



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



PROGRAMA DE DOCTORADO EN
INGENIERÍA Y PRODUCCIÓN INDUSTRIAL

TESIS DOCTORAL

**Desarrollo y caracterización de recubrimientos
TiAl mediante procesado láser coaxial sobre
Ti6Al4V**

Autor:

Jenny Cecilia Zambrano Carrullo

Director:

Vicente Amigó Borrás

Valencia, Octubre de 2015

Memoria presentada por Jenny Cecilia Zambrano Carrullo en la Escuela de Doctorado de la Universitat Politècnica de València, programa de Doctorado en Ingeniería y Producción Industrial, para optar al título de doctor

Este trabajo ha sido desarrollado en el Instituto de Tecnología de Materiales y en el Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales de la UPV, mediante el apoyo financiero del Ministerio de Ciencia y competitividad del Gobierno de España a través del proyecto de investigación MAT2011-28492-C03 y de la Generalitat Valenciana a través del apoyo ACOMP/2014/151, así como a la Universidad de Carabobo en Venezuela por el permiso no remunerado concedido

Dedicatoria

A mi hija Isabella, porque es lo mejor que me ha pasado en la vida, hasta ahora.

A Juan Carlos, por su paciencia y ayuda.

A mis padres José y Daisy por la vida tan maravillosa que me han dado.

A mis hermanos Joan, Jeanneth, Jonathan y Yulianna por hacerme reír y estar a mi lado siempre.

Agradecimientos

Estos agradecimientos han sido escritos el primer día de redacción de la tesis, luego de varios años de trabajo.

Quiero agradecer a todos los que de una u otra forma han contribuido conmigo para alcanzar esta meta:

A Dios por permitirme estar viva, crecer y evolucionar cada día.

A mi director de tesis, Dr. Vicente Amigó Borrás, por su tiempo, paciencia y acertadas correcciones.

A Juan Carlos por estar literalmente a mi lado cada día.

A Bernabé Cárcel del Instituto Tecnológico de Óptica, Color e Imagen AI-DO por su valiosa colaboración para la realización de este proyecto.

A la Universidad de Carabobo en Venezuela, por haberme permitido a través de mi formación vivir esta experiencia fuera de mi país.

A Emilio del ITM por su ayuda y consejos, a José Luis Jordá del ITQ por su apoyo en los análisis de DRX, a la profesora Anna Igual por su ayuda en el área de corrosión, al personal técnico del DIMM: Inma, Fátima y Mari Carmen, así como al personal del servicio de microscopía de la UPV: Merche, Alicia, Manolo y José Luis por el apoyo prestado a lo largo de estos tres años.

A todos los que han sido compañeros y amigos durante este tiempo: Marga, Angels, Marie-Pierre, Lissette, Alina, Mutaz, Oscar, Enrique, Prakash, Montse, Angélica y Esther. Porque algunos fueron compañeros y de otras me hice realmente amiga, gracias por enseñarme a decir: ¡Ánimo!

También a todos los que me han apoyado fuera de la realización de este proyecto: a mi hermana, porque la distancia nos une, a mi profesora de risoterapia Paqui, a los risitos (Sheila, Kleber, Tere, Neu, Héctor, Yoli, Pablo, Iván, Iñaki y a todos), a mi compañera de running y amiga Aguedeta, a mi profesora de baile Andrea, y a los que me han escuchado cuando lo necesitaba. Gracias!

La hilandera por Andrés Eloy Blanco (1934)

Dijo el hombre a la Hilandera:
a la puerta de su casa:
—Hilandera, estoy cansado,
dejé la piel en las zarzas,
tengo sangradas las manos,
tengo sangradas las plantas,
en cada piedra caliente
dejé un retazo del alma,
tengo hambre, tengo fiebre,
tengo sed..., la vida es mala...
y contestó la Hilandera:
—Pasa.

Dijo el hombre a la Hilandera
en el patio de su casa:
—Hilandera estoy cansado,
tengo sed, la vida es mala;
ya no me queda una senda
donde no encuentre una zarza.
Hila una venda, Hilandera,
hila una venda tan larga
que no te quede más lino;
ponme la venda en la cara,
cúbreme tanto los ojos
que ya no pueda ver nada,
que no se vea en la noche
ni un rayo de vida mala.
Y contestó la Hilandera:
—Aguarda.

Hiló tanto la Hilandera
que las manos le sangraban.
Y se pintaba de sangre
la larga venda que hilaba.
Ya no le quedó más lino
y la venda roja y blanca
puso en los ojos del hombre,
que ya no pudo ver nada...

Pero, después de unos días,
el hombre le preguntaba:
— ¿Dónde te fuiste, Hilandera,
que ni siquiera me hablas?
¿Qué hacías en estos días,
qué hacías y dónde estabas?
Y contestó la Hilandera:
—Hilaba.

Y un día vio la Hilandera
que el hombre ciego lloraba;
ya estaba la espesa venda
atravesada de lágrimas,
una gota cristalina
de cada ojo manaba.
Y el hombre dijo:
—Hilandera,
¡te estoy mirando a la cara!
¡Qué bien se ve todo el mundo
por el cristal de las lágrimas!

Los caminos están frescos,
los campos verdes de agua;
hay un iris en las cosas,
que me las llena de gracia.
La vida es buena, Hilandera,
la vida no tiene zarzas;
¡quítame la larga venda
que me pusiste en la cara!

Y ella le quitó la venda
y la Hilandera lloraba
y se estuvieron mirando
por el cristal de las lágrimas
y el amor, entre sus ojos,
hilaba...

Para ti papá....

RESUMEN

Los intermetálicos TiAl han demostrado tener un excelente comportamiento a alta temperatura, sin embargo, su procesado para la obtención de recubrimientos no es sencillo debido a su alto punto de fusión, por otra parte el plaqueado láser coaxial promete ser una excelente herramienta para la obtención de recubrimientos por solape de cordones, logrando la completa fusión y deposición de aleaciones con elevado punto de fusión sobre superficies con forma complejas. En esta tesis se ha estudiado los parámetros de procesado láser coaxial y el precalentamiento del sustrato para lograr recubrimientos con intermetálico Ti₄₈Al₂Cr₂Nb sobre láminas de Ti₆Al₄V de 3 mm de espesor, con la finalidad de mejorar el comportamiento tribológico, de oxidación y de corrosión de la aleación Ti₆Al₄V. Del análisis geométrico y de dilución química de los cordones obtenidos con diversos niveles en las variables de procesado láser se logró identificar combinaciones que minimizan defectos como grietas, alta dilución y relación de aspecto inadecuadas. Se ha encontrado una relación directa entre la velocidad de enfriamiento y los parámetros del proceso láser coaxial, tal como la cantidad de polvo aportado y la velocidad de pasada. De esta manera el proceso ha sido optimizado minimizando la velocidad de enfriamiento con la disminución de la velocidad de pasada. De este análisis se ha seleccionado como temperatura adecuada de precalentamiento 350 °C y se han obtenido recubrimientos con un 40% de solape, utilizando parámetros de proceso que generan energías específicas aportadas por el láser de 70, 80, 90 y 180 J/mm², los cuales han sido evaluados mediante microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX), microdureza Vickers (HV) y nanoindentación. La microestructura de los recubrimientos se compone de fases γ -TiAl y α_2 -Ti₃Al.

El precalentamiento del sustrato ha permitido la obtención de recubrimientos con buena unión metalúrgica, aunque se observan para algunas condiciones grietas y poros. Se observa que la variación en la composición química de la superficie del recubrimiento al sustrato es la esperada, con baja dilución del vanadio. La dureza de los recubrimientos obtenidos es más alta que la del sustrato, y en los ensayos de flexión se observó que los recubrimientos tienen buena adherencia pero limitada ductilidad. El comportamiento tribológico de los recubrimientos muestra que en los ensayos de desgaste a temperatura ambiente se obtiene una tasa de desgaste menor por parte de los recubrimientos comparados con el sustrato. Para el caso de alta temperatura los recubrimientos presentan un menor coeficiente de fricción, sin embargo, se obtiene una mayor tasa de desgaste cuando

se compara con el sustrato. De los ensayos de oxidación isotérmica se observó que los recubrimientos tienen buena resistencia a la oxidación en aire a 800°C, al compararlos con el sustrato, llegando a obtener capas de óxidos de hasta 12 μm de espesor a 150 horas de oxidación. La estructura de las capas de óxidos es compleja y comprende el crecimiento de capas sucesivas a partir de la superficie externa del recubrimiento. También se ha estudiado el comportamiento a corrosión electroquímica de los recubrimientos obtenidos. Los resultados indican que el plaquado láser coaxial puede ser una buena alternativa para la obtención de recubrimientos con intermetálicos TiAl, obteniendo recubrimientos densos, con buena unión al sustrato y mínimos defectos, que mejoran el comportamiento ante la oxidación y el desgaste de la aleación Ti6Al4V.

Palabras clave: TiAl, laser cladding, recubrimiento, Ti6Al4V, desgaste, oxidación.

RESUM

Els intermetàl·lics TiAl han demostrat tindre un excel·lent comportament a alta temperatura, però, el seu processat per a l'obtenció de recobriments no és senzill degut al seu alt punt de fusió, d'altra banda el plaquejat làser coaxial promet ser una excel·lent eina per a l'obtenció de recobriments per solapament de cordons, aconseguint la completa fusió i deposició de aliatges amb elevat punt de fusió sobre superfícies amb forma complexes. En aquesta tesi s'ha estudiat els paràmetres de processament làser coaxial i el preescalfament del substrat per aconseguir recobriments amb intermetàl·lic Ti₄₈Al₂Cr₂Nb sobre làmines de Ti₆Al₄V de 3 mm de espessor, amb la finalitat de millorar el comportament tribològic, d'oxidació i de corrosió de l'aliatge Ti₆Al₄V. De l'anàlisi geomètric i de dilució química dels cordons obtinguts amb diversos nivells en les variables de processat làser es va aconseguir identificar combinacions que minimitzen defectes com esquerdes, alta dilució i relació d'aspecte inadequades. S'ha trobat una relació directa entre la velocitat de refredament i els paràmetres del procés làser coaxial, tal com la quantitat de pols aportat i la velocitat de passada. D'aquesta manera el procés ha estat optimitzat minimitzant la velocitat de refredament amb la disminució de la velocitat de passada. D'aquesta anàlisi s'ha seleccionat com a temperatura adequada de preescalfament 350 °C i s'han obtingut recobriments amb un 40% de solapament, utilitzant paràmetres de procés que generen energies específiques aportades pel làser de 70, 80, 90 i 180 J/mm², els quals han estat avaluats mitjançant microscòpia òptica (MO), microscòpia electrònica de rastreig (MER), difracció de raigs X (DRX), microdureza Vickers (HV) i nanoindentació. La microestructura dels recobriments es compon de fases γ -TiAl i α_2 -Ti₃Al.

El preescalfament del substrat ha permès l'obtenció de recobriments amb bona unió metal·lúrgica, tot i que s'observen per a algunes condicions esquerdes i porus. S'observa que la variació en la composició química de la superfície del recobriment al substrat és l'esperada, amb baixa dilució del vanadi. La duresa dels recobriments obtinguts és més alta que la del substrat, i en els assajos de flexió es va observar que els recobriments tenen bona adherència però limitada ductilitat. El comportament tribològic dels recobriments mostra que en els assajos de desgast a temperatura ambient s'obté una taxa de desgast menor per part dels recobriments comparats amb el substrat. Per al cas d'alta temperatura, els recobriments presenten un menor coeficient de fricció, però, s'obté una major taxa de desgast quan es compara amb el substrat. Dels assajos d'oxidació isotèrmica es va observar que els recobriments tenen bona resistència a l'oxidació en aire a 800°C, al comparar-los amb el substrat, arribant a obtenir capes d'òxids de

fins a 12 micres de gruix a 150 hores d'oxidació. L'estructura de les capes d'òxids és complexa i comprèn el creixement de capes successives a partir de la superfície externa del recobrint. També s'ha estudiat el comportament a corrosió electroquímica dels recobriments obtinguts. Els resultats indiquen que el plaquejat làser coaxial pot ser una bona alternativa per a l'obtenció de recobriments amb intermetàl·lic TiAl, obtenint recobriments densos, amb bona unió al substrat i mínims defectes, que milloren el comportament davant l'oxidació i el desgast de l'aliatge Ti6Al4V.

Paraules clau: TiAl, revestiment làser, recobrint, Ti6Al4V, desgast, oxidació.

ABSTRACT

TiAl intermetallic have demonstrated excellent behavior at high temperature, however, the processing for producing coatings is not easy due to its high melting point, otherwise the coaxial laser cladding process promise to be an excellent tool for obtaining extensive overlapping coatings, achieving complete fusion and deposition of alloys with high melting point on surfaces with complex shape. In this work we study the parameters of coaxial laser process and preheating the substrate to achieve Ti48Al2Cr2Nb intermetallic coatings on Ti6Al4V sheet 3 mm thick, in order to improve the tribological, oxidation and corrosion behavior of the Ti6Al4V alloy. The geometrical and chemical dilution analysis of the single tracks obtained at different levels in the laser processing variables were able to identify combinations that minimize defects such as cracks, high dilution and inadequate aspect ratio. It found a direct relation between the cooling rate and the coaxial laser process parameters such as the powder feeding rate and scanning velocity. Thus the process was optimized by minimizing the cooling rate with decreasing the velocity. After this was selected as appropriate preheating temperature 350 °C and were obtained coatings with 40% overlap, using process parameters which generate laser specific energy of 70, 80, 90 and 180 J/mm², then they have been evaluated by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Vickers micro-hardness (HV) and nanoindentation. The microstructure of the coatings consists γ -TiAl phase and α_2 -Ti₃Al.

Preheating the substrate has allowed obtaining coatings with good metallurgical bond, although cracks and pores are observed for some conditions. It is noted that the expected variation in chemical composition from coating surface to the substrate was found, with low dilution of vanadium. The hardness of the TiAl laser coatings is higher than the substrate and the bending tests results shown that the coatings have good adhesion but with limited ductility. The tribological properties of the coatings shows that in the wear tests at room temperature a lower wear rate is obtained compared to the substrate. In the case of high temperature, the coatings have a lower coefficient of friction; however, a higher wear rate is obtained when compared with the substrate. The coatings have good resistance to oxidation evaluated by isothermal oxidation tests in air at 800 °C, when compared with the substrate, the thermal growth oxide up to 12 microns thick for 150 hours were obtained. The structure of the oxide layers is complex and comprises the growth of successive layers from the outer surface of the coating. We also studied the electrochemical corrosion behavior of the coatings obtained. The results indicate that the coaxial laser cladding can

be a good alternative to obtain extensive TiAl intermetallic coatings, dense coatings with good substrate bonding and minimal defects were obtained, that improve the oxidation and wear behavior of Ti6Al4V alloy.

Keywords: TiAl, laser cladding, coating, Ti6Al4V, wear, oxidation.

Índice

<i>Dedicatoria</i>	I
<i>Agradecimientos</i>	III
RESUMEN	VII
RESUM	IX
ABSTRACT	XI
Introducción	1
1.1. Motivación	1
1.2. Justificación y planteamiento del problema	4
1.3. Limitaciones.....	5
1.4. Objetivos.....	6
1.4.1. <i>Objetivo general</i>	6
1.4.2. <i>Objetivos específicos</i>	6
Estado del Arte	9
2.1. El titanio y sus aleaciones	9
2.1.1 <i>Clasificación de las aleaciones de titanio</i>	11

2.1.2	<i>Aleación Ti6Al4V</i>	12
2.1.3	<i>Aluminuros de titanio</i>	17
2.2.	Comportamiento tribológico de aleaciones de estudio	26
2.2.1	<i>Fricción</i>	26
2.2.2	<i>Desgaste</i>	28
2.2.3	<i>Ti6Al4V y su comportamiento tribológico</i>	31
2.2.4	<i>Aluminuros de titanio y su comportamiento tribológico</i>	33
2.3.	Comportamiento frente a la oxidación	37
2.3.1.	<i>Ti6Al4V frente a la oxidación</i>	38
2.3.2.	<i>Aluminuros de titanio frente a la oxidación</i>	40
2.4.	Comportamiento frente a la corrosión.....	45
2.5.	<i>Laser Cladding</i> o plaqueado láser	47
2.5.1.	<i>Parámetros del proceso laser Cladding</i>	49
Planificación de la investigación		53
3.1	Fase I: Selección de materiales de partida.....	54
3.2	Fase II: Obtención de cordones TiAl sobre Ti6Al4V por procesado láser.....	57
3.3	Fase III: Ejecución de recubrimientos TiAl sobre Ti6Al4V por procesado láser	67
3.4	Fase IV: Caracterización macroscópica y microscópica de los recubrimientos.....	70
3.5	Fase V: Caracterización mecánica de los recubrimientos.....	75
3.6	Fase VI: Caracterización tribológica de los recubrimientos.....	78
3.7	Fase VII: Evaluación de la resistencia a la oxidación de los recubrimientos.....	82
3.8	Fase VIII: Evaluación de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos.....	85
Materiales y métodos		91
4.1	Materiales de partida.....	91
4.1.1	<i>Caracterización del polvo prealeado</i>	92
4.2	Equipo láser coaxial y montaje	97
4.3	Caracterización macroscópica y microscópica.....	99

4.4	Caracterización mecánica	107
4.5	Caracterización tribológica	113
4.6	Ensayos de oxidación	115
4.7	Ensayos de corrosión	118
	Resultados	123
5.1	Proyección de cordones por <i>laser cladding</i> coaxial.....	123
5.2	Evaluación macroscópica y microscópica de los recubrimientos obtenidos.....	138
5.3	Evaluación de propiedades mecánicas de los recubrimientos.....	162
5.4	Evaluación del comportamiento tribológico de los recubrimientos..	171
5.5	Evaluación de resistencia a la oxidación de los recubrimientos.....	181
5.6	Evaluación de resistencia a la corrosión de los recubrimientos	190
	Análisis de resultados y su discusión	197
6.1	Análisis del comportamiento mecánico de los recubrimientos	197
6.2	Análisis del comportamiento tribológico de los recubrimientos y el sustrato.....	207
6.3	Análisis del comportamiento frente a la oxidación del sustrato y los recubrimientos.....	220
6.4	Análisis del comportamiento frente a la corrosión del sustrato y los recubrimientos.....	239
	Conclusiones	245
7.1	Conclusiones	245
	Trabajos futuros.....	251
	Referencias bibliográficas	253
	Publicaciones y participaciones derivadas de la tesis doctoral	267

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación

El titanio y sus aleaciones son materiales muy atractivos, debido a su excelente combinación de propiedades que le dan la posibilidad de ser utilizado en muchos campos de aplicación. Es reconocido por su importancia estratégica en el campo de la aeronáutica como el único metal liviano, de aleación muy resistente, estructuralmente eficaz para aplicaciones en aeronaves de gran rendimiento, tales como motores a reacción y componentes del fuselaje.

Una de las aleaciones más utilizadas, en alrededor del 50% de las aplicaciones de aleaciones de titanio, es la Ti-6Al-4V, la cual fue una de las primeras en desarrollarse y actualmente es la más estudiada. Contiene estabilizadores de la fase α para estabilizarla y reforzarla junto con un 4-6% de β estabilizadores lo cual permite cantidades considerables de fase β , mediante el temple desde el campo β o $(\alpha+\beta)$. El campo bifásico permite realizar tratamientos térmicos de recocido, reforzamiento por solución y envejecido resultando en una gran variedad de combinaciones microestructura-

propiedades mecánicas. Este tipo de aleaciones poseen menor peso que algunos aceros de baja resistencia utilizados en la industria aeroespacial, así como mejor resistencia a la corrosión que algunas aleaciones de aluminio [Leyens et al. 2003, Zhang 2009].

Por otro lado, esta aleación es una de las más utilizadas, siendo introducida en el mercado a mitad de los años 50 con una temperatura máxima de trabajo de 300 °C, siendo la temperatura más alta a la que se puede utilizar una aleación de titanio hoy en día de alrededor de 600 °C, conociéndose que dicha temperatura de trabajo se puede incrementar con un adecuado enfriamiento, con procesos de recubrimiento o con tratamientos termoquímicos [Leyens et al. 2003, Zhecheva et al. 2005].

La aleación Ti6Al4V ha demostrado ser un importante material de ingeniería para aplicaciones avanzadas en los sectores aeroespacial, automotriz, industrias químicas y biomédicas, en gran parte como resultado de tales propiedades beneficiosas como la baja densidad, excelente relación resistencia peso, alta resistencia a la corrosión y biocompatibilidad. Sin embargo, la aleación es propensa a la degradación mecánica en aplicaciones que impliquen desgaste por deslizamiento o abrasión; debido a que poseen un alto coeficiente de fricción y una baja dureza, lo cual limita su aplicación [Meng et al. 2005a, Sun et al. 2001, Tian et al. 2005a, Utu et al. 2007, Vreeling et al. 2002].

La Modificación de la superficie de las piezas de titanio puede ampliar su ámbito de aplicación. Los rayos láser debido a su alta coherencia y direccionalidad son ampliamente utilizados en modificación de superficie de metales, por lo que las desventajas que presentan las aleaciones de titanio pueden ser compensadas con tratamientos de modificación superficial por láser en piezas deterioradas en servicio o con capas de recubrimientos biocerámicos para ser utilizadas en implantes. Los tratamientos termoquímicos convencionales tales como: nitruración, carburación o tratamientos con boro presentan desventajas por su capacidad de deformar la pieza y el largo tiempo empleado. Los recubrimientos por pulverización térmica por

otro lado presentan baja densidad y limitada adherencia al sustrato, por lo que los tratamientos por rayos láser se consideran apropiados por no presentar dichas desventajas, además de tener un mejor control dimensional y acceso a dimensiones de piezas complejas [Tian et al. 2005a].

El láser cladding es un proceso que puede ser descrito como la adición de un material en capas sobre la superficie de un sustrato empleando la energía de un potente haz láser, teniendo una amplia ventana de parámetros a utilizar, entre ellos: potencia (W), velocidad de pasada (mm/min) y caudal de alimentación de polvo (g/min) y considerando que se requiere un recubrimiento con buena unión metalúrgica, denso, con buen espesor y sin grietas [de Oliveira et al. 2005a].

Diversas investigaciones han utilizado la técnica de *laser cladding* o plaqeado láser sobre Ti6Al4V con: la misma aleación Ti6Al4V, con refuerzos de TiC, con superaleaciones base níquel como NiCoCrAlY, obteniéndose una zona afectada por el calor donde se observa martensita α' o estructura widmanstätten dependiendo de la velocidad de enfriamiento alcanzada [Cottam et al. 2011a, Meng et al. 2005a, Sun et al. 2001].

En cuanto a materiales utilizados para aplicaciones donde se requiera resistencia a altas temperaturas de componentes que soportaran desgaste y fricción en servicio, normalmente se utilizan: aleaciones de titanio casi alfa como la IMI 834 con resistencia hasta los 600°C, superaleaciones base níquel y por último, lo más reciente es la utilización de aluminuros de titanio, inicialmente los de primera generación hasta los de segunda generación.

Debido a sus atractivas propiedades, los aluminuros de titanio o aleaciones base TiAl son especialmente considerados para aplicaciones a alta temperatura en la industria aeroespacial y automotriz. Estas propiedades incluyen baja densidad (3.9-4.1 g/cm³), alta resistencia a la fluencia específica (resistencia a la fluencia/densidad), alta rigidez específica (módulo de elasticidad/densidad), buena resistencia a la oxidación, resistencia a la ignición y buena resistencia a la fluencia a altas temperaturas. Particularmente en-

tre los 600°C y 800°C, su resistencia específica es superior a la de las aleaciones de titanio e igual a la de las superaleaciones base níquel [Huang et al. 2012b, Lagos et al. 2013a, Leyens et al. 2003]. Sin embargo, una microestructura columnar gruesa usualmente se forma en las aleaciones TiAl al solidificarse convencionalmente y este tamaño de grano grueso da como resultado limitada ductilidad y tenacidad a temperatura ambiente, así como baja capacidad de deformación a altas temperaturas, lo cual disminuye su campo de aplicación [Huang et al. 2012b, Leyens et al. 2003] y promueve numerosos intentos de obtener un tamaño de grano fino para mejorar dichas propiedades.

1.2. Justificación y planteamiento del problema

Debido a la necesidad de aplicación de la aleación Ti6Al4V en ambientes a altas temperaturas y/o de mejorar su resistencia al desgaste, se plantea recubrir mediante procesos de *laser cladding* un sustrato de Ti6Al4V, con un aluminuro de titanio TiAl (Ti48Al2Cr2Nb).

La influencia de la potencia del láser, velocidad de pasada, caudal de polvo suministrado en una o varias capas de recubrimiento ha sido investigada [Zhang et al. 2011] y se conoce que influye directamente en la microestructura obtenida, así como en las propiedades mecánicas del recubrimiento.

Es necesario en este tipo de procesado conseguir una buena adherencia con el sustrato, una baja dilución además de lograr realizar recubrimientos de microestructura homogénea, que presenten propiedades mínimas de resistencia al desgaste sin causar una elevada modificación al sustrato, así como resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas.

Por otro lado, los aluminuros de titanio presentan baja ductilidad comparados con la aleación de titanio Ti6Al4V, y además se espera que debido a la diferencia de expansión térmica de los dos materiales, al realizar el proceso de *laser cladding* y al presentarse cambios bruscos de temperatura durante la solidificación y enfriamiento propios del proceso, se producirán inevitablemente grietas en los recubrimientos. Por lo que se plantea calen-

tar la placa de sustrato antes y durante el proceso, para minimizar este efecto y debido a que en pruebas de investigaciones anteriores los intentos para obtener recubrimientos por esta técnica sin calentar la placa han fallado.

1.3. Limitaciones

El centro tecnológico, Asociación de Investigación de óptica, color e imagen AIDO realizará las plantillas de cordones y recubrimientos requeridos para la realización de esta investigación, por lo que los parámetros de proceso empleados se ven limitados a los que se puedan obtener del equipo del cual disponen, en este caso un láser de Nd:YAG de pulso continuo de 1kW, lo cual fija el rango de potencias a utilizar, se utilizará el gas de aporte que dispongan y se fijará el caudal de polvo y velocidades de acuerdo a lo que permita el equipo.

Algunos de los ensayos se deben realizar fuera del departamento de Mecánica y Materiales y del ITM Instituto Tecnológico de Materiales de la Universidad Politécnica de Valencia, como son la caracterización por difracción de rayos x que se realizará en el ITQ Instituto de Tecnología Química y la caracterización de las huellas de desgaste en la Universidad de Castilla-La Mancha en Albacete.

Además se deberá contar con las limitaciones del proceso mencionadas anteriormente las cuales deben superarse entre ellas lograr buena adherencia, baja dilución, mínima cantidad de defectos, entre otras. Basándonos en esto se formulan seguidamente los objetivos principales de la investigación.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo general

El principal objetivo de esta investigación es desarrollar y caracterizar recubrimientos obtenidos por procesado láser de aluminuros de titanio TiAl sobre Ti6Al4V, por lo que a continuación se plantean los siguientes objetivos específicos que llevarán al alcance de este objetivo principal:

1.4.2. Objetivos específicos

- Seleccionar el polvo prealeado a utilizar en los recubrimientos por láser, caracterizándolo mediante de microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, medición de tamaño de partícula y microdureza Vickers.
- Obtener cordones por técnicas láser, con diferentes parámetros de proceso, analizando su geometría y dilución con la finalidad de optimizarlos para la obtención de recubrimientos por solape de cordones.
- Obtener recubrimientos por técnicas láser, con los parámetros seleccionados del estudio de los cordones obtenidos anteriormente.
- Analizar la microestructura obtenida en los recubrimientos mediante su caracterización por microscopía óptica y electrónica, así como por difracción de rayos X. Evaluando su homogeneidad y evolución en función de los parámetros de proceso.
- Evaluar la influencia de los parámetros de procesado láser en el comportamiento mecánico de los recubrimientos, mediante ensayos de microdureza Vickers, nanoindentación y ensayos de flexión.
- Analizar el comportamiento frente al desgaste del sustrato y los recubrimientos a temperatura ambiente y a 500°C con el fin de evaluar la resistencia a la fricción y al desgaste.

- Analizar el comportamiento frente a la oxidación a 800°C del sustrato y los recubrimientos con el fin de evaluar y caracterizar el proceso de oxidación que se presenta.
- Evaluar el comportamiento frente a la corrosión electroquímica del sustrato y recubrimientos con el fin de compararlos y conocer su resistencia a la corrosión.

Capítulo 2

Estado del Arte

Aunque las aleaciones de titanio presentan propiedades mecánicas con ventajas dentro de los metales ligeros, tales como: baja densidad, elevada resistencia mecánica, buena resistencia a la corrosión y biocompatibilidad; poseen limitaciones en cuanto a temperatura de aplicación y en cuanto a su resistencia al desgaste, por lo que se propone recubrir una de las aleaciones de titanio más utilizadas con un material muy resistencia a elevadas temperaturas, para ello es necesario conocer la aleación de titanio Ti6Al4V, sus características y propiedades mecánicas principales, el material a utilizar para recubrimiento en este caso los aluminuros de titanio, su comportamiento mecánico, tribológico, frente a la oxidación, frente a la corrosión y el proceso a utilizar denominado *laser cladding* o plaquedo láser.

2.1. El titanio y sus aleaciones

El titanio es ampliamente utilizado debido a que posee una combinación de baja densidad, buena resistencia mecánica y gran resistencia a la corrosión. Cuando es expuesto al aire o a ambientes oxidantes, tales como: agua de mar, hidrocarburos o al cuerpo humano, una capa superficial de

óxido adherente y estable se forma para incrementar su resistencia a la corrosión a bajas temperaturas. Su alta temperatura de fusión alrededor de 1670°C es mayor que la del aluminio, su principal competidor por bajo peso y hace que sea elegible en aplicaciones por encima de 150 °C. Por otra parte, debido a su alta reactividad con el oxígeno su uso se ve limitado a temperaturas por debajo de 600 °C, por encima de esta temperatura la difusión del oxígeno a través de la capa de óxido llega a ser muy rápida, resultando un excesivo crecimiento y fragilización de dicha capa en el titanio [Zhang 2009].

El titanio puro al igual que sus aleaciones, cristaliza a bajas temperaturas en una estructura hexagonal compacta modificada, llamada titanio alfa- α . A altas temperaturas posee una estructura cúbica centrada en el cuerpo, conocida como titanio β , por lo que es un metal alotrópico. La temperatura de transición se encuentra alrededor de los 882 °C, dicha temperatura es influenciada por los elementos aleantes y da como resultado un rango de fases como: α , β y fases meta-estables como martensita (α') y omega (ω). Pueden observarse en la figura 2.1 las estructuras cristalinas, así como los planos de máxima compactación y los parámetros de red de cada celda.

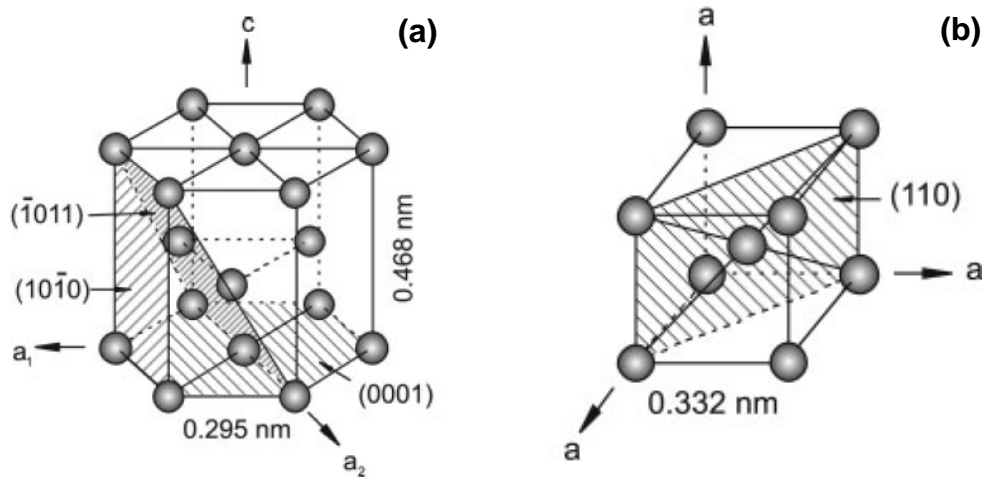


Figura 2.1 Estructuras cristalinas del titanio **a)** Estructura HCP en fase α y **b)** Estructura BCC en fase β [Leyens et al. 2003]

2.1.1 Clasificación de las aleaciones de titanio

Los elementos aleantes tienen diferentes influencias en las propiedades del titanio. El aluminio, vanadio, hierro, cromo, estaño y silicio incrementan la resistencia a la fluencia y la resistencia máxima. Mientras la resistencia a la corrosión se incrementa con molibdeno, zirconio, niobio, tantalio y paladio [Zhecheva et al. 2005].

La temperatura de transformación alotrópica de las aleaciones de titanio, depende de la presencia de elementos aleantes, clasificándolos en:

Alfa estabilizadores (Al, Sn, Zr, O, N y C), aumentando la temperatura de transformación β , donde Al, Sn y Zr contribuyen al endurecimiento por solución sólida y el resto (O, N y C) que contribuyen al endurecimiento intersticial.

Los beta estabilizadores se dividen en: estabilizadores isomorfos (V, Mo y Nb) y estabilizadores de elementos eutéctoides β , se encuentran el Cr, Fe, Si, Cu, Ni y Mn, los cuales tienen una limitada solubilidad de la fase beta y forman compuestos intermetálicos por la descomposición eutéctode de beta [Zhang 2009].

La composición química de las aleaciones de titanio determina principalmente las propiedades y fracción de volumen de las fases α y β . La fase α al poseer una estructura cristalina hexagonal compacta presenta menos ductilidad que la fase β , por lo tanto la resistencia a la fatiga y resistencia a la oxidación se incrementan con el contenido de aluminio, a su vez que disminuye la ductilidad.

Las aleaciones de titanio se clasifican en aleaciones alfa- α , casi- α , β y $\alpha + \beta$, dentro de este último grupo se encuentra la una de las aleaciones más utilizadas, en alrededor del 50% de las aplicaciones de aleaciones de titanio, la Ti6Al4V, fue una de las primeras en desarrollarse y actualmente es la más estudiada. Contienen fase α , obtenida con estabilizadores y 4-6% de estabilizadores de fase β , que permiten obtener β mediante el temple desde el campo β o ($\alpha + \beta$). Este tipo de aleaciones poseen menor peso que algunos aceros de baja resistencia utilizados en la industria aeroespacial,

así como mejor resistencia a la corrosión que algunas aleaciones de aluminio [Zhang 2009].

A continuación se presentan las principales propiedades mecánicas y físicas de algunas aleaciones de titanio de interés.

Tabla 2.1. Propiedades físicas y mecánicas de algunas aleaciones de titanio muy utilizadas [Leyens et al. 2003]

Aleación	Composición Química (%peso)	Dureza (HV)	T β Transus (°C)	Módulo de elasticidad, E (GPa)	Límite elástico (MPa)	% Elongación	ρ Teórica (g/cm ³)
Ti grado 1	Ti-0.2Fe-0,18O	120	890	-	170-310	24	4.5
Aleación Casi- α IMI 834	Ti-5.8Al-4Sn-3.5Zr-0.5Mo-0.7Nb-0.35Si-0.06C	350	1045	120	910	6-12	4.55
Aleación $\alpha+\beta$ Ti6Al4V	Ti-6Al-4V	300-400	995	110-140	800-1100	13-16	4.43
Aleación β SP 700	Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe	300-500	900	110	900	8-20	4.5

2.1.2 Aleación Ti6Al4V

La aleación Ti6Al4V es utilizada en el 50% de las aplicaciones en las cuales se emplean aleaciones de titanio; en la industria de ingeniería aeroespacial y de aviones, industria biomédica así como en la industria química y automovilística, debido a su peso ligero, elevada resistencia específica y buena resistencia a la corrosión [Liu et al. 2014, Ren et al. 2013]. Es una aleación $\alpha+\beta$ y su microestructura es generada termomecánicamente y

dependerá del tipo de tratamiento térmico de solución, de la deformación, recristalización, envejecido y recocido para alivio de tensiones.

La microestructura del tipo lamelar es el resultado del tratamiento de solución con enfriamiento al aire desde temperaturas por encima de la temperatura de β -transformación y luego un envejecido; una vez la temperatura disminuye, la fase alfa (α) nuclea en el borde de grano y crece como lamelas en zonas de previos granos β ; dependiendo de la velocidad de enfriamiento las lamelas serán gruesas o finas, tendiendo a ser más gruesas al reducirse la velocidad de enfriamiento (Fig. 2.2.a). Si se realiza un recocido de solución la microestructura obtenida será equiaxial (Fig. 2.2.b).

Cuando se efectúa un tratamiento de solución justo por debajo de la temperatura β -transformación, se genera una microestructura bimodal consistiendo de granos equiaxiales primarios alfa α en una estructura lamelar $\alpha + \beta$. Siendo esta la microestructura la que genera las mejores propiedades mecánicas (Fig. 2.2.c) [Leyens et al. 2003].

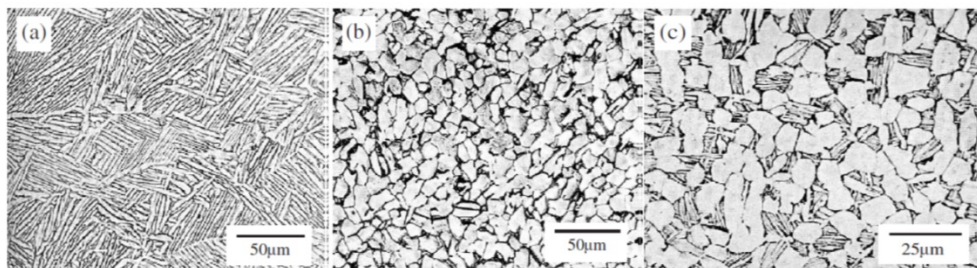


Figura 2.2 Diferentes microestructuras que pueden producirse en Ti6Al4V **a)** Lamelar **b)** Equiaxial **c)** Bimodal [Rack et al. 2006]

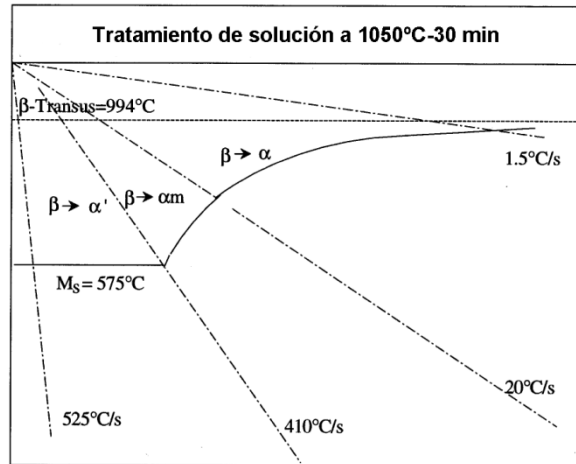


Figura 2.3 Diagrama de enfriamiento continuo de Ti6Al4V con tratamiento en solución a 1050°C por 30 min. Ms: Temperatura superior de transformación de la martensita [Ahmed et al. 1998]

Cuando el enfriamiento es violento producto de un temple ocurre la transformación martensítica con una microestructura muy fina en forma de agujas. Ahmed y sus colaboradores, [Ahmed et al. 1998] efectuaron ensayos Jominy con esta aleación y obtuvieron un diagrama donde se observa la transformación desde el campo β , hacia martensita α , martensita α' y alfa masiva α_m , que se observa en la figura 2.3. Determinando que se requieren velocidades de enfriamiento superiores a 410 °C/s para obtener una microestructura completamente martensítica α' , la transformación a masiva α_m ha sido observada entre 410 y 20 °C/s, esta transformación va siendo reemplazada gradualmente por la formación de α -widmanstätten por difusión controlada, como puede verse en la figura 2.4.

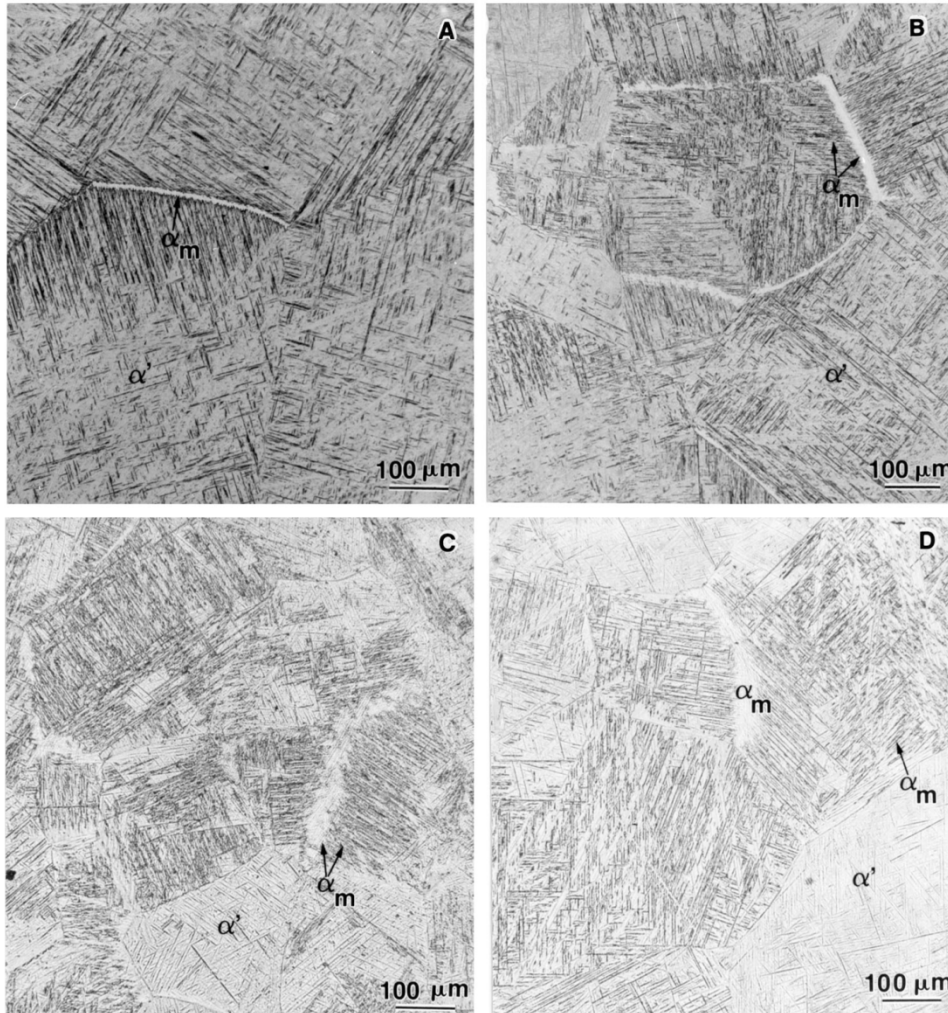


Figura 2.4 Formación de martensita α' y masiva α_m a diferentes velocidades de enfriamiento. a) 410, b) 275, c) 175, y d) 20 °C·s⁻¹ [Ahmed et al. 1998]

2.1.2.1 Comportamiento mecánico del Ti6Al4V

Las propiedades mecánicas de la aleación Ti6Al4V son muy sensibles al contenido de oxígeno. Clasificándose según dicho contenido en: grado comercial o estándar con 0.16-0.20 % peso de oxígeno (Std: standard) y en grado con extra bajo contenido intersticial 0.10-0.13% peso de oxígeno

(ELI: Extra Low Interstitial). El oxígeno puede promover la formación de α_2 -Ti₃Al dentro de las aleaciones de titanio, y la presencia de este compuesto incrementa el límite elástico y reduce la ductilidad. Con el incremento del contenido de oxígeno, la resistencia a la fatiga de alto ciclo se incrementa y la tenacidad a la fractura disminuye. A temperatura ambiente las propiedades mecánicas se ven también afectadas por los tratamientos térmicos previos efectuados a la aleación. Por ejemplo, una pieza recocida a 700 °C y enfriada lentamente tiene un límite elástico de 925 MPa y una resistencia máxima de 990 MPa, en cambio una pieza con tratamiento térmico de solución y envejecida a 500 °C tiene un límite elástico de 1100 MPa y una resistencia máxima de 1170 MPa [Zhang 2009].

La tabla 2.2 muestra que cuando se tiene una microestructura equiaxial alfa (α) se presenta alta resistencia y ductilidad y una relativamente baja resistencia a la fractura cuando se tiene un contenido de oxígeno estándar, la ductilidad y la resistencia a la fractura aumentan al disminuir el contenido de oxígeno, así como disminuyen la resistencia, esto se debe a la menor presencia de oxígeno intersticial en la matriz de titanio. Se considera que la estructura laminar proporciona una buena resistencia a la fractura pero con un cierto compromiso en la resistencia y la ductilidad. La vida a fatiga de alto ciclo de Ti-6Al-4V también puede modificarse a través del control de la microestructura [Rack et al. 2006].

Tabla 2.2. Propiedades mecánicas de Ti6Al4V según la microestructura observada [Rack et al. 2006]

Microestructura	Límite Elástico (MPa)	Resistencia Máxima (MPa)	Elongación (%)	Reducción de área (%)	Tenacidad K_{Ic} MPa \sqrt{m}
Equiaxial (Std)	951	1020	15	35	61
Equiaxial (ELI)	830	903	17	44	91
Lamelar (Std)	884	949	13	23	78

Contenido de oxígeno: Std (0.16-0.20), ELI (0.10-0.13)

2.1.3 Aluminuros de titanio

Durante la última década, se han efectuado considerables esfuerzos a nivel mundial en el desarrollo, tecnología y aplicaciones de intermetálicos base γ -TiAl para operaciones por largo tiempo a elevadas temperaturas [Murr et al. 2010]. En la actualidad existen avances en las tecnologías de manufactura, mejor entendimiento de la microestructura, de los mecanismos de deformación y del proceso de microaleado [Kothari et al. 2012].

Recientes aleaciones base TiAl han sido muy estudiadas debido a su alta resistencia específica a elevadas temperaturas (límite elástico/densidad), alta rigidez específica (módulo de elasticidad/densidad), buenas características de resistencia a la fatiga, fluencia y excelente resistencia a la oxidación y corrosión. La combinación de estas propiedades sumado a su baja densidad (3.7 g/cm^3) hace a esta aleación atractiva y con gran potencial para las aplicaciones de innovación en sistemas de conversión de energía avanzados en las industrias aeronáuticas y automovilística principalmente, donde estos materiales pudiesen reemplazar a las superaleaciones base níquel que presentan mayor densidad en operación a temperaturas entre 600 y 900 °C. Sin embargo cuando la microestructura presenta grano columnar grueso, la ductilidad a temperatura ambiente y a elevadas temperaturas disminuye, esto debido a la falta de orden de largo alcance de los intermetálicos, lo cual hace que carezcan de tenacidad a la fractura [Abboud et al. 1992, Appel et al. 1998, Appel et al. 2000, Dey et al. 2009, Huang et al. 2012c, Sarkar et al. 2009].

En la industria aeronáutica su uso se observa en componentes del sistema de escape de propulsión, tales como boquillas y aletas divergentes, fabricadas por forjado o fundición, álabes de turbinas en la zona de baja presión utilizadas en la industria aeronáutica (General Electric en Boeing 787 y 747-8) con la finalidad de reemplazar a las superaleaciones base níquel en la siguiente generación de motores de aviones [Biamino et al. 2011, Lagos et al. 2013b, Loria 2000, Murr et al. 2010]

En la industria automovilística en turbocompresores de automóviles de alta competición, específicamente en los rotores de turbinas, en componentes de motores de vehículos incluyendo válvulas de escape que reemplazan aleaciones de titanio como la IMI 834 y a aleaciones base Níquel y pistones para mejorar la economía de combustible de automóviles [Loria 2001, Murr et al. 2010]

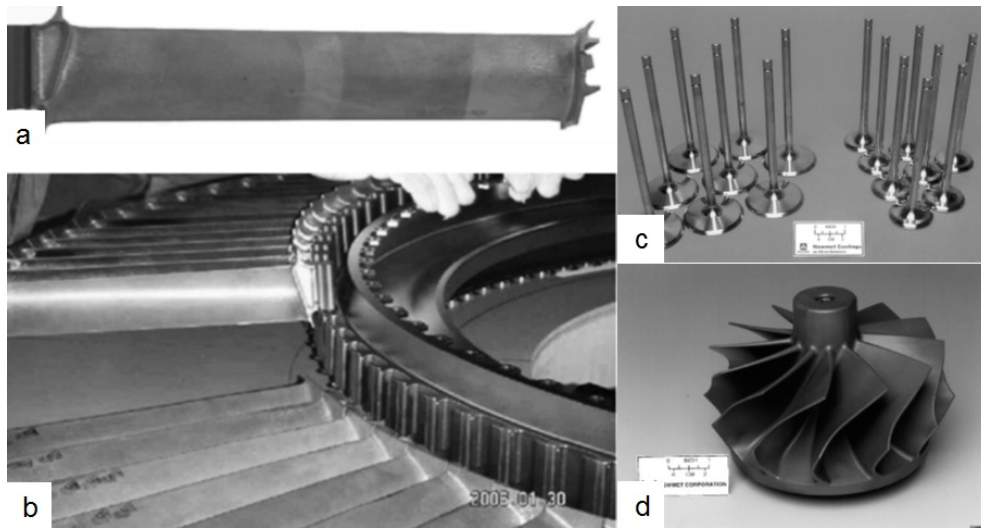


Figura 2.5 Diferentes aplicaciones del TiAl a) Ábabe de turbina de zona de baja presión b) Porción de disco y ensamblaje de álabes del turbocompresor de Ti48Al2Cr2Nb c) Válvulas de escape de γ -TiAl obtenido por fundición para alta gama de vehículos en Europa y Norteamérica y d) Rotor de turbina para turbocompresor de automóviles [Kothari et al. 2012, Loria 2000, Loria 2001]

2.1.3.1 Cristalografía y transformaciones de fase de los aluminuros de titanio

Los aluminuros de titanio son compuestos intermetálicos, estos se caracterizan por estar formados por dos metales y poseer una cristalografía y propiedades diferentes a la de los elementos que lo conforman, generalmente poseen un orden de largo alcance lo que los hace tener elevada resistencia a altas temperaturas y baja ductilidad.

En el diagrama de fases Ti-Al puede observarse que los intermetálicos principales presentes son γ -TiAl, α_2 -Ti₃Al y TiAl₃, entre ellos γ -TiAl, α_2 -Ti₃Al son los encontrados en aplicaciones de ingeniería (Fig. 2.6 a y b). Se conoce que α_2 -Ti₃Al presenta alta velocidad de absorción de oxígeno y nitrógeno lo cual produce fragilización a elevadas temperaturas, por otro lado γ -TiAl presenta una excelente resistencia a la oxidación al poseer menor velocidad de absorción de hidrogeno, ambos poseen muy baja ductilidad. Durante los últimos años se han desarrollado aleaciones bifásicas base γ -TiAl, formadas por la fase γ -TiAl con estructura cristalina tetragonal centrada en las caras L₁₀ y fase α_2 -Ti₃Al con estructura hexagonal DO₁₉ para aplicaciones estructurales, el arreglo atómico puede observarse en la figura 2.7 y en la tabla 2.3 puede verse la información cristalográfica correspondiente a las dos fases principales. Se espera alcanzar las propiedades mecánicas deseadas de mejor ductilidad, resistencia a la tracción y fatiga por medio del microaleado y el control estricto de la microestructura [Appel et al. 1998, Kothari et al. 2012, Leyens et al. 2003].

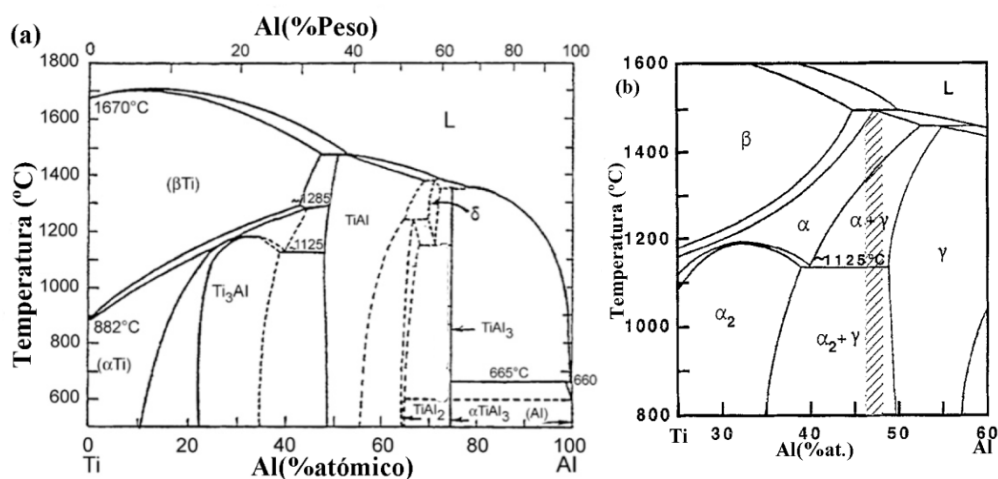


Figura 2.6 Diagrama de fases Ti-Al a) Diagrama completo y b) Porción central del diagrama de fases donde se señala el rango de composición para aleaciones de ingeniería bifásicas más utilizadas [Appel et al. 1998, Kothari et al. 2012]

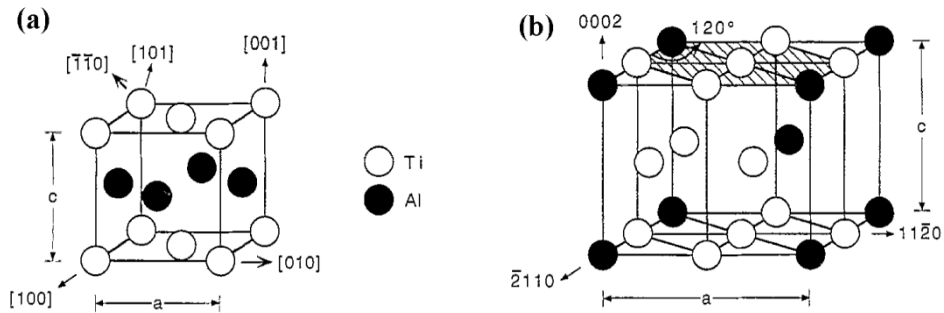


Figura 2.7 Estructuras cristalinas de intermetálicos TiAl a) Estructura L_{10} tetragonal centrada en las caras de γ -TiAl b) Estructura DO_{19} hexagonal de α_2 - Ti_3Al [Appel et al. 1998]

Tabla 2.3. Parámetros cristalográficos de γ -TiAl [Duwez et al. 1952] y α_2 - Ti_3Al [Goldak et al. 1961]

Fase	Parámetros de red	Grupo Espacial	Número de grupo espacial	Posiciones atómicas
γ -TiAl	a: 3.9760 Å, b: 3.9760 Å, c: 4.0490 Å. $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	P4/mmm	123	Al: $x=0, y=0, Z=0$. Al: $x=0.5, y=0.5, Z=0$. Ti: $x=0, y=0.5, Z=0.5$
α_2 - Ti_3Al	a: 5.77 Å, b: 5.77 Å, c: 4.62 Å. $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	P63/mmc	194	Al: $x=0.33, y=0.66, Z=0.25$ Ti: $x=0.83, y=0.66, Z=0.25$

La microestructura obtenida en estas aleaciones con contenido de aluminio entre 46 y 49 % atómico, dependerá de la temperatura de calentamiento alcanzada la cual partiría desde la zona monofásica α -Ti, la zona bifásica $\alpha+\gamma$ o la zona bifásica $\alpha_2+\gamma$. En ese rango de composiciones desde el estado líquido ocurren las siguientes transformaciones: $L \rightarrow \beta+L$, ocurre una reacción peritética donde $\beta+L \rightarrow \alpha$, luego está la región $\alpha+\gamma$, a $1125^\circ C$ existe una reacción eutectoide donde $\alpha \rightarrow \alpha_2+\gamma$, la cual es una reacción

muy importante porque produce una microestructura compuesta de lamelas.

Si se realiza el enfriamiento desde 1400°C en el campo α , la microestructura obtenida es completamente lamelar, la fase α -Ti precipitará en capas alternadas de α_2 y γ formando dicha morfología, esta microestructura normalmente es de grano grueso; si el enfriamiento se efectúa desde la región $\alpha+\gamma$ en una zona cercana a la temperatura eutéctide se obtiene una microestructura dúplex formada por colonias lamelares a lo largo de granos equiaxiales de fase γ , la mezcla de estas dos morfologías forma una microestructura muy fina. Al realiza el enfriamiento desde una temperatura intermedia a las mencionadas en el campo $\alpha+\gamma$ pero a mayor temperatura se obtiene una microestructura casi- lamelar caracterizada por zonas mayoritarias lamelares con algunos granos equiaxiales γ . Finalmente si el enfriamiento se realiza desde el campo $\alpha_2+\gamma$, se obtendrá una microestructura casi- γ , formada por granos equiaxiales γ con precipitados de α_2 en borde de grano. Estas microestructuras son producto de la reacción eutéctide; debido a que la fase α -Ti es la que se transforma en la mezcla $\alpha_2 + \gamma$, el contenido lamelar dependerá del porcentaje inicial de fase α -Ti que se alcance a una determinada temperatura [Appel et al. 1998, Haanappel et al. 1997, Kothari et al. 2012, Stroosnijder et al. 1997].

La microestructura obtenida depende de la temperatura alcanzada en el tratamiento térmico o en el proceso termomecánico realizado, pero también dependerá de la velocidad de enfriamiento, la cual varía desde enfriamiento al aire hasta temple a velocidades muy altas en agua [Biamino et al. 2011, Dey et al. 2009, Haanappel et al. 1997, Liu et al. 2015, Lu et al. 2009, Srivastava et al. 1999, Stroosnijder et al. 1997].

Cuando una aleación del tipo Ti46Al2Cr2Nb (%at.) es obtenida a través de procesos como fundición por arco en atmósfera de argón, se obtendrán microestructuras como las observadas en la figura 2.8 a. La pieza obtenida por fundición convencional tiene microestructura lamelar con tamaño de

grano entre 50 y 200 μm , con fase mayoritaria $\gamma\text{-TiAl}$ identificada a través de difracción de rayos X.

Cuando esta misma aleación se obtiene por solidificación rápida, con bloques de fundición refrigerados utilizando rodillos de cobre giratorios. Las piezas obtenidas en este proceso, estarán compuestas por una microestructura refinada comparada con la anterior, y formada principalmente por $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ y $\gamma\text{-TiAl}$, equiaxial con tamaño menor a 10 μm . Puede verse en la figura 2.8 b, granos primarios supersaturados de $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ con tamaño de grano entre 1 y 4 μm y una segunda fase $\gamma\text{-TiAl}$ en forma de precipitados en el borde de grano. Estos estudios se han efectuado comparando esta aleación con otras con adición de Y y efectuando el proceso de solidificación rápida a diferentes velocidades [Liu et al. 2010, Liu et al. 2011]

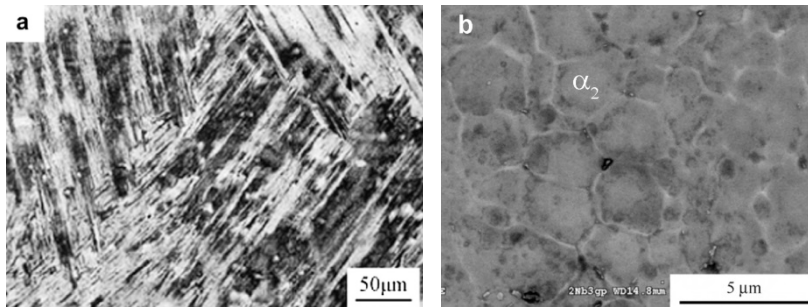


Figura 2.8 Microestructura de aleación Ti46Al2Cr2NB (%at) obtenida a través de dos procesos, a) Fundición convencional, b) Proceso de solidificación rápida en bloques giratorio [Liu et al. 2010, Liu et al. 2011]

A continuación puede observarse en la figura 2.9 las microestructuras típicas de la aleación Ti48Al2Cr después de varios tratamientos térmicos, donde se aprecian los cuatro tipos principales encontrados de microestructuras.

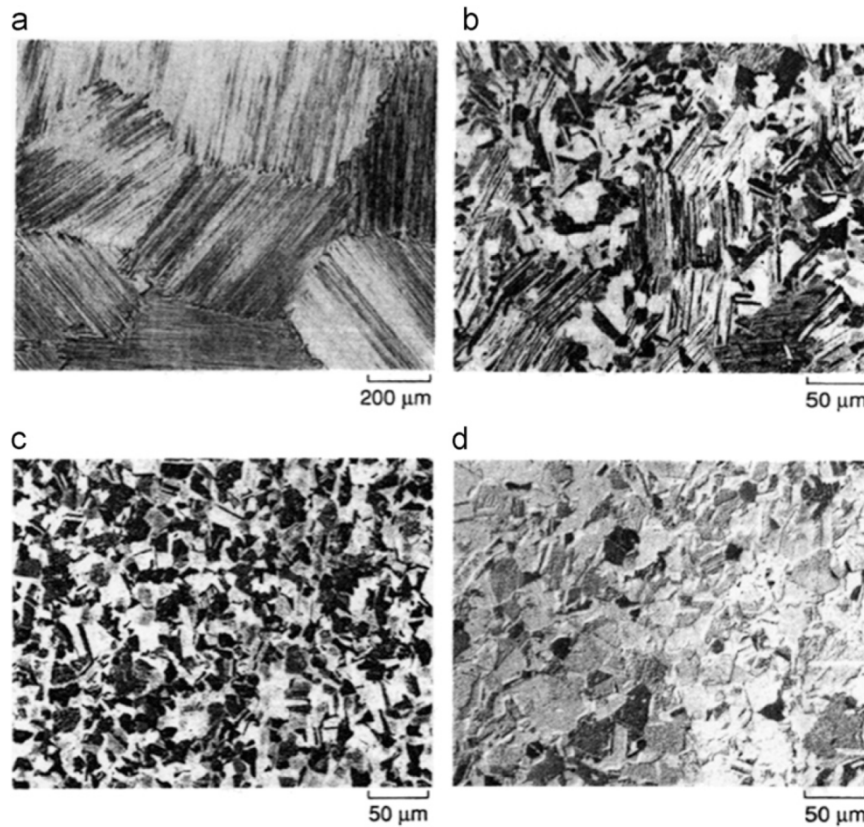


Figura 2.9 Microestructura típica de un aluminio de titanio bifásico a través de microscopía óptica, observándose la siguientes microestructuras: **a)** Completamente lamelar **b)** Casi- lamelar **c)** Dúplex y **d)** Casi- Gamma γ [Kothari et al. 2012]

2.1.3.2 Desarrollo de aleaciones

En busca de mejorar las propiedades mecánicas de las aleaciones base TiAl formadas por $\alpha_2+\gamma$, se ha obtenido buena respuesta adicionando pequeñas cantidades de elementos aleantes, los cuales se divide en tres categorías con la siguiente composición en % atómico: $Ti_{45-52}-Al_{45-48}-X_{1-3}-Y_{2-5}-Z_{<1}$.

Donde los elementos aleantes del grupo X se adicionan para aumentar la ductilidad, entre ellos se encuentran Cr, Mn y V. Las adiciones de elemen-

tos del grupo Y tales como Nb, Ta, W y Mo incrementan la resistencia a la oxidación y a la fluencia a elevadas temperaturas y el grupo Z, estará formado por elementos refinadores de grano para producir una microestructura completamente lamelar muy fina, entre ellos el B y el C.

2.1.3.3 Comportamiento mecánico de los aluminuros de titanio

Las propiedades mecánicas de estos aluminuros bifásicos dependen de la morfología de la microestructura, para la microestructura dúplex se observa buena ductilidad y resistencia mecánica a temperatura ambiente. Para la microestructura lamelar se ha reportado buena resistencia a la fluencia y fatiga a elevadas temperaturas y baja ductilidad a temperatura ambiente, lo cual se asocia directamente a su tamaño de grano grueso. En vista de que se puede controlar mediante procesos termomecánicos el tamaño de las colonias lamelares así como el espaciado entre lamelas, se ha verificado que existe una relación directa entre estos y el límite elástico y la tenacidad a la fractura. Se ha observado que la ductilidad y resistencia es menor cuando el tamaño de las colonias y su espaciado es mayor [Appel et al. 1998, Chan et al. 1995, Dimiduk 1999, Kim 1998, Liu et al. 1998].

En los últimos años se han alcanzado considerables progresos en el desarrollo de los aluminuros de titanio, que ahora presentan una mejora considerable en cuanto a la resistencia a la corrosión y a la fluencia, así como resistencia a temperatura ambiente similar a las aleaciones de titanio. Sin embargo, ni la dureza ni la ductilidad han sido mejoradas sustancialmente, esto debido a la metalurgia física de esta clase de aleación, lo cual lo hace muy difícil. Algunos autores como Dimiduk [Dimiduk 1999], han realizado extensos estudios mostrando dichos avances con el fin de lograr su aplicación en materiales estructurales para elevadas temperaturas.

Puede verse al inicio de la tabla 2.4 con la aleación Ti45Al10Nb como aumenta la resistencia de la aleación dependiendo de la microestructura, obteniéndose mayor resistencia para microestructura lamelar; la aleación Ti46.15Cr1.87Cr2.1Nb-(B,Si,Y) presenta una resistencia muy elevada cuando se compara la obtenida por SPS con la obtenida por fundición con-

vencional, esto radica principalmente por el tamaño de grano, por otro lado, la aleación Ti48Al2Cr2Nb obtenida por forjado tiene menor resistencia que la misma aleación después de varios procesos térmicos como puede verse al final de la tabla 2.4. En trabajos realizados por otros autores se observa como varían las propiedades mecánicas en función de la composición química, microestructura y tratamientos térmicos y mecánicos [Guo et al. 2001, Wu et al. 2009, XIAO et al. 2009].

Tabla 2.4. Propiedades mecánicas de algunos aluminuros de titanio con diferentes condiciones de obtención y procesados.

Aleación (%at) / Condición	Limite Elástico (MPa)	Resistencia Máxima (MPa)	Elongación (%)	Dureza (HV)	Referencia
Ti45Al10Nb, por fundición, microestructura dúplex	896	921	0.36	-	[Lu et al. 2009]
Ti45Al10Nb, por fundición, microestructura casi lamelar	969	1083	0.65	-	[Lu et al. 2009]
Ti46.15Cr1.87Cr2.1Nb-(B,Si,Y) por sinterización de plasma por chispa a 1050°C con tamaño de grano entre 5-10µm	1398	1830	-	448.21	[Huang et al. 2012c]
Ti46.15Cr1.87Cr2.1Nb-(B,Si,Y) por fundición con tamaño de grano entre 150-200µm	676	1395	-	334.23	[Huang et al. 2012c]
Ti48Al2Cr2Nb forjado	312	347	-	-	[Wu 2006]
Ti48Al2Cr2Nb forjado + fundición + temple + Presión isostática en caliente	425	622	-	-	[Wu 2006]

2.2. Comportamiento tribológico de aleaciones de estudio

El estudio de la resistencia al desgaste y del comportamiento a fricción de dos piezas metálicas que interactúan es muy importante para aplicaciones en maquinarias pudiendo o no utilizarse lubricante para proteger contra el desgaste y disminuir el coeficiente de fricción [ASM 1992]. En los estudios tribológicos se estudia la fricción, la lubricación y el desgaste, para el caso de este trabajo solo se abordará la fricción y el desgaste en seco, sin lubricación, incluyendo a materiales pares que tienen movimiento relativo entre sí. Es muy importante diferenciar y conocer los tipos de fricción y desgaste.

2.2.1 Fricción

Cuando dos superficies están en contacto y se pretende que exista un movimiento relativo entre ellas, debe aplicarse una fuerza horizontal finita que supere la fuerza de fricción la cual dependerá directamente de la carga normal y del coeficiente de fricción. La fuerza necesaria para mantener el movimiento debe ser superior a esta fuerza de fricción cinética. Puede definirse la fuerza de fricción como la fuerza que se opone al movimiento entre dos superficies en contacto en un determinado momento.

La escuela Francesa enfatiza en la interacción mecánica elástica de la rugosidad y asperezas de la superficie. Habla de las leyes de Amonton:

- 1.- La fuerza de fricción es proporcional a la carga aplicada.
- 2.-La fuerza de fricción es independiente del área de contacto.

Su principal contribución se enfatiza en que el contacto ocurre en puntos discretos. Por otro lado, la escuela Inglesa enfatiza en la cohesión y adhesión entre dos materiales y define a la fuerza cohesiva como un fenómeno universal y sugiere que la fricción puede ser atribuida a la adhesión entre las asperezas que hacen íntimo el contacto entre los cuerpos.

Se han enfocado muchos trabajos en la adhesión como la mayor causa de fricción, así como también que la deformación del material es un importan-

te contribuyente de la disipación de energía en la fricción, incluyendo también propiedades mecánicas del material [ASM 1992].

La fricción puede ser considerada un sistema de propiedades, los eventos microscópicos relacionados con el material, la interacción física y química que causa la fricción es lo que se conoce como mecanismos básicos de fricción, donde no hay remoción de material. Entre los que se encuentran:

1.-Adhesión: Las superficies metálicas son rugosas y tienen colinas y valles, como puede verse en la figura 2.10, de manera que el contacto entre dos sólidos solo ocurre en unos cuantos puntos aislados, en donde la carga normal aplicada puede exceder el límite elástico del material y lograr deformación plástica y unión entre los materiales en contacto, las cuales deben romperse para mantener el movimiento relativo, la fuerza necesaria para producir esta ruptura es una medida de la fricción.

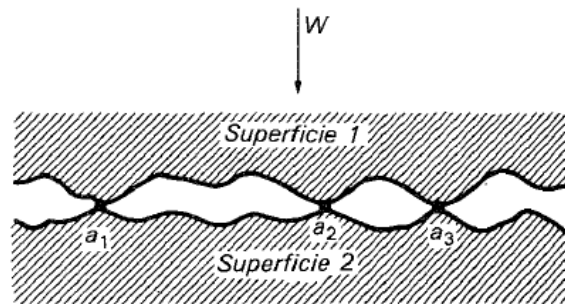


Figura 2.10 Dos superficies en contacto donde pueden verse las colinas y valles [Sarkar 1999]

La adhesión se produce por el rompimiento de los enlaces adhesivos entre las partículas en contacto; las fuerzas interfaciales causadas por adhesión, dominan la fricción cuando las superficies están muy limpias. En vacío el coeficiente de fricción es mayor. Se ha demostrado que la adhesión entre dos superficies depende del grado de acople entre los planos cristalinos. La más alta adhesión y fuerza de fricción son observadas en planos que coinciden y encajan en un mismo material. Valores más bajos de coeficien-

te de fricción se encuentran para planos que acoplan de materiales que son diferentes pero tienen igual parámetro de red y que muestran solubilidad. Aún valores más bajos se observan cuando son insolubles.

La fricción adhesiva se puede relacionar con otras propiedades fundamentales. Una propiedad es el grado de valencia de enlace característico de metales de transición. El titanio posee un valor muy alto, muestra una fuerte tendencia a enlazarse con casi cualquier metal, titanio o no metal. La adhesión es característica de contacto y un fuerte componente de la fricción en vacío. Debido a que la deformación plástica está asociada a la fricción, en la mayoría de los casos se espera que el límite elástico afecte al coeficiente de fricción. En conclusión, la cantidad de adhesión depende de la naturaleza de las superficies y de su afinidad, el coeficiente de fricción dependerá de la resistencia máxima de las zonas cercanas a la superficie [ASM 1992, Holmberg et al. 2007, Sarkar 1999].

2.-Abrasión: Generada por la resistencia originada en la deformación elástica y plástica entre dos cuerpos cuando uno es más dúctil o elástico que el otro.

3.-Deformación y fractura de óxidos

4.-Partículas de desgaste atrapadas: interferencia y deformación plástica causada por terceros cuerpos o partículas de desgaste atrapadas entre los dos cuerpos.

5.- Histéresis: cuando existe una deformación elástica continua en una de las superficies en movimiento.

2.2.2 Desgaste

Es el proceso de separación por daño de un material desde una superficie cuando dos piezas se encuentran en contacto y movimiento, que incluye su remoción, se diferencia de la fricción porque este ocurre en un intervalo de tiempo. La remoción del material puede deberse a:

- 1) Desgaste por adhesión y fractura: el movimiento relativo puede ser deslizamiento unidireccional o de vaivén, donde el levantamiento adhesivo o fuerza de corte es tan alta que causa esfuerzos de corte en la superficie que exceden la resistencia del material y se forma una grieta, esta grieta crece y el material se delamina, produciéndose residuos de desgaste.
- 2) Desgaste por abrasión y fractura: en este tipo de desgaste una superficie dura se mueve a través de una superficie más suave y la deforma a medida que dichos esfuerzos principalmente de alto cizallamiento se forman, se excede la resistencia del material y se forma una grieta, lo que resulta en crecimiento de la grieta, fractura y material desprendido. Las partículas abrasivas producidas por los residuos del desgaste o por partículas externas (arena, polvo) cercanas también pueden quedarse atrapadas en la superficie deslizante, eliminando material principalmente por formación de surcos[ASM 1992, Sarkar 1999].
- 3) Desgaste por fatiga y fractura: los materiales se encuentran sometidos a cargas compresivas que los deforman, logrando generar grietas y su propagación específicamente después de un número determinado de cargas cíclicas. En la figura 2.11 pueden observarse los principales mecanismos.

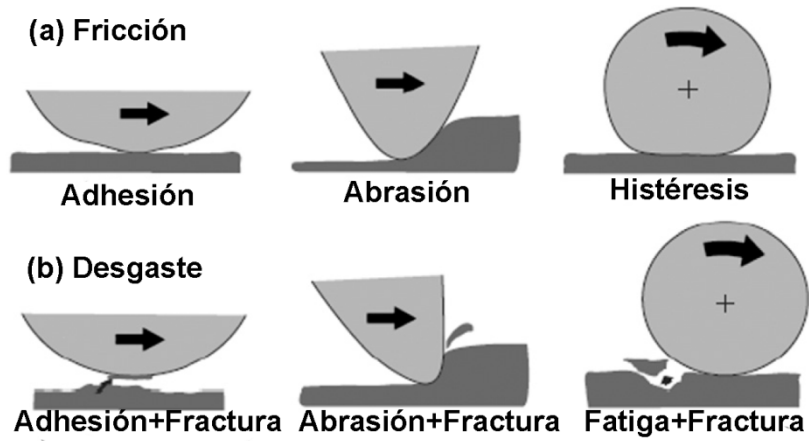


Figura 2.11 Mecanismos principales de: **a)** Fricción y **b)** Desgaste [Holmberg et al. 2007]

De manera general al hablar de los principales mecanismos de fricción se consideran la fricción adhesiva y la controlada por la deformación elástica y plástica, en cuanto al desgaste se habla de desgaste adhesivo y desgaste controlado por la deformación plástica y fractura. Durante el contacto en deslizamiento se debe considerar los siguientes eventos que ocurren: formación de capas en la superficie, endurecimiento por deformación, aumento local de la temperatura produciendo disminución de la dureza, entre otros [Holmberg et al. 2007].

Bajo condiciones que incluyan aumento en la temperatura de la superficie hasta elevadas temperatura, bien sea por la aplicación de cargas elevadas o grandes velocidades de deslizamiento o aplicación de un ambiente externo a alta temperatura, debe considerarse que la formación de óxidos en los metales puede influenciar en los procesos de desgaste, causando cambios significativos en las velocidades de dicho desgaste. La presencia de óxidos puede reducir la tasa de desgaste debido a que disminuye o elimina el contacto metal-metal, dichos óxidos pueden estar presentes como finas partículas de residuos del proceso e incluso formar una capa que reduzca la fricción [Stott 2002].

2.2.3 Ti6Al4V y su comportamiento tribológico

Como se ha mencionado anteriormente las aleaciones de titanio son muy utilizadas debido a sus atractivas propiedades mecánicas, sin embargo se conoce que poseen un deficiente comportamiento tribológico presentando un alto coeficiente de fricción y baja resistencia al desgaste adhesivo, lo cual limita su campo de aplicación. Por lo que existe un gran interés en modificar su superficie a través de muchos procesos implementados hasta ahora. A continuación se mencionan algunos trabajos que se han efectuado en este ámbito, iniciando con un proceso de plaqueado láser o *laser cladding*:

Sobre un sustrato de Ti6Al4V se ha logrado depositar una capa cerámica de $Ti_3Al/TiAl + TiC$ mediante plaqueado láser, consiguiendo fases duras de reforzamiento, obteniéndose el doble de resistencia al desgaste que el observado en el sustrato, determinada a través de la pérdida de peso en los ensayos de desgaste en seco. En la figura 2.12 a puede observarse el coeficiente de fricción del sustrato y la capa en función del tiempo de ensayo de desgaste [Li et al. 2010]

Mediante un proceso de doble plasma superficial se ha depositado una capa de aleación Cr-Mo sobre Ti6Al4V, los resultados de desgaste indican que el coeficiente de fricción de la capa es inferior al del sustrato, como puede verse en la figura 2.12 b y la pérdida de masa del sustrato (8.9 mg) es mucho mayor que la de la capa (0.2 mg), esto debido a la alta dureza que presenta la capa que limita la deformación plástica y disminuye la masa perdida en el ensayo de desgaste [Ren et al. 2013].

[Huang et al. 2012a] depositaron una aleación de alta entropía de TiVCrAl-Si por plaqueado láser sobre Ti6Al4V, mejorando significativamente su resistencia al desgaste, el sustrato ha sufrido desgaste adhesivo y desgaste abrasivo severo. El recubrimiento sufrió un desgaste medio, esto debido a la combinación de fases de siliciuros duros y una matriz dúctil que disminuye la fragilidad.

Se han efectuado también recubrimientos ricos en dendritas de TiN a través de la fundición con un láser de la superficie en una atmosfera rica en Nitrógeno, lográndose una mejora de la resistencia al desgaste determinada por deslizamiento en seco [Jiang et al. 2000].

Por otro lado, se ha desarrollado y caracterizado una capa por plaqueado láser resistente a elevadas temperaturas de una mezcla de γ -NiCrAlTi/TiC + TiWC₂/CrS. Se han ensayado a temperatura ambiente, 300 y 600 °C, la dureza de los recubrimientos es tres veces la del sustrato, el coeficiente de fricción y la tasa de desgaste disminuyen al recubrir el sustrato, lo cual puede observarse en las figuras 2.13 a y b, esto debido a la capacidad antidesgaste de los carburos TiC y TiWC₂ que refuerzan y a los sulfuros que tiene propiedades autolubricantes [Liu et al. 2014].

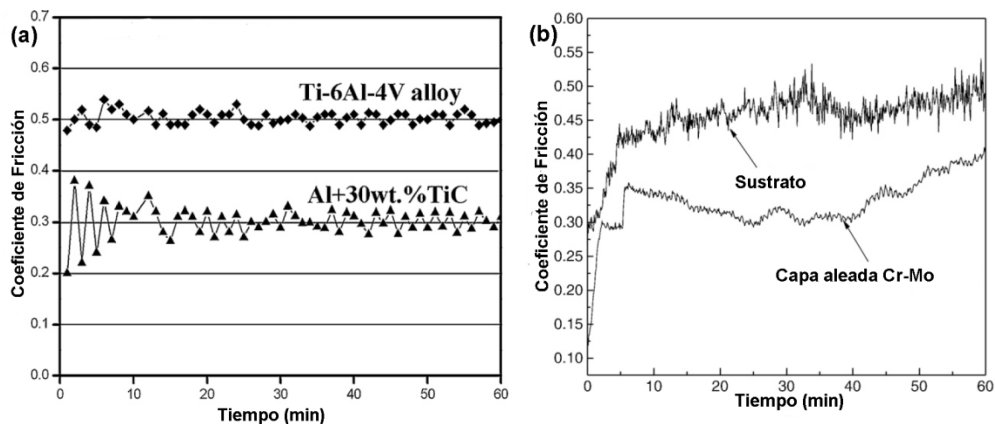


Figura 2.12. Coeficiente de fricción en función de tiempo en ensayo: **a)** Ti6Al4V comparado con capa cerámica, ensayo pin sobre disco a 400 rev/min, 0.84 m/s y 5 Kg de carga, con contramaterial de W18Cr4V [Li et al. 2010], **b)** Ti6Al4V comparado con capa aleada de Cr-Mo, ensayada en configuración bola de Si₃N₄ sobre disco, velocidad 560 rev/min, 3.3 N de carga, 1200 m distancia de deslizamiento [Ren et al. 2013]

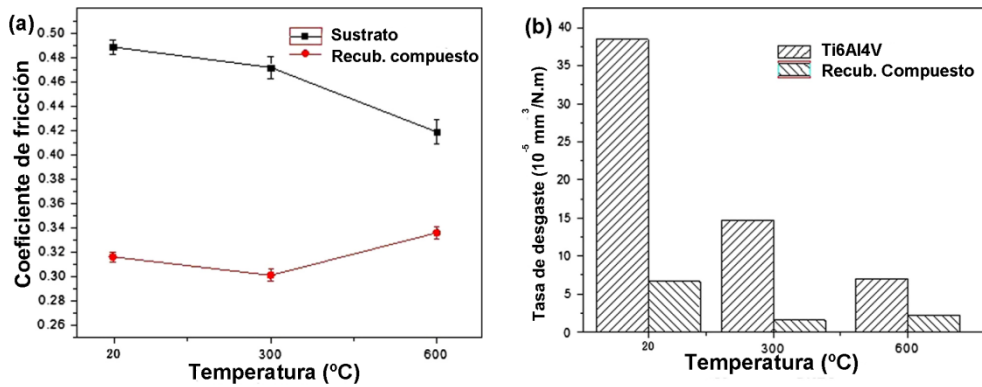


Figura 2.13. Comparación de Ti6Al4V con recubrimiento compuesto de γ -NiCrAlTi/TiC + TiWC₂/CrS. **a)** Coeficiente de fricción en función de la temperatura de ensayo, **b)** Tasa de desgaste en función de la temperatura [Liu et al. 2014]

Se puede concluir que si es posible mejorar la resistencia al desgaste de la aleación Ti6Al4V a través de recubrimientos, disminuyendo el coeficiente de fricción así como la tasa de desgaste, se ha estudiado el Ti6Al4V a diferentes temperaturas y se observa en la figura 2.13 b, que disminuye su tasa de desgaste al aumentar la temperatura, esto está relacionado a la formación de óxidos en su superficie y será profundizado más adelante en esta investigación.

2.2.4 Aluminuros de titanio y su comportamiento tribológico

A pesar de que se han alcanzado muchos avances en cuanto a la mejora de la ductilidad, tenacidad y resistencia de los aluminuros de titanio base γ -TiAl, sigue siendo un reto lograr una mejora de su resistencia al desgaste, para aplicaciones donde se encuentran dos superficies en contacto.

[Rastkar et al. 2000] comparan aluminuros de titanio lamelares de Ti₄₈Al₂Nb₂Mn (%at.) con Ti₄₅Al₂Nb₂Mn₁B utilizando un tribómetro en configuración bola sobre disco, encontrando una relación entre el tamaño de las lamelas y la resistencia al desgaste, evaluando el efecto refinador del boro y observando que pueden fracturarse y aglomerarse participando en el desgaste abrasivo y terminar como residuos del desgaste. Por su

parte, Gialanella [Gialanella et al. 1999] estudió el Ti48Al2Cr2Nb enfocándose en la obtención de diferentes microestructuras a ser evaluadas a desgaste. La aleación Ti48Al2Cr2Nb (%at.) recubierta a través de un proceso de cementación también ha sido evaluada a desgaste, verificándose un menor coeficiente de fricción y mayor resistencia al desgaste [Li et al. 2013].

La aleación Ti46.5Al2.5V1Cr (%at.) ha sido tratada con un proceso de plasma con adición de niobio para mejorar su resistencia al desgaste y luego han sido evaluadas sus propiedades a temperatura ambiente y a 600°C y se ha comprobado que el Nb en grandes cantidades contribuye a la disminución tanto del coeficiente de fricción como de la tasa de desgaste a temperatura ambiente, como puede verse el coeficiente de fricción en la figura 2.14 a; se ha observado un aumento del coeficiente de fricción para las dos aleaciones estudiadas a 600°C en la figura 2.14 b, lo cual se explica en función de los óxidos formados durante el ensayo y de su estabilidad, mencionan que en el caso del TiAl se ha demostrado que a 800°C pierde su resistencia y que aunque el ensayo es efectuado a 600°C, temperaturas superiores pudiesen ser alcanzadas. [Xiaoping et al. 2011].

La aleación Ti46Al2Cr2Nb producida por un proceso de prensado en caliente ha sido estudiada a diferentes temperaturas que van desde 20°C hasta 900°C, estableciéndose los rangos entre los cuales la tasa de desgaste es mayor y como varía el coeficiente de fricción, puede verse en la figura 2.15 a, el coeficiente de fricción a diferentes temperaturas para Ti46Al2Cr2Nb y para Ti41.7Al8.3Nb0.09Y [Cheng et al. 2012]. Por otro lado, se ha estudiado la misma aleación con TiB₂ adicionado en el proceso de obtención, en dos aleaciones con 20% y 40% TiB₂, verificándose una disminución de la tasa de desgaste debida a la alta dureza de los compuestos, como puede verse en la figura 2.15b; los mecanismos de desgaste observados principales son fatiga y delaminación. El coeficiente de fricción no se vio afectado por la adición del compuesto [Cheng et al. 2013].

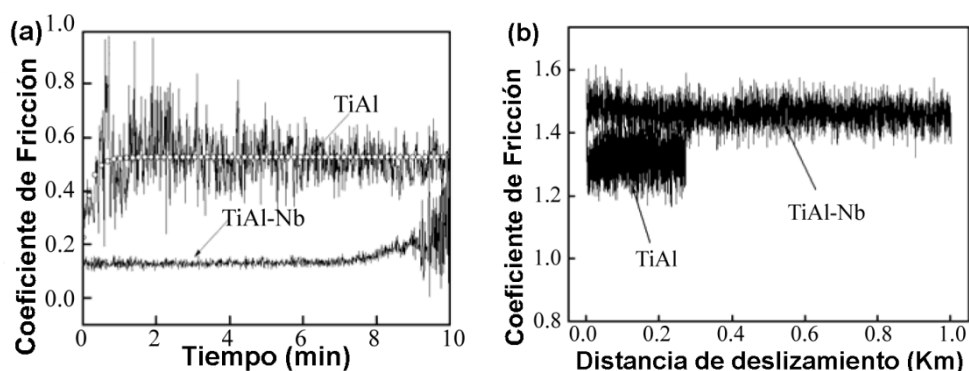


Figura 2.14. Coeficiente de fricción para TiAl y TiAl-Nb a) En función del tiempo de ensayo a temperatura ambiente, b) En función de la distancia de deslizamiento a 600°C [Xiaoping et al. 2011]

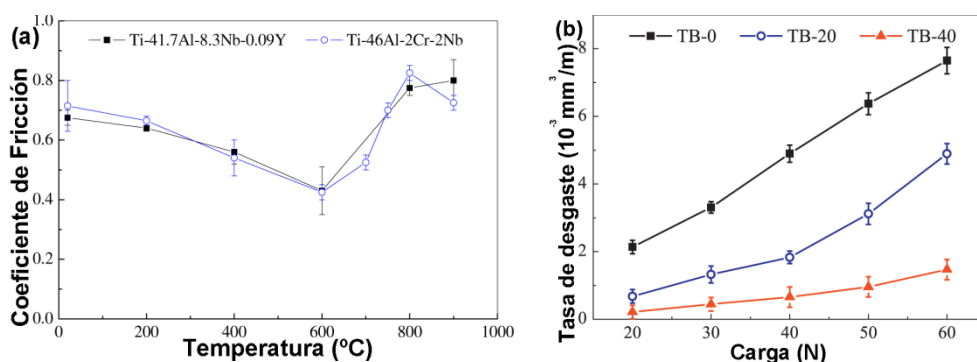


Figura 2.15. Comportamiento a fricción y desgaste de Ti46Al2Cr2Nb: **a)** Coeficiente de fricción en función de la temperatura de ensayo [Cheng et al. 2012], **b)** Tasa de desgaste en función de la carga de ensayo para: TB-0 (Ti46Al2Cr2Nb), TB-20 (Ti46Al2Cr2Nb + 20% TiB₂) y TB-40 (Ti46Al2Cr2Nb + 40% TiB₂) [Cheng et al. 2013]

Al efectuar los ensayos de desgaste estos se ven afectados por el ambiente en el cual se realizan, el cual puede ser al aire, oxígeno, nitrógeno-hidrógeno y argón, este estudio se realizó en la aleación Ti47Al2Cr2Nb0.1W (%at.) [Qiu et al. 2014]. Por su parte, Li [Li et al. 2006] efectuó ensayos de desgaste en un tribómetro en configuración bola sobre

disco con bolas de acero, Al_2O_3 , Si_3N_4 y WC/Co sobre Ti48Al2Cr2Nb1B, para evaluar el efecto del contramaterial en el comportamiento al desgaste, puede verse en la figura 2.16 la tasa de desgaste en función de la distancia de deslizamiento de ensayo para los diferentes contramateriales utilizados.

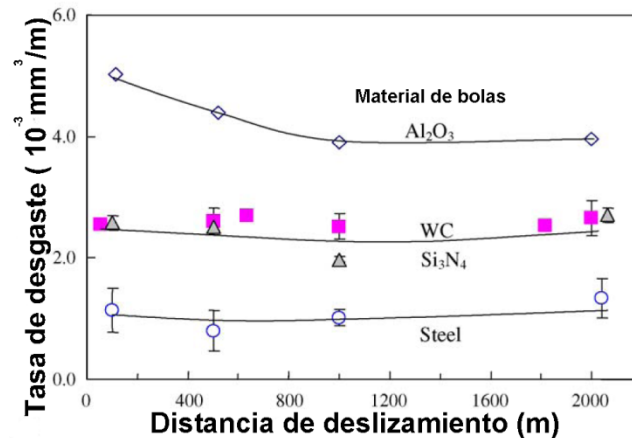


Figura 2.16. Tasa de desgaste de Ti48Al2Cr2Nb1B en función de la distancia para varios contramateriales [Li et al. 2006]

Se ha podido observar que el comportamiento frente al desgaste de los aluminuros de titanio depende de muchos factores adicionales a los parámetros establecidos para el ensayo, se verá afectado por la microestructura, por la presencia de elementos aleantes y también por la temperatura del ensayo, porque dependiendo de los óxidos que se formen y de su estabilidad se obtendrán distintos mecanismos de desgaste. Lo que puede verse es que 600°C es la temperatura a la cual el coeficiente de fricción es menor y que efectuando el ensayo en bola sobre disco con bola de alúmina se obtendrá una mayor tasa de desgaste, conocida esta información se podrá establecer más adelante los parámetros requeridos para evaluar el comportamiento a desgaste de los recubrimientos y el sustrato de este estudio. A continuación se especifica el estado del arte del comportamiento frente a la oxidación.

2.3. Comportamiento frente a la oxidación

A elevadas temperaturas ciertos gases que normalmente son inofensivos pueden reaccionar químicamente con metales y fases no metálicas. Estos gases pueden ser: oxígeno, vapor de agua, dióxido de carbono, hidrógeno, sulfuros o cloruros. La reacción de un metal con oxígeno a temperaturas superiores a 300°C es lo que se conoce como oxidación a altas temperaturas.

La termo-gravimetría es un método muy comúnmente utilizado para estudiar la cinética de las reacciones de oxidación a elevadas temperaturas, la muestra se coloca en una báscula integrada en un horno con una atmósfera controlada y puede monitorearse la ganancia de peso al transcurrir el tiempo. Si los productos de oxidación permanecen en la muestra, la medida de la masa incrementará como función del tiempo permitiendo observar la velocidad de oxidación, en la figura 2.17 se pueden observar las leyes de crecimiento de óxidos lineales y parabólicos.

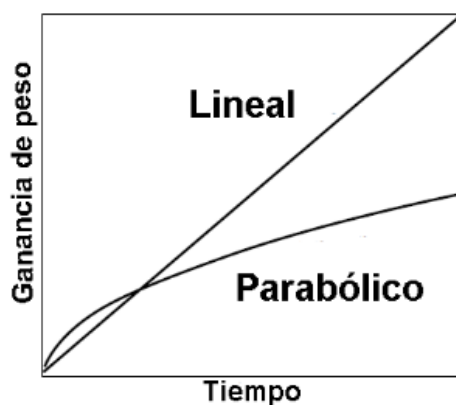


Figura 2.17 Leyes lineal y parabólica de velocidad de corrosión

Cuando la velocidad de oxidación es constante, la masa de óxido formado se incrementa linealmente con la oxidación, lo cual indica que la acumula-

ción de productos de óxidos en la superficie no tiene efectos en la velocidad de reacción, es decir, las capas de óxidos son porosas o con grietas. Esto es lo que se conoce como ley de crecimiento lineal.

Cuando el transporte de especies iónicas a través de la capa de óxido limita la velocidad de oxidación, está es inversamente proporcional a la masa de óxido que se forma por unidad de área, por lo que tiene un comportamiento parabólico [Landolt 2007].

Para las aleaciones de titanio se pueden clasificar los elementos aleantes de acuerdo a su influencia en la resistencia a la oxidación en tres grupos: a) Perjudiciales: V, Cr, Mn, Pd, Pt y Cu, b) Neutros: Y, Zr; Hf, Ta, Fe, Co, Ni, Sn y O) Beneficiosos: Nb, Mo, W, Si, Al, C y B. [Guleryuz et al. 2009]. El Ti6Al4V y los aluminuros de titanio presentan determinados comportamientos frente a la oxidación a elevadas temperaturas, que se detallan a continuación.

2.3.1. Ti6Al4V frente a la oxidación

La alta afinidad del titanio con el oxígeno limita su uso a elevadas temperaturas, debido a que se produce un crecimiento excesivo de capas de óxidos en su superficie, así como una subcapa que permite la continua difusión del oxígeno hacia el sustrato.

El oxígeno que llega al metal tiende a formar fases frágiles que originan pérdida de ductilidad y de resistencia a la fatiga [Guleryuz et al. 2009] al estudiar la aleación Ti6Al4V con ensayos de oxidación isotérmica a varias temperaturas entre 600 y 800 °C, en diferentes intervalos de tiempo hasta 72 horas, se pudo determinar la ganancia de peso y observar las capas de óxidos formadas a través de micrografías de la sección transversal, como puede verse en la figura 2.18, como puede verse entre 600 y 650 °C la velocidad de oxidación es lineal, para 700 °C es parabólica hasta 36 horas y luego lineal, para 750 y 800 °C es parabólica y solo se reporta hasta 30 horas y 6 horas respectivamente debido a desprendimiento de la capa de óxido, para comportamiento lineal la capa es más porosa.

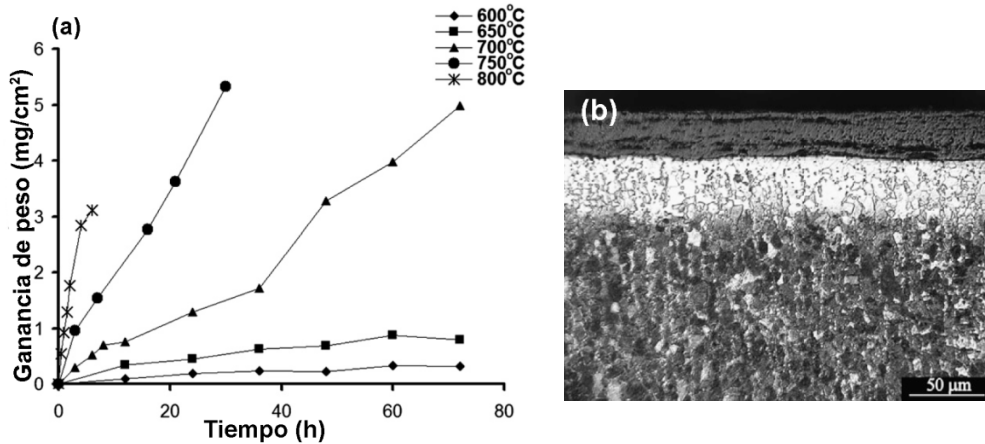


Figura 2.18 Estudio del Ti6Al4V en oxidación isotérmica: **a)** Ganancia de peso según temperatura y tiempo y **b)** Micrografía de las capas de óxido y subcapa de difusión de oxígeno de muestra oxidada a 800°C por 6 horas [Guleryuz et al. 2009]

Estudios similares fueron realizados en Ti6Al4V por Kumar [Kumar et al. 2010a], donde pudieron observar que la oxidación de esta aleación envuelve simultánea disolución y formación de una capa de óxido TiO_2 , seguida de una capa por donde difunde el oxígeno, con el aumento de la temperatura de tratamiento y el tiempo, el espesor de la segunda capa de $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ aumenta y se incrementa a su vez la dureza. Presentan un estudio de las capas presentes para las temperaturas de 500, 650 y 800°C.

Wang y sus colaboradores [Wang et al. 2014], evaluaron la oxidación en un ambiente con vapor de agua, donde han visto que el proceso de oxidación comienza con la absorción de moléculas de oxígeno desde la atmósfera, seguido por nucleación de óxidos formando una delgada capa y luego el crecimiento de una capa más gruesa de TiO_2 , han reportado la ganancia de peso y completado el estudio con análisis tribológicos.

El Ti6Al4V también puede recubrirse para aumentar su resistencia a la oxidación, en este caso conociendo que un aumento en el contenido de aluminio podrá originar una capa estable de alúmina, que protegerá contra la oxidación, hay estudios donde se han preparado aleaciones de Ti6Al4V

aluminizadas en un proceso de baño en caliente en Al en una atmósfera protegida con argón. Han establecido que la ganancia de peso de la aleación recubierta sigue una ley parabólica cinética de oxidación, sin embargo el Ti6Al4V sigue dos cinéticas de oxidación, la primera parabólica dominante durante las primeras 12 horas y la segunda lineal hasta 96 horas. Por encima de 800 °C a partir de 12 h la difusión hacia el exterior de los átomos de aluminio dan como resultado la formación de una capa continua y estable de alúmina en la superficie. Se identificaron tres capas, una de (Ti,V)Al₂, seguida de (Ti,V)Al y una capa de (Ti,V)₃Al desde la interfase hacia el metal [Jeng 2013]. En vista del planteamiento de recubrir Ti6Al4V con un aluminuro de titanio, a continuación se presenta el estudio de su comportamiento a la oxidación.

2.3.2. Aluminuros de titanio frente a la oxidación

Aunque la difusividad del oxígeno ($4 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ a 900 °C) en el TiAl es cinco ordenes de magnitud más baja que la del oxígeno en el titanio, lo cual lo hace más resistente a la oxidación que algunas aleaciones de Ti; la resistencia a la oxidación es un factor crítico para γ -TiAl a temperaturas por encima de 800 °C por largo tiempo, especialmente en condiciones térmicas cíclicas. La mejora de la resistencia a la corrosión se basa en los elementos que constituyen y se adicionan a estas aleaciones, los cuales se oxidarán selectivamente y producirán una capa protectora de óxido en la superficie. Para aleaciones binarias de Ti-Al, los productos de oxidación con los elementos constitutivos Ti y Al son Titania (TiO₂) y alúmina (α -Al₂O₃). Comparado con la alúmina la titania tiene más alta difusividad y ofrece pobre protección, sin embargo pueden formarse simultáneamente. La formación de una capa continua de alúmina es prerrequisito para alcanzar suficiente resistencia a la oxidación [Yang et al. 2003]. Después de largos tiempos de exposición, el óxido inicialmente rico en alúmina se deteriora y óxidos con gran cantidad de titania predominan con alta velocidad de crecimiento, se necesita más aluminio para formar la capa estable de alúmina,

pero el aluminio no es deseable debido a que se forma una fase frágil de TiAl_3 [Haanappel et al. 1999].

El óxido formado en TiAl con 35-36%wt.Al, en el rango de temperatura de 700-900 °C está compuesto principalmente por las fases Al_2O_3 y TiO_2 . Formado por dos capas principales, una exterior de TiO_2 , la cual crece por difusión hacia el exterior de iones de Ti intersticial y una capa interior de una fina mezcla de $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ creciendo por la difusión hacia el interior de oxígeno vía vacancias de iones. Cercano a la interfase metal/óxido y en la zona de oxidación interna se pueden formar óxidos de menor valencia tales como $(\text{Ti,Al})_2\text{O}_3$ y $(\text{Ti,Al})\text{O}$. Una barrera bastante más grande de partículas de alúmina se puede formar entre las capas de óxidos, pero esta no es estable en el tiempo. Las partículas de alúmina comienzan a disolverse cuando se alcanza el espesor crítico de óxido y reprecipitan como partículas aisladas en la capa externa de TiO_2 . Este cambio en las partículas de alúmina como barrera y su precipitación llevan a un aumento en la velocidad de corrosión [Becker et al. 1992].

A continuación se presenta un resumen en tres tablas sucesivas de los principales ensayos de oxidación isotérmica, termo-gravimétricos y cíclicos donde se han evaluado aluminuros de titanio base $\gamma\text{-TiAl}$ sometidos a temperaturas entre 700 y 1000 °C.

Tabla 2.5. Ensayos de oxidación isotérmicos efectuados a aluminuros de titanio

Autor	Material	Ensayo de oxidación	Aportes
[Varlese et al. 2013]	Sustrato: Ti48Al2Cr2Nb por fundición y recubrimiento de Aluminio por arco	Isotérmicos a 850°C por 75 h y 250 h en horno abierto	Evolución de la microestructura del sustrato y recubrimiento ensayados.
[Kim et al. 2011]	Ti45Al2Nb2Mo obtenida por presión isostática en caliente es comparado con Ti48Al2Nb2Cr y con Ti48Al2Cr2NbW	Isotérmicos a 800 y 900°C Por 24,48,120,192,360 y 500 h	Morfología de óxidos en superficie y ganancia de peso obedeciendo ley parabólica
[Sarkar et al. 2009]	Ti44.5Al2Cr2Nb0.3B con recubrimientos cerámicos	Isotérmicos a 800 y 1000°C, por 5,10,24,48,72 y 100 h	Ganancia de peso de sustrato y recubrimientos y su caracterización
[Liu et al. 2006]	Ti48Al2Cr2Nb por fundición con recubrimientos por plaqueado láser de Ni-20Cr y Cr ₃ C ₂	Isotérmicos a 1000°C por 50 h	Comparación del sustrato y los recubrimientos, caracterización.
[Xia et al. 2004a]	Ti48Al2Cr2Nb1B por fundición	Isotérmicos a 850°C por 8,20, 50 y 100 h	Caracterización completa de óxidos formados.
[Gauthier et al. 2002]	Ti50Al por fundición, aluminizado y oxidado	Isotérmicos a 900 °C por 100 h	Observación de óxidos formados con diferentes pretratamientos
[Zheng et al. 1995]	Ti48Al, Ti50Al, Ti48Al5Cr por fundición	Isotérmicos en atmósfera de Ar+20vol%O a 900 °C por 24,65 y 100 h	Aparición de un compuesto ternario Ti-Al-O en las capas
[Becker et al. 1992]	Ti36Al, Ti35Al0.1C, Ti35Al1.4V0.1C y Ti35Al5Nb0.1C	1.- Isotérmicos a 700, 800,900 y 1000°C, por 30, 100,300 y 1000 h	Efecto de la adición de C, V o Nb en oxidación.

Tabla 2.6. Ensayos de oxidación cíclicos efectuados a aluminuros de titanio

Autor	Material	Ensayo de oxidación	Aportes
[Mitoraj et al. 2013]	Ti46Al8Ta (at%) por fundición	1.-Ciclicos a 700 y 800°C por 300 h	Observación de óxidos formados y ensayos de rayado
[Przybylski et al. 2013]	Ti48Al, Ti46Al y Ti46Al8Nb (at%) por fundición, HIP y HT	1.-Isotérmicos a 800°C, 170 h aire sintético 2.-Ciclicos a 800°C, 42 ciclos de 24 h cada uno	Observación de capas y ganancia de peso
[Haanappel et al. 1999]	Ti48Al2Mn2Nb, Ti48Al2Cr2Nb y Ti48Al2Cr por fundición	1.- Cíclicos a 800 y 900°C, 1500 ciclos de 1 h cada uno 2.-TGA a 800y 900 °C, 150 h aire sintético (80% N ₂ , 20%O ₂). 3.-Isotérmicos a 850°C	Morfología y corte transversal de óxidos, estudio de ganancia de peso
[Haanappel et al. 2002]	Ti42Al8.5Nb0.2W(Si,B,Y) Ti46Al8.5Nb1Ta(C,Si,B,Y) Ti47Al2Cr2Mo(Si,B) y Ti48Al2Cr2Nb por fundición	1.- Cíclicos a 700, 800, 900 y 1000°C por 1500 ciclos de 1 h cada uno 2.-TGA a 700,800,900,y 1000°C por 150 h con aire sintético,(80%N ₂ , 20%O ₂)	Estudio del efecto del Mo y el Nb en la resistencia a la oxidación
[Tang et al. 1998]	Ti50Al(%at.) por fundición con recubrimientos de Al, CoCrAlY y TiAlCr	1.- Cíclicos a 900 y 1000 °C por 100 ciclos de 1 h	Estudio de mejora de la resistencia obtenida a través de recubrimientos

Tabla 2.7. Ensayos de oxidación termogravimétricos efectuados a aluminuros de titanio

Autor	Material	Ensayo de oxidación	Aportes
[Yang et al. 2003]	Ti50Al por fundición	1.-TGA en varias atmosferas a 900°C por 100 h	Resumen completo de mejora de la resistencia a la oxidación a través de modificación superficial
[Schmitz-Niederau et al. 1999]	Ti23Al, Ti50Al, Ti50Al2Nb. Por fundición.	1.-TGA a 900°C en aire hasta 1000 h	Estudio completo de las capas de óxidos formadas
[Schumacher et al. 1999]	Ti50Al por fundición con microestructura dúplex e Implantaciones de Cl;Br,P,B y C	1.-TGA a 800, 900 y 1000°C en aire desde 2 min hasta 1000 h	Influencia de las implantaciones en la resistencia a la oxidación
[Gil et al. 1993]	Ti47Al2Cr, Ti48Al5Cr, Ti48Al5Ni(at%) por fundición por arco	1.-TGA a 900 °C en Ar-20%O ₂ hasta 100 h.	Estudio de la influencia de la microestructura en la oxidación
[Stroosnijder et al. 1997]	Ti48Al2Cr y Ti48Al2Cr2Nb(%at.) por fundición, forja y sinterizado isostático en caliente	1.-TGA a 800°C por 150h. 2.-Ciclicos a 800°C por 1 h y 1000 ciclos.	Influencia de tratamientos térmicos previos en resistencia a la oxidación
[Haanappel et al. 1997]	Ti48Al2Cr con diferentes microestructuras obtenidas por tratamientos térmicos	1.-TGA a 800°C por 150h. 2.-Ciclicos a 800°C por 1 h y 3000 ciclos.	Estudio de capas de óxidos e influencia de la microestructura
[Li et al. 2000]	Ti48Al (%at.) por fundición	1.-TGA a 900°C por 100 h	Influencia de la implantación de Nb en la aleación de estudio

Con respecto al estudio del comportamiento frente a la oxidación de las aleaciones de estudio, se conoce hasta ahora como afecta a la ganancia de peso del Ti6Al4V la temperatura del ensayo, teniéndose para 800 °C y 6 h una ganancia de 3 mg/cm², para los aluminuros de titanio también se observa la misma influencia y aparece reportado para ensayos de oxidación isotérmica a 800 °C por 150 h una ganancia de peso de 1 mg/cm² específicamente para Ti48Al2Cr2Nb (%at) [Kim et al. 2011], lo que significa que los aluminuros obtenidos por fundición presentan una mejor resistencia a la oxidación que el Ti6Al4V, por otro lado, se encuentran completamente caracterizadas las capas de óxidos que se forman tanto en el Ti6Al4V como en los aluminuros de titanio, para temperaturas entre 700 y 1000 °C, para tiempo de hasta 170 horas para ensayos isotérmicos, lo cual servirá en la presente investigación para corroborar lo que se espera observar.

Se ha determinado que es importante para completar la caracterización tecnológica de los recubrimientos efectuar ensayos de corrosión, por lo que se presenta a continuación una visión muy general de lo que se abarcará en este aspecto.

2.4. Comportamiento frente a la corrosión

La corrosión es el resultado de las interacciones físicas y químicas de un material con el ambiente que lo rodea. Un daño por corrosión es producto de estas reacciones y genera una degradación del material o la pérdida de sus propiedades. La corrosión de los metales se debe a reacciones irreversibles de oxidación-reducción entre el metal y un agente oxidante presente en el ambiente. La oxidación se produce unida a la reducción del agente oxidante [Landolt 2007].

La velocidad de corrosión puede ser expresada de diferentes formas dependiendo de la aplicación como: masa pérdida por unidad de superficie o de tiempo, número de moles transformados por unidad de superficie o tiempo, profundidad corroída por unidad de tiempo o como una densidad

de corriente. Según sea el caso, será necesario según el ensayo de corrosión planteado obtener el potencial de corrosión E_{CORR} conocido como el potencial al cual la velocidad de oxidación es igual a la de reducción, así como, la intensidad de corriente de corrosión i_{CORR} .

El comportamiento frente a la corrosión puede estudiarse a través de los estudios potenciodinámicos, donde se caracteriza una muestra metálica por su relación potencial (E) y densidad de corriente (i), obteniendo curvas de polarización potenciodinámicas, donde $i=f(E)$ o curvas galvanostáticas, donde $E=f(i)$. Por otro lado, pueden efectuarse estudios de impedancia electroquímica, donde se evalúa la interfase metal/electrolito, aplicando a un sistema una pequeña señal sinusoidal de potencial en un rango de frecuencias y registrando la respuesta de intensidad de corriente del sistema a cada frecuencia, de aquí se obtienen los conocidos diagramas de Nyquist y los diagramas de Bode.

Desde el punto de vista cinético se pueden identificar tres tipos de reacciones de corrosión dependiendo de los limitantes en la velocidad de corrosión [Landolt 2007]:

- a) Corrosión controlada por la cinética de la reacción de transferencia de carga, anódica o catódica en la interfase metal electrolito. Ejemplo sería la corrosión de aceros en medios ácidos.
- b) Corrosión controlada por el transporte de masa del agente oxidante o por productos de reacción anódica. En ese caso se encuentra lo que ocurre a los aceros en soluciones neutras aireadas
- c) Corrosión controlada por las propiedades de la capa pasiva, la reacción está bajo control anódico y las velocidades de corrosión son normalmente muy pequeñas, aunque de manera localizada pudiesen ser altas, es el caso de aceros inoxidable en medios acuosos.

Existen multitud de estudios de corrosión sobre el Ti6Al4V como aleación biomédica, ensayado en presencia de osteoblastos para analizar su resistencia a la corrosión [García-Alonso et al. 2003], entre otros, se han reali-

zado con modificación de su superficie por medio de implantación iónica por plasma [da Silva et al. 2007], con oxidación isotérmica con temperaturas desde 500 a 800 °C [Kumar et al. 2010b], en condición de forja comparado con una aleación de Ti8Al1Mo1V [Atapour et al. 2011]. Se han encontrado también estudios sobre el TiMo y Ti7Al4.5V [González et al. 1999], analizando sus curvas de polarización o estudios de impedancia electroquímica, o ambos. Chen y sus colaboradores [Chen et al. 2014] han comparado el Ti6Al4V con el acero inoxidable 316.

El aluminio de titanio Ti48Al2Cr2Nb (%at.) ha sido evaluado en condición de prensado isostático en caliente en muestras control y muestras oxidadas a 500 y 800 °C utilizando como electrolitos solución Ringer, NaCl al 3.5% y agua de mar, comparado con Ti6Al4V [Delgado-Alvarado et al. 2006, Delgado-Alvarado et al. 2007]. El aluminio Ti46.5Al se ha ensayado en muestras obtenidas por fundición y después de un proceso de carburizado en 0,5 M H₂SO₄ y en 1 M HCl [Liao et al. 2013, Liao et al. 2015], la aleación Ti47Al2Cr obtenida por fundición y después de procesos de oxidación ha sido evaluada [Jafarian et al. 2009], con estudios potenciodinámicos y de impedancias electroquímicas.

Después de haber profundizado acerca del comportamiento del Ti6Al4V y de los aluminuros de titanio, tanto mecánicamente, frente al desgaste, a la oxidación y a la corrosión, ha llegado el momento de describir y entender el proceso mediante el cual se va a recubrir el sustrato para modificar su superficie, en este caso mediante un plaqueado láser descrito a continuación.

2.5. Laser Cladding o plaqueado láser

Las propiedades de superficie pueden modificarse cambiando la composición química o la microestructura o ambas, siendo el haz de láser utilizado en modificación de superficie de muchos metales debido a su alta coherencia y direccionalidad. Y en vista de que tratamientos termoquímicos convencionales tales como: nitruración y cementación tienen varias desventajas tales como largos tiempos de procesamiento y fácil deformación de

las piezas tratadas y que los recubrimientos por termo spray presentan desventajas en cuanto a baja densidad de recubrimiento y limitada resistencia del enlace entre el sustrato y el recubrimiento. Existe la opción de los tratamientos con láser que no tienen esas desventajas y además tienen control preciso del ancho y profundidad del procesado, así como habilidad para procesar partes complejas y selectivamente las áreas específicas de un componente. Entre los métodos más comunes de modificación de superficie utilizados para el titanio y sus aleaciones para mejorar su resistencia a la corrosión y al desgaste se encuentra el *laser cladding* descrito a continuación [Tian et al. 2005b, Vilar 1999, Weng et al. 2014].

El proceso de laser cladding se define como la adición de un material fundido formando una capa sobre la superficie de un sustrato, donde la fuente de calor es un potente haz láser, este láser que puede ser desenfocado o no para fundir polvo o alambre en la superficie del titanio y sus aleaciones, la energía del láser funde el material del recubrimiento formando un enlace metalúrgico con el sustrato. Varias de las ventajas que ofrece este proceso incluyen: altas tasas de enfriamiento, baja dilución del sustrato, altas tasas de deposición y baja distorsión. Los materiales normalmente utilizados para recubrir titanio y sus aleaciones son los polvos aleados base níquel, así como polvos de zircona por presentar gran resistencia a elevadas temperaturas, desgaste y corrosión y ser fácilmente adheridos al sustrato [Cárcel et al. 2014, de Oliveira et al. 2005b, Tian et al. 2005b, Yellup 1995]

El láser *cladding* puede ser efectuado de tres maneras: Utilizando polvo precolocado, el material de recubrimiento es colocado en forma de lodo, normalmente con este proceso es difícil adaptarse a formas complejas. En segundo lugar, el material del recubrimiento puede alimentarse en forma de alambre a la piscina o baño fundido, siendo este un proceso difícil de controlar y usualmente conduce a altas tasas de dilución. Finalmente, el proceso de laser cladding por inyección de polvos, en este proceso, el gas es utilizado para formar un recubrimiento con una corriente de polvo soplado bajo un haz de láser, mientras se escanea la superficie del sustrato ge-

nerando un material fundido con una profundidad que corresponde al espesor del recubrimiento generado en un paso [de Oliveira et al. 2005b]

El polvo puede ser alimentado de forma coaxial o por un lado del haz del láser. Cuando el polvo se alimenta coaxialmente, todas las direcciones del movimiento del sustrato en un plano perpendicular al haz son equivalentes, esta ventaja es empleada cuando se realizan diseños de piezas en 3D, puede verse en la figura 2.19 los dos sistemas de alimentación del polvo.

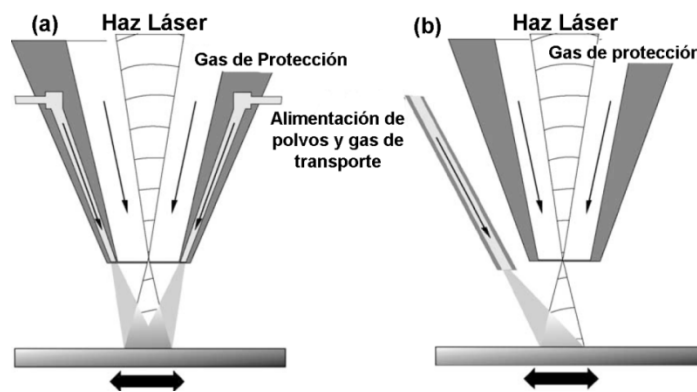


Figura 2.19 Formas de alimentación del polvo: a) Coaxial y b) Lateral [de Oliveira et al. 2005b]

2.5.1. Parámetros del proceso laser Cladding

El proceso de laser Cladding tiene una ventana operacional donde son importantes algunos parámetros definidos en función de: potencia del láser P expresada en W , velocidad de avance v (mm/min), cantidad de polvo soplado o caudal F en g/min . Una descripción completa del proceso es compleja porque intervienen muchas variables, tales como: tamaño y distribución de la energía específica del láser E , cantidad y tipo de gas utilizado, así como velocidad y dirección de alimentación de las partículas de polvo. Por otro lado, los fenómenos físicos como la transferencia de masa y calor, fluidez del polvo y las transformaciones de fase, también influirán en el proceso.

Algunos autores introducen dos nuevos parámetros, desde un punto de vista práctico: P/v , el cual caracteriza la cantidad de energía liberada por unidad de longitud y F/v , correspondiente a la cantidad de nuevo material liberado por unidad de longitud. El proceso se realiza comenzando con cordones que son depositados con una amplia ventana operacional, una capa completa se obtiene de una sucesiva deposición de cordones juntos: sin embargo si se quieren obtener las características óptimas: buen enlace, espesor, densidad y sin grietas, los cordones deben cumplir ciertas características geométricas, las cuales se alcanzan con una ventana operacional particular. Debe entenderse que existe una relación entre los parámetros seleccionados del proceso y las características geométricas del cordón, estos parámetros relacionados con el diámetro del haz láser son conocidos como energía específica del láser E , calculada como $P/(v \cdot D)$ y densidad de polvo ψ , calculada como $F/(v \cdot D)$, donde P es la potencia del láser (W), v es la velocidad de pasada (mm/s), F el caudal de polvo expresado en g/s y D el diámetro del haz [Candel et al. 2014, de Oliveira et al. 2005b, Fallah et al. 2010].

Sustrato de Ti6Al4V ha sido recubierto con Ti6Al4V para reparación de piezas afectadas en servicio, para ello se han optimizado los parámetros del proceso, Cottam y sus colaboradores [Cottam et al. 2011b], han realizado un estudio de la microestructura tanto en el recubrimiento como del sustrato asociándola con la velocidad de avance del proceso, han utilizado valores de potencia entre 456 y 1477 W, velocidades entre 300 y 1500 mm/min y caudales de polvo entre 1.32 y 6.6 g/min. Se han presentado varios trabajos donde se recubren piezas de Ti6Al4V con capas de TiC/Ti con polvos predepositados y se ha logrado mejorar la resistencia al desgaste, los parámetros utilizados han sido potencia de 6000 W y velocidad de 648 mm/min [Wu et al. 2005]

El Ti6Al4V ha sido recubierto con Ti6Al4V y con Ti6Al4V aleado con diferentes porcentajes de TiC, determinándose la relación entre la energía específica del láser E y la dilución de las partículas de TiC, consiguiéndose que un incremento de la energía E permite una mayor dilución de partícu-

las en la matriz de titanio que solidifican en forma de dendritas, también se ha encontrado el efecto de la potencia del láser en los propiedades del recubrimiento; con esta aleación se ha trabajado en el rango entre 500 y 1000 W y velocidades entre 300 y 960 mm/min y caudal de polvo de 1 a 5 g/min [Candel et al. 2010, Candel et al. 2014, Sampedro et al. 2011]

Sun y colaboradores [Sun et al. 2001], recubrieron por *laser cladding* el Ti6Al4V con una mezcla de TiC y NiCrBSi, investigando la influencia de la energía específica del láser E con el grado de disolución de las partículas de TiC, encontraron que al superarse el 50% de partículas en la capa se pierden las propiedades mecánicas deseables. El Ti6Al4V también ha sido recubierto con NiCoCrAlY con polvos predepositados, lográndose duplicar la dureza del recubrimiento [Meng et al. 2005b]

Existe un parámetro muy importante a considerar en vista de la alta reactividad del titanio con el oxígeno explicada anteriormente, cuando se realiza un proceso *laser cladding* es necesario seleccionar un gas de protección que afecta lo menos posible el recubrimiento y que brinde la suficiente protección, en este aspecto algunos investigadores han realizado este estudio en procesos efectuados sobre Ti6Al4V analizando a su vez el efecto de todas las variables del proceso (P, v y F) sobre los recubrimientos obtenidos, específicamente utilizando gases de Argón y de Helio [Candel 2012]

Por otro lado, en cuanto a aluminuros de titanio, se tiene una aleación de titanio Ti6Al2Zr1Mo1V que ha sido recubierta por plaqueado láser con Ti46Al2Cr (%at), encontrándose la influencia de la potencia del láser y de la velocidad de pasada sobre la dureza del recubrimiento obtenido, con potencias entre 1000 y 2500 W, velocidades de 300 y 400 mm/min y caudal de polvo de 1.5 g/min [Zhang et al. 2011]

Cárcel [Cárcel et al. 2014] ha recubierto Ti6Al4V con Ti48Al2Cr2Nb (%at) con potencias entre 700 y 900 W, velocidades entre 300 y 600 mm/min y caudal de polvo entre 2 y 4 g/min, caracterizando los recubrimientos y encontrando la relación entre la velocidad de enfriamiento y las propiedades mecánicas obtenidas en los recubrimientos.

Cuando se trata de recubrir Ti6Al4V con un aluminuro de titanio deben cumplirse con las características mínimas de dilución, adherencia, microestructura y propiedades mecánicas del recubrimiento, con el fin de cambiar el comportamiento del sustrato frente al desgaste, la oxidación y la corrosión, se planifica la siguiente investigación, como se muestra a continuación.

Capítulo 3

Planificación de la investigación

La presente investigación abarca todo lo correspondiente al proceso de obtención de recubrimientos de TiAl sobre Ti6Al4V, esto incluye la selección del aluminuro de titanio a utilizar, el procesado mediante *laser cladding* coaxial con todos sus parámetros para obtener cordones, la caracterización de estos cordones, que servirá para la selección de los parámetros adecuados para realizar los recubrimientos mediante solape de cordones, la caracterización mecánica, tribológica, frente a la oxidación y frente a la corrosión de los recubrimientos, todo esto se detallará a continuación a través de esquemas, figuras, descripciones de variables, procedimientos y todo lo que sirva para explicar de manera sencilla los pasos a seguir para completar esta investigación dividida en ocho fases, con sus respectivas etapas y actividades. En vías de alcanzar el objetivo general o principal de esta investigación, cumpliendo con cada uno de los objetivos específicos planteados en el capítulo 1. En la figura 3.1 se muestran las ocho fases a describir seguidamente.

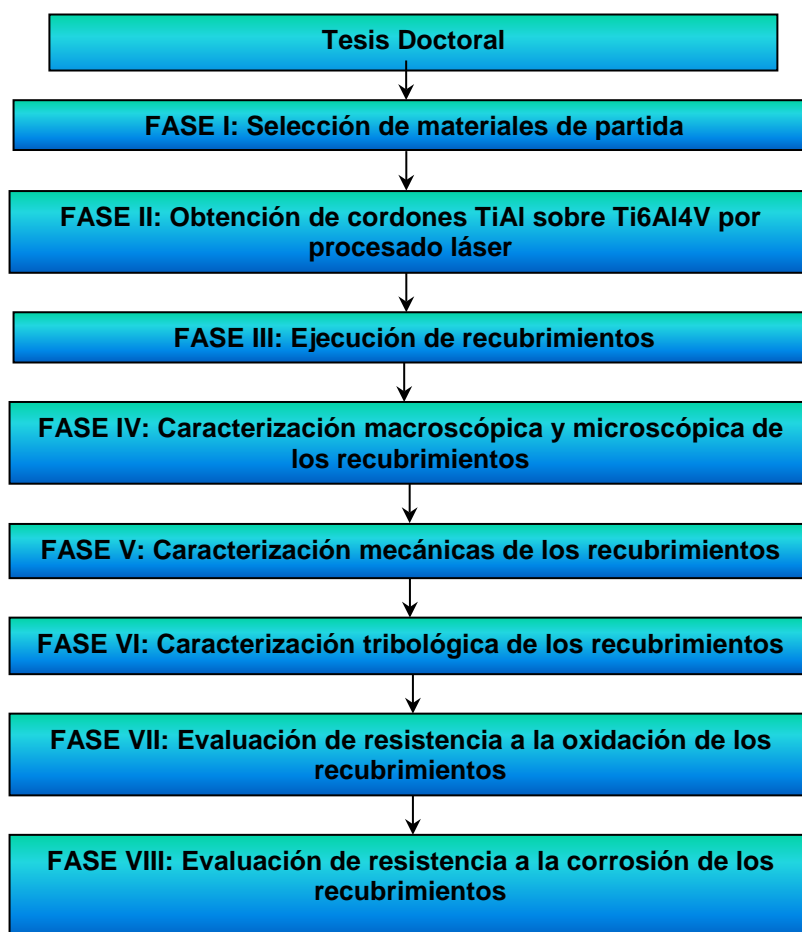


Figura 3.1 Fases principales planteadas en esta investigación

3.1 Fase I: Selección de materiales de partida

Esta fase se divide en dos etapas, como puede verse en la figura 3.2, las cuales incluyen la selección del polvo (Intermetálico TiAl) y sustrato a utilizar en el proceso y la caracterización del polvo, que se detalla a continuación.

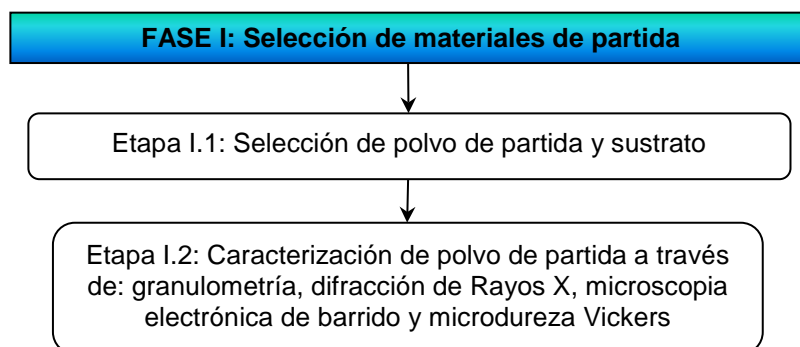


Figura 3.2 Etapas principales de la fase I de la presente investigación

Etapa I.1: Selección de polvo de partida y sustrato

El polvo a ser utilizado para depositarse sobre el sustrato a través del plaqeado láser o *laser cladding* debe tener ciertas características de fluidez y homogeneidad en su composición química, que difícilmente se obtendría por mezcla elemental de polvos o por procesos de aleado mecánico. Esto se debe a la gran reactividad que presenta el titanio con el oxígeno, que impide que sea factible obtener la mezcla a partir de polvos de titanio y aluminio puros, sin que se produzca además de la oxidación excesiva del titanio, una morfología no adecuada para la fluidez del polvo, por lo que se recurre a la obtención del polvo prealeado directamente de fabricantes.

Estas aleaciones de titanio están disponible comercialmente por diversos fabricantes, tales como Reade, ATI metals, TLS-Technik, Advance Materials (ADMA), Synertech, ESPI-metals, Oerlikon (Antigua Sulzer), APC entre otros. El polvo seleccionado para este estudio es de la aleación Ti48Al2Cr2Nb (%.at.), la cual es una de las aleaciones más empleadas en el sector aeronáutico y de generación de energía debido a que presenta un buen comportamiento en aplicaciones a alta temperatura, ya que la presencia de Cr aumenta ligeramente su ductilidad (muy baja a temperatura ambiente) y con la presencia de Nb como elemento aleante se aumenta la resistencia a la oxidación, además de que estos elementos son beta esta-

bilizadores, como ha sido mencionado en el capítulo 2. En cuanto al tamaño de partícula, se considera que un tamaño teórico entre 100 y 200 μm será el adecuado para el procesado láser coaxial, para los estudios iniciales.

Etapa I.2: Caracterización del polvo de partida: para lograr la caracterización completa del polvo se siguen las siguientes actividades.

- 1) Obtener la granulometría del polvo: se requiere verificar el tamaño de partículas y su distribución para ello se tomará una muestra del polvo y se colocará en un equipo que permita medir el tamaño (diámetro) de partículas, puede realizarse mediante un equipo de determinación de granulometría por suspensión de partículas con haz láser o a través de tamices, con ello se obtendrá $d(0.1)$, $d(.5)$ y $d(0.9)$ y la distribución.
- 2) Obtener el patrón de difracción de Rayos X del polvo, lo que se busca es identificar las fases presentes en el polvo de partida, para ello se toma una muestra y se coloca en un equipo que permite un barrido 2θ (ángulo de difracción) entre 0 y 90 grados, normalmente se utiliza radiación monocromática de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) y la información debe ser procesada luego con un programa computacional que incorpora una base de datos para identificación de planos cristalográficos. Se espera encontrar las principales fases correspondientes a la aleación TiAl.
- 3) Observar el polvo a través de microscopía electrónica de barrido: esto se realiza en dos pasos, el primero para verificar la morfología del polvo, para lo cual se toma una muestra y se coloca en un portamuestras cilíndrico pequeño sobre una cinta de carbono directamente para su observación. El segundo paso es la observación del corte transversal del polvo, para lo cual se efectuará una preparación metalográfica de una muestra del polvo. Esta preparación será igual a la explicada más adelante en preparación de probetas TiAl. El objetivo de esta observación será verificar la morfología y microestructura inicial del polvo previo a su deposición sobre el sustrato.

- 4) Obtener propiedades mecánicas del polvo, esto se efectuará a través de ensayos de microdureza Vickers, para lo cual se utiliza la muestra embutida y preparada observada en el paso anterior del corte transversal del polvo y se efectuará un barrido de diez mediciones utilizando una carga adecuada según la respuesta del material, de tal forma que se obtenga una huella de tamaño adecuado para la medición, se comenzará con una escala HV 0.1, que corresponde a una carga de 980.7 mN.

Al finalizar esta etapa se contará con la información inicial suficiente para proceder a las pruebas de deposición del polvo TiAl sobre el sustrato y verificar los cambios producidos en el material de aporte durante el procesado, el cual será proyectado sobre una chapa de Ti6Al4V (% Peso) laminada en frío hasta 3 mm de espesor mediante el proceso de láser coaxial.

3.2 Fase II: Obtención de cordones TiAl sobre Ti6Al4V por procesado láser

Esta fase es necesario realizarla en cuatro etapas que corresponderán a la definición del proceso láser, la ejecución de una plantilla de cordones y su posterior caracterización, todo esto con la finalidad de establecer los parámetros de proceso óptimos que sirvan para realizar los posteriores recubrimientos. En la figura 3.3 se pueden ver las etapas a explicar a continuación

Etapas II.1: Definición de parámetros del procesado láser

El proceso seleccionado para depositar el polvo TiAl sobre el sustrato Ti6Al4V es un proceso *laser cladding* coaxial el cual tiene unas variables de entrada de proceso que tendrán influencia directa en las variables de salida que se deben medir para establecer si el recubrimiento cumple con los requisitos mínimos geométricos; así como también se deben observar los posibles defectos macroscópicos que comprometen su calidad antes de

proceder a su caracterización y aplicación, para modificar la superficie del sustrato. A continuación se definen dichas variables.

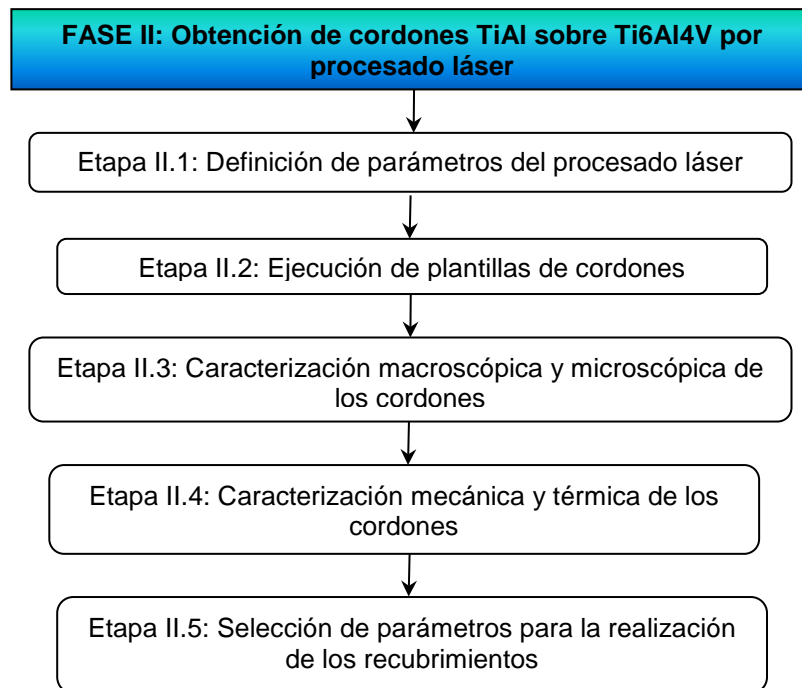


Figura 3.3 Etapas de la fase II para la obtención y caracterización de cordones

Variables simples de entrada al proceso:

- Potencia del láser: P , normalmente se expresa en W (Vatios) y está limitada por la capacidad del equipo láser a utilizar ($1000 W$), para este estudio se fijará entre 700 y $900 W$.
- Velocidad de pasada: v , se fijará entre 300 y 600 mm/min (5 y 10 mm/s).
- Caudal de polvo: F , se comenzará el estudio con dos caudales de polvo: 2 y 4 g/min.

- Temperatura de calentamiento de placa antes y durante el proceso: se comenzará el estudio con dos temperaturas: 350 y 450°C. Este calentamiento de placa es necesario para disminuir la diferencia térmica entre el polvo y el sustrato, disminuyendo la posible presencia de grietas y poros durante la solidificación e intentando mejorar la adherencia del recubrimiento al sustrato.
- Gas de aporte: se utilizará Helio, según estudios realizados anteriormente este gas presenta buena protección contra la oxidación para el titanio y sus aleaciones [Candel 2012]

Relación entre variables de entrada del proceso láser coaxial:

Normalmente este conjunto de parámetros de proceso no se estudian por separado, es muy factible estudiarlos en conjunto asociados al haz láser a través del cálculo de la energía específica aportada por el láser; como se ha mencionada anteriormente se calcula como $P/v \cdot D$, donde la potencia P esta expresada en W , la velocidad de pasada v en mm/s y para este estudio el diámetro haz del láser es de 2 mm, y también a través de la densidad del polvo ψ igual a $F/v \cdot D$, siendo F el caudal de polvo expresado en g/min . Según los valores de potencia y velocidad utilizados, la energía específica para la plantilla de cordones estará en un rango entre 35 y 90 J/mm^2 y la densidad del polvo entre 6 y 24 g/mm^2 .

Todos estos parámetros se seleccionan en función de los utilizados en anteriores estudios [Cárcel et al. 2014] y siguiendo recomendaciones del personal técnico encargado de realizar los recubrimientos en el centro tecnológico, Asociación de Investigación de óptica, color e imagen AIDO, así como de las limitaciones que presente el equipo. El calentamiento de la lámina de sustrato se efectuará antes y durante el proceso por medio de una plancha de calentamiento donde se colocará la muestra, todo esto con un termopar tipo K conectado a la placa para verificar la temperatura alcanzada.

Parámetros de salida:

Se medirán después de la ejecución de los cordones y serán parámetros geométricos obtenidos dependiendo de los parámetros de entrada del proceso, entre ellos se encontrarán el ancho, el área y la altura de los cordones y de la zona afectada por el calor y a partir de allí se calculará el porcentaje de dilución (%Dil) y la relación de aspecto (RA).

Variables térmicas:

Durante el montaje de las muestras para realizar los cordones se colocará un pirómetro capaz de medir temperaturas entre 550 y 2500°C, para obtener la temperatura que se alcanza en el cordón en función del tiempo. Con la información suministrada por este pirómetro, se obtendrá la temperatura máxima alcanzada en el proceso y gráficas Temperatura - tiempo donde se puede obtener la velocidad de enfriamiento para cada condición de estudio, con el objeto de relacionarla más adelante con la microestructura y propiedades mecánicas obtenidas en los cordones.

Etapa II.2: Ejecución de plantillas de cordones

Las plantillas a realizar tendrán los siguientes parámetros seleccionados, en función de los rangos requeridos y de la capacidad del equipo, se puede ver a continuación las variables simples de entrada P, v y F y la relación entre ellas a través de E y ψ del proceso en la tabla 3.3.

Se realizarán dos plantillas de cordones con los parámetros seleccionados para el proceso, una con temperatura de calentamiento 350°C y otra con 450°C, en placas de 80 x 150 mm. Los cordones tendrán una longitud de unos 32 mm, lo que servirá para tener un espacio de unos 24 mm de cada lado de la muestra para sujetarla; estarán separados 4 mm entre sí, en vista de que el haz del láser es de 2mm, así se asegura que no se toquen los cordones entre ellos, estarán dispuestos en grupos de tres y separados unos 6 mm cada grupo, ordenados como aparece en el esquema de la

figura 3.4, lo que dejará un espacio de unos 30 mm de cada lado en sentido horizontal, corresponderán de izquierda a derecha a los cordones enumerados del 1 al 18. Una vez que se realicen los cordones, se procederá a su caracterización en las siguientes etapas de esta fase.

Tabla 3.3. Parámetros para obtención de cordones por procesado láser

Cordón Nº	Potencia (W) P	Velocidad (mm/s) v	Caudal (g/min) F	Energía Específica Del láser (J/mm ²)	Densidad de polvo (g/mm ²) ψ
1	700	5	2	70	12
2	800	5	2	80	12
3	900	5	2	90	12
4	700	7.5	2	46.67	8
5	800	7.5	2	53.33	8
6	900	7.5	2	60	8
7	700	10	2	35	6
8	800	10	2	40	6
9	900	10	2	45	6
10	700	5	4	70	24
11	800	5	4	80	24
12	900	5	4	90	24
13	700	7.5	4	46.67	16
14	800	7.5	4	53.33	16
15	900	7.5	4	60	16
16	700	10	4	35	12
17	800	10	4	40	12
18	900	10	4	45	12

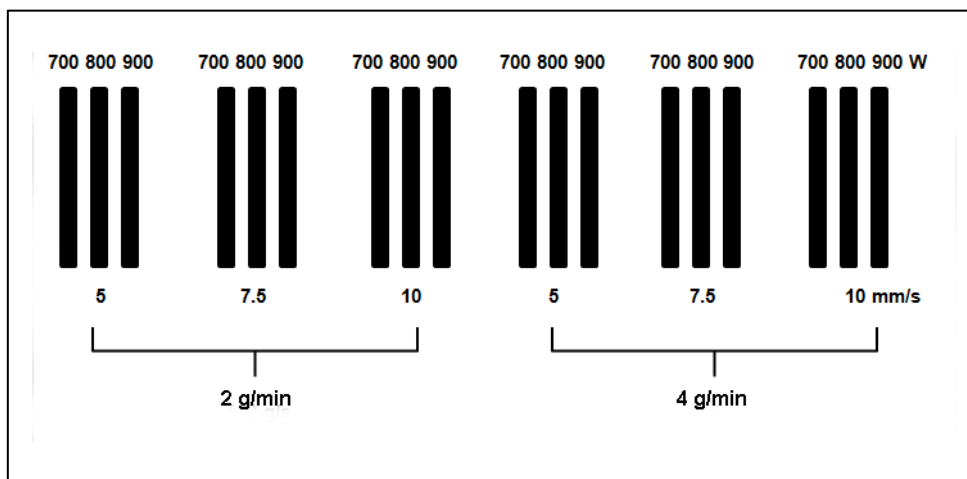


Figura 3.4. Esquema de disposición de cordones en las plantillas a realizar a 350 y 450 °C

Etapa II.3: Caracterización macroscópica y microscópica de los cordones

Caracterización macroscópica:

Obtenidas las plantillas lo primero que se realizará es la observación macroscópica, esto se efectuará de dos maneras.

1. Adquisición de imagen de la plantilla completa para verificar el grado de oxidación de los cordones en su superficie, esto servirá para descartar parámetros donde se observe una exagerada oxidación.
2. Ensayo no destructivo con líquidos penetrantes, esto se realiza para visualizar las posibles grietas longitudinales o transversales que presenten los cordones.

Caracterización microscópica:

Para la observación de la sección transversal de los cordones es necesario seguir los pasos de una preparación de probetas metalográficas convencional hasta el ataque químico, los cuales se enumeran a continuación.

1. Corte de la muestra: Se realizan los cortes necesarios en una tron-zadora para separar los grupos de tres cordones, luego se realiza el corte 1 señalado en la figura con la finalidad de quitar el inicio de los cordones, seguidamente a 5 mm se realiza el corte 2, ésta será la cara del corte transversal a preparar, se realiza el embutido de la muestra a continuación obteniéndose una visión de los tres cordones como se observa en la figura 3.5.

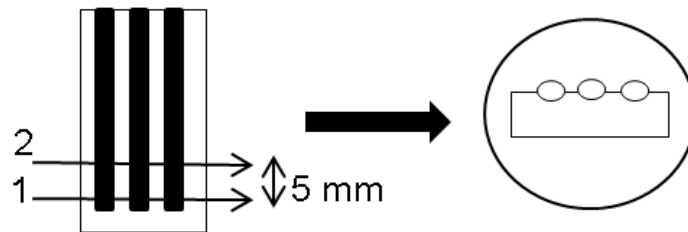


Figura 3.5. Esquema de corte de los cordones para su observación microscópica

2. Se procede a realizar los diferentes desbastes, pulidos y ataque químico, que permitirán identificar la microestructura, zona de dilución, zona afectada por el calor, realizar las mediciones de los parámetros geométricos e identificar posibles defectos. Todo el proceso de preparación de probetas se detallará en el siguiente capítulo.
3. A través de microscopia óptica se observa la microestructura que presentan los cordones y también se miden los parámetros geométricos de interés que se presentan señalados en la figura 3.6

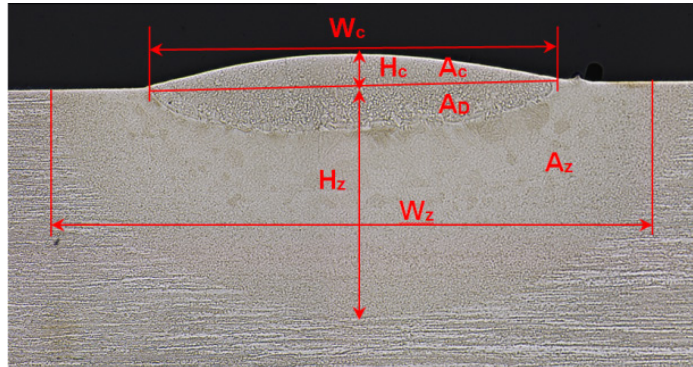


Figura 3.6 Sección transversal de un cordón donde aparecen señaladas las dimensiones a medir.

La descripción de los parámetros geométricos es la siguiente:

- H_c : Altura del Cordón (μm), medida desde la superficie de la placa.
- W_c : Ancho del Cordón (μm)
- H_z : Altura de la zona afectada por el calor (μm), medida desde la superficie de la placa hasta el punto final de la zona afectada por el calor
- W_z : Ancho de la zona afectada por el calor (μm)
- A_c : Área del Cordón (μm^2), medida desde la superficie hacia arriba.
- A_D : Área de dilución (μm^2), medida desde la superficie hasta antes de la zona afectada por el calor.
- A_z : Área de la zona afectada por el calor (μm^2), incluye el área de dilución

En función de estos parámetros geométricos medidos, se calculan algunos parámetros derivados que contribuyen con la selección de los parámetros de proceso para los recubrimientos, los más importantes resaltados por varios autores para validar el procesado láser, son:

- Porcentaje de dilución: indica la cantidad relativa de sustrato que ha sido fundido durante el proceso de plaqueado láser y mezclado con

el material de aporte o recubrimiento, este porcentaje indica que tanto afecta el proceso al sustrato, indica el porcentaje cordón/sustrato que se diluye y se calcula con la ecuación 3.1, está establecido que se requiere un mínimo de dilución, debido a que es necesario que exista fusión del sustrato para proporcionar adherencia del recubrimiento al sustrato, pero no se recomiendan valores elevados por afectar la composición química del recubrimiento [Abioye et al. 2013, de Oliveira et al. 2005b, Weng et al. 2014, Wu et al. 2015]

$$\% Dil = \frac{A_D}{A_C + A_D} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

- Relación de Aspecto (RA): es la relación entre el ancho y la altura del cordón, no es recomendable que los cordones tengan mucha altura porque podrían ocurrir desprendimientos y si la altura es muy poca, será necesario realizar muchas pasadas para obtener una altura adecuada de recubrimiento. Se calcula con la ecuación 3.2 y los valores recomendados se encuentran entre 5 y 7 [Candel 2012, Steen et al. 2010]

$$RA = \frac{W_C}{H_C} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

Los parámetros geométricos medidos de la zona afectada por el calor H_z , W_z y A_z , servirán para comparar entre cordones y establecer que tanto afecta el proceso al sustrato.

4. La observación del corte transversal de los cordones a través de microscopía óptica también se realiza para detectar desprendimientos del cordón, presencia de grietas y poros.

Etapa II.4: Caracterización mecánica y térmica de los cordones:

Caracterización mecánica:

La determinación de propiedades mecánicas de los cordones se realiza a través del ensayo de microdureza Vickers y se efectúa un barrido de dureza desde la superficie hasta el sustrato, de tres huellas por zona que corresponden al centro del cordón, lado izquierdo y lado derecho, como puede verse en la figura 3.7, comenzando con la escala de dureza HV 0.1, que corresponde a una carga de 980.7 mN. Estas mediciones se realizarán en las muestras embutidas del corte transversal de los cordones y servirán para obtener graficas dureza (HV) vs Distancia medida desde la superficie para verificar la resistencia en el cordón.

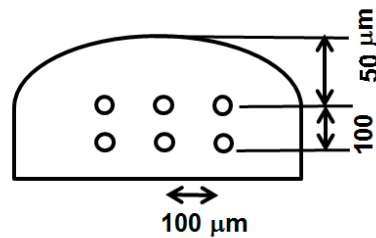


Figura 3.7 Sección transversal de un cordón donde aparecen señaladas las ubicación de las huellas de dureza

Caracterización térmica:

Con los datos obtenidos del pirómetro colocado al inicio del procesado se obtendrán curvas Temperatura – tiempo, de donde se podrá determinar además de la temperatura máxima alcanzada por el polvo, información acerca de la velocidad de enfriamiento que tendrá efecto sobre la microestructura obtenida.

Etapa II.5: Selección de parámetros para la realización de los recubrimientos

Para la selección de los parámetros para realizar los recubrimientos se tendrán en cuenta los siguientes criterios que deben cumplirse para obtener recubrimientos con menos defectos, una dilución adecuada y propiedades mecánicas aceptables:

- De la caracterización macroscópica se obtendrá información acerca de grietas superficiales y acerca de la oxidación de los cordones, esta observación descartará algunas condiciones, estableciendo previamente lo que se considera aceptable o no.
- De la caracterización microscópica se obtienen la relación de aspecto (RA) y el porcentaje de dilución (%Dil) que tienen rangos de valores específicos que deben cumplirse.
- Del corte transversal se visualizará la presencia de desprendimiento, grietas y poros que también descartarán algunas condiciones.

Al finalizar de analizar todos estos parámetros, se seleccionarán los utilizados para la realización de un primer grupo de recubrimientos que se caracterizarán para verificar si es necesario realizar más recubrimientos conociéndose en este punto la influencia de los parámetros del procesado en las características microestructurales de los recubrimientos.

3.3 Fase III: Ejecución de recubrimientos TiAl sobre Ti6Al4V por procesado láser

Esta fase de la investigación se divide en dos etapas, la primera donde se define el solape de cordones, así como los parámetros para la realización del procesado y una segunda etapa donde se explica el montaje y la realización de los recubrimientos, lo cual puede verse en la figura 3.8.

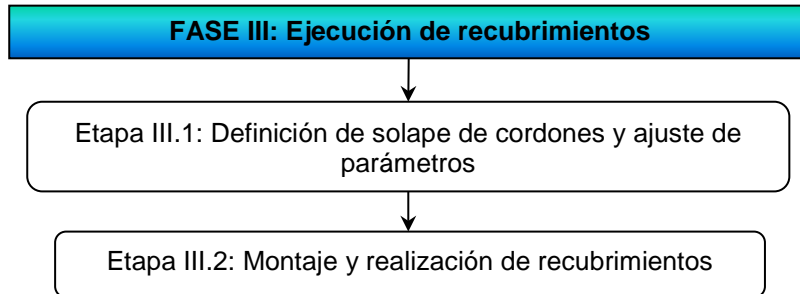


Figura 3.8 Etapas para la ejecución de los recubrimientos Ti48Al2Cr2Nb sobre Ti6Al4V por plaqueado láser

Etapa III.1: Definición de solape de cordones y ajuste de parámetros

Para obtener recubrimientos se utilizarán los parámetros seleccionados como óptimos de la etapa anterior, además es necesario realizar un solape de cordones, para ello se utiliza ancho y alto del cordón obtenidos en la etapa II.3. A partir de allí se decide seleccionar un solape S de 40 %, esto significa un solape de 40 % del ancho del cordón (W_c) medido, algunos investigadores han utilizado modelos para predecir el espesor del recubrimiento, ondulación y ángulo y han descubierto que aproximándolo a formas parabólicas en su vista transversal pueden obtener buenos resultados; han realizado diferentes porcentajes de solapes que dependiendo de la aleación y los parámetros de procesos tendrán una influencia en el recubrimiento [Ocelík et al. 2014, Zhang et al. 2007], a continuación se muestra en la figura 3.9 el solape que se utilizará.

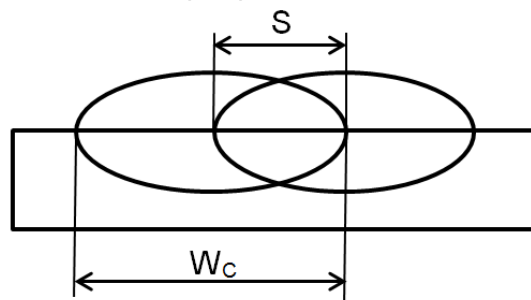


Figura 3.9 Esquema de solape de cordones seleccionado

Etapa III.2: Montaje y realización de recubrimientos

De la fase II de esta investigación se obtendrán los parámetros de proceso a utilizar: potencia P en W, velocidad de pasada mm/s, caudal de polvo en g/min y temperatura de calentamiento de placa (°C). En este punto es necesario establecer el procedimiento de realización del barrido del láser y el tamaño de los recubrimientos en función de los ensayos que se requieren en su caracterización. Se realizarán en láminas de 80 x 150 mm dos recubrimientos de 50 x 50 mm², en tres láminas para un total de seis recubrimientos de los cuales se utilizarán de la siguiente forma: dos (2) para los ensayos de resistencia al desgaste (una muestra para temperatura ambiente (TA) y una muestra para alta temperatura (AT)), uno para ensayos de flexión, uno para análisis microscópico, ensayos de oxidación y DRX, uno para ensayos de corrosión y el resto que queda se tendrán para trabajos futuros o si es necesario repetir algún ensayo; los cortes para cada ensayo se detallan en su apartado correspondiente. Puede verse en la figura 3.10, lo que se señala como inicio será el primer punto del barrido láser hasta llegar al lugar señalado como fin, luego el cabezal coaxial regresará sin agregar polvo nuevamente al inicio, esto con el fin de permitir el enfriamiento de la última zona para comenzar el siguiente barrido agregando polvo nuevamente de inicio hasta el fin y repetir estos pasos hasta completar los recubrimientos, puede verse en la figura 3.10, también la separación recomendada entre recubrimientos y entre recubrimientos y el borde de la lámina, esto para garantizar un espacio suficiente para su sujeción, visto que la lámina estará sujeta con unas pinzas a la placa de calentamiento durante el proceso.

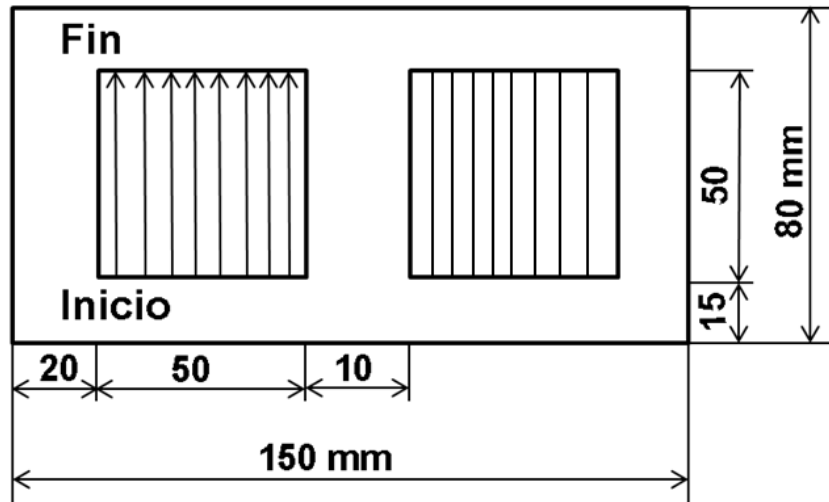


Figura 3.10 Procedimiento para el barrido del láser en el procesado

3.4 Fase IV: Caracterización macroscópica y microscópica de los recubrimientos

Una vez se han obtenido los recubrimientos se comenzará su caracterización en tres etapas correspondientes a una primera evaluación macroscópica superficial, luego una observación y análisis a través de microscopía óptica y electrónica de barrido, difracción de rayos x para finalmente ser capaces de identificar fases y microestructuras obtenidas, en la figura 3.11 se observan estas etapas.

Etapas IV.1: Análisis superficial por líquidos penetrantes

Los recubrimientos se encontrarán por pares en dos láminas, se procede a realizar una limpieza sencilla de su superficie, para luego realizar la inspección visual a través de la aplicación de líquidos penetrantes y de un revelador, esto con la finalidad de observar las grietas longitudinales o transversales formadas durante el proceso, para lo cual se realizará un

registro de las mismas para verificar si los recubrimientos son aceptables o no.

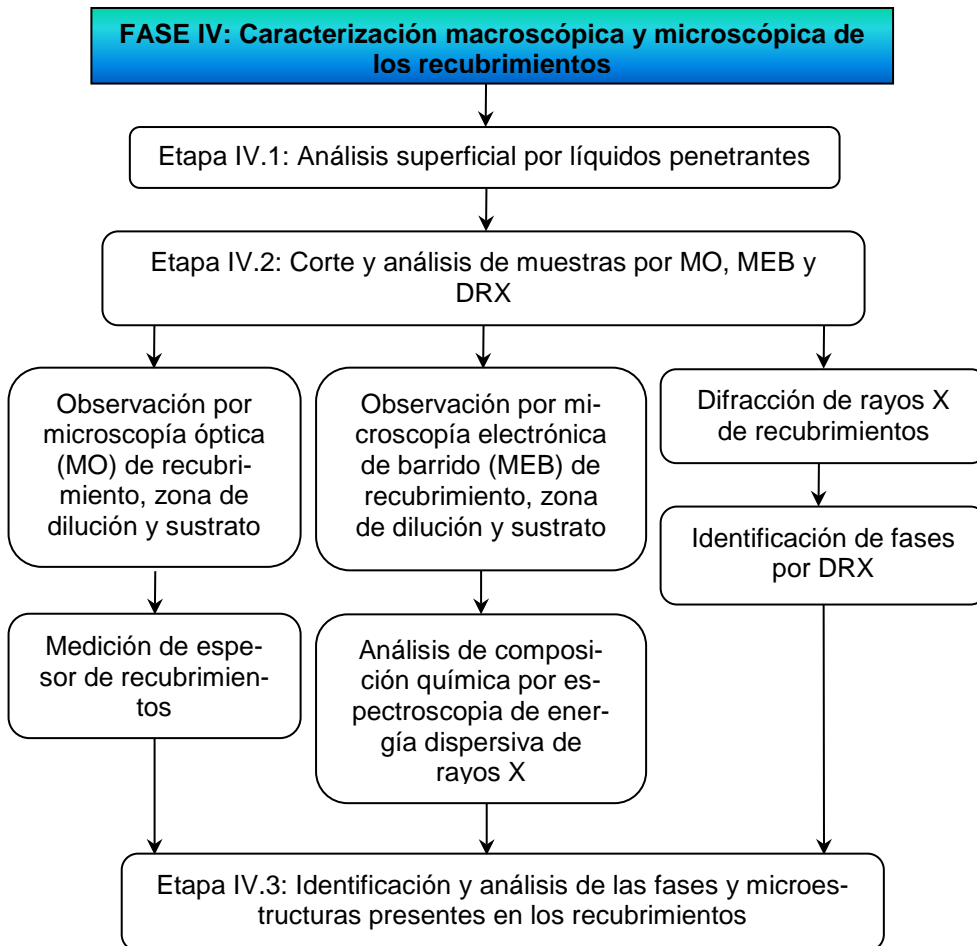


Figura 3.11 Etapas para realización de fase IV de la investigación

Etapa IV.2: Corte y análisis de muestras por MO, MEB y DRX

En primer lugar se realiza el corte correspondiente que separe los recubrimientos de la lámina, en función de la cortadora o tronzadora que se tenga a disposición, considerando que la lámina es grande. Cuando ya se tiene

cortado el recubrimiento solo en un área de 50 x 50 mm² se procede a realizar los cortes para los ensayos siguientes, explicados a continuación.

Es necesario tener una visión general de los recubrimientos, en un principio para observar su homogeneidad, espesor, dilución y posibles defectos como grietas y poros, para esto se realizará el corte y embutido de las muestras para su observación a través de microscopía óptica, siguiendo los pasos mostrados en la figura 3.12: a) Corte a 5 mm de una de las caras del recubrimiento. b) Del segmento de recubrimiento obtenido se corta aproximadamente por la mitad (Corte 2), estas dos mitades se embuten como se observa en la figura 3.12c; después de preparar esta muestra hasta ataque químico se realizarán composiciones imágenes de cuatro zonas, correspondientes a Inicio(I), mitad 1 (M1), mitad 2 (M2) y final (F), teniendo esta amplia zona de observación, se determinará a través de un programa de procesamiento de imágenes la altura de picos y valles de los recubrimientos, así como también se observarán las diferentes zonas específicas a mayores aumentos, con el fin de analizar la microestructura.

Una segunda fase de observación de los recubrimientos es necesaria, en este caso con los recubrimientos rectificadas hasta un punto de espesor donde no se aprecien los altos y valles, en vista de que este sería el verdadero acabado del recubrimiento y para estudios posteriores estas serán las muestras a utilizar, para ello se procede a rectificar por medio de papel abrasivo de SiC grueso la superficie de los recubrimientos; se señala en la figura 3.12d el corte 3 a realizar y se repiten los pasos anteriores obteniéndose una muestra embutida de igual forma y disposición pero con la superficie del recubrimiento plana, estas muestras se utilizarán para la observación a través de:

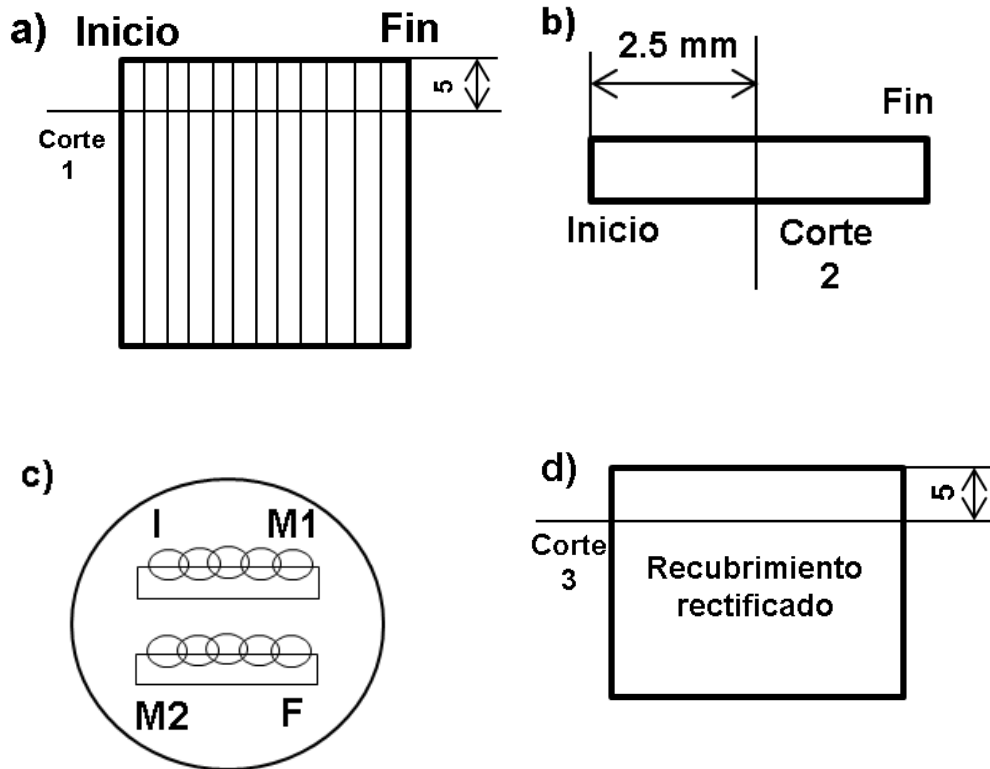


Figura 3.12 Esquemas de la etapa IV.2 **a)** Ubicación de corte 1, **b)** Corte 2, **c)** Posición de las muestras en el embudo y **d)** Ubicación de corte 3. Las dimensiones están en milímetros y se tiene que I: inicio, M1: mitad 1, M2: mitad 2 y F: fin

- Microscopia óptica, con dos objetivos, el primero para determinar el espesor final de los recubrimientos después del rectificado, debido a que este dependerá de los parámetros del proceso y es una variable de salida importante obtenida para comparar entre recubrimientos y el segundo para observar la morfología de grano, tamaño de grano y posibles fases y microestructuras presentes.
- Microscopia electrónica de barrido, en distintas zonas del recubrimiento, haciendo un barrido desde la zona más cercana a la superficie del recubrimiento hasta el sustrato, esta observación se com-

pleta con análisis de la composición química a través de espectroscopia de energía dispersiva de Rayos X, con la finalidad de verificar el cambio de composición química de los recubrimientos y sustrato en diferentes puntos de estudio.

Para extraer las muestras a utilizar en difracción de rayos X, se procede a cortar muestras con un área de 10 x 10 x 1 mm de espesor, el espesor se consigue colocando la muestra en una cortadora de precisión, conocido el espesor del recubrimiento y sujetándola por el lado del sustrato, cortando solo el lado donde está el recubrimiento.

Etapa IV.3: Identificación y análisis de las fases y microestructuras presentes en los recubrimientos

Como resultado de la fase anterior se obtendrá:

- 1.-Visión general a 50X de aumento de cuatro zonas de los recubrimientos, zonas observadas a mayores aumentos, altura de valles y picos de los recubrimientos, medición de espesor final después del rectificado observados a través de microscopia óptica, así como una primera visión de la microestructura, morfología y tamaño de grano.
- 2.- Composición química de los recubrimientos desde la superficie hasta el sustrato obtenida a través de espectroscopia de energía dispersiva de Rayos X por microscopia electrónica de barrido, así como imágenes de las diferentes zonas, que contribuirán a la identificación y análisis de la microestructura.
- 3.- Patrón de difracción de rayos X que se procesará con un programa que contenga una base de datos de cartas cristalográficas para identificar las fases presentes.

Todo esto unido a la revisión bibliográfica con respecto a la microestructura esperada contribuirá a la identificación de las fases y microestructura, ta-

maño de grano, morfología de los granos, entre otras cosas en las diferentes zonas de interés, recubrimiento, zona afectada por el calor y sustrato.

3.5 Fase V: Caracterización mecánica de los recubrimientos

La caracterización mecánica se efectuará en dos etapas como puede verse en la figura 3.13, una primera etapa de ejecución de los ensayos de microdureza Vickers, nanoindentación y flexión, seguida por una segunda etapa donde se relacionará las propiedades mecánicas con la microestructura de los recubrimientos.

Etapa V.1: Ejecución de los ensayos mecánicos

Se comienza el estudio de las propiedades mecánicas con la obtención de un perfil de microdureza Vickers desde la superficie del recubrimiento hasta el sustrato como se ha mencionado anteriormente, con una escala HV 0.1 (980.7 mN), el barrido de las mediciones se realizará en las muestras embutidas obtenidas en la etapa IV.2 de los recubrimientos rectificadas correspondientes a las zonas inicio (I), mitad 1 (M1), mitad 2 (M2) y fin (F), se realiza una primera indentación a una distancia de 50 μm de la superficie y el resto con una separación de 100 μm entre sí.

Se realizará sobre estas mismas muestras ensayos de nanoindentación, en una matriz de 5 x 4 para un total de 20 indentaciones, en recubrimiento y sustrato con control de profundidad máxima de 2000 nm y separación entre indentaciones de 75 μm . El método de Oliver & Pharr será utilizado para determinar la dureza (GPa) y el módulo elástico (GPa), de las curvas carga-desplazamiento, utilizando la rigidez de contacto (S) obtenida en el tramo de descarga. Para el cálculo de módulo elástico se utilizará un coeficiente de Poisson teórico $\nu=0.23$ para el recubrimiento y 0.24 para sustrato [Xia et al. 2004b, Xia et al. 2006, Xia et al. 2002].

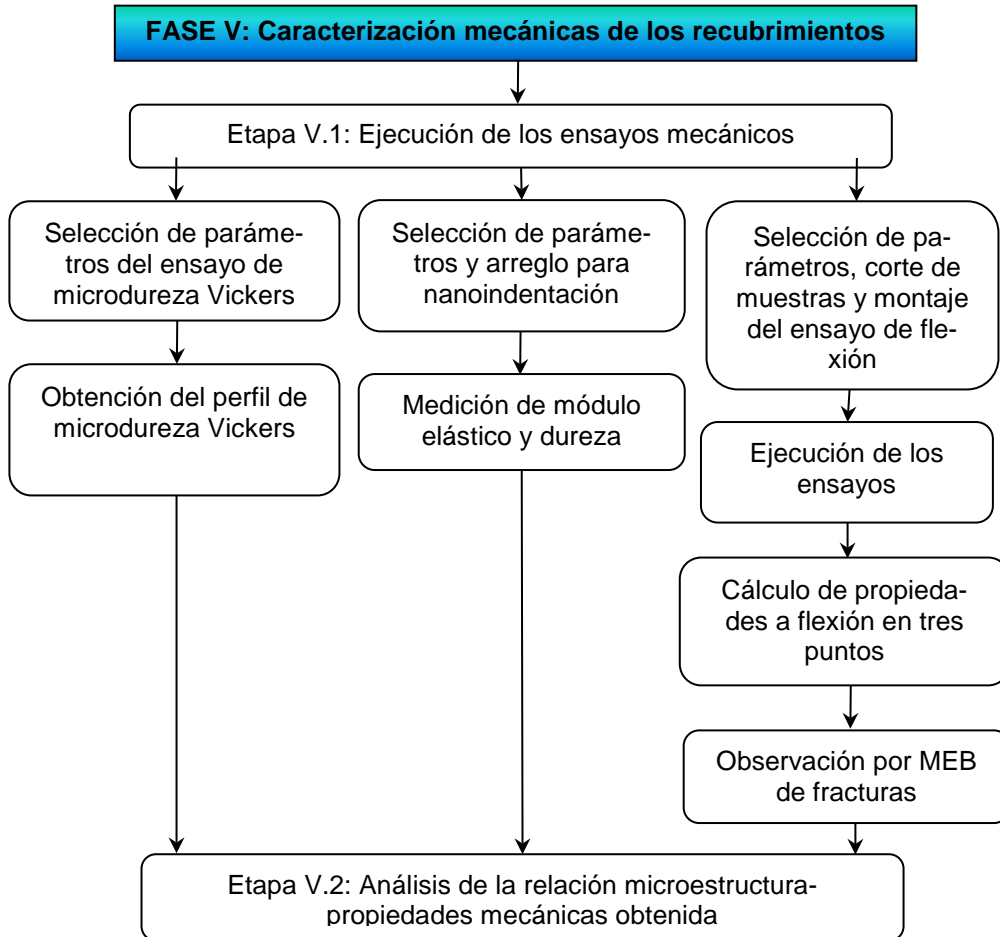


Figura 3.13 Etapas correspondientes a la fase V: caracterización mecánica de los recubrimientos

Por último se efectuarán ensayos de flexión uniaxial a tres puntos a los recubrimientos, para eso se seguirán los siguientes pasos:

1.- Corte de las muestras, se seguirá el procedimiento y recomendaciones de las normas ASTM E290 y E855 [ASTM E290-09 2009, ASTM E855-08 2008], las muestras se obtendrán de uno de los recubrimientos de área $50 \times 50 \text{ mm}^2$, previamente rectificado, se obtendrán tres muestras por condi-

ciones en sentido longitudinal, identificadas como L1, L2 y L3, y dos por recubrimiento en sentido transversal, identificadas como T1 y T2, como puede verse en la figura 3.14a, con muestras con las dimensiones señaladas en la figura 3.14b. Antes de realizar los ensayos es necesario medir el ancho (b) y espesor (h) de las probetas en mm para obtener el área transversal inicial A_0 (mm²).

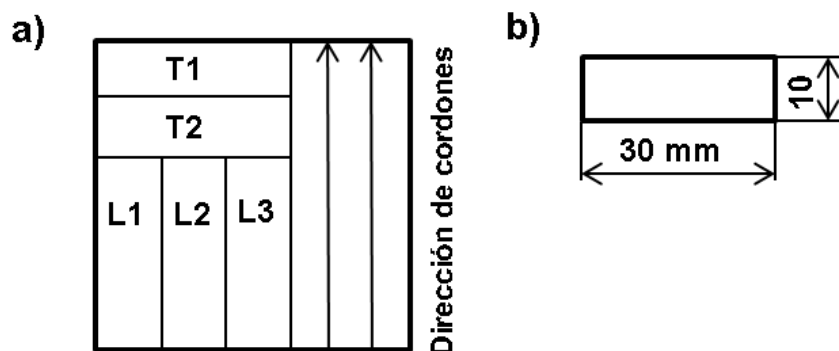


Figura 3.14 Orientación y dimensiones de muestras para ensayos de flexión: a) Ubicación de las probetas a obtener de los recubrimientos. b) Dimensiones de las probetas para el ensayo de flexión

2.- Selección de parámetros de ensayo: se colocarán las probetas sobre el dispositivo de rodillos para flexión a tres puntos en el equipo de ensayos universal y se le aplicará carga central de prueba (P_p) hasta que rompa con una velocidad de ensayo de 0.5 mm/min, con separación entre soportes inferiores (L) de 22 mm, la superficie del recubrimiento estará apoyada sobre los rodillos inferiores; del ensayo se obtendrá la carga aplicada, desplazamiento entre mordazas, deflexión (δ) en mm y tiempo. De allí se calculará el esfuerzo a flexión (σ_p) y la deformación a flexión (ϵ_b), según la norma [ASTM E855-08 2008] e investigadores [Ghesmati Tabrizi et al. 2015], con las siguientes ecuaciones:

$$\sigma_p = \frac{1.5 \times L \times P_p}{b \times h^2} \quad \text{Ecuación 3.3}$$

$$\varepsilon_b = \frac{6 \times b \times \delta}{L^2} \quad \text{Ecuación 3.4}$$

3.- Propiedades mecánicas: del ensayo de flexión se obtendrán las curvas σ_P vs ε_b y de allí a 0.2% de la deformación se hallará el límite elástico a flexión σ_Y , resistencia máxima $\sigma_{m\acute{a}x}$ y modulo elástico a flexión E_F , tanto del sustrato como de los recubrimientos en sentido transversal y en sentido longitudinal.

4.- Por otro lado, después del ensayo se obtendrán imágenes de las probetas ensayadas a través de microscopía electrónica de barrido, en la zona de fractura.

Etapa V.2: Análisis de la relación microestructura-propiedades mecánicas obtenida

Los recubrimientos presentarán características microestructurales que dependerán de los parámetros del proceso, las propiedades mecánicas obtenidas determinarán si las características obtenidas hacen factible el uso de los recubrimientos sobre el sustrato, en vista de que la caracterización se está realizando comparándolo con los recubrimientos.

3.6 Fase VI: Caracterización tribológica de los recubrimientos

Esta fase en la cual se evaluará la resistencia al desgaste del sustrato y los recubrimientos se realizará en cinco etapas, una primera etapa donde se establecerán los parámetros para la realización de los ensayos, una segunda etapa donde se preparan las muestras, luego se procede al montaje y ejecución del ensayo, seguido del análisis de los mecanismos de fricción y desgaste, hasta finalmente establecer una comparación entre los resultados obtenidos y lo reportado en la literatura, así como la influencia de la microestructura y parámetros del procesado láser en el comportamiento tribológico, estas etapas puede verse en la figura 3.15.

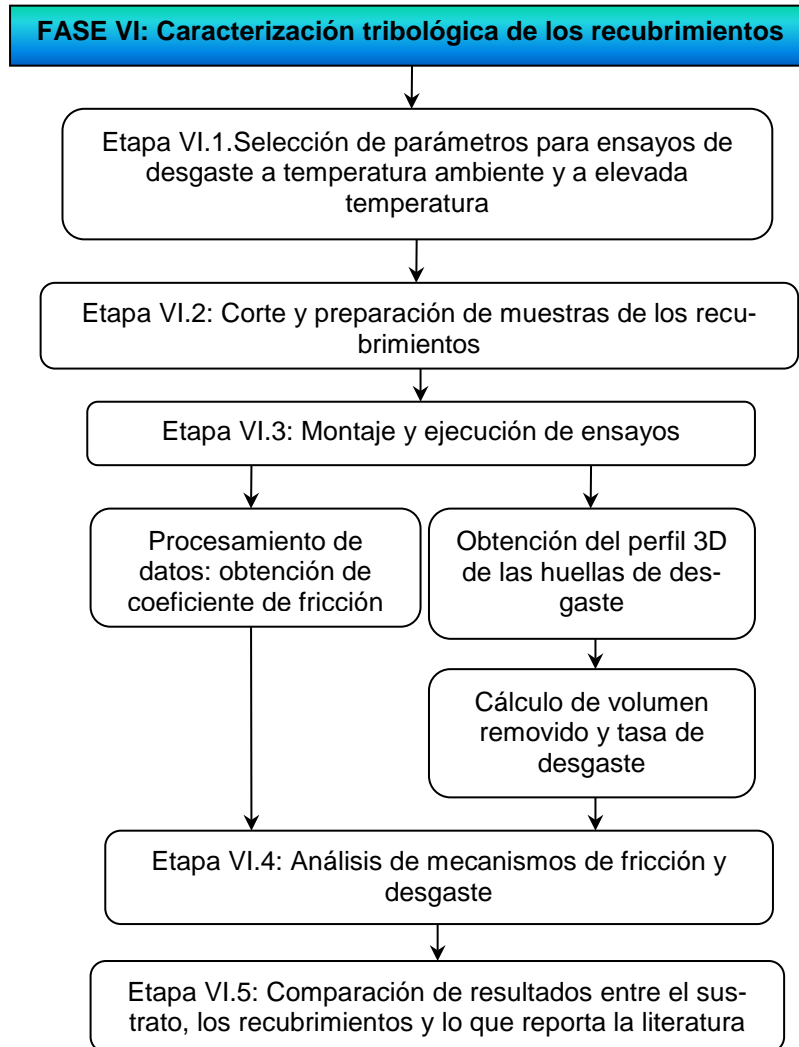


Figura 3.15 Etapas para caracterización tribológica de los recubrimientos

Etapa VI.1. Selección de parámetros para ensayos de desgaste a temperatura ambiente y a elevada temperatura.

Los ensayos de desgaste se realizarán en un tribómetro, en configuración de bola sobre disco, para lo cual se seleccionan según la revisión bibliográfica efectuada para el sustrato Ti6Al4V y los recubrimientos Ti48Al2Cr2Nb

[Cheng et al. 2012, Guo et al. 2007, Li et al. 2006, Rastkar et al. 2000, Ren et al. 2013], los siguientes parámetros de ensayo:

- Las bolas a utilizar como contramaterial serán de alúmina (Al_2O_3)
- Carga normal aplicada de 10 N
- Velocidad 0.1 m/s
- Radio de huella de 5 mm
- Longitud de deslizamiento de 500 m
- Temperaturas: ambiente (24 °C) y alta temperatura (500 °C)
- Atmósfera: en aire estático

Etapa VI.2: Corte y preparación de muestras de los recubrimientos

Por cada tipo de recubrimiento se tienen dos muestras, de un área de 50 x 50 mm², estas muestras serán rectificadas hasta lograr una rugosidad superficial $R_a = 0.15 \pm 0.06 \mu\text{m}$, obtenida con desbaste de papel abrasivo de SiC grano 500 y se cortarán en cuatro trozos, de 25 mm x 25 mm aproximadamente, de los cuales se tomarán tres muestras por temperatura para cada recubrimiento. Las muestras y las bolas se deben pesar y medir antes del ensayo.

Etapa VI.3: Montaje y ejecución de ensayos

El tribómetro a utilizar será configurado para realizar el ensayo en configuración bola sobre disco, además se colocará una mufla para los ensayos a elevada temperatura con un termopar que mida la temperatura en una zona cercana a la pieza, de los ensayos se obtendrá:

1.- Datos de coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento.

2.-Para los ensayos a elevada temperatura, se tendrá la temperatura en función de la distancia de deslizamiento.

3.-Al finalizar el ensayo, las muestras se observarán con un perfilómetro donde se obtendrán los datos del perfil 2D para calcular el volumen removido (V) y el perfil 3D de la huella, en dos de las tres muestras ensayadas, en dos zonas opuestas de la huella; obtenido el volumen removido se calcular la tasa de desgaste con la siguiente ecuación:

$$K = \frac{V}{w \times x} \quad \text{Ecuación 3.5}$$

Donde K es la tasa de desgaste, ($\text{mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$); V el volumen removido (mm^3), w la carga normal aplicada (N) y x la distancia de deslizamiento (m).

Etapa VI.4: Análisis de mecanismos de fricción y desgaste

Las probetas ensayadas serán observadas a través de microscopía electrónica de barrido, a bajos aumentos para determinar el ancho y profundidad aproximado de las huella y a mayores aumentos para diferenciar los mecanismos de desgaste, la presencia de deformación plástica excesiva, la presencia de partículas adheridas u óxidos a nivel de superficie de la huella.

Etapa VI.5: Comparación de resultados entre el sustrato, los recubrimientos y lo que reporta la literatura

Los resultados de interés para describir el comportamiento a fricción y la resistencia al desgaste tanto del sustrato como de los recubrimientos serán: coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento, tasa de desgaste para cada condición y observación del perfil 3D y a través de MEB de las huellas de desgaste, lo que servirá para comparar el sustrato con los recubrimientos y con lo que aparece reportado en la literatura.

3.7 Fase VII: Evaluación de la resistencia a la oxidación de los recubrimientos

En esta fase se evaluará el comportamiento a la oxidación de los recubrimientos y se dividirá en cinco etapas, una primera etapa donde se definen los parámetros para la realización de los ensayos, una segunda etapa donde se realiza la preparación de las muestras y los ensayos, seguido de la observación de la superficie oxidada a través de microscopía electrónica de barrido, la observación del corte transversal de las capas de óxidos y por último la comparación del sustrato con los recubrimientos y con la literatura existente, como puede verse en la figura 3.16.

Etapa VII.1: Selección de parámetros para ensayos de oxidación a elevada temperatura isotérmicos y termogravimétricos: temperatura y tiempos.

Se realizarán dos tipos de ensayos de oxidación, para los cuales se fijaran los siguientes parámetros, según la investigación realizada en el estado del arte para el sustrato y los recubrimientos.

1.- Ensayos isotérmicos: se realizarán en un horno de mufla con atmósfera de aire estático, con una rampa de calentamiento de 15 °C/min hasta llegar a una temperatura de 800 °C y mantenido por tiempos de 5, 10, 25, 50, 100 y 150 horas. Las muestras se pesarán y medirán antes y después del ensayo utilizando una balanza de precisión.

2.- Ensayos termogravimétricos (TGA): se realizarán en un equipo de análisis térmico que permita la medición de la ganancia de peso con respecto a la temperatura de manera simultánea, así como de la temperatura con respecto al tiempo de ensayo en la etapa inicial de oxidación. El ciclo térmico a seguir será el siguiente: calentamiento a 30 °C/min hasta alcanzar 800 °C, luego mantener por 180 min y enfriar, usar como gas de atmósfera aire sintético (o aire seco) a 60 ml/min. Las muestras serán pesadas y medidas antes y después del ensayo.

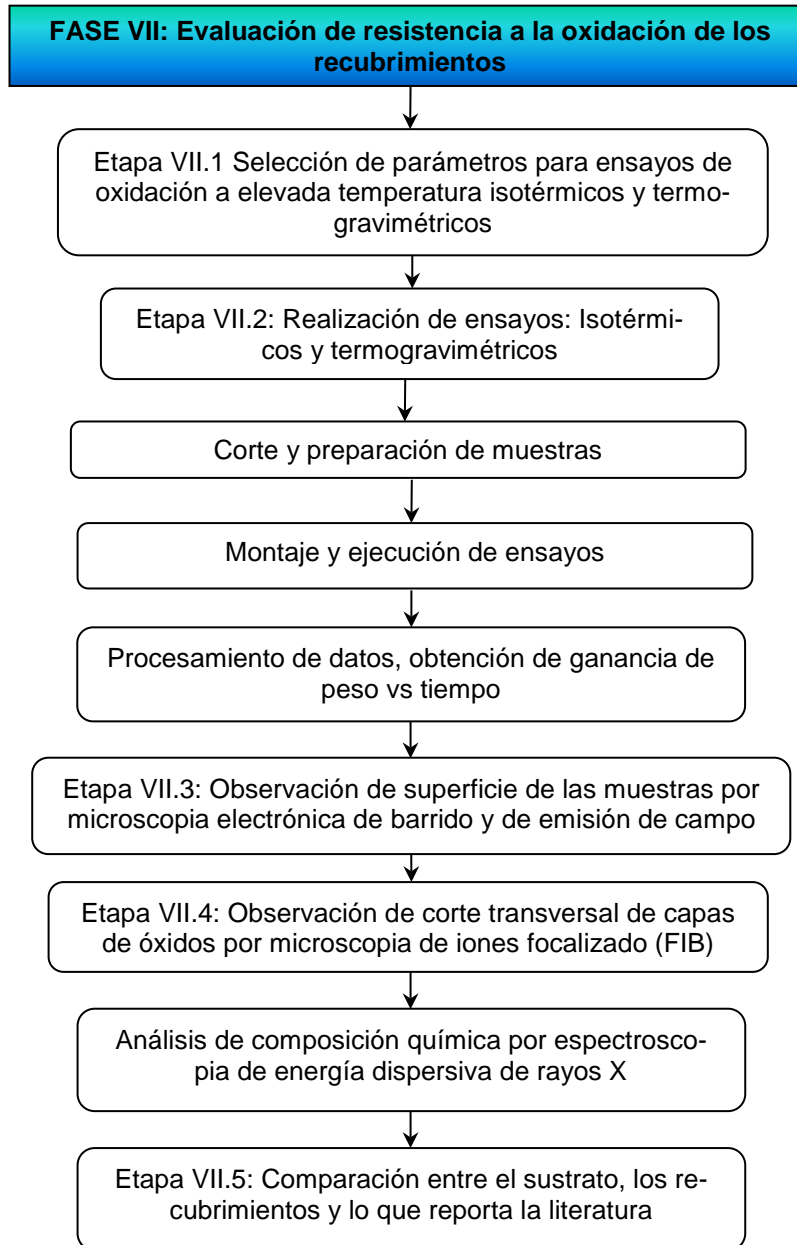


Figura 3.16 Etapas para evaluar la resistencia a la oxidación de los recubrimientos

Etapa VII.2: Realización de ensayos: Isotérmicos y termogravimétricos

1.- Corte y preparación de muestras: las muestras se obtendrán de la sección de recubrimiento de 50 x 50 mm² utilizada en la etapa IV.2, tendrán dimensiones según el ensayo a realizar:

- Isotérmicos: muestras de 8 x 8 mm² de 0.5 mm de espesor. Para ello se utilizará una cortadora de precisión, en vista de que es necesario cortar el recubrimiento del sustrato. Previo al corte, el recubrimiento debe estar rectificado, como se ha explicado anteriormente.
- Termogravimétricos: dependerá del crisol del equipo, muestras de 5 x 5 mm² de 0.5 mm de espesor, también proveniente de recubrimiento rectificado.

2.- Montaje y ejecución de ensayos: Para los ensayos isotérmicos, se colocarán en una bandeja de circona una muestra por condición de los recubrimientos y del sustrato, al alcanzar la temperatura y transcurrido el tiempo se sacarán del horno y se dejarán enfriar al aire tranquilo. Para los ensayos termogravimétricos, en vista de que la balanza de precisión está incorporada al equipo, se ensayaran las muestras de una en una.

3.- Procesamiento de datos, obtención de ganancia de peso vs tiempo: Las muestras ensayadas con oxidación isotérmica serán pesadas y medidas antes y después del ensayo, para así determinar la ganancia de peso expresada en mg/mm² para cada tiempo de ensayo a 800°C.

Las muestras ensayadas en el equipo termogravimétrico son pesadas y medidas antes y después del ensayo, pero en este caso el equipo reporta directamente la ganancia de peso con respecto al tiempo en el horno, así como la temperatura.

Etapa VII.3: Observación de superficie de las muestras por microscopia electrónica de barrido y de emisión de campo

Mediante la observación a través de microscopia electrónica de barrido de la superficie de las muestras, se determinará el tamaño de los óxidos y su

distribución e identificación según su morfología. Se empleará el microscopio de emisión de campo (FESEM: Field Emission Scanning Electron Microscopy) en aquellos casos donde se requiere una mejor resolución de imagen.

Etapa VII.4: Observación del corte transversal de capas de óxidos mediante microscopía electrónica y haz de iones focalizados (FIB: Focused Ion Beam)

Los óxidos crecen en capas tanto en el sustrato como en los recubrimientos, por lo que es de mucha utilidad observar tanto el espesor como la composición química de las capas de óxidos. Para esto, se cuenta con un microscopio electrónico equipado con un cañón de haz de iones focalizado (FIB), donde se puede realizar un corte, denominado trinchera en la muestra y ser capaces de visualizar y analizar a través de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X la composición química elemental.

Etapa VII.5: Comparación entre el sustrato, los recubrimientos y lo que reporta la literatura

En esta fase de la investigación se tendrá información suficiente para comparar el comportamiento frente a la oxidación del sustrato con respecto a los recubrimientos, y a su vez, ser capaces de comparar los resultados obtenidos en el TiAl depositado por *laser cladding* con TiAl obtenido por otros procesos, en vista de que los parámetros seleccionados para los ensayos así lo permiten.

3.8 Fase VIII: Evaluación de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos

Para estudiar la resistencia a la corrosión de las muestras de interés, se comienza con la obtención y preparación superficial de las mismas, seguida de la selección de los parámetros de los ensayos de corrosión a realizar y su ejecución junto con la observación de la superficie ensayada a través de microscopía óptica y electrónica de barrido, para finalmente evaluar la

resistencia a la corrosión de los recubrimientos y el sustrato, las etapas y actividades desarrolladas pueden verse en la figura 3.17

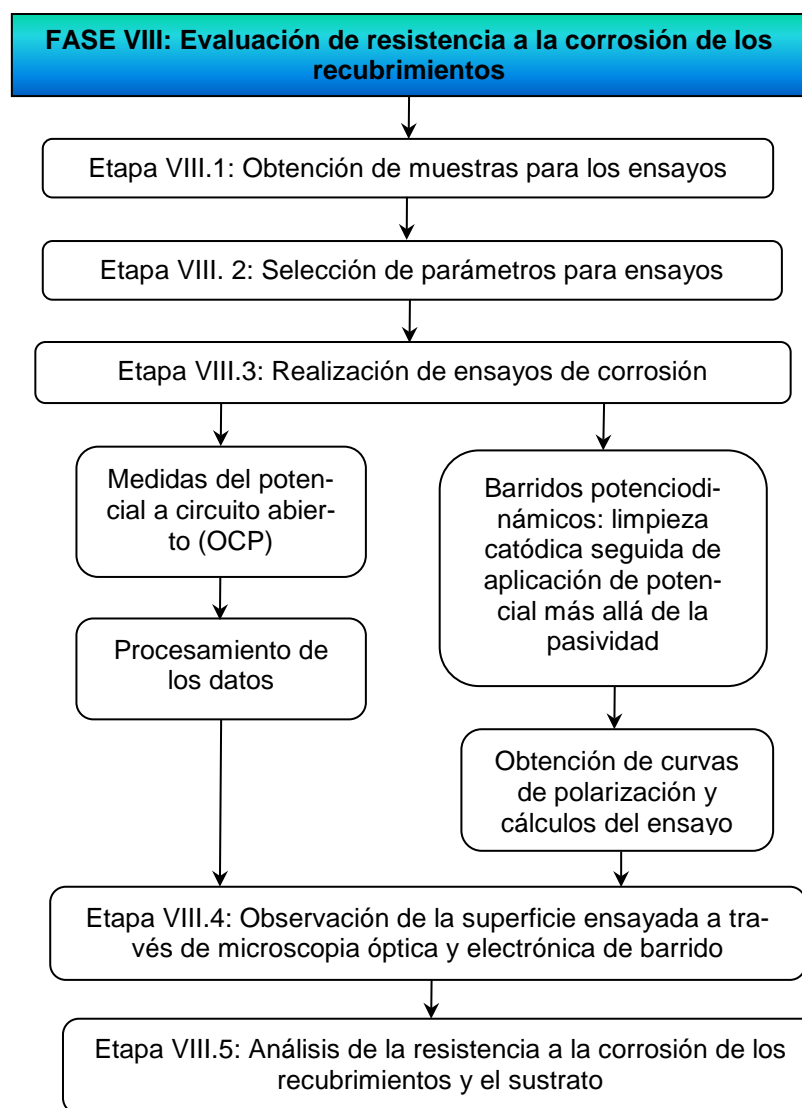


Figura 3.17 Etapas para evaluar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos

Etapa VIII.1: Obtención de muestras para los ensayos

Los ensayos de corrosión se realizan en muestras obtenidas de uno de los recubrimientos de 50 x 50 mm² realizados en la fase III. La configuración de la celda electroquímica a utilizar, requiere que se tenga un tamaño de muestra donde el espacio central sea de 10 mm de diámetro. Se cortarán muestras de aproximadamente de 15 x 15 mm², estas muestras deben tener una superficie pulida, por lo que se tomará el recubrimiento y se rectificará, luego se cortarán las muestras, se embutirán para facilitar su manipulación, se desbastarán grueso y fino y se pulirán, procedimiento que se explicará en el siguiente capítulo. Las muestras se desembutirán y se limpiarán con etanol en un equipo de ultrasonido, se secarán con un chorro de aire comprimido antes de comenzar los ensayos. Se utilizarán tres muestras por cada condición.

Etapa VIII.2: Selección de parámetros para ensayos

El primer parámetro a establecer es el electrolito a utilizar, según la aplicación del material, en este caso se enfoca el estudio a la aplicación del sustrato y los recubrimientos a medios salinos, por lo que se realizarán los ensayos en un electrolito de NaCl al 3.5% a temperatura ambiente.

En segundo lugar se establece la configuración de la celda electroquímica; ésta contará con tres electrodos, un electrodo de trabajo conectado a la pieza a ensayar, un electrodo de referencia de Ag/AgCl (KCl 3 M), el cual mantiene su potencial estable y un contraelectrodo o electrodo auxiliar de platino (Pt). La celda estará conectada a un potencióstato y los electrodos estarán sumergidos en 50 ml de solución de NaCl al 3.5%. Todos los potenciales medidos estarán referidos al electrodo de referencia, el potencióstato estará conectado a un ordenador personal y se utilizará un software específico para el control del potencióstato y la obtención de los datos.

Según la planificación establecida se han seleccionado dos ensayos a realizar para evaluar el comportamiento a la corrosión, la determinación del

potencial a circuito abierto y las curvas de polarización potenciodinámicas, los cuales se detallan a continuación:

1.- Obtención del potencial a circuito abierto (OCP: Open Circuit Potential), esto se realiza a través de la medida directa del potencial a circuito abierto durante unos 30 min, este potencial está definido como el potencial del electrodo de referencia cuando no hay circulación de corriente, el valor del OCP se determina como la media aritmética entre los potenciales medidos durante los últimos 5 min, lo que equivale a los últimos 300 valores del ensayo cuando la curva Potencial E(V) vs tiempo t (s) se estabiliza.

2.-Obtención de las curvas de polarización: Utilizando la configuración de celda electroquímica mencionada anteriormente de tres electrodos, se conectan a un potencióstato que amplifica electrónicamente y regula la corriente entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia y mide la corriente entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar, para conseguir la curva de polarización es necesario imponer un potencial constante y medir la corriente. Se aplicará potencial desde el valor obtenido de OCP hasta -1.1 V y luego desde -1.1 V hasta 1.5 V, con una velocidad de barrido de 2 mV/s.

Etapa VIII.3: Realización de ensayos de corrosión

Los ensayos se realizarán en el siguiente orden: primero se realizará una limpieza catódica de la superficie del material, donde se aplicará un potencial de -1150 mV durante 5 minutos para reducir la posible capa de óxido que se haya podido generar en el electrodo y luego se dejará de aplicar voltaje para obtener el potencial a circuito abierto (OCP). Se realizará luego la obtención de las curvas potenciodinámicas.

Etapa VIII.4: Observación de la superficie ensayada a través de microscopía óptica y electrónica de barrido.

La superficie ensayada puede presentar zonas con picaduras, por lo que es necesario su observación a través de microscopía óptica, dependiendo de lo obtenido se procederá a realizar un corte transversal de la muestra para observar la morfología y profundidad de las picaduras. En este caso se realiza el corte transversal de la muestra, se desbastaran y pulirán y se observaran.

Etapa VIII.5: Análisis de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos y el sustrato.

Se efectuarán dos ensayos y para cada uno se obtendrán parámetros que indicarán un estudio preliminar de la resistencia a la corrosión electroquímica que presentan el sustrato y los recubrimientos, para compararlos entre ellos y con investigaciones realizadas por otros autores.

Para el primer ensayo como se ha mencionado anteriormente se obtendrá el potencial a circuito abierto del sistema, este potencial indicará cuando las reacciones de oxidación y reducción se igualan en el sistema y servirán como valor de potencial inicial para las curvas de polarización.

De las curvas de polarización potenciodinámicas, se obtendrá la relación entre el potencial $E(V)$ y la intensidad de corriente I , para luego calcular la densidad de corriente $i(A)$ en función del área de metal ensayada (A/cm^2), pudiéndose graficar $E-i$, $E - \log |i|$ y $\log |i| - E$, permitiendo mediante procesamiento de los datos a través del método de extrapolación de Tafel explicado en el siguiente capítulo 4, la obtención de:

- Potencial corrosión E_{CORR} : es el potencial de equilibrio entre la muestra en el electrolito y el electrodo de referencia, se obtiene de la curva $E-i$.
- Densidad de corriente de corrosión (i_{CORR}): es la densidad de corriente que circula a través de una pila electroquímica al potencial de corrosión y se calcula mediante el método de intersección de las pendientes de Tafel. De las curvas $\log |i| - E$ se determinan las pendientes de Tafel

conocidas como β_a pendiente anódica y β_c pendiente catódica, que serán las pendientes de rectas tangentes a la curva en su región anódica y catódica.

- Velocidad de corrosión (mm/año): es la pérdida de masa por unidad de tiempo, se determinará de manera indirecta a través de la siguiente ecuación [Landolt 2007]:

$$V_c = \frac{i \times 3.27 \times 10^{-3} \times M}{n \times \rho} \quad \text{Ecuación 3.6}$$

Donde V_c es la velocidad de corrosión expresada en mm/año, i es la densidad de corriente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$), M es el peso atómico (g/mol), n es el número de oxidación y ρ es la densidad en g/cm^3 .

- De las curvas $E - \log |i|$ puede obtenerse la intensidad de corriente de pasivación (i_p) que es el valor de intensidad de corriente por unidad de superficie que permanece constante para un intervalo de potenciales, y que se alcanza tras una gran caída de la intensidad de corriente debido a la formación de una capa pasiva en la muestra. A su vez se determina el potencial de transpasivación (E_p) donde comienza la zona transpasiva, en los casos donde se presente.

El análisis consistirá en evaluar principalmente la velocidad de corrosión del sustrato y los recubrimientos, comparándolos entre ellos y con la literatura existente, así como si existe presencia o no de picaduras.

Capítulo 4

Materiales y métodos

En este capítulo se detallarán los materiales, equipos y metodologías seguidas para realizar las fases con todas sus etapas descritas en el capítulo anterior. Se comenzará describiendo y caracterizando los materiales de partida, describiendo el equipo láser, los pasos a seguir para la caracterización microestructural, caracterización mecánica y tecnológica de los cordones y recubrimientos de Ti48Al2Cr2Nb sobre el sustrato Ti6Al4V, así como todos los equipos empleados en los diferentes ensayos.

4.1 Materiales de partida

El sustrato a utilizar será suministrado por Kobarex S.L. (España), una chapa de Ti6Al4V (% Peso) laminada en frío hasta 3 mm de espesor, su hoja de calidad garantiza una carga de rotura de 1000 MPa, límite elástico de 889 MPa, con un alargamiento del 14.6%, lo cual cumple con los rangos comprendidos en la norma ASTM B265 [ASTM B265-99 1999]. Las dimensiones iniciales de la lámina fueron de 150 x 2320 mm, para facilitar el manejo y almacenamiento del material se realizaron cortes en rectángulos de

80 x 150 mm². La composición química (% en peso) reportada por el fabricante se muestra en la tabla 4.1

Tabla 4.1. Composición química del sustrato Ti6Al4V (% Peso) suministrado por el fabricante Kobarex SL

Elemento	Ti	Al	V	Fe	Otros
%Peso	89.22	6.40	4.10	0.12	0.16

Los polvos de Ti48Al2Cr2Nb seleccionados en la fase I, son obtenidos a través de un proceso de pulverización por gas (Argón) provenientes de un lingote de la aleación, por lo cual su morfología será totalmente esférica lo que garantiza en un principio la fluidez en el proceso. En la tabla 4.2, puede verse la composición química del polvo tomada de certificados de calidad de los polvos suministrada por el fabricante seleccionado, TLS Technik:

Tabla 4.2. Composición química del polvo Ti48Al2Cr2Nb suministrado por el fabricante TLS Technik

Elemento	Ti	Al (at.)	Cr (at.)	Nb (at.)	Fe (wt.)	C (wt.)	N (wt.)	H (wt.)
%	Bal	47.35	1.92	2	0.039	0.004	0.001	0.001

4.1.1 Caracterización del polvo prealeado

La caracterización del polvo prealeado se realizó con la determinación del tamaño de partícula (granulometría), la identificación de las fases y estructura cristalina a través de difracción de rayos X, la observación del polvo a través de microscopía electrónica de barrido y la obtención de su microdureza Vickers.

Granulometría de polvos:

Para determinar la granulometría del polvo se utilizó un difractómetro láser, marca Malvern Instruments, modelo Mastersizer 2000, véase figura 4.1, el

cual utiliza la técnica de difracción láser para medir el tamaño y la distribución de las partículas. Esto se hace mediante la medición de la intensidad de la luz dispersada por un rayo láser que pasa a través de una muestra de partículas dispersas, colocadas en un fluido, en este caso agua destilada. Esta información se analiza para calcular el tamaño de las partículas que crea el patrón de dispersión. El diámetro equivalente de cada partícula es medido, generando un reporte con la distribución del tamaño de partícula en escala logarítmica, así como su tamaño promedio y desviación, obteniéndose una gráfica, como puede verse en la figura 4.2, además de los valores que permitan el procesamiento de la información.



Figura 4.1 Difractómetro láser Malvern Instruments (Instituto de tecnología de Materiales UPV)

Se observa que el polvo $\text{Ti}_{48}\text{Al}_{12}\text{Cr}_2\text{Nb}$ seleccionado presenta una distribución logarítmica normal del tamaño de partículas, del ensayo se ha obtenido que el diámetro promedio para el polvo $d(0.5)$ es igual a $146.59 \mu\text{m}$, se tiene un diámetro de partícula para el 10 % de partículas más pequeñas $d(0.1)$ igual a $106.95 \mu\text{m}$ y un diámetro de partícula para el 90 % de partículas más grandes $d(0.9)$ igual a $199.98 \mu\text{m}$.

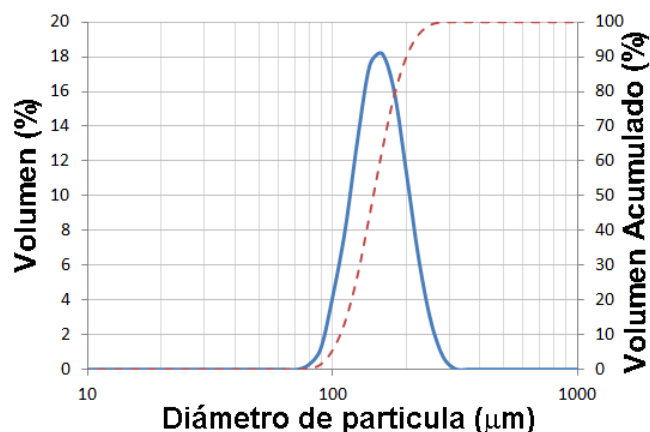


Figura 4.2 Distribución del tamaño de partículas del polvo Ti₄₈Al₂Cr₂Nb (%at.) suministrado por TLS Technik

Difracción de rayos X

Con respecto a la obtención de los patrones de difracción de rayos X, para verificar la estructura cristalina de los polvos, se utilizó un difractómetro Philips X'pert, que puede observarse en la figura 4.3, utilizando radiación monocromática de Cu K α ($\lambda = 0.15406$ nm), con un barrido 2θ (ángulo) entre 20 y 90 grados con paso de 0.02° .

Es necesario conocer previamente los datos de intensidad y ángulos 2θ para los picos característicos de los elementos de la aleación, información que se obtiene de la base de datos JCPDS del centro internacional de difracción y en este caso se ha utilizado el programa computacional X'Pert Plus (PANalytical), que se encuentra en los ordenadores del Instituto de Tecnología Química (ITQ) de la UPV, donde se dispone de una gran base de datos actualizada y de las herramientas para la identificación de los picos del difractograma. Este procedimiento se empleó tanto para el polvo como para los recubrimientos y las muestras oxidadas y se observarán los resultados en capítulos siguientes.

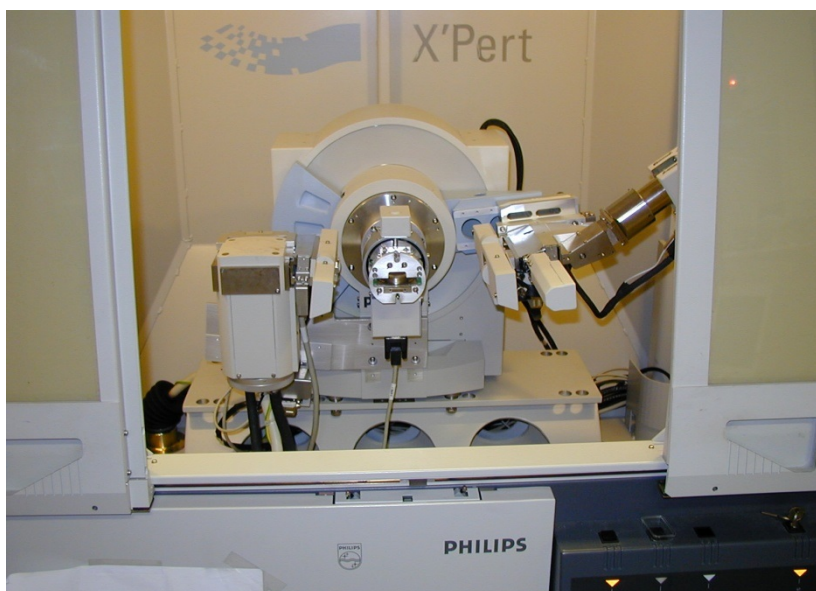


Figura 4.3 Difractómetro Philips X'pert ubicado en el Instituto de Tecnología Química (ITQ) de la UPV, a cargo del Profesor José Luis Jordá

Microscopia electrónica de barrido de electrones (MEB):

En esta investigación se ha utilizado el microscopio electrónico de barrido marca JEOL Modelo JSM6300, observado en la figura 4.4, equipado con un detector de electrones secundarios (SE: Secondary Electrons) y detector de electrones retrodispersados (BSE: Back Scattered Electron) marca Jeol y un detector de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS: Energy-dispersive X-ray Spectroscopy). Las condiciones de trabajo utilizadas en este equipo, normalmente son energía de 20 kV y 15 mm de distancia de la muestra al detector. Para la caracterización del polvo se han preparado dos muestras:

a.- Para la observación de la morfología del polvo, se tomó una pequeña cantidad del polvo y se colocó en un portamuestras de cobre con una cinta adhesiva de carbono.

b.- Para la observación del corte transversal de polvos: se realiza una preparación metalográfica del polvo, explicada en la sección correspondiente

a preparación de probetas más adelante y se observan los polvos preparados sin ataque químico, obteniéndose su composición y distribución de elementos, a través del detector de electrones retrodispersados (BSE).



Figura 4.4 Microscopio electrónico de barrido ubicado en el Servicio de Microscopía de la UPV

Como se ha mencionado anteriormente el polvo $\text{Ti}_{48}\text{Al}_{12}\text{Cr}_2\text{Nb}$ fue obtenido por un proceso de atomizado en gas argón, por lo que se requiere verificar su morfología a través de las dos observaciones mencionadas anteriormente. Como puede verse en la figura 4.5a, posee una morfología esferoidal, se observa el detalle a mayor aumento de una de las partículas de polvo y se ve su homogeneidad, por otro lado en la figura 4.5b se puede ver su forma y tamaño. La microdureza obtenida del polvo a través del ensayo de microdureza Vickers es de 393 ± 10 , el procedimiento y equipo se describirá más adelante.

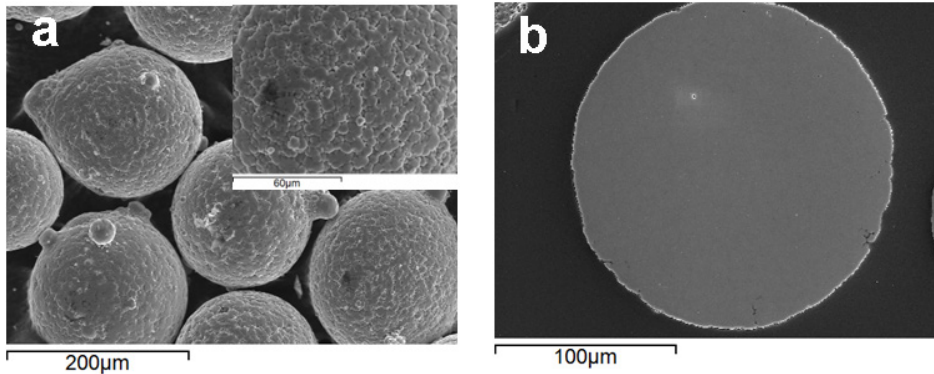


Figura 4.5 Caracterización del polvo Ti48Al2Cr2Nb a través de microscopía electrónica de barrido. a) Morfología del polvo. b) Corte transversal

4.2 Equipo láser coaxial y montaje

El centro tecnológico AIDO ha proyectado cordones en plantillas y luego recubrimientos de $50 \times 50 \text{ mm}^2$ con los parámetros de proceso seleccionados como óptimos, utilizando un sistema *laser cladding* coaxial Nd: YAG (longitud de onda 1064 nm) marca TRUMPH modelo HL1006D con una potencia máxima de 1 kW, de modo continuo. La forma de propagación del láser es mediante fibra óptica de 0.6 mm y para este estudio el diámetro del haz (D) focalizado en la lámina es de 2 mm, las muestras fueron colocadas a 8 mm de la boquilla, el sistema de movimiento consiste en cuatro ejes XYZC dirigidos por un CNC digital Siemens, con una superposición de cordones de 40%, se ha calentado el sustrato antes y durante el proceso a 350°C y 450°C, con una plancha térmica colocada debajo de la lámina conectada a un termopar tipo K, con un registrador de temperatura marca Comark Diligence modelo EV N2014. A su vez durante el proceso se utiliza un pirómetro de dos colores, con un rango de medida de 550-2500°C IMPAC IGAR 12-LO, para registrar la temperatura en función del tiempo. En la figura 4.6 pueden verse algunas características el equipo y montaje.

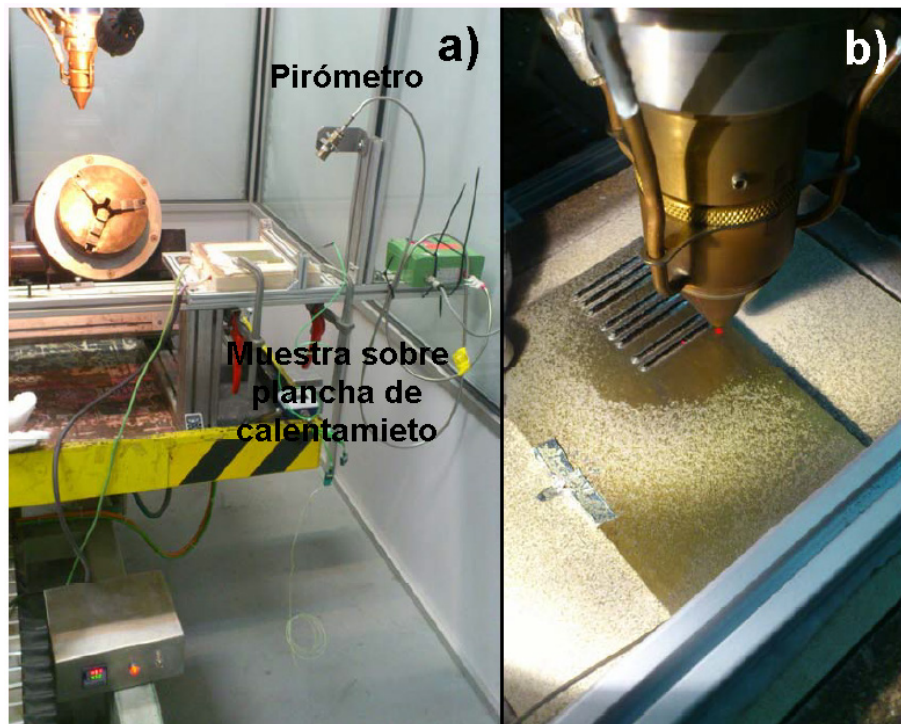


Figura 4.6 Equipo de proyección láser coaxial. a) Ubicación de muestra y pirómetro. b) Detalle de boquilla de láser coaxial

La realización de los cordones se efectúa sobre una placa de 80 X 150 mm², la cual se ha limpiado con un cepillo rotatorio y alcohol. Después de colocada la lámina sobre la plancha de calentamiento, se posiciona el láser y se programa el recorrido, mediante control numérico computarizado y según el diseño de la plantilla con los parámetros de proceso, pueden verse en la figura 4.7, una de las plantillas de cordones y una de las láminas con recubrimientos de una de las condiciones. La experimentación se lleva a cabo mediante el empleo de los siguientes parámetros constantes: gas de arrastre de helio 2 l/min y gas de protección de helio 20 l/min.

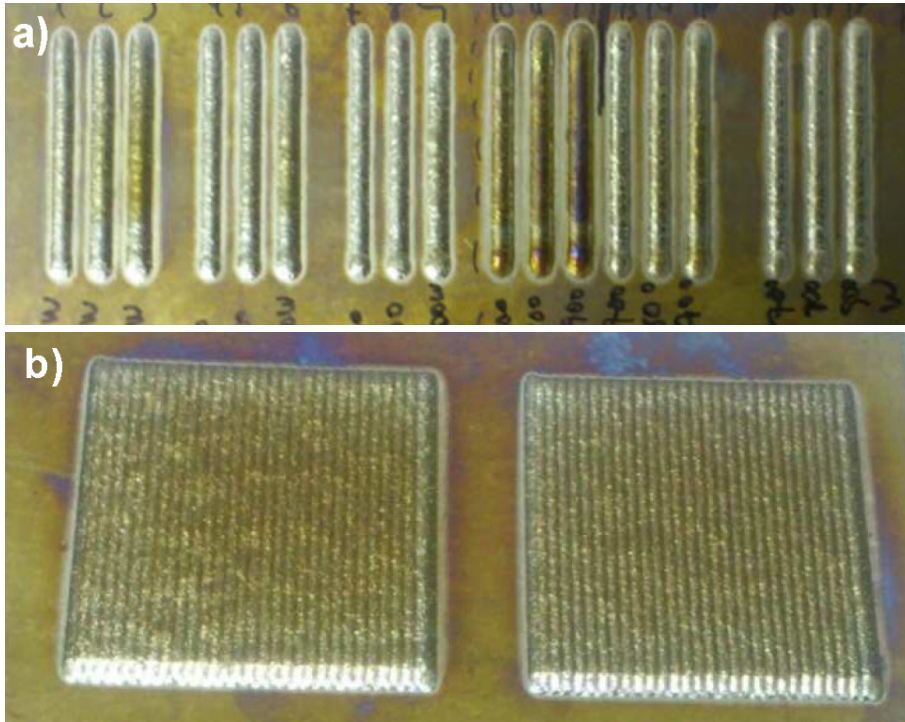


Figura 4.7 Imágenes de la proyección por *laser cladding* de Ti48Al2Cr2Nb sobre Ti6Al4V. a) Plantilla de cordones. b) Recubrimientos

4.3 Caracterización macroscópica y microscópica

Macroscopía: La caracterización macroscópica se realizó en dos pasos, el primero en la observación de la superficie de las láminas con recubrimientos para verificar el grado de oxidación y el siguiente paso con el ensayo de líquidos penetrantes, para el cual se utilizó un agente penetrador de tinte marca PFINDER 860 y un agente de desarrollo o revelador marca PFINDER 870, en este caso con el objetivo de detectar grietas longitudinales y/o transversales.

Microscopia: Para caracterizar a través de microscopia, es necesario describir los pasos para la preparación de probetas metalográficas, así como los diferentes microscopios utilizados en esta investigación

a.- Preparación de probetas metalográficas:

La preparación de las muestras se efectúa en distintas fases de la investigación, para muestras del polvo, cordones y recubrimientos obtenidos por proyección *laser cladding*. Basándose en los pasos básicos de preparación de probetas: corte, embutido, desbaste, pulido y ataque químico.

Corte de las muestras:

En cada una de las fases de la planificación de la investigación se ha indicado como se realizarán los cortes de las muestras, para ello se cuenta con una tronzadora marca ATM GmbH modelo Brillant 200 con discos específicos para corte de titanio y con una cortadora automática de precisión marca Struers modelo Secotom-15, en la cual se utilizarán discos de corte para dureza inferior a 150 HV y lubricación por chorro de aceite soluble con agua destilada, pueden verse en la figura 4.8.

Embutido de muestras:

Para facilitar la manipulación de las muestras durante las etapas de preparación, se embutieron el polvo de partida, los cordones proyectados por *laser cladding* y los recubrimientos en la embutidora automática con refrigeración marca Struers modelo Citopress-1, figura 4.9, dependiendo de las muestras:

a.-Polvo de partida: se tomó una medida pequeña de polvo, se colocó en un anillo de cobre de ½", junto con igual cantidad de resina y se realizó el embutido en resina traslucida de polimetilmetacrilato (PMMA) no conductora.

b.- Cordones: Después de realizado el corte, los cordones se embutieron en grupos de tres, como se ha descrito en la figura 3.5, en resina traslucida de polimetilmetacrilato (PMMA) no conductora.

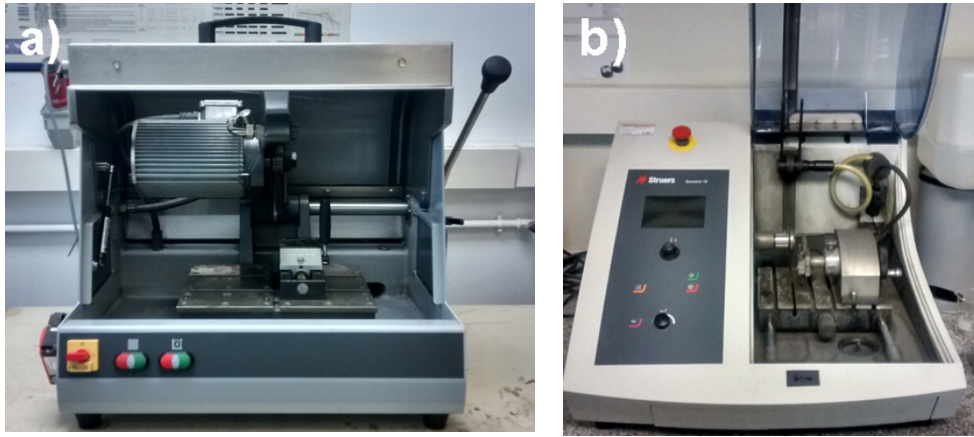


Figura 4.8 Equipos utilizado para el corte de probetas. a) Tronzadora. b) Cortadora automática de precisión, ubicadas en el Instituto de tecnología de materiales (ITM) de la UPV

c.- Recubrimientos: Los recubrimientos se embuten en dos etapas, la primera para determinar a través de microscopía óptica la altura de valles y picos, y la segunda después de rectificadas para obtener el espesor final del recubrimiento, en los dos casos con la disposición indicada en la figura 3.12c, y el embutido se realiza en resina conductora.



Figura 4.9 Embutidora automática de muestras ubicada en el Instituto de tecnología de materiales (ITM) de la UPV

Desbaste, pulido y ataque químico de las muestras:

Desbastes: Tanto el polvo como los cordones y los recubrimientos, llevan el mismo tipo de preparación. Comenzado con desbastes de la superficie, se han utilizado papeles abrasivos de Carburo de Silicio (SiC) con diferentes granulometrías: grid 220, 500 y 1000, en una desbastadora de disco con agua como refrigerante marca Struers modelo Labopol-21, ver figura 4.10a. El objetivo de los desbaste es aplanar la superficie y deben realizarse por poco tiempo para evitar excesiva deformación, el tiempo suficiente para borrar las líneas de desbaste dejadas por el papel de esmeril anterior, cuidando de no desnivelar la muestra.

Pulido: luego se ha procedido al pulido empleando discos de pulido magnéticos en una pulidora de brazo automático marca Struers, modelo Labopol-5, con capacidad para preparar tres muestras de manera simultánea, observada en la figura 4.10b, después del pulido grueso las muestras deben quedar sin rayas y luego del pulido fino se debe tener una superficie con pulido tipo espejo.

Se comenzó con un pulido grueso utilizando un disco marca Struers tipo MD Largo, con diamante en suspensión MD Allegro de 9 μm , por 5 min a 150 rpm, aproximadamente 2 ml por cada juego de muestras y luego un pulido fino con un disco marca Struers tipo MD Chem con una suspensión de silica coloidal de 0,05 μm en peróxido de hidrogeno (H_2O_2) al 5%, por 5 min a 150 rpm, aproximadamente 10 ml por cada juego de muestras, agregando agua destilada al inicio para lavar el paño y al finalizar la aplicación de la silica coloidal, debe agregarse una cantidad de 900 ml de agua destilada a la pulidora en movimiento para eliminar cualquier partícula que pudiese quedar adherida a la muestra. Luego deben lavarse con agua destilada y secarse con etanol y aire caliente.

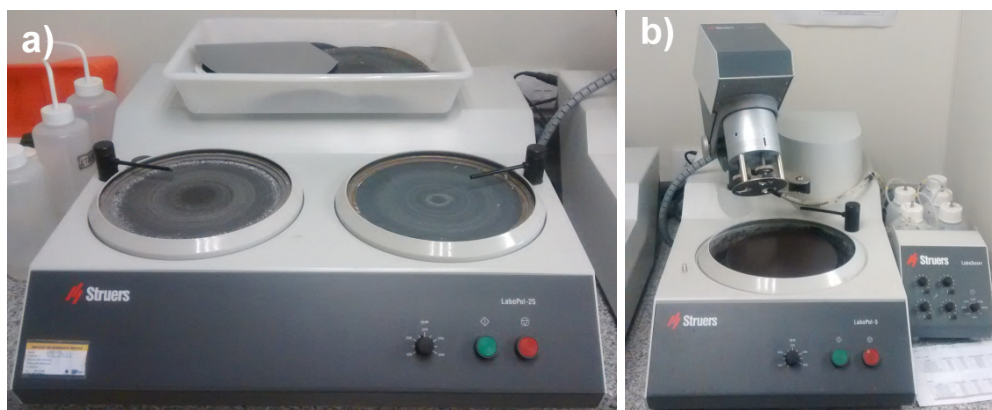


Figura 4.10 Equipos utilizados en preparación de probetas. **a)** Desbastadora de discos, **b)** Pulidora automática, ubicados en el Instituto de tecnología de materiales (ITM) de la UPV

Ataque químico: Con respecto al ataque químico, los cordones y los recubrimientos sin rectificado deben atacarse con un reactivo químico para su observación a través de microscopía óptica, con el objetivo de poder diferenciar su microestructura y las diferentes zonas de interés y para el ensayo de microdureza Vickers por la importancia de conocer en la microdureza por zonas; recubrimiento, dilución, zona afectada por el calor y sustrato. Dichas muestras se han atacado con reactivo Kroll: 100 ml de agua, 3 ml de ácido fluorhídrico HF y 6 ml de ácido nítrico HNO₃, tal como recomienda la norma ASTM E407 [ASTM E407-99 1999], se ha realizado el ataque por frotamiento unos pocos segundos, deteniéndose con agua y secándose con etanol y aire caliente.

b.- Microscopios utilizados en esta investigación y sus principales características.

Microscopio óptico:

El microscopio óptico utilizado en esta investigación es de la marca Nikon modelo LV-100 series, ver Figura 4.11, equipado con el programa computacional Nikon NIS-Elements AR© para análisis de imágenes, mesa elec-

trónica y cambio de lente automático, con objetivos de 50X, 100X, 200X, 500X y 1000X. Con este microscopio se realiza la observación de los cordones de la fase II de esta investigación para identificar su microestructura a diferentes aumentos, tener una visión general del cordón para observar defectos de solidificación y para realizar análisis de imágenes y determinar parámetros geométricos, por otro lado se observan los recubrimientos con la finalidad de determinar mediante análisis de imágenes la altura de altos y valles, la altura o espesor final de los recubrimientos después del rectificado, así como su microestructura y defectología del proceso. Este microscopio cuenta con la ventaja tener la capacidad de realizar composición de imágenes, como la que se observa en la figura 4.11.

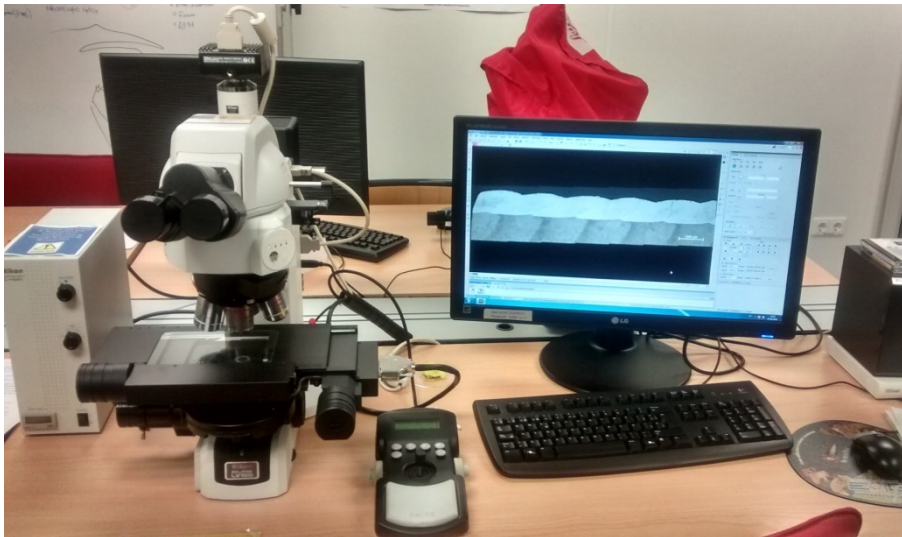


Figura 4.11 Microscopio óptico ubicado en el Instituto de tecnología de materiales (ITM) de la UPV

La observación a través de microscopía óptica nos ha dado una visión general de los recubrimientos, pero para profundizar en el estudio de la microestructura es necesaria la utilización de microscopía electrónica, como se ha mencionado en la caracterización de los polvos de partida, se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido de electrones, en su modo

de electrones secundarios y retrodispersados; por otro lado se ha utilizado su detector EDS, para obtener la composición química de los recubrimientos desde la superficie hasta el sustrato. Ha sido necesaria la utilización de otros microscopios electrónicos mencionados a continuación.

Para el análisis con mayor resolución y calidad de imagen se ha utilizado el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM: Field Emission Scanning Electron Microscopy), marca Zeiss modelo ULTRA55, equipado con un detector de rayos X de $20 \mu\text{m}^2$ marca Oxford Instruments modelo X-Max. Con este equipo se han realizado microanálisis por espectroscopía de energía dispersiva (EDS), para la determinación de composición química en forma de punto, línea o a través de mapas de composición por elemento en las regiones de estudio, trabajando con tensiones entre 15 y 20 kV y se han obtenido imágenes de alta calidad con bajas tensiones de trabajo entre 1 y 5 kV, puede verse este equipo en la figura 4.12.

Para el análisis de las muestras de oxidación se ha empleado una técnica muy novedosa y de vital interés para este estudio, que ha consistido en la observación a través de un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo que incorpora un cañón de iones de Galio focalizados (FIB: Focused Ion Beam) capaz de realizar un corte transversal a la muestra oxidada con un ancho, alto y profundidad controlada, para luego efectuar en el sitio un pulido superficial, todo esto para observar la sección transversal de capas delgadas de óxido. El microscopio es marca Zeiss modelo AURIGA Compact, mientras que la columna de Galio es de la casa ORSAY PHYSICS, este microscopio también incorpora un detector de rayos X de $20 \mu\text{m}^2$ marca Oxford Instruments modelo X-Max y se pueden obtener imágenes de alta resolución de la sección observada, el microscopio se puede ver en la figura 4.13.

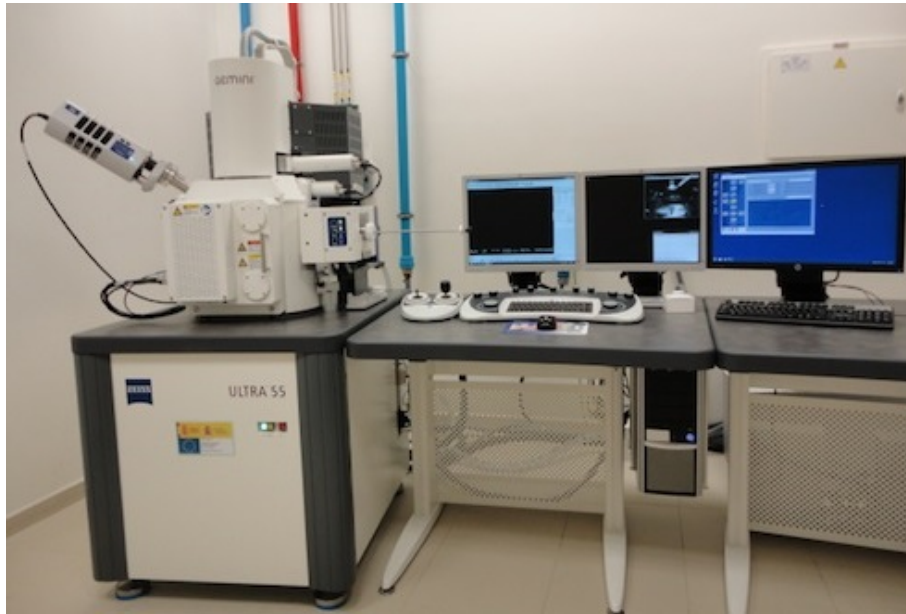


Figura 4.12 Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo, ubicado en el servicio de microscopía de la UPV



Figura 4.13 Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo con cañón de iones de Galio, ubicado en el servicio de microscopía de la UPV

4.4 Caracterización mecánica

Para la caracterización mecánica como se ha descrito en la fase V del capítulo 3, se utilizarán equipos para los ensayos de microdureza Vickers, nanoindentación y flexión, descritos a continuación.

Microdureza Vickers:

Una de las primeras propiedades mecánicas necesarias para la caracterización mecánica del polvo, los cordones y recubrimientos fue la dureza, para realizar los ensayos de microdureza Vickers se utilizó la norma ASTM E384 [ASTM E384-07 2007], donde se requiere un indentador de diamante base cuadrada, el equipo utilizado es un microdurómetro Vickers marca Shimadzu modelo HMV-2 series (figura 4.14), asistido con un programa computacional de medición que utiliza la ecuación 4.1.



Figura 4.14 Microdurómetro Vickers ubicado en el Instituto de tecnología de materiales (ITM) de la UPV

Las muestras deben estar embutidas y preparadas hasta la condición de ataque químico. La secuencia de indentaciones ya fue explicada en los

cordones con la figura 3.7 y para los recubrimientos según la descripción de la etapa V.1 del capítulo 3, la carga aplicada P fue de 980.7 mN correspondiente a la escala HV0.1 y el valor d de la ecuación corresponde al promedio de las diagonales de la huella dejada por el indentador en el ensayo.

$$HV = \frac{1.85 \times P}{d^2} \quad \text{Ecuación 4.1}$$

Se ha utilizado un Nanoindentador Agilent Tech modelo G-200, con un indentador de diamante con punta Berkovich, de forma de pirámide de tres lados, con ángulo entre caras de 142.38°, la forma del indentador fue calibrada con un método convencional en sílica fundida, el diámetro de punta es de 20 nm y se realizaron 20 indentaciones en cordones y sustrato con control de profundidad máxima de 2000 nm y separación entre indentaciones de 75 μm en una matriz de 5 x 4, puede verse el equipo en la figura 4.15.



Figura 4.15 Nanoindentador ubicado en el Instituto de tecnología de materiales (ITM) de la UPV

La nanoindentación es uno de los métodos de caracterización en los cuales, se pueden evaluar las propiedades mecánicas de la superficie sin afectar al material, dos propiedades mecánicas son evaluadas con este ensayo obtenidas de la curva carga vs profundidad que alcanza el indentador, estas propiedades son el modulo elástico E y la dureza H, las cuales pueden ser calculadas con las siguientes ecuaciones, siguiendo el método de Oliver y Pharr [Oliver et al. 2004]:

$$H = \frac{P_{m\acute{a}x}}{A_C} \quad \text{Ecuación 4.2}$$

Donde $P_{m\acute{a}x}$ es la carga máxima aplicada y A_C es el área de contacto proyectada entre el indentador y la muestra, la cual depende de la profundidad alcanzada por el indentador y su geometría, para un indentador de punta Berkovich se puede calcular, A_C con la ecuación 4.3.

$$A_C = 24.5(h_C)^2 \quad \text{Ecuación 4.3}$$

Siendo h_C la profundidad de contacto, calculada con la ecuación 4.4, que depende de la carga máxima $P_{m\acute{a}x}$, la profundidad máxima $h_{m\acute{a}x}$, ε que es una constante igual a 0.75 que depende del indentador y de S que es la pendiente de la curva carga vs desplazamiento a partir de la descarga elástica a la profundidad de indentación máxima.

$$h_C = h_{m\acute{a}x} - \varepsilon \left(\frac{P_{m\acute{a}x}}{S} \right) \quad \text{Ecuación 4.4}$$

En la figura 4.16, puede verse la superficie inicial y la zona de carga y descarga en el ensayo de nanoindentación, luego en la figura 4.17 se tiene una representación de una curva carga vs desplazamiento donde se ob-

serva la carga y descarga y la pendiente de la curva S, conocida como constante de rigidez.

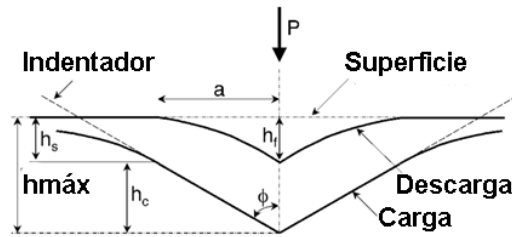


Figura 4.16 Esquema representativo de la aplicación de carga durante el ensayo de nanoindentación [Oliver et al. 2004]

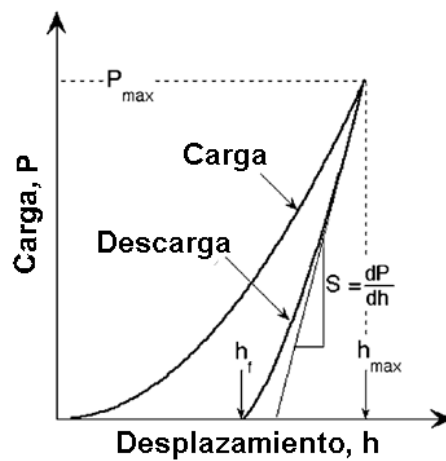


Figura 4.17 Curva representativa carga vs desplazamiento del ensayo de nanoindentación [Oliver et al. 2004]

Para la determinación del módulo elástico del sustrato y los recubrimientos, es necesario obtener inicialmente el módulo elástico efectivo E_{ef} a partir de información suministrada por la curva carga vs desplazamiento, con la ecuación 4.5 donde β es una constante que depende de la geometría del indentador, para este caso igual 1.034.

$$E_{ef} = \frac{S}{2} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{A_c}} \right) \left(\frac{1}{\beta} \right) \quad \text{Ecuación 4.5}$$

Existe una relación entre el modulo elástico efectivo E_{ef} , el modulo elástico del indentador E_i (1147 GPa), el coeficiente de poisson del material ν (0.23 para el recubrimiento y 0.24 para el sustrato) y del indentador ν_i (0.07), y el modulo elástico del material, que viene dada en la ecuación 4.6.

$$\frac{1}{E_{ef}} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad \text{Ecuación 4.6}$$

De todos estos cálculos se obtuvieron valores promedio de dureza y modulo elástico de las indentaciones válidas para el sustrato y para los recubrimientos para establecer diferencias entre ellos, en cuanto a estas propiedades mecánicas dependientes de la microestructura, la obtención de la datos se realizó mediante el programa computacional Nanosuite® de Agilent Technologies.

Por último para completar la caracterización mecánica se realizaron ensayos de flexión a tres puntos, para evaluar su resistencia mecánica y el comportamiento del recubrimiento sobre el sustrato, en la fase V del capítulo 3 aparecen detallados los parámetros y cálculos realizados en este ensayo.

Se utilizó una máquina universal de ensayos de doble columna marca Shimadzu modelo AG-X con capacidad de carga de 50 kN y velocidad de ensayo variable, con extensómetro y videocámara. El dispositivo de flexión utilizado está compuesto de rodillos de acero endurecido con radios de 5 mm, y la distancia de apoyo entre rodillos inferiores se ha ajustado a 22 mm, como se ha mencionado anteriormente, el cual puede observarse en la figura 4.17a. Durante el ensayo se ha medido la deflexión en la superfi-

cie exterior del recubrimiento con un defleómetro digital marca Epsilon Technology modelo 3540-004M-ST, que se ha instalado en la máquina universal de ensayo, tal como se muestra en la figura 4.17b, las muestras después del ensayo tienen la apariencia mostrada en la figura 4.17c.

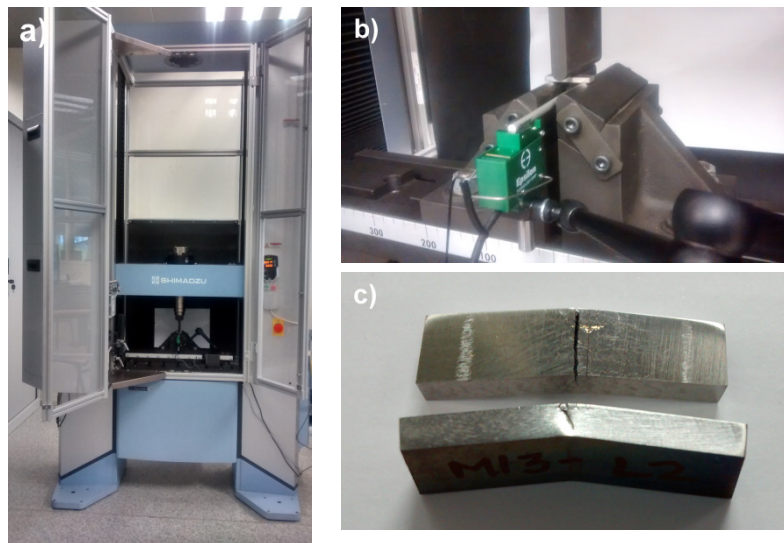


Figura 4.17 Ensayo de flexión. **a)** Equipo de ensayos universal, **b)** Defleómetro digital, **c)** Una de las probetas ensayadas a flexión

Se ha registrado de forma simultánea el desplazamiento del empujador durante el ensayo, la curva carga vs desplazamiento y la curva carga vs deflexión central en la superficie del recubrimiento (mm), y a partir de ellas se ha calculado el esfuerzo a flexión (σ_p) y la deformación a flexión (ϵ_b) de la superficie del recubrimiento, utilizando las ecuaciones 3.3 y 3.4 respectivamente, la velocidad de ensayo fue de 0.50 mm/min con desplazamiento constante.

A partir de la curva esfuerzo vs deformación, se ha calculado el módulo elástico en flexión, el límite elástico (método del 0.2% de la deformación) y se ha identificado el esfuerzo y la deformación al cual se genera una falla, en este caso grietas, en la superficie del recubrimiento, para comparar entre recubrimientos.

4.5 Caracterización tribológica

Para evaluar la resistencia al desgaste y el coeficiente de fricción del sustrato y los recubrimientos tanto a temperatura ambiente como a elevada temperatura, se ha utilizado un tribómetro equipado con un sistema para realizar ensayos a alta temperatura, en configuración bola sobre disco fabricado en España por MICROTEST modelo MT2/60/SCM/T (En las Figuras 4.18 y 4.19 se observan detalles del equipo), siguiendo las normas ASTM G99 y DIN 50324 [ASTM G99-05 2005, DIN 50324: 1992], las bolas a utilizar son de Al₂O₃, 99.7% de pureza, grado 25 (5 mm de diámetro, 0.05 μm Ra y dureza 2400 HV) fabricadas por Precision Ball & Gauge Co, el equipo posee un programa computacional que registra durante el ensayo la fuerza de rozamiento F_R vs la distancia de deslizamiento x , el cual arroja un reporte de estos dos parámetros, de la temperatura, del tiempo, del coeficiente de fricción dinámico μ_d , el cual calcula con la ecuación 4.7

$$\mu_d = \frac{F_R}{F_N} \quad \text{Ecuación 4.7}$$

Donde F_R fuerza de rozamiento y F_N es la carga normal aplicada durante el ensayo, con esta información se obtuvo la curva coeficiente de fricción dinámico vs distancia de deslizamiento para cada condición, donde se aprecian el comportamiento a fricción del material y se puede obtener de la zona estable de la curva el coeficiente de fricción promedio, que permitirá comparar el sustrato con los recubrimientos.



Figura 4.18 Montaje del ensayo en tribómetro en configuración bola sobre disco, equipo perteneciente al Instituto de tecnología de materiales (ITM) de la UPV



Figura 4.19 Horno eléctrico para el calentamiento de la muestra durante el ensayo

Por otro lado se utilizó un perfilómetro inductivo de contacto con un rango de 2.5 mm, marca Taylor Hobson modelo Talysurf 50 (Observado en la Figura 4.20), con dos objetivos, el primero obtener el perfil 2D de la huella a partir del cual se calcula el área de la sección transversal de la misma y conocido el diámetro de la huella igual a 10 mm, se obtiene el volumen removido, este volumen se ha calculado en cuatro perfiles de huella por cada condición, obteniendo finalmente un valor promedio, con la siguiente ecuación 4.8. Donde P es la circunferencia media de la huella en mm y A_p es el área media de la sección transversal de la huella, obtenida del perfil 2D en mm^2 .

$$V = P \times A_p \quad \text{Ecuación 4.8}$$

Luego a partir de allí, se calcula la tasa de desgaste con la ecuación 3.5. Y por otro lado, como segundo objetivo se obtiene la topografía o perfil 3D de las huellas de desgaste, para observar la profundidad y ancho de las huellas y comparar entre condiciones. Estas mediciones se realizaron, en la sección de ciencia e ingeniería de materiales del Instituto de Desarrollo Regional de la Universidad de Castilla-La Mancha, en Albacete.



Figura 4.20 Perfilómetro inductivo de contacto, ubicado en el Instituto de Desarrollo Regional de la Universidad de Castilla-La Mancha, Albacete, España

La evaluación del comportamiento tribológico de los recubrimientos y del sustrato se realizará en función del coeficiente de fricción, de la tasa de desgaste y de la observación de los perfiles 2D y 3D de las huellas, así como de la observación y análisis de las huellas de desgaste a través de microscopía electrónica de barrido.

4.6 Ensayos de oxidación

Como se ha descrito en la fase VII del capítulo 3, se realizaron dos tipos de ensayos para evaluar la resistencia a la oxidación de los recubrimientos y el sustrato, a continuación se describirán los equipos empleados.

Para la realización de los ensayos isotérmicos de oxidación a elevadas temperaturas en aire estático, se ha utilizado un horno de mufla marca GALLUR, modelo MC-1, que puede observarse en la figura 4.21a. El ensayo se efectuó a una temperatura de 800°C y fue mantenido por tiempos de 5, 10, 25, 50, 100 y 150 horas, con enfriamiento en aire tranquilo. Las muestras se pesaron antes y después del ensayo utilizando una balanza de precisión, marca KERN modelo 770-60 con una sensibilidad de 0.01 mg, ver en figura 4.21b.

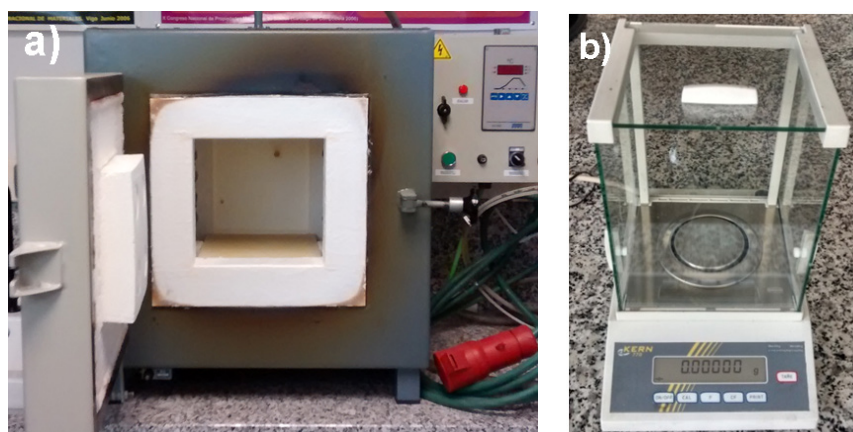


Figura 4.21. Ensayo de oxidación. **a)** Horno de mufla y **b)** Balanza de precisión, perteneciente al Instituto de tecnología de materiales (ITM) de la UPV

Las muestras se colocaron en el horno sobre un arreglo de bolas de Itria de 5 mm de diámetro, en navetas rectangulares de circonita, esto con el objetivo de que la oxidación se produjera de manera uniforme y consiguiendo el menor contacto posible con la superficie de apoyo. Para este ensayo se colocaron todas las muestras y se fueron sacando del horno a medida que se alcanzaba el tiempo deseado a la temperatura del ensayo. Puede verse en la figura 4.22 una naveta con las bolas y algunas de las muestras sobre las bolas antes de ser colocadas en el horno.

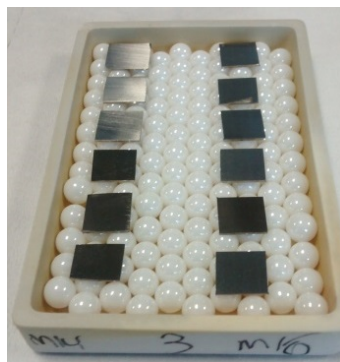


Figura 4.22. Arreglo de muestras para el ensayo de oxidación

Por otro lado, para la realización de los ensayos de oxidación termogravimétricos, se utilizó un equipo de análisis térmico simultáneo, marca NETZSCH STA 449 F3 Jupiter® que permite la medida de cambios de masa y efectos térmicos en un rango de temperaturas entre -150°C y 2400°C , con atmósfera controlada de aire sintético y cuenta con una apreciación para pesar las muestras de $0.1\ \mu\text{g}$. Los parámetros del ensayo se han especificado en el capítulo 3, fase VII. El programa computacional asociado al equipo nos suministró datos de temperatura, tiempo y pérdida de masa obtenidos durante el ensayo, que permitirán obtener las curvas de ganancia de peso, a bajos tiempos de oxidación, en este caso 180 min. El equipo puede verse en la figura 4.23.

Las muestras oxidadas obtenidas de ambos tipos de ensayo, se manipularon con precaución, con el fin de evitar daños en la superficie oxidada, fueron evaluadas a través de DRX, MEB y con el microscopio FIB, siguiendo las diferentes etapas de la fase VII de esta investigación.

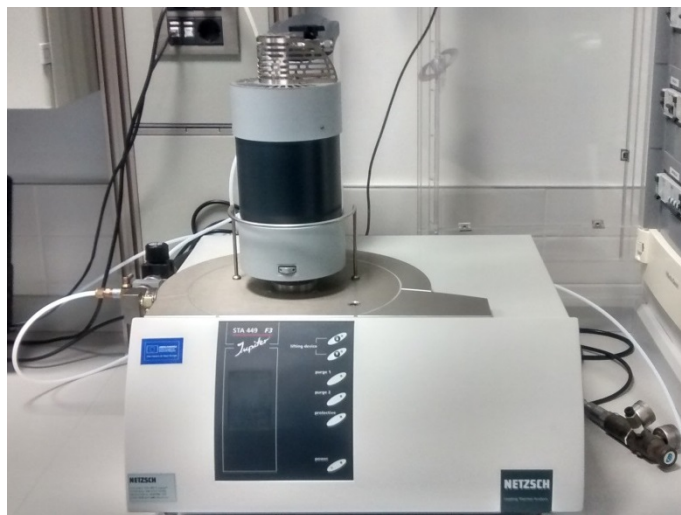


Figura 4.23. Equipo de análisis térmico termogravimétrico ubicado en el Instituto Tecnológico Metalmeccánico AIMME, Paterna (Valencia)

4.7 Ensayos de corrosión

Para evaluar la resistencia a la corrosión del sustrato y los recubrimientos, se realizaron los ensayos descritos en la fase VIII del capítulo 3, con el montaje de celda electroquímica mostrada en la figura 4.24, donde puede verse la ubicación de la muestra y los electrodos.

Esta celda electroquímica está conectada a un potencióstato marca Autolab, modelo PGSTAT20, el cual es controlado por un ordenador personal utilizando el programa computacional GPES (General Purpose Electrochemical System) versión 4.8 de Eco Chem, a través de este programa se extraen los datos para su análisis posterior, puede verse el equipo en la figura 4.25.

Es necesario obtener el potencial de corrosión E_{CORR} , la densidad de corriente de corrosión (i_{CORR}), las pendientes de Tafel conocidas como β_a pendiente anódica y β_c pendiente catódica, mencionadas anteriormente para lo cual se utilizará el método de extrapolación de Tafel.

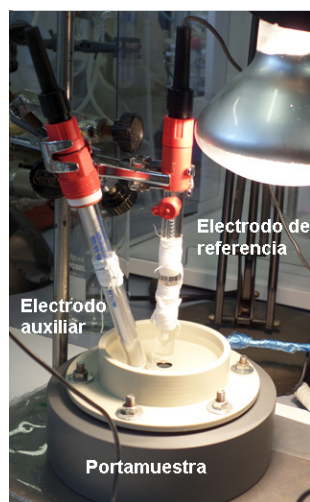


Figura 4.24. Celda electroquímica utilizada para los ensayos de corrosión, ubicada en Ingeniería Química de la UPV



Figura 4.25. Potenciostato, ubicado en Ingeniería Química de la UPV

La ecuación de Butler – Volmer describe la relación entre el potencial y la densidad de corriente, para electrodos simples, donde se conoce que el sobrepotencial (η) es igual:

$$\eta = E - E_{REV} \quad \text{Ecuación 4.9}$$

Donde E_{REV} es el potencial reversible (V), como se conoce que las concentraciones de productos y reactantes son uniformes en el electrolito, se llega a la siguiente ecuación simplificada de Butler – Volmer (Ecuación 4.10), la cual es la forma más común de utilizarla en reacciones del electrodo donde la velocidad es limitada por transferencia de carga en la interfase. En un proceso llamado de *control de activación*.

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad \text{Ecuación 4.10}$$

En la figura 4.26 se muestra en escala lineal, la densidad de corriente i en función del potencial E , donde pueden verse las densidades de corriente anódica y catódica. La densidad de corriente en el equilibrio corresponde a potencial cero.

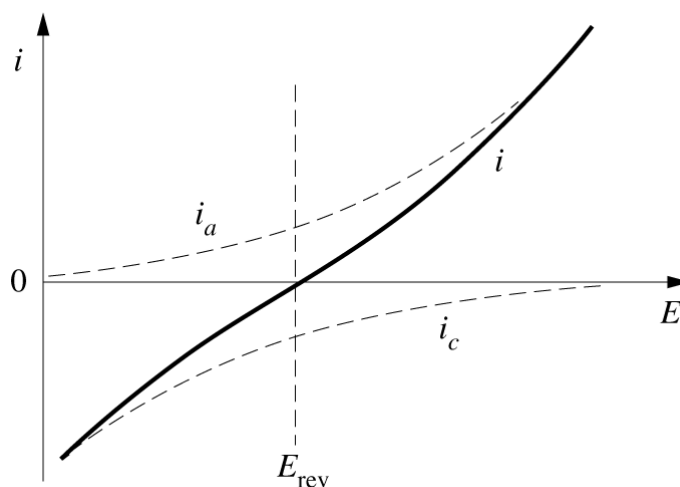


Figura 4.26. Densidad total de corriente i , densidad parcial anódica i_a y densidad parcial catódica i_c en zona cercana al equilibrio.

Los coeficientes de Tafel dependen de los mecanismos de reacción en los electrodos y se calculan como:

$$\beta_a = \frac{dE}{d \ln i_a} \quad \text{Ecuación 4.11}$$

$$\beta_c = -\frac{dE}{d \ln |i_c|} \quad \text{Ecuación 4.12}$$

Para determinar experimentalmente los parámetros cinéticos i_0 , β_a y β_c , se representa la densidad de corriente en escala logarítmica, donde la región correspondiente a $\eta/\beta_a \gg 1$ es llamada región anódica de Tafel, y se cumple:

$$i = i_a = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) \quad \text{Ecuación 4.13}$$

$$\eta = a_a + b_a \log|i| \quad \text{Ecuación 4.14}$$

Y una región catódica de Tafel donde $\eta/\beta_c \ll -1$, donde se tiene relaciones análogas, con los coeficientes a y c , correspondiendo la letra “a” a la constante anódica, como:

$$i = i_c = i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad \text{Ecuación 4.15}$$

$$\eta = a_c + b_c \log|i| \quad \text{Ecuación 4.16}$$

En la figura 4.27, se tiene un diagrama de Evans donde se observan la representación logarítmica de la densidad de corriente, las regiones anódicas y catódicas, la densidad de corriente de intercambio i_0 y el potencial

E_{REV} , que para nuestro caso representará el potencial de corrosión E_{CORR} , debido a que se está trabajando con electrodos mixtos.

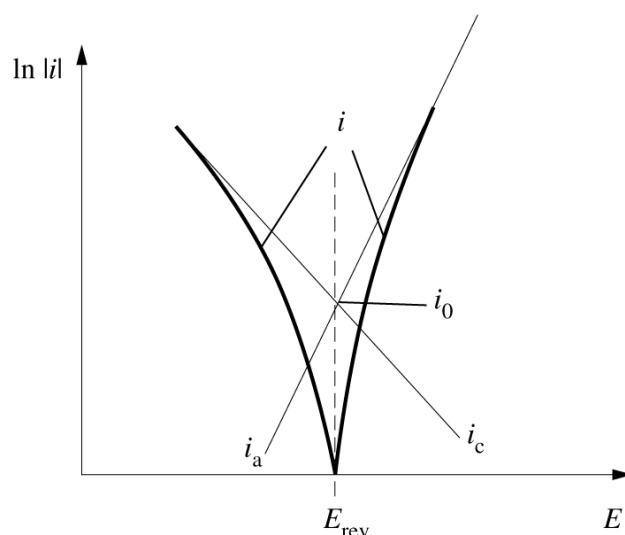


Figura 4.27. Representación en escala logarítmica de densidad de corriente i (A/cm^2) en función del potencial E (V)

La extrapolación de las curvas experimentales de polarización, medidas desde la región Tafel del potencial reversible, revelan la densidad de corriente de intercambio i_0 para nuestro caso, la densidad de corriente de corrosión i_{CORR} , el recíproco de las pendientes de las líneas rectas tangentes da como resultado las pendientes anódicas y catódicas de Tafel. La ecuación de Butler – Volmer para electrodos mixtos, reemplaza el sobre-potencial η por la polarización $\xi = E - E_{CORR}$, como se muestra:

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\xi}{\beta_a}\right) - i_0 \exp\left(-\frac{\xi}{\beta_c}\right) \quad \text{Ecuación 4.17}$$

Este procesamiento de los resultados de las curvas de polarización potenciodinámicas se realizará para todas las muestras ensayadas, obteniéndose valores promedios con su desviación estándar.

Capítulo 5

Resultados

En este capítulo se presentan los resultados de la investigación, divididos en dos partes fundamentales correspondientes a los cordones y a los recubrimientos. Se comienza con la caracterización de los cordones obtenidos a través del procesado láser, la selección de parámetros óptimos o adecuados para la proyección de los recubrimientos, seguido de su caracterización macroscópica, microscópica, mecánica, tribológica y el estudio de su resistencia a la oxidación y corrosión.

5.1 Proyección de cordones por *laser cladding* coaxial

Previamente se han explicado las variables simples de entrada al proceso *laser cladding* coaxial así como la ejecución de las plantillas de cordones y su preparación para la caracterización macroscópica y microscópica, por lo que directamente se presentarán los resultados obtenidos en esta etapa, con la finalidad de seleccionar los parámetros para la realización de los recubrimientos.

Caracterización macroscópica:

Las dos plantillas efectuadas se han observado después de la proyección láser, para conocer el grado de oxidación superficial por las temperaturas alcanzadas en el proceso y se han ensayado con líquidos penetrantes. Pueden observarse en la figura 5.1 y la figura 5.2, las plantillas para las dos temperaturas de calentamiento de placa de 350°C y 450°C respectivamente.

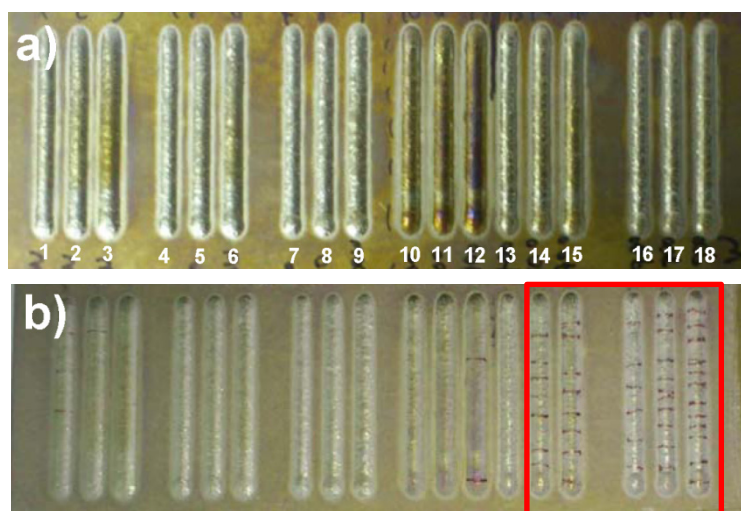


Figura 5.1. Plantilla de cordones con temperatura de calentamiento de placa de 350°C, enumerados del 1 al 18. a) Plantilla observada a simple vista, b) Plantilla ensayada con líquidos penetrantes. Señaladas en rojo condiciones descartadas

La plantilla realizada con temperatura de calentamiento de placa de 350°C presenta un grupo de 3 cordones muy oxidados correspondientes a los cordones 10, 11 y 12 (5 mm/s y 700,800 y 900 W), en cuanto a las grietas transversales observadas se puede ver con grietas los cordones números 14 y 15 (7.5 mm/s y potencias 800 y 900 W) y del último grupo los números 16,17 y 18 (10 mm/s y 700,800 y 900 W), pocas grietas se observan en los cordones 1, 2 y 12.

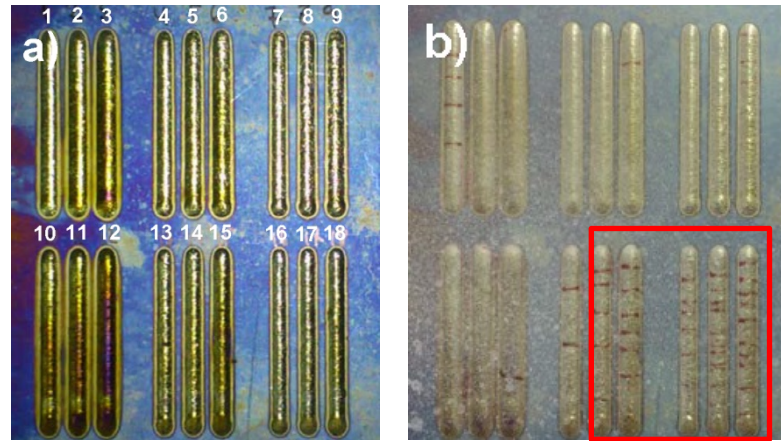


Figura 5.2. Plantilla de cordones con temperatura de calentamiento de placa de 450°C, enumerados del 1 al 18. a) Plantilla observada a simple vista, b) Plantilla ensayada con líquidos penetrantes. Resaltado en rojo las condiciones descartadas

Para la plantilla de cordones realizada a 450°C se observa una gran oxidación superficial en la placa, en el cordón 3 y en un grupo de 3 cordones correspondientes a los cordones 10, 11 y 12 (5 mm/s y 700, 800 y 900 W); en cuanto al ensayo por líquidos penetrantes, se observan grietas en más de la mitad de los cordones en los números 1, 6, 9, 12 y del 13 al 18.

Esta primera observación de las plantillas de cordones nos permite descartar algunas condiciones por la presencia principalmente de una gran cantidad de grietas en la superficie, en este caso serían las correspondientes a velocidades de pasada de 10 mm/s para las tres potencias empleadas de 700, 800 y 900 W, y de 7.5 mm/s para potencias de 700 y 800 W (Cordones 14, 15, 16, 17 y 18 para las dos temperaturas, señaladas en un cuadro rojo en las figuras 5.1b y 5.2b). A pesar de ello, se decide realizar la caracterización microscópica de todos los cordones.

Caracterización microscópica:

Es necesario observar cada cordón completo colocado en un mapa de proceso, donde podamos visualizar como influyen tanto la velocidad de pasada como la potencia en las características de los cordones obtenidos,

en su forma, parámetros geométricos y defectos. Se presentan a continuación cuatro mapas donde se observaron los cordones para las dos temperaturas de calentamiento de la placa y los dos caudales de polvo utilizados (Figuras 5.3 a 5.6).

Como puede verse en los mapas de proceso, los cordones presentan diferentes microestructuras correspondientes a una fase clara para algunos casos y otros con presencia de una fase oscura mezclada con la clara, todas producto de solidificación rápida y que serán analizadas más adelante en los recubrimientos.

Para una temperatura de calentamiento de placa de 350°C y caudal 2 g/min para 800 W todos los cordones presentaron grietas, se observaron también algunas grietas en los cordones 3, 6 y 7. Con un caudal de polvo mayor (4 g/min), se observa una mayor altura de cordón para los cordones depositados con mayor caudal de polvo como era de esperarse y grietas para los cordones 17 y 18 (Resaltados en rojo en figura 5.4).

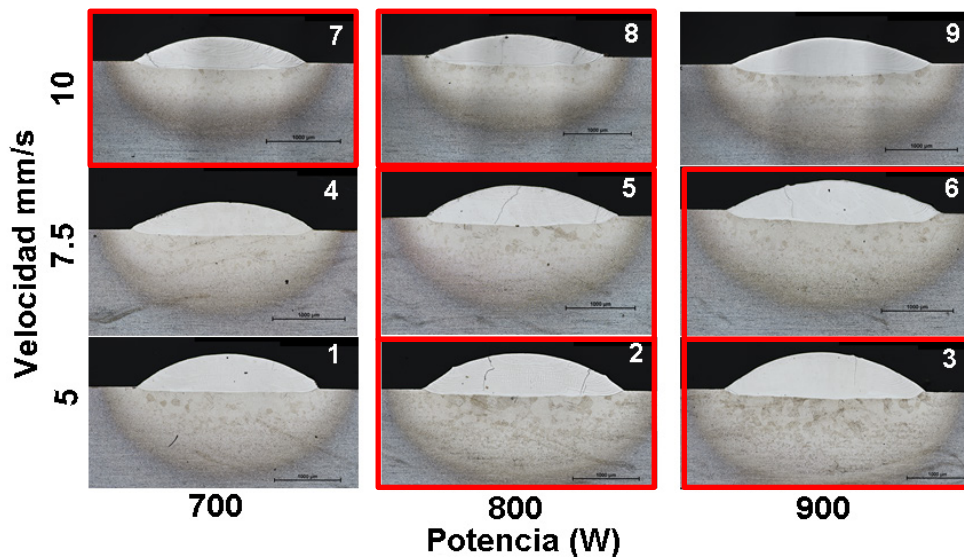


Figura 5.3. Mapa de proceso de cordones, con temperatura de calentamiento de placa de 350°C, con caudal de polvo 2 g/min. En rojo cordones con grietas

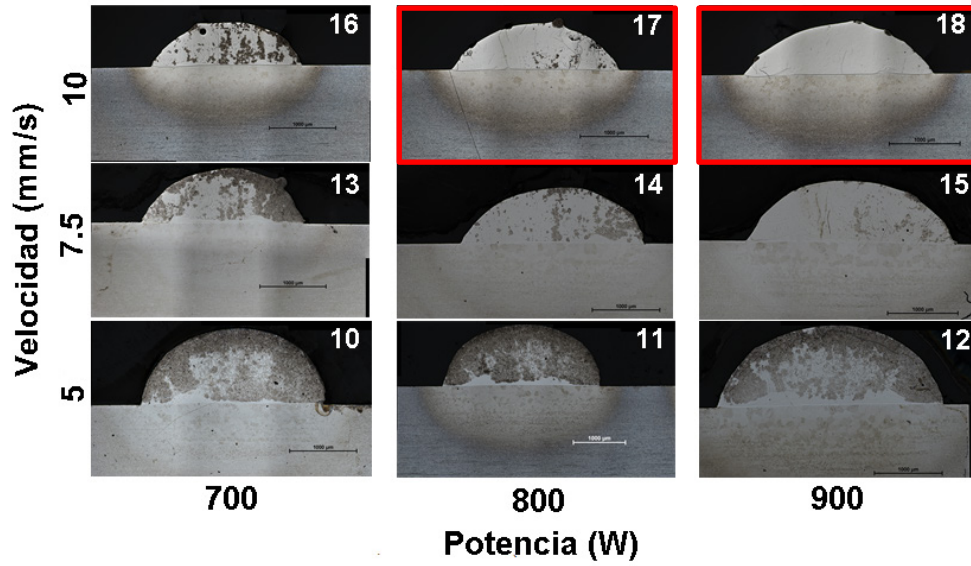


Figura 5.4. Mapa de proceso de cordones, realizado con temperatura de calentamiento de placa de 350°C, con caudal de polvo 4 g/min. En rojo cordones con grietas

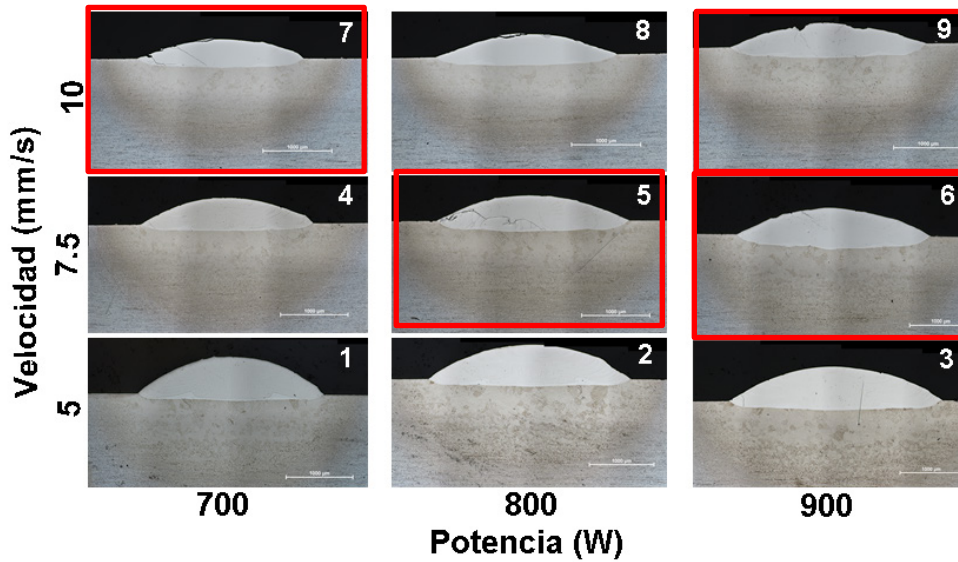


Figura 5.5. Mapa de proceso de cordones, realizado con temperatura de calentamiento de placa de 450°C, con caudal de polvo 2 g/min. En rojo cordones con grietas

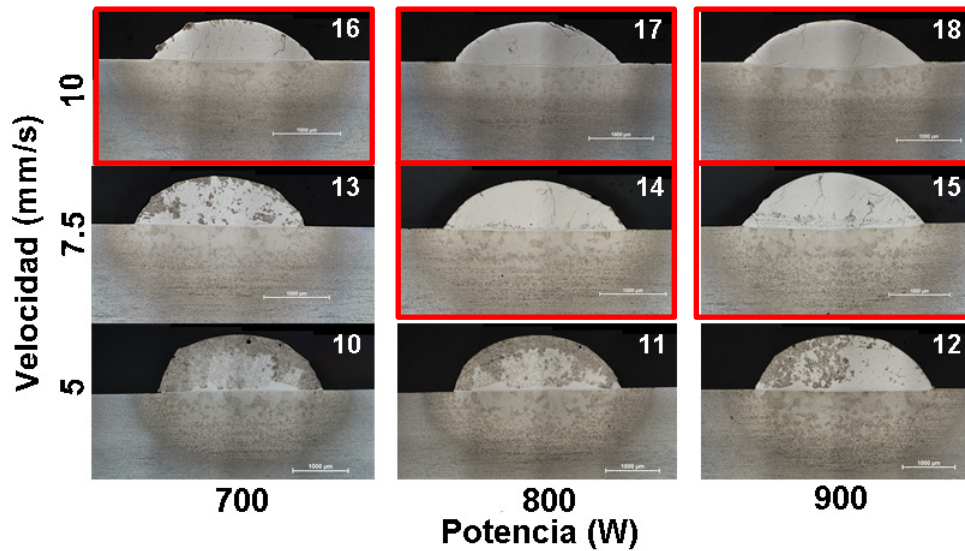


Figura 5.6. Mapa de proceso de cordones, con temperatura de calentamiento de placa de 450°C, con caudal de polvo 4 g/min. En rojo cordones con grietas

De manera general puede observarse que los cordones realizados con una temperatura de 450°C de calentamiento de placa, a velocidades de 7.5 y 10 mm/s presentaron grietas casi todos y una mayor altura de cordón con un mayor caudal de polvo; en cuanto a los poros se tienen pocos cordones con poros.

En estos mapas se puede visualizar también que los cordones están adecuadamente adheridos y que la dilución varía según los parámetros del proceso, siendo menor a mayor caudal de polvo. Realizadas las mediciones del área, ancho y alto de la zona afectada por el calor, de los cordones y el área de dilución A_D , como se ha indicado anteriormente en la fase II, a continuación se presentan en las tablas 5.1 y 5.2 los resultados obtenidos.

A partir de los parámetros geométricos se calcula el porcentaje de dilución con la ecuación 3.1 y la relación de aspecto de cada cordón con la ecuación 3.2; pueden observarse los resultados en la tabla 5.3, según lo comentado en la fase II es necesario un cierto porcentaje de dilución que para este estudio se establecerá como aceptable aquellos cordones con

valores comprendidos entre 10 y 25%, según la experiencia obtenida por el grupo de investigación y diversos autores en estudios anteriores [de Oliveira et al. 2005b, Weng et al. 2014, Wu et al. 2015].

Tomando en cuenta que, para la relación de aspecto se establece como aceptable valores entre 5 y 7 según diversos autores [Candel 2012, Steen et al. 2010], con la finalidad de generar recubrimientos por solape de cordones, debido a que en estas condiciones los cordones no son muy altos y tienen un ancho adecuado, de lo contrario podrían aparecer porosidades y desprendimientos entre los cordones y sería necesario realizar solapes muy grandes. Por otro lado, como se mencionó anteriormente si la altura del cordón es muy poca, será necesario realizar muchas pasadas para obtener una altura adecuada de recubrimiento, lo cual no se pretende en este estudio

Tabla 5.1. Parámetros geométricos medidos en cordones para temperatura de calentamiento 350°C, caudal de polvo de 2 (Sombreado) y 4 g/min (Sin sombrear)

Nº	Wc (µm)	Wz (µm)	Hc (µm)	H _z (µm)	Ac (mm ²)	A _D (mm ²)	Az (mm ²)
1	2743.66	3764.30	508.24	1392.86	0.966	0.170	3.930
2	3034.91	4096.89	550.35	1437.89	1.189	0.240	4.519
3	3296.75	4463.06	595.09	1547.24	1.301	0.380	5.243
4	2517.84	3264.30	375.17	1164.25	0.638	0.171	2.920
5	2770.16	3590.32	429.76	1253.17	0.762	0.274	3.424
6	2994.45	3876.10	427.20	1343.75	0.842	0.383	4.052
7	2327.21	3041.36	331.94	1015.31	0.529	0.208	2.091
8	2566.60	3388.61	324.05	1091.76	0.539	0.320	2.825
9	2788.67	3590.92	362.65	1300.44	0.622	0.382	3.448
10	2734.07	3678.97	1131.23	1039.04	2.470	0.000	2.916
11	3007.88	3781.09	1194.76	1040.47	2.807	0.000	3.031
12	3341.42	4062.28	1174.89	1125.46	3.003	0.050	3.440
13	2442.38	3071.03	827.22	932.88	1.515	0.032	2.156
14	2713.67	3353.78	825.53	927.90	1.703	0.039	1.716
15	2976.92	3734.42	872.39	973.94	1.917	0.056	2.873
16	2270.02	2911.96	634.36	874.25	1.112	0.000	1.962
17	2465.38	3103.97	688.82	924.87	1.201	0.059	2.207
18	2680.34	3382.29	721.66	977.68	1.358	0.084	2.112

Tabla 5.2. Parámetros geométricos medidos en cordones para temperatura de calentamiento 450°C, caudal de polvo de 2 (Sombreado) y 4 g/min (Sin sombrear)

Nº	Wc (µm)	Wz (µm)	Hc (µm)	Hz (µm)	Ac (mm ²)	Ad (mm ²)	Az (mm ²)
1	2778.85	3973.72	535.85	1389.24	1.023	0.183	3.617
2	3122.95	4133.48	533.22	1317.22	1.124	0.287	4.582
3	3397.44	4536.59	549.68	1322.43	1.255	0.416	5.310
4	2547.40	3649.15	386.38	1336.91	0.677	0.203	3.473
5	2821.82	3896.44	370.92	1410.36	0.705	0.369	3.824
6	3101.59	4267.63	388.79	1519.47	0.802	0.438	4.900
7	2390.69	3448.04	272.14	1197.40	0.479	0.239	3.286
8	2623.08	3502.65	324.33	1207.44	0.547	0.271	3.602
9	2838.87	3948.61	321.68	1318.95	0.577	0.437	3.859
10	2998.59	3902.37	1016.56	1230.90	2.354	0.000	4.044
11	3109.57	4279.07	1023.77	1292.17	2.374	0.036	4.708
12	3392.98	4661.86	1067.68	1498.03	2.636	0.189	5.131
13	2585.81	3486.02	733.67	1165.96	1.425	0.000	3.005
14	2792.47	3908.60	735.05	1362.97	1.487	0.102	3.503
15	2992.94	3990.62	785.91	1408.20	1.627	0.189	4.137
16	2434.31	3506.34	595.99	1180.28	1.083	0.077	2.885
17	2596.16	3744.74	594.09	1355.74	1.121	0.124	4.073
18	2799.69	4201.49	615.55	1528.93	1.170	0.230	4.975

Tabla 5.3. Parámetros geométricos derivados de dimensiones medidas en los cordones para temperatura de calentamiento de 350°C y 450°C con caudal de polvo de 2 (Sombreado) y 4 g/min (Sin sombrear)

Cordón Nº	Temperatura 350°C		Temperatura 450°C	
	%Dilución	AR	%Dilución	AR
1	14.95	5.4	15.18	5.2
2	16.82	5.5	20.32	5.9
3	22.59	5.5	24.89	6.2
4	21.14	6.7	23.10	6.6
5	26.49	6.4	34.35	7.6
6	31.28	7.0	35.32	8.0
7	28.19	7.0	33.31	8.8
8	37.22	7.9	33.17	8.1
9	38.01	7.7	43.12	8.8
10	0.00	2.4	0.00	2.9
11	0.00	2.5	1.48	3.0
12	1.65	2.8	6.68	3.2
13	2.04	3.0	0.00	3.5
14	2.24	3.3	6.39	3.8
15	2.84	3.4	10.42	3.8
16	0.00	3.6	6.65	4.1
17	4.69	3.6	9.97	4.4
18	5.82	3.7	16.46	4.5

Con respecto a la dilución, los cordones depositados con caudal de polvo de 4 g/min, presentan una menor dilución, considerándose aceptable solamente los cordones del 1 al 4 para las dos temperaturas, la relación de aspecto para los cordones depositados con caudal de 4 g/min es muy bajo, debido a que este caudal de polvo genera cordones muy altos, cuando se utiliza el haz láser de 2 mm de diámetro, entre los valores aceptables obtenidos solo están los cordones enumerados del 1 al 7 para 350°C y del 1 al 4 para 450°C. Se tiene que los cordones que cumplen con las dos condiciones mencionadas anteriormente, tanto dilución como relación de aspect-

to, son los cordones número 1, 2, 3 (5 mm/s y 700,800 y 900 W) y el número 4 (7.5 mm/s y 700 W), para las dos temperaturas de calentamiento de placa. En la tabla 5.4 se presenta un resumen de los parámetros más importantes considerados hasta este punto para la realización de los recubrimientos por solape de cordones a realizarse.

Tabla 5.4. Características geométricas principales consideradas para selección de parámetros de recubrimientos; donde SI, significa que las características son aceptables y NO, significa que se encuentran fuera de rango aceptable. Aparecen sombreados los cordones con parámetros finales seleccionados

Cordón	Grietas superficiales		Relación de Aspecto (RA)		% Dilución		Parámetros de cordón Seleccionado
	350°C	450°C	350°C	450°C	350°C	450°C	
1	SI	NO	SI	SI	SI	SI	SI
2	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI
3	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI
4	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI
5	SI	SI	SI	NO	NO	NO	NO
6	SI	NO	SI	NO	NO	NO	NO
7	SI	SI	SI	NO	NO	NO	NO
8	SI	SI	NO	NO	NO	NO	NO
9	SI	NO	NO	NO	NO	NO	NO
10	SI	SI	NO	NO	NO	NO	NO
11	SI	SI	NO	SI	NO	NO	NO
12	SI	NO	NO	SI	NO	NO	NO
13	SI	NO	NO	SI	NO	NO	NO
14	NO	NO	NO	SI	NO	NO	NO
15	NO	NO	NO	SI	NO	SI	NO
16	NO	NO	NO	SI	NO	NO	NO
17	NO	NO	NO	SI	NO	NO	NO
18	NO	NO	NO	SI	NO	SI	NO

Los parámetros considerados óptimos para la realización de recubrimientos corresponden a los de los cordones números 1, 2, 3 y 4 para temperatura de calentamiento 350°C y a los de los cordones números 2, 3 y 4 para temperatura de calentamiento 450°C, sombreados en la tabla 5.4, se ha descartado el caudal de polvo de 4 g/min, debido a que no se cumplen los parámetros geométricos principalmente, por lo que se trabajará solo con un caudal de 2 g/min.

Con respecto a la temperatura de calentamiento de placa, se puede observar que en la superficie de la placa calentada a 450°C existe una oxidación que se considera excesiva (figura 5.2) cuando se compara con la placa calentada a 350°C (figura 5.1), donde se presenta a simple vista bajo nivel de oxidación; esto unido a la presencia de grietas obtenidas en los cordones para temperatura de 450°C, hace que se considere no efectuar recubrimientos con esta temperatura de calentamiento de placa, aunque se cumplen las condiciones con los parámetros de los cordones 2, 3 y 4, se considera que no aportarán mucho a la investigación en vista de que los parámetros geométricos son muy similares a los obtenidos con temperatura de placa 350°C y se considera perjudicial para el sustrato y los recubrimientos calentar hasta esa temperatura durante el proceso de plaqueado láser.

Para complementar el proceso de selección se presenta a continuación el análisis térmico efectuado a los cordones con temperatura de calentamiento de 350°C, se representa en gráficas la temperatura alcanzada con respecto al tiempo para los dos grupos de cordones en la figura 5.7 y 5.8.

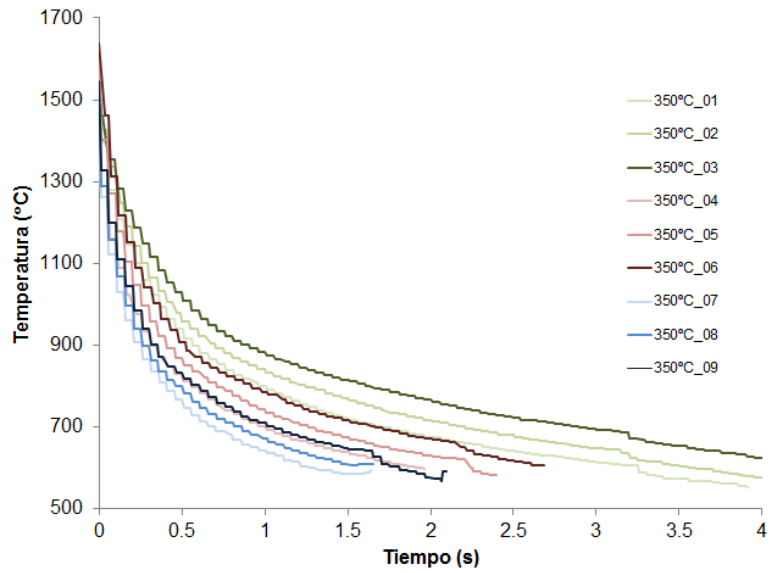


Figura 5.7. Curvas temperatura vs tiempo para cordones del 1 al 9 correspondientes al caudal 2 g/min, temperatura de calentamiento de placa 350°C

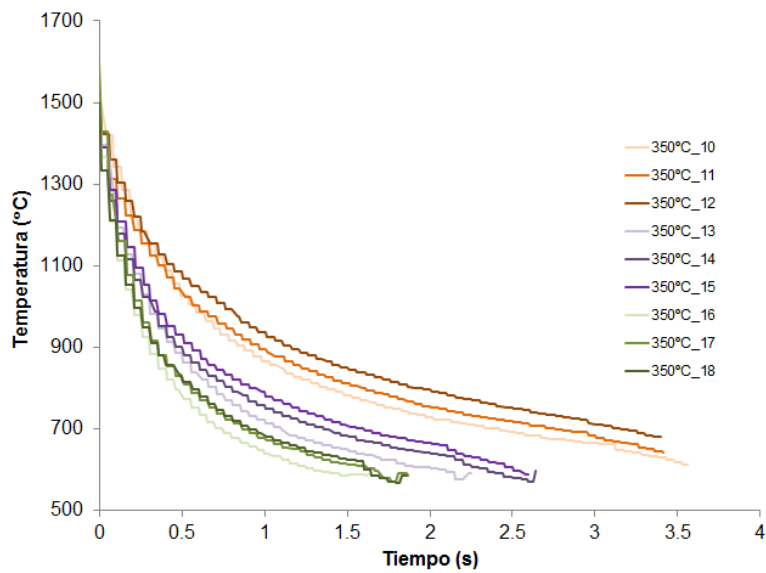


Figura 5.8. Curvas temperatura vs tiempo para cordones del 10 al 18 correspondientes al caudal 4 g/min, temperatura de calentamiento de placa 350°C

El estudio se realiza comenzando con el registro de la temperatura máxima alcanzada y la tasa de enfriamiento inicial calculada a partir de las mediciones de pirometría, en este caso, la pendiente de la recta en la zona de enfriamiento desde la temperatura máxima para cada condición, cercana a 1450°C hasta los 900°C, debido a que debajo de esta temperatura no se esperan cambios que afecten la microestructura (transformaciones de fases) según el diagrama de fases TiAl de la figura 2.6, presentados en la tabla 5.5.

Tabla 5.5. Parámetros térmicos obtenidos en el proceso

Cordón	Energía Específica del láser (J/mm ²)	T _{máx} (°C)	Tasa de enfriamiento (°C/s)	Cordón	T _{máx} (°C)	Tasa de enfriamiento (°C/s)
1	70.00	1515.7	862.6	10	1524.8	627.2
2	80.00	1531.4	791.8	11	1451.1	491.1
3	90.00	1561.0	602.5	12	1508.8	430.8
4	46.67	1450.3	1260.1	13	1540.1	1146.6
5	53.33	1607.7	1307.0	14	1507.8	1042.1
6	60.00	1638.2	1124.2	15	1515.3	982.0
7	35.00	1527.1	1741.6	16	1569.0	1673.0
8	40.00	1521.1	1629.0	17	1596.5	1599.4
9	45.00	1544.9	1336.2	18	1500.2	1348.1

La temperatura máxima alcanzada se encuentra en valores comprendidos entre 1451 y 1638 °C, por otro lado se ha decidido representar de forma gráfica la tasa de enfriamiento en función de la energía específica del láser, separado en dos grupos según el caudal de polvo. Aquí puede verse que los cordones se dividen en grupos de tres según la velocidad de pasada y se observa que mientras la velocidad de pasada es mayor, se obtiene

una mayor tasa de enfriamiento; en cada grupo para una misma velocidad se observa que a mayor potencia la tasa de enfriamiento es menor. Por debajo de 1100°C/s de tasa de enfriamiento se observa que con mayor caudal de polvo la tasa de enfriamiento es menor, esto se debe a la atenuación que produce el polvo en el proceso, por encima de 1100°C/s se encuentran los cordones en los que se observaron grietas superficiales por líquidos penetrantes para el caudal de polvo 4 g/min (cordones 14,15,16,17 y 18), de manera general en cuanto a la energía se obtiene que existe una disminución de la tasa de enfriamiento a mayor energía específica del láser, todas estas observaciones pueden verificarse en la figura 5.9, donde se resaltan en amarillo los parámetros seleccionados para los recubrimientos, correspondientes a los cordones 1,2,3 y 4.

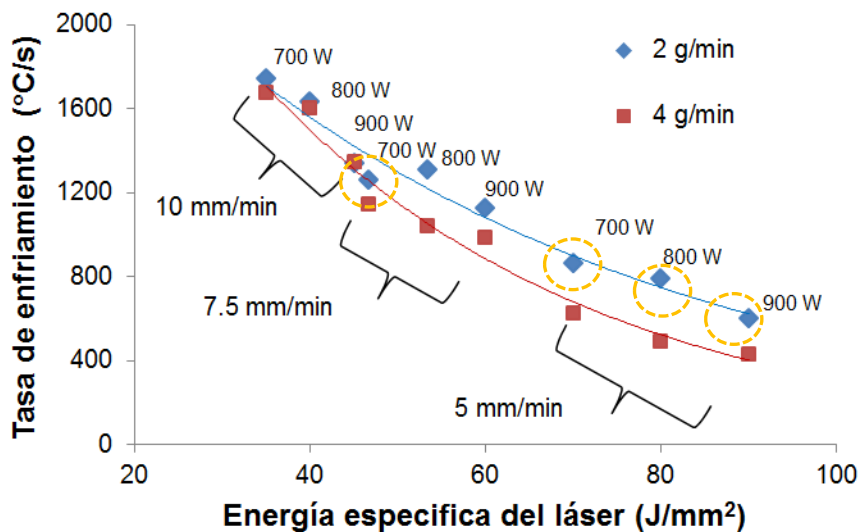


Figura 5.9. Parámetros térmicos obtenidos, tasa de enfriamiento observada en función de la energía aportada por el láser a 350°C de precalentamiento

En vista de que el estudio incluirá la influencia de los parámetros del procesado láser, entre ellos la energía específica del láser, en la tabla 5.6 se

presentan los parámetros seleccionados para la realización de los recubrimientos, ordenados según la energía aportada por el láser.

Tabla 5.6. Parámetros seleccionados para realización de recubrimientos, con temperatura de placa de 350°C. Se señala el número de cordón al que corresponden los parámetros

Recubrimiento	V (mm/s)	F (g/min)	P(W)	Energía Específica del láser (J/mm ²)	Parámetros del Cordón Nº
Rec00	7.5	2	700	46.67	4
Rec01	5	2	700	70	1
Rec02	5	2	800	80	2
Rec03	5	2	900	90	3

Caracterización mecánica:

Se determinó la microdureza de los cordones 1, 2, 3 y 4 para temperatura de calentamiento de placa de 350°C, utilizando la escala de microdureza Vickers 0.1HV (980.7 mN), obteniéndose los resultados presentados en la figura 5.10, donde puede verse que la dureza de los cordones esta alrededor de los 620 HV, luego se observa una disminución de la dureza en la zona de dilución y finalmente la dureza baja hasta la del sustrato de alrededor de 400 HV, esta microdureza viene relacionada con la microestructura observada en estos cordones, correspondiente a la fase clara para la aleación Ti48Al2Cr2Nb, que se analizará más adelante en los recubrimientos.

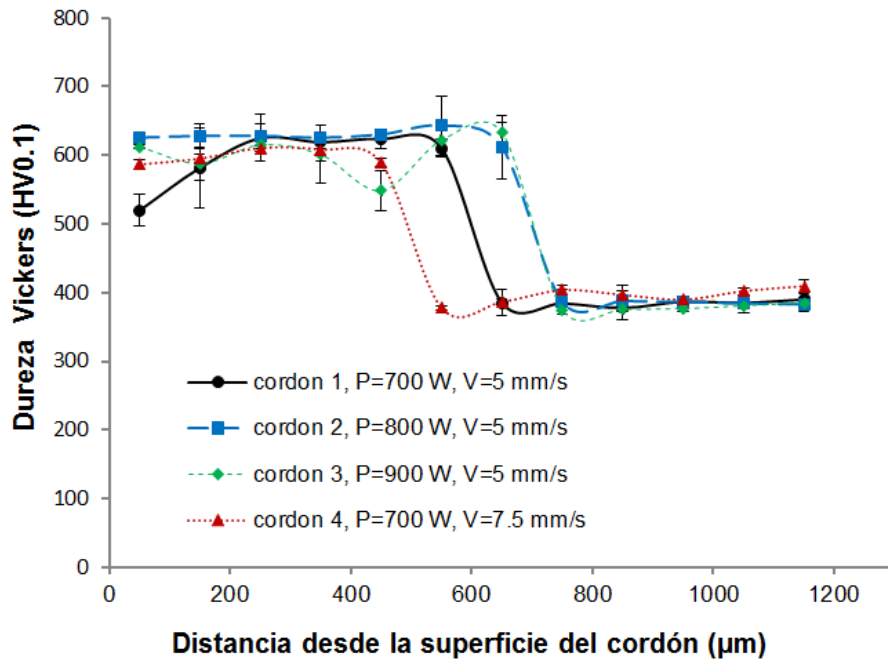


Figura 5.10. Gráfica donde se representa la microdureza Vickers en función de la distancia medida desde la superficie del cordón

5.2 Evaluación macroscópica y microscópica de los recubrimientos obtenidos

Al igual como se realizó en los cordones, se comienza la caracterización de los recubrimientos de manera macroscópica con dos tipos de observaciones; la primera observación de la superficie obtenida para verificar la oxidación tanto de la placa como superficial del recubrimiento y la segunda de los recubrimientos ensayados por líquidos penetrantes, para verificar la existencia de grietas. Se ha tomado un recubrimiento representativo por condición, obteniéndose lo que se observa en las siguientes figuras 5.11 a 5.14.

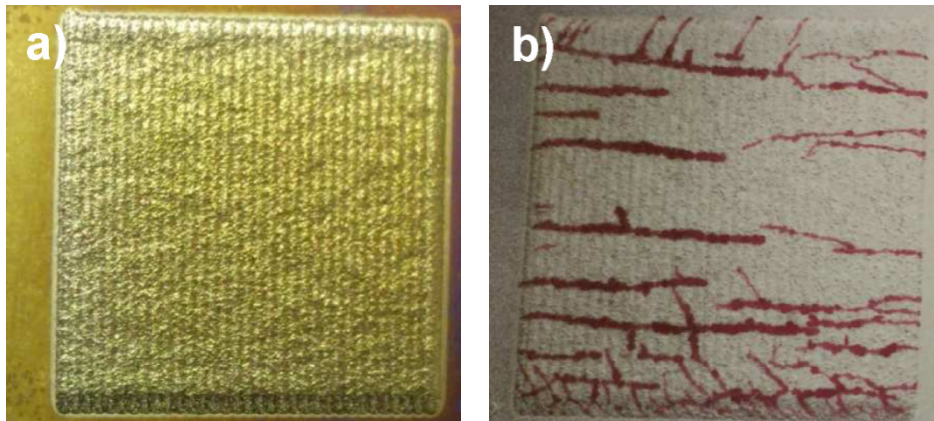


Figura 5.11. Recubrimiento Rec00, donde puede observarse, **a)** Inspección visual de la superficie, **b)** Grietas reveladas por líquidos penetrantes

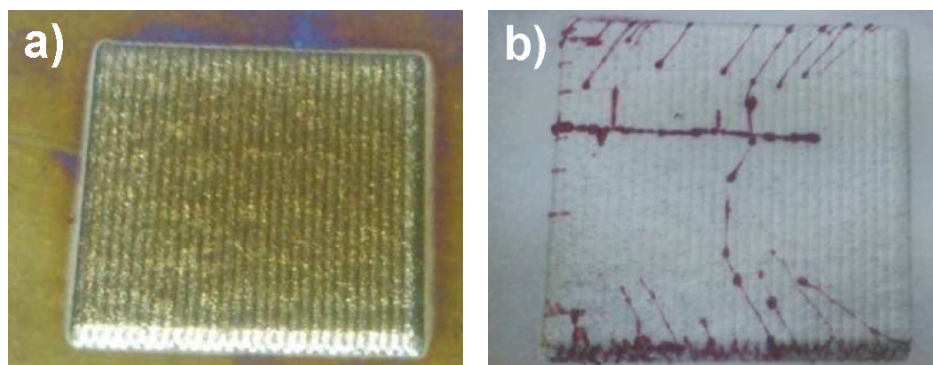


Figura 5.12. Recubrimiento Rec01, donde puede observarse, **a)** Inspección visual de la superficie, **b)** Grietas reveladas por líquidos penetrantes

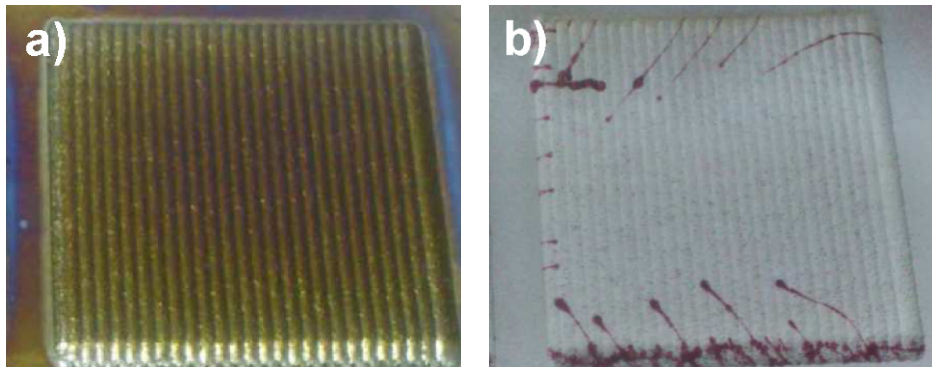


Figura 5.13. Recubrimiento Rec02, donde puede observarse, a) Inspección visual de la superficie, b) Grietas reveladas por líquidos penetrantes

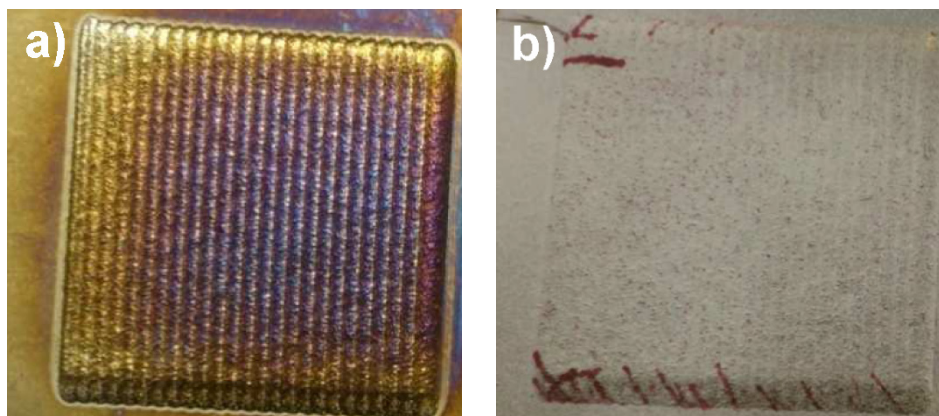


Figura 5.14. Recubrimiento Rec03, donde puede observarse, a) Inspección visual de la superficie, b) Grietas reveladas por líquidos penetrantes

Según lo observado en las figuras 5.11 a 5.14, el recubrimiento Rec00 es el que presenta mayor cantidad de grietas superficiales, esto se relaciona con que este recubrimiento se ha realizado con una mayor velocidad de pasada y está asociado a una mayor velocidad de enfriamiento según las mediciones de pirometría realizadas en el cordón que corresponde a estos parámetros, lo que genera una solidificación y enfriamiento tan violentos que las grietas aparecen en gran cantidad, se observa que disminuye la

cantidad de grietas a medida que aumenta la energía específica del láser. Por otro lado, el recubrimiento Rec03 es el que se observa con mayor oxidación superficial, esto pudiese ser atribuido a que este recubrimiento es el que recibe mayor energía específica del láser.

Luego de esta observación macroscópica es necesaria una primera observación microscópica para verificar la altura de picos y valles, así como la presencia de defectos en los recubrimientos, además de su microestructura, por lo que a continuación se presentan para cada recubrimiento las imágenes obtenidas por microscopía óptica en cuatro zonas representativas para tener una visión general para cada energía específica del láser empleada.

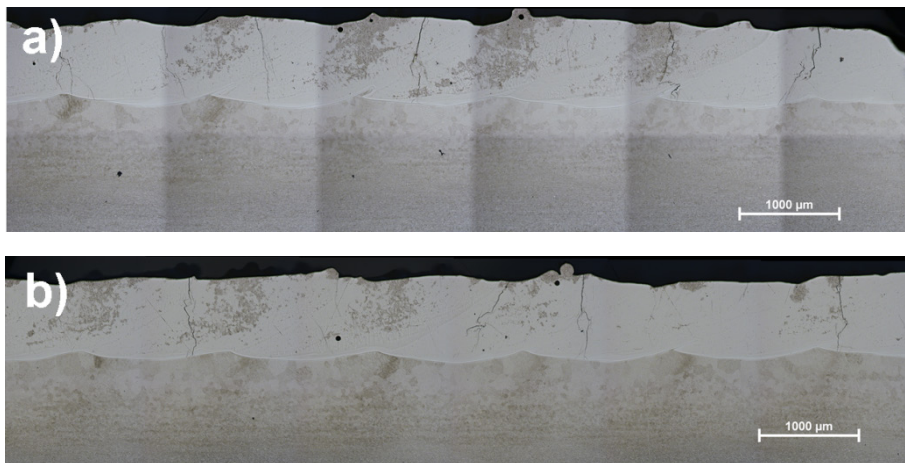


Figura 5.15. Recubrimiento Rec00, **a)** Micrografía de inicio del recubrimiento, **b)** Micrografía de mitad 1 (M1) del recubrimiento

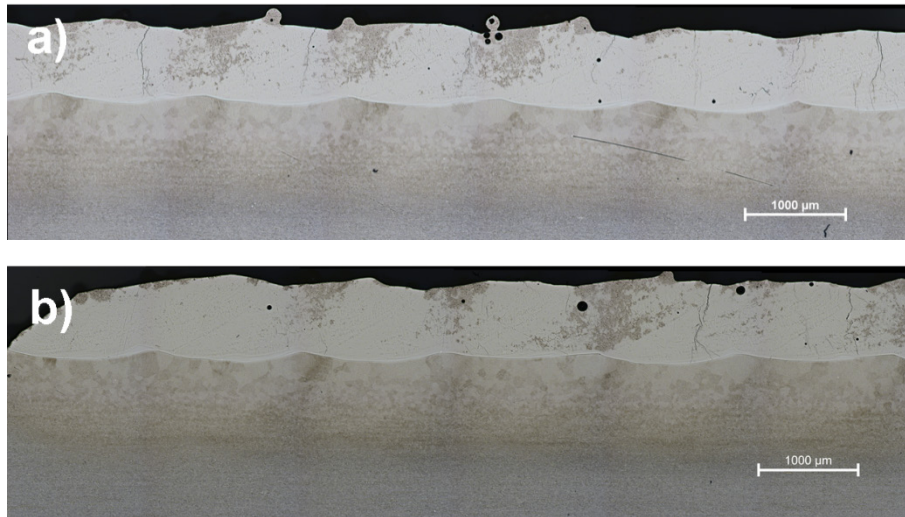


Figura 5.16. Recubrimiento Rec00, **a)** Micrografía de mitad 2 (M2) del recubrimiento, **b)** Micrografía de fin del recubrimiento

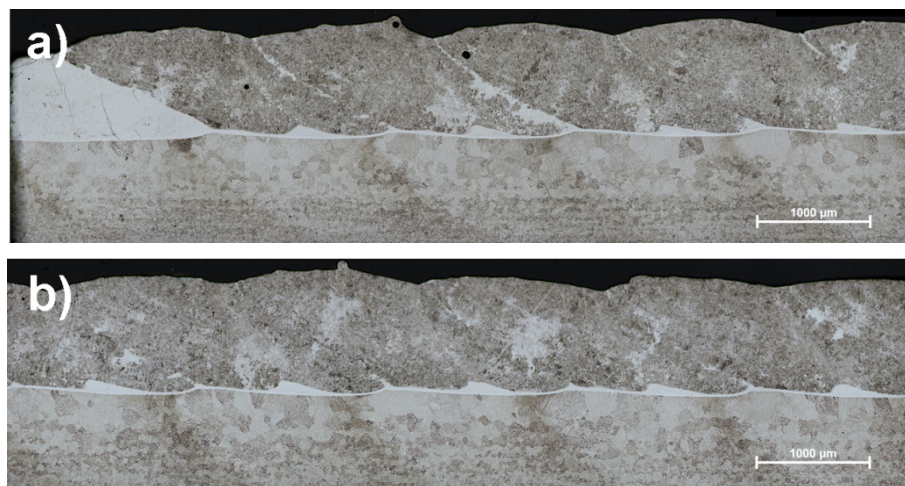


Figura 5.17. Recubrimiento Rec01, **a)** Micrografía de inicio del recubrimiento, **b)** Micrografía de mitad 1 (M1) del recubrimiento

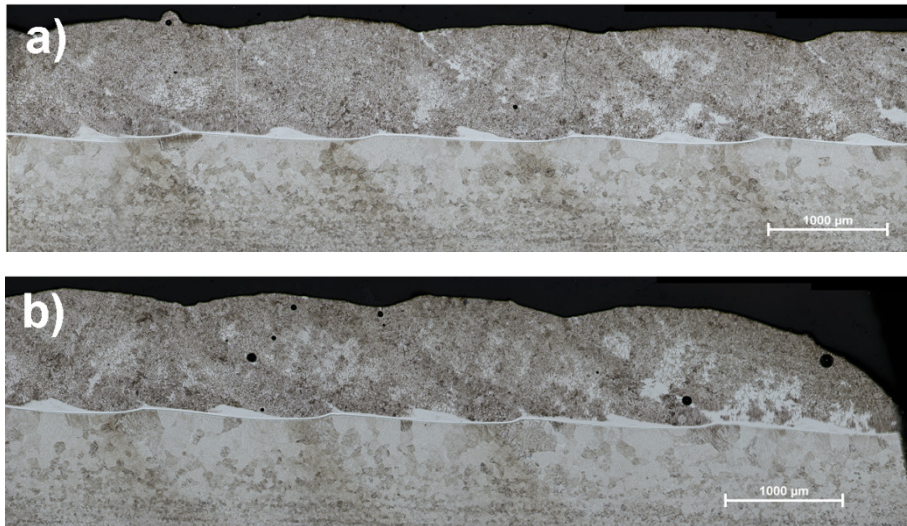


Figura 5.18. Recubrimiento Rec01, **a)** Micrografía de mitad 2 (M2) del recubrimiento, **b)** Micrografía de fin del recubrimiento

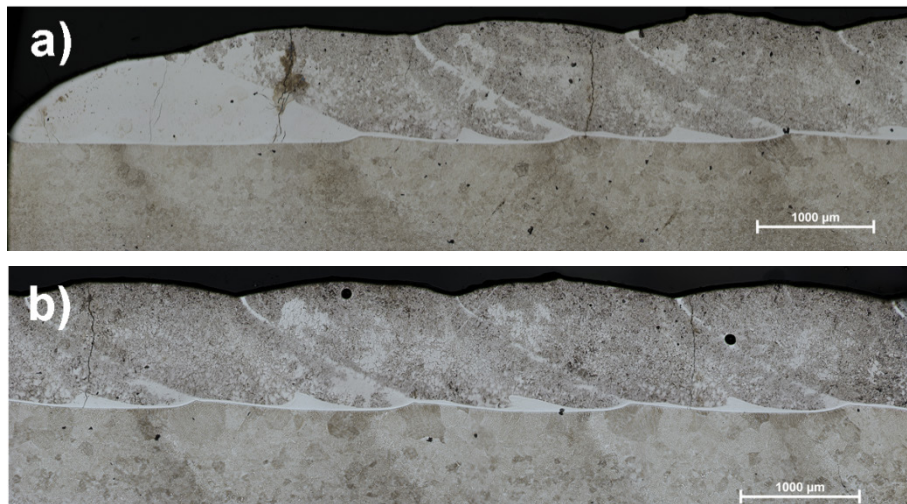


Figura 5.19. Recubrimiento Rec02, **a)** Micrografía de inicio del recubrimiento, **b)** Micrografía de mitad 1 (M1) del recubrimiento

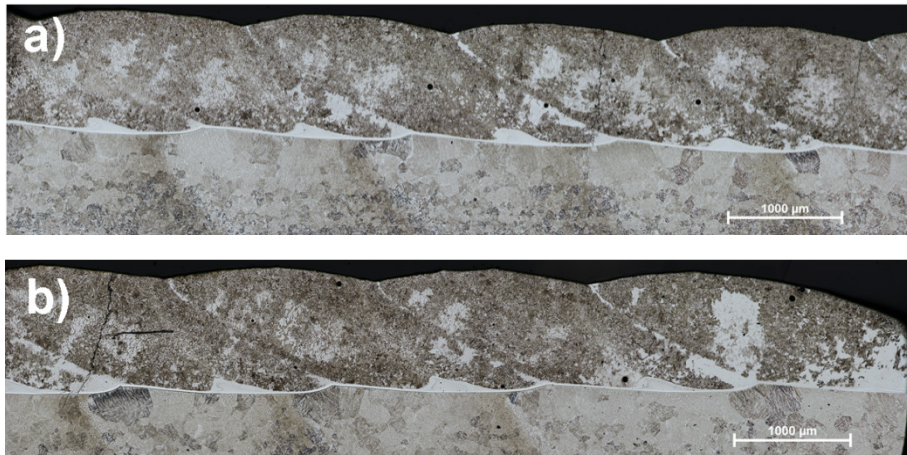


Figura 5.20. Recubrimiento Rec02, **a)** Micrografía de mitad 2 (M2) del recubrimiento, **b)** Micrografía de fin del recubrimiento

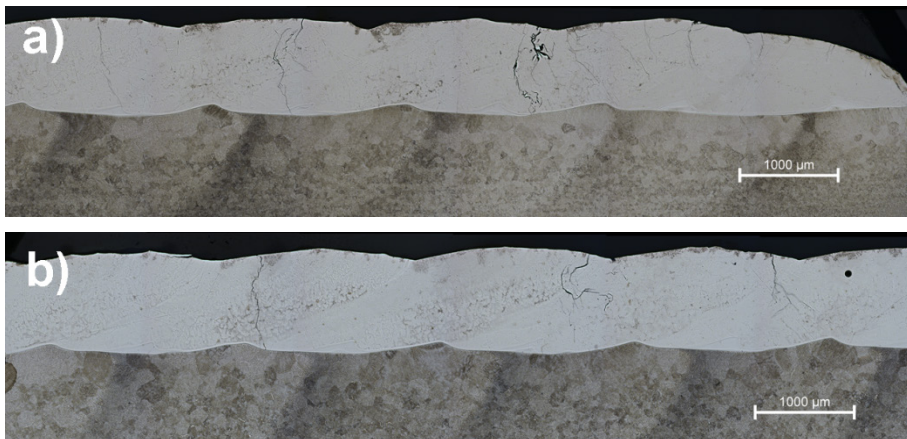


Figura 5.21. Recubrimiento Rec03, **a)** Micrografía de inicio del recubrimiento, **b)** Micrografía de mitad 1 (M1) del recubrimiento

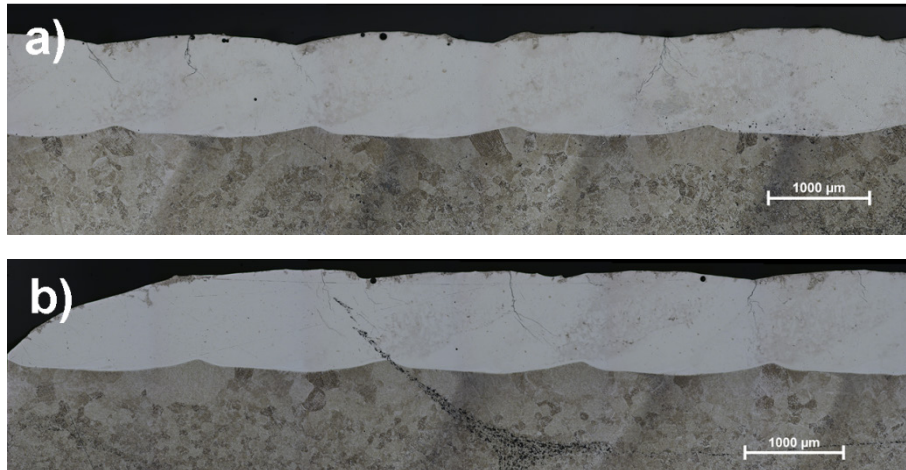


Figura 5.22. Recubrimiento Rec03, **a)** Micrografía de mitad 2 (M2) del recubrimiento, **b)** Micrografía de fin del recubrimiento

Como puede observarse en las micrografías a 50X de los recubrimientos en las cuatro zonas de estudio, se tiene: Para el recubrimiento Rec00 grietas transversales en casi todo el recubrimiento, así como una pequeña cantidad de poros, para el recubrimiento Rec01 grietas en el cordón 1, y unas pocas en los cordones centrales, así como una pequeña cantidad de poros principalmente al inicio y fin. Para el recubrimiento Rec02 se tienen grietas verticales que atraviesan el recubrimiento en las cuatro zonas, así como poros en mayor cantidad pero de menor tamaño que las del recubrimiento anterior, para el recubrimiento Rec03 se tiene grietas verticales que atraviesan el recubrimiento en las cuatro zonas, así como poros en menor cantidad y menor tamaño que los observados en el resto de los recubrimientos. El recubrimiento Rec01 es el que presenta menos grietas.

En cuanto a la microestructura se tiene una igual a la observada en los cordones de estudios previos (monofásica y clara) solo para el primer cordón de cada recubrimiento, cambiando para el resto de los cordones, la cual se repite desde el segundo cordón hasta el final de los recubrimientos. Para los recubrimientos Rec00 y Rec03 se tiene una microestructura clara

con zonas oscuras principalmente en la región de refusión y los recubrimientos Rec01 y Rec02 presentan una microestructura oscura con zonas de fase clara en la refusión.

La medición de la altura de picos y valles se realizó en las cuatro zonas de estudio, en por lo menos cuatro sitios, resultados que se presentan a continuación en la tabla 5.7, donde puede verse que el recubrimiento Rec00 es el que presenta menor altura, esto podría estar asociado a que es el que recibe menor energía del láser.

Tabla 5.7. Parámetros geométricos medidos en los recubrimientos

Recubrimiento	Altura 1er Cordón (μm)	Altura Promedio picos (μm)	Altura Promedio valles (μm)	Espesor promedio (μm)
Rec00	785.79	847.15 \pm 20.09	750.08 \pm 20.83	799 \pm 56
Rec01	736.62	1030.97 \pm 27.03	920.17 \pm 24.43	981 \pm 64
Rec02	766.13	1067.62 \pm 28.95	952.00 \pm 17.79	1014 \pm 65
Rec03	810.54	1030.73 \pm 13.22	922.85 \pm 19.45	979 \pm 66

La microestructura y altura de los recubrimientos en general se considera adecuada y se observa buena adherencia y baja dilución. Según lo observado en la figura 5.11, el recubrimiento Rec00 presenta una cantidad de grietas superficiales que se consideran inaceptables, por lo que no se continuará la caracterización de este recubrimiento. Por otro lado, al observar la evolución de los recubrimientos en función de la energía específica del láser, se tiene que a mayor energía se están obteniendo menos defectos, por lo que se decide agregar al estudio una condición más, es decir, un recubrimiento con un aporte mayor de energía específica del láser.

La energía específica del láser depende de la potencia y de la velocidad de pasada, como ha sido descrito será igual a $P/v \cdot D$; en vista de que se han

obtenido mejores resultados a menor potencia y menor velocidad de pasada, se fija la potencia en 600 W y se reduce la velocidad hasta 1.66 mm/s (100mm/min), al disminuir la velocidad de pasada es necesario disminuir el caudal de polvo debido a que estos parámetros afectarán directamente el espesor del recubrimiento, por lo que se fija el caudal de polvo en 1 g/min, este nuevo conjunto de parámetros aporta una energía de 180 J/mm^2 al proceso y será el recubrimiento Rec04, a continuación se presentan los resultados obtenidos con este recubrimiento.

Comenzando con la observación macroscópica en la figura 5.23, puede verse que la superficie en general se ve poco oxidada y la presencia de grietas es solo en los bordes, es necesario especificar que estas grietas se producen debido a la diferencia de expansión térmica que existe entre el sustrato y el recubrimiento durante la solidificación y enfriamiento, y que a su vez se observó que se producen más grietas hacia los bordes, debido a que están fijados a la mesa de trabajo y sufren más tensión, esta aparición de grietas disminuye al aportar mayor energía del láser.

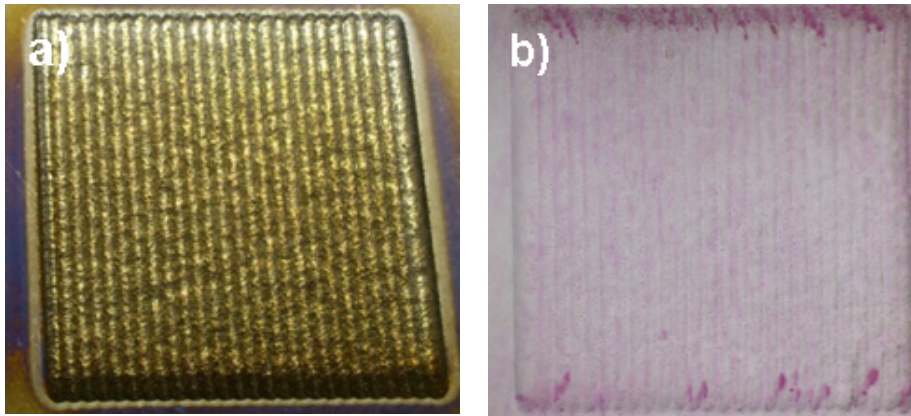


Figura 5.23. Recubrimiento Rec04, donde puede observarse, **a)** Inspección visual (superficie), **b)** Grietas reveladas por líquidos penetrantes

El recubrimiento Rec04 al igual que el resto de los recubrimientos se observó a través de microscopía óptica en cuatro zonas de estudio, para tener una visión general de la microestructura y de los posibles defectos obtenidos, a continuación se presenta en las siguientes figuras.

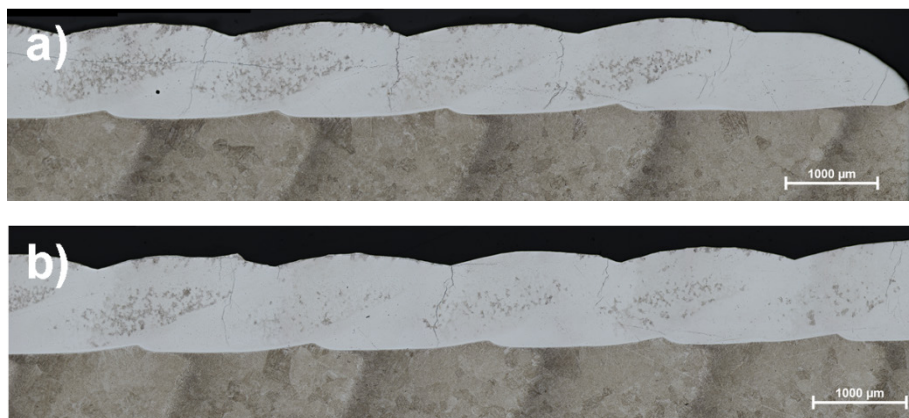


Figura 5.24. Recubrimiento Rec04, **a)** Micrografía de inicio del recubrimiento, **b)** Micrografía de mitad 1 (M1) del recubrimiento

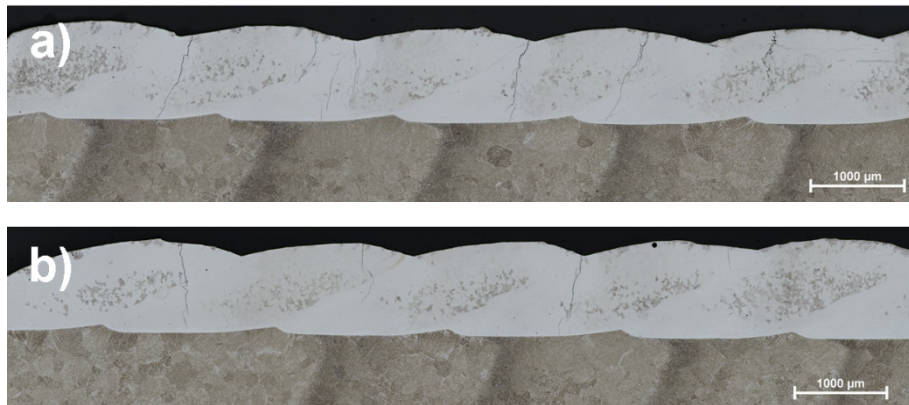


Figura 5.25. Recubrimiento Rec04, **a)** Micrografía de mitad 2 (M2) del recubrimiento, **b)** Micrografía de fin del recubrimiento

La microestructura está formada principalmente por una fase clara con presencia de fase oscura en la zona de refusión (intercara de cordones solapados), similar a la encontrada en el recubrimiento Rec03; la medición de altura de los picos y valles de este recubrimiento Rec04 dio como resultado una altura del cordón 1 de 984.94 μm , altura promedio de picos de 924.54 \pm 36.14 μm , altura promedio de valles de 853.66 \pm 32.54 μm y espesor promedio de 891 \pm 85, este recubrimiento presenta alrededor de un 10% menos de espesor que los Rec01 y Rec03 según los valores de altura de picos, valles y espesor promedio reportados en la tabla 5.7 y además se considera muy homogéneo .

A partir de aquí el estudio se centrará en el sustrato Ti6Al4V y en los cuatro recubrimientos Rec01, Rec02, Rec03 y Rec04, cuyos parámetros de proceso se resumen en la siguiente tabla 5.8

Tabla 5.8. Parámetros de proceso de recubrimientos de la investigación

Recubrimiento	V (mm/s)	F (g/min)	P(W)	Energía Específica del láser (J/mm ²)
Rec01	5	2	700	70
Rec02	5	2	800	80
Rec03	5	2	900	90
Rec04	1.66	1	600	180

Determinación de fases cristalográficas:

La figura 5.26 presenta los difractogramas del polvo Ti48Al2Cr2Nb y de los recubrimientos, donde pueden identificarse las fases presentes γ -TiAl y α_2 -Ti₃Al, observándose para el polvo igual proporción de las dos fases,

para los recubrimientos Rec01 y Rec02 mayor intensidad de picos correspondientes a la de fase γ -TiAl (fase oscura) y para los recubrimientos Rec03 y Rec04 mayor intensidad de picos correspondientes a la fase α_2 -Ti₃Al (fase clara), correspondiendo con lo observado a través de microscopía óptica, en cuanto a proporción de las fases.

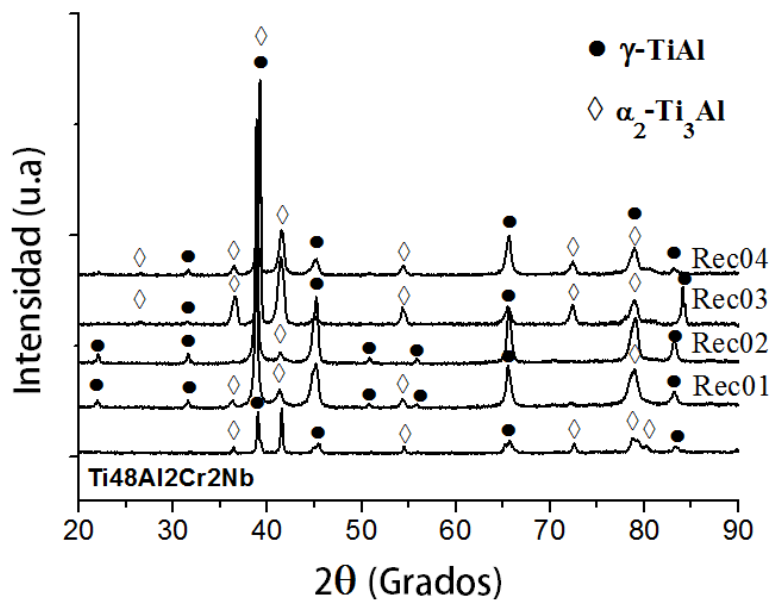


Figura 5.26. Difractogramas del polvo de partida de Ti48Al2Cr2Nb y de los recubrimientos

Microestructura de recubrimientos:

Para determinar la microestructura que presentan los recubrimientos se observan primero a través de microscopía óptica las zonas correspondientes a un cordón central a 50X y a mayores aumentos para diferenciar las dos fases mencionadas anteriormente. Los recubrimientos Rec01 y Rec02 presentan una microestructura muy similar, del tipo dúplex de γ -TiAl y α_2 -

Ti₃Al y algunas zonas con pequeñas cantidades de α_2 -Ti₃Al, específicamente zonas cercanas a la refusión, fase clara en figura 5.27.

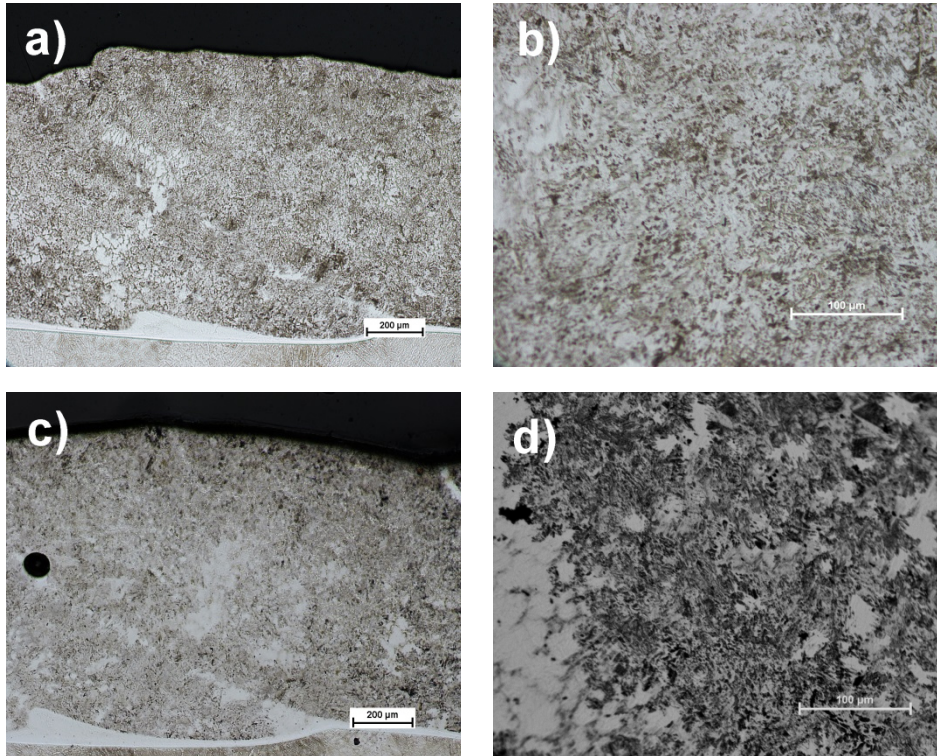


Figura 5.27. Recubrimientos observados a través de microscopía óptica, a) Recubrimiento Rec01, b) Rec01 a mayores aumentos, c) Recubrimiento Rec02 y d) Rec02 a mayores aumentos

Los recubrimientos Rec03 y Rec04 presentan una microestructura similar entre sí, compuesta principalmente por granos de la fase clara identificada como α_2 -Ti₃Al con una pequeña cantidad de lamelas de fase oscura γ -TiAl en las zonas de refusión (figura 5.28). Cuando observamos la microestructura formada por γ -TiAl se diferencia que son lamelas en una microestructura dúplex, pero para describir la microestructura formada por la fase

α_2 -Ti₃Al es necesario ver las muestras a mayores aumentos y a través de microscopía electrónica de barrido.

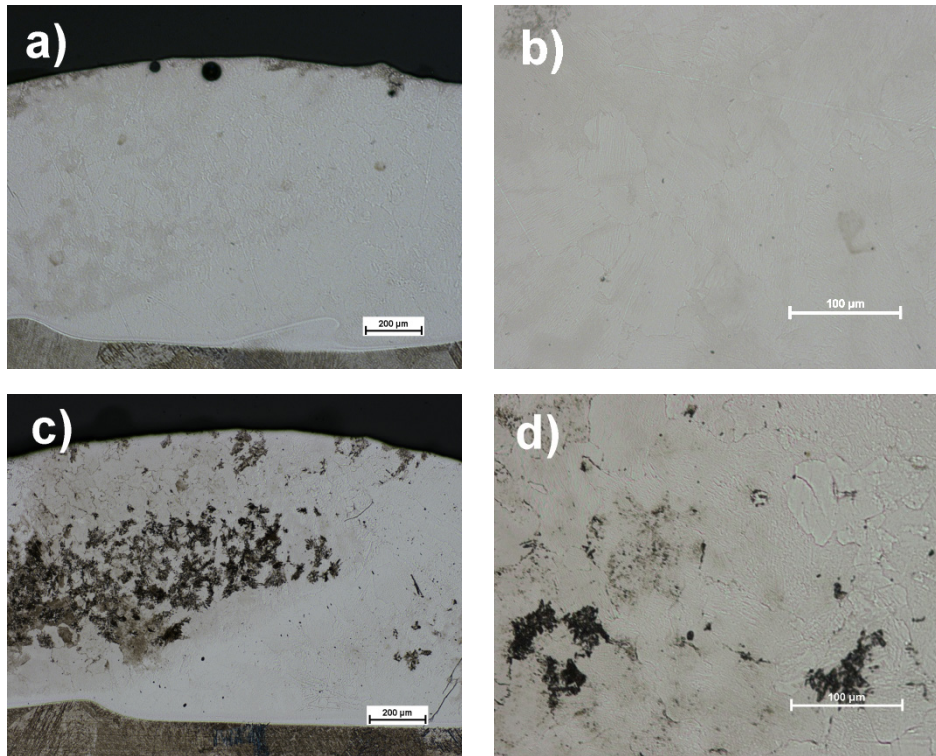


Figura 5.28. Recubrimientos observados a través de microscopía óptica, a) Recubrimiento Rec03, b) Rec03 a mayores aumentos, c) Recubrimiento Rec04 y d) Rec04 a mayores aumentos

Los recubrimientos observados a través de microscopía electrónica de barrido (Figura 5.29) en zonas cercanas al centro muestran las siguientes microestructuras, donde se observa para todos los recubrimientos la presencia de las dos fases mencionadas anteriormente, para el recubrimiento Rec01 una zona con lamelas gruesas, para los recubrimientos Rec02 y Rec04 zonas con formación de lamelas en diferentes direcciones y para Rec03 la presencia de lamelas muy finas (aciculares), estas imágenes no

aportan la información suficiente para describir la microestructura por lo que se decide llevar algunas de las muestras a observación a través de un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM). Según lo observado hasta ahora se pueden dividir los recubrimientos en dos grupos, el primero formado por Rec01 y Rec02 (Figura 5.29a y b) y un segundo grupo formado por Rec03 y Rec04 (Figura 5.29c y d), con microestructuras similares.

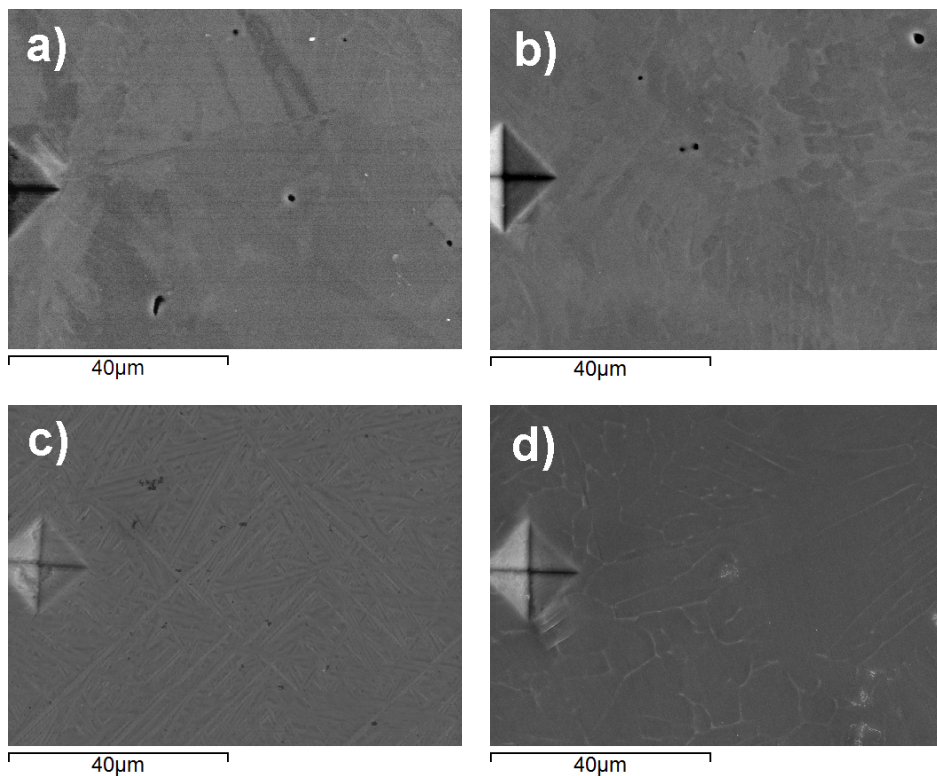


Figura 5.29. Observación de recubrimientos a través de microscopía electrónica de barrido, a) Recubrimiento Rec01, b) Recubrimiento Rec02, c) Recubrimiento Rec03 y d) Recubrimiento Rec04, estas imágenes han sido obtenidas en zonas cercanas a las indentaciones de microdureza Vickers (centro del recubrimiento)

El Recubrimiento Rec01 presenta una microestructura del tipo dúplex formada por γ -TiAl y α_2 -Ti₃Al (Zonas oscuras), con zonas claras de fase α_2 -Ti₃Al, en la figura 5.30 puede verse el recubrimiento y sus dos zonas, el detalle de la zona clara donde se observa la microestructura producto de la refusión del material, según los espectros de composición química obtenidos se diferencia que la zona clara correspondiente al espectro 1 posee mayor % atómico de titanio lo que significa que se trata de α_2 -Ti₃Al, el espectro 2 indica igual proporción entre el aluminio y el titanio lo que señala la presencia de γ -TiAl.

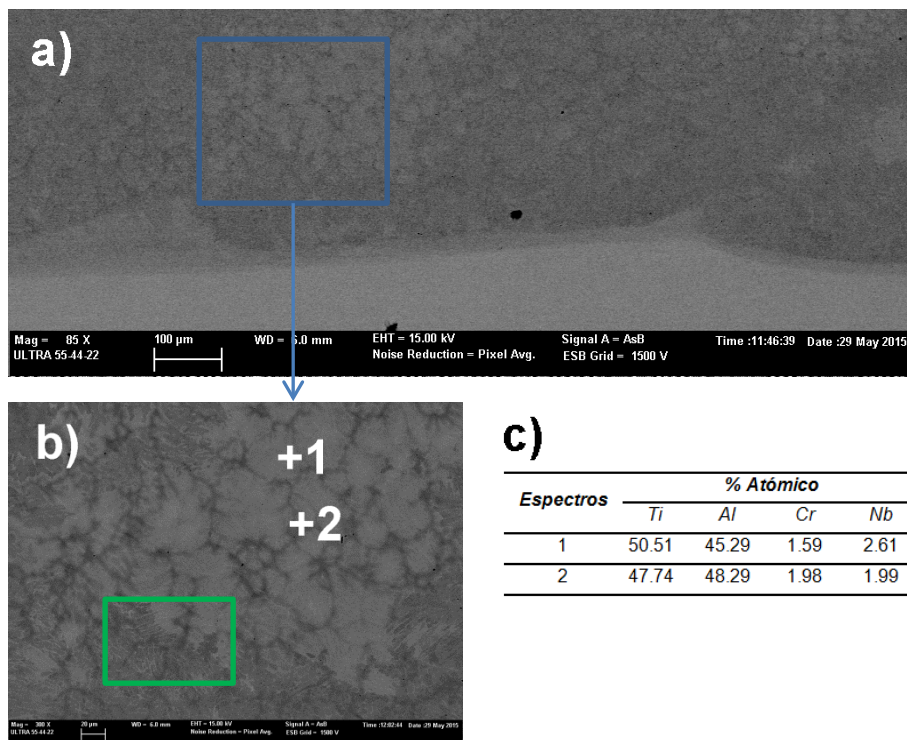


Figura 5.30. Observación por microscopía electrónica de emisión de campo (FE-SEM) del recubrimiento Rec01, a) Visión general a 85X, b) Detalle de la zona clara a 300X, c) Espectros de la figura 5.30b. El cuadro verde señala la siguiente zona de estudio

Se ha realizado la observación a mayores aumentos de la zona resaltada en color verde de la figura 5.30b, se tiene una imagen (Figura 5.31a) donde limitan la fase clara y la oscura y se observa en la ampliación (Figura 5.31b) de la fase clara, que esta posee bandas que pudiesen ser de Cr o Nb y en la figura 5.31c pequeñas lamelas de la fase oscura, donde se puede ver según los espectros que la fase clara corresponde a $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ y la fase oscura a $\gamma\text{-TiAl}$, según la proporción de porcentaje atómico obtenida en los espectros 1 y 2.

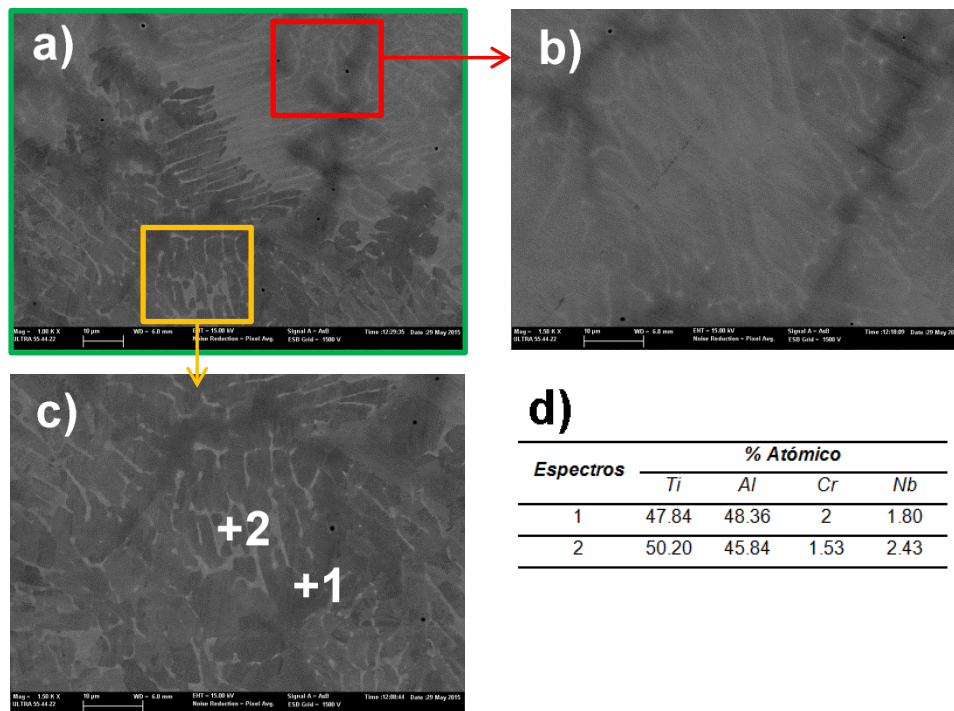


Figura 5.31. Observación por microscopía electrónica de emisión de campo (FE-SEM) del recubrimiento Rec01, a) Visión a 1000X de límite entre zona clara y oscura, b) Detalle de la zona clara a 1500X, c) Detalle de la zona oscura a 1500X, d) Espectros de la figura 5.31c

La observación del recubrimiento Rec04 a través de FESEM indica la presencia mayoritaria de fase clara α_2 -Ti₃Al en todo el recubrimiento y de fase oscura γ -TiAl en las zonas de refusión, en la figura 5.32a se tiene una visión general de estas zonas y en las figuras 5.32b y 5.32c se observa el detalle de las dos fases. Los recuadros señalados serán ampliados a continuación.

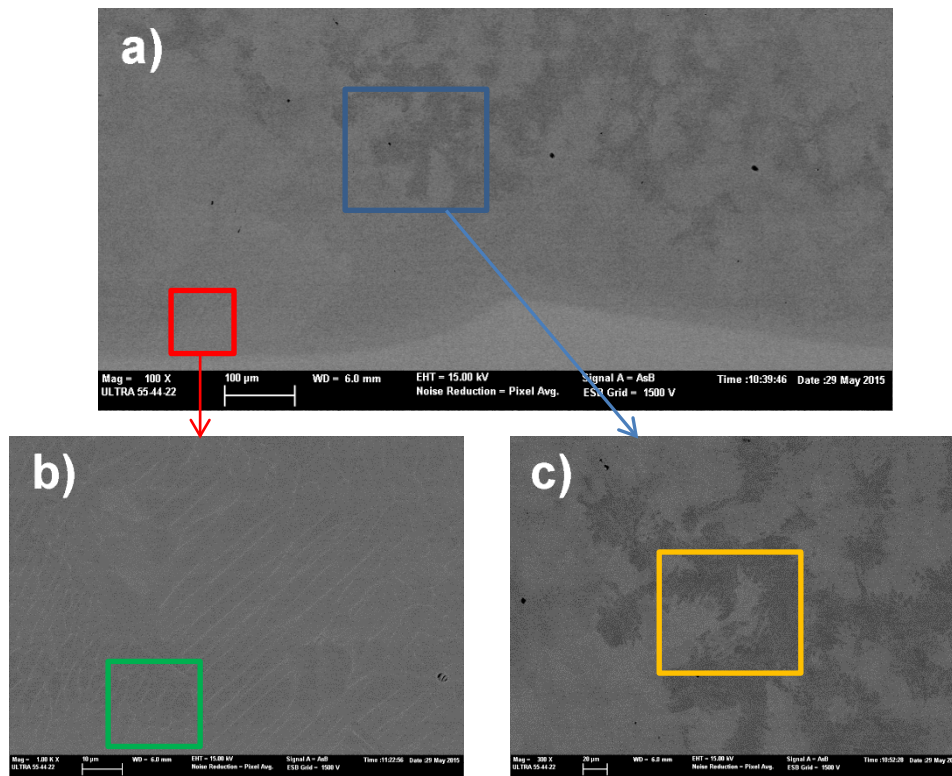


Figura 5.32. Micrografías por FESEM del recubrimiento Rec04, a) Visión a 100X donde se aprecia zonas claras y oscuras, b) Detalle de la zona clara a 1000X, c) Detalle de la zona oscura a 300X

Aparece en la figura 5.32b un recuadro verde que se ha ampliado en la siguiente figura (5.33a), donde se aprecia una microestructura tipo celular

que según los espectros, se tiene fase $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ (sum espectro) y regiones ricas en Cromo (Espectro 1). En la figura 5.34 se observa un detalle de la figura 5.32c, donde según los espectros 1 y 2 se tienen las dos fases ya identificadas $\gamma\text{-TiAl}$ (Espectro 1) y $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ (Espectro 2), en esta microestructura producto de la solidificación rápida propia del procesado láser.

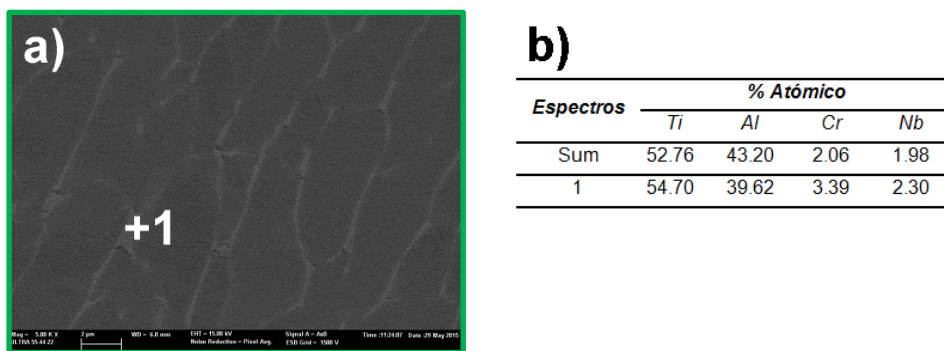


Figura 5.33. Micrografía FESEM del recubrimiento Rec04, a) Visión a 5000X de detalle resaltado en figura 5.32b, en la zona clara, b) Tabla de espectro de la figura de manera general y en espectro 1

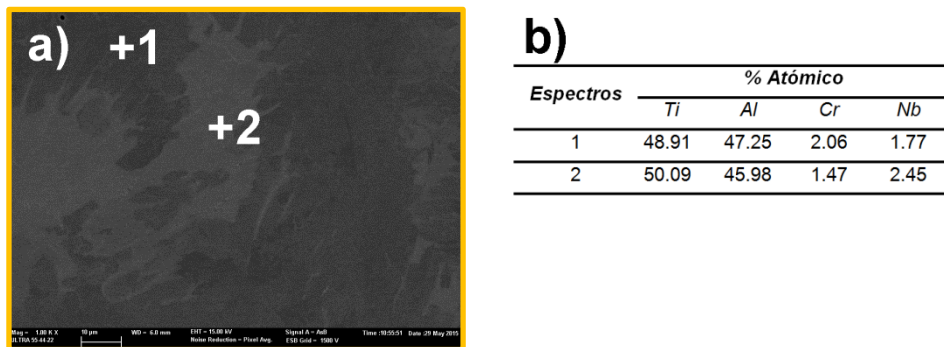


Figura 5.34. Observación por microscopía electrónica de emisión de campo (FE-SEM) del recubrimiento Rec04, a) Visión a 1000X de detalle de figura 5.32c, b) Tabla de espectro de la figura en espectros 1 y 2

Se puede observar que en los espectros de las figuras 5.30c (Espectro 1), 5.31d (Espectro 2) y 5.34b (Espectro 2), correspondientes a la fase clara identificada como α_2 -Ti₃Al cuando se compara con los espectros de la fase γ -TiAl, se observa una disminución del contenido de Cr y un aumento del contenido de Nb. Con respecto a la fase oscura γ -TiAl se tiene una proporción muy igual entre el aluminio y el titanio, con un ligero incremento de aluminio, un porcentaje atómico de Cr fijo en 2% y un contenido de Nb muy inferior al observado en α_2 -Ti₃Al. Por otro lado, la figura 5.33 presenta una zona correspondiente a la fase clara α_2 -Ti₃Al con porcentajes de acuerdo a lo esperado en el sum espectro, pero adicionalmente se señala con el espectro 1 unas bandas con composición más cercana al α_2 -Ti₃Al y zonas enriquecidas con una importante incorporación de Cr y Nb.

A través de microscopía electrónica de barrido se determinó la composición química por espectroscopia de energía dispersiva de Rayos X (EDS), en zonas cercanas a las huellas dejadas en el ensayo de microdureza Vickers para conocer la ubicación exacta del análisis. Este estudio de composición química muestra que los recubrimientos poseen la composición química (%Peso) esperada de la aleación Ti48Al2Cr2Nb (%at.) y puede verse la evolución de los elementos Ti, Al, Cr, Nb y V desde la superficie del recubrimiento hasta el sustrato, que se presenta en las siguientes cuatro figuras (5.35 a 5.38), donde se señala la zona de dilución (resaltada en un recuadro), la cual varía según el recubrimiento y su espesor. Puede verse a que distancia de la superficie disminuye el porcentaje de Aluminio, Niobio y Cromo, y como aumenta el porcentaje de Titanio y de Vanadio en la zona del sustrato.

Los porcentajes de Nb y Cr en los cuatro recubrimientos tienen tendencias opuestas, presentando complementariedad, es decir, cuando un porcentaje aumenta el otro disminuye, esto se debe a que al realizar la medición se pudo realizar en la zona rica en γ -TiAl o en α_2 -Ti₃Al. Como se ha observado anteriormente, γ -TiAl presenta más Cr y menos Nb que α_2 -Ti₃Al, por lo que no son elementos homogéneos en el recubrimiento.

Se ha determinado el porcentaje en peso promedio del titanio en los recubrimientos Rec01 y Rec02 igual a 60.85 ± 0.83 y de aluminio igual a 31.50 ± 0.97 , y para el grupo 2 de recubrimientos Rec03 y Rec04 se tiene de titanio 64.49 ± 1.99 y de aluminio 28.34 ± 1.78 , estos porcentajes permanecen casi constantes en todo el recubrimiento. Se espera según la composición química del polvo de partida un 59.2 % peso de titanio, 33.33% peso de aluminio, 2.7% Cr y 4.8% Nb, por lo que los resultados se consideran aceptables. Cabe destacar que para el grupo 2 se está obteniendo un mayor porcentaje de titanio y un menor porcentaje de aluminio, esto pudiese corresponder a una mayor cantidad de fase $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ observada en estos recubrimientos.

Se puede realizar una estimación teórica del porcentaje de $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ en los recubrimientos por grupos, utilizando la regla de la palanca, se conoce que la fase $\gamma\text{-TiAl}$ tiene un 36%Al en peso y la fase $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ tiene un 14%Al en peso, según el porcentaje en peso de aluminio determinado para el grupo 1 se obtiene un 20% α_2 y para el grupo 2 de los recubrimientos se obtiene un 37% α_2 , lo cual corresponde a lo observado hasta el momento.

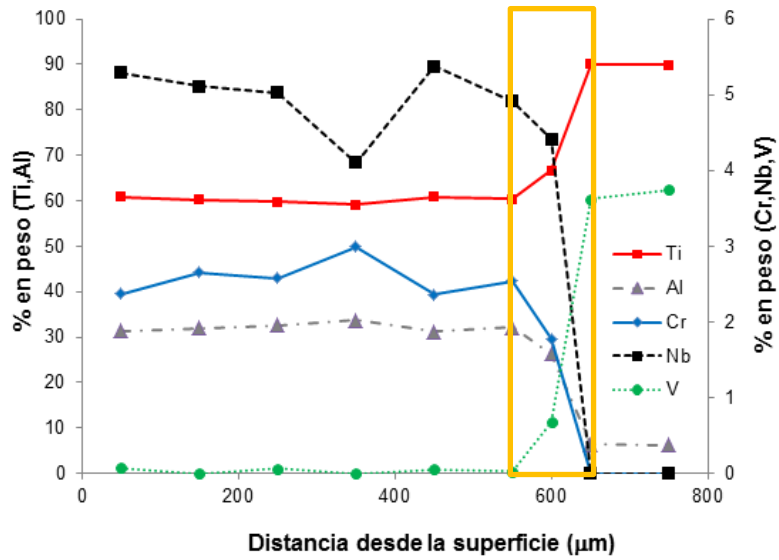


Figura 5.35. Evolución de la composición química del recubrimiento Rec01 desde la superficie hasta el sustrato

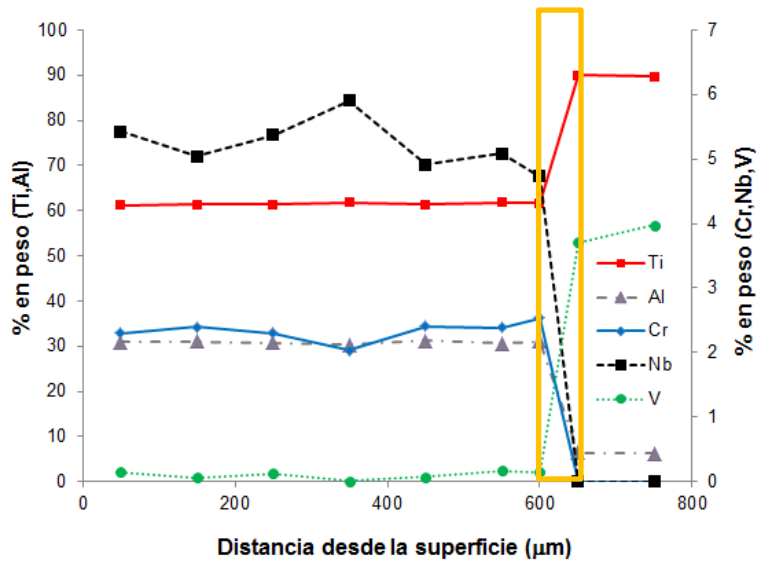


Figura 5.36. Evolución de la composición química del recubrimiento Rec02 desde la superficie hasta el sustrato

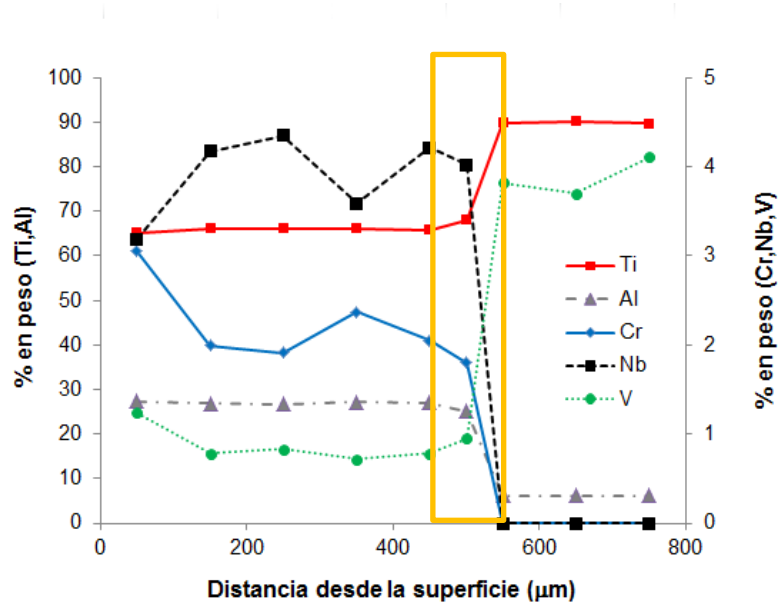


Figura 5.37. Evolución de la composición química del recubrimiento Rec03 desde la superficie hasta el sustrato

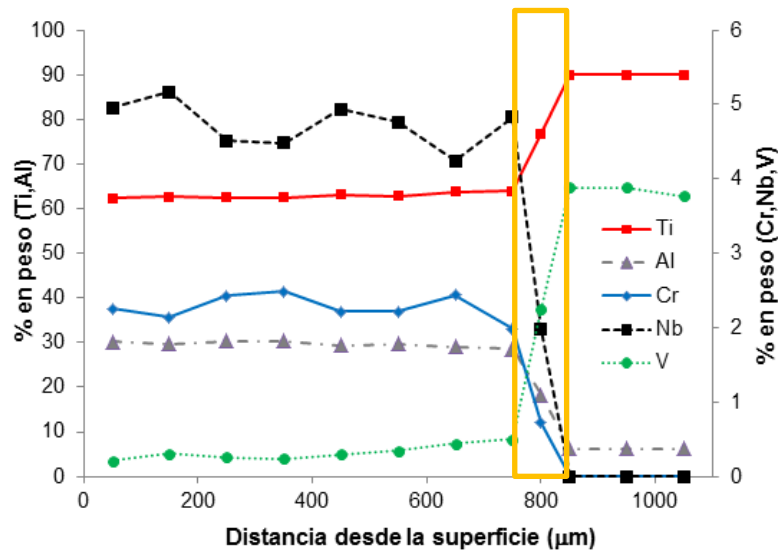


Figura 5.38. Evolución de la composición química del recubrimiento Rec04 desde la superficie hasta el sustrato

Después de obtenida la composición química de los recubrimientos, la identificación de fases por difracción de rayos X y la morfología y microestructura a través de microscopía óptica y electrónica, se procede a la caracterización mecánica en el siguiente apartado.

5.3 Evaluación de propiedades mecánicas de los recubrimientos

La caracterización mecánica comienza con la medición de la microdureza Vickers de los recubrimientos, la cual fue obtenida desde una distancia de 50 μm de la superficie del recubrimiento hasta el sustrato en las cuatro zonas de estudio (Inicio, mitad 1, mitad 2 y fin del recubrimiento) y se presenta en la siguiente tabla 5.9, donde puede verse que los recubrimientos Rec3 y Rec04 presentan una dureza mayor que la que se ha obtenido en los recubrimientos Rec01 y Rec02, obteniéndose valores promedio para Rec01 de 459 ± 63 HV, para Rec02 de 447 ± 64 HV, para Rec03 de 527 ± 79 HV y para Rec04 de 530 ± 34 HV (Zona sombreada de la tabla), también se ve en la tabla la dureza del metal base, obteniéndose promedios para Rec01 de 357 ± 12 HV, Rec02 de 343 ± 12 HV, Rec03 399 ± 27 HV y para Rec04 de 381 ± 16 HV.

La microdureza del recubrimiento está relacionada directamente con la microestructura, observándose anteriormente microestructuras similares para Rec01 y Rec02 por un lado y para Rec03 y Rec04 por otro.

Puede observarse en la figura 5.39 como varía la microdureza Vickers en función de la distancia medida desde la superficie del recubrimiento, identificándose las zonas correspondientes al recubrimiento, la zona de dilución que corresponde al sitio donde disminuye la dureza y varía según el recubrimiento debido a que poseen diferentes espesores y finalmente se observa la dureza del metal base o sustrato.

Tabla 5.9. Promedio de mediciones de dureza de recubrimientos Rec01, Rec02, Rec03 y Rec04, zonas sombreadas señalan el recubrimiento, zonas no sombreadas el sustrato

Distancia de la superficie (μm)	Dureza $\text{HV}_{0.1}$ (Kgf/mm ²) Rec01	Dureza $\text{HV}_{0.1}$ (Kgf/mm ²) Rec02	Dureza $\text{HV}_{0.1}$ (Kgf/mm ²) Rec03	Dureza $\text{HV}_{0.1}$ (Kgf/mm ²) Rec04
50	447±66	429±43	586±34	537±38
150	448±79	455±82	467±63	524±19
250	445±47	474±65	550±31	532±30
350	462±55	474±65	592±25	538±30
450	470±43	448±74	475±35	535±48
550	449±48	487±35	427±12	512±67
650	397±68	349±16	402±5	519±25
750	356±15	344±12	414±21	526±50
850	363±16	345±6	399±50	391±9
950	359±10	341±11	373±17	378±18
1050	353±6	341±8	391±24	380±17
1150	355±14	341±11	407±26	374±26

Puede verse que el recubrimiento Rec03 no presenta homogeneidad en su dureza. Se ha colocado en la gráfica adicionalmente el perfil de microdureza del cordón 2 y se observa que la dureza es superior, esto se debe al efecto térmico que tiene el porcentaje de solape en el recubrimiento, un mayor solape pudiese producir una microdureza mayor y más cercana a la del cordón. El primer cordón presenta una solidificación rápida, a partir del segundo cordón por efecto del solape de cordones existirán diferentes zonas, una zona interna refundida y solidificada de nuevo, una zona en la parte superior del cordón que se templará dos veces y una zona cercana al sustrato revenida. Por enfriamientos y calentamientos distintos, hay acumulación térmica que afectará tanto al recubrimiento como al sustrato [Cao et al. 2013]

Puede observarse en la figura 5.39 que los valores de dureza de los recubrimientos Rec01 y Rec02 son muy similares, la dureza de los recubrimientos Rec03 y Rec04 es superior, observándose que la dureza del recubrimiento Rec03 presenta valores que varían mucho, debido a que la microestructura es acicular de diferentes tamaños como se observa en la figura 5.29c, y esto hace que el recubrimiento no sea homogéneo.

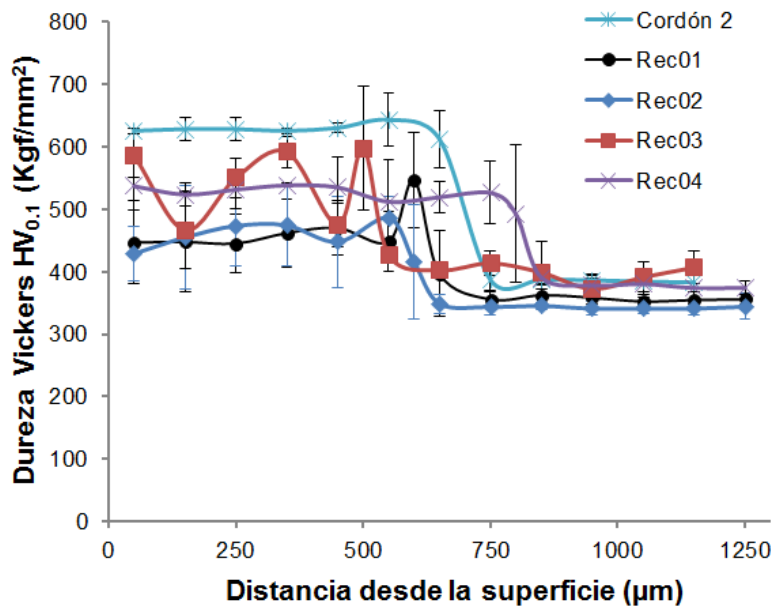


Figura 5.39. Gráfica donde se representa la microdureza Vickers en función de la distancia medida desde la interfase recubrimiento al sustrato

Ensayos de nanoindentación:

Se han determinado la dureza y el modulo elástico tanto del sustrato como de los recubrimientos, a través de ensayos de nanoindentación, en una matriz de 5 x 4 nanoindentaciones a 100 µm de la superficie del recubrimiento y a continuación se presentan los resultados en la tabla 5.10 junto

con los valores de microdureza Vickers anteriormente obtenidos; se observa que los valores de dureza obtenidos están relacionados con la microestructura de los recubrimientos, se tienen valores reportados de 5.69 GPa para la aleación Ti48Al2Cr2NbB por Xia y colaboradores [Xia et al. 2002], en cuanto al módulo elástico que varía entre 145 y 157 GPa para los recubrimientos sin estar afectado por la microestructura, con valores reportados de 176 GPa [Xia et al. 2002]. Se obtiene menor dureza y menor módulo elástico para el sustrato, los valores obtenidos son congruentes con los reportados por Wang [Wang et al. 2006], con dureza de 4 GPa y módulo elástico de 150 GPa. Por otro lado, se observa que existe coherencia entre los valores de microdureza Vickers y dureza por nanoindentación obtenidos, separando a los recubrimientos en dos grupos según su microestructura.

Tabla 5.10. Promedio de mediciones de dureza y módulo elástico obtenidos por nanoindentación

Muestras	Microdureza Vickers (GPa)	Dureza (GPa)	Módulo elástico (GPa)
Sustrato	3.77±0.15	3.85±0.17	132.83±1.49
Rec01	4.76±0.36	4.91±0.33	157.62±3.17
Rec02	4.63±0.25	4.93±0.40	145.44±2.91
Rec03	5.03±0.84	5.88±0.21	147.13±2.06
Rec04	5.31±0.16	5.52±0.47	157.72±6.70

Ensayos de flexión:

De los ensayos de flexión a tres puntos en muestras obtenidas de los recubrimientos en sentido longitudinal (L) y transversal (T), realizados con la finalidad de evaluar la resistencia y ductilidad del conjunto recubrimiento-sustrato, así como evaluar la adherencia del recubrimiento al sustrato, considerando que son materiales con distintas propiedades mecánicas, se han obtenido los siguientes resultados.

En primer lugar, se observa en la figura 5.40 las muestras de los recubrimientos Rec01 y Rec02 ensayadas y en la figura 5.41 las muestras de los recubrimientos Rec03 y Rec04, donde puede verse la falla en los recubrimientos de las muestras obtenidas tanto transversalmente como longitudinalmente, este estudio se complementará con observación a través de microscopía electrónica en el siguiente capítulo.

Del ensayo se obtienen la carga aplicada, el desplazamiento entre mordazas, la deflexión (δ) en mm y el tiempo. De allí se ha calculado el esfuerzo a flexión (σ_P) y la deformación a flexión (ϵ_b) para el sustrato y los recubrimientos y se presenta en las siguientes gráficas para las muestras transversales y longitudinales en las figuras 5.42 y 5.43.

De las gráficas esfuerzo nominal a flexión vs deformación se puede observar que el recubrimiento Rec03 presenta un comportamiento similar al sustrato en la zona elástica, los recubrimientos Rec01 y Rec02 presentan un comportamiento similar entre ellos, aunque el Rec01 tiene mayor ductilidad y ambos poseen menor resistencia que el sustrato y que Rec03. Por otro lado, el recubrimiento Rec04 tiene una menor resistencia y aunque se observa una gran ductilidad, se pueden ver escalones en la curva que señalan la presencia de fallas (grietas y/o delaminación) en el recubrimiento a muy bajos esfuerzos.

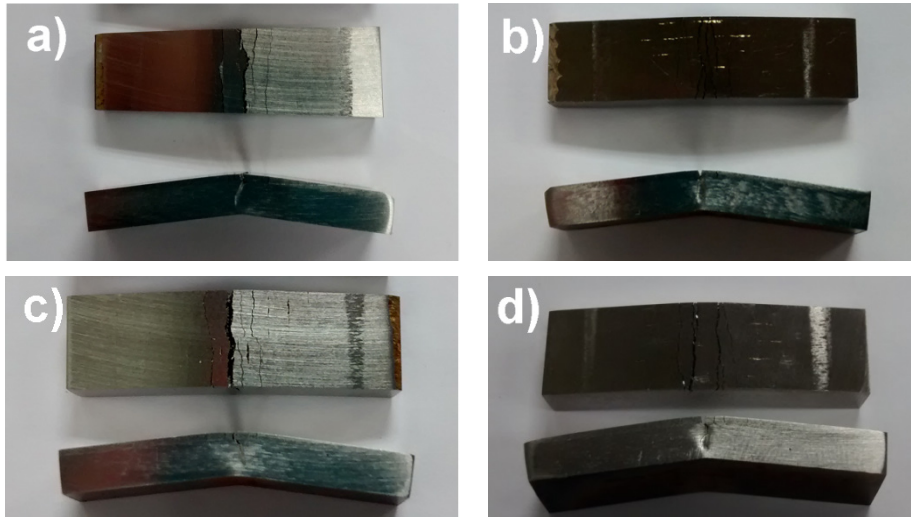


Figura 5.40. Muestras ensayadas a flexión de recubrimientos, a) Rec01 muestra transversal, b) Rec01 muestra longitudinal, c) Rec02 muestra transversal y d) Rec02 muestra longitudinal

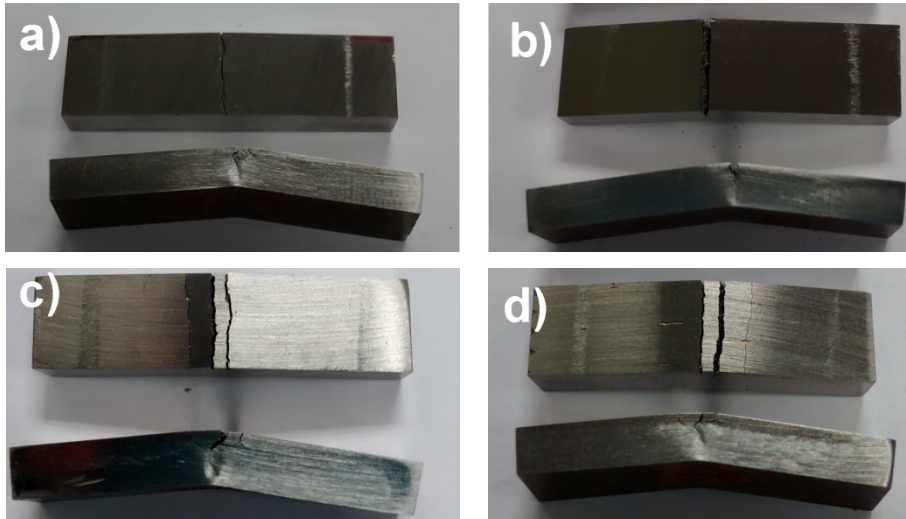


Figura 5.41. Muestras ensayadas a flexión de recubrimientos, a) Rec03 muestra transversal, b) Rec03 muestra longitudinal, c) Rec04 muestra transversal y d) Rec04 muestra longitudinal

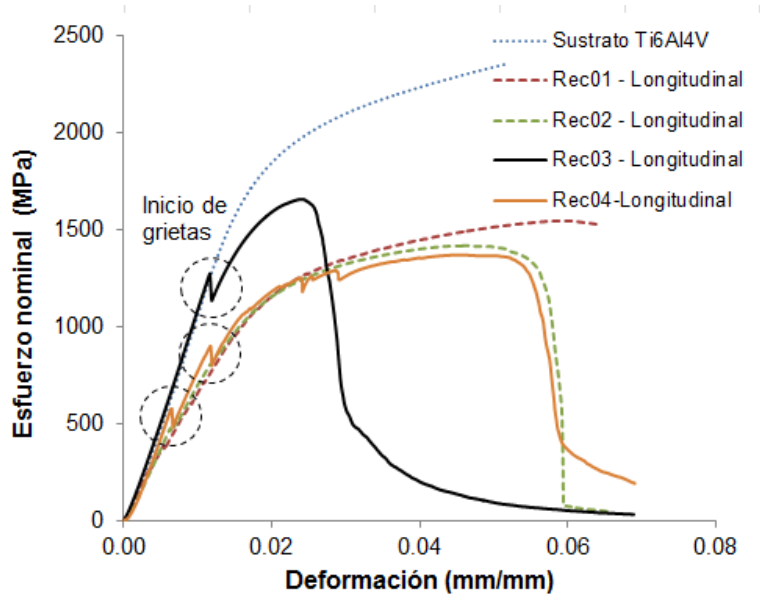


Figura 5.42. Curvas Esfuerzo nominal a flexión (σ_p) vs Deformación a flexión (ϵ_b), de muestras longitudinales

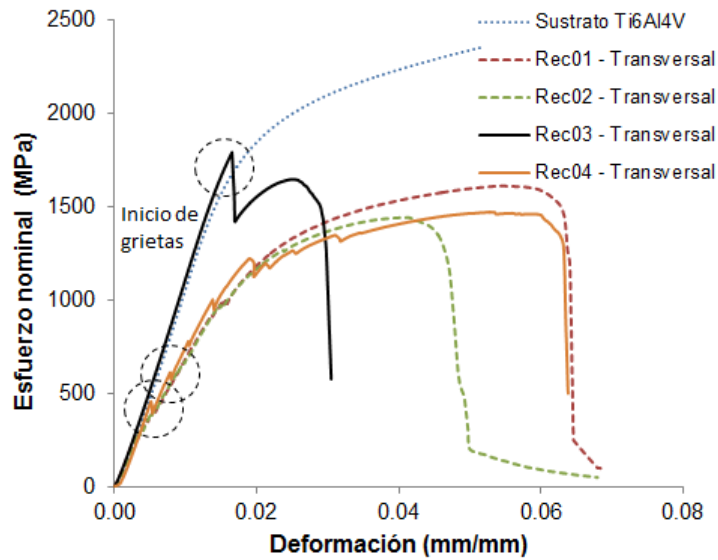


Figura 5.43. Curvas Esfuerzo nominal a flexión (σ_p) vs Deformación a flexión (ϵ_b), de muestras transversales

El límite elástico se ha determinado por el método offset a una deformación del 0.2%, en los casos en que no se produzca ningún evento (grieta o delaminación) observable en la curva antes de este punto, para el resto de las muestras será igual al esfuerzo de falla; el esfuerzo de falla será el que se observe al producirse una falla en el recubrimiento y el módulo elástico a flexión se ha calculado como la pendiente de la recta en la zona elástica, la resistencia máxima reportada corresponderá al valor máximo de esfuerzo a flexión sin importar la ocurrencia de falla en el recubrimiento, con el fin de poder comparar el comportamiento de los recubrimientos y la influencia de la afectación térmica que se ha producido en el sustrato, en la tabla 5.11 pueden observarse los resultados obtenidos, de valores promedio de los ensayos realizados.

Se observa que el recubrimiento Rec03 tiene el mejor comportamiento a flexión por presentar el mayor esfuerzo de falla más allá del límite elástico y un comportamiento similar al sustrato en la zona elástica hasta su fractura, su resistencia es elevada y tiene menor agrietamiento.

Se decide graficar el límite elástico en función de la energía específica del láser para cada condición en las muestras transversales y longitudinales de los recubrimientos para observar su influencia. Como puede verse en la figura 5.44 el límite elástico aumenta con la energía específica del láser hasta la condición del Rec03 con energía de 90 J/mm^2 , a partir de allí para energías del láser superiores entre 90 y 180 J/mm^2 este comportamiento cambia y la cantidad de energía aportada posiblemente no favorece el comportamiento a flexión, por observarse una gran disminución del límite elástico para el recubrimiento Rec04. Debe considerarse que las diferencias entre los recubrimientos Rec01, Rec02 y Rec03 radican en un aumento de la potencia del láser y que para la obtención del recubrimiento Rec04 se ha disminuido la velocidad, la potencia y el caudal de polvo y algunos de estos parámetros pudiesen estar afectando esta propiedad, particularmente para este recubrimiento.

Tabla 5.11. Resumen de propiedades mecánicas obtenidas del ensayo de flexión a tres puntos

Muestra	Límite elástico (MPa)	Resistencia Máxima (MPa)	Modulo Elástico a flexión (GPa)	Esfuerzo de Falla (MPa)	Deformación a la falla (%)
Ti6Al4V	1792.32±13	2354.63±11	110.77±1	-	-
Rec01-L	239.48±25	1394.43±26	66.50±30	239.48±25	0.33
Rec01-T	259.08±28	1494.01±16	71.13±40	259.08±28	0.29
Rec02-L	376.54±142	1371.46±1	77.06±80	376.54±142	0.48
Rec02-T	269.75±31	1431.81±31	74.83±0.32	269.75±31	0.37
Rec03-L	1410.15±95	1663.96±37	115.05±20	1527.29±94	1.54
Rec03-T	1697.52±42	1794.09±20	117.29±10	1794.09±20	1.69
Rec04-L	556.49±99	1333.88±8	105.25±60	556.49±99	0.62
Rec04-T	407.50±72	1421.70±11	106.24±40	407.50±72	0.45

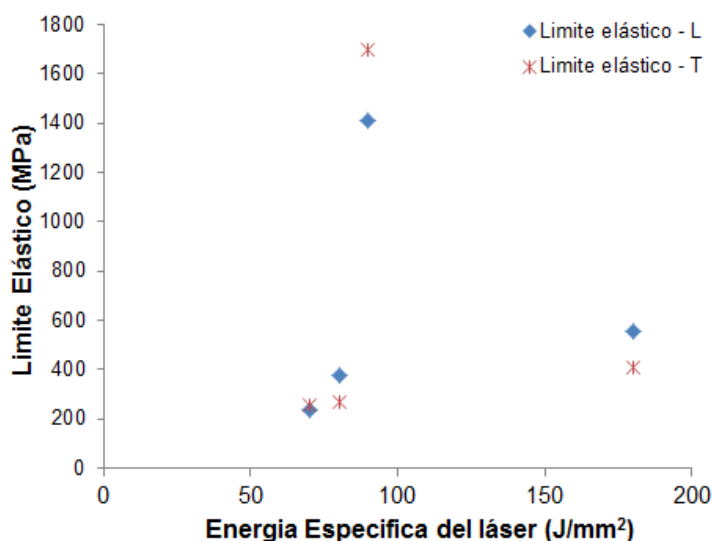


Figura 5.44. Evolución del límite elástico a flexión con respecto a la Energía específica del láser para muestras transversales (T) y longitudinales (L) de los recubrimientos.

5.4 Evaluación del comportamiento tribológico de los recubrimientos

La evaluación del comportamiento a fricción y desgaste se ha realizado a temperatura ambiente y a elevada temperatura (500°C) con ensayos de desgaste en seco a partir de los cuales se han obtenido los siguientes resultados.

Coeficiente de fricción:

Las figuras 5.45 a y b muestran los cambios en el coeficiente de fricción del sustrato y los recubrimientos, en función de la distancia de deslizamiento, donde se observa claramente el estado estacionario a partir de 200 m, haciendo posible obtener el coeficiente de fricción; durante este estado se presenta un mayor rango de valores a temperatura ambiente que a elevada temperatura.

Para el sustrato se tiene un coeficiente de fricción que va desde 0.40 a 0.50 a temperatura ambiente y luego disminuye hasta 0.45 a elevada temperatura, con respecto a los recubrimientos, se encuentran coeficientes de fricción, a temperatura ambiente, entre 0.70 y 1.00 y se observa una disminución a elevada temperatura. El sustrato presenta menor coeficiente de fricción que los recubrimientos a temperatura ambiente y a elevada temperatura.

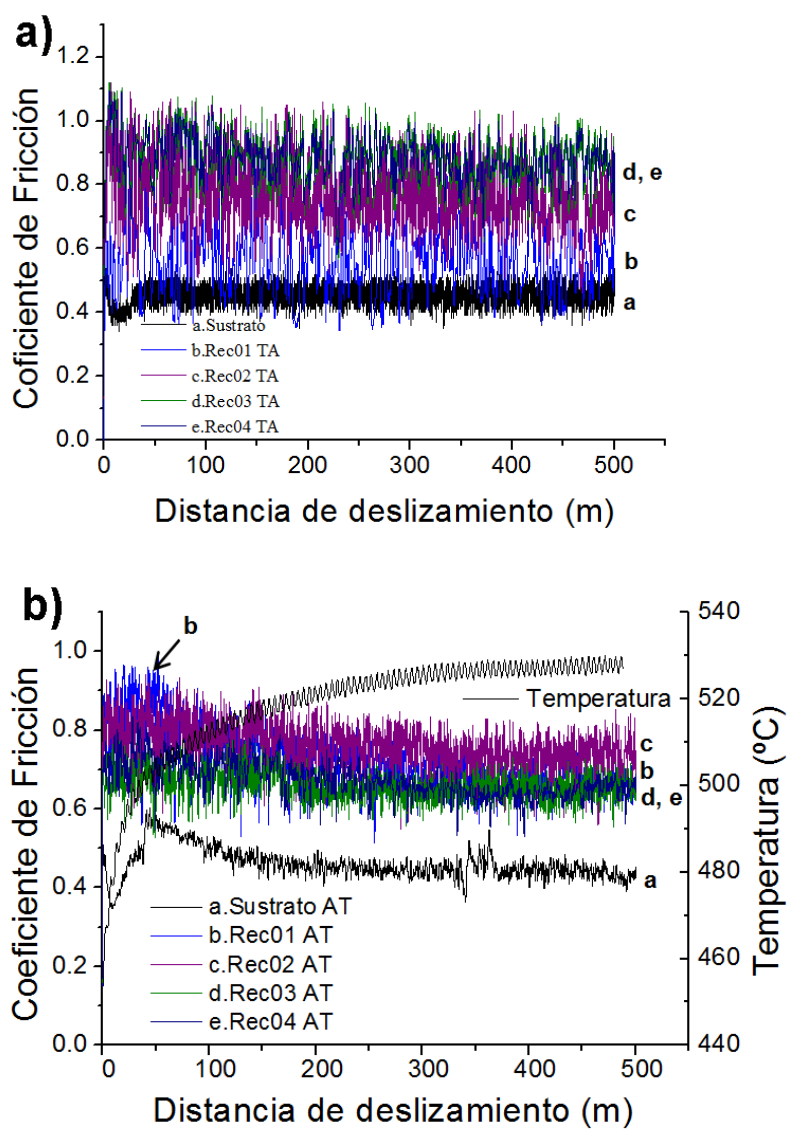


Figura 5.45. Coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento del sustrato y los recubrimientos. a) Temperatura Ambiente (TA). b) Alta temperatura (AT)

Tasa de desgaste a temperatura ambiente y alta temperatura:

El volumen removido y la tasa de desgaste han sido obtenidos como se indicó en la sección 4.5, los resultados se presentan en la tabla 5.12 para cada condición. En la figura 5.46 puede verse que a temperatura ambiente se tiene una mayor tasa de desgaste para el sustrato al compararlo con los recubrimientos (más del doble), lo que significa que el sustrato presenta un mayor volumen removido debido a la abrasión y en este caso puede atribuirse principalmente a que presenta menor dureza que los recubrimientos, el recubrimiento Rec01 presenta la menor tasa de desgaste. El sustrato disminuye su tasa de desgaste a elevadas temperatura, presentando una mayor deformación plástica en caliente y la formación de óxidos de TiO_2 en este caso favorece su comportamiento a desgaste.

Tabla 5.12. Resumen de resultados de ensayos de desgaste

Muestra	Temperatura del ensayo (°C)	Coefficiente de fricción (Adim)	Volumen removido (mm^3)	Tasa de desgaste, k ($10^{-4} mm^3/(N \cdot m)$)
Sustrato Ti6Al4V	24	0.43 ± 0.03	3.62 ± 0.21	7.24 ± 0.42
	500	0.45 ± 0.05	1.79 ± 0.02	3.59 ± 0.52
Recubrimiento Rec01	24	0.57 ± 0.01	0.97 ± 0.03	1.95 ± 0.06
	500	0.69 ± 0.01	2.32 ± 0.29	4.64 ± 0.59
Recubrimiento Rec02	24	0.77 ± 0.01	1.34 ± 0.10	2.69 ± 0.20
	500	0.64 ± 0.10	2.19 ± 0.08	4.39 ± 0.17
Recubrimiento Rec03	24	0.86 ± 0.04	1.45 ± 0.13	2.91 ± 0.28
	500	0.63 ± 0.03	3.69 ± 0.49	7.39 ± 0.99
Recubrimiento Rec04	24	0.83 ± 0.02	1.34 ± 0.09	2.69 ± 0.18
	500	0.71 ± 0.06	2.29 ± 0.18	4.58 ± 0.37

Para los recubrimientos a elevadas temperaturas se observa que la tasa de desgaste es superior a la del sustrato, el sustrato tiene una tasa de desgaste un 20% menor que los recubrimientos Rec01, Rec02 y Rec04, lo

cual no se esperaba, pero se atribuye a que la temperatura alcanzada durante el ensayo puede promover la presencia de óxidos de TiO_2 y Al_2O_3 en una capa o varias capas no compactas que se desintegran y las partículas desprendidas actúan como un tercer cuerpo, que contribuyen a agravar el desgaste abrasivo, lo cual hace que no se mejore la resistencia al desgaste. El recubrimiento Rec03 aumento más del doble su tasa de desgaste, siendo el que peor resistencia al desgaste presenta a esta temperatura.

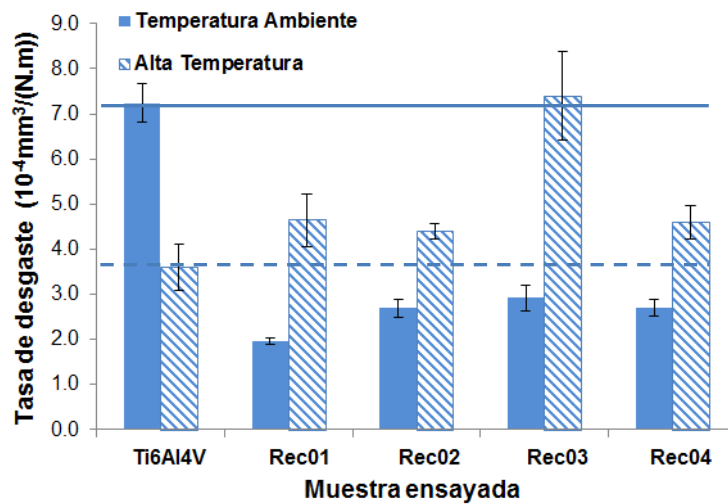


Figura 5.46. Tasa de desgaste de sustrato y recubrimientos a temperatura ambiente (TA) y a alta temperatura (AT), la línea continua destaca la tasa de desgaste del sustrato a temperatura ambiente y la línea punteada la tasa de desgaste a elevada temperatura.

Es necesario observar las huellas de desgaste a través de microscopía electrónica de barrido para evaluar los mecanismos de desgaste y diferenciar las posibles causas del comportamiento que presentan el sustrato y los recubrimientos, por lo que se presentan en la figura 5.47 las imágenes obtenidas, las cuales muestran la superficie de la pista de desgaste caracterizada por valles y surcos paralelos, que siguen la dirección del desliza-

miento dejada por la bola, lo cual se espera debido a que la dureza de la bola es superior a la del recubrimiento y el sustrato.

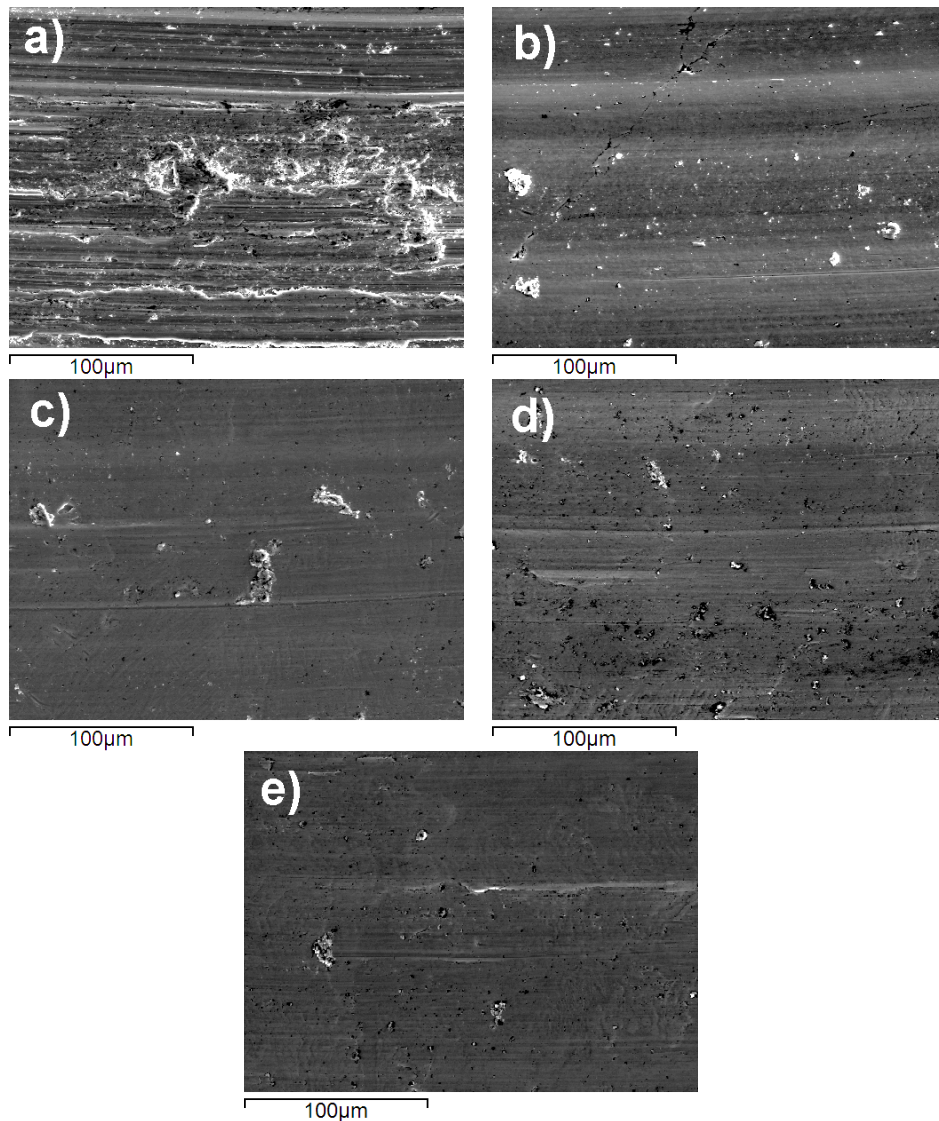


Figura 5.47. Huellas de desgaste del ensayo a temperatura ambiente, observadas a través de MEB a 500X, a) Sustrato, b) Recubrimiento Rec01, c) Recubrimiento Rec02, d)Recubrimiento Rec03,e) Recubrimiento Rec04

A temperatura ambiente, se tiene para el sustrato que la morfología observada sugiere un mecanismo de desgaste abrasivo severo con marcada deformación plástica (figura 5.47a), desprendimientos por adhesión y surcos profundos, la bola penetra el recubrimiento produciendo microcortes y arado, debido a la baja dureza del sustrato. Por otro lado se observa, para los recubrimientos a temperatura ambiente, abrasión pura sin modificación superficial profunda (figura 5.47b a d), se observa también menos surcos, correspondiendo esto a la mejora que proporciona el recubrimiento, debido a que la dureza del recubrimiento es superior a la del sustrato (~500 HV del intermetálico frente a ~320 HV del sustrato).

A temperatura ambiente se observa el perfil 3D de las huellas en la figura 5.48, mostrando que la huella del sustrato es más profunda y más ancha que la de los recubrimientos (figura 5.48a), lo que se corresponde con una menor tasa de desgaste por parte de los mismos. Puede observarse también la deformación plástica del sustrato. Debe resaltarse que todos los recubrimientos presentan similar comportamiento a temperatura ambiente, una huella estrecha y poco profunda.

A elevada temperatura, se tiene para el sustrato desgaste abrasivo severo con deformación plástica y adhesión de partículas de óxidos formadas durante el ensayo, con análisis puntuales de composición química obtenidos por EDS, se observa en la figura 5.49a para los espectros 1 y 2 la presencia de un porcentaje considerable de oxígeno; más oxígeno y menos aluminio en la zona del espectro 1, asociado esto a la presencia de óxidos producidos durante el ensayo y que en este caso han quedado sobre la muestra.

Para el recubrimiento Re01, el espectro 1 corresponde a una zona con un alto contenido de oxígeno cercano al que se tendría con TiO_2 , lo cual puede ser factible a la temperatura de ensayo, el espectro 2 señala una zona correspondiente al porcentaje en peso del recubrimiento, se observa en el recubrimiento Rec02 (al igual que para Rec01) poca abrasión, poca deformación plástica y adhesión de partículas de óxidos (Fig. 5.49b y c). Para el Rec02 (Figura 5.49c) se observa en la zona del espectro 1 la presencia de

óxidos y para el 2 una pequeña cantidad de oxígeno, al igual que para los recubrimientos Rec03 y Rec04 (Figuras 5.49 d y e).

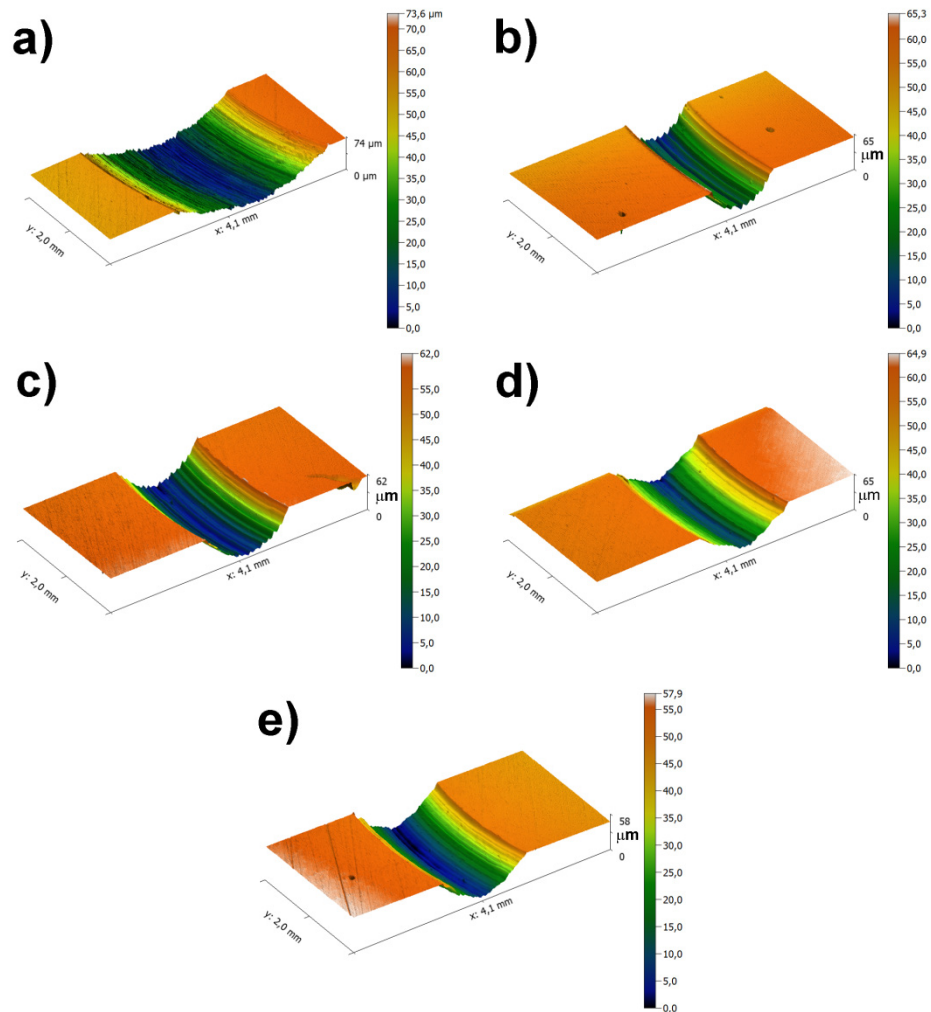


Figura 5.48. Perfil 3D de huellas de desgaste de ensayos a temperatura ambiente, a) Sustrato, b) Recubrimiento Rec01, c) Recubrimiento Rec02, d) Recubrimiento Rec03, e) Recubrimiento Rec04

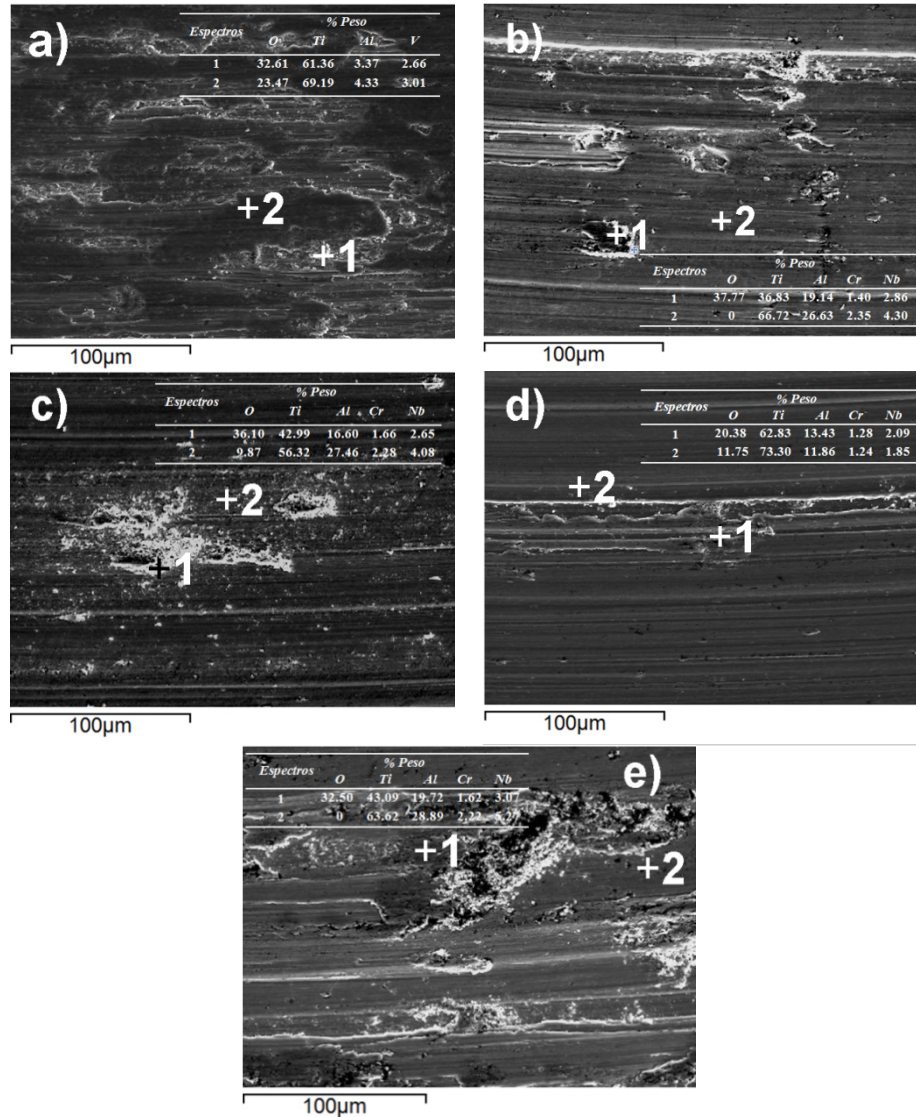


Figura 5.49. Huellas de desgaste del ensayo a elevada temperatura observadas a través de MEB a 500X, a) Sustrato, b) Recubrimiento Rec01, c) Recubrimiento Rec02, d) Recubrimiento Rec03, e) Recubrimiento Rec04

Para el recubrimiento Rec03 se tiene que el desgaste predominantemente es abrasivo con mayor arado que el observado a temperatura ambiente y

poca deformación plástica, así como menos cantidad de óxidos adheridos a la superficie de la muestra ensayada (Fig.5.49d). Y para el recubrimiento Rec04 gran deformación plástica, abrasión y también adhesión (Fig. 5.49e). Estos mecanismos así como la microestructura inicial influyen en la tasa de desgaste.

Con respecto a los perfiles 3D obtenidos de las huellas del ensayo a elevadas temperaturas, se observa similar profundidad de huella entre el sustrato y los recubrimientos Rec01, Rec02 y Rec04, el recubrimiento Rec03 presenta una mayor profundidad de huella y gran deformación plástica, lo que se asocia a la tasa de desgaste reportada para este recubrimiento a elevada temperatura, en la huella del sustrato se observa con gran deformación plástica debido a la deformación en caliente, los perfiles pueden observarse en la figura 5.50.

La resistencia al desgaste se evalúa en función de la tasa de desgaste que está relacionada con el volumen removido, de los mecanismos de desgaste y del comportamiento a fricción, en este caso se obtiene que a temperatura ambiente los recubrimientos presentan mejor resistencia al desgaste que el sustrato, con un coeficiente de fricción mayor.

A elevadas temperaturas los recubrimientos presentan una tasa de desgaste mayor que el sustrato que dependiendo de la aplicación deberá estudiarse si se considera aceptable o no. Por otro lado, es conveniente analizar el comportamiento a desgaste en función de la microestructura inicial y específicamente de lo que se espera de los recubrimientos a 500°C.

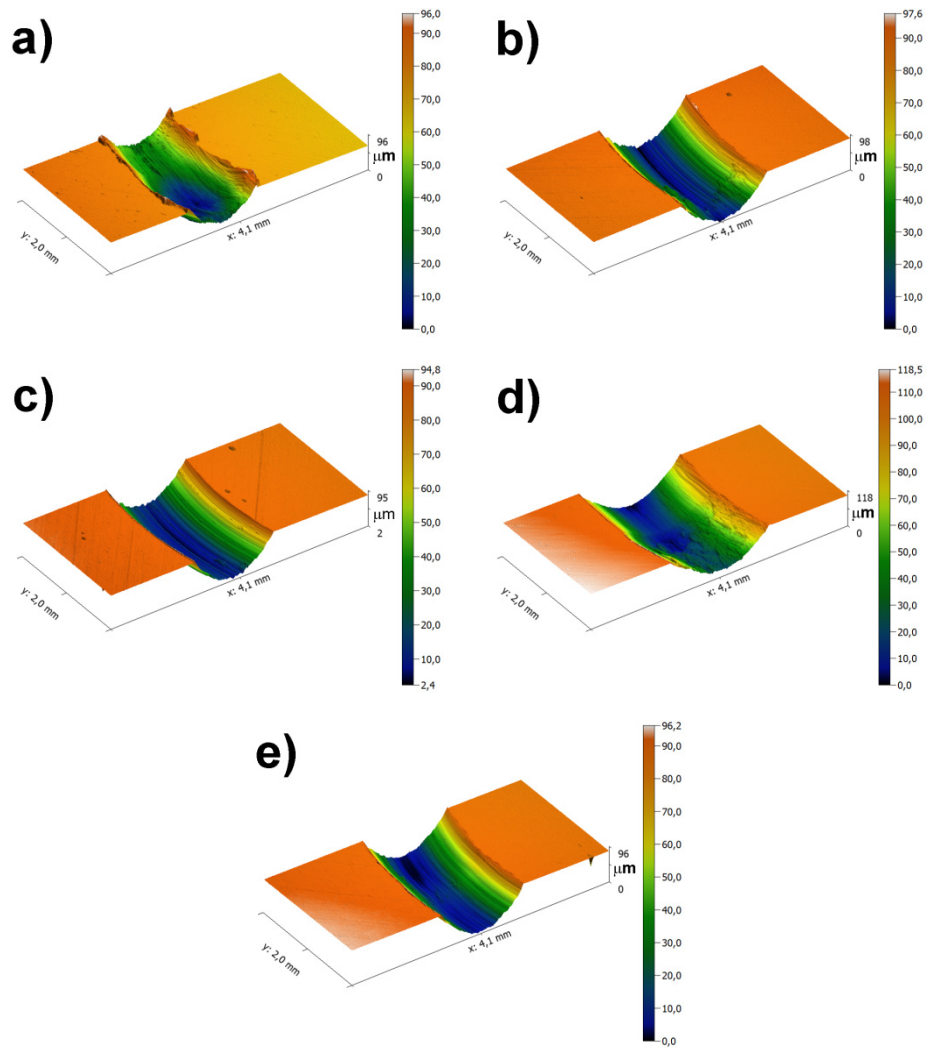


Figura 5.50. Perfil 3D de huellas de desgaste de ensayos a elevada temperatura, a) Sustrato, b) Recubrimiento Rec01, c) Recubrimiento Rec02, d) Recubrimiento Rec03, e) Recubrimiento Rec04

5.5 Evaluación de resistencia a la oxidación de los recubrimientos

La evaluación de la resistencia a la oxidación del sustrato y los recubrimientos se efectúa en función de la ganancia de peso obtenida de los ensayos y de las características de las capas de óxidos formadas, para ello se presentan a continuación los resultados obtenidos.

Ganancia de peso:

1. Los ensayos isotérmicos realizados a 800°C con tiempo de permanencia en el horno de 5, 10, 25, 50, 100 y 150 horas, arrojaron una ganancia de peso normalizada que puede observarse en la figura 5.51a, donde se aprecia que el sustrato tiene una ganancia de peso normalizada diez veces mayor que los recubrimientos. En la figura 5.51b se aprecia la ganancia de peso de los recubrimientos para ver diferencias entre ellos. Se observa que se pueden dividir en dos grupos, un primer grupo formado por Rec01 y Rec02 presenta una menor ganancia de peso y un segundo grupo formado por Rec03 y Rec04 con mayor ganancia de peso, estos grupos se diferencian en cuanto a su microestructura.

2. Los ensayos termogravimétricos, se realizaron con un ciclo con permanencia a 800°C por 180 min (3 horas) y puede verse en la figura 5.52 la temperatura registrada en el ensayo, la ganancia de peso obtenida para el sustrato y para un recubrimiento del grupo 2 (Rec04). El sustrato presenta mayor ganancia de peso que el recubrimiento, el recubrimiento Rec04 presenta igual comportamiento que el sustrato al aumentar su ganancia de peso con el tiempo de permanencia a 800°C, se aprecia en las curvas dos cambios de pendiente, uno cuando la temperatura comienza a permanecer constante y el segundo cuando se comienza el enfriamiento en el horno. En la tabla 5.3 se observa la ganancia de peso normalizada (mg/mm^2), para el sustrato y los recubrimientos ensayados.

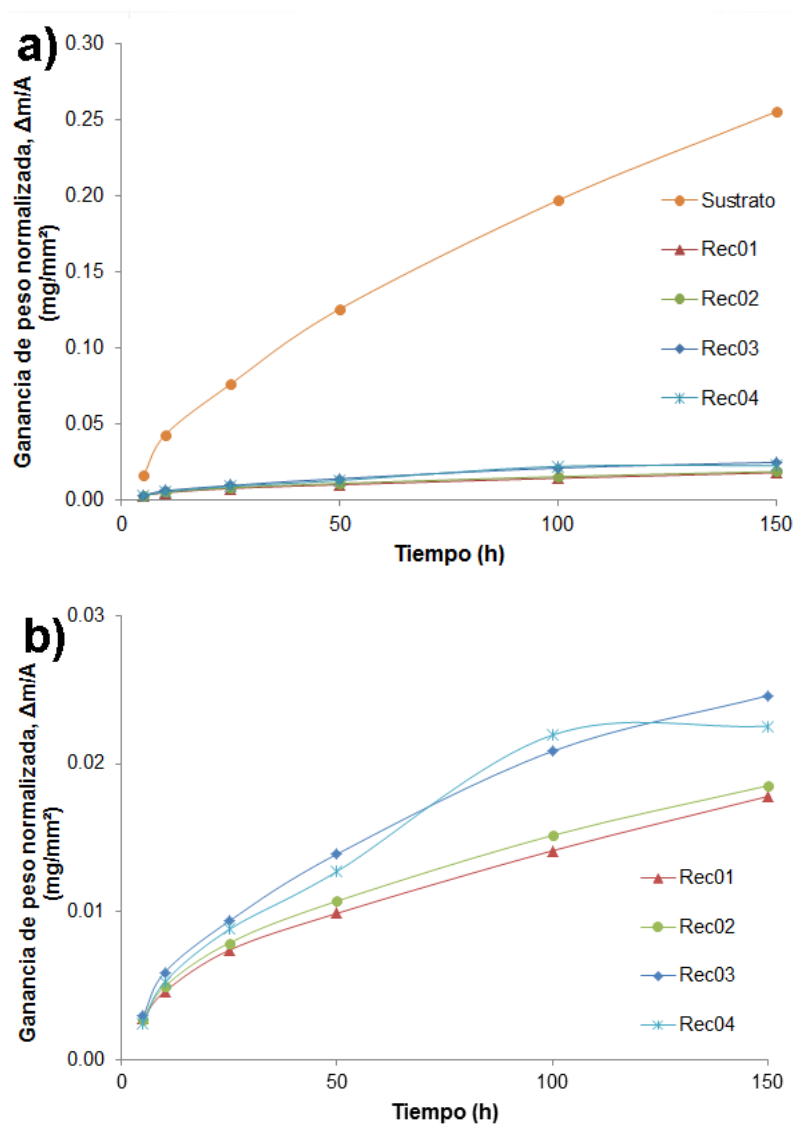


Figura 5.51. Ganancia de peso normalizada en función del tiempo de oxidación para ensayos de oxidación isotérmicos, a) Sustrato y recubrimientos, b) Recubrimientos Rec01, Rec02, Rec03 y Rec04, donde se aprecia que se separan en dos grupos

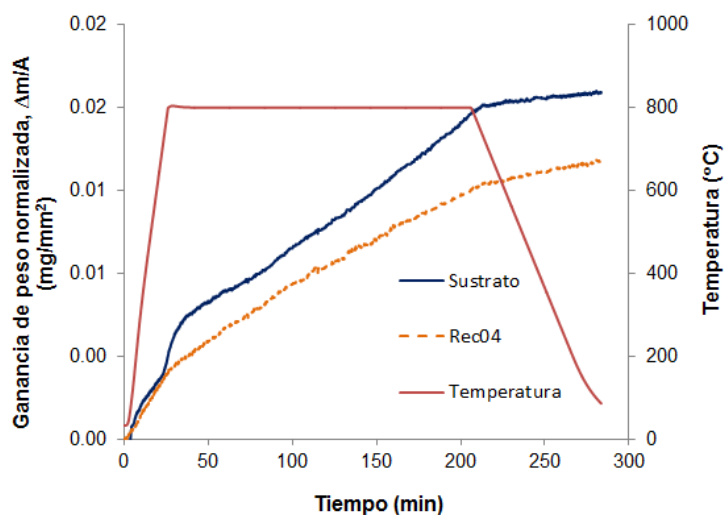


Figura 5.52. Ganancia de peso normalizada en función del tiempo de oxidación para ensayos termogravimétricos del sustrato y recubrimiento Rec04

Tabla 5.13. Ganancia de peso normalizada (mg/mm^2) en función del tiempo de oxidación para ensayos termogravimétricos e Isotérmicos

Muestra	TGA	Ensayos Isotérmicos					
	3 h	5 h	10 h	25 h	50 h	100 h	150 h
Sustrato	0.0131	0.0159	0.04271	0.0761	0.1254	0.1968	0.2550
Rec01	0.0007	0.0027	0.00460	0.0074	0.0098	0.0141	0.0177
Rec02	-	0.0026	0.00495	0.0078	0.0107	0.0151	0.0185
Rec03	-	0.0029	0.00590	0.0093	0.0138	0.0208	0.0245
Rec04	0.0017	0.0024	0.00520	0.0088	0.0127	0.0219	0.0225

Caracterización de óxidos obtenidos en los ensayos termogravimétricos:

Durante estos ensayos se formó una capa de óxidos sobre el sustrato y sobre los recubrimientos, esta capa se observó a través de microscopía electrónica de emisión de campo (FESEM) donde es posible diferenciar los

óxidos en superficie, su tamaño y morfología y por otro lado determinar la estequiometría de los mismos a través de microanálisis de espectroscopía de energía dispersiva (EDS), resultados presentados en la figura 5.53 y en la tabla 5.14. Se tiene para el sustrato óxidos de mayor tamaño que los obtenidos para los recubrimientos, donde todavía se puede ver el recubrimiento y las líneas de desbaste correspondientes a la rugosidad de las muestras antes del ensayo. Los óxidos principales encontrados corresponden a rutilo (TiO_2) y alúmina (Al_2O_3) tanto para el sustrato como para los recubrimientos, se tiene para el sustrato V_2O_5 y para los recubrimientos Cr_2O_3 y Nb_2O_5 como óxidos en menor proporción.

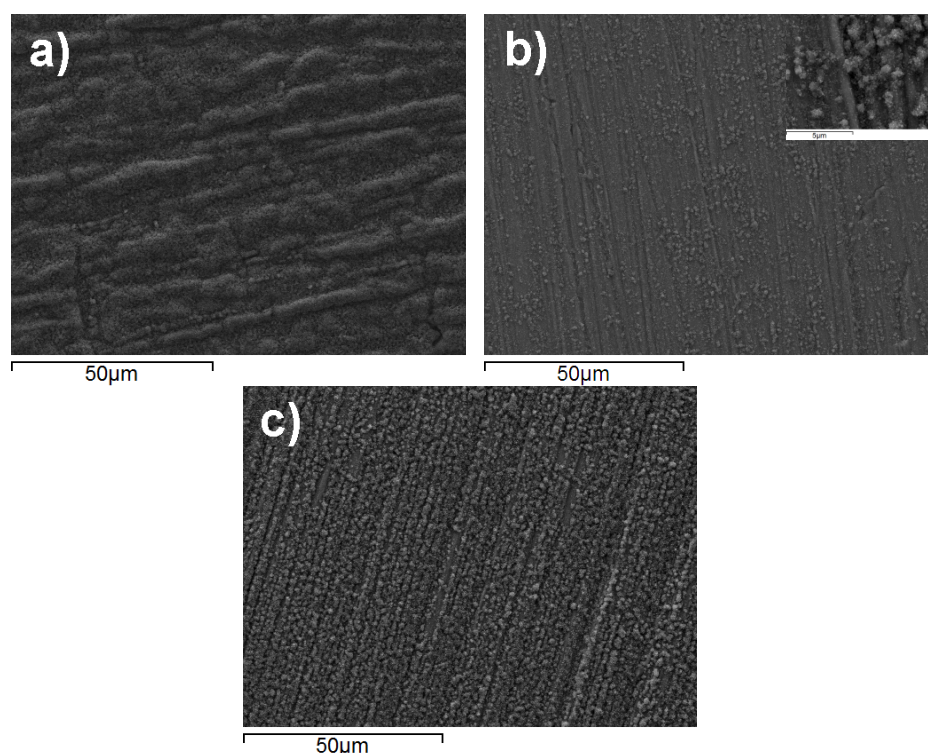


Figura 5.53. Imágenes por FESEM en superficie de muestras oxidadas 3 horas, ensayos TG, a) Sustrato, b) Recubrimiento Rec01, con detalle de los óxidos en el extremo superior derecho de la figura y c) Recubrimiento Rec04

Tabla 5.14. Porcentaje en peso de óxidos estequiométricos en superficies ensayadas 3 horas en TG

Muestra	Óxidos				
	TiO ₂	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅
Sustrato	70.90	24.44	4.66	0	0
Rec01	59.48	34.06	0	2.20	4.27
Rec04	62.65	32.40	0	1.69	3.25

Caracterización de óxidos obtenidos en los ensayos isotérmicos:

Las superficie de las muestras ensayadas a 800°C por tiempos de 5, 10, 25, 50, 100 y 150 horas se observaron a través de microscopia electrónica de barrido con la finalidad de obtener la morfología y tamaño de los óxidos formados durante los ensayos, a continuación se presenta en las figuras 5.54 a 5.58 las imágenes obtenidas a 1000X.

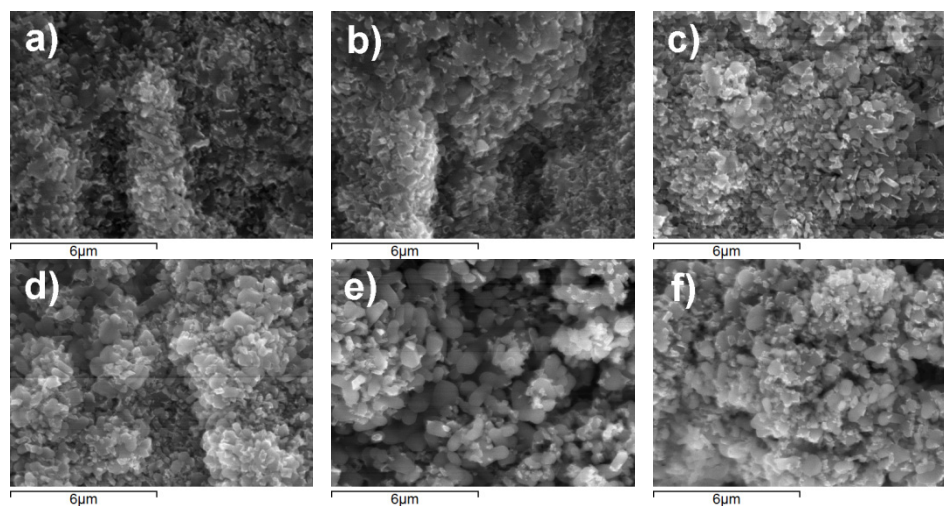


Figura 5.54. Imágenes por MEB en superficie de muestras oxidadas del sustrato, a) 5 horas, b) 10 horas, c) 25 horas, d) 50 horas, e) 100 horas, f) 150 horas

Sobre el sustrato crece una capa de TiO_2 y de Al_2O_3 , en forma de aglomerados con un tamaño que va desde $0.25 \mu\text{m}$ hasta casi $1 \mu\text{m}$, son muy pequeños y a partir de 5 horas ya cubren todo el sustrato, aumentando su tamaño con el tiempo de permanencia en el horno (Figura 5.54).

Puede observarse en la figura 5.55 para el recubrimiento Rec01, la formación de las capas de óxido sobre la superficie en forma de aglomerados de alrededor de $0.25 \mu\text{m}$, a las 5 horas, donde todavía no se cubre totalmente el recubrimiento, estos óxidos aumentan de tamaño con el tiempo de permanencia en el horno y se ve su crecimiento en forma de pilares que se entrecruzan dando origen a una capa porosa de TiO_2 , con óxidos de un tamaño promedio de $2 \mu\text{m}$, se observa el mismo comportamiento para el recubrimiento Rec02 (Figura 5.56).

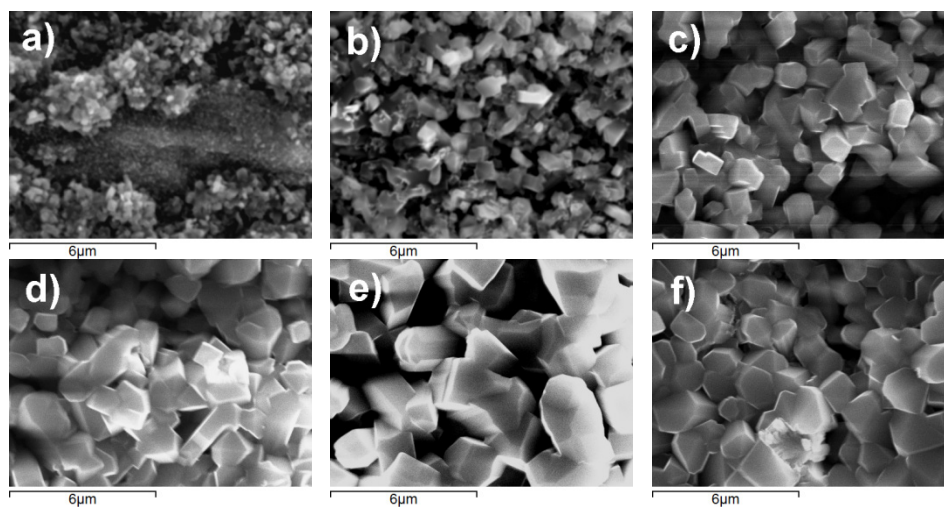


Figura 5.55. Imágenes por MEB en superficie de muestras oxidadas de Rec01, a) 5 horas, b) 10 horas, c) 25 horas, d) 50 horas, e) 100 horas, f) 150 horas

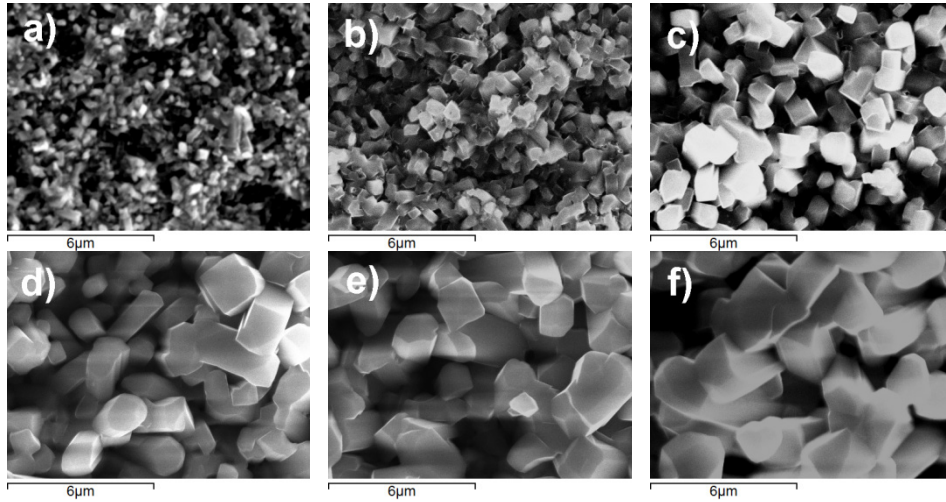


Figura 5.56. Imágenes por MEB en superficie de muestras oxidadas de Rec02, a) 5 horas, b) 10 horas, c) 25 horas, d) 50 horas, e) 100 horas, f) 150 horas

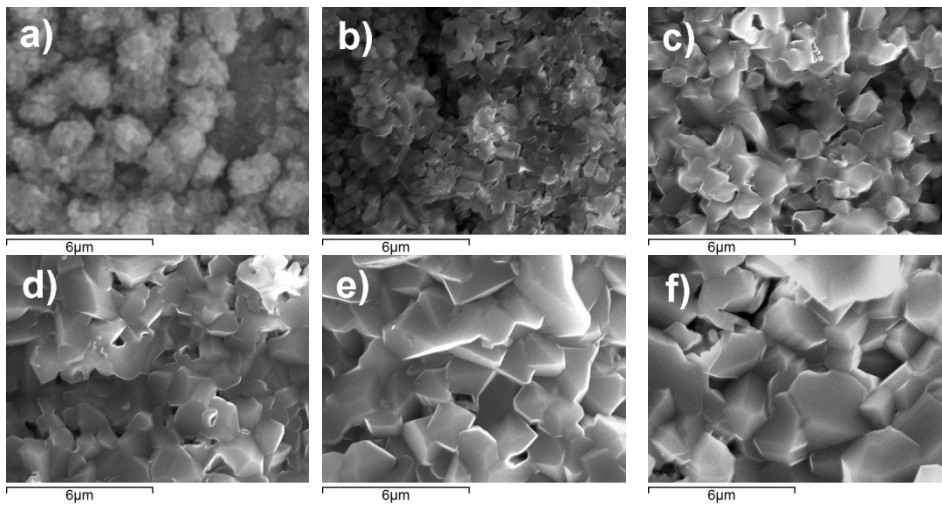


Figura 5.57. Imágenes por MEB en superficie de muestras oxidadas de Rec03, a) 5 horas, b) 10 horas, c) 25 horas, d) 50 horas, e) 100 horas, f) 150 horas

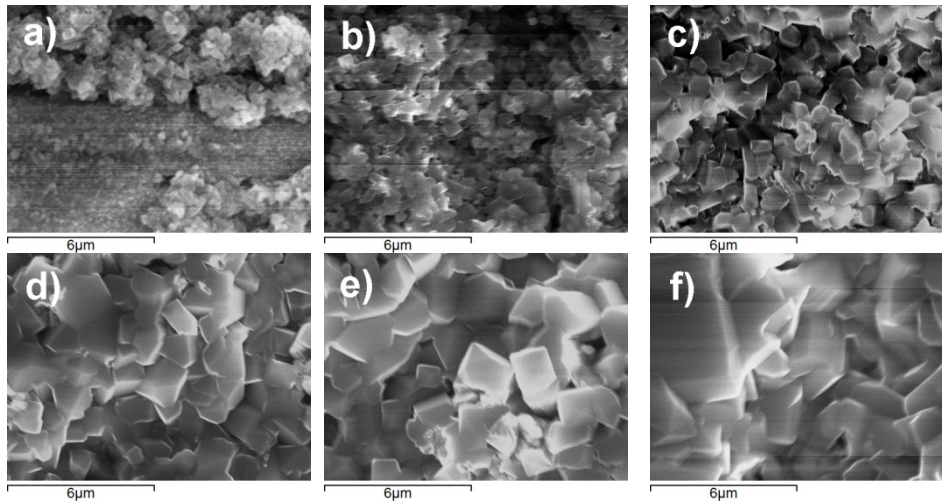


Figura 5.58. Imágenes por MEB en superficie de muestras oxidadas de Rec04, a) 5 horas, b) 10 horas, c) 25 horas, d) 50 horas, e) 100 horas, f) 150 horas

Sobre el recubrimiento Rec03 (Figura 5.57) se observa a 5 horas aglomerados de óxidos muy pequeños que van aumentando su tamaño hasta unas 4 μm , se observa lo mismo para el recubrimiento Rec04 (Figura 5.58), donde puede verse que la capa obtenida es porosa.

La observación de la superficie de las muestras ensayadas solo permite conocer la morfología de la capa más externa de óxidos, por lo que se decide realizar un corte transversal de la capa de óxidos que permita ver las capas que se forman. Para estas observaciones se seleccionan dos recubrimientos, el Rec01 y el Rec04 por presentar diferente microestructura inicial y por tener diferente ganancia de peso reportada previamente. A su vez de las 5 condiciones de ensayo, se decide trabajar con 3 tiempos intermedios, 10, 25 y 100 horas de ensayo, en vista de que a 5 horas todavía no se ha cubierto de óxido toda la superficie y que a 150 horas no se observa mucha diferencia cuando se compara con la de 100 horas. Con esta observación se pretende medir el espesor de la capa total de óxido y observar su homogeneidad, así como diferenciar las diferentes capas de óxidos presentes.

El corte transversal se presenta en la figura 5.59, donde de manera general se observa un aumento del espesor de la capa de óxidos al aumentar el tiempo de permanencia en el horno durante el ensayo, se observa que se tienen varias capas de óxidos, presentando coloración gris claro o gris oscuro al ser observada por microscopía electrónica de emisión de campo (FESEM), las cuales se identificarán más adelante, puede verse que la última capa es muy porosa y que las capas intermedias presentan homogeneidad.

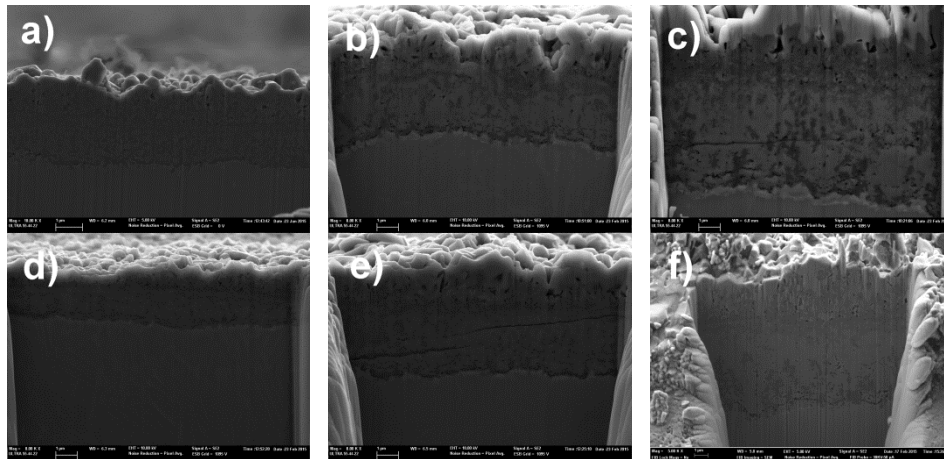


Figura 5.59. Corte transversal de la capa de óxidos vistos por microscopía electrónica de emisión de campo (FESEM). Recubrimiento Rec01 con diferentes horas de ensayo, a) 10 horas, b) 25 horas, c) 100 horas, Recubrimiento Rec04, d) 10 horas, e) 25 horas, f) 100 horas

Debido a que la capa de óxidos presenta una superficie con valles y picos, se ha determinado el espesor tanto de valles como de picos, con la finalidad de comparar los dos recubrimientos Rec01 y Rec04, se presenta en la tabla 5.15, el espesor de las capas para los diferentes tiempos de oxidación del ensayo.

Tabla 5.15. Espesor de capas de óxidos, valles, picos y espesor promedio de capas a diferentes tiempos de oxidación

Recubrimiento	Altura promedio de picos (μm)	Altura promedio de valles (μm)	Espesor Promedio de Capas (μm)
Rec01-10 h	3.88 \pm 0.24	3.18 \pm 0.13	3.53 \pm 0.40
Rec01-25 h	6.27 \pm 0.26	5.17 \pm 0.20	5.72 \pm 0.60
Rec01-100 h	10.50 \pm 0.83	8.98 \pm 0.84	9.73 \pm 1.12
Rec04-10 h	3.51 \pm 0.11	3.04 \pm 0.16	3.27 \pm 0.27
Rec04-25 h	6.09 \pm 0.42	5.08 \pm 0.47	5.58 \pm 0.67
Rec04-100 h	11.89 \pm 0.49	11.03 \pm 0.45	11.45 \pm 0.63

5.6 Evaluación de resistencia a la corrosión de los recubrimientos

De los ensayos potenciodinámicos realizados al sustrato y los recubrimientos Rec01 y Rec04 en NaCl, se ha determinado el potencial a circuito abierto (OCP) observado en la figura 5.60, que se ve se alcanza un valor estable a los 100 segundos, obteniéndose para el sustrato un potencial mayor (~150 mV) que el de los recubrimientos, los cuales presentan valores cercanos entre sí. En la tabla 5.16 se muestra el valor promedio de los últimos 300 reportados en el ensayo.

Con respecto a las curvas de polarización potenciodinámicas, en la zona de barrido catódico, en la figura 5.61 se observa una caída exponencial, típica de un proceso de transferencia de carga, únicamente en el caso del sustrato, se observa un “plateau” de corriente debido a un fenómeno de transporte que limita el acceso del oxidante, oxígeno, a la superficie del metal.

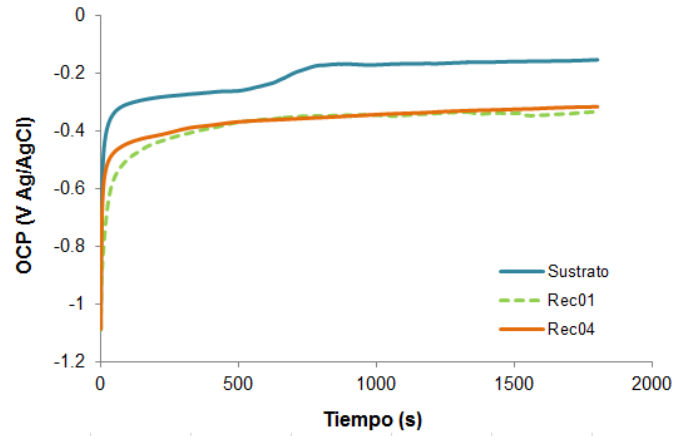


Figura 5.60. Evolución de potencial a circuito abierto (OCP) para el sustrato y los recubrimientos Rec01 y Rec04

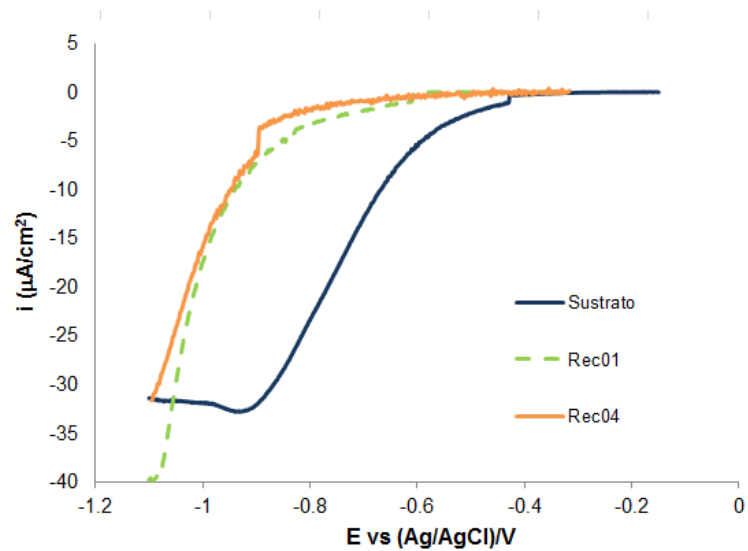


Figura 5.61. Barrido catódico E-i desde el OCP hasta -1.1 V para el sustrato y los recubrimientos Rec01 y Rec04

De las curvas $E-\log|i|$, del barrido anódico mostradas en la figura 5.62, se ha obtenido el E_{CORR} ; conocido este valor se ha determinado la i_{CORR} a tra-

vés del método de extrapolación de Tafel, con las ecuaciones de las rectas tangentes según lo explicado en el capítulo 4, se han determinado las pendientes de Tafel β_a y β_c , cada una en su región correspondiente.

Conocido el valor de la i_{CORR} , se ha calculado la velocidad de corrosión V_C , con la ecuación 3.6, donde V_C es la velocidad de corrosión expresada en mm/año, i es igual a la densidad de corriente ($\mu A/cm^2$) de corrosión (i_{CORR}), M es el peso atómico (g/mol), en este caso para el Ti6Al4V se utiliza 46.73 g/mol y para el Ti48Al2Cr2Nb se utiliza 43.90 g/mol, valores obtenidos a partir de los pesos atómicos de los elementos que conforman las aleaciones y sus porcentajes en peso, n es el número de valencia, para el cual se ha considerado la valencia igual a 4, por ser el TiO_2 , el óxido que se espera se forme mayoritariamente y ρ es la densidad en g/cm^3 , igual a 4.43 para el Ti6Al4V y 3.7 para el Ti48Al2Cr2Nb, se presentan estos resultados del circuito a potencial abierto y de las curvas de polarización potenciodinámicas en la tablas 5.16 y 5.17.

De las curvas de polarización de la figura 5.62, se observa que el sustrato presenta pasivación a partir de 0.2 V. Para el caso de los recubrimientos Rec01 y Rec04 se puede observar que presentan igual comportamiento, se tiene un dominio catódico y anódico controlados por transferencia de carga, seguido de una zona de pasivación con rangos de entre - 0.4 V hasta 0.48 V para Rec01 y para el Rec04 de - 0.4 V hasta 0.61 V (Tabla 5.17), este dominio se caracteriza principalmente por la formación de óxidos en la superficie de titanio (TiO_2) y de aluminio (Al_2O_3) que hacen que la densidad de corriente permanezca estable hasta la zona transpasaiva donde se produce un aumento brusco de la densidad de corriente, debido a corrosión localizada. Existen diferencias en la densidad de corriente de pasivación para los dos recubrimientos que pueden verse en la tabla 5.17. Con respecto a la velocidad de corrosión, presentan mayor velocidad de corrosión los recubrimientos que el sustrato.

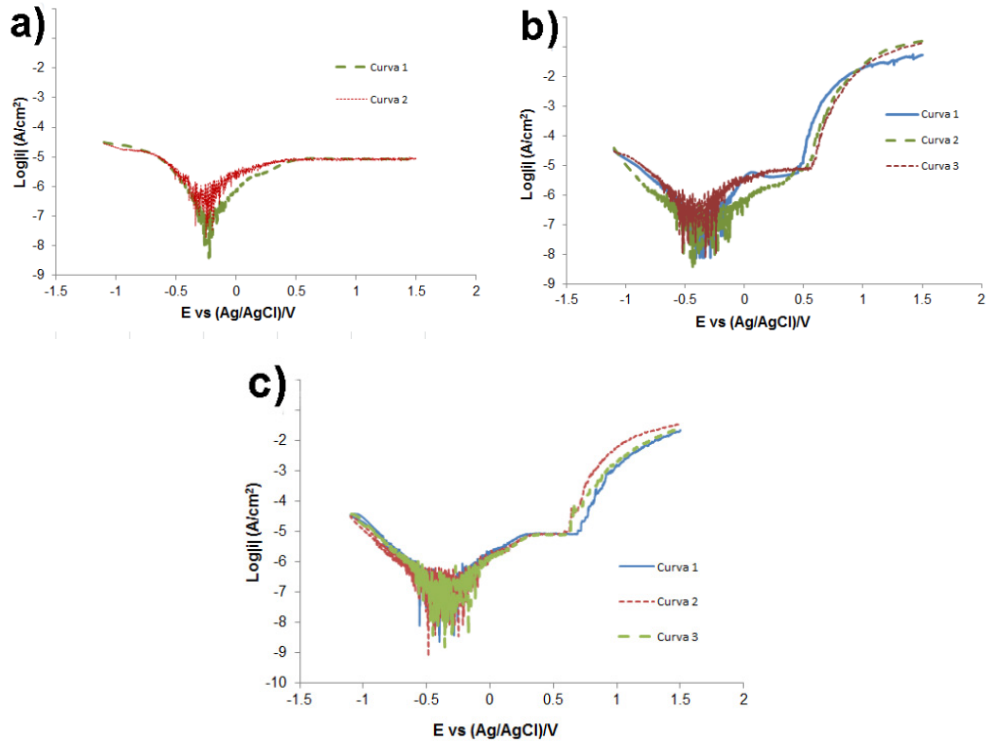


Figura 5.62. Curvas anódicas E vs $\log|i|$ para, a) Sustrato, b) Recubrimiento Rec01, c) Recubrimiento Rec04

Tabla 5.16. Potencial a circuito abierto (OCP) y algunos parámetros electroquímicos extraídos de las curvas de polarización del sustrato y recubrimientos

Muestra	OCP (V)	E_{CORR} (V)	i_{CORR} ($\mu A/cm^2$)	V_c (mm/año) $\times 10^{-3}$
Sustrato	-0.168 ± 0.050	-0.228 ± 0.05	0.20 ± 0.12	1.71 ± 1.05
Rec01	-0.336 ± 0.008	-0.496 ± 0.02	0.31 ± 0.07	3 ± 0.65
Rec04	-0.301 ± 0.017	-0.515 ± 0.01	0.27 ± 0.01	2.63 ± 0.07

Tabla 5.17. Pendientes de Tafel, densidad de corriente y potencial de pasivación de sustrato y recubrimientos

Muestra	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	i_p ($\mu A/cm^2$)	E_p (V)
Sustrato	349±195	207±45	6.62±0.45	-
Rec01	266±187	280±11	7.12±1.61	0.48±0.05
Rec04	367±370	286±70	9.52±1.61	0.61±0.08

Las superficies de las muestras ensayadas presentaron zonas con corrosión localizada, observándose picaduras, las cuales pueden verse en la figura 5.63. Para el recubrimiento Rec01 se observa una cantidad muy grande y de gran tamaño de picaduras; para el recubrimiento Rec04 se tienen picaduras de varios tamaños e inferiores a las observadas en el Rec01, con estas imágenes ha sido posible la obtención del porcentaje de picaduras calculado en tres muestras por condición y que se reporta en la tabla 5.18.

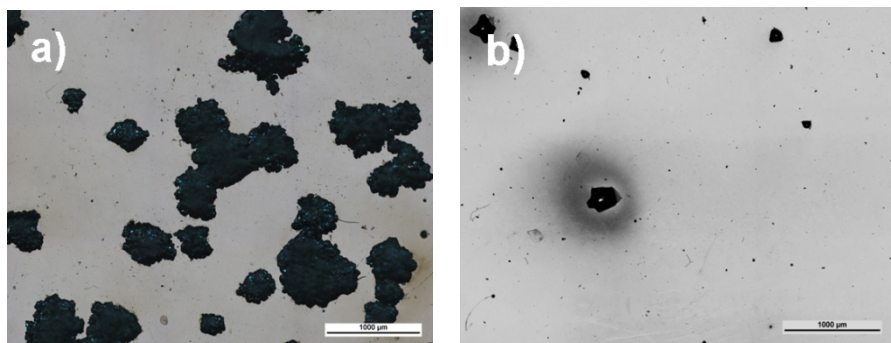


Figura 5.63. Superficie de muestras ensayadas observadas a través de microscopía óptica, a) Recubrimiento Rec01 y b) Recubrimiento Rec04.

A través de microscopía electrónica de barrido se ha observado la sección transversal de una de las muestras del recubrimiento Rec01, con la finalidad de verificar el tipo de picadura y su profundidad (Figura 5.64), estas picaduras se pueden considerar del tipo superficial amplia según la norma ASTM G46 [ASTM G46-94 2007] con un ancho entre 570 μm (Picadura

izquierda) y $280\ \mu\text{m}$ (Picadura derecha) y poco profundas (profundidades entre 50 y $115\ \mu\text{m}$), no se observa corrosión intergranular descrita por otros autores en lamelas para este tipo de aleación [ZHAO et al. 2011].

Tabla 5.18. Porcentaje de picaduras obtenido a través de procesamiento de imágenes por microscopía óptica

Muestra	%Picaduras
Rec01	28.72 ± 15.70
Rec04	3.43 ± 0.21

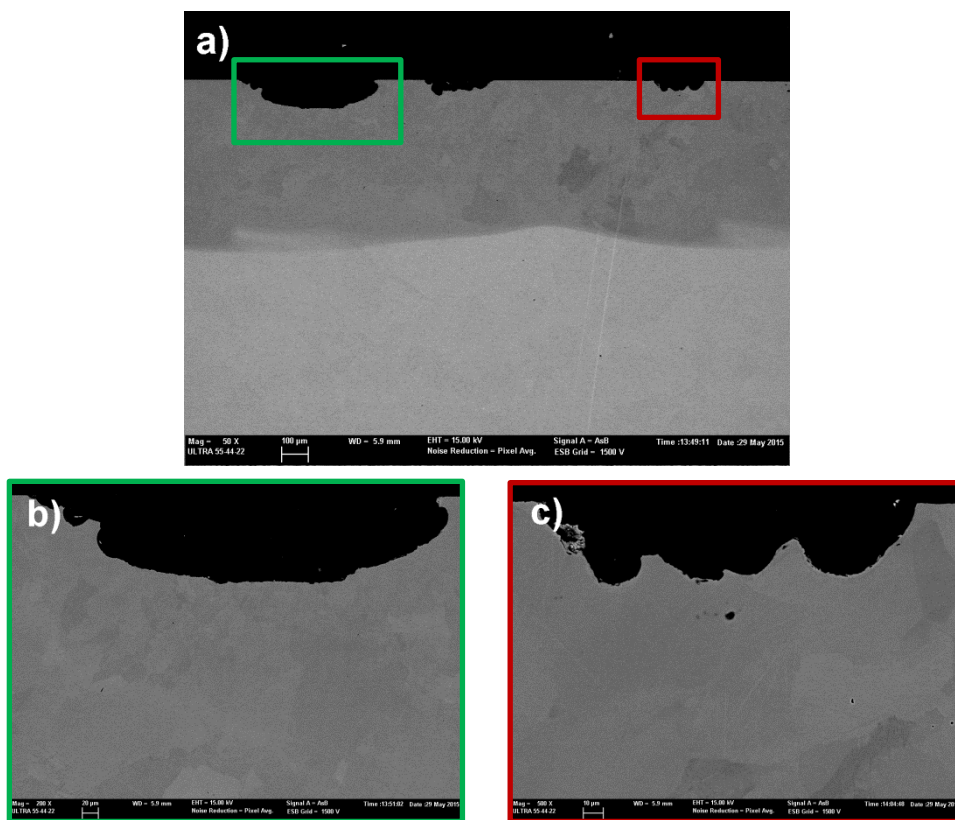


Figura 5.64. Corte transversal de una de las muestras del recubrimiento Rec01 ensayadas (50X), a) Detalle de picadura a la izquierda (250X), b) Detalle de picadura a la derecha (500X)

Capítulo 6

Análisis de resultados y su discusión

Los resultados presentados en el capítulo anterior requieren de un análisis donde se relacione lo obtenido con los parámetros del plaquedo láser, lo cual va unido a la microestructura y que debe verificarse también con lo investigado por otros autores, se seguirá el mismo orden establecido en los resultados comenzando con las propiedades mecánicas, comportamiento tribológico, comportamiento frente a la oxidación y finalmente comportamiento frente a la corrosión. Al finalizar este capítulo se espera tener la información suficiente para formular las conclusiones de esta investigación.

6.1 Análisis del comportamiento mecánico de los recubrimientos

Se representa en la figura 6.1 los valores obtenidos de dureza para el sustrato y los recubrimientos, donde se aprecian valores cercanos en cuanto a la microdureza obtenida por ensayos Vickers y por nanoindentación, obte-

niéndose mayor dureza para los recubrimientos Rec03 ($E = 90 \text{ J/mm}^2$) y Rec04 ($E = 180 \text{ J/mm}^2$).

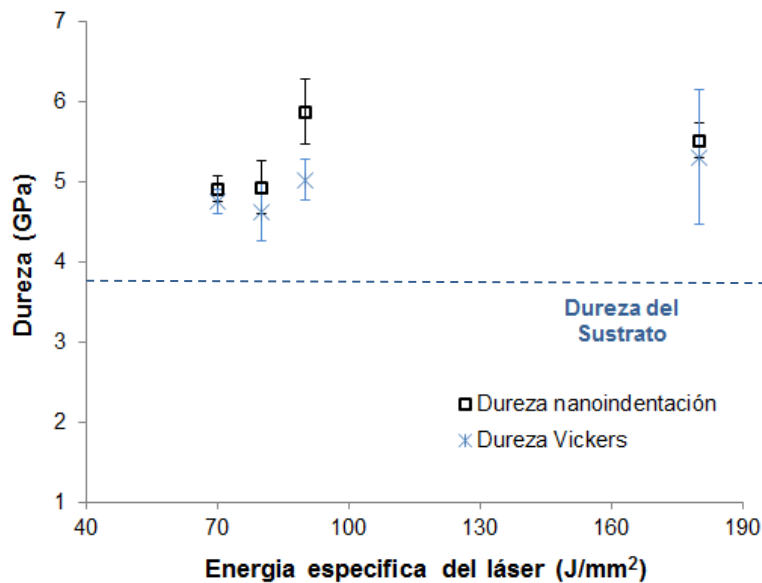


Figura 6.1. Dureza obtenida por microdureza Vickers y por nanoindentación del sustrato y los recubrimientos, en función de la energía específica del láser. Se indica con la línea punteada la dureza del sustrato, los recubrimientos se ubican del Rec01 al Rec04 de izquierda a derecha

Como se ha mencionado anteriormente se pueden dividir en dos grupos los recubrimientos, el grupo 1 de recubrimientos formado por Rec01 y Rec02, presenta una microestructura compuesta principalmente por un arreglo dúplex de $\gamma\text{-TiAl} + \alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ con zonas de refusión entre cordones solapados y en las cercanías a la refusión donde aparece $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ (fase clara), este grupo recibe una energía específica del láser de 70 y 80 J/mm^2 . Para valores de energía específica láser de 90 y 180 J/mm^2 , la microestructura obtenida es diferente, compuesta principalmente de $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ en granos con zonas cercanas a la refusión y hacia la superficie donde se observa la presencia de una microestructura lamelar de $\gamma\text{-TiAl} + \alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$,

se tiene para el recubrimiento Rec03 cerca de la interfase lamelas más finas o una microestructura acicular de α_2 -Ti₃Al.

La dureza obtenida se relaciona directamente con la microestructura de los recubrimientos, la fase γ -TiAl tiene una dureza reportada de 5.2 GPa y es menos dura que la fase α_2 -Ti₃Al con una dureza de 9.3 GPa, para las cuales se conocen los valores de modulo elástico entre 202-175 GPa y 145-164 GPa respectivamente y que tienen comportamiento muy frágil a temperatura ambiente [Göken et al. 2001, Polmear 1995], la diferencia entre la cantidad de fases observada y su morfología hace que posean diferente dureza los recubrimientos.

Las microestructuras de este tipo de aleaciones son complejas y para el caso de los recubrimientos obtenidos se observa heterogeneidad, debido al tipo de solidificación producto del plaqueado láser coaxial (fuera del equilibrio), en cuanto a la ductilidad que se espera, se conoce que se ve afectada por parámetros relevantes que afectan los patrones de deslizamiento de dislocaciones y maclas. En microestructuras dúplex, la ductilidad se ve influenciada por el tamaño de grano, tamaño de las colonias y el espaciado entre lamelas. En microestructuras lamelares el parámetro que más afecta la resistencia máxima y el límite elástico es el espaciado entre lamelas, para este caso los sistemas de deslizamiento también dependerán de la orientación entre lamelas. Aleaciones con microestructura completamente lamelar se consideran beneficiosas por su resistencia a elevadas temperaturas pero presentan pobre ductilidad a temperatura ambiente, por otro lado la microestructura dúplex de grano fino brinda mejoras en cuanto a la ductilidad [Appel et al. 2000, Leyens et al. 2003]

El comportamiento mecánico de los recubrimientos láser ha sido evaluado mediante el ensayo de flexión a tres puntos, debido a que mediante este ensayo se evalúa el comportamiento esfuerzo - deformación y la resistencia a la flexión de materiales considerados frágiles y en vista de las limitaciones en tamaño de los recubrimientos y su complejidad para evaluarlos mecánicamente.

El Ti6Al4V ensayado a tracción presenta un límite elástico con valores reportados entre 925 y 1100 MPa, una resistencia máxima entre 990 y 1170 MPa, con una ductilidad entre 10-14% [Zhang 2009], para las aleaciones γ -TiAl se encuentra un límite elástico entre 312 y 500 MPa, una resistencia máxima entre 347 y 600 MPa y una ductilidad entre 1 y 4%, dependiendo de su microestructura [Kim 1998, Wu 2006]. Se considera conveniente presentar en una tabla estos resultados obtenidos de ensayos de tracción uniaxial reportados por diferentes autores para el sustrato y aleaciones Ti48Al2Cr2Nb, en este caso obtenidos por un procesado diferente al plaquado láser, para tener una idea de las magnitudes en cuanto a propiedades mecánicas esperadas de estos recubrimientos frente al sustrato, a continuación en la tabla 6.1

Tabla 6.1. Propiedades tensiles obtenidas en Ti6Al4V y aleaciones TiAl reportadas por diferentes autores

Aleación (%at)	Límite Elástico (MPa)	Resistencia Máxima (MPa)	Ductilidad (%)	Referencia
Ti6Al4V	925-1100	990-1170	10-14	[Zhang 2009]
Ti48Al2Cr2Nb forjado	312	347	-	[Wu 2006]
Ti48Al2Cr2Nb forjado + temple	425	622	-	[Wu 2006]
Aleaciones γ -TiAl Microestructura Duplex	350-500	500-600	2 - 4	[Kim 1998] [Lu et al. 2009]
Aleaciones γ -TiAl Microestructura completamente lamelar	300-400	350-500	1-1.5	[Kim 1998]

Puede observarse que el sustrato presenta mayor límite elástico y resistencia máxima que los recubrimientos, lo que significa que tiene mayor

resistencia mecánica y posee mayor ductilidad (mayor capacidad de deformación plástica). Como se ha mencionado anteriormente la ductilidad a temperatura ambiente de los aluminuros de titanio es muy pobre y puede verse en la ductilidad que presentan en estos ensayos.

Existe dificultad para encontrar resultados reportados de ensayos a flexión a tres puntos para este tipo de aleaciones en recubrimientos, pero se han conseguido para Ti6Al4V obtenido por SPS (Sinterización de plasma por chispa) resistencia máxima de 1200 MPa y algunos resultados para aleaciones γ -TiAl entre 700 y 967 MPa, recopilados en la tabla 6.2. Al igual que lo observado a tracción se tiene para el sustrato resistencia máxima más elevada, se observa para las muestras obtenidas por SPS con microestructura lamelar mayor dureza y menor resistencia máxima, se tienen durezas muy inferiores a las obtenidas en el procesado láser, lo que contribuye a reforzar los resultados obtenidos.

Tabla 6.2. Resistencia máxima a flexión para Ti6Al4V y algunas aleaciones γ -TiAl reportadas por diferentes autores

Aleación (%at)	Resistencia Máxima (MPa)	Referencia
Ti6Al4V	1200	[Ghesmati Tabrizi et al. 2015]
Ti48Al2Cr2Nb2Cu Obtenido por moldeo por inyección	700	[Xia et al. 2013]
Ti48Al por fundición	800	[Huang et al. 1999]
Ti48Al2Cr2Nb SPS, 1200°C,6min, 351HV(Lamelar)	814	[Amigó 2013] [Lu et al. 2009][Lu et al. 2009] [Lu et al. 2009]
Ti48Al2Cr2Nb SPS, 1150°C,6min, 310HV(Duplex)	967	[Amigó 2013]

Al analizar los resultados de los ensayos de flexión a tres puntos presentados en la tabla 5.11, se observa que lo obtenido en las muestras longitudinales (L) y transversales (T) está dentro de un mismo orden, con similar tendencia a excepción del Rec03. Para complementar lo observado en las figuras 5.42 y 5.43, se presentan las imágenes obtenidas a través de microscopía electrónica de barrido en las muestras ensayadas para el sustrato y los recubrimientos en sentido longitudinal y transversal, a continuación en las figuras 6.2 y 6.3.

El sustrato no llegó a fallar durante el ensayo y no se observa el inicio de grietas de fallo, al observar las muestras de los recubrimientos en sentido longitudinal en la figura 6.2, se tiene que todos los recubrimientos presentan grietas que llegan hasta el fin de recubrimiento o inicio del sustrato (ZAC), en algunos casos estas grietas son ramificadas. Para el caso de Rec03 se observa mayor acumulación de tensiones en la zona afectada por el calor y para el Rec04 se tiene fallo del recubrimiento seguido de fallo del sustrato.

Para el caso de las muestras ensayadas transversalmente se observa un comportamiento similar, todos los recubrimientos presentan grietas, en Rec01 y Rec03 se observa el comienzo del fallo del sustrato, Rec02 y Rec04 presentan falla prematura del sustrato.

En general se tiene que el fallo del recubrimiento se debe a la diferencia en las propiedades mecánicas encontradas entre el sustrato Ti6Al4V y el material del recubrimiento Ti48Al2Cr2Nb, debido a su fragilidad y presencia de defectos. A través de los ensayos de flexión a tres puntos, se logra verificar la buena y aceptable adherencia que presentan los recubrimientos debido a que no se observa delaminación, los recubrimientos fallan y luego se reporta el comportamiento del sustrato. Los recubrimientos limitan la capacidad de deformación plástica del sustrato, debido a que las fracturas del recubrimiento generan efectos de entalla en la zona afectada por el calor (ZAC) que hacen que el sustrato falle prematuramente en las muestras debido a la afectación térmica, generada por el plaqueado láser coaxial.

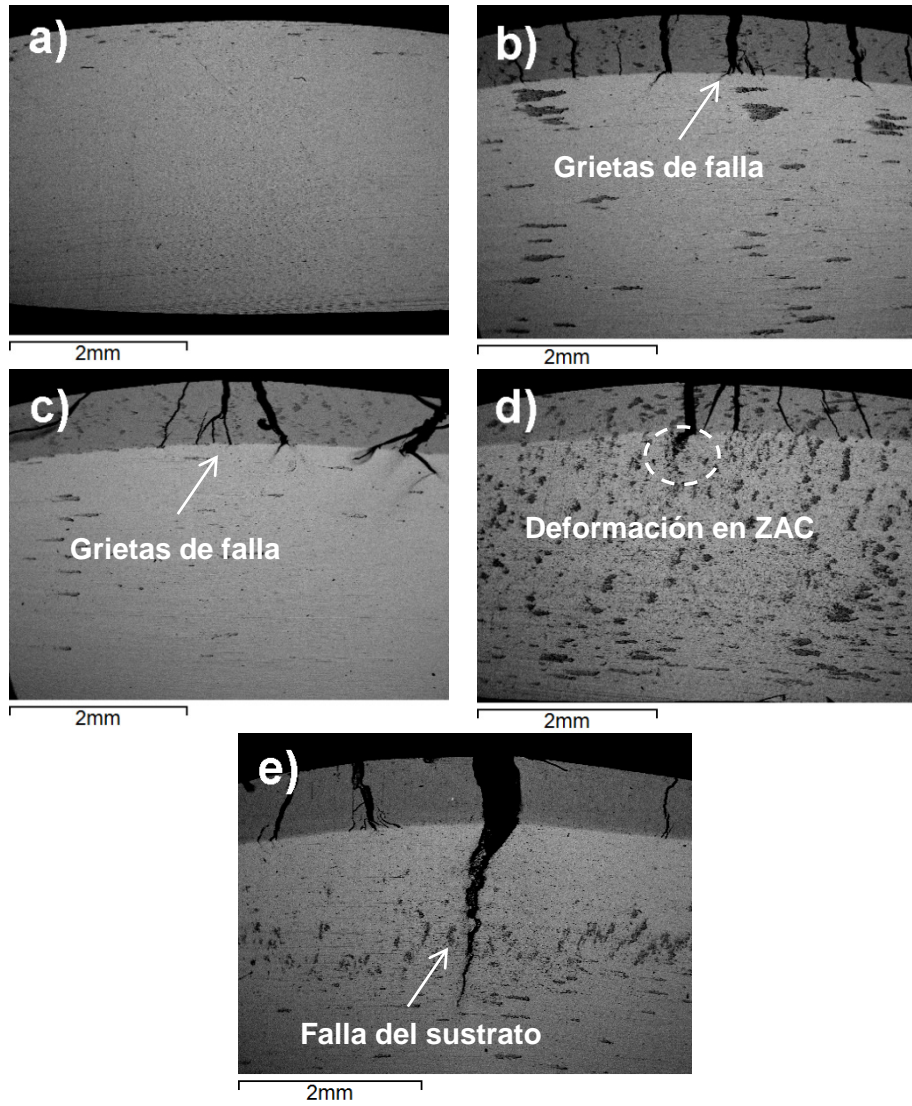


Figura 6.2. Observación a través de microscopía electrónica de barrido (20 kV BSE) de muestras longitudinales ensayadas a flexión en tres puntos, a) sustrato, b) Recubrimiento Rec01, c) Recubrimiento Rec02, d) Recubrimiento Rec03, e) Recubrimiento Rec04

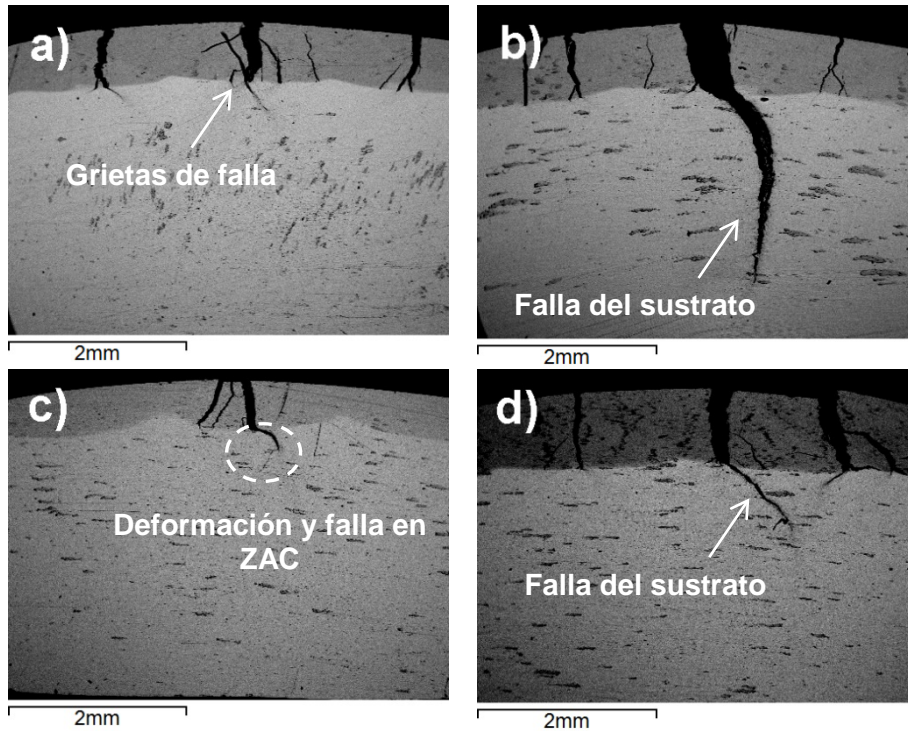


Figura 6.3. Observación a través de microscopía electrónica de barrido (20 kV BSE) de muestras transversales ensayadas a flexión a tres puntos a) Recubrimiento Rec01, b) Recubrimiento Rec02, c) Recubrimiento Rec03, d) Recubrimiento Rec04

Cuando asociamos estas imágenes a lo obtenido en cuanto a propiedades mecánicas del ensayo, en este caso analizaremos sólo las muestras longitudinales por no presentar diferencias significativas el comportamiento longitudinal y transversal, se observa que el sustrato no falla bajo la carga máxima que se aplicó en el ensayo, como era de esperar según las propiedades mecánicas ya mencionadas para el Ti6Al4V.

Si nos referimos a la figura 5.42, la cual se presenta ampliada a continuación (figura 6.4) podemos en primer lugar analizar el comportamiento del recubrimiento Rec03 sobre el sustrato, donde se observa que de todos los recubrimientos este es el que tiene un comportamiento en la zona elástica más próximo al sustrato. Tiene casi el mismo módulo elástico a flexión lo

cual es mejor a lo esperado, esto puede asociarse a que la microestructura que presenta este recubrimiento del tipo fino acicular está contribuyendo a una deformación elástica superior, si se observa la resistencia máxima de este Rec03 se tiene una disminución del 30% con respecto al sustrato, esta es la resistencia en la zona afectada por el calor e indica que bajo estas condiciones del procesado láser se produce una disminución de la resistencia mecánica del sustrato en esa proporción.

Los recubrimientos Rec01 y Rec02 al tener microestructuras muy similares presentan módulos elásticos cercanos, al igual que esfuerzos de falla. El Rec04 presenta un comportamiento elástico más cercano al del sustrato a bajos esfuerzos, incluso su módulo elástico sería muy parecido al sustrato y al de Rec03, pero en cuanto a la resistencia mecánica los recubrimientos Rec01, Rec02 y Rec04 fallan anticipadamente a valores muy bajos de esfuerzos, principalmente por propagación de grietas y fragilidad de la interfase con el recubrimiento.

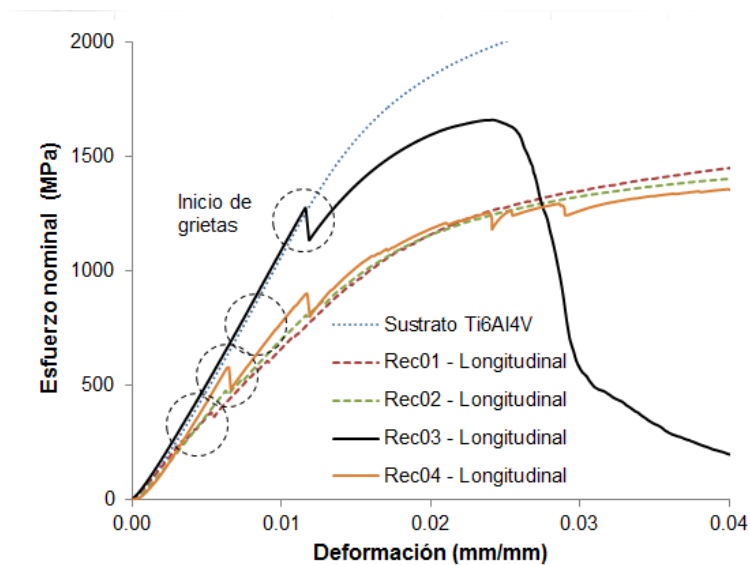


Figura 6.4. Curvas Esfuerzo nominal a flexión (σ_p) vs Deformación a flexión (ϵ_b), de muestras longitudinales, imagen ampliada de la figura 5.42

Por otro lado, con respecto a la resistencia máxima se tiene que Rec01, Rec02 y Rec04, presentan una disminución de la resistencia máxima del sustrato en la zona afectada por el calor de alrededor de un 43%, lo cual se observa en la gráfica después de producirse la falla de los recubrimientos a los valores reportados de esfuerzos de falla, conociéndose que la resistencia reportada a partir de allí corresponderá a la del sustrato, que dependiendo de la afectación térmica que presente tendrá un comportamiento, lo cual indica que la energía suministrada está contribuyendo a cambiar las propiedades del sustrato disminuyendo su resistencia. Para el recubrimiento Rec03 se observa que después de la falla, la resistencia reportada no es igual a la del sustrato, pero es mucho mayor que el resto de los recubrimientos, esto se debe a que la ZAC aumento su dureza para estos parámetros específicos de procesado láser. Debe resaltarse que al ensayar el recubrimiento colocado sobre el sustrato, el espesor de las muestras es mayor.

En cuanto a propiedades mecánicas se puede decir que la dureza divide a los recubrimientos en dos grupos según su microestructura, grupo1 formado por Rec01 (70 J/mm²) y Rec02 (80 J/mm²) con microestructura dúplex de γ -TiAl + α_2 -Ti₃Al y zonas con granos α_2 -Ti₃Al y un grupo 2 formado por Rec03 (90 J/mm²) y Rec04 (180 J/mm²) con granos de α_2 -Ti₃Al y zonas lamelares de γ -TiAl + α_2 -Ti₃Al, siendo el grupo 2 el de mayor dureza debido a la presencia de mayor cantidad de γ -TiAl + α_2 -Ti₃Al, como puede verse en los patrones de difracción de Rayos X en la figura 5.26.

En cuanto a la resistencia mecánica obtenida a través del ensayo de flexión a tres puntos se tiene que los recubrimientos fallan con grietas que van desde su superficie hasta el sustrato, debido a su baja ductilidad a temperatura ambiente, pero se puede verificar una gran adherencia, por la ausencia de delaminación. Los recubrimientos Rec01 y Rec02 son los que presentan menor límite elástico y menor esfuerzo de falla y deformación a flexión, lo contrario ocurre para Rec03 y Rec04. El recubrimiento Rec03 es

el que presenta mejor comportamiento obteniendo el mayor límite elástico y modulo elástico a flexión así como la mayor deformación a flexión antes de la falla, considerando que es un material frágil, esto se debe a su microestructura en este caso compuesta de granos α_2 -Ti₃Al aciculares visto a través de MEB (Figura 5.29c), presentando también mayor resistencia en la ZAC.

6.2 Análisis del comportamiento tribológico de los recubrimientos y el sustrato

Comportamiento a fricción:

Como se observó en la figura 5.45 para el sustrato se tiene un coeficiente de fricción que va desde 0.40 a 0.50 a temperatura ambiente y luego disminuye hasta 0.45 a elevada temperatura, lo cual coincide con la información reportada por otros autores [Huang et al. 2012a, Li et al. 2010, Liu et al. 2014, Ren et al. 2013], esto ha sido observado en estudios que señalan el comportamiento al desgaste del Ti6Al4V en función de la temperatura, donde se encuentra que se ve mejorado debido a la presencia de óxidos que contribuyen a disminuir su coeficiente de fricción a elevada temperatura [Liu et al. 2014],

Con respecto a los recubrimientos, se encuentran coeficientes de fricción a temperatura ambiente, entre 0.70 y 1.00, lo cual se puede comparar con valores reportados y se observa una ligera disminución a elevada temperatura obteniéndose valores entre 0.6 y 0.8, mostrándose valores menos dispersos [Cheng et al. 2013, Li et al. 2006, Li et al. 2013, Rastkar et al. 2000, Xiaoping et al. 2011].

Puede verse en el trabajo efectuado por Cheng y sus colaboradores [Cheng et al. 2012], para una aleación Ti46Al2Cr2Nb que el coeficiente de fricción disminuye cuando este tipo de aleaciones se ensayan a desgaste hasta una temperatura de 600°C y luego a partir de allí se aprecia un aumento, lo cual relacionan directamente con la composición y características

de las capas de óxidos formados en la superficie desgastada, que cambia los mecanismos de desgaste observados.

Mecanismos y tasa de desgaste a temperatura ambiente:

A temperatura ambiente se obtiene según lo reportado en la tabla 5.12 una tasa de desgaste mayor para el sustrato que para los recubrimientos, lo cual se asocia directamente a que presenta menor dureza (370 HV) que los recubrimientos (480 - 570 HV) y esto permite una remoción de material mayor. Para el caso de los recubrimientos, aunque se separen en dos grupos con valores de dureza similares reportados en la tabla 5.10, se obtienen tasas de desgaste menores a la del sustrato pero no dependientes de la dureza, esto pudiese ser atribuido a que la diferencia de dureza entre los dos grupos no es suficiente para provocar comportamientos distintos frente al desgaste a temperatura ambiente y que dependan de la microestructura que presentan los recubrimientos.

Puede verse en la figura 6.5 el perfil 2D de las huellas de desgaste para el sustrato y los recubrimientos, donde se identifica que el recubrimiento Rec01 es el que presenta la huella más angosta y con menor profundidad; se esperaba que el Rec01 y Rec02 tuviesen comportamientos similares, según su microestructura y dureza pero no ha sido así.

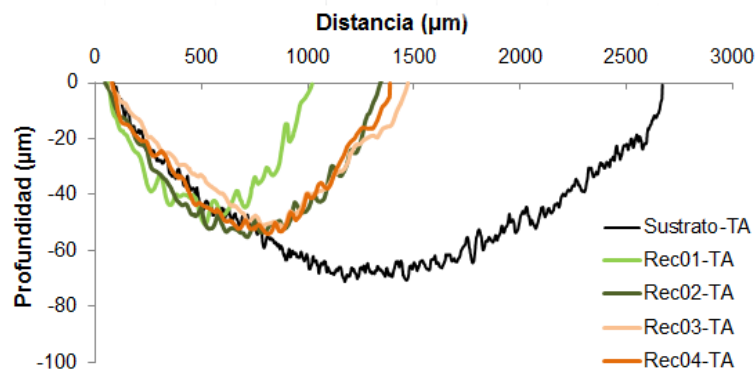


Figura 6.5. Perfil 2D de las huellas de desgaste, donde puede verse la profundidad y ancho de las huellas del sustrato y los recubrimientos a temperatura ambiente

El sustrato presenta un desgaste abrasivo severo, evidenciado por una intensa deformación plástica y surcos de arado. La pérdida de material ocurre principalmente por microarado con formación de cuñas debido a la deformación plástica inducida por la bola durante el ensayo y las partículas de desgaste endurecidas que contribuyen a la pérdida de masa; este tipo de desgaste se produce porque la bola utilizada como contramaterial es de alúmina y posee una dureza notablemente superior a la del sustrato (2400 HV), por lo que desbasta al material cuando se presiona sobre él durante el ensayo, debido a que es más blando, lo que deja una huella ancha y profunda [Huang et al. 2012a, Liu et al. 2014, Ren et al. 2013], estos mecanismos puede verse, en la superficie de la huella de desgaste en la figura 6.6 a continuación.

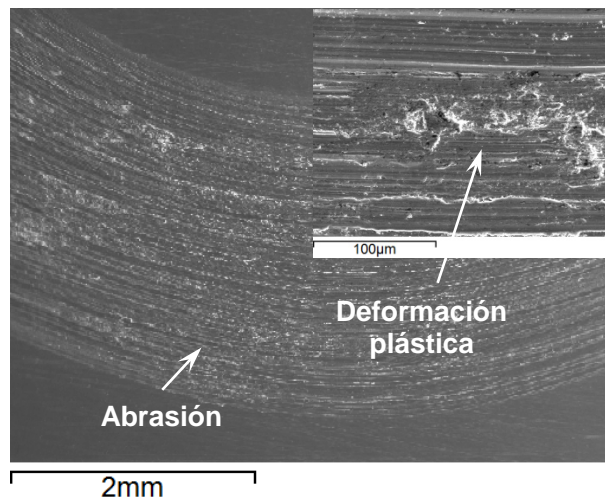


Figura 6.6. Huella de desgaste del sustrato ensayado a temperatura ambiente, observada a través de MEB, se presenta detalle a mayor aumento

Las propiedades a desgaste están asociadas a la dureza, por lo que al recubrir con un material más duro el sustrato de Ti6Al4V debe mejorar su resistencia al desgaste, específicamente cuando se trata de aluminuros de titanio del tipo Ti_3Al , $TiAl$ o Al_3Ti , se conoce que estos poseen una superes-

estructura inherente de largo alcance con fuertes enlaces atómicos, similares tasa de desgaste entre ellos y una resistencia a la abrasión muy superior al titanio puro y sus aleaciones, por lo que era de esperar una tasa de desgaste baja (menos de la mitad) [Liu et al. 2007].

Al observar las huellas de desgaste (Figura 5.47b a d), se tiene desgaste abrasivo medio con arado de la superficie de los recubrimientos, se observan surcos paralelos parecidos a un mecanizado producidos en la dirección del paso de la bola durante el ensayo, mucho menores que los observados en el sustrato. Esto se debe a que la bola posee mayor dureza que los recubrimientos, tal como lo observado por otros autores en estas aleaciones [Liu et al. 2007].

La tasa de desgaste cuando se ensaya TiAl contra bolas de alúmina se considera alta, debido a que se produce desgaste de la bola por el mismo mecanismo observado en el Ti6Al4V [Li et al. 2006], esto causa fractura en la superficie de la bola y se producen partículas angulares que mezcladas con las del recubrimiento se convierten en un tercer cuerpo abrasivo, que producen surcos amplios y microcortes. Para el caso de los recubrimientos obtenidos por plaqueado láser se tiene menos desgaste y abrasión que la observada por otros autores en Ti48Al2Cr2Nb1B por fundición de microestructura lamelar [Li et al. 2006], donde pudieron observar gran desgaste abrasivo, en todos los casos inferior al desgaste presentado por el Ti6Al4V a temperatura ambiente. Se presenta a continuación la huella de desgaste del recubrimiento Rec01 el cual es el que tiene la menor tasa de desgaste (Figura 6.7), donde puede verse una huella de desgaste angosta comparada con la del sustrato (Figura 6.6), así como los surcos paralelos producidos durante la abrasión.

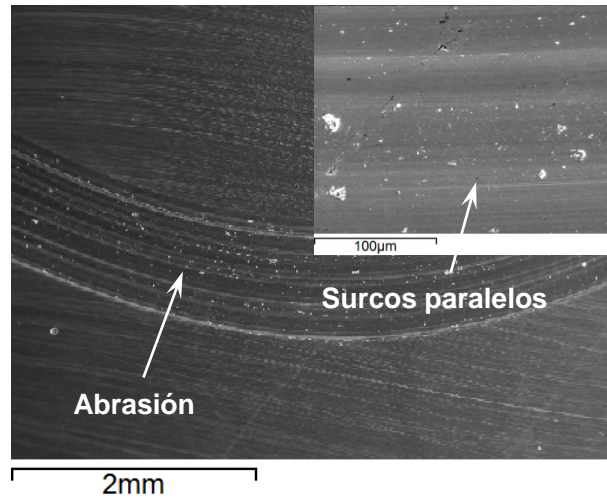


Figura 6.7. Huella de desgaste del recubrimiento Rec01 ensayado a temperatura ambiente, observada a través de MEB, se presenta detalle a mayor aumento

Mecanismos y tasa de desgaste a elevada temperatura (500°C):

En términos generales el desgaste a elevadas temperaturas es diferente al desgaste a temperatura ambiente, las fuerzas de enlaces interatómicos y la dureza de los materiales disminuye al aumentar la temperatura. El endurecimiento por deformación ocurre menos durante el desgaste debido a la recuperación y recristalización dinámica, así como también se conoce que el flujo plástico del material es más fácil en el área de contacto de las dos partes [Liu et al. 2007]

Bajo condiciones en las cuales la superficie puede sufrir un incremento de su temperatura bien sea debido al calentamiento generado por la fricción a elevadas cargas o velocidades, o debido al aumento de temperatura de manera externa, la oxidación de los metales influye en el comportamiento causando cambios en las tasas de desgaste. Las aleaciones a elevadas temperaturas son termodinámicamente inestables y reaccionan con el oxígeno para formar óxidos, bajo condiciones normales estos óxidos podrían proteger al metal de oxidación sucesiva. Durante el deslizamiento de com-

ponentes metálicos a elevadas temperaturas las superficies no sólo son susceptibles a los esfuerzos generados sino que además se oxidan. Por lo que los residuos de desgaste normalmente son una mezcla de las partículas de óxido y las partículas metálicas parcialmente oxidadas. Existen tres casos que describen la formación de estos óxidos [Stott 2002]:

Caso 1: Después de la eliminación de la capa inicial de óxido en el metal, se produce contacto metal-metal, se forman residuos metálicos que se rompen y reducen en tamaño por el deslizamiento, lo cual expone continuamente el metal a la oxidación.

Caso 2: Se forman óxidos en las superficies de deslizamiento en contacto, los cuales dependerán de la temperatura, tiempo y características de oxidación del metal. En este caso, se oxidan también las partes que no están en contacto, los óxidos son removidos produciendo residuos de partículas de óxidos y dejando las superficies deslizantes expuestas, por lo que se produce nuevamente la oxidación, lo cual ocurre de manera continua.

Caso 3: A temperaturas muy elevadas los óxidos que se producen podrían ser removidos solo parcialmente por la acción deslizante, por lo que los óxidos que quedan adheridos forman una capa, esta capa podría reducir o evitar completamente el contacto metal-metal y proveer una mejora de la resistencia al desgaste.

Las partículas de metal parcialmente oxidado o las partículas de óxidos podrían ser removidas completamente y no afectar el comportamiento al desgaste, podrían ser retenidas entre las superficies de contacto y actuar como un tercer cuerpo causando daño por abrasión en ambas superficies o podrían quedar embebidas en una de las superficie actuando como un segundo cuerpo causando daño en la otra superficie y por último estas partículas podrían quedar adheridas en una o ambas superficie, permitiendo el desarrollo de capas de partículas que brindan protección contra el daño por desgaste [Stott 2002]. De acuerdo con esto es necesario establecer cuál es el comportamiento que presentan el sustrato y los recubrimientos al oxidarse su superficie durante el ensayo a 500°C.

El sustrato disminuye su tasa de desgaste a elevadas temperatura, esto puede atribuirse a la formación de una capa de óxido compacta y delgada, con buena tenacidad y bajo esfuerzo de corte, que en este caso se deforma plásticamente y contribuye a mejorar el comportamiento a desgaste de acuerdo a la disminución en el coeficiente de fricción y la tasa de desgaste, este comportamiento ha sido verificado por Liu y sus colaboradores [Liu et al. 2014] en estudios realizados a 600°C. Puede verse en la figura 6.8, donde se muestra el perfil 2D de las huellas, que la dejada en el sustrato es la que presenta menor profundidad y menor ancho. En cuanto a los recubrimientos, es el recubrimiento Rec03 el que presenta mayor profundidad y ancho lo que se asocia a un mayor volumen removido por consiguiente a una mayor tasa de desgaste obtenida en los recubrimientos.

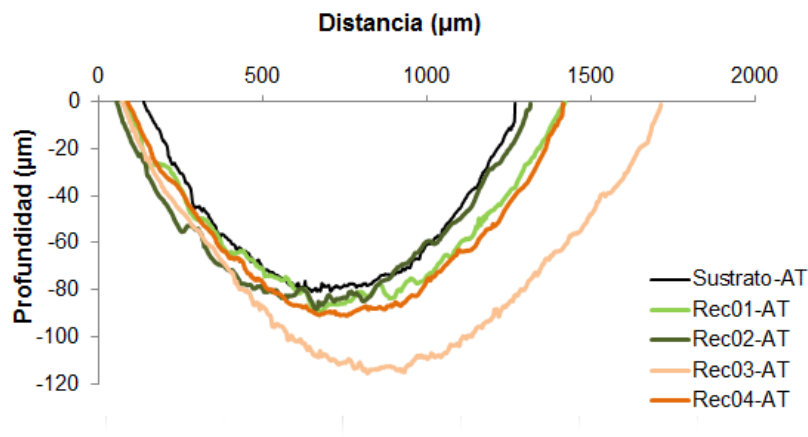


Figura 6.8. Perfil 2D de las huellas de desgaste, donde puede verse la profundidad y ancho de las huellas del sustrato y los recubrimientos a elevada temperatura

El sustrato presenta marcado desgaste abrasivo evidenciado por la deformación plástica a elevada temperatura y como se ha mencionado anteriormente (capítulo 5), por EDS se confirma la formación de óxidos superficiales. Se observa la huella de desgaste en la figura 6.9a a bajos aumentos para verificar un menor ancho de la huella asociado a la mejora

de su resistencia al desgaste si se compara con el ensayo a temperatura ambiente (Figura 6.6), se observa a mayores aumentos una zona de la huella (figura 6.9b) donde se evidencia la presencia de una capa de óxido que para el caso del sustrato favorece su comportamiento a desgaste.

Cuando se ensaya a desgaste una superficie de Ti6Al4V contra una bola de alúmina, el mecanismo de desgaste dependerá de las condiciones del ensayo, debido a que sobre el Ti6Al4V se forma una fina capa de óxido que influirá en el desgaste tanto del sustrato como de la bola, el coeficiente de fricción disminuye al aumentar la carga o la velocidad del ensayo, la formación de grandes capas de óxidos disminuye la fuerza de fricción entre las dos partes, por lo que se considera que las capas de óxido actúan como una capa barrera entre la alúmina y el Ti6Al4V, por otro lado si las capas de óxidos son muy finas se producirá un mayor contacto y aumentará el coeficiente de fricción [Dong et al. 1999]. El Ti6Al4V también podría fallar por delaminación de capas subsuperficiales y de óxidos que se forman [Molinari et al. 1997]. Para este caso a elevada temperatura se observan capas estables principalmente de TiO_2 y Al_2O_3 y se obtiene que para este estudio a $500^\circ C$ los óxidos contribuyen a mejorar la resistencia al desgaste.

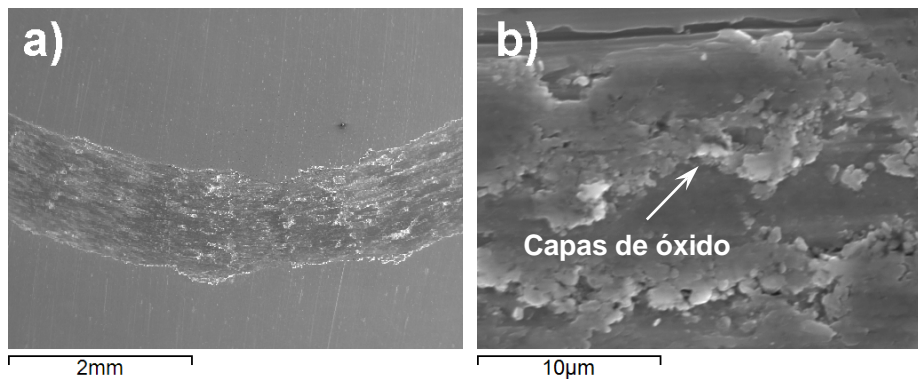


Figura 6.9. Huella de desgaste del sustrato observada a través de MEB de muestra ensayada a elevada temperatura. a) Vista a 25 X para observar su ancho, b) Detalle de la huella a 5000X

La aleación Ti48Al2Cr2Nb obtenida por fundición ha sido estudiada a desgaste a 600°C por otros autores que han verificado que la capa de óxidos que se forma durante el ensayo no mantiene su integridad y se rompe en partículas debido a las fuerzas de fricción, estas partículas aumentan el desgaste abrasivo [Li et al. 2013].

Para el caso de esta investigación, la tasa de desgaste de los recubrimientos a elevada temperatura es superior a la del sustrato, observándose en la figura 6.8 para todos los casos huellas más anchas y profundas, lo que significa que la bola ha generado un mayor arado. Por otro lado, la presencia de óxidos a 500°C en la superficie de los recubrimientos ensayados verificada a través de los análisis por EDS mostrados en el capítulo anterior, donde se evidencia la presencia de oxígeno (20-37% peso), no contribuyen a mejorar la resistencia al desgaste de los recubrimientos. El mecanismo de desgaste se considera abrasivo por efecto de la bola que desbasta el material y por efecto de la presencia de óxidos en la superficie, que actúan como tercer cuerpo.

Diversos autores han estudiado el comportamiento al desgaste de aleaciones base TiAl con adición de aleantes tales como el Nb, Si, TiC o TiB₂, así como su comportamiento a distintas temperaturas, entre 600 y 800°C, concluyendo que su resistencia al desgaste varía según la temperatura [Cheng et al. 2012, Gialanella et al. 1999, Li et al. 2010, Li et al. 2013, Xiaoping et al. 2011]; por lo que al haber realizado los ensayos a una temperatura de 500°C, la oxidación de la superficie desgastada es limitada y no contribuye al aumento de la resistencia al desgaste debido a que los óxidos presentes (TiO₂ y Al₂O₃) son frágiles y no compactos, lo que unido a los posibles defectos internos, fisuras principalmente, de los recubrimientos láser proporciona una tasa de desgaste superior a la del sustrato. Otros autores han evaluado el comportamiento al realizar el ensayo de desgaste con diferentes contramateriales [Li et al. 2006], comprobando que la presencia de grietas en los recubrimientos disminuye la resistencia al desgaste en el Ti48Al2Cr2Nb [Li et al. 2010].

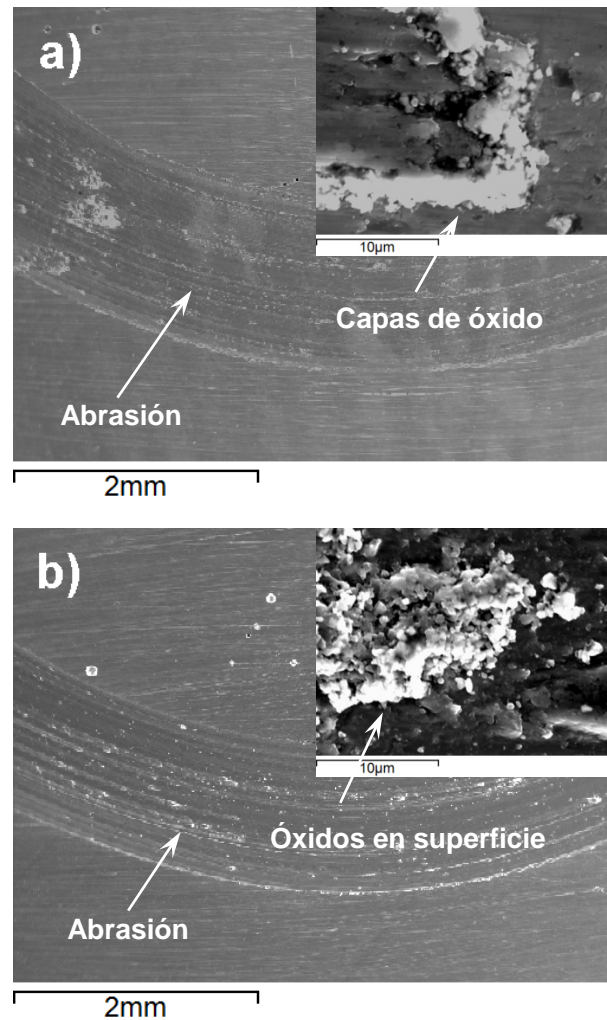


Figura 6.10. Huella de desgaste del recubrimientos observada a través de MEB de muestra ensayada a elevada temperatura. a) Recubrimiento Rec01, b) Recubrimiento Rec02, con detalles de su superficie a mayor aumento

En las figuras 6.10 y 6.11 pueden verse las huellas de desgaste de los recubrimientos ensayados a elevadas temperaturas, donde se observa en el detalle de cada imagen las partículas de óxidos formadas. Para el recubrimiento Rec01 se observa además de abrasión, la adhesión de óxidos y

deformación plástica sobre todo en el borde de la huella. Para el recubrimiento Rec02 se observa la abrasión, se tienen óxidos en la superficie que no han sido removidos y debajo de estos óxidos se observa una capa deformada, la huella de este recubrimiento es más angosta que la del anterior.

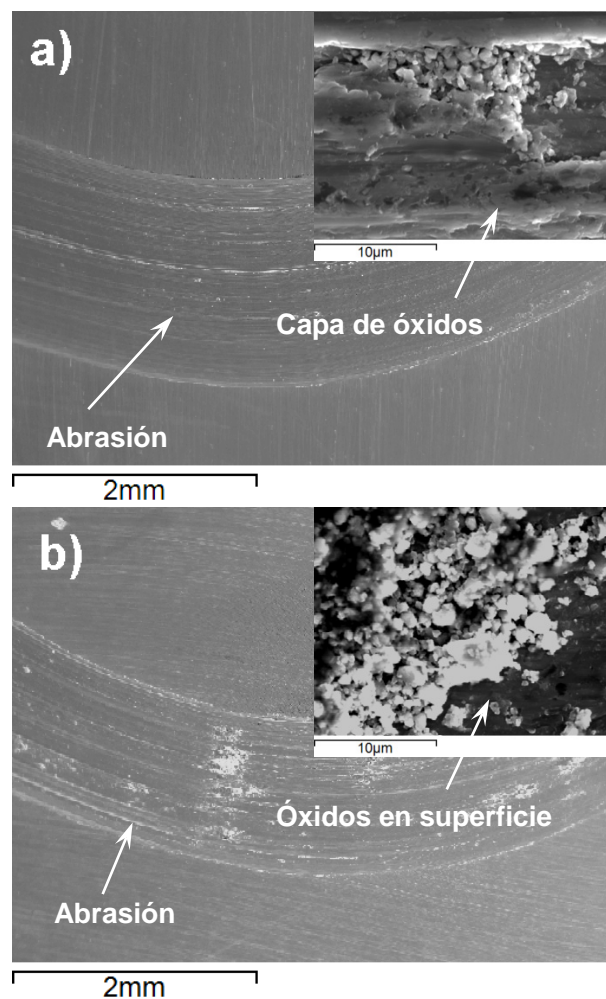


Figura 6.11. Huella de desgaste del recubrimientos observada a través de MEB de muestra ensayada a elevada temperatura. a) Recubrimiento Rec03, b) Recubrimiento Rec04, con detalles de su superficie a mayor aumento

Para el recubrimiento Rec03 (Figura 6.11a) se tiene una huella más ancha y según la figura 6.8 la huella es la más profunda de todos los recubrimientos, cuando se observa el detalle de la superficie de desgaste se tiene que después de removerse los óxidos de la superficie se observa una capa deformada del recubrimiento donde todavía hay presencia de óxidos, este recubrimiento presenta un comportamiento particular al ser el que posee mayor límite elástico y resistencia a flexión y esto influye en su comportamiento frente a la oxidación a la temperatura del ensayo de desgaste. El recubrimiento Rec04 (Figura 6.11b) presenta abrasión, deformación plástica y zonas donde pueden verse los óxidos que no han sido removidos durante el ensayo.

Como se ha visto el comportamiento a fricción y desgaste se relaciona con las propiedades mecánicas a diferentes temperaturas y las partículas de desgaste o capas de óxidos generadas en la superficie desgastada en los ensayos. Desde el punto de vista del comportamiento mecánico las aleaciones TiAl son frágiles a temperatura ambiente y pueden llegar a ser dúctiles a elevadas temperaturas, con una temperatura de transición entre los 600°C y 820°C. Algunos autores han reportado para la aleación Ti46Al2Cr2Nb que llega a cambiar su comportamiento a dúctil a temperaturas por encima de los 750°C [Cheng et al. 2012], presentando en este caso morfologías de desgaste principalmente de deformación plástica. Para temperaturas entre 20 y 600°C han observado surcos y delaminación indicando que la capa de óxidos es muy delgada y no evita el desgaste, por encima de 600°C la tasa de desgaste disminuye alcanzando su mínimo valor a 800°C. Cuando la temperatura alcanza los 750°C el cambio de frágil a dúctil de la aleación hace que cambie el desgaste por arado y delaminación a desgaste por deformación plástica y adhesión. A esta temperatura los óxidos formarán una capa durante el deslizamiento que contribuye a un aumento de la resistencia al desgaste [Cheng et al. 2012].

Por ello, a modo de conclusiones parciales, se puede decir que, el sustrato presenta desgaste abrasivo debido a que la bola utilizada durante el ensayo es más dura produciendo arado y deformación plástica, debe conside-

rarse que el ensayo se realiza con alúmina como contramaterial por lo que, a temperatura ambiente se podría decir que las capas de óxido formadas se fracturan y producen una elevada tasa de desgaste y a elevada temperatura estas capas actúan como barrera disminuyendo el desgaste. En cuanto a los recubrimientos por plaqueado láser, se considera que a temperatura ambiente mejoran considerablemente la resistencia al desgaste del sustrato. A 500°C las capas de óxidos formados no proveen la suficiente protección al recubrimiento, debido a que las partículas de óxidos se desprenden durante el ensayo y actúan como tercer cuerpo disminuyendo la resistencia al desgaste de los recubrimientos.

Se propone realizar ensayos de desgaste a otras temperaturas para verificar el comportamiento de estos recubrimientos, quedando claro que a temperatura ambiente aumentan la limitada aplicabilidad del Ti6Al4V en condiciones de desgaste abrasivo. Sin embargo estos ensayos deben realizarse en colaboración con otros laboratorios, por tener limitación de temperatura en nuestro equipo de ensayo a desgaste. En la tabla 6.3, se muestran de forma resumida los diferentes mecanismos de desgaste identificados en el sustrato y los recubrimientos a temperatura ambiente y a elevada temperatura.

Tabla 6.3. Mecanismos de desgaste observados en sustrato y recubrimientos a temperatura ambiente y elevada temperatura

Muestras	Ensayos a temperatura ambiente	Ensayos a elevada temperatura (500°C)
Sustrato	Desgaste abrasivo severo, con deformación plástica y arado	Desgaste abrasivo severo, con deformación plástica y adhesión de partículas de óxidos
Rec01	Desgaste abrasivo	Desgaste abrasivo y adhesión de óxidos
Rec02	Desgaste abrasivo	Desgaste abrasivo y adhesión de óxidos
Rec03	Desgaste abrasivo	Desgaste abrasivo y adhesión de óxidos, con deformación plástica
Rec04	Desgaste abrasivo	Desgaste abrasivo y adhesión de óxidos

6.3 Análisis del comportamiento frente a la oxidación del sustrato y los recubrimientos

La ganancia de peso del sustrato Ti6Al4V reportada por Jeng [Jeng 2013], es similar en órdenes de magnitud a la obtenida en esta investigación. Esta ganancia de peso normalizada del sustrato, presenta una cinética de oxidación que se ha podido aproximar con un modelo matemático a una curva potencial creciente, siguiendo la siguiente ecuación $\Delta m/A = 0.0058 t^{0.7734}$, donde Δm representa la ganancia de peso (mg), A es el área total de la superficie expuesta (mm^2) y t es el tiempo de oxidación (h).

La ganancia de peso normalizada en función del tiempo en los recubrimientos se puede representar en dos tramos, un primer tramo con comportamiento potencial creciente hasta 50 horas de oxidación y un segundo tramo a partir de allí con comportamiento lineal en función del tiempo

(Figura 6.12), se representan con líneas de trazos punteados, para uno de los recubrimientos del grupo 1 (Rec01) y para uno de los recubrimientos del grupo 2 (Rec03). Obteniéndose que el recubrimiento Rec01 hasta 50 horas, presenta una menor ganancia de peso; la ecuación ajustada para este recubrimiento posee un exponente menor en la ecuación potencial de ganancia de peso que el obtenido para el Rec03, lo que indica un crecimiento más estable de la capa de óxido en función del tiempo de oxidación, denotando menor velocidad de oxidación hasta las 50 h. En cuanto al comportamiento lineal del crecimiento de las capas de óxidos, a partir de 50 horas, el Rec01 presenta menor pendiente de la recta con respecto a Rec03, lo que indica menor velocidad de crecimiento de las capas de óxidos, y se asocia a la poca variación del tamaño de los cristales de óxidos observados en la superficie. Los recubrimientos del grupo 2 (Rec03 y Rec04) han ganado para 150 h de ensayo, un 35.6% más de peso que el grupo 1 (Rec01 y Rec02). Las ecuaciones de ajuste para los recubrimientos en los dos tramos y su factor de ajuste, se recopilan en la tabla 6.4, donde puede verse que presentan una cinética de oxidación mucho menor a la encontrada para el sustrato Ti6Al4V, visto a través del coeficiente y exponente de su ecuación de ganancia de peso.

Tabla 6.4. Ecuaciones de ajuste del comportamiento potencial y lineal de la ganancia de peso, en función del tiempo de los recubrimientos láser

Recubrimiento	Tramo	Ecuación de ajuste	Factor de Ajuste R ²
Rec01	0-50 h	$\Delta m/A = 0.0013 t^{0.5202}$	0.9997
	50-150 h	$\Delta m/A = 0.00008.t + 0.006$	0.9983
Rec03	0-50 h	$\Delta m/A = 0.0012 t^{0.6491}$	0.9755
	50-150 h	$\Delta m/A = 0.0001.t + 0.0091$	0.9711

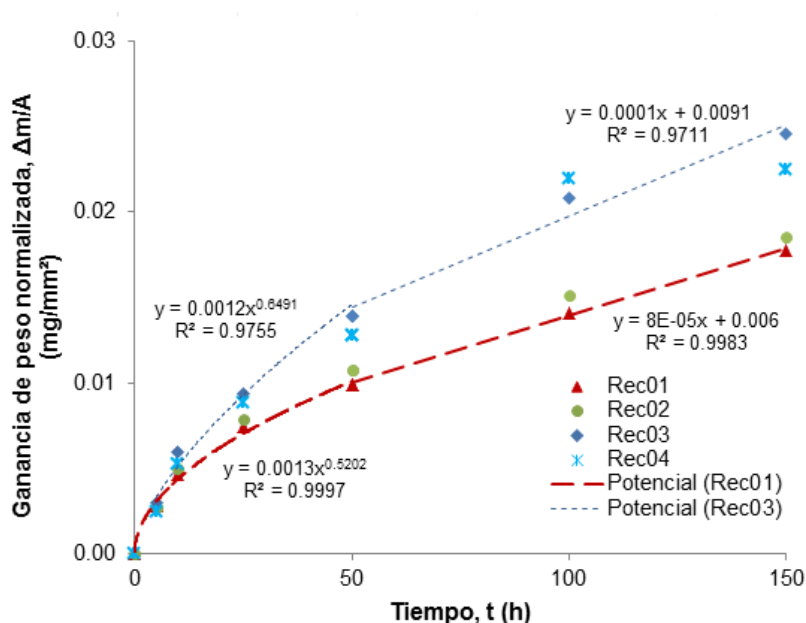


Figura 6.12. Curvas de ganancia de peso normalizada, con respecto al tiempo de ensayo a 800°C, donde se incluyen las ecuaciones de las curvas para el Rec01 y Rec03

La ganancia de peso observada para los recubrimientos laser obtenidos, indica que existe difusión del titanio y del aluminio en un proceso considerado de cinética de crecimiento potencial en los estadios iniciales del proceso de oxidación, con valores de ganancia de peso normalizada que duplican los obtenidos a 800°C para la aleación Ti48Al2Cr2Nb obtenida por fundición [Haanappel et al. 1999, Kim et al. 2011]. Para que se pueda considerar que existe la formación de una capa de óxidos estable deberíamos tener en la curva una región plana en el tiempo, pero esto no es observado en el tramo lineal del comportamiento de la ganancia de peso (Figura 6.12), por lo menos hasta las 150 horas de duración del ensayo realizado.

En cuanto a la evaluación de la superficie de óxidos formados en el sustrato y los recubrimientos, el sustrato de Ti6Al4V presenta un proceso de oxidación que comienza con la absorción de oxígeno molecular desde la atmósfera, seguido de la nucleación de los óxidos, formación de una capa

delgada de óxido y finalmente el crecimiento de esta capa hasta llegar a un mayor espesor, por lo que la muestra gana peso durante la oxidación. Dependiendo de la temperatura del ensayo y el tiempo de permanencia a una determinada temperatura la capa tendrá un comportamiento particular, se ha reportado por algunos autores un aumento de la rugosidad de la capa entre 600 y 700°C [Wang et al. 2014]. A partir de 750°C se observa delaminación y cuando se ensaya a 800°C se observa un desprendimiento de la cascarilla, debido a la diferencia en el coeficiente de expansión térmica entre el rutilo (TiO_2) que es el principal óxido formado y el titanio [Wang et al. 2014].

En el caso del sustrato ensayado a 800°C para esta investigación, a los diferentes tiempo planteados (5, 10, 25, 50, 100 y 150 horas), se observó delaminación o pérdida de la cascarilla de óxido para casi todos los casos en al menos una de las caras expuestas; esto debido a la fragilidad de las capas y la poca adherencia que presentan, lo cual indica un mal comportamiento frente a la oxidación isotérmica a 800°C.

A través de difracción de rayos X, se han podido identificar los óxidos presentes para dos de las condiciones de ensayo del sustrato, para tiempos de 50 y 150 horas, obteniéndose en la figura 6.13 la identificación de los óxidos rutilo (TiO_2) y alfa alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) y no se identifican fases del sustrato, lo que significa que las capas de óxido tienen suficiente espesor para no permitir la identificación del mismo por DRX, lo cual corresponde con lo esperado [Guleryuz et al. 2009, Mitoraj et al. 2013, Wang et al. 2014]. La intensidad de picos en los difractogramas para los dos óxidos es muy similar al transcurrir el tiempo de oxidación.

La formación de una multicapa en el Ti6Al4V se debe al crecimiento de una capa de alúmina y rutilo por difusión del aluminio hacia el exterior y del oxígeno hacia el interior. Al principio de la oxidación, la alúmina nuclea en la superficie al igual que el rutilo, al transcurrir el tiempo la alúmina crece lateralmente y cubre al TiO_2 , antes de alcanzar el espesor crítico, la capa mantiene buena adherencia al sustrato; pero luego esta capa se agrieta y el crecimiento de la capa de óxido se acelera, por lo que es posible detec-

tar los dos óxidos en los difractogramas (Figura 6.13) [Guleryuz et al. 2009].

Como pudo observarse en la figura 5.55, la morfología de los óxidos en la superficie del sustrato, es globular de muy pequeño tamaño agrupados en aglomerados, no llegando a crecer en forma de pilares a los tiempos de ensayo y formando una capa muy porosa. Se observan óxidos con dos tonalidades de gris, sin poder identificarse claramente en la superficie a través de MEB, pero se conoce que corresponden a rutilo y alúmina [Kim et al. 2011].

A través de microanálisis por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) se ha obtenido el porcentaje en peso de los óxidos estequiométricos, presentes en la superficie de las muestras ensayadas a 800°C isotérmicamente, se consideran como óxidos principales TiO_2 y Al_2O_3 , los cuales se representan en función del tiempo de ensayo en la figura 6.14a y b, se han obtenido también el porcentaje de otros óxidos como, V_2O_5 (sólo en el sustrato), Cr_2O_3 y Nb_2O_5 , los cuales se encuentran entre 2 y 10% por lo que no se presentaron en el gráfico. Para el sustrato se observa que el porcentaje en peso de alúmina obtenido en la superficie se mantiene casi constante alrededor de 35% y el de rutilo alrededor de 60%, lo cual corresponde con lo observado en los difractogramas (Figura 6.13).

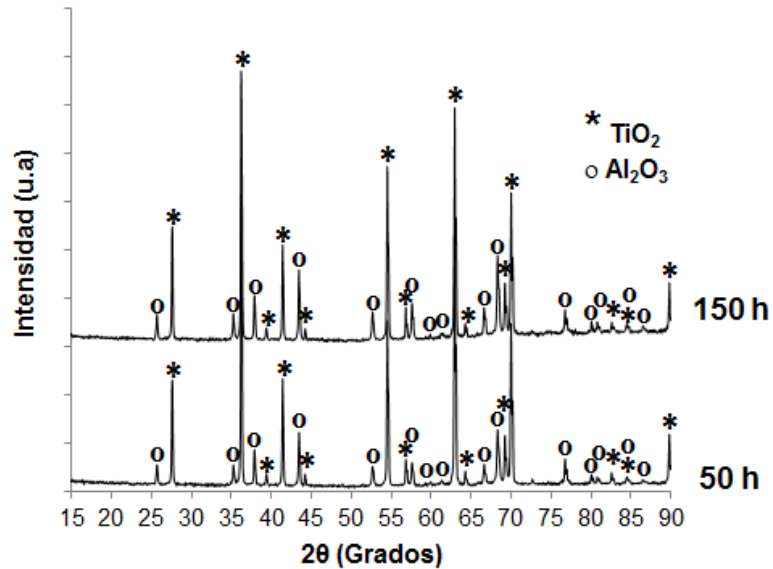


Figura 6.13. Difractogramas del sustrato (Ti6Al4V) ensayado isotérmicamente a 800°C por 50 horas y 150 horas

Para el caso de los recubrimientos, se tiene para bajos tiempos de ensayo, valores cercanos a 36% peso de Al₂O₃ y 58-60% de TiO₂ (del total de óxidos estequiométricos en la superficie), para 150 horas se tiene entre 3 y 8% en peso de Al₂O₃ y un 90-95% en peso de TiO₂. La disminución en el porcentaje en peso de alúmina se debe a que esta capa se encuentra debajo de la de rutilo, y a medida que aumenta el tiempo de permanencia a 800°C, es más difícil de detectarla por EDS, lo cual se observará en el corte transversal de las capas [Varlese et al. 2013].

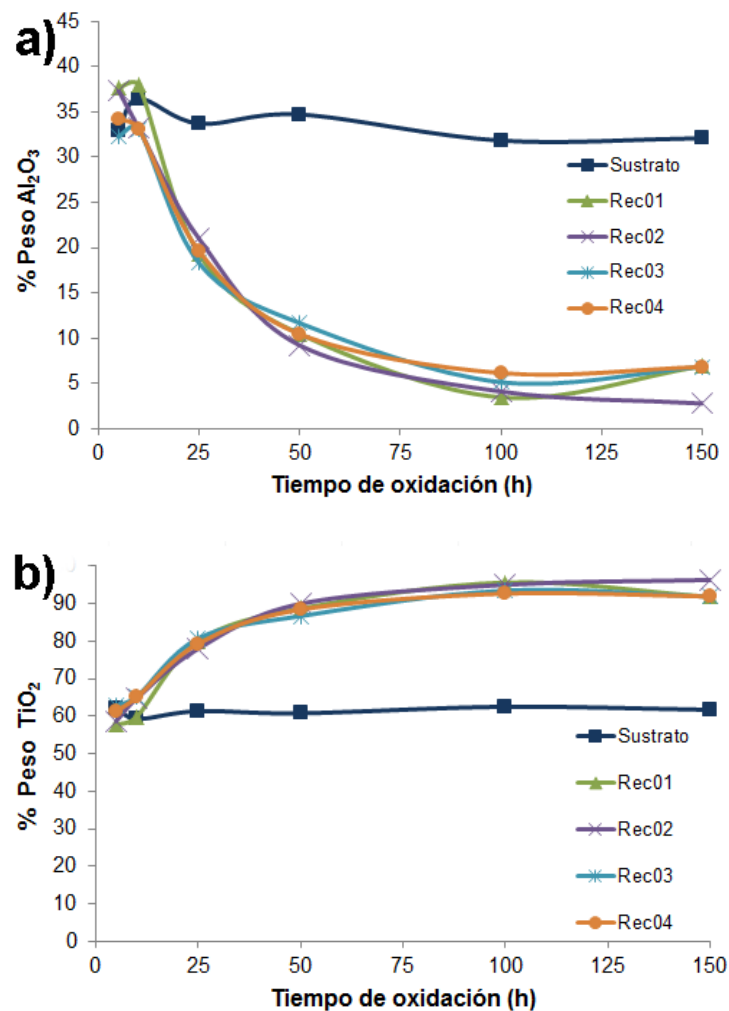


Figura 6.14. Evolución de óxidos estequiométricos en la superficie de muestras oxidadas a 800°C, del sustrato y los recubrimientos láser

Con el fin de obtener una visión más clara de los óxidos superficiales, se han utilizado técnicas como la difracción de rayos X, para identificar las fases presentes en los recubrimientos Rec01 y Rec04, mostradas en los difractogramas presentados en las figuras 6.15 y 6.16.

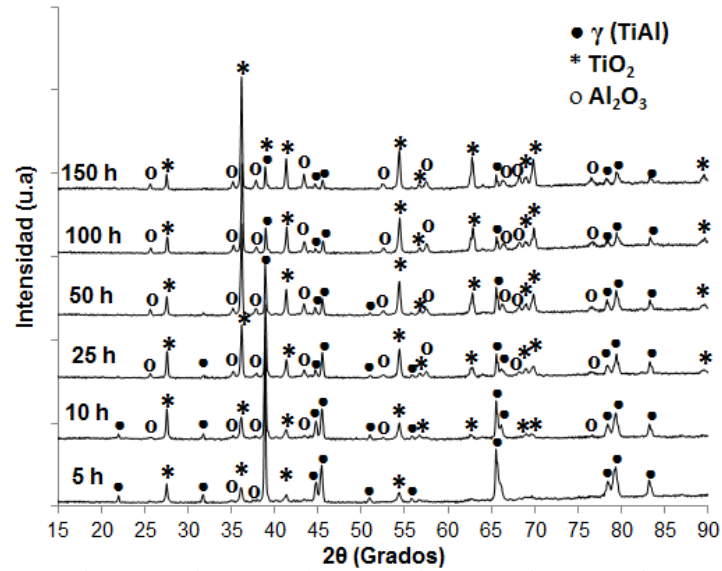


Figura 6.15. Difractogramas del Recubrimiento Rec01, ensayado isotérmicamente a 800°C por 5, 10, 25, 50, 100 y 150 horas

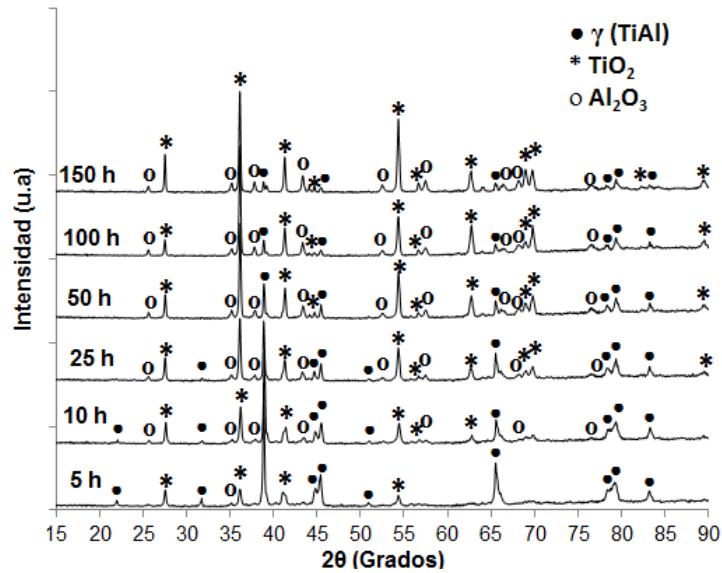


Figura 6.16. Difractogramas del Recubrimiento Rec04, ensayado isotérmicamente a 800°C por 5, 10, 25, 50, 100 y 150 horas

Para el caso de los dos recubrimientos Rec01 y Rec04, ensayados por 5 y 10 horas se observan picos correspondientes a la fase γ -TiAl del recubrimiento, además de la presencia de los óxidos TiO_2 y Al_2O_3 . A partir de 25 horas desaparecen algunos picos principales del recubrimiento y se observa que los picos correspondientes a la alúmina tienen baja intensidad pero estos se mantienen constantes hasta las 150 horas, en el caso del TiO_2 , se observa un aumento en la intensidad de algunos picos al aumentar el tiempo de permanencia a 800°C .

Las fases en los difractogramas corresponden a lo observado en las superficies oxidadas de los recubrimientos en las figuras 5.55 a 5.58, donde para 5 y 10 horas, todavía se observa el recubrimiento debido al bajo espesor de la cascarilla de óxidos. A partir de allí se observa una mezcla de los dos tipos de óxidos presentes y esto es lo que se verifica en los difractogramas. En dichas figuras se observa que los óxidos aparecen inicialmente en forma de aglomerados y crecen transcurrido el tiempo hasta 25 horas y luego presentan un crecimiento tipo pilar con un tamaño de cristal relativamente constante al aumentar el tiempo de permanencia a 800°C , para todos los casos se observa que la capa superficial de óxido es porosa, debido al crecimiento lateral de los óxidos que se van encontrando al crecer, lo cual corresponde con lo reportado con varios autores y es el comportamiento esperado para la capa de TiO_2 , que es la capa externa obtenida en este proceso de oxidación isotérmica [Haanappel et al. 1997, Haanappel et al. 2002, Kim et al. 2011, Schmitz-Niederau et al. 1999, Varlese et al. 2013]. Es muy importante resaltar que los óxidos crecen rápidamente hasta las 25 horas, correspondiendo al comportamiento de ganancia de peso potencial y luego sigue aumentando la capa de manera lineal pero sin producirse crecimiento aparente de los cristales de óxidos superficiales.

Aunque la difusividad del oxígeno ($4 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ a 900°C) en el TiAl es cinco ordenes de magnitud más baja que la del titanio, lo cual lo hace más resistente a la corrosión que algunas aleaciones de Ti, la resistencia a la oxidación es un factor crítico para estructuras γ -TiAl a temperaturas por encima de 800°C por largo tiempo, especialmente en condiciones térmicas

cíclicas [Yang et al. 2003]. La mejora de la resistencia a la corrosión se basa en los elementos que constituyen y se adicionan a estas aleaciones, los cuales se oxidaran selectivamente y producirán una capa protectora de óxido en la superficie. Para aleaciones binarias de Ti-Al, los productos de oxidación con los elementos constitutivos Ti y Al son rutilo (TiO_2) y alfa alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), como ya se ha observado en esta investigación. Comparado con la alúmina, el rutilo tiene mayor difusividad y ofrece pobre protección, sin embargo, pueden formarse simultáneamente. La formación de una capa continua de alúmina es prerequisite para alcanzar suficiente resistencia a la oxidación. Las aleaciones de TiAl como la empleada en los recubrimientos láser, no tiene el porcentaje de aluminio suficiente para formar esta capa, debido a que se conoce que con 50% o menos de Al, se formará rutilo en vez de alúmina como fase estable, otros estudios muestran que se requiere entre 60 y 70% de Al para formar una capa estable de alúmina en aire y 47-48% en oxígeno [Yang et al. 2003].

En este punto de la investigación, es necesario el estudio de la sección transversal de las capas de óxidos, para identificar las multicapas, su composición, evolución y características morfológicas. Por lo que se recurre a la observación por medio de MEB, con sus respectivos análisis por EDS, presentados a continuación en las figuras 6.17 a 6.21.

Se aprecia en el corte transversal de las capas de óxidos para los recubrimientos Rec01 y Rec04 ensayados a 800°C por 10 horas y 25 horas en las figuras 6.17 a 6.19, los análisis por EDS mediante mediciones lineales (*line scan*) en los recubrimientos, la composición química de las capas, así como un incremento del espesor de la capa intermedia a medida que aumenta el tiempo de oxidación. Para el caso de Rec04 se presentan espectros del detalle de la interfase cascarilla/recubrimiento.

Según lo visto hasta ahora en estas aleaciones, durante el estado inicial de oxidación isotérmica, una mezcla de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , Ti_2AlN y TiN se forma, como puede verse en las figuras del corte transversal, donde la fase clara

corresponde al TiO_2 , la fase oscura corresponde a la Al_2O_3 y se obtiene una zona rica en Nitrógeno en la interfase [Varlese et al. 2013].

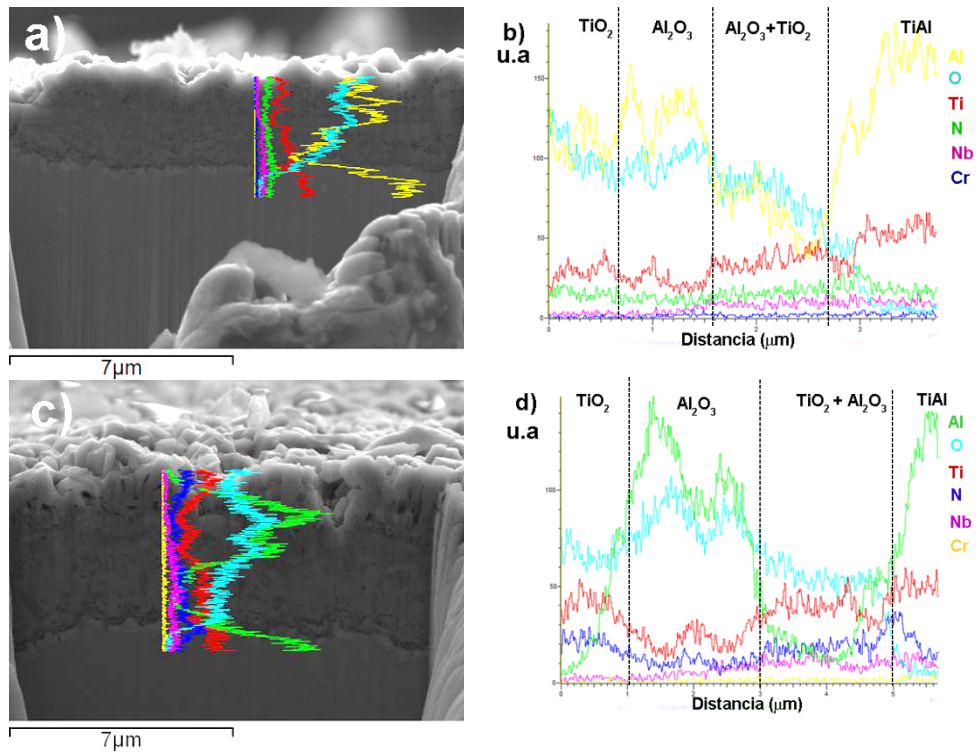


Figura 6.17. Capas de óxidos de los recubrimientos Rec01 ensayados a 800°C, a) Rec01 ensayado por 10 horas, b) Análisis lineal por EDS del Rec01-10h, c) Rec01 ensayado por 25 horas, d) Análisis lineal por EDS del Rec01-25h

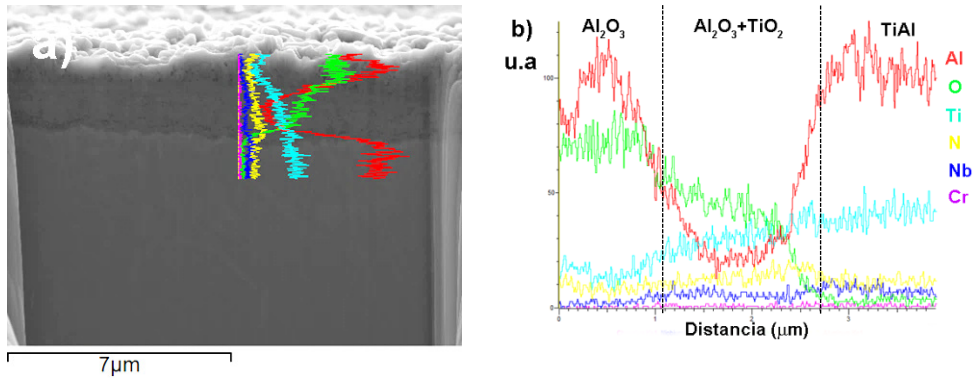


Figura 6.18. Capas de óxidos de los recubrimientos Rec04 ensayados a 800°C, a) Rec01 ensayado por 10 horas, b) Análisis lineal por EDS del Rec01-10h

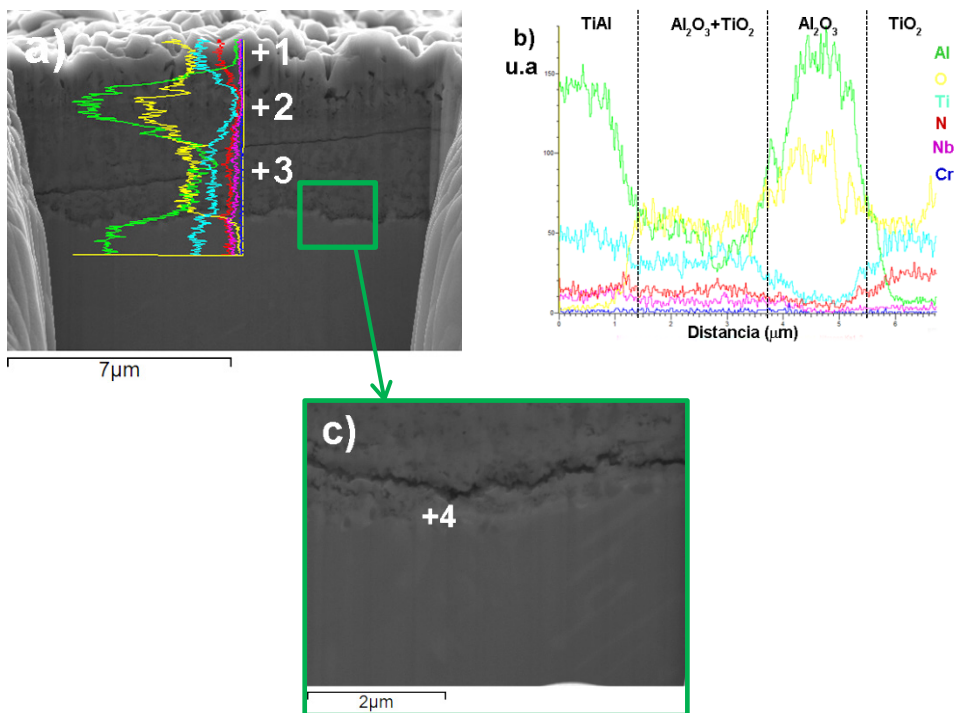


Figura 6.19. Capas de óxidos del recubrimiento Rec04 ensayado a 800°C por 25 horas. a) Corte transversal de la capa, b) Análisis lineal por EDS, c) Detalle de zona interfase metal-óxido. En las figuras 6.19a y 6.19c aparecen señalados los espectros mostrados a continuación en la tabla 6.5

Tabla 6.5. Espectros de análisis de composición química señalados en la figura 6.19, para recubrimientos Rec04-25h

Espectro	% Peso					
	O	Al	Ti	Cr	Nb	N
1	49.25	0.82	49.93	0	0	0
2	49.53	35.54	9.18	4.98	0.77	0
3	42.68	8.69	35.98	8.23	4.42	0
4	22.82	19.94	39.69	7.61	5.98	3.96

Después de un largo tiempo de exposición la capa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ crece rápidamente, lo que corresponde a lo observado. Una baja velocidad de oxidación durante el estado inicial puede ser explicada por la formación de una relativamente densa y protectora capa de óxido, con una capa más externa rica en alúmina, la cual puede actuar como capa barrera, pero esto solo ocurre inicialmente. Ya que la alúmina puede ser ligeramente más estable que el TiO_2 y no hay oxidación preferencial si los dos metales tienen la misma actividad.

Para el Rec01 ensayado a 100h, se tienen las mismas capas formadas a 10 y 25 horas, pero con un mayor espesor. En este caso, se observa la presencia de un alto contenido de Nitrógeno en la interfase, detallado en la figura 6.20c a través del espectro 4, verificándose el resto de las capas formadas con los espectros de composición química. En la figura 6.21 se observa el corte de las capas obtenido para el Rec04 ensayado por 100 horas, donde se verifica la presencia de las capas de óxidos y se observa que la capa intermedia de mezcla aumenta su espesor al transcurrir el tiempo de oxidación. Después de un periodo de transición la velocidad de corrosión aumenta, en este caso se ha verificado que es a partir de 50 horas según las curvas de ganancia de peso, y aumenta la capa porosa más externa principalmente de TiO_2 , en esta capa se produce un engrosamiento de partículas y aumenta su espesor al transcurrir el tiempo. Debajo y dentro de esta capa se observan poros, la formación de estos poros se ha explicado por el crecimiento inicial de los cristales casi perpendicular a la

superficie, seguido por su crecimiento lateral hasta encontrarse unos con otros, la formación de esta capa exterior de TiO_2 puede explicarse por la difusión hacia el exterior del titanio a través de la discontinua capa de alúmina, algunos autores como Becker y Haanappel, [Becker et al. 1992, Haanappel et al. 1997] sugieren que la capa de alúmina es permeable tanto para los iones de Ti como de O_2 , esta capa se observa para todos los casos de capas de óxidos en los recubrimientos justo debajo de la de rutilo, quedando explicado el exponente observado en el ajuste de la curva de ganancia de peso. El continuo crecimiento de la capa de óxido interior compuesta por una mezcla de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ debajo de la capa exterior de alúmina puede ser explicado por la difusión del oxígeno hacia el interior, posiblemente a lo largo de zonas intergranulares.

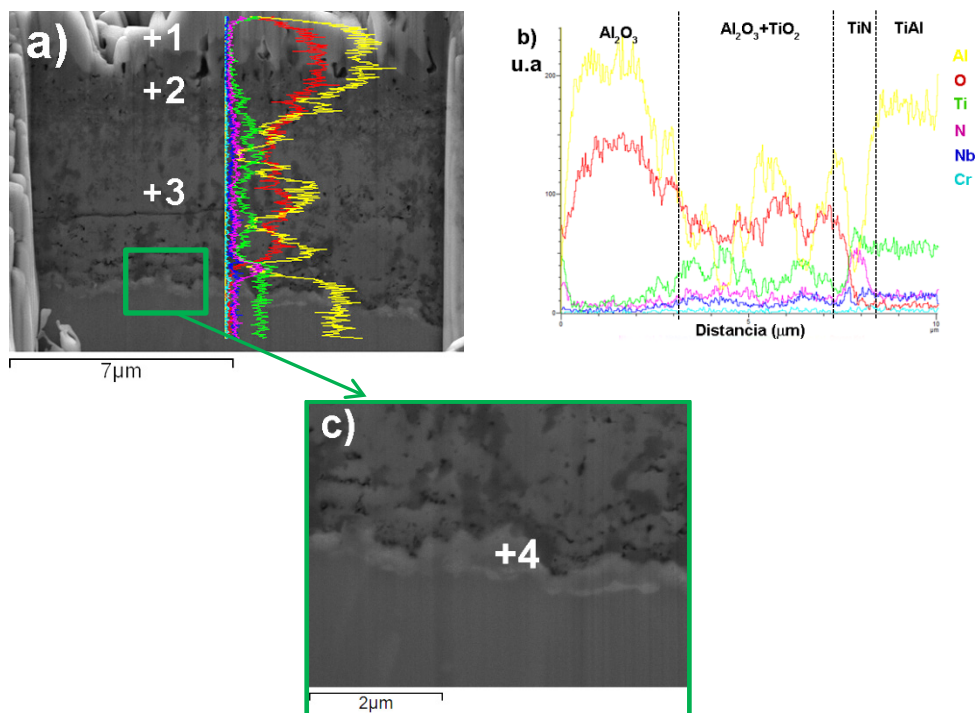


Figura 6.20. Capas de óxidos del recubrimiento Rec01 (800°C por 100 h). a) Corte transversal, b) Análisis lineal por EDS, c) Detalle de zona interfase metal-óxido. En las figuras 6.20a y 6.20c aparecen señalados los espectros mostrados en tabla 6.6

Tabla 6.6. Espectros de análisis de composición química señalados en la figura 6.20, para recubrimientos Rec01-100h

Espectro	% Peso					
	O	Al	Ti	Cr	Nb	N
1	47.59	1.32	51.08	0	0	0
2	52.42	35.01	10.63	1.83	0.11	0
3	39.56	3.35	42.64	8.83	5.62	0
4	7.18	5.97	59.57	9.03	3.84	14.42

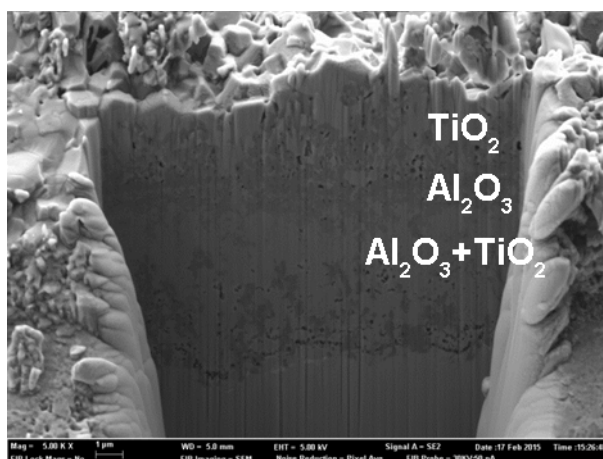


Figura 6.21. Capas de óxidos del recubrimiento Rec04 ensayados a 800°C por 100 horas donde se señalan las capas de óxidos formadas

El crecimiento de la capa de TiO_2 después de largos tiempos de exposición en la superficie exterior de los recubrimientos láser, puede ser explicado por la difusión hacia el exterior de los iones de titanio. La difusión hacia el interior del oxígeno fue confirmada con experimentos de oxidación de dos estados [Haanappel et al. 1997], pudiéndose notar claramente que el crecimiento del óxido tiene lugar en la interfase óxido/gas donde se observa un transporte de oxígeno significativo hacia el interior. Debido a la simultánea difusión hacia el interior del oxígeno y hacia el exterior del titanio, puede precipitar el TiO_2 a través de canales, los cuales actúan como caminos

para el titanio desde la zona más interna del óxido hacia la zona exterior de la capa de TiO_2 , debido a esto la alúmina pierde su condición protectora y se divide en islas en una porosa capa de TiO_2 , lo cual se explica porque el TiO_2 tiene una solubilidad significativa en la alúmina [Haanappel et al. 1997].

Todo esto indica que un mayor espesor de capas de óxido, está relacionado con capas más permeables. A medida que la capa es menos estable, es decir, que continúa creciendo sin llegar a la estabilidad que ofrecería una capa protectora, se espera que la resistencia a la oxidación sea menor, tal como se ha visto, la ganancia de peso en los recubrimientos sigue un crecimiento potencial creciente y luego lineal lo que corrobora este comportamiento. Como puede verse en la figura 6.22, el recubrimiento Rec04 está presentando mayor espesor de capa de óxido que Rec01, lo cual se explica en función de que presenta diferente microestructura.

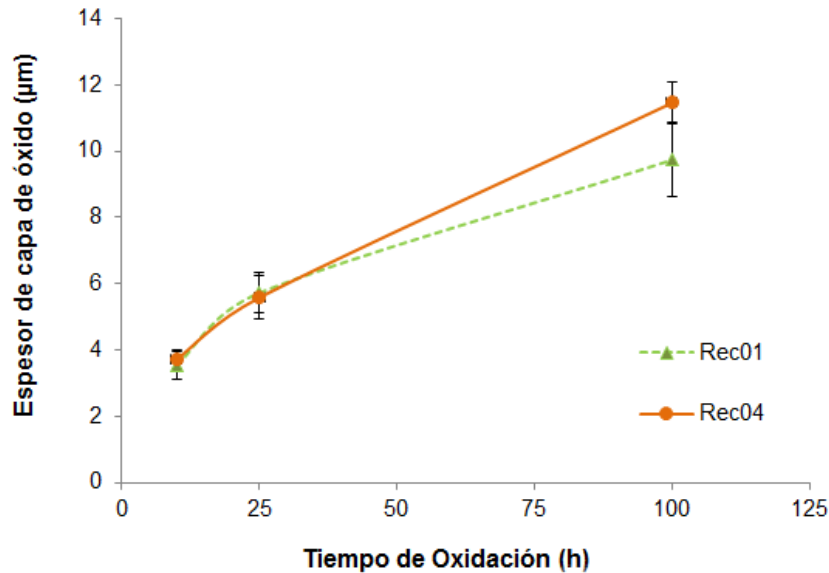


Figura 6.22. Evolución del espesor de la capa de óxido total en los recubrimientos Rec01 y Rec04 ensayados en función del tiempo de ensayo

Conocida la ganancia de peso y el espesor de la capa de óxido, se ha determinado una densidad de óxido experimental, como la división de la ganancia de peso normalizada $\Delta m/A$ por el espesor de la capa de óxido, la cual se presenta en la tabla 6.7; donde puede verse que el recubrimiento Rec04 presenta para un tiempo de 100 horas mayor densidad en sus capas de óxidos. En vista de que las capas son porosas, no se puede comparar directamente esta densidad con la densidad esperada. Se conoce que la densidad del rutilo es de 4.17 g/cm^3 y la de la alúmina es de 3.97 g/cm^3 [Leyens et al. 2003], al comparar solo magnitudes, se tiene que las capas obtenidas tiene la mitad de la densidad esperada, todo ello debido a la presencia de poros, vistos principalmente en las capas más superficiales, lo cual explicaría su crecimiento.

Tabla 6.7. Densidad de óxido experimental (mg/cm^3) para los recubrimientos Rec01 y Rec04

Recubrimiento	Tiempo de ensayo	Densidad experimental de capas de óxidos (mg/cm^3)
Rec01	10 h	1.305
	25 h	1.293
	100 h	1.452
Rec04	10 h	1.606
	25 h	1.578
	100 h	1.916

Debajo de la capa de óxido, una capa subsuperficial empobrecida en aluminio es observada, lo cual es un posible indicativo de la formación de una capa que contenga $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$. Se ha encontrado que debido al bajo contenido de Al en las aleaciones de TiAl, el proceso de oxidación produce $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ en la interfase óxido/metal, la existencia de esta fase puede acelerar

la penetración del Ti en la alúmina y por lo tanto disminuir la resistencia a la oxidación, esto explica el incremento de la velocidad de oxidación después del estado inicial donde existe una capa protectora. Sin embargo la composición de esta capa puede ser compleja e incluso se habla de la presencia de una nueva fase cúbica [Yang et al. 2003], a través de TEM varios autores han podido corroborar la presencia también de oxinitruros, lo cual afecta además a la resistencia [Haanappel et al. 1997]. Esta capa no se ha observado en los recubrimientos láser obtenidos en esta investigación.

La oxidación en aire da como resultado la formación de una capa nitrurada debajo del óxido, esta nitruración puede ser local o puede permitir un sistema de capas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}/\text{Ti}_2\text{AlN}/\text{metal base}$. Se conoce que la presencia de nitrógeno aumenta la velocidad de oxidación. Una capa frágil de nitruros en la zona subsuperficial del metal es perjudicial si la pieza es sujeta a esfuerzos mecánicos, debido a que se facilita la iniciación de grietas. La nitruración de un frente de grieta puede aumentar su crecimiento, de acuerdo a las observaciones de Becker y Kim [Becker et al. 1992, Kim et al. 2011]. En nuestro caso la presencia de grietas en las capas de óxidos de los recubrimientos, vistas en las capas formadas en algunos de los recubrimientos se explica a través de esta teoría (Figuras 6.17 a 6.20).

El comportamiento frente a la oxidación de aluminuros de titanio base $\gamma\text{-TiAl}$ no solo depende de la composición química del material, sino también de su microestructura. Algunos autores [Gil et al. 1993] han encontrado que el comportamiento depende principalmente del tamaño y distribución de las fases, debido a que para estas aleaciones la cantidad de aluminio presente no es suficiente para formar Al_2O_3 estable. A través de cálculos de equilibrio termodinámico, mencionan que la actividad del aluminio y del titanio en la fase $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ difiere en varios ordenes de magnitud de la fase $\gamma\text{-TiAl}$. Considerando que la alúmina y el rutilo, son productos de oxidación en equilibrio con Ti y Al, encontraron que TiO_2 es más estable que la Al_2O_3 en $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ y que sólo en fases ricas en aluminio como $\gamma\text{-TiAl}$ puede ser estable la alúmina, formada durante la oxidación a elevadas

temperaturas. En todos los casos γ -TiAl es un formador de alúmina, mientras que α_2 -Ti₃Al es un formador de rutilo [Gil et al. 1993]. En el caso de esta investigación, el recubrimiento Rec01 posee mayor presencia de fase γ -TiAl, por lo que se espera mayor formación de Al₂O₃ que mejore el comportamiento frente a la oxidación, con respecto al recubrimiento Rec04 que posee mayor proporción de α_2 -Ti₃Al, que como se ha indicado favorece la formación de TiO₂.

Por todo ello, puede decirse que al comparar el comportamiento frente a la oxidación del sustrato y los recubrimientos, se ha encontrado que en cuanto a ganancia de peso el sustrato genera mayor cantidad de óxido y se ha visto diferencia en los recubrimientos colocándolos en dos grupo según su microestructura. Se tienen capas que se desprenden para el sustrato y multicapas de TiO₂/Al₂O₃/TiO₂+Al₂O₃/TiN para los recubrimientos caracterizadas a través de DRX, EDS en la superficie y vistas en el corte transversal.

En cuanto a los recubrimientos, los del grupo 1 (Rec01 y Rec02) son los que presentan mejor comportamiento frente a la oxidación debido a su composición donde presentan mayor proporción de γ -TiAl al compararse con los Rec03 y Rec04.

Es importante señalar que en este estudio se ha efectuado la caracterización de las capas de óxidos formadas en los recubrimientos obtenidos por procesado láser, pero es necesario además de conocer su evolución microestructural con el tiempo de permanencia a la temperatura de ensayo, conocer la resistencia y adherencia de estas capas al recubrimiento, lo que garantizaría su resistencia a la oxidación, para lo cual se pudiesen plantear ensayos de desgaste y/o ensayos de flexión.

6.4 Análisis del comportamiento frente a la corrosión del sustrato y los recubrimientos

Los valores de potencial a circuito abierto dependen de la velocidad de las reacciones anódicas y catódicas presentes [Landolt 2007], se obtienen valores más altos de OCP para el sustrato que para los recubrimientos, se observó un incremento inicial del OCP hasta alcanzar la estabilización, lo que sugiere que una capa de óxido pasiva se forma rápidamente sobre la superficie expuesta al electrolito, para todos los casos [Cai et al. 2003].

El sustrato presenta un valor más alto de potencial de corrosión E_{CORR} (280 mV más alto) con respecto a los recubrimientos, así como una densidad de corriente de corrosión i_{CORR} más baja. Los recubrimientos presentan similar comportamiento electroquímico, al tener valores cercanos tanto de E_{CORR} como de i_{CORR} . Estos resultados son esperados, conocidas las propiedades de alta resistencia a la corrosión que presentan las aleaciones de titanio Ti6Al4V, por pasivarse espontáneamente en contacto con medios acuosos, incluso con los considerados especies aniónicas agresivas como es el caso del NaCl [ASM 2003, García-Alonso et al. 2003, Kumar et al. 2010b], es bien conocido que se forma una capa pasiva de TiO_2 y la disolución aniónica solo puede ser posible por el movimiento de aniones y cationes a través de dicha capa, la cual se ha considerado por algunos autores como capa dual, por presentar una capa interna compacta que disminuye el potencial a través de la capa y de otra capa más externa porosa que limita la pasivación [Atapour et al. 2011, da Silva et al. 2007].

Las velocidades de corrosión obtenidas se consideran bajas en todos los casos, con valores similares a los reportados por otros autores [Delgado-Alvarado et al. 2007], para la aleación Ti48Al2Cr2Nb en el mismo electrolito. Delgado y colaboradores [Delgado-Alvarado et al. 2006], en años anteriores realizaron estudios de corrosión en solución Ringer y compararon el Ti6Al4V con el Ti48Al2Cr2Nb, obteniendo curvas de polarización y valores de velocidad de corrosión comparables con el estudio realizado. Para el

caso específico del Ti48Al2Cr2Nb en NaCl al 3.5%, reportan una velocidad de corrosión de 0.018 mm/año, la cual es superior a lo reportado en este estudio en los recubrimientos, lo cual indica que los recubrimientos obtenidos por plaqueado láser sobre el sustrato, presentan mejor comportamiento frente a la corrosión si se comparan con Ti48Al2Cr2Nb obtenido por fundición. Estas investigaciones llevadas a cabo en aleaciones de estudio Ti6Al4V y Ti48Al2Cr2Nb obtenidos por fundición por estos autores incluyó también la evaluación del comportamiento frente a la corrosión de estas aleaciones oxidadas a varias temperaturas, encontrándose que para el caso del Ti6Al4V y del Ti48Al2Cr2Nb se presenta una mejora de la resistencia a la corrosión, al estar las muestras previamente oxidadas. Han trabajado específicamente a 500°C y 800°C para las dos aleaciones, encontrando que la baja conductividad térmica de la alúmina y el rutilo formado en la superficie, mejora la resistencia a la corrosión, pero esto dependerá de la interfase, de estabilidad de las capas, de la ausencia de poros [Delgado-Alvarado et al. 2006, Saebnoori et al. 2012]. Todo esto, se ha evaluado en estudios de oxidación de este trabajo, verificándose que tanto para el Ti6Al4V como para Ti48Al2Cr2Nb, la formación de las capas de óxido, dependerá de la temperatura alcanzada.

A temperatura ambiente, el cual es el caso de este estudio, la capa de óxido formada en el Ti6Al4V tiene una mejor resistencia, haciendo que se produzca la pasivación. Para los recubrimientos láser de Ti48Al2Cr2Nb a temperatura ambiente, las capas de óxidos formadas no tienen la estabilidad suficiente para proteger al metal de la corrosión.

Por otro lado, ha sido estudiado del mismo modo, obteniéndose resultados similares la aleación Ti47Al2Cr por otros autores [Saebnoori et al. 2012]. En realidad es poca la investigación realizada en esta área para estas aleaciones γ -TiAl, pero en los últimos años ha aumentado el interés debido a su consideración como posible material para uso en implantes en el campo de los biomateriales.

Se ha tomado una curva de polarización por condición, para realizar su comparación, y se presentan en la figura 6.23. Tanto para el sustrato como

para los recubrimientos se observa el comportamiento típico de pasivación donde se tiene una disminución de la densidad de corriente al incrementarse el potencial, debido a la creación de una capa fina de óxido sobre la superficie, lo que corresponderá al dominio catódico que incluye potenciales por debajo de -0.25 V para el sustrato y de -0.50 V para los recubrimientos aproximadamente, en este dominio la corriente es determinada por la reducción del agua del electrolito y del oxígeno parcialmente disuelto.

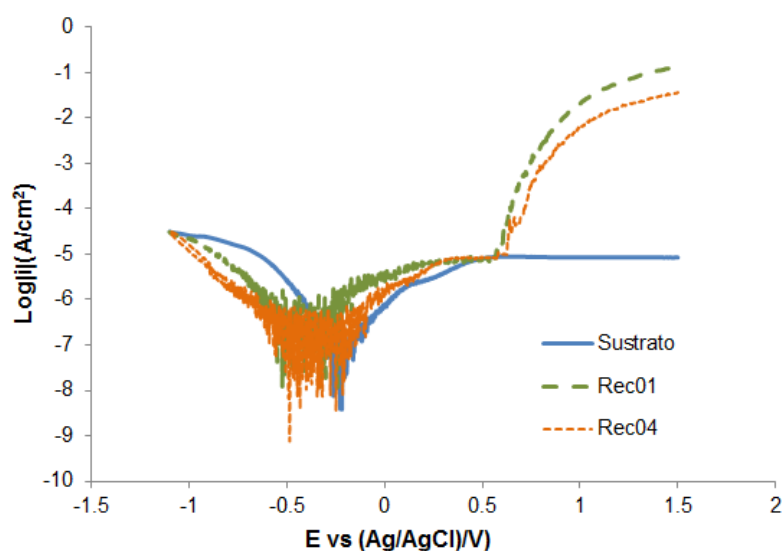


Figura 6.23 Curvas de polarización potenciodinámicas del sustrato y los recubrimientos Rec01 y Rec04

Seguidamente se tiene un dominio estrecho que caracteriza la zona de transición de catódica a anódica en la zona cercana al potencial de corrosión. Luego se observa una zona de pasivación, mayor en este caso para el sustrato por presentar un rango mayor de potenciales comparado con los recubrimientos Rec01 y Rec04, los cuales pierden su pasividad entre 0.48 y 0.61 V respectivamente. En esta zona la densidad de corriente permanece aproximadamente constante en todos los casos.

Los recubrimientos presentan una zona transpasiva con comportamientos muy similares entre ambos, donde la densidad de corriente se incrementa con el potencial aplicado [Chen et al. 2014, Licausi M.P. et al. 2013]. La presencia de esta zona hace que los recubrimientos tengan menor resistencia a la corrosión que el sustrato, pero la similitud entre lo obtenido y lo reportado para el Ti48Al2Cr2Nb en condición de fundición, con lo depositado por plaqueado láser sugiere que los recubrimientos presentan comportamientos esperados para este tipo de aluminio de titanio.

Para el sustrato se obtienen comportamientos muy similares a los publicados por diferentes autores, que han evaluado el Ti6Al4V, en solución Ringer [Kumar et al. 2010b] o en saliva artificial [Cai et al. 2003], para este último caso el sustrato llegó a alcanzar la zona transpasiva a los 2 V.

El comportamiento observado hasta ahora para los dos recubrimientos no permite establecer diferencias en cuanto a lo obtenido en función de la microestructura y los parámetros del procesado láser, lo que queda claro es que al recubrir el sustrato con esta aleación se está limitando su aplicación por la aparición de la zona transpasiva debida a la corrosión localizada que se produce en los recubrimientos y que produce picaduras a potenciales mayores de 0.48 V.

Al terminar la zona de pasividad por rotura localizada de la capa pasiva, se observa el cambio de las propiedades de la capa pasiva y el incremento de la velocidad de disolución del metal, en lo que se conoce como despasivación anódica. En esta región de potencial transpasivo se pueden observar una disolución localizada por picaduras, lo que se explica debido a que en presencia de ciertos aniones en particular cloruros, los metales pierden su pasividad por encima de potenciales críticos, llamados potenciales de picadura y la disolución tiene lugar en sitios localizados donde la capa pasiva se rompe, la disolución localizada permite la formación de picaduras en la superficie pasivada, de diferentes tamaños y profundidades. El mecanismo de despasivación responsable de involucrar efectos específicos de aniones en el electrolito es el llamado de aniones agresivos [Landolt 2007].

La rotura de la capa pasiva e iniciación de las picaduras, que es nuestro caso se puede explicar mediante tres posibles mecanismos.

a) Despasivación debida a penetración de aniones en la capa pasiva, aniones agresivos, en este caso cloruros, penetran en la capa pasiva bajo la influencia de un campo eléctrico, donde cambian posición en la red con iones O^{2-} , este proceso modificaría las propiedades de la capa incrementando su conductividad y facilitando la disolución.

b) Despasivación por defectos: Se puede atribuir la despasivación anódica a la presencia de defectos preexistentes en la capa pasiva, tales como grietas o poros presentes durante su formación o imperfecciones presentes en el sustrato. Debido a estos defectos el electrolito podría estar en contacto con el sustrato y permitir localmente la rápida disolución y formación de las picaduras. Las grietas pueden también ser la localización inicial de las picaduras, éstas se pueden formar en capas de óxidos frágiles, que pueden romperse incluso por la presencia del campo eléctrico.

c) Disolución de la capa por absorción de aniones: esta disolución puede ocurrir por regiones de manera localizada, en los sitios donde ocurre la absorción se incrementa la velocidad de disolución causando una disminución del espesor de la capa, lo que incrementa el campo eléctrico local hasta que se forma la picadura y el metal entra en contacto con el electrolito [Landolt 2007].

Esto explica la presencia de picaduras en los recubrimientos y no en el sustrato (Figuras 5.63 y 5.64), desde dos puntos de vista, en principio debido a la composición química, para el sustrato se tiene Ti_6Al_4V (Ti-6%Al y 4%V en peso) y para el recubrimiento $Ti_{48}Al_{2}Cr_2Nb$ (Ti-33.3%Al-2.7%Cr-4.8%Nb), donde se observa mayor porcentaje de aluminio para los recubrimientos, el cual es más susceptible a picaduras en medios con cloruros. Por otro lado, se tiene que los recubrimientos presentan grietas superficiales y poros internos, la presencia de estos defectos contribuye a las picaduras.

Las picaduras obtenidas presentan diferente morfología, tamaño y distribución según el tipo de recubrimiento, encontrándose mejor comportamiento por presentar menor porcentaje de picaduras en el Rec04 (Fase mayoritaria α_2 -Ti₃Al) cuando se compara con el Rec01 (Fase mayoritaria γ -TiAl), este comportamiento es contrario a lo obtenido en el estudio de la resistencia a la oxidación a 800°C realizado.

Acercas del estudio de picaduras en aleaciones γ -TiAl, no se encuentra mucha información para comparar, por lo que se proponen trabajos futuros que incluyan ensayos de corrosión de larga duración para observar la aparición y comportamiento de estas picaduras que limitarían la aplicación de estos recubrimientos en condiciones electroquímicas donde sea posible que aparezcan, debido a que lo realizado ha sido un estudio preliminar de corrosión que nos servirá de guía para establecer los siguientes ensayos a realizar a futuro.

Capítulo 7

Conclusiones

7.1 Conclusiones

El desarrollo y caracterización de recubrimientos láser de $Ti_{48}Al_{2}Cr_2Nb$ sobre $Ti_{6}Al_{4}V$ ha sido posible, lográndose una buena adherencia y unión metalúrgica con el sustrato. El desarrollo se ha logrado a través del estudio de una amplia ventana de proceso y la caracterización se ha realizado a nivel microestructural, mecánico, tribológico, frente a la oxidación y frente a la corrosión. Estableciéndose esta técnica de procesado como una opción viable para mejorar algunas de las propiedades tecnológicas estudiadas en el sustrato. De esta investigación han surgido las siguientes conclusiones parciales, presentadas en el mismo orden de la presentación de los resultados obtenidos.

Sobre los parámetros del procesado láser coaxial:

- Se presenta una ventana de proceso con los parámetros potencia, velocidad de pasada y caudal de polvo agrupados en función de la energía específica del láser, donde se observa su influencia en la velocidad de enfriamiento.
- Se seleccionan parámetros óptimos, para la realización de los recubrimientos que garantizan características geométricas y de adherencia aceptable, con energías específicas del láser de 70, 80, 90 y 180 J/mm².
- Es absolutamente necesario, el precalentamiento del sustrato durante el procesado láser, para asegurar la adherencia y evitar la fisuración.
- Se ha determinado que temperaturas de calentamiento de placa superiores a 350°C no son recomendables, por producir una oxidación superficial excesiva en el Ti6Al4V, por lo que se ha seleccionado 350 °C como temperatura de calentamiento adecuada.

Sobre la microestructura de los recubrimientos:

- Los recubrimientos pueden dividirse en dos grupos según la microestructura observada, el grupo 1 formado por Rec01, con 70 J/mm² de energía específica del láser y Rec02 con 80 J/mm², presenta una microestructura dúplex de γ -TiAl + α_2 -Ti₃Al con zonas de refusión entre cordones solapados de α_2 -Ti₃Al y el grupo 2 formado por Rec03, con 90 J/mm² de energía específica del láser y Rec04 con 180 J/mm², con granos de α_2 -Ti₃Al y zonas cercanas a la refusión con una microestructura lamelar de γ -TiAl + α_2 -Ti₃Al.

- El recubrimiento Rec03, además, presenta cerca de la interfase una microestructura acicular de $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$.

Sobre el comportamiento mecánico:

- Todos los recubrimientos presentan mayor dureza que el sustrato Ti6Al4V. El grupo 2 (Rec03 y Rec04) es el que posee mayor dureza debido a la presencia de mayor cantidad de $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ en su microestructura.
- Los ensayos a flexión a tres puntos, confirman lo obtenido con respecto a dureza, obteniéndose para los recubrimientos del grupo 2 (Rec03 y Rec04) mayor límite elástico, mayor esfuerzo de fallo y deformación a flexión.
- La adherencia de los recubrimientos es excelente, debido a que no se observa delaminación durante el ensayo de flexión.
- En el ensayo de flexión a tres puntos se tiene que los recubrimientos fallan por grietas de forma similar en las muestras ensayadas con orientación longitudinal o transversal, debido a la baja ductilidad a temperatura ambiente que presentan los recubrimientos.
- El recubrimiento Rec03 es el que presenta mejor comportamiento, obteniendo el mayor límite elástico y modulo elástico a flexión así como la mayor deformación a flexión antes de la falla, coincidiendo con el cambio microestructural observado.

Sobre el comportamiento tribológico:

- Los recubrimientos superan considerablemente la resistencia al desgaste del sustrato, a temperatura ambiente, debido a su alta dureza. Presentando un desgaste abrasivo inferior.
- A 500°C los recubrimientos aumentan su tasa de desgaste, debido

a que las capas de óxidos formados no proveen la suficiente protección al recubrimiento y las partículas de óxidos se desprenden durante el ensayo actuando como tercer cuerpo.

- A elevada temperatura la tasa de desgaste del sustrato es inferior a la de los recubrimientos, debido a que las capas de óxidos a 500°C en el sustrato, actúan como barrera disminuyendo el desgaste y se observa gran deformación plástica en la superficie.

Sobre la resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas:

- La oxidación de los recubrimientos genera capas de óxidos adherentes, desde la superficie hasta el recubrimiento formadas por $TiO_2 \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow TiO_2 + Al_2O_3 \rightarrow TiN$.
- Al contrario, en el sustrato se generan capas de óxidos que se desprenden a 800°C a partir de 5 horas de permanencia en el horno.
- En todo caso, los recubrimientos presentan una resistencia a la oxidación diez veces mayor que la del sustrato, obtenida por su ganancia de peso. Esto se explica para el sustrato, por la inestabilidad de las capas de TiO_2 y Al_2O_3 que se forman, que siguen un crecimiento de capas con una ley potencial creciente.
- La microestructura presenta una gran importancia, encontrándose para el grupo 1 (Rec01 y Rec02), menor ganancia de peso que la presentada por el grupo 2 (Rec03 y Rec04), debido a la presencia de mayor cantidad de γ -TiAl, asociada a mayor cantidad de alúmina, lo cual disminuye la velocidad de crecimiento de las capas.
- Se verifica un mayor espesor de capa de óxido para el Rec04 comparado con Rec01, así como mayor densidad de óxidos. Lo que señala de manera preliminar, que los recubrimientos del grupo 1 poseen una mejor resistencia a la oxidación a 800°C.

Sobre la resistencia frente a la corrosión:

- Los recubrimientos presentan una pasivación seguida de un comportamiento transpasivo, debido a la corrosión localizada, produciéndose picaduras en los recubrimientos, lo cual hace que tengan baja resistencia a la corrosión, contrario a lo observado para el sustrato, el cual mantiene su pasivación un rango de potenciales mayor, hasta los 2 V.
- El comportamiento de los recubrimientos Rec01 y Rec04 frente a la corrosión, no se ve afectado por la microestructura.
- Sin embargo, al evaluar las picaduras (Tamaño, morfología y distribución), se observa un peor comportamiento para el recubrimiento Rec01, el de menor energía específica del láser, resultado contrario a lo obtenido en el comportamiento frente a la oxidación.

Trabajos futuros

Esta tesis doctoral plantea muchos retos a futuro, por lo que resulta de interés, realizar una serie de investigaciones que llevarían a completar la caracterización de los recubrimientos realizados y la realización de nuevos recubrimientos modificados, entre ellos destacarían:

- Obtención de capas compuestas que modifiquen el comportamiento de los intermetálicos TiAl.
- Realizar tratamientos térmicos para modificar la microestructura, en los recubrimientos previamente obtenidos.
- Evaluación del desgaste en seco, a diferentes temperaturas que abarquen desde temperatura ambiente hasta los 900°C, con la finalidad de estudiar la influencia de la temperatura del ensayo en la resistencia al desgaste de recubrimientos por plaqueo láser de Ti48Al2Cr2Nb sobre Ti6Al4V, al combinar procesos de oxidación y desgaste.
- Evaluación de la adherencia de las capas de óxidos obtenidas en ensayos de oxidación a temperaturas entre 500 y 900°C.
- Realizar los ensayos de desgaste, posteriormente a la oxidación superficial controlada, de los recubrimientos, con el fin de obtener su resistencia superficial.

- Realizar tratamientos superficiales de anodizado, modificando la superficie y obteniendo capas de óxidos en los recubrimientos, para evaluar su comportamiento.
- Se plantea completar la evaluación de la resistencia a la corrosión, a través de estudios de espectroscopia de impedancia electroquímica.
- Finalmente, realizar un estudio de las picaduras obtenidas durante los ensayos de corrosión, con la finalidad de evaluar el uso de la técnica de plaqueado láser coaxial, empleando intermetálicos TiAl.

Referencias bibliográficas

ABBOUD, J.H. and WEST, D.R.F., 1992. Microstructures of Titanium-Aluminides Produced by Laser Surface Alloying. *Journal of Materials Science*, 08/01, vol. 27, no. 15, pp. 4201-4207 ISSN 0022-2461.

ABIOYE, T.E., FOLKES, J. and CLARE, A.T., 2013. A Parametric Study of Inconel 625 Wire Laser Deposition. *Journal of Materials Processing Technology*, 12, vol. 213, no. 12, pp. 2145-2151 ISSN 0924-0136.

AHMED, T. and RACK, H.J., 1998. Phase Transformations during Cooling in $\alpha+\beta$ Titanium Alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 3/15, vol. 243, no. 1–2, pp. 206-211 ISSN 0921-5093.

AMIGÓ, A.,., 2013. *Investigación De Los Mecanismos De Corrosión a Elevadas Temperaturas De Intermetálicos TiAl*. España: Trabajo de fin de máster, Universidad Politécnica de Valencia.

APPEL, F., OEHRING, M. and WAGNER, R., 2000. Novel Design Concepts for Gamma-Base Titanium Aluminide Alloys. *Intermetallics*, 9, vol. 8, no. 9–11, pp. 1283-1312 ISSN 0966-9795.

APPEL, F. and WAGNER, R., 1998. Microstructure and Deformation of Two-Phase γ -Titanium Aluminides. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 5/1, vol. 22, no. 5, pp. 187-268 ISSN 0927-796X.

ASM, 2003. *Handbook Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*. USA: ASM International.

ASM., 1992. *Handbook Volume 18: Friction, Lubrication, and Wear Technology*. Peter J. Blau ed. USA: ASM International ISBN 978-0-87170-380-4.

ASTM B265-99., 1999. *Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Strip, Sheet, and Plate.*

ASTM E290-09., 2009. *Standard Test Methods for Bend Testing of Material for Ductility.*

ASTM E384-07., 2007. *Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials.*

ASTM E407-99., 1999. *Standard Practice for Microetching Metals and Alloys.*

ASTM E855-08., 2008. *Standard Test Methods for Bend Testing of Metallic Flat Materials for Spring Applications Involving Static Loading.*

ASTM G46-94., 2007. *Standard Guide for Examination of Pitting Corrosion.*

ASTM G99-05., 2005. *Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus.*

ATAPOUR, M., PILCHAK, A.L., SHAMANIAN, M. and FATHI, M.H., 2011. Corrosion Behavior of Ti-8Al-1Mo-1V Alloy Compared to Ti-6Al-4V. *Materials & Design*, 3, vol. 32, no. 3, pp. 1692-1696 ISSN 0261-3069.

BECKER, S., RAHMEL, A., SCHORR, M. and SCHUTZE, M., 1992. Mechanism of Isothermal Oxidation of the Intel-Metallic TiAl and of TiAl Alloys. *Oxidation of Metals*, 12/01, vol. 38, no. 5-6, pp. 425-464 ISSN 0030-770X.

BIAMINO, S., et al, 2011. Electron Beam Melting of Ti-48Al-2Cr-2Nb Alloy: Microstructure and Mechanical Properties Investigation. *Intermetallics*, 6, vol. 19, no. 6, pp. 776-781 ISSN 0966-9795.

CAI, Z., et al, 2003. Electrochemical Characterization of Cast Titanium Alloys. *Biomaterials*, 1, vol. 24, no. 2, pp. 213-218 ISSN 0142-9612.

CANDEL, J.J., 2012. *ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL DE RECUBRIMIENTOS COMPUESTOS DE CARBURO DE TITANIO Y MATRIZ DE TITANIO DEPOSITADOS POR LÁSER.* España: Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia.

CANDEL, J.J., AMIGÓ, V., RAMOS, J.A. and BUSQUETS, D., 2010. Sliding Wear Resistance of TiCp Reinforced Titanium Composite Coating Produced by Laser Cladding. *Surface and Coatings Technology*, 7/15, vol. 204, no. 20, pp. 3161-3166 ISSN 0257-8972.

CANDEL, J.J., JIMENEZ, J.A., FRANCONETTI, P. and AMIGÓ, V., 2014. Effect of Laser Irradiation on Failure Mechanism of TiCp Reinforced Titanium Composite Coating Produced by Laser Cladding. *Journal of Materials Processing Technology*, 11, vol. 214, no. 11, pp. 2325-2332 ISSN 0924-0136.

CAO, J., et al, 2013. Effect of Overlap Rate on Recrystallization Behaviors of Laser Solid Formed Inconel 718 Superalloy. *Optics & Laser Technology*, 2, vol. 45, no. 0, pp. 228-235 ISSN 0030-3992.

CÁRCEL, B., et al, 2014. Laser Cladding of TiAl Intermetallic Alloy on Ti6Al4V -Process Optimization and Properties. *Physics Procedia*, vol. 56, pp. 284-293 ISSN 1875-3892.

CHAN, K.S. and KIM, Y., 1995. Effects of Lamellae Spacing and Colony Size on the Fracture Resistance of a Fully-Lamellar TiAl Alloy. *Acta Metallurgica Et Materialia*, 2, vol. 43, no. 2, pp. 439-451 ISSN 0956-7151.

CHEN, J., et al, 2014. Corrosion and Tribocorrosion Behaviors of AISI 316 Stainless Steel and Ti6Al4V Alloys in Artificial Seawater. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 4, vol. 24, no. 4, pp. 1022-1031 ISSN 1003-6326.

CHENG, J., et al, 2012. High Temperature Tribological Behavior of a Ti-46Al-2Cr-2Nb Intermetallics. *Intermetallics*, 12, vol. 31, no. 0, pp. 120-126 ISSN 0966-9795.

CHENG, J., et al, 2013. Effect of TiB₂ on Dry-Sliding Tribological Properties of TiAl Intermetallics. *Tribology International*, 6, vol. 62, no. 0, pp. 91-99 ISSN 0301-679X.

COTTAM, R. and BRANDT, M., 2011a. Laser Cladding of Ti-6Al-4 V Powder on Ti-6Al-4 V Substrate: Effect of Laser Cladding Parameters on Microstructure. *Physics Procedia*, vol. 12, Part A, no. 0, pp. 323-329 ISSN 1875-3892.

DA SILVA, L.L.G., UEDA, M., SILVA, M.M. and CODARO, E.N., 2007. Corrosion Behavior of Ti-6Al-4V Alloy Treated by Plasma Immersion Ion Implantation Process. *Surface and Coatings Technology*, 8/5, vol. 201, no. 19-20, pp. 8136-8139 ISSN 0257-8972.

DE OLIVEIRA, U., OCELÍK, V. and DE HOSSON, J.T.M., 2005a. Analysis of Coaxial Laser Cladding Processing Conditions. *Surface and Coatings Technology*, 7/22, vol. 197, no. 2-3, pp. 127-136 ISSN 0257-8972.

- DELGADO-ALVARADO, C. and SUNDARAM, P.A., 2007. A Study of the Corrosion Behavior of Gamma Titanium Aluminide in 3.5 wt% NaCl Solution and Seawater. *Corrosion Science*, 9, vol. 49, no. 9, pp. 3732-3741 ISSN 0010-938X.
- DELGADO-ALVARADO, C. and SUNDARAM, P.A., 2006. Corrosion Evaluation of Ti-48Al-2Cr-2Nb (at.%) in Ringer's Solution. *Acta Biomaterialia*, 11, vol. 2, no. 6, pp. 701-708 ISSN 1742-7061.
- DEY, S.R., HAZOTTE, A. and BOUZY, E., 2009. Crystallography and Phase Transformation Mechanisms in TiAl-Based Alloys – A Synthesis. *Intermetallics*, 12, vol. 17, no. 12, pp. 1052-1064 ISSN 0966-9795.
- DIMIDUK, D.M., 1999. Gamma Titanium Aluminide alloys—an Assessment within the Competition of Aerospace Structural Materials. *Materials Science and Engineering: A*, 5/15, vol. 263, no. 2, pp. 281-288 ISSN 0921-5093.
- DIN 50324:., 1992. *Measuring Friction and Wear: Model Experiments on Sliding Friction in Solids (Ball on Disc System)*. Germany: .
- DONG, H. and BELL, T., 1999. Tribological Behaviour of Alumina Sliding Against Ti6Al4V in Unlubricated Contact. *Wear*, 4, vol. 225–229, Part 2, no. 0, pp. 874-884 ISSN 0043-1648.
- DUWEZ, P. and TAYLOR, J., 1952. Crystal Structure of Tial. *Journal of Metals*, vol. 4, no. 1, pp. 70-71 ISSN 0148-6608.
- FALLAH, V., CORBIN, S.F. and KHAJEPOUR, A., 2010. Process Optimization of Ti-Nb Alloy Coatings on a Ti-6Al-4V Plate using a Fiber Laser and Blended Elemental Powders. *Journal of Materials Processing Technology*, 11/1, vol. 210, no. 14, pp. 2081-2087 ISSN 0924-0136.
- GARCÍA-ALONSO, M.C., et al, 2003. In Vitro Corrosion Behaviour and Osteoblast Response of Thermally Oxidised Ti6Al4V Alloy. *Biomaterials*, 1, vol. 24, no. 1, pp. 19-26 ISSN 0142-9612.
- GAUTHIER, V., DETTENWANGER, F. and SCHÜTZE, M., 2002. Oxidation Behavior of γ -TiAl Coated with Zirconia Thermal Barriers. *Intermetallics*, 7, vol. 10, no. 7, pp. 667-674 ISSN 0966-9795.
- GHEMATI TABRIZI, S., SAJJADI, S.A., BABAKHANI, A. and LU, W., 2015. Influence of Spark Plasma Sintering and Subsequent Hot Rolling on Microstructure and Flexural Behavior of in-Situ TiB and TiC Reinforced

- Ti6Al4V Composite. *Materials Science and Engineering: A*, 1/29, vol. 624, no. 0, pp. 271-278 ISSN 0921-5093.
- GIALANELLA, S. and STRAFFELINI, G., 1999. Interplay between Oxidation and Wear Behavior of the Ti-48Al-2Cr-2Nb-1B Alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 08/01, vol. 30, no. 8, pp. 2019-2026 ISSN 1073-5623.
- GIL, A., HOVEN, H., WALLURA, E. and QUADAKKERS, W.J., 1993. The Effect of Microstructure on the Oxidation Behaviour of TiAl-Based Intermetallics. *Corrosion Science*, 4, vol. 34, no. 4, pp. 615-630 ISSN 0010-938X.
- GÖKEN, M., KEMPF, M. and NIX, W.D., 2001. Hardness and Modulus of the Lamellar Microstructure in PST-TiAl Studied by Nanoindentations and AFM. *Acta Materialia*, 3/14, vol. 49, no. 5, pp. 903-911 ISSN 1359-6454.
- GOLDAK, A. and PARR, J., 1961. The Structure of Ti3Al. *Transactions of the Metallurgical Society of Aime*, vol. 221, no. 3, pp. 639-640 ISSN 0543-5722.
- GONZÁLEZ, J.E.G. and MIRZA-ROSCA, J.C., 1999. Study of the Corrosion Behavior of Titanium and some of its Alloys for Biomedical and Dental Implant Applications. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 8/13, vol. 471, no. 2, pp. 109-115 ISSN 1572-6657.
- GULERYUZ, H. and CIMENOGLU, H., 2009. Oxidation of Ti-6Al-4V Alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 3/20, vol. 472, no. 1-2, pp. 241-246 ISSN 0925-8388.
- GUO, B., et al, 2007. Phase Composition and Tribological Properties of Ti-Al Coatings Produced on Pure Ti by Laser Cladding. *Applied Surface Science*, 10/15, vol. 253, no. 24, pp. 9301-9310 ISSN 0169-4332.
- GUO, F.A., JI, V., ZHANG, Y.G. and CHEN, C.Q., 2001. A Study of Mechanical Properties and Microscopic Stress of a Two-Phase TiAl-Based Intermetallic Alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 9/30, vol. 315, no. 1-2, pp. 195-201 ISSN 0921-5093.
- HAANAPPEL, V.A.C., CLEMENS, H. and STROOSNIJDER, M.F., 2002. The High Temperature Oxidation Behaviour of High and Low Alloyed TiAl-Based Intermetallics. *Intermetallics*, 3, vol. 10, no. 3, pp. 293-305 ISSN 0966-9795.

- HAANAPPEL, V.A.C., et al, 1997. The Influence of Microstructure on the Isothermal and Cyclic-Oxidation Behavior of Ti-48Al-2Cr at 800°C. *Oxidation of Metals*, 10/01, vol. 48, no. 3-4, pp. 263-287 ISSN 0030-770X.
- HAANAPPEL, V.A.C., SUNDERKÖTTER, J.D. and STROOSNIJDER, M.F., 1999. The Isothermal and Cyclic High Temperature Oxidation Behaviour of Ti-48Al-2Mn-2Nb Compared with Ti-48Al-2Cr-2Nb and Ti-48Al-2Cr. *Intermetallics*, 5, vol. 7, no. 5, pp. 529-541 ISSN 0966-9795.
- HOLMBERG, K., RONKAINEN, H., LAUKKANEN, A. and WALLIN, K., 2007. Friction and Wear of Coated Surfaces — Scales, Modelling and Simulation of Tribomechanisms. *Surface and Coatings Technology*, 12/15, vol. 202, no. 4-7, pp. 1034-1049 ISSN 0257-8972.
- HUANG, B.Y., HE, Y.H. and WANG, J.N., 1999. Improvement in Mechanical and Oxidation Properties of TiAl Alloys with Sb Additions. *Intermetallics*, 8, vol. 7, no. 8, pp. 881-888 ISSN 0966-9795.
- HUANG, C., ZHANG, Y., VILAR, R. and SHEN, J., 2012a. Dry Sliding Wear Behavior of Laser Clad TiVCrAlSi High Entropy Alloy Coatings on Ti-6Al-4V Substrate. *Materials & Design*, 10, vol. 41, no. 0, pp. 338-343 ISSN 0261-3069.
- HUANG, Y., WANG, Y., FAN, H. and SHEN, J., 2012b. A TiAl Based Alloy with Excellent Mechanical Performance Prepared by Gas Atomization and Spark Plasma Sintering. *Intermetallics*, 12, vol. 31, no. 0, pp. 202-207 ISSN 0966-9795.
- JAFARIAN, H., et al, 2009. Electrochemical Corrosion of Oxidized Gamma Titanium Aluminide in ringer's Solution. *Iranian Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 5, no. 1, pp. 51-54.
- JENG, S., 2013. Oxidation Behavior and Microstructural Evolution of Hot-Dipped Aluminum Coating on Ti-6Al-4V Alloy at 800 °C. *Surface and Coatings Technology*, 11/25, vol. 235, no. 0, pp. 867-874 ISSN 0257-8972.
- JIANG, P., et al, 2000. Wear Resistance of a Laser Surface Alloyed Ti-6Al-4V Alloy. *Surface and Coatings Technology*, 8/1, vol. 130, no. 1, pp. 24-28 ISSN 0257-8972.
- KIM, D.J., et al, 2011. Isothermal Oxidation Behavior of Powder Metallurgy Beta Gamma TiAl-2Nb-2Mo Alloy. *Intermetallics*, 10, vol. 19, no. 10, pp. 1509-1516 ISSN 0966-9795.

- KIM, Y., 1998. Strength and Ductility in TiAl Alloys. *Intermetallics*, vol. 6, no. 7–8, pp. 623-628 ISSN 0966-9795.
- KOTHARI, K., RADHAKRISHNAN, R. and WERELEY, N.M., 2012. Advances in Gamma Titanium Aluminides and their Manufacturing Techniques. *Progress in Aerospace Sciences*, 11, vol. 55, no. 0, pp. 1-16 ISSN 0376-0421.
- KUMAR, S., SANKARA NARAYANAN, T.S.N., GANESH SUNDARA RAMAN, S. and SESHADRI, S.K., 2010a. Thermal Oxidation of Ti6Al4V Alloy: Microstructural and Electrochemical Characterization. *Materials Chemistry and Physics*, 1/15, vol. 119, no. 1–2, pp. 337-346 ISSN 0254-0584.
- LAGOS, M.A. and AGOTE, I., 2013a. SPS Synthesis and Consolidation of TiAl Alloys from Elemental Powders: Microstructure Evolution. *Intermetallics*, 5, vol. 36, no. 0, pp. 51-56 ISSN 0966-9795.
- LANDOLT, D., 2007. *Corrosion and Surface Chemistry of Metals*. EFPL Press ISBN 9781439807880.
- LEYENS, C. and PETERS, M., 2003. *Titanium and Titanium Alloys, Fundamentals and Applications*. 1st ed. Germany: Wiley VCH.
- LI, C.X., XIA, J. and DONG, H., 2006. Sliding Wear of TiAl Intermetallics Against Steel and Ceramics of Al₂O₃, Si₃N₄ and WC/Co. *Wear*, 9/20, vol. 261, no. 5–6, pp. 693-701 ISSN 0043-1648.
- LI, J., CHEN, C., SQUARTINI, T. and HE, Q., 2010. A Study on Wear Resistance and Microcrack of the Ti₃Al/TiAl + TiC Ceramic Layer Deposited by Laser Cladding on Ti–6Al–4V Alloy. *Applied Surface Science*, 12/15, vol. 257, no. 5, pp. 1550-1555 ISSN 0169-4332.
- LI, X.Y., et al, 2000. Influence of Post-Implantation Annealing on the Oxidation Behavior of Nb Implanted γ -TiAl Based Alloy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 6/2, vol. 169, no. 1–4, pp. 37-42 ISSN 0168-583X.
- LI, Y., XIE, F., WU, X. and LI, X., 2013. Effects of Y₂O₃ on the Microstructures and Wear Resistance of Si–Al–Y Co-Deposition Coatings Prepared on Ti–Al Alloy by Pack Cementation Technique. *Applied Surface Science*, 12/15, vol. 287, no. 0, pp. 30-36 ISSN 0169-4332.

- LIAO, C., et al, 2013. Effect of Carburization on Electrochemical Corrosion Behaviours of TiAl Alloy. *Materials Science and Engineering: B*, 4/20, vol. 178, no. 7, pp. 449-456 ISSN 0921-5107.
- LIAO, C., YANG, J., HE, Y. and MING, X., 2015. Electrochemical Corrosion Behavior of the Carburized Porous TiAl Alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 1/15, vol. 619, no. 0, pp. 221-227 ISSN 0925-8388.
- LICAUSI M.P., IGUAL A. and AMIGÓ V., 2013. Tribocorrosion Mechanisms of Ti 6 Al 4 V Biomedical Alloys in Artificial Saliva with Different pHs. *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 46, no. 40, pp. 1-10 ISSN 0022-3727.
- LIU, C.T. and MAZIASZ, P.J., 1998. Microstructural Control and Mechanical Properties of Dual-Phase TiAl Alloys. *Intermetallics*, vol. 6, no. 7-8, pp. 653-661 ISSN 0966-9795.
- LIU, X., et al, 2014. Development and Characterization of Laser Clad High Temperature Self-Lubricating Wear Resistant Composite Coatings on Ti-6Al-4V Alloy. *Materials & Design*, 3, vol. 55, no. 0, pp. 404-409 ISSN 0261-3069.
- LIU, X. and WANG, H., 2007. Microstructure and Tribological Properties of Laser Clad γ /Cr7C3/TiC Composite Coatings on γ -TiAl Intermetallic Alloy. *Wear*, 2/28, vol. 262, no. 5-6, pp. 514-521 ISSN 0043-1648.
- LIU, X. and WANG, H., 2006. Modification of Tribology and High-Temperature Behavior of Ti-48Al-2Cr-2Nb Intermetallic Alloy by Laser Cladding. *Applied Surface Science*, 6/15, vol. 252, no. 16, pp. 5735-5744 ISSN 0169-4332.
- LIU, Y., et al, 2015. A Mixture of Massive and Feathery Microstructures of Ti48Al2Cr2Nb Alloy by High Undercooled Solidification. *Materials Characterization*, 2, vol. 100, no. 0, pp. 104-107 ISSN 1044-5803.
- LIU, Z.G., CHAI, L.H. and CHEN, Y.Y., 2010. Effect of Cooling Rate and Y Element on the Microstructure of Rapidly Solidified TiAl Alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 8, vol. 504, Supplement 1, no. 0, pp. S491-S495 ISSN 0925-8388.
- LIU, Z.G., et al, 2011. Microstructure Evolution in Rapidly Solidified Y Added TiAl Ribbons. *Intermetallics*, 2, vol. 19, no. 2, pp. 160-164 ISSN 0966-9795.

- LORIA, E.A., 2001. Quo Vadis Gamma Titanium Aluminide. *Intermetallics*, 12, vol. 9, no. 12, pp. 997-1001 ISSN 0966-9795.
- LORIA, E.A., 2000. Gamma Titanium Aluminides as Prospective Structural Materials. *Intermetallics*, 9, vol. 8, no. 9–11, pp. 1339-1345 ISSN 0966-9795.
- LU, X., et al, 2009. Microstructure and Mechanical Properties of a Spark Plasma sintered Ti–45Al–8.5Nb–0.2W–0.2B–0.1Y Alloy. *Intermetallics*, 10, vol. 17, no. 10, pp. 840-846 ISSN 0966-9795.
- MENG, Q., GENG, L. and NI, D., 2005a. Laser Cladding NiCoCrAlY Coating on Ti-6Al-4V. *Materials Letters*, 9, vol. 59, no. 22, pp. 2774-2777 ISSN 0167-577X.
- MITORAJ, M. and GODLEWSKA, E.M., 2013. Oxidation of Ti–46Al–8Ta in Air at 700 °C and 800 °C Under Thermal Cycling Conditions. *Intermetallics*, 3, vol. 34, no. 0, pp. 112-121 ISSN 0966-9795.
- MOLINARI, A., STRAFFELINI, G., TESI, B. and BACCI, T., 1997. Dry Sliding Wear Mechanisms of the Ti6Al4V Alloy. *Wear*, 7/1, vol. 208, no. 1–2, pp. 105-112 ISSN 0043-1648.
- MURR, L.E., et al, 2010. Characterization of Titanium Aluminide Alloy Components Fabricated by Additive Manufacturing using Electron Beam Melting. *Acta Materialia*, 3, vol. 58, no. 5, pp. 1887-1894 ISSN 1359-6454.
- OCELÍK, V., NENADL, O., PALAVRA, A. and DE HOSSON, J.T.M., 2014. On the Geometry of Coating Layers Formed by Overlap. *Surface and Coatings Technology*, 3/15, vol. 242, no. 0, pp. 54-61 ISSN 0257-8972.
- OLIVER, W.C. and PHARR, G.M., 2004. Measurement of Hardness and Elastic Modulus by Instrumented Indentation: Advances in Understanding and Refinements to Methodology. *Journal of Materials Research*, vol. 19, no. 01, pp. 3-20.
- POLMEAR, I.J., 1995. *Light Alloys: Metallurgy of the Light Metals*. USA: Wiley ISBN 9780470235652.
- PRZYBYLSKI, K., PRAZUCH, J., BRYLEWSKI, E. and DURDA, E., 2013. High Temperature Oxidation Behaviour of TiAl8Nb Alloy. *Archives of Metallurgy and Materials*, vol. 58, no. 2, pp. 477-480.

QIU, J., et al, 2014. Effects of Environment on Dry Sliding Wear of Powder Metallurgical Ti-47Al-2Cr-2Nb-0.2W. *Intermetallics*, 10, vol. 53, no. 0, pp. 10-19 ISSN 0966-9795.

RACK, H.J. and QAZI, J.I., 2006. Titanium Alloys for Biomedical Applications. *Materials Science and Engineering: C*, 9, vol. 26, no. 8, pp. 1269-1277 ISSN 0928-4931.

RASTKAR, A.R., BLOYCE, A. and BELL, T., 2000. Sliding Wear Behaviour of Two Gamma-Based Titanium Aluminides. *Wear*, 5, vol. 240, no. 1-2, pp. 19-26 ISSN 0043-1648.

REN, B., et al, 2013. Characteristics of Mo-Cr Duplex-Alloyed Layer on Ti6Al4V by Double Glow Plasma Surface Metallurgy. *Surface and Coatings Technology*, 8/15, vol. 228, Supplement 1, no. 0, pp. S206-S209 ISSN 0257-8972.

SAEBNOORI, E., SHAHRABI, T., ALIREZA, S.R. and JAFARIAN, M., 2012. Corrosion Resistance Enhancement of Ti-47Al-2Cr by Thermal Treatment in a Controlled Atmosphere. *Anti-Corrosion Meth & Material*, 03/17; 2015/07, vol. 59, no. 2, pp. 51-56 ISSN 0003-5599.

SAMPEDRO, J., et al, 2011. Laser Cladding of TiC for Better Titanium Components. *Physics Procedia*, vol. 12, Part A, no. 0, pp. 313-322 ISSN 1875-3892.

SARKAR, A.D., 1999. *Desgaste De Metales*. Editorial Limusa S.A. De C.V ISBN 9789681831813.

SARKAR, S., DATTA, S., DAS, S. and BASU, D., 2009. Oxidation Protection of Gamma-Titanium Aluminide using glass-ceramic Coatings. *Surface and Coatings Technology*, 3/25, vol. 203, no. 13, pp. 1797-1805 ISSN 0257-8972.

SCHMITZ-NIEDERAU, M. and SCHUTZE, M., 1999. The Oxidation Behavior of several Ti-Al Alloys at 900°C in Air. *Oxidation of Metals*, 10/01, vol. 52, no. 3-4, pp. 225-240 ISSN 0030-770X.

SCHUMACHER, G., et al, 1999. Microalloying Effects in the Oxidation of TiAl Materials. *Intermetallics*, 10, vol. 7, no. 10, pp. 1113-1120 ISSN 0966-9795.

SRIVASTAVA, D., HU, D., CHANG, I.T.H. and LORETTO, M.H., 1999. The Influence of Thermal Processing Route on the Microstructure of some TiAl-

Based Alloys. *Intermetallics*, 10, vol. 7, no. 10, pp. 1107-1112 ISSN 0966-9795.

STEEN, W., WATKINS, K.G. and MAZUMDER, J., 2010. *Laser Material Processing*. Springer ISBN 9781849960625.

STOTT, F.H., 2002. High-Temperature Sliding Wear of Metals. *Tribology International*, 8, vol. 35, no. 8, pp. 489-495 ISSN 0301-679X.

STROOSNIJDER, M.F., HAANAPPEL, V.A.C. and CLEMENS, H., 1997. Oxidation Behaviour of TiAl-Based intermetallics—influence of Heat Treatment. *Materials Science and Engineering: A*, 12, vol. 239–240, no. 0, pp. 842-846 ISSN 0921-5093.

SUN, R.L., YANG, D.Z., GUO, L.X. and DONG, S.L., 2001. Laser Cladding of Ti-6Al-4V Alloy with TiC and TiC + NiCrBSi Powders. *Surface and Coatings Technology*, vol. 135, pp. 307-312.

TANG, Z., WANG, F. and WU, W., 1998. The Effects of several Coatings on Cyclic Oxidation Resistance of TiAl Intermetallics. *Surface and Coatings Technology*, 11/10, vol. 110, no. 1–2, pp. 57-61 ISSN 0257-8972.

TIAN, Y.S., CHEN, C.Z., LI, S.T. and HUO, Q.H., 2005. Research Progress on Laser Surface Modification of Titanium Alloys. *Applied Surface Science*, 3/31, vol. 242, no. 1–2, pp. 177-184 ISSN 0169-4332.

UTU, D., et al, 2007. Improvement of the Wear Resistance of Titanium Alloyed with Boron Nitride by Electron Beam Irradiation. *Surface and Coatings Technology*, 4/2, vol. 201, no. 14, pp. 6387-6391 ISSN 0257-8972.

VARLESE, F.A., et al, 2013. Optimized Coating Procedure for the Protection of TiAl Intermetallic Alloy Against High Temperature Oxidation. *Intermetallics*, 6, vol. 37, no. 0, pp. 76-82 ISSN 0966-9795.

VILAR, R., 1999. Laser Cladding. *Journal of Laser Applications*, vol. 11, no. 2, pp. 64-79. Available from:

<http://scitation.aip.org/content/lia/journal/jla/11/2/10.2351/1.521888>.

VREELING, J.A., OCELÍK, V. and DE HOSSON, J.T.M., 2002. Ti-6Al-4V Strengthened by Laser Melt Injection of WCp Particles. *Acta Materialia*, 11/14, vol. 50, no. 19, pp. 4913-4924 ISSN 1359-6454.

WANG, S., LIAO, Z., LIU, Y. and LIU, W., 2014. Influence of Thermal Oxidation Temperature on the Microstructural and Tribological Behavior of

Ti6Al4V Alloy. *Surface and Coatings Technology*, 2/15, vol. 240, no. 0, pp. 470-477 ISSN 0257-8972.

WANG, Y.M., JIANG, B.L., LEI, T.Q. and GUO, L.X., 2006. Microarc Oxidation Coatings Formed on Ti6Al4V in Na₂SiO₃ System Solution: Microstructure, Mechanical and Tribological Properties. *Surface and Coatings Technology*, 9/12, vol. 201, no. 1–2, pp. 82-89 ISSN 0257-8972.

WENG, F., CHEN, C. and YU, H., 2014. Research Status of Laser Cladding on Titanium and its Alloys: A Review. *Materials & Design*, 6, vol. 58, no. 0, pp. 412-425 ISSN 0261-3069.

WU, W., ZHANG, Y., LI, X. and SUN, J., 2005. Laser Cladding of Ti-6Al-4V Titanium Alloy with Ti+TiC Powders. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 15, no. 3, pp. 430-433.

WU, D., GUO, M., MA, G. and NIU, F., 2015. Dilution Characteristics of Ultrasonic Assisted Laser Clad Yttria-Stabilized Zirconia Coating. *Materials Letters*, 2/15, vol. 141, no. 0, pp. 207-209 ISSN 0167-577X.

WU, X., 2006. Review of Alloy and Process Development of TiAl Alloys. *Intermetallics*, 0, vol. 14, no. 10–11, pp. 1114-1122 ISSN 0966-9795.

WU, X., HUANG, A., HU, D. and LORETTO, M.H., 2009. Oxidation-Induced Embrittlement of TiAl Alloys. *Intermetallics*, 7, vol. 17, no. 7, pp. 540-552 ISSN 0966-9795.

XIA, J., LI, C.X., DONG, H. and BELL, T., 2006. Nanoindentation and Nanoscratch Properties of a Thermal Oxidation Treated γ -TiAl Based Alloy. *Surface and Coatings Technology*, 4/27, vol. 200, no. 16–17, pp. 4755-4762 ISSN 0257-8972.

XIA, J., LI, X.Y., LI, C.X. and DONG, H., 2004. The Structural and Mechanical Property Characterisation of Thermal Oxidation Treated γ -Based Titanium Aluminide. *Thin Solid Films*, 6/30, vol. 458, no. 1–2, pp. 212-222 ISSN 0040-6090.

XIA, J., DONG, H. and BELL, T., 2002. Surface Properties of a γ -Based Titanium Aluminide at Elevated Temperatures. *Intermetallics*, 7, vol. 10, no. 7, pp. 723-729 ISSN 0966-9795.

XIA, Y., et al, 2013. The Sintering Densification, Microstructure and Mechanical Properties of Gamma Ti–48Al–2Cr–2Nb Alloy with a Small Addi-

tion of Copper. *Materials Science and Engineering: A*, 1/1, vol. 559, no. 0, pp. 293-300 ISSN 0921-5093.

XIAO, S., et al, 2009. Microstructures and Mechanical Properties of TiAl Alloy Prepared by Spark Plasma Sintering. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 12, vol. 19, no. 6, pp. 1423-1427 ISSN 1003-6326.

XIAOPING, L., et al, 2011. Plasma Alloying of TiAl with Niobium and its Wear Resistance. *Rare Metal Materials and Engineering*, 11, vol. 40, no. 11, pp. 1891-1896 ISSN 1875-5372.

YANG, M. and WU, S., 2003. Oxidation Resistance Improvement of TiAl Intermetallics using Surface Modification. *Bulleting of the College of Engineering, N.T.U.*, vol. 89, pp. 3-19.

YELLUP, J.M., 1995. Laser Cladding using the Powder Blowing Technique. *Surface and Coatings Technology*, 3, vol. 71, no. 2, pp. 121-128 ISSN 0257-8972.

ZHANG, K., 2009. *The Microstructure and Properties of Hipped Powder Ti Alloys*. University of Birmingham, 2009,.

ZHANG, Y., HUANG, B. and LI, H., 2011. Influence of the Parameters on the Laser Deposited TiAl Layer. *Advanced Materials Researchs*, vol. 306-307, pp. 496-499.

ZHANG, K., LIU, W. and SHANG, X., 2007. Research on the Processing Experiments of Laser Metal Deposition Shaping. *Optics & Laser Technology*, 4, vol. 39, no. 3, pp. 549-557 ISSN 0030-3992.

ZHAO, W., XU, B., MA, Y. and GONG, S., 2011. Inter-Phase Selective Corrosion of γ -TiAl Alloy in Molten Salt Environment at High Temperature. *Progress in Natural Science: Materials International*, 8, vol. 21, no. 4, pp. 322-329 ISSN 1002-0071.

ZHECHEVA, A., SHA, W., MALINOV, S. and LONG, A., 2005. Enhancing the Microstructure and Properties of Titanium Alloys through Nitriding and Other Surface Engineering Methods. *Surface and Coatings Technology*, 12/21, vol. 200, no. 7, pp. 2192-2207 ISSN 0257-8972.

ZHENG, N., et al, 1995. The Significance of Sub-Surface Depletion Layer Composition for the Oxidation Behaviour of γ -Titanium Aluminides. *Scripta Metallurgica Et Materialia*, 7/1, vol. 33, no. 1, pp. 47-53 ISSN 0956-716X.

Publicaciones y participaciones derivadas de la tesis doctoral

Publicaciones en revistas:

B. Cárcel, A. Serrano, J. Zambrano, V. Amigó y A. Cárcel

Laser cladding of TiAl intermetallic alloy on Ti6Al4V: Process optimization and properties. *Physics Procedia*, 56 (2014) 284-293. ISSN 1875-3892



Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Physics Procedia 56 (2014) 284 – 293

Physics
Procedia

8th International Conference on Photonic Technologies LANE 2014

Laser cladding of TiAl intermetallic alloy on Ti6Al4V. Process optimization and properties.

B. Cárcel^{a,*}, A. Serrano^a, J. Zambrano^b, V. Amigó^c, A.C. Cárcel^c

^a*AIDO, Spain*

^b*Centro de Investigaciones en Materiales (CIM), Universidad de Carabobo, Venezuela*

^c*Instituto de Tecnología de Materiales (ITM - UPV), Spain*

Abstract

In order to improve Ti6Al4V high-temperature resistance and its tribological properties, the deposition of TiAl intermetallic (Ti-48Al-2Cr-2Nb) coating on a Ti6Al4V substrate by coaxial laser cladding has been investigated. Laser cladding by powder injection is an emerging laser material processing technique that allows the deposition of thick protective coatings on substrates, using a high power laser beam as heat source. Laser cladding is a multiple-parameter-dependent process. The main process parameters involved (laser power, powder feeding rate, scanning speed and preheating temperature) has been optimized. The microstructure and geometrical quantities (clad area and dilution) of the coating was characterized by optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM). In addition the cooling rate of the clad during the process was measured by a dual-color pyrometer. This result has been related to defectology and mechanical coating properties.

© 2014 Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>).

Peer-review under responsibility of the Bayerisches Laserzentrum GmbH

Keywords: Laser; Cladding; TiAl; Titanium; TBC

J. Zambrano, B. Cárcel, J. Pereira y V. Amigó

Recubrimientos laser cladding de TiAl sobre Ti6Al4V: Caracterización tribológica. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. 36(1) 2016. Aceptado. En proceso de publicación. ISSN 0255-6952.

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular (ASAP)

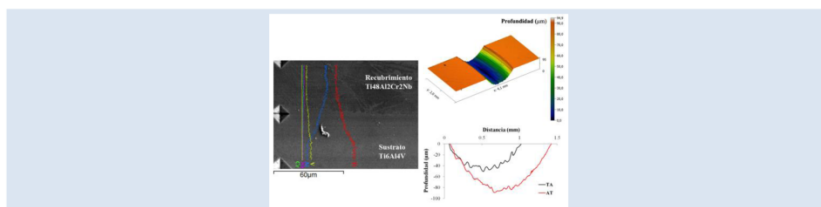
www.rlm.org

RECUBRIMIENTOS LASER CLADDING DE TiAl SOBRE Ti6Al4V: CARACTERIZACIÓN TRIBOLOGICA

Jenny C. Zambrano^{*1,2}, Bernabé Cárcel³, Juan C. Pereira^{1,4}, Vicente Amigó¹

1: Instituto de Tecnología de Materiales ITM, Universidad Politécnica de Valencia, España. 2: Centro de Investigación en Materiales (CIM), Universidad de Carabobo, Venezuela. 3: Instituto Tecnológico de Óptica, Color e Imagen AIDO, Valencia, España. 4: Centro de Investigaciones en Mecánica (CIMEC), Universidad de Carabobo, Venezuela.

*e-mail: jzambran@uc.edu.ve



RESUMEN

El Ti6Al4V ha demostrado ser una importante aleación de ingeniería debido a sus buenas propiedades tales como la excelente relación resistencia/peso, alta resistencia a la corrosión y biocompatibilidad. Sin embargo, la aleación es propensa a la degradación mecánica en aplicaciones que implican desgaste por deslizamiento o abrasión. Con la finalidad de mejorar su resistencia al desgaste, se ha desarrollado recubrimientos por laser cladding coaxial sobre láminas de Ti6Al4V, con una aleación de titanio aluminio Ti48Al2Cr2Nb. Para la realización de los recubrimientos se optimizaron diferentes parámetros de proceso, tales como potencia, velocidad de pasada, caudal de polvo suministrado y temperatura de calentamiento del sustrato. Se determinó la microestructura de los recubrimientos obtenidos mediante microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX). Por otro lado se obtuvieron propiedades tribológicas mediante ensayos de desgaste utilizando un tribómetro en configuración del tipo bola sobre disco, con bola de Al₂O₃, velocidad de 0.1 m/s, carga de 10 N, a temperaturas de ensayo de 24 °C y 500 °C. La topografía 3D de la huella de desgaste fue obtenida con un perfilómetro inductivo de contacto, a partir de ella el volumen removido y la tasa de desgaste. La microestructura de los recubrimientos se compone de fases γ -TiAl y α_2 -Ti₃Al. En los ensayos de desgaste a temperatura ambiente los resultados muestran una tasa de desgaste menor por parte de los recubrimientos comparados con el sustrato. A elevada temperatura los recubrimientos presentan un mayor coeficiente de fricción, y además, se obtiene una mayor tasa de desgaste cuando se compara con el sustrato. Los recubrimientos presentan buena adherencia en general, observándose que la presencia de grietas influye en la resistencia al desgaste a elevadas temperaturas, así como en los diferentes mecanismos de desgaste observados.

Palabras Claves: desgaste; Ti6Al4V; Ti48Al2Cr2Nb; laser cladding.

TiAl LASER CLADDING COATINGS ON Ti6Al4V: TRIBOLOGICAL CHARACTERIZATION

ABSTRACT

The Ti6Al4V has proven an important engineering alloy due to its good properties such as the excellent strength, weight ratio, high corrosion resistance and biocompatibility. However, the alloy is susceptible to mechanical degradation in applications involving sliding wear or abrasion. In order to improve wear resistance has been deposited by laser cladding on Ti6Al4V alloy a titanium-aluminum intermetallic alloy. For the realization of coatings different process parameters, such as laser power, scanning speed, powder feeding rate and the preheating temperature were optimized. The microstructure of the coatings was evaluated using optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Furthermore tribological properties were obtained, using a ball on disk tribometer, with Al₂O₃ ball, constant speed of 0.1 m/s, 10 N load at temperature 24 °C and 500 °C. We evaluated 3D surface topography obtained by the wear scar with an inductive contact profilometer and calculating from it the volume removed and the wear rate. The microstructure of the coatings consists of γ -TiAl phase and α_2 -Ti₃Al. The wear test results at room temperature show a lower wear rate for the coatings compared to the substrate. At high temperature the coatings have a higher friction coefficient and a higher rate of wear is obtained when compared with the substrate. The coatings have good metallurgical bond, although the presence of cracks and the different wear mechanisms have an influence on the wear resistance at elevated temperatures.

Keywords: wear; Ti6Al4V; Ti48Al2Cr2Nb; laser cladding.

Recibido: 05-11-2014 ; Revisado: 28-01-2015

Aceptado: 03-06-2015 ; Publicado: 04-08-2015

1

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2016; 36 (1): pp-pp

Actas de congresos (Proceedings):

J. Zambrano, J. Pereira, B. Cárcel, y V. Amigó

High temperature tribological characterization of TiAl laser cladding coating on Ti6Al4V. *Proceedings of the VIII Iberian Conference on Tribology*, Cartagena, Spain. 1 (2015) 309-316. ISBN 978-84-606-8904-1



IBERTRIB 2015

VIII IBERIAN CONFERENCE

ON TRIBOLOGY

CARTAGENA, 18 & 19 JUNE 2015

Ibertrib 2015. VIII Iberian Conference on Tribology

HIGH TEMPERATURE TRIBOLOGICAL CHARACTERIZATION OF TiAl LASER CLADDING COATING ON Ti6Al4V ALLOY

J. C Zambrano Carrullo^{1,2(*)}, J.C Pereira Falcón^{1,3}, B. Carcel⁴, V. Amigó¹

¹Instituto de Tecnología de Materiales ITM, Universidad Politécnica de Valencia, Spain

²Centro de Investigación en Materiales CIM, Universidad de Carabobo, Venezuela

³Centro de Investigaciones en Mecánica CIMEC, Universidad de Carabobo, Venezuela

⁴Instituto Tecnológico de Óptica, Color e Imagen AIDO, Valencia, Spain

ABSTRACT

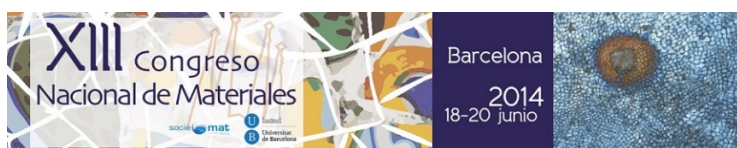
Ti6Al4V alloy has proven to be an important engineering material due to the excellent strength, weight ratio, high corrosion resistance and biocompatibility. However, the alloy is susceptible to mechanical degradation in applications involving sliding wear or abrasion. In order to improve wear resistance, coatings by laser cladding of intermetallic Ti48Al2Cr2Nb on Ti6Al4V have been developed. Different process parameters: laser power (W), scanning speed (mm/min), powder feeding rate (g/min) and preheating temperature of substrate (°C) were optimized, resulting in a microstructure of the coatings considered appropriate, with good metallurgical bond, though cracks and pores were observed [1]. The composition and microstructure of the coatings were evaluated using optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) analysis, further the tribological properties were evaluated using a ball on disk tribometer, with Al₂O₃ ball, constant speed of 0.1 m/s, 10 N load at room temperature and 500 °C. We measure the 3D surface topography obtained from the wear scar and calculated the wear rate. The coatings microstructure consists of γ -TiAl phase and α_2 -Ti₃Al. The wear test results at room temperature show a lower wear rate for the coating compared to the substrate. At high temperature the coating have a higher friction coefficient and a higher rate of wear is obtained when compared with the substrate, obtaining differences between the coatings depending on the wear mechanism observed in the worn surface.

KEY WORDS: friction, wear, Ti6Al4V, Ti48Al2Cr2Nb, laser cladding.

Presentaciones en congresos:

J. Zambrano, B. Cárcel, J. Pereira y V. Amigó

Desarrollo de recubrimientos laser cladding de Ti48Al2Cr2Nb depositado sobre láminas de Ti6Al4V. *XIII Congreso Nacional de Materiales, 18 - 20 de Junio 2014. Barcelona, España.*



Desarrollo de recubrimientos *laser cladding* de Ti48Al2Cr2Nb depositado sobre láminas de Ti6Al4V

J. C. Zambrano C.^{1,2*}, B. Cárcel³, J. C. Pereira F.⁴, V. Amigó¹

- 1: Instituto de Tecnología de Materiales, Universidad Politécnica de Valencia, España.
2: Centro de Investigación en Materiales CIM, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela
3: Instituto Tecnológico de Óptica, Color e Imagen AIDO, Valencia, España.
4: Centro de Investigaciones en Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela.
* e-mail: jzambran@uc.edu.ve

RESUMEN

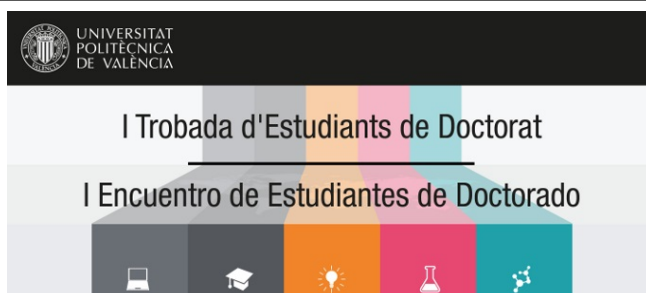
El Ti6Al4V ha demostrado ser una importante aleación de ingeniería para aplicaciones avanzadas en la industria: aeroespacial, automotriz, química y biomédica, en gran parte debido a propiedades beneficiosas como la baja densidad, excelente relación resistencia peso, alta resistencia a la corrosión y su biocompatibilidad. Sin embargo, la aleación es propensa a la degradación mecánica en aplicaciones que implican desgaste por deslizamiento o abrasión; debido a su alto coeficiente de fricción y baja dureza; mucho trabajo ha sido llevado a cabo en los últimos 20 años en un esfuerzo para mejorar las propiedades de desgaste usando tecnologías de ingeniería de superficies tales como recubrimientos y tratamientos termoquímicos para obtener propiedades deseables.

Con la finalidad de utilizar el Ti6Al4V en ambientes a altas temperaturas, y de mejorar su resistencia al desgaste, en este trabajo se han desarrollado recubrimientos mediante la deposición por *laser cladding* coaxial sobre láminas de Ti6Al4V, con una aleación de titanio aluminio Ti48Al2Cr2Nb, para el cual se utilizaron diferentes parámetros de proceso: potencia (W), velocidad de pasada (mm/min), temperatura de precalentamiento (°C) y caudal de polvo (g/min). Se ha generado una plantilla de cordones, a la cual se le realizó un análisis geométrico a través de microscopía óptica, donde se evaluó la combinación de parámetros de proceso que genera cordones con adecuado porcentaje de dilución, relación de aspecto y ausencia de grietas y otros defectos macroscópicos, con temperaturas de precalentamiento del sustrato de 350°C y 450°C. De este análisis se ha seleccionado como temperatura adecuada de precalentamiento 350°C y se han obtenido recubrimientos con un 40% de solape, utilizando parámetros de proceso que generan energías específicas del láser de 46.66, 70, 80 y 90 J/mm², los cuales han sido evaluados mediante microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX) y microdureza vickers (HV).

La microestructura y altura de los recubrimientos se considera adecuada, con buena adherencia en general, aunque se observan grietas y poros para casi todas las condiciones. Se ha obtenido la variación de la composición química desde la superficie de los recubrimientos hasta el sustrato mediante microanálisis por espectroscopía de energía dispersiva (EDS), observándose la composición química que presenta el recubrimiento correspondiente a Ti28Al2Cr2Nb y del sustrato Ti6Al4V. El análisis de la microdureza Vickers obtenida muestra la dureza en el metal base, interfase y recubrimiento, observándose un incremento de la dureza adecuado para los recubrimientos.

J. Zambrano, B. Cárcel, J. Pereira y V. Amigó

Análisis de recubrimientos laser cladding coaxial de intermetálico TiAl sobre láminas de Ti6Al4V. *I Encuentro de Estudiantes de Doctorado UPV, 12 de Junio 2014. Valencia, España. Sin publicación*



Análisis de recubrimientos *laser cladding* coaxial de intermetálico TiAl sobre láminas de Ti6Al4V

J. C. Zambrano C.^{*1}, B. Cárcel², J. C. Pereira F.³, V. Amigó⁴

1: Centro de Investigación en Materiales CIM, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela

2: Instituto Tecnológico de Óptica, Color e Imagen AIDO, Valencia, España.

3: Centro de Investigaciones en Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela.

4: Instituto de Tecnología de Materiales, Universidad Politécnica de Valencia, España.

* e-mail: jzambran@uc.edu.ve


RESUMEN

El Ti6Al4V ha demostrado ser una importante aleación de ingeniería para aplicaciones avanzadas en la industria: aeroespacial, automotriz, química y biomédica, en gran parte debido a propiedades beneficiosas como la baja densidad, excelente relación resistencia peso, alta resistencia a la corrosión y su biocompatibilidad. Sin embargo, la aleación es propensa a la degradación mecánica en aplicaciones que implican desgaste por deslizamiento o abrasión; debido a su alto coeficiente de fricción y baja dureza; mucho trabajo ha sido llevado a cabo en los últimos 20 años en un esfuerzo para mejorar las propiedades de desgaste usando tecnologías de ingeniería de superficies tales como recubrimientos y tratamientos termoquímicos para obtener propiedades deseables.

Con la finalidad de utilizar el Ti6Al4V en ambientes a altas temperaturas, y de mejorar su resistencia al desgaste, en este trabajo se han desarrollado recubrimientos mediante la deposición por *laser cladding* coaxial sobre láminas de Ti6Al4V, con una aleación de titanio aluminio Ti48Al2Cr2Nb, para el cual se utilizaron diferentes parámetros de proceso: potencia (W), velocidad de pasada (mm/min), temperatura de precalentamiento (°C) y caudal de polvo (g/min). Se ha efectuado una plantilla de cordones, a la cual se le realizó un análisis geométrico a través de microscopía óptica, donde se evaluó la combinación de parámetros de proceso que genera cordones con adecuado porcentaje de dilución, relación de aspecto y ausencia de grietas y otros defectos macroscópicos, con temperaturas de precalentamiento del sustrato de 350°C y 450°C. De este análisis se ha seleccionado como temperatura adecuada de precalentamiento 350°C y se han obtenido recubrimientos con un 40% de solape, utilizando parámetros de proceso que generan energías específicas del láser de 46.66, 70, 80 y 90 J/mm², los cuales han sido evaluados mediante microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX) y microdureza vickers (HV).

B. Cárcel, J. Zambrano, V. Amigó, A. Serrano


Development of thermal barrier coatings by laser cladding of TiAl intermetallic alloy on Ti6Al4V. *Thermal Barriers Coatings IV Conference, June 22-127, 2014, Irsee, Germany.*



DEVELOPMENT OF THERMAL BARRIER COATINGS BY LASER CLADDING OF TiAl INTERMETALLIC ALLOY ON Ti6Al4V

B. Cárcel^a, J. Zambrano^b, V. Amigó^c, A. Serrano^a

^aAsociación Industrial de Óptica Color e Imagen (AIDO), Spain;
^bCentro de Investigaciones en Materiales (CIM), Universidad de Carabobo, Venezuela;
^cInstituto de Tecnología de Materiales (ITM - UPV), Spain

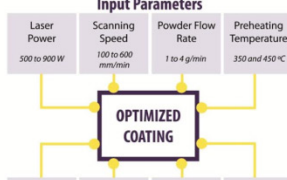


INTRODUCTION

The improvement of energy efficiency and power in turbomachines is related to the increase of their maximum work temperature. In order to reduce the material deterioration and to increase components durability, thermal barrier coatings (TBCs) are introduced. Laser cladding technology allows the deposition of metal coatings providing high accuracy and low thermal effect of the base material. The process involves the melting of powder with high power lasers on a substrate. The aim of this work is to obtain and to analyze laser cladding coatings of TiAl alloy on Ti6Al4V through the study of its cooling rate during the process. For this purpose, the process was monitored with a dual-color pyrometer which provides time-dependent temperature of laser tracks.

LASER CLADDING PROCESS OPTIMIZATION


Input Parameters			
Laser Power	Scanning Speed	Powder Flow Rate	Preheating Temperature
500 to 900 W	100 to 600 mm/min	1 to 4 g/min	350 and 450 °C



OPTIMIZED COATING

Tests			
Metallographic Inspection	NDT, Penetrant Testing	Pyrometry	Microhardness

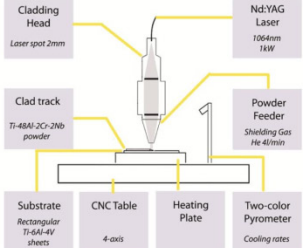
OPTIMIZED COATING



PARAMETERS

Power= 600 W
 Scanning Speed= 100 mm/min
 Powder Flow Rate = 1 g/min
 Preheating = 350°C

EXPERIMENTAL SET UP



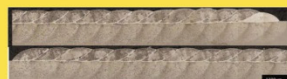
Substrate
Rectangular Ti-6Al-4V sheets

CNC Table
4-axis

Heating Plate

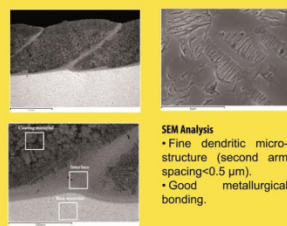
Two-color Pyrometer
Cooling rates

COATING CHARACTERIZATION



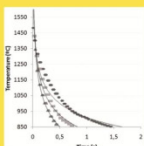
Metallographic Inspection

- Non-uniform dendritic microstructure.
- Coating thickness = 950 µm



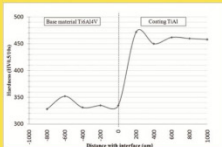
SEM Analysis

- Fine dendritic microstructure (second arm spacing <math>< 0.5 \mu\text{m}</math>).
- Good metallurgical bonding.




Pyrometry

- Cooling rate depends on scanning speed.
- The number of cracks significantly decreased for lower cooling rates.
- Scanning speed=(a) 300, (b) 450, (c) 600 mm/min.
- Cooling rate (a) 323, (b) 723, (c) 1120 °C/s.



Microhardness Testing

- Average hardness of the coating = 430HV.



NDT, Penetrant testing

- No cracks are showed

CONCLUSIONS

- Cracking has shown to be the main defectology issue to overcome in the laser cladding processing of TiAl.
- Cooling rate affects the defectology of the tracks and coatings. Higher cooling rates are related with an increase in cracking.
- A direct relation has been found between cooling rates and input parameters like scanning speed. This way the process has been optimized minimizing the cooling rate.
- The microhardness measured in the coating (430HV) is higher than the typical hardness of TiAl cast alloys (aprox. 300HV). This effect is related with a higher cooling rate.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge the financial support of Spanish Ministry of Economy and Competitiveness MINECO, National R+D program, to this project (MAT2011-28492-C03).

REFERENCES

- Osorio J.D., Toro A., Hernández-ortiz J.P., 2012. Thermal barrier coatings for gas turbine applications: failure mechanisms and key microstructural features. *Dyna* 178, 149-158.
- Toyserkani, E., Khajepour, A., 2005. Laser cladding. (Eol) CRC Press.
- Leyens C. and Peters M. (Eds.), Titanium and Titanium Alloys, fundamentals and applications, WILEY-VCH, ISBN: 3-527-30534-3, (2003), pp. 343
- Siem W.M., 2003. Laser Materials Processing, Springer-Verlag, London, 320-329
- De Oliveira U, Ocalik V, De Hosson J. Th. M. 2005. Analysis of coaxial laser cladding processing conditions, *Surface & Coatings Technology*, 197, 127-136.
- Xiao S, Xu L, Chen Y. 2012. Microstructure and mechanical properties of TiAl-based alloy prepared by double mechanical milling and spark plasma sintering. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 22, 1086-1091

J. Zambrano, B. Cárcel, J. Pereira y V. Amigó

Evaluación del comportamiento a desgaste a baja y alta temperatura en recubrimientos láser cladding de TiAl sobre Ti6Al4V. XIV Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos. 17 al 19 de septiembre de 2014. Linares, Jaén, España.



XIV Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos PMS2014 (Linares-Jaén)

Evaluación del comportamiento a desgaste a baja y alta temperatura en recubrimientos *laser cladding* de TiAl sobre Ti6Al4V

Jenny C. Zambrano^{*(1,2)}, Bernabé Cárcel⁽³⁾, Juan C. Pereira^(1,4), Vicente Amigó⁽¹⁾

(1) Instituto de Tecnología de Materiales ITM, Universidad Politécnica de Valencia, España

e-mail: jzambran@uc.edu.ve*

(2) Centro de Investigaciones en Materiales (CIM), Universidad de Carabobo, Venezuela

(3) Instituto Tecnológico de Óptica, Color e Imagen AIDO, Valencia, España.

(4) Centro de Investigaciones en Mecánica (CIMEC), Universidad de Carabobo, Venezuela

Palabras clave: fricción; desgaste; Ti6Al4V; Ti48Al2Cr2Nb; laser cladding


Keywords: friction; wear; Ti6Al4V; Ti48Al2Cr2Nb; laser cladding

RESUMEN

El Ti6Al4V ha demostrado ser una importante aleación de ingeniería debido a propiedades beneficiosas como la excelente relación resistencia peso, alta resistencia a la corrosión y biocompatibilidad. Sin embargo, la aleación es propensa a la degradación mecánica en aplicaciones que implican desgaste por deslizamiento o abrasión. Con la finalidad de mejorar su resistencia al desgaste, se ha desarrollado recubrimientos por *laser cladding* coaxial sobre láminas de Ti6Al4V, con una aleación de titanio aluminio Ti48Al2Cr2Nb, para los cuales se utilizaron diferentes parámetros de proceso obteniéndose una microestructura de los recubrimientos considerada adecuada, con buena adherencia en general, aunque se observen grietas y poros. La composición y microestructura de los recubrimientos obtenidos se evaluaron mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis por energía dispersiva de espectroscopia (EDS), además se evaluaron las propiedades tribológicas utilizando un tribómetro mediante ensayos del tipo bola sobre disco, con bola de Al₂O₃, velocidad constante de 0,1 m/s, carga 10 N a temperatura ambiente y a 500 °C. Se ha evaluado la superficie obtenida mediante topografía 3D de la huella de desgaste, calculándose la tasa de desgaste. La microestructura de los recubrimientos se compone de fases γ -TiAl y α_2 -Ti₃Al. En los ensayos de desgaste a temperatura ambiente los resultados muestran una tasa de desgaste menor por parte de los recubrimientos comparados con el sustrato. Para el caso de alta temperatura los recubrimientos presentan un mayor coeficiente de fricción, y además, se obtiene una mayor tasa de desgaste cuando se compara con el sustrato.

J. Zambrano, J. Pereira, B. Cárcel y V. Amigó

High temperature tribological characterization of TiAl laser cladding coating on Ti6Al4V. VIII Iberian Conference on Tribology, Cartagena Spain. 18-19 June 2015. ISBN 978-84-606-8904-1




High temperature tribological characterization of TiAl laser cladding coating on Ti6Al4V alloy

Sur_P02

J. C. Zambrano^{1,2}, J. C. Pereira³, B. Cárcel⁴, V. Amigó¹

1. Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universidad Politécnica de Valencia, C/I, Edificio 9B semisótano, 46022 Valencia, Spain
 2. Centro de Investigación en Materiales (CIM), Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Final Av. Universidad, Naganagua, Venezuela
 3. Centro de Investigaciones en Mecánica (CIAMC), Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Final Av. Universidad, Naganagua, Venezuela
 4. Instituto Tecnológico de Óptica, Color e Imagen AIDO, Valencia, Spain
 jzambran@uc.edu.es



Ti6Al4V alloy has proven to be an important engineering material due to the excellent strength, weight ratio, high corrosion resistance and biocompatibility. However, the alloy is susceptible to mechanical degradation in applications involving sliding wear or abrasion. In order to improve wear resistance, coatings by laser cladding of intermetallic Ti48Al2Cr2Nb on Ti6Al4V have been developed. Different process parameters: laser power (W), scanning speed (mm/min), powder feeding rate (g/min) and preheating temperature of substrate (°C) were optimized, resulting in a microstructure of the coatings considered appropriate, with good metallurgical bond, though cracks and pores were observed. The coatings composition and microstructure were evaluated using optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) analysis, further the tribological properties were evaluated using a ball on disk tribometer, with Al₂O₃ balls, constant speed of 0.1 m/s, 10 N load at room temperature and 500 °C. The coatings microstructure consists of γ -TiAl phase and α_2 -Ti₃Al. The wear test results at room temperature show a lower wear rate for the coating compared to the substrate. At high temperature the coating have a higher friction coefficient and a higher wear rate is obtained when compared with the substrate, obtaining differences between the coatings depending on the wear mechanism observed.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

Materials and processing techniques

Powder and substrate: Ti48Al2Cr2Nb (at.%) powder supplied with 100-200 μ m particle size. Cold rolled Ti6Al4V (wt.%) sheet.

Coaxial laser parameters: V=300 mm/min, F=2 g/min, Preheat: 350 °C, power of 700 W (defined as Rec01) and 900 W (Rec02)




Figure 1. Schematic diagram of coaxial laser cladding process (left) Setup (right)

Extensive coatings (50x50x0 mm³) were obtained using a Nd:YAG solid state laser (TRUMPF model HL1006D) with max power of 1 kW. The diameter of the beam focus (D) on the part: 2 mm. Specific energy: 70 and 90 J/mm²

High temperature friction and wear tests

DRY SLIDING FRICTION WEAR TEST

Ball-on-disk high temperature tribometer, 15x15 mm samples As the counterpart Al₂O₃ balls (5 mm diameter/2400 HV) Parameters for tests, load: 10 N, sliding speed: 0.1 m/s, sliding distance: 500 m, temperatures: 24 °C (RT) and 500 °C (HT)

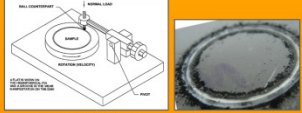


Figure 2. Ball on disk configuration

Figure 3. Wear scar surface detail

Gravimetric analysis. Measurement and record of dynamic friction coefficient and temperature near ball-coating contact

Characterization

Prealloyed powder

- Morphology and particle size: Scanning Electron Microscopy (SEM) and Laser Diffractionmeter (Malvern MasterSizer 2000)
- Crystal phases: X-ray diffraction (XRD), with monochromatic Cu K α radiation ($\lambda = 0.15406$ nm)

Coaxial laser coatings

- Geometry: Image processing analysis from optical microscopy micrographs
- Microstructure: XRD analysis and SEM micrograph with EDS microanalysis for line scan and elemental composition

Wear track surface

- Wear surface: SEM micrograph and EDS microanalysis
- 3D topography of wear scar: Taylor Hobson Talysurf 50, using a contact inductive gauge (2.5 mm range)

RESULTS

Ti48Al2Cr2Nb powder used has a spherical morphology (Fig 4a), typical of the gas atomization process, with adequate particle size to flow in laser cladding (Fig 4b).

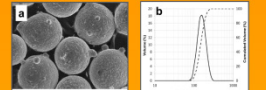


Figure 4. SEM micrographs of powder particles (a) spherical morphology (b) typical of the gas atomization process

Coatings microstructure consisting of two phases: γ -TiAl (dark phase) and α_2 -Ti₃Al (clear phase), for Rec01 coating can be distinguished a thick lamellar microstructure (Fig 5a) and for the Rec02 a fine lamellar microstructure (Fig 5b). The specific laser energies used in the process, the solidification rate and cooling rate have an strong influence on microstructure

The substrate has a lower friction coefficient than the coatings (Fig 6) indicating that no friction behavior has improved.

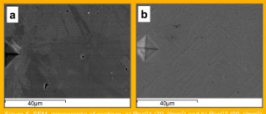


Figure 5. SEM micrographs of coatings: (a) Rec01 (1000x) and (b) Rec02 (500x)

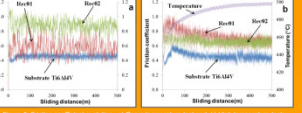


Figure 6. Friction coefficient evolution: (a) Room temperature test and (b) High temperature tests

In Figure 7 we can be seen the 3D profiles of tracks at room temperature and high temperatures, where the differences in amplitude and depth of the wear scar, which relates to the tribological behavior presented are verified. We can see that the wear track of the substrate was wider than the Rec01 and Rec02 coatings but less deep and it can be seen the plastic deformation at the edge in the substrate, due to ductility and plasticity at high temperature.

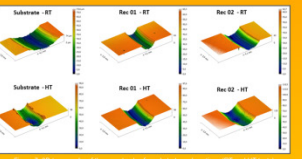


Figure 7. 3D topography of the wear tracks, for substrate and coatings (RT and HT tests)

At high temperature the substrate suffered severe abrasive wear evidenced by parallel valleys and grooves appear (Fig 8a) following the direction of sliding caused by the ball, which is expected because the hardness of the ball is greater than the substrate, also plastic deformation were observed. On the other hand in the Rec01 coating abrasion with adhesive wear (Fig 8b) is observed.

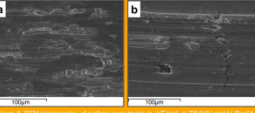


Figure 8. SEM micrographs of surface wear tracks (a) HT test on Ti6Al4V and (b) Rec01

At room temperature the higher volume removed in the substrate compared to the coatings produce a higher wear rate, the opposite occurs at elevated temperatures, according to resume wear test results presented in table 1.

Table 1. Wear test results				
Substrate / Coating	Temperature wear test (°C)	Friction coefficient	Volume removed (mm ³)	Wear rate (10 ⁻⁴ mm ³ /(N.m))
Ti6Al4V	24 (RT)	0.43 ± 0.034	3.62 ± 0.21	7.24 ± 0.42
	500 (HT)	0.45 ± 0.045	1.79 ± 0.26	3.58 ± 0.52
Rec01	24 (RT)	0.37 ± 0.004	0.97 ± 0.30	1.95 ± 0.06
	500 (HT)	0.89 ± 0.012	7.22 ± 0.20	4.64 ± 0.30
Rec02	24 (RT)	0.88 ± 0.026	1.45 ± 0.13	2.91 ± 0.27
	500 (HT)	0.63 ± 0.026	3.69 ± 0.49	7.39 ± 0.99

CONCLUSIONS

- ✓ Has been possible to obtain laser cladding coatings of Ti48Al2Cr2Nb on Ti6Al4V sheets, using a preheat temperature (350 °C) of the substrate during the process, introducing a low amount of microscopic defects, and acceptable metallurgical bond and geometrical characteristics. The microstructure obtained is composed by lamellae γ -TiAl phase and α_2 -Ti₃Al, fine or coarse depending on specific laser energy input.
- ✓ The wear resistance is improved by the coating at room temperature, resulting in a lower wear rate and less abrasive wear mechanism on the wear scar surface. At elevated temperature the presence of oxides as third body improves wear resistance of the substrate, for obtaining a compact and resistant layer, which does not occur with the coatings, which have abrasive and adhesive wear with notches and presence of the surface scratched during the sliding wear test.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge the economical support from Ministry of Science and Innovation of the Government of Spain through research project MAT2011-25492-C03

IBERTIP 2015

VIII Iberian Conference on Tribology - IBERTIP 2015
18 & 19 June, Cartagena, Spain

276