Resultado de los microanálisis por EDS de la figura 76.

(% en peso)	C	Al	Ti	V
Spectrum 1	21.28	0.55	77.24	0.93
Spectrum 2	11.14	2.88	83.11	2.87
Spectrum 3	8.17	4.57	84.10	3.16
Spectrum 4	3.74	5.56	86.85	3.84
Spectrum 5	6.17	5.14	84.74	3.94

Los resultados sugieren que los carburos primarios originales tienen un contenido en carbono superior al 20% y se van descomponiendo hasta el TiC_x formado a través de la transformación eutéctica cuyo contenido en carbono es del 10% en peso aproximadamente.

Análisis del cordón 7 (60%TiC_800W_12mm/s)

Al aumentar la potencia se incrementa tanto la temperatura máxima como el tiempo de permanencia a elevada temperatura. Por eso se diluyen prácticamente todos los carburos primarios excepto los de mayor tamaño, ver figura 77.

El objetivo del análisis de esta condición es determinar si forman carburos secundarios de TiC_x con un contenido en carbono mayor al de la descomposición eutéctica del líquido.

Los microanálisis efectuados tanto a nivel general como en detalles muy pequeños, confirman que no hay carburos precipitados con elevado contenido en carbono, ver figura 77 y tabla 27. Los carburos

primarios pierden carbono conforme se disuelven en el líquido para formar TiC_x de bajo contenido en carbono que aumenta de tamaño para formar glóbulos e incluso dendritas si el tiempo de interacción es suficientemente alto [31].

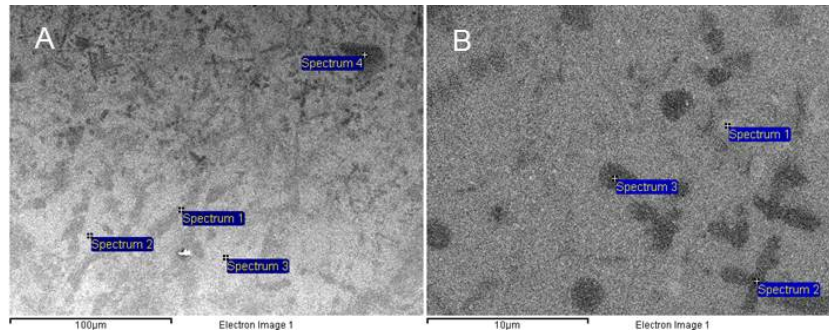


Figura 77. Imagen FESEM en electrones retrodispersados del cordón 7.

Tabla 27. Resultados de microanálisis por EDS de la figura 77

% en peso	Figura 77A				Figura 77B			
	C	Al	Ti	V	C	Al	Ti	V
Spect 1	2.16	5.69	88.90	3.25	8.20	3.79	84.89	3.13
Spect 2	1.61	5.39	89.97	3.03	16.02	0.86	81.37	0.76
Spect 3	0.98	5.89	89.91	3.21	14.82	1.07	82.82	1.29
Spect 4	17.27		82.73					

ESTUDIO DE RECUBRIMIENTOS DE UNA CAPA

Los recubrimientos a estudiar se etiquetan como 3 y 4 de acuerdo con el apartado 4.3.4 del plan de experimentos y corresponden a los solapes efectuados con los cordones 2 y 5 de las plantillas de cordones. En ambos casos con la mezcla de $Ti6Al4V+60\%TiC$.

Ambos recubrimientos presentaban una elevada resistencia al desgaste, pero se eligió el recubrimiento 4 como óptimo porque presentaba menor cantidad de grietas así como una mejor unión con el sustrato, ver figura 78. Ahora se estudiará en más profundidad las diferencias microestructurales para tratar de establecer las causas de su mejor comportamiento.

En ambos casos se aporta una energía semejante, pero de diferente manera. En el recubrimiento 3 se reduce al mínimo la potencia y la velocidad para conseguir un recubrimiento continuo con la menor disolución posible. En el recubrimiento 4 se aumenta la potencia y proporcionalmente la velocidad de avance.

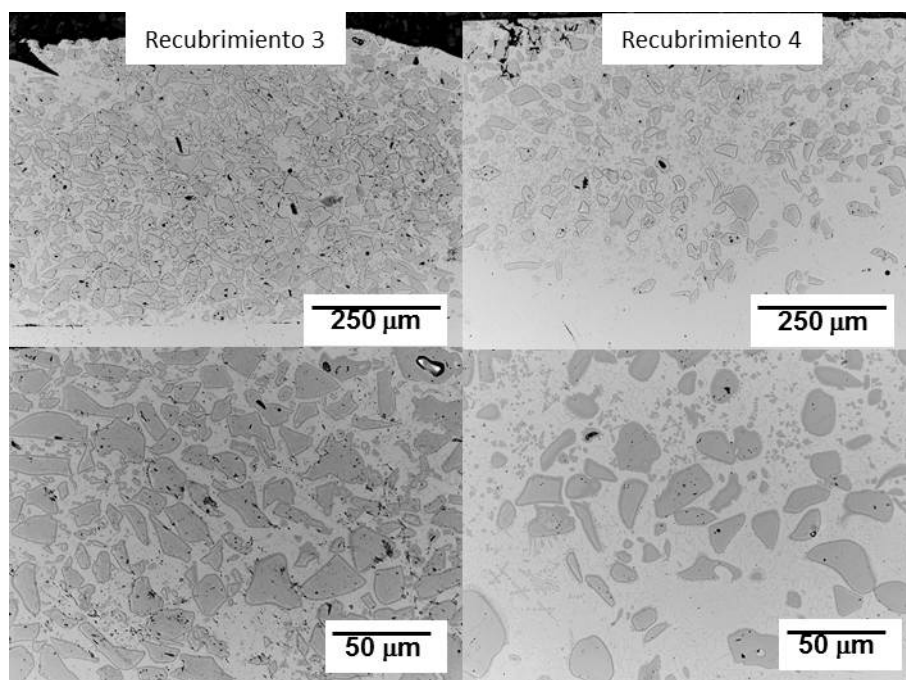


Figura 78. Recubrimientos 3 y 4 de una capa con Ti6Al4V+60%TiC.

Al estudiar en mayor detalle la zona de solape entre dos cordones mediante FESEM, ver figura 79, se aprecia que los carburos primarios conservan prácticamente su forma y tamaño original. Además aparece una fina línea oscura entre ambos cordones.

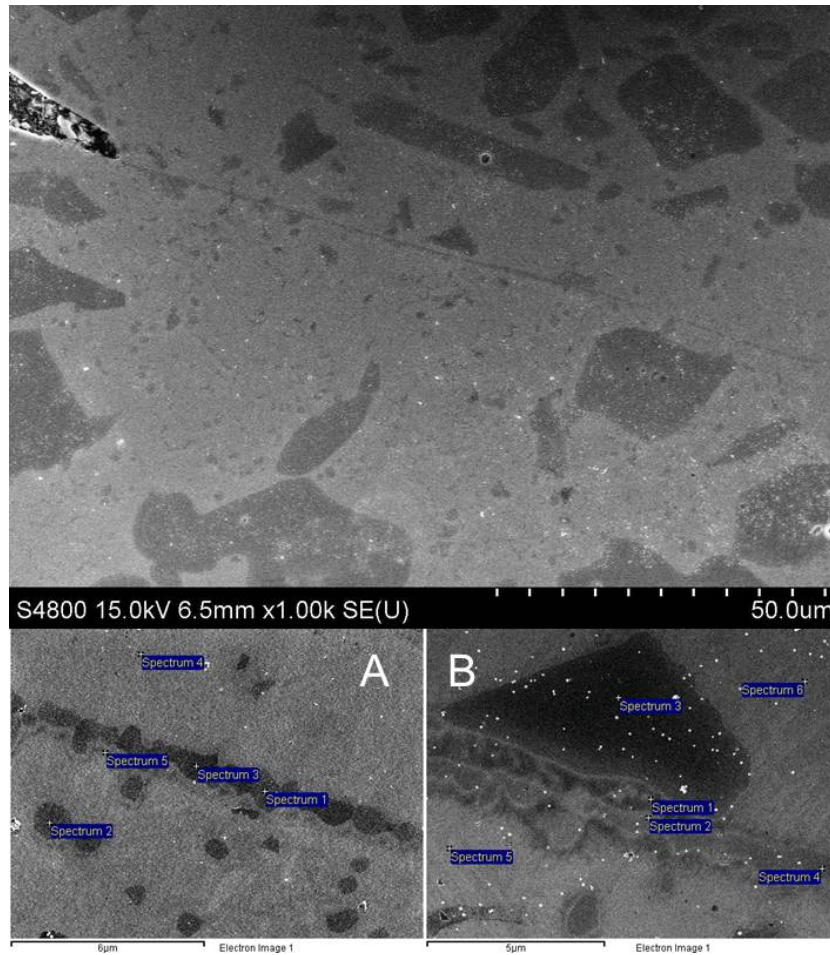


Figura 79. Examen mediante FESEM del recubrimiento 3 con 60%TiC y baja potencia. Los detalles Ay B muestran el alineamiento de carburos en el solape.

Una mayor magnificación de esta zona permite comprobar que se trata de la precipitación de pequeños carburos de TiC_x alineados en la

intercara entre ambas capas, figura 79A. Incluso se han encontrado puntos de la intercara en la que se alinean estos carburos TiC_x con algún carburo primario TiC , figura 79B. En la tabla 28 se incluyen los resultados de EDS que confirman la composición de los carburos.

Este mismo fenómeno se aprecia en la intercara con el sustrato. Por tanto este es el verdadero causante del agrietamiento en frío de este recubrimiento.

Tabla 28. Resultado de los análisis EDS de la figura 79

	Figura 79B					Figura 79A			
	C	Al	Ti	V		C	Al	Ti	V
Spect 1	13.69	3.32	80.21	2.78	Spect 1	12.58	2.21	83.21	2.00
Spect 3	23.43		76.57		Spect 2	14.09	2.53	81.24	2.14
Spect 2	9.28	2.46	86.54	1.72	Spect 3	13.01	1.99	83.62	1.38
Spect 4	5.92	5.97	83.93	4.17	Spect 4	4.47	5.61	85.42	4.49
Spect 5	4.18	6.27	84.99	4.56	Spect 5	6.66	5.10	84.30	3.95

La microestructura del recubrimiento 4, ver figura 80, permite explicar ahora el interés del estudio del cordón 7 en el apartado anterior (comparar figura 80 con 77). Aunque la microestructura del recubrimiento 4 debería coincidir con el cordón 5, es mucho más parecida al 7 en el que se aportaba mayor potencia. Este efecto es debido a la acumulación del calor durante el solape de cordones.

En este caso los carburos primarios tienden a flotar hacia la parte exterior del cordón debido a la tensión superficial del líquido formado [32]. La matriz formada es muy rica en carburos secundarios en forma

de glóbulos e incluso de dendritas y no aparecen grietas. Las grietas se forman en el interior de los carburos primarios (figura 80A) y llegan a acumularse en algunas zonas concretas de la capa superior (figura 80B).

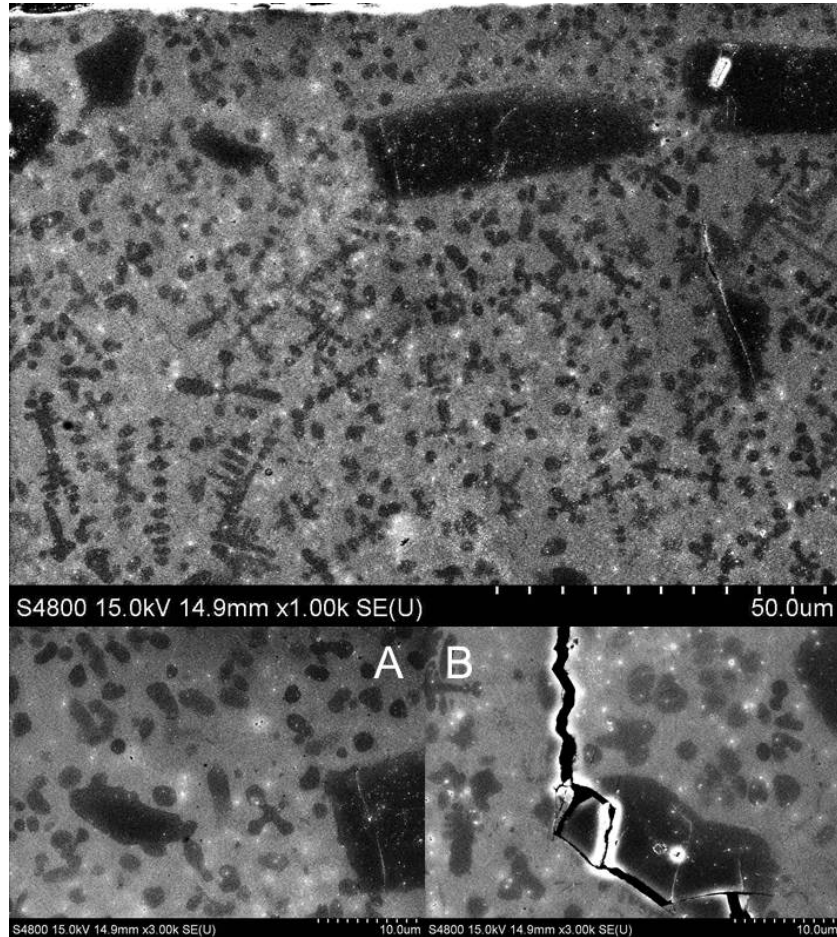


Figura 80. Imágenes FESEM del recubrimiento 4 con 60%TiC y alta potencia. A) Detalle de la matriz de Ti+TiC y agrietamiento interno del TiC primario, B) Grieta en el recubrimiento por acumulación de grietas internas.

Por tanto, el mecanismo de fallo es diferente en ambos casos. Con baja potencia se favorece la permanencia de carburos primarios, pero debido a la baja disolución se acumulan grietas en las intercaras por la precipitación de TiC_x . Al aumentar la potencia se reduce este fenómeno y se forma una matriz más tenaz pero de menor dureza. No obstante, no se reduce la resistencia al desgaste con respecto a la condición anterior porque se acumulan los carburos primarios en la parte superior por flotabilidad en el líquido. En este caso el fallo se produce debido al choque térmico que sufren los carburos primarios policristalinos.

5.4.3. Determinación de las fases presentes mediante DRX

Para corroborar el estudio microestructural realizado es fundamental determinar las fases presentes y cuantificarlas. Para ello se ha utilizado difracción de rayos X y se ha dividido el estudio en dos etapas:

- En la primera parte se estudió la superficie exterior de un cordón, el de mayor energía aportada (cordón 7). Para ello se utilizó un detector lineal directamente sobre la superficie limpia, sin mecanizar.
- En la segunda parte, se estudió la superficie rectificada de los recubrimientos, que posteriormente fue utilizada para los ensayos de desgaste. En este caso se utilizó un detector de área.

DIFRACTOGRAMAS DE LOS CORDONES

El objetivo de esta parte era poner a punto la metodología y examinar directamente la superficie de un cordón sin rectificar. No se ha detectado la presencia de ningún óxido o contaminación en ninguno de los cordones analizados, ver figura 81. Se ha podido identificar todas las fases presentes, se trata de titanio alfa, titanio beta, carburo de titanio estequiométrico y TiC_x con un contenido menor de carbono. Las fichas utilizadas en la cuantificación son del tipo “star” excepto una que es de tipo contrastado “c”. Por tanto los patrones de difracción utilizados son de calidad.

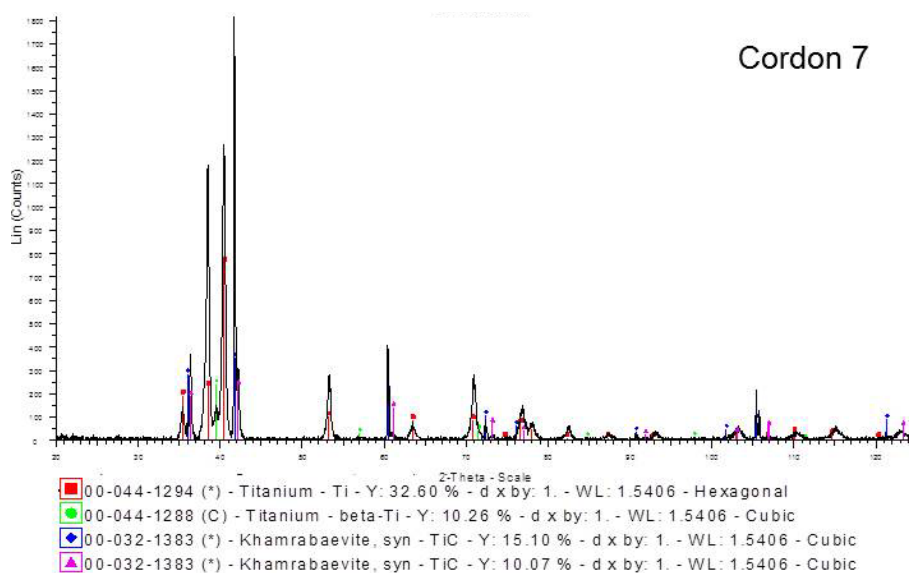


Figura 81. Difractograma completo del cordón 7

Para cuantificar las fases se ha utilizado el método de Rietveld y el primer paso es la selección de los picos que se desea analizar. En este caso, la zona de interés está comprendida entre 20° y 45° ya que aquí se encuentran los picos principales de las fases presentes [33]. Al extraer un detalle de esta porción, ver figura 82, se comprueba que efectivamente hay varios picos solapados por lo que sin este método no se podría cuantificar.

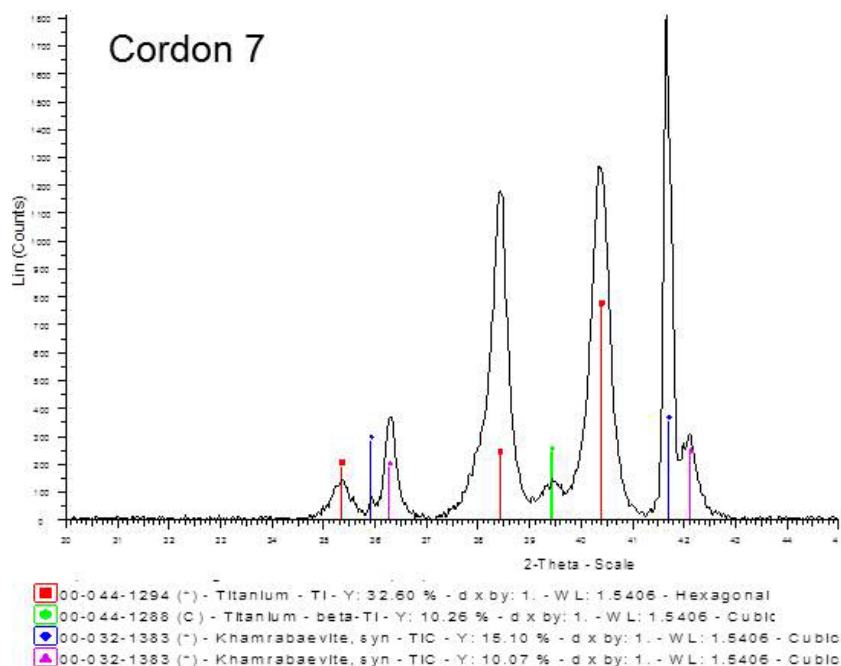


Figura 82. Difractograma detallado de la zona de interés (20° - 45°) de la superficie del cordón 7.

Tras el procesado mediante el software TOPAS, la primera comprobación es examinar el difractograma completo calculado y compararlo con el original en cuanto a forma y posición de los picos.

Efectivamente se ha comprobado que el procedimiento ha sido correcto, ver figura 83A

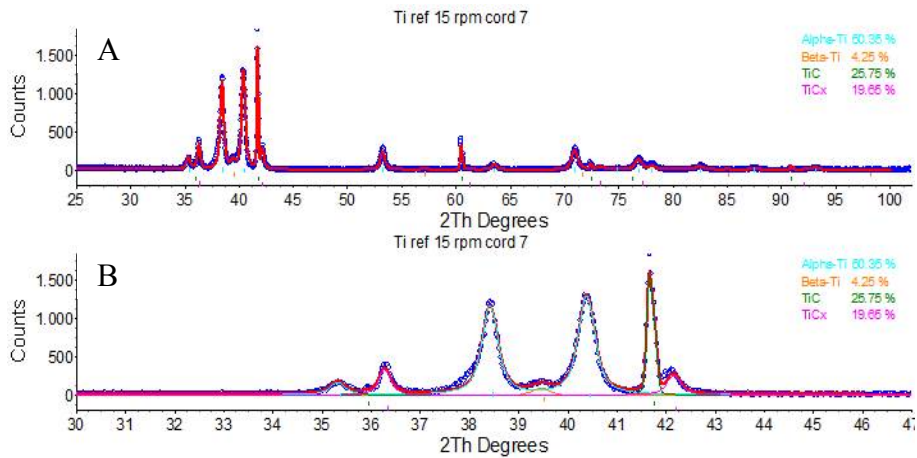


Figura 83. Difractograma calculado para el cordón 7: A) Comparación con el difractograma original; B) Descomposición de las componentes elementales.

La descomposición del difractograma calculado en sus componentes elementales permite cuantificar las fases presentes, así como obtener los parámetros de la celda que se comentarán a final del apartado de manera conjunta. Se ha comprobado que hay un 25.75% de TiC frente a un 19.65% de TiC_x , así como una pequeña cantidad del 4.25% de titanio beta, ver figura 83B. No obstante, no debe olvidarse que estos valores no son muy significativos ya que los carburos primarios se acumulan en la parte superior del cordón.

DIFRACTOGRAMAS DE LOS RECUBRIMIENTOS

Una vez se ha comprobado que la metodología de trabajo es correcta, se procedió al análisis de la superficie rectificada de los

recubrimientos de una capa. Aquí la información será mucho más relevante ya que se analiza la superficie que será desgastada.

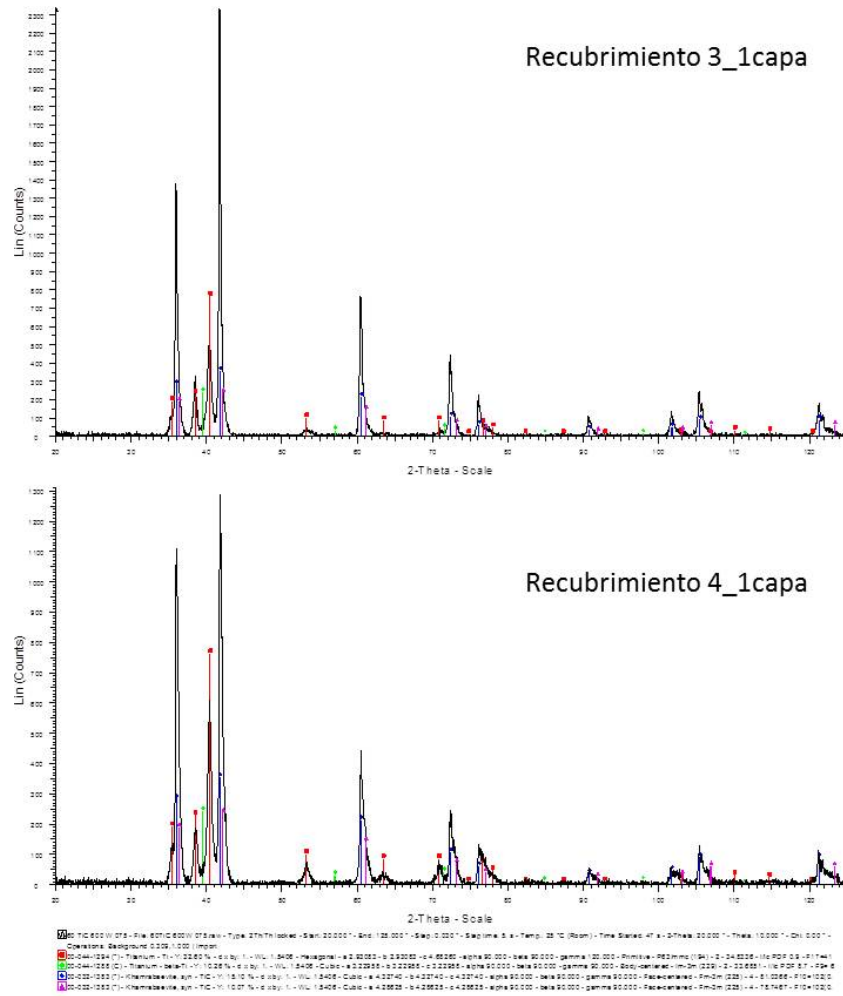


figura 84. Ambos difractogramas son semejantes y solo se diferencian en la intensidad relativa de sus picos [34].

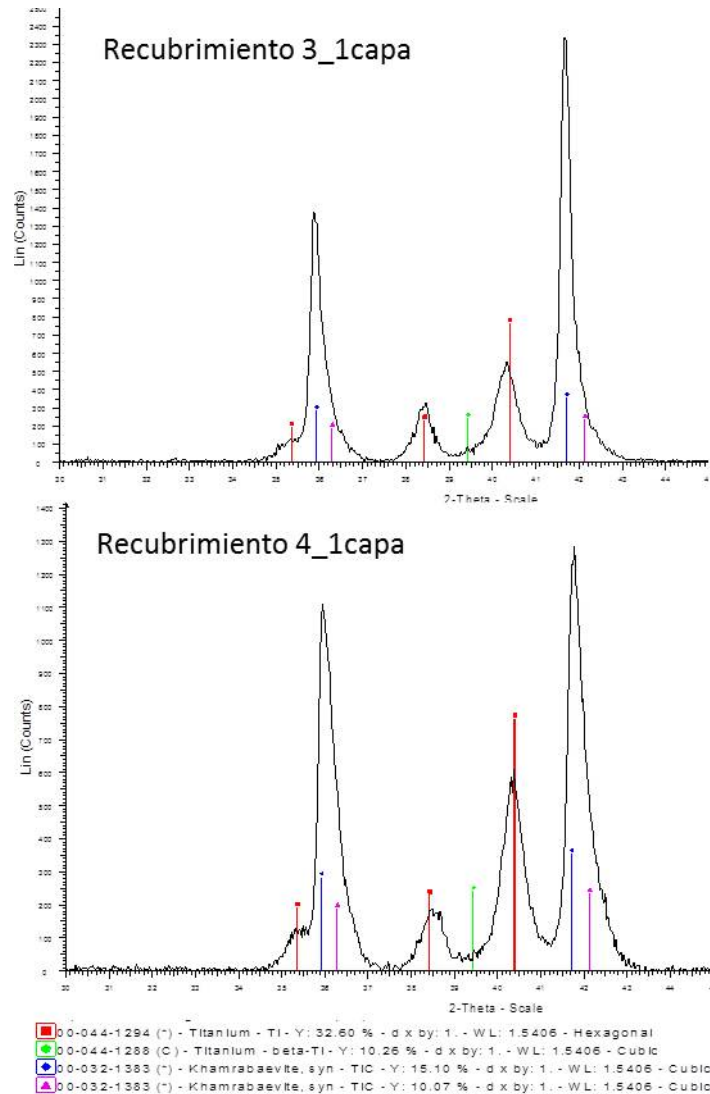


Figura 85. Difractogramas de la zona de interés para los recubrimientos de una capa. La observación de la zona de interés definida anteriormente (20°-45°) permite comprobar que ahora no hay titanio beta retenido y que el

194

solapamiento de los picos del TiC y TiC_x es mucho mayor, ver figura 85. Es importante destacar también que no se aprecia ningún desplazamiento significativo de los picos con respecto a las fichas lo que indica la bondad del análisis que se realizará.

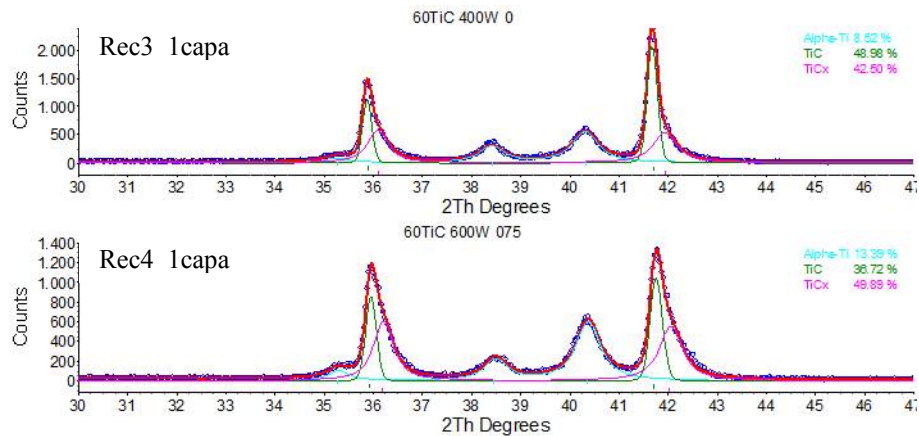


Figura 86. Difractogramas calculados y descompuestos mediante el método de Rietveld para los recubrimientos de una capa.

El examen detallado de las componentes elementales del difractograma calculado permite cuantificar las fases, ver figura 86. Tal y como se supuso en el examen de la microestructura la diferencia entre ambos recubrimientos es el porcentaje de carburos primarios y secundarios. Al aumentar la potencia se reduce el agrietamiento pero también aumenta la cantidad de TiC_x a costa del TiC primario [35].

Por último, era necesario analizar también los recubrimientos de dos capas. El objetivo es examinar si aparecen óxidos y comprobar que el peor comportamiento frente al desgaste de éstos frente a los de una capa es debida a la acumulación del calor.

Los difractogramas completos son muy semejantes a los de una capa, su principal diferencia es la intensidad relativa de los picos en la zona de interés. Efectivamente se ha cuantificado que al depositar la segunda capa se disuelve mayor cantidad de carburos y se pierde contenido total, ver figura 87. Por ejemplo, para el recubrimiento 3 de una capa hay un total de 91.48% de carburos entre ambas categorías y este contenido cae hasta un 80.28% en el de dos capas. Podría tratarse de una descarburación del recubrimiento o de una mayor presencia de carbono disuelto en la matriz. Se esclarecerá la causa con ayuda de la nanoindentación.

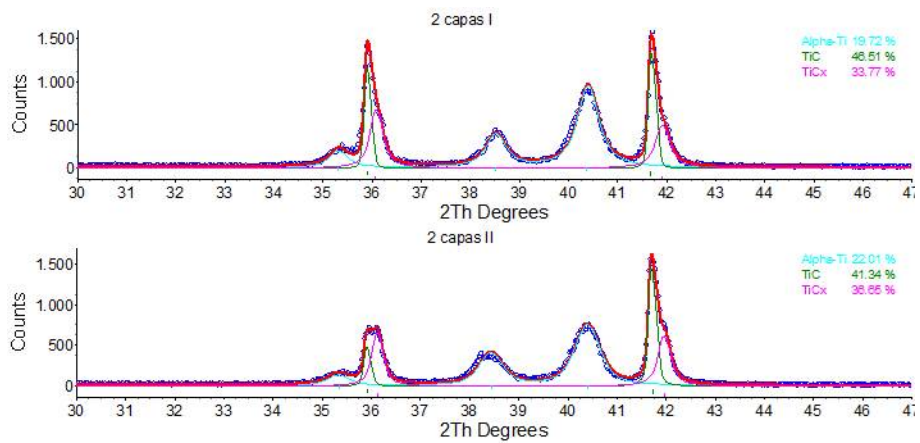


Figura 87. Difractogramas calculados mediante Rietveld para recubrimientos de dos capas.

RESUMEN DE LOS PARÁMETROS DE CELDA OBTENIDOS

En todos los difractogramas analizados se ha calculado también los parámetros de red y se ha cuantificado las deformaciones en el cristalito (e_0). En la tabla 29 se resumen los resultados:

Tabla 29. Resumen de los parámetros de celda calculados mediante método de Rietveld.

muestra	Alpha Ti	Beta Ti	TiC	TiC _x
cordon 2	a (Å) = 2.926	a (Å) = 3.215	a (Å) = 4.316	a (Å) = 4.276
	c (Å) = 4.666			
	$e_0 = 4.5 \cdot 10^{-3}$	$e_0 = 5.9 \cdot 10^{-3}$	$e_0 = 2.2 \cdot 10^{-3}$	$e_0 = 4.3 \cdot 10^{-3}$
cordon 5	a (Å) = 2.925	a (Å) = 3.220	a (Å) = 4.320	a (Å) = 4.277
	c (Å) = 4.671			
	$e_0 = 4.0 \cdot 10^{-3}$	$e_0 = 5.0 \cdot 10^{-3}$	$e_0 = 1.5 \cdot 10^{-3}$	$e_0 = 2.9 \cdot 10^{-3}$
cordon 7	a (Å) = 2.927	a (Å) = 3.222	a (Å) = 4.323	a (Å) = 4.278
	c (Å) = 4.675			
	$e_0 = 3.6 \cdot 10^{-3}$	$e_0 = 4.6 \cdot 10^{-3}$	$e_0 = 0.6 \cdot 10^{-3}$	$e_0 = 2.6 \cdot 10^{-3}$
60 TiC 400W	a (Å) = 2.936		a (Å) = 4.329	a (Å) = 4.301
Rec 3	c (Å) = 4.681		$e_0 = 2.0 \cdot 10^{-3}$	$e_0 = 5.9 \cdot 10^{-3}$
	$e_0 = 6.8 \cdot 10^{-3}$			
60 TiC 600W	a (Å) = 2.936		a (Å) = 4.327	a (Å) = 4.297
Rec 4	c (Å) = 4.677		$e_0 = 2.6 \cdot 10^{-3}$	$e_0 = 5.6 \cdot 10^{-3}$
	$e_0 = 6.3 \cdot 10^{-3}$			
60 TiC 400W	a (Å) = 2.934		a (Å) = 4.329	a (Å) = 4.306
2 capas	c (Å) = 4.673		$e_0 = 0.5 \cdot 10^{-3}$	$e_0 = 2.5 \cdot 10^{-3}$
	$e_0 = 6.3 \cdot 10^{-3}$			
60 TiC 600W	a (Å) = 2.930		a (Å) = 4.326	a (Å) = 4.303
2 capas II	c (Å) = 4.680		$e_0 = 0.4 \cdot 10^{-3}$	$e_0 = 2.3 \cdot 10^{-3}$
	$e_0 = 6.8 \cdot 10^{-3}$			

Efectivamente se comprueba que la única diferencia entre TiC y TiC_x es la saturación en carbono que varía ligeramente el parámetro de red [36]. Los valores de deformación obtenidos en el recubrimiento 3 indican que la matriz de Ti+TiC_x es la que acomoda las deformaciones mientras que los carburos primarios permanecen en valores bajos. Sin embargo, en el recubrimiento 4 se aprecia un ligero incremento de la deformación presente en el carburo primario que podría ser debido al choque térmico que se ha mostrado en el apartado anterior.

5.4.4. Análisis mediante nanoindentación

Las medidas de macro-dureza Rockwell C (carga 150kg) sobre la superficie del recubrimiento que se reportaron en el apartado 5.3.4 mostraban una ligera diferencia para ambos recubrimientos con 60%TiC. El recubrimiento 3, más rico en TiC primario presentó una dureza de $52.5 \pm 1 \text{HRc}$ y el recubrimiento 4, con mayor cantidad de TiC_x obtuvo $50.5 \pm 0.5 \text{HRc}$. Los barridos de micro-dureza Vickers con un carga tres órdenes de magnitud inferior (carga 200g) mostraba zonas de elevada dureza en el interior del cordón en ambos casos. Ahora, mediante una carga de dos órdenes de magnitud inferior a la nanodureza (1-3g) se ha podido aproximar mejor la dureza de cada una las fases presentes.

Para el estudio se ha utilizado los dos cordones individuales que representan el efecto aislado de los recubrimientos 3 y 4, ver figura 74. Se eligió una zona representativa en cada uno de ellos y se

realizaron dos matrices de 150 medidas separando cada huella 10 μm , ver figura 88.

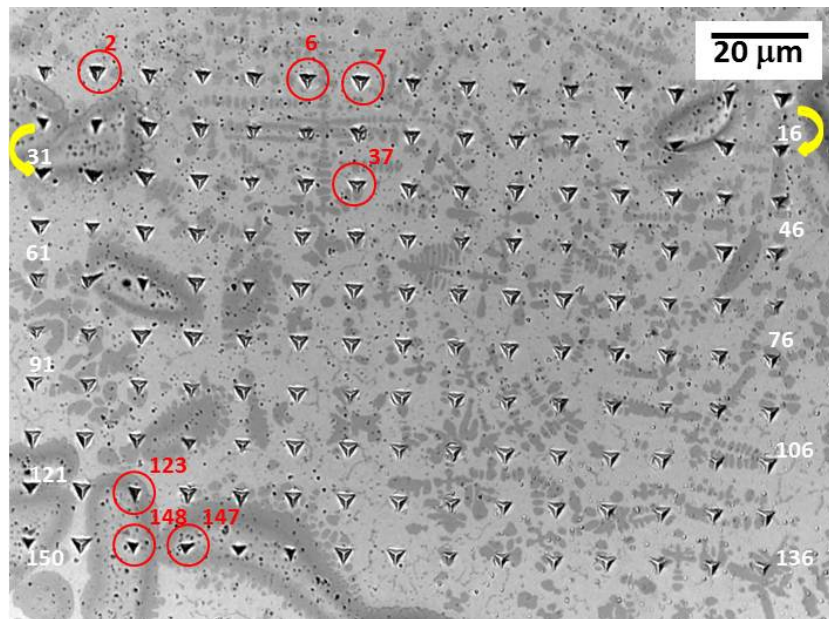


Figura 88. Matriz de indentaciones para el cordón 7

El método de ensayo utilizado fue el de medida continua de la rigidez o “CSM” para películas delgadas. Se ha elegido este método porque permite calcular el módulo elástico y nanodureza a lo largo de todo el ensayo conforme la penetración afecta a un volumen de material cada vez mayor. El control del ensayo es la penetración, el equipo aplica la carga necesaria para conseguir la penetración límite deseada. En este caso se ha fijado un límite superior en 500nm, ya que las huellas tendrán un diámetro de unas 3 micras (6 veces la profundidad para indentadores bercovich) y afectarán a una profundidad de 10 micras (20 veces la profundidad penetrada) [37].

A partir de estos datos, el método de películas delgadas permite definir un rango de profundidades diferente para la curva de módulo y de dureza sobre la que se desea calcular el promedio. De esta manera se ajusta el rango al tamaño de la fase indentada para que el volumen de material afectado comprenda sólo esa fase.

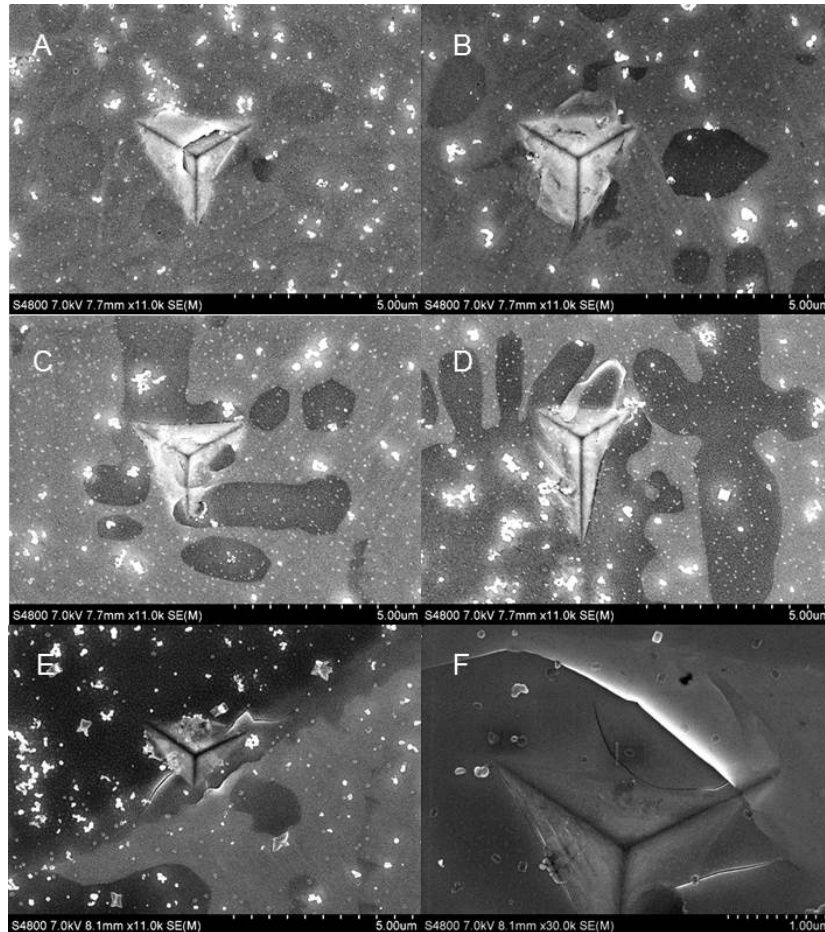


Figura 89. Tipología de defectos que ha aparecido al indentar y que se descartan del estudio: A) Sink-in, B) Pile-up, C) Huella entre carburos D) Fractura de dendritas de TiC; E) Fractura en borde de TiC primario; F) Fractura del policristal de TiC primario

Por tanto, aunque el tamaño final de la huella sea de unas cinco micras. Los cálculos se han realizado sobre un tamaño de huella mucho menor, en el primer tramo donde se obtiene un valor estable de medida.

Antes de realizar cualquier cálculo ha sido necesario filtrar los ensayos ya que se han detectado medidas que presentan artefactos debido a defectos del material o su heterogeneidad, ver figura 89. Los más comunes debido a la técnica son el hundimiento del material bajo la punta por fractura durante el ensayo o “Sink In” figura 89A. Otro fenómeno habitual es la deformación plástica del material y acumulación en el borde de la huella o “Pile Up” figura 89B. Sin embargo, la matriz de este material presenta otros defectos específicos como la penetración entre varias partículas ultrafinas (figura 89C) o la fractura de los brazos secundarios de algunas dendritas (figura 89D). Por último, las medidas en los carburos primarios presentan dos dificultades. Algunas medidas efectuadas en el borde presentan fracturas en la zona parcialmente disuelta con bajo carbono, ver figura 89E. Incluso en el centro de algunos carburos primarios se han producido fracturas debido a que se trata de un policristal, ver figura 89F.

Todas estas medidas han sido eliminadas ya que no son representativas y su estudio resultaría muy complejo para el alcance de este trabajo.

El estudio se ha centrado en cuatro tipos de huellas, ver figura90: las efectuadas en la matriz entre dos partículas primarias (figura 90A) o en una zona de precipitados eutécticos (figura 90B); por otro lado las medidas en carburos primarios o secundarios de gran tamaño y efectuadas en su centro (figura 90C) o en la periferia (figura 90D).

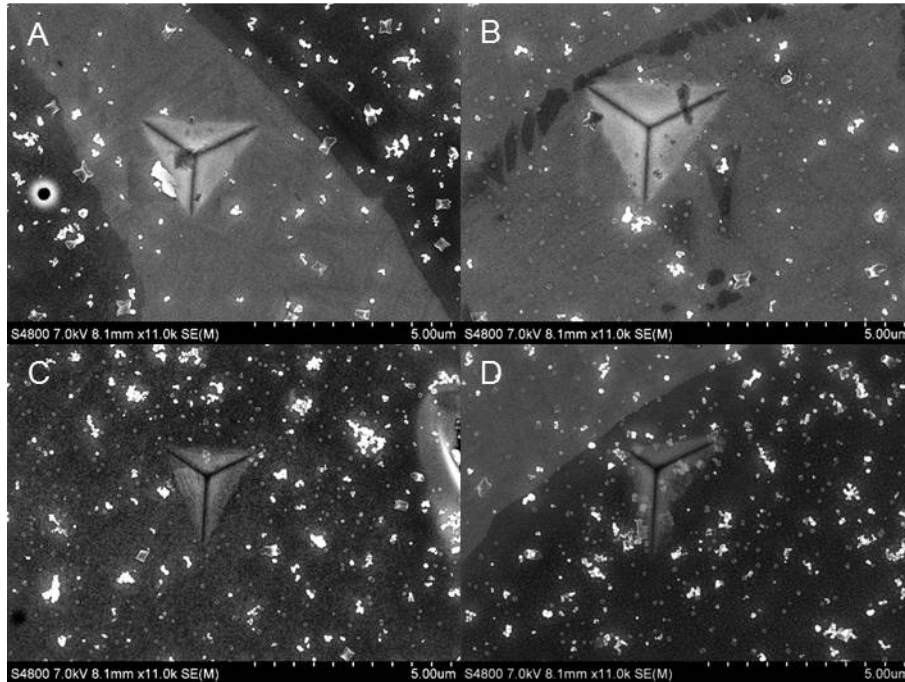


Figura 90. Tipología de huellas estudiadas: A) Matriz entre carburos primarios; B) Matriz en eutéctico de TiC_x; C) Centro de carburo primario; D) Periferia de carburo primario o centro de carburos secundarios globulares.

Cada una de estas tipologías de huella presenta una curva característica; tanto en aplicación de carga, dureza y módulo elástico. Por tanto, para cada uno de estos casos tipo se ha representado la curva de la evolución de la aplicación de la carga sobre la muestra, la dureza y del módulo elástico.

En la figura 91 se muestran las curvas típicas de las huellas tipo A y B de medidas sobre la matriz. En el caso A se obtiene una dureza alrededor de 4GPa en el rango de estudio, este valor está reportado como estándar para titanio alfa lo que valida la técnica [38]. Al aumentar la penetración empieza a tener efecto los carburos cercanos (ver figura 90A) y aumenta tanto la dureza como módulo elástico.

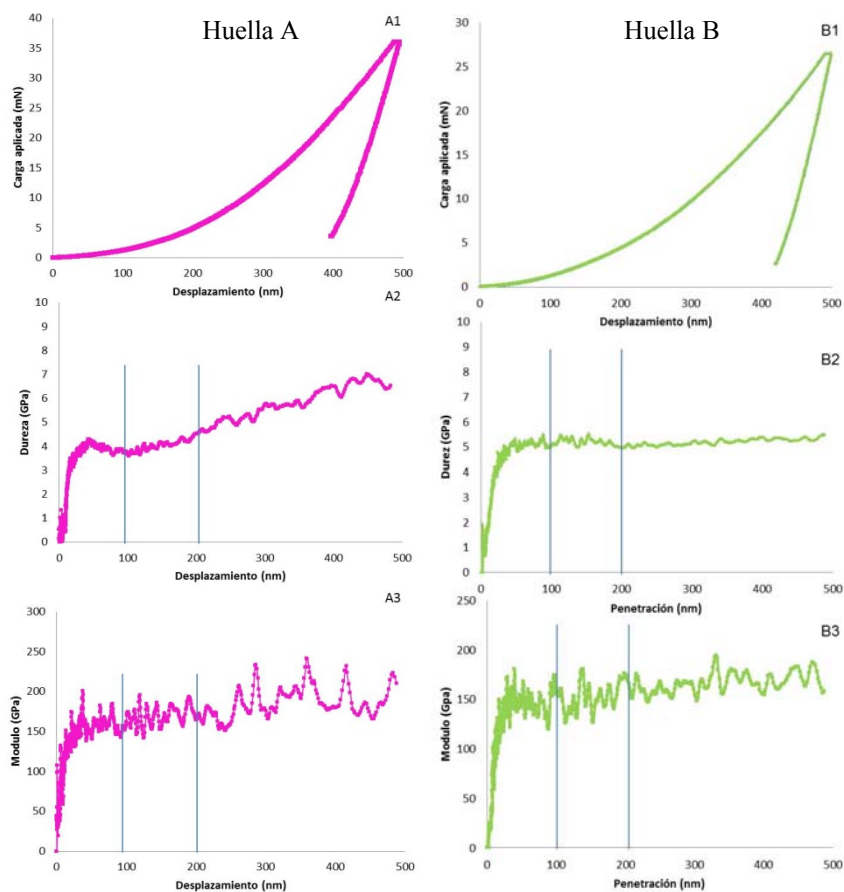


Figura 91. Curvas de nanoindentación con el método CSM para huellas de tipo A y B de la figura 90: 1) Curva de carga aplicada vs desplazamiento; 2) Curva de Dureza vs desplazamiento; 3) Curva de Módulo elástico vs desplazamiento.

En la huella tipo B, el efecto de los precipitados del eutéctico es un ligero aumento de la dureza a 5GPa a lo largo de todo el tramo así como una oscilación en la gráfica de módulo elástico, ver figura 91B2.

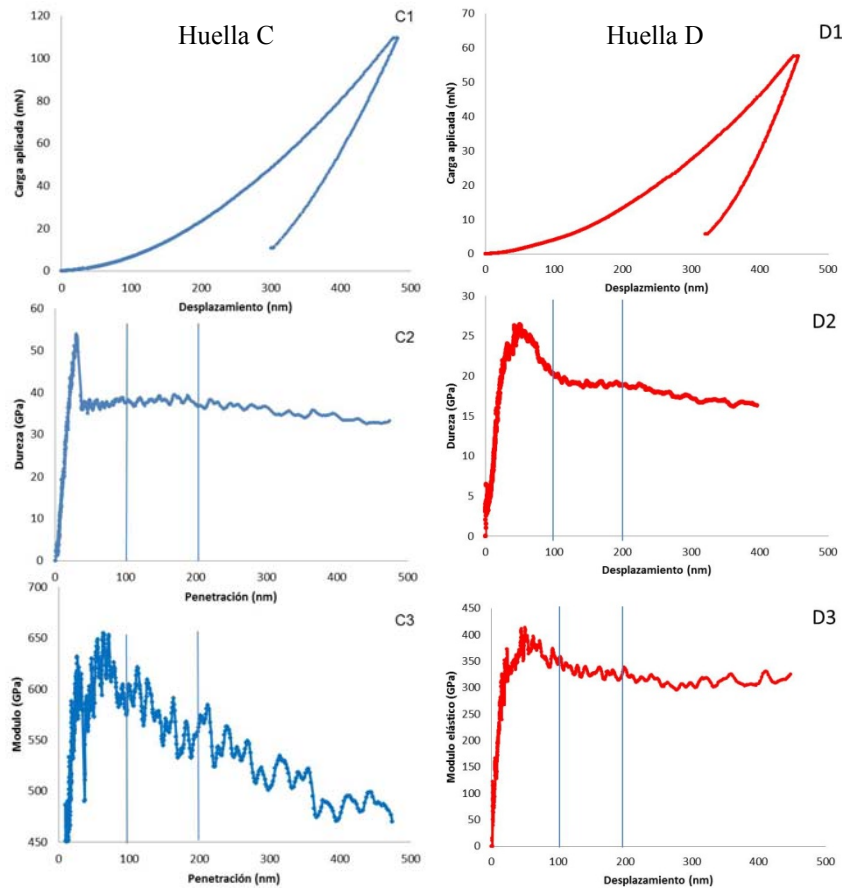


Figura 92. Curvas de nanoindentación con el método CSM para huellas de tipo C y D de la figura 90: 1) Curva de carga aplicada vs desplazamiento; 2) Curva de Dureza vs desplazamiento; 3) Curva de Módulo elástico vs desplazamiento.

Los casos C y D representan las medidas sobre carburos primarios o secundarios de gran tamaño. Según bibliografía, la dureza del carburo

titanio primario estequiométrico debe ser mayor de 30GPa y su módulo elástico está comprendido entre 400-500GPa en función de que sea policristalino o monocristalino [39]. Otros factores como la cristalinidad o contenido en carbono pueden reducir su dureza hasta 20GPa [40,41]. La huella tipo C es en el centro de un carburo primario, por eso se requiere llegar a 110mN de carga para conseguir la penetración deseada (figura 92C1). Su dureza es un valor estable entorno a 34GPa (figura 92C2) y el mayor interés es la gráfica de módulo elástico (figura 92C3). No se observa un valor estable y oscila entre 550GPa al principio del rango de interés y desciende hasta 475 a máxima profundidad. Este efecto es debido a que los carburos primarios son policristalinos, tal y como se ha comprobado mediante FESEM, ver figura 93.

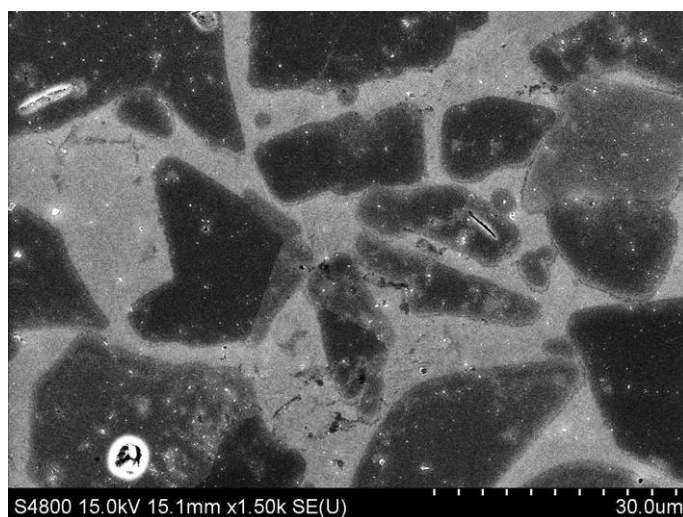


Figura 93. Imagen FESEM de alto contraste para mostrar la policristalinidad de los carburos primarios.

Finalmente, las huellas tipo D corresponden a medidas efectuadas en corteza externa de carburos primarios o en carburos secundarios de tamaño grande cuyo contenido en carbono está entre 13-16% y que presentan propiedades intermedias entre el eutéctico y los primarios, con una dureza entre 15-30GPa [42, 43].

Para comparar los valores de dureza obtenidos para cada cordón se ha decidido utilizar un histograma de frecuencias. Para que sea estadísticamente representativo se ha tomado la raíz cuadrada de los valores a representar como criterio (14 categorías), ver figura 94.

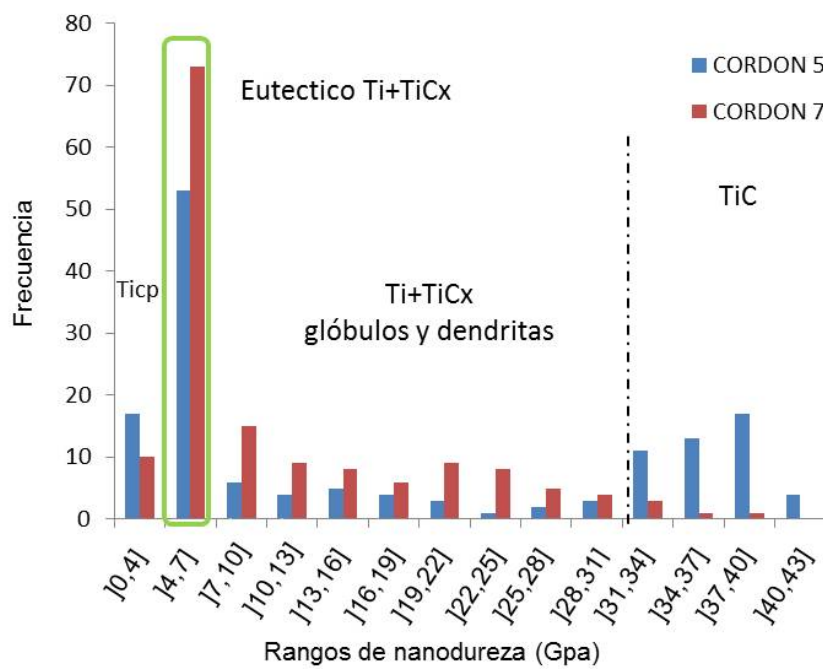


Figura 94. Histograma de frecuencias de los resultados de dureza para el cordón 5 y 7. Se han agrupado los valores en 14 rangos de dureza y se indican los valores de las diferentes fases encontradas.

Los resultados muestran que la condición óptima con baja potencia (cordón 5) está básicamente formada por carburos primarios de dureza 30-40GPa y una matriz de titanio ($H < 4\text{GPa}$) y eutéctico de TiC_x ($4 < H < 7\text{GPa}$). Al aumentar la potencia del láser (condición 7) se reduce la fracción de carburos primarios y aumenta la cantidad de matriz formada por carburos de TiC globulares de menor dureza ($7 < H < 30\text{GPa}$) y eutéctico de $\text{Ti} + \text{TiC}_x$.

5.5. Conclusiones

Se ha podido establecer las causas del agrietamiento de los dos recubrimientos de $\text{Ti6Al4V} + 60\%\text{TiC}$ que se consideraron como óptimos.

La reducción de la densidad de potencia permite mantener una gran cantidad de carburos primarios de elevada dureza dispersados en una matriz de $\text{Ti} + \text{TiC}_x$ con una microestructura de eutéctico en borde de grano.

Debido a la baja disolución, la unión metalúrgica entre capas es más débil y presenta carburos en borde de grano por lo que se favorece el mecanismo de agrietamiento.

El aumento de la densidad de potencia favorece la disolución de los carburos primarios. Aumenta el porcentaje de eutéctico y la formación de carburos globulares secundarios de mayor tamaño que endurecen la matriz.

La mayor cantidad de líquido y tiempo de interacción favorece la flotabilidad de los carburos primarios a la parte superior. Por esto presenta un comportamiento frente al desgaste semejante al caso anterior. Se forma un material compuesto de mayor dureza en la matriz, con menor cantidad de refuerzo pero acumulado donde hace falta.

En estas condiciones el fallo se debe a la formación de grietas internas en los carburos primarios debido al enorme choque térmico que sufren los policristales.

5.6. Referencias

- [1] Yellup JM, Surf Coat Tech 1995; 71:121-128.
- [2] Steen WM: Laser Material Processing, Springer-Verlag, London 2003, Third Edition.
- [3] Qian M, Lim LC, Chen ZD, Chen WL, J Mater Process Tech 1997; 63: 590-593.
- [4] Oliveira U, Ocelik V, De Hosson JTh, Surf Coat Tech 2005; 197: 127– 136.
- [5] Zhou S, Dai X, Zeng X, Appl Surf Sci 2009;255:8494-8500.
- [6] Kathuria YP, Surf Coat Tech 1997; 97: 442-447.
- [7] Akman E, Demir A, Canel T, Synmazçelik T, J Mater Process Techn 2009; 209: 3705-3713.
- [8] Caiazza F, Curcio F, Daurelio G, Memola F, J Mater Process Techn 2004; 149: 546–552.
- [9] Jendrzewski R, Sliwinski G, Krawczuk M, Ostachowicz W, Comput Struct 2004; 82: 653–658.

- [10] ANSI AWS D17.1 Specification for fusion welding aerospace applications.
- [11] Zekovic S, Dwivedi R, Kovacevic R, *Int J Mach Tool Manu* 2007; 47: 112-123.
- [12] Zhang K, Liu W, Shang X, *Opt Laser Technol* 2007; 39: 549-557.
- [13] Fallah V, S. Corbin SF, Khajepour A, *J Mater Process Techn* 2010; 210: 2081-2087.
- [14] Kim J, Peng Y. *J Mater Process Techn* 2000; 104: 284-293.
- [15] Hua T, Jing C, Xin L, Fengying Z, Weidong H. *J Mater Process Techn* 2008; 198: 454–462.
- [16] Amigó V, Candel JJ, Amado JM, Yañez A, *Rev Metal Madrid* 2010; 46:13-18.
- [17] Ahmed T, Rack HJ. *Mater Sci Eng A* 1998;12: 243:206
- [18] Banerjee R, Collins PC, Bhattacharyya D, Banerjee S, Fraser HL. *Acta Mater* 2003; 51: 3277–3292.
- [19] Alcisto J, Enriquez A, Garcia H, Hinkson S, Hahn M, *Eng Fail Anal* 2004; 11: 811–816.
- [20] Corzo M, Casals O, Alcalá J, Mateo A. *Rev Metal Madrid* 2005; 41: 406-409
- [21] ASM Handbook Vol. 06: Welding, Brazing, and Soldering. D.L. Olson, T.A. Siewert, S. Liu, and G.R. Edwards. ASM International, Ohio, 1993, 1289-1319.
- [22] Man HC, Zhang S, Cheng FT, Yue TM, *Scripta Mater* 2001; 44: 2801-2810.
- [23] Sun RL, Mao JF. *Surf Coat Tech* 2002; 155: 203-207.

- [24] Yang S, Liu W, Zhong M, Wang Z. *Mater Lett* 2004;58: 2958.
- [25] Ocelik V, Matthews D, De hosson JT. *Surf Coat Tech* 2005;197:303-309.
- [26] Antonov M, Hussainova I, Pirso J, Volobueva O. *Wear* 2007; 263: 878–886.
- [27] Kato H, Komai K. *Wear* 2007; 262: 36–41.
- [28] Raghavan V. *J Phase Equilib Diff*; 27: 148-149
- [29] Uhrenius B. *CALPHAD* 1984; 2: 101-119.
- [30] Yang S, Zhong M, Liu W. *Mater Sci Eng A* 2003; 343: 57-62
- [31] Wanliang W, Yong L, Dezhuang Y. *J Mater Sci Lett* 2003; 22: 1169 – 1171.
- [32] Sun RL, Mao JF, Yang DZ. *Surf Coat Tech* 2002;155: 203–207
- [33] Man HC, Zhang S, Cheng FT, Yue TM. *Scripta mater* 2001; 44: 2801–2807
- [34] Soto, G. *Appl Surf Sci* 2004; 230: 254-259
- [35] Voevodin U, Capano MA, Laube SJP, Donley MS, Zabinski JS. *Thin Solid Films* 1997; 298:107–115
- [36] Yang, YF, Wang HY., Wang JG, Jiang QC. *J Am Ceram Soc* 2008; 91: 3813-3816
- [37] Oliver WC, Pharr O. *J Mater Res* 2004; 19:1-12.
- [38] Caceres D, Munuera C, Ocal C, Jiménez JA, Gutiérrez A. *Acta Biomater* 2008; 4: 1545–1552.
- [39] Shackelford JF, Alexander W *Materials science and engineering handbook*. CRC Press, London 2001.

- [40] Dogan ON, Hawk JA, Tylczak JH, Wilson RD. *Wear* 1999; 225–229: 758–769
- [41] Mania A, Aubert P, Mercier F, Khodj H, Berthierd C, Houdy P. *Surf Coat Tech* 2005; 194: 190– 195
- [42] Fernandes JC, Anjinho C, Amaral PM, Rosa LG , *Mater Chem Phys* 2002; 77: 711–718.
- [43] Emamian A, Corbin S, Khajepour A. *Surf Coat Tech* 2011; 206: 124–131.

6. CONCLUSIONES GENERALES

Los resultados de la tesis han permitido comprobar que es factible recubrir aleaciones de titanio mediante laser cladding utilizando un sistema laser comercial.

Mediante un análisis sistemático de los parámetros de procesado ha sido posible establecer la relación entre los parámetros y controlarlos para conseguir un procesado estable y con la máxima productividad posible. Además, el uso de dos sistemas láser diferentes ha permitido acreditar que el estudio es directamente aplicable a otros sistemas para encontrar la ventana de procesado de manera rápida sin repetir toda la experimentación.

Ha sido posible cuantificar el efecto de algunas variables como el tipo y cantidad de gas de protección. Cuyas consecuencias cualitativas eran conocidas por la experiencia de algunos profesionales pero no habían sido cuantificadas. En este sentido, se ha verificado que es posible utilizar argón o helio como gas de protección para procesar polvo de titanio sin oxidación, aunque el helio permite una productividad mayor.

En el mismo sentido se ha cuantificado el efecto de la oxidación superficial, cuando el proceso no está totalmente controlado, y se ha determinado que contrariamente a lo determinado por algunas normas de soldadura por arco eléctrico este efecto es menos perjudicial en el caso del láser.

La introducción de partículas de TiC en la mezcla de polvo ha permitido comprobar que ciertos parámetros básicos como la fluidez y homogeneidad del polvo son básicos para esta técnica. Ya que la presencia de partículas cerámicas irregulares cambia totalmente las condiciones de procesado y requiere mayor protección.

Mediante el plan de experimentos propuestos, se ha comprobado que el laser cladding es una técnica adecuada para fabricar recubrimientos compuestos de matriz de titanio reforzados con TiC ya que puede controlarse el proceso.

El enfoque combinado desde la caracterización microestructural y los ensayos de desgaste ha permitido comprobar que es muy importante conseguir un nivel adecuado de disolución de los carburos primarios.

Aunque el TiC precipita en forma de TiC_x , su menor dureza y la fuerte acumulación de calor que representa su disolución masiva es un fenómeno perjudicial. Pero tampoco es bueno que sea muy reducida, ya que aparecerán grietas por falta de fusión y excesiva velocidad de enfriamiento. Sólo con el nivel adecuado de disolución se llega a aumentar la resistencia al desgaste en seco del Ti6Al4V en un orden de magnitud.

La aplicación de herramientas avanzadas como la microscopia electrónica FESEM, la difracción de rayos X y la nanoindentación ha permitido determinar las transformaciones metalúrgicas que sufre el material durante el procesado.

Con ayuda del diagrama de fases C-Ti y aplicando estas herramientas se ha estudiado las reacciones de disolución, transformación eutéctica y precipitación de carburos secundarios.

En este sentido, una de las mayores aportaciones de la tesis es la justificación del mecanismo de agrietamiento de este tipo de recubrimientos. Con baja densidad de potencia el agrietamiento no sólo es debido a la alta velocidad de enfriamiento sino también a la precipitación de carburos de TiC_x nanométricos en borde de grano. Por el contrario, cuando se aplica alta densidad de potencia, los carburos policristalinos estallan por el choque térmico y nuclean grietas internas que se agrupan durante el enfriamiento.

7. PUBLICACIONES

7.1. Relacionadas con la tesis

PUBLICADAS EN REVISTA INDEXADA

Sliding wear resistance of TiC_p reinforced titanium composite coating produced by laser cladding

Candel JJ, Amigó, V, Ramos, JA , Busquets, D. (2010) Surface and Coatings Technology, 204 (20), pp. 3161-3166. Cited 7 times.

<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-77953025167&partnerID=40&md5=164800abd9dbed15f31d7437666e1648>

ABSTRACT: Titanium metal matrix composite coatings (MMC) are considered to be important candidates for high wear resistance applications. Laser cladding (LC) by coaxial powder feeding is an advanced coating manufacturing process, which involves laser processing fine powders into components directly from computer aided design (CAD) model. In this study, the LC process was employed to fabricate TiC particle reinforced Ti6Al4V MMC coatings on Ti6Al4V hot rolled samples. The experimental results show that during LC process, TiC particles are partially dissolved into melted Ti-base alloy and precipitated in the form of TiC dendrites during cooling. Dry sliding wear properties of these MMC layers have been compared with substrate materials wear. The observed wear mechanisms are summarized and related to detailed microstructural observations. The layers have been found to show improved tribological properties connected with the TiC_p addition and the LC process parameters. © 2010 Elsevier B.V.

Recent advances in laser surface treatment of titanium alloys

Candel, J.J., Amigó, V, (2011) Journal of Laser Applications, 23 (2), art. no. 022005, .

<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-79957500321&partnerID=40&md5=b00a9c15060d40ca86e9a7bfc80f0792>

ABSTRACT: This paper reviews progress over the last five years in the field of laser surface modification of titanium alloys. The authors analyze the effect of new laser technologies and new materials as tools for improving surface properties-specifically, biocompatibility and resistance to wear, corrosion, and high temperatures. The authors discuss the effect of laser processing parameters on the microstructure and compare the results obtained by various researchers. Therefore, an overview of the difficulties involved in the laser processing of titanium is provided with a discussion of future prospects. © 2011 Laser Institute of America.

Modeling of phase transformations of Ti6Al4V during laser metal deposition

Suárez A, Tobar MJ, Yáñez, A, Pérez I, Sampedro J, Amigó V, Candel JJ, (2011) *Physics Procedia*, 12 (PART 1), pp. 666-673.

<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-79959476786&partnerID=40&md5=a37ef6ffa3547aba0adfb0f54f0b72d>

ABSTRACT: The low density, excellent high temperature mechanical properties and good corrosion resistance of titanium and its alloys have led to a diversified range of successful applications. As a consequence, there is a demand of increasing the capabilities of processing such alloys. The laser cladding technique allows direct metal deposition with an excellent metallurgical bond and a pore free fine grained microstructure. A nonlinear transient thermo-metallurgical model was developed to study the technique with titanium alloys to get a better understanding of the thermal and metallurgical underlying aspects. The calculated temperatures and phase transformations are compared with experimental tests. © 2011 Published by Elsevier Ltd.

Evaluation of superficial oxidation layer of Ti6Al4V laser cladding coatings

Amigó*, J.J. Candel*, J.M. Amado** y A. Yáñez** *REVISTA DE METALURGIA*, vol. 46 número extraordinario, 13-18, 2010.

ISSN: 0034-8570; eISSN: 1988-4222

doi: 10.3989/revmetalm.02XIIPMS

Abstract: It has been studied the influence of processing parameters on the superficial oxidation and mechanical properties of different coatings of Ti6Al4V. The high chemical reactivity of titanium powder, and the high temperature reached during laser processing, produces a great variety of colors in the oxides formed. This oxidation can have a detrimental effect on the behavior in service so that its evaluation is essential. Although the influence of processing on the color of the oxides formed is clear, there is no simple relationship to explain its mechanical properties. For this reason it has been applied a methodology based on microscopy, microanalysis wavelength spectroscopy (WDS) and nanoindentation. The results indicate no significant differences in hardness and elastic modulus between two coatings with different colors of oxidation.

EN PROCESO DE REVISIÓN EN REVISTA INDEXADA

Analysis of coaxial laser cladding conditions for processing titanium alloys

J. J. Candell, V. Amigó, P. Franconetti, J. M. Amado enviado a Journal of Laser Applications

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 the shielding gas plays an essential role not only against oxidation but also for the process productivity. In the same conditions, helium use implies lower geometrical dimensions and that

is the reason because it is so important to optimize the process in order to obtain a similar productivity to the one obtained with Argon.

PARTICIPACIÓN EN CONGRESO

De entre todas las participaciones en congreso (32) son representativas las siguientes comunicaciones internacionales:

Mechanical and microstructural properties of Ti composites reinforced by TiC particles.

Autores: V. Amigó, F. Romero, MD. Salvador, JJ. Candel.

Congreso: 2006 international conference on powder metallurgy & particulate materials.

Publicación: advanced in powder metallurgy & particulate materials - 2006, isbn: 0-9762057-6-9, pp 7(44).

Lugar de celebración: san diego, california

Año: 18-20 junio 2006

Laser cladding on Ti-6Al-4V with TiC composites for improved wear behaviour

Autores: V. Amigó; D. Busquets; J.J. Candel; J. A. Ramos

Tipo de participación: Artículo

Congreso: EuroPM2008 International Powder Metallurgy Congress & Exhibition

Publicación: EuroPM2008 proceedings

Lugar celebración: Mannheim, Alemania Fecha: 2008

Friction and wear behavior of TiC/Ti6Al4V laser cladding composite layers

Autores: JJ Candel, V. Amigo, I. Angarita, JA. Sampedro, D. Busquets

Congreso: PM2010. Powder metallurgy world congress & exhibition

Lugar celebración: Florencia (Italia) Fecha: octubre 2010

Titanium metal matrix composite laser coatings based on carbides

Autores: J. J. Candel, V. Amigó, I. Angarita, J.A. Ramos

Congreso: PTECH 2011. Eighth International Latin American Conference on Powder Technology

Lugar de celebracion: Florianopolis- Brasil Fecha: Noviembre 2011

V. Amigó, J. J. Candel, P. Franconetti

7.2. Derivadas de la tesis

PUBLICADAS EN REVISTA INDEXADA

Evaluation of structural changes in WC10Ni coatings deposited by laser cladding on tool steel EN1.2379

Candel, JJ, Amigó V, Sampedro J, Bonache V. (2011) Revista de Metalurgia (Madrid), 47 (4), pp. 355-364.

<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-80052569567&partnerID=40&md5=e52cc367a4d0fce920c671939b818880>

ABSTRACT: Carbide metal matrix composite materials are known for a high resistance to all types of wear. It is due to a beneficial combination of properties given by hard phase particles included in a tough matrix. Different kinds of those materials have been employed in the development of new high properties cutting tools. Laser cladding (LC) technique allows obtaining an accurate defect-free coating with a low thermal affectation of the component. But in the case of WC cermet coatings due to its high laser absorption and the different mechanical and thermal properties between substrate and coating can appear a wide range of different defects as cracks, pores, massive carbide dilution and lacks of adherence. The aim of the present work is to study the metallurgical transformations during LC process of WC cermet coating on cold work tool steel substrate (EN

12379). Also it has been related process parameters with defects generation. Microstructure and composition of the coating and the heat affected zone have been analysed. Microhardness evolution profile has been obtained. Results show that although process parameters control reduce the generation of defects, in the deposition of overlapped layers appear different metallurgical transformations related with massive WC decomposition and the diffusion of alloying elements from substrate to the coating.

Crack free tungsten carbide reinforced Ni(Cr) layers obtained by laser cladding

Amado JM, Tobar MJ, Yáñez, A, Amigó V, Candel, JJ (2011) *Physics Procedia*, 12 (PART 1), pp. 338-344.

<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-79959476825&partnerID=40&md5=1f2b11870cc6c1cc19ea6ba251dba8e9>

ABSTRACT: The development of hardfacing coatings has become technologically significant in many industries. A common approach is the production of metal matrix composites (MMC) layers. In this work NiCr-WC MMC hardfacing layers are deposited on C25 steel by means of laser cladding. Spheroidal fused tungsten carbides is used as reinforcement phase. Three different NiCr alloys with different Cr content were tested. Optimum conditions to obtain dense, uniform carbide distribution and hardness close to nominal values were defined. The effect of Cr content respect to the microstructure, susceptibility for cracking and the wear rate of the resulting coating will also be discussed. © 2011 Published by Elsevier Ltd.

Problems in laser repair-cladding a surface AISI D2 heat treated tool steel

Candel, JJ, Amigó V, Ramos, JA, Busquets D. (2010) *Revista de Metalurgia (Madrid)*, 46 (4), pp. 340-350.

<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-78349290803&partnerID=40&md5=099b39dec9e463afa5e25a9d98fc987b>

ABSTRACT: The aim of the present work is to establish the relationship between laser cladding process parameters (Power, Process Speed and Powder feed rate) and AISI D2 tool steel metallurgical transformations, with the objective of optimizing the processing conditions during real reparation. It has been deposited H13 tool steel powder on some steel substrates with different initial metallurgical status (annealed or tempered) using a coaxial laser cladding system. The microstructure of the laser clad layer and substrate heat affected zone (HAZ) was characterized by Optical microscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Electron Backscattered Diffraction (EBSD). Results show that the process parameters (power, process speed, feed rate ...) determine the dimensions of the clad layer and are related to the microstructure formation. Although it is simple to obtain geometrically acceptable clads (with the right shape and dimensions) in many cases occur some harmful effects as carbide dilution and non-equilibrium phases formation which modify the mechanical properties of the coating. Specifically, the presence of retained austenite in the substrate-coating interface is directly related to the cooling rate and implies a hardness diminution that must be avoided. It has been checked that initial metallurgical state of the substrate has a big influence in the final result of the deposition. Tempered substrates imply higher laser absorption and heat accumulation than the ones in annealed condition. This produces a bigger HAZ. For this reason, it is necessary to optimize process conditions for each reparation in order to improve the working behavior of the component.

Wear behavior of WC plasma sprayed coatings with micro and nanostructured powders

Salvador, M.D, Candel J.J, Bonache V, Segovia F, Amigó V, Sanchez E, Cantavella V. (2008) *Revista de Metalurgia (Madrid)*, 44 (3), pp. 222-232.

<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-50249137218&partnerID=40&md5=2b5f3078da6ddc2bb0ba8e2b9f4c2484>

ABSTRACT: The aim of the present work is the study of wear behavior of different WC coatings deposited on stainless steel

substrate by means of atmospheric plasma spraying (APS). Two types of WC commercial powders, with different metal binder (12% Cobalt and 10% Nickel) have been deposited in order to analyze the influence of the metal matrix and thickness of the coating in tribological properties. The microstructure of the depositions was characterized using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction analysis (XRD). On the other hand, tribology characterization of the coatings was made by pin-on-disk wear tests against alumina (2400HV) and silicon nitride (1600HV) ceramic balls, without lubrication. Wear rates and friction coefficient evolution have been calculated. Finally, wear tracks and wear debris have been analysed with the help of SEM. The results of each pair of tested materials show different mechanisms of wear related to the nature of the ball that has been used, obtaining higher wear rates with silicon nitride ball. In a second phase of the study, in order to examine the influence of the initial particle size on the wear properties of the coatings, cobalt based coatings have been analyzed with different initial particle size (micrometric and nanometric particles). Results show that nanostructured coatings have higher wear resistance than microstructured ones for high loads. However for low loads, behavior is similar in spite of the microstructural differences appreciated.