



POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta"

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO A
OXIDACIÓN DEL ACERO FERRÍTICO GR22
MODIFICADO MEDIANTE TRATAMIENTO
SUPERFICIAL**

Relatore Politecnico di Milano:

Prof. Marco Ormellese

Relatori Universidad Rey Juan Carlos:

Dr. Claudio José Múnez Alba

Ing. Francisco Sevillano Reyes

Laureando:

Davide Verdi Matr. n. 735270

A.A. 2010/2011

A mi hermano Cristian

Agradecimientos

Mis agradecimientos van en primer lugar a mis directores, Claudio José Múñez Alba y Francisco Sevillano Reyes, de la *Universidad Rey Juan Carlos*, y Marco Ormellese del *Politecnico di Milano*, por sus apoyos y enseñanzas a lo largo de estos meses de trabajo.

Entre ellos quiero dar un *gracias* especial a *Fran*, que se ha mostrado como un verdadero amigo y que me ha permitido de trabajar en un ambiente relajado y acogedor, pero al mismo tiempo muy profesional.

Doy las gracias a la Universidad Rey Juan Carlos (Madrid-España) que me dio la oportunidad de realizar este proyecto y a todas las personas del Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales que me han tratado de la mejor manera. En particular, a los chic@s del *grupo becarios* que me han acogido como si fuera uno de ellos. ¡Gracias tí@s!

Continuo agradeciendo a todos mis amigos, en particular a los nuevos que he encontrado durante este periodo Erasmus en Madrid y con los cuales he compartido momentos ¡“cojonudos”! He tenido mucha suerte a encontrar os chic@s y mucho crédito por este lo tiene Sergio: “grazie di tutto Sergio”!

A mis padres, por el apoyo y la confianza que han puesto en mí. Para mi hermano Cristian y para Ramona va un *gracias* especial y una enhorabuena porque dentro de poco seran padres (¡genial, voy a ser tío!). ¡Gracias a todos!

Finalmente, pero por supuesto no la última en importancia, quiero agradecer *la mia Marghe bella e brava* por su constante presencia cerca de mí, su apoyo, su estímulo, su atención (incluso en los momentos menos felices) y por todo lo que hace por mí cada día, también en las cosas más pequeñas, ¡gracias!

A todos vosotros,
GRAZIE!

Resumen

La degradación que sufren los materiales metálicos en contacto con ambientes agresivos y que conlleva la combinación de sus elementos con los del entorno, toma el nombre de *corrosión*. Si en particular la interacción del metal es con el oxígeno se habla de *oxidación*.

La corrosión afecta a diferentes sectores industriales y civiles, en particular en la generación de energía, el sector de transportes, químico, de la aviación y del petróleo. La corrosión-oxidación no se puede evitar, ya que es un proceso muchas veces espontáneo y que puede verse favorecido por la actividad humana. Sin embargo, hay formas de poder reducirla

Sin embargo, el término oxidación no es un sinónimo de daño, en todas las situaciones. También existen procesos en los que se utiliza la oxidación para hacer rugosa o pulida una superficie, cubrirla con capas de protección o con recubrimientos con aspecto atractivo (anodizado), para la eliminación selectiva de materiales, para producir productos específicos de la corrosión, o para desarrollar hidrógeno. En ocasiones, el uso de los procesos de corrosión puede ser incluso una forma de arte [1].

La combinación de ambientes agresivos con elevadas temperaturas hace que los fenómenos de oxidación, y por lo tanto de degradación de los materiales, sean más acusados. Aplicaciones que pueden considerarse como ejemplos representativos de esta situación son los motores de avión y las turbinas de gases para la generación de energía. El aumento de las temperaturas de funcionamiento para mejorar rendimientos térmicos y la necesidad de reducir el tiempo de inactividad para el mantenimiento previsto, ha dado lugar a la necesidad de encontrar cada vez mejores modos para reducir los fenómenos de degradación de los materiales. En este ámbito se ubica el estudio realizado en este proyecto, donde mediante modificación superficial se ha intentado conseguir una reducción de la degradación que sufre un acero ferrítico Gr22 (ASTM A387) empleado habitualmente en aplicaciones a alta temperatura en la industria petroquímica y de gas. Se ha empleado $Ni(Al)$ en forma de polvo para obtener un recubrimiento superficial a través de la técnica de *proyección térmica con llama oxiacetilénica* y para producir una *re-aleación su-*

perforada con un láser de diodo de alta potencia (High-Power Diode Laser - HPDL).

La primera etapa del proyecto consistió en la proyección del recubrimiento utilizando la proyección con llama, en particular con llama oxiacetilénica. Esta técnica tiene la ventaja de ser más económica, rápida y portátil que otras técnicas como por ejemplo la proyección con plasma o de alta velocidad (High-Velocity Oxy-Fuel - HVOF), más utilizadas para generar este tipo de recubrimiento.

La segunda etapa fue la re-aleación superficial del acero añadiendo polvo de $Ni(Al)$ en el baño fundido que se obtiene en la superficie del sustrato gracias a la energía suministrada por el haz láser. Se utilizó un láser de diodo de alta potencia. Este tipo de láser presenta una alta eficiencia energética, una larga vida útil y un bajo coste. A continuación se realizaron ensayos de oxidación isoterma en horno sobre el acero sin y con las modificaciones superficiales, para comprobar la viabilidad de las soluciones elegidas.

Por último, se llevó a cabo la caracterización de los distintos materiales mediante técnicas de difracción de rayos-X, observación de los cortes transversales con microscopio óptico y microscopio electrónico de barrido. También se realizaron ensayos de microdureza para determinar variaciones de dureza debidas a los tratamientos de modificación superficial.

Los resultados obtenidos con la proyección con llama oxiacetilénica no han sido satisfactorios. Los recubrimientos proyectados que parecían compactos y con una buena adherencia, después de solo tres días en horno se han desprendido debido al crecimiento de una capa de óxido crecido térmicamente (TGO) entre el recubrimiento y el sustrato.

Por este motivo se ha descartado esta técnica, considerándola inadecuada para los objetivos deseados, y se ha decidido intentar con la técnica de re-aleación superficial con láser. En este segundo caso se han proyectado muestras empleando dos diferentes combinaciones de parámetros y consiguiendo una re-aleación superficial macroscopicamente homogénea, con baja porosidad y presencia de grietas. Desde el punto de vista microscópico, las re-aleaciones presentan una estructura a bandas, típicas de los procesos caracterizados de un aporte material diferente del sustrato y de un rápido enfriamiento que no permite una difusión de las especies. Esta estructura manifiesta una zona más homogénea y una donde se concentran segregaciones y dendritas.

A pesar de que no se ha conseguido modificar la estructura ferrítica del metal de base, el aporte de $Ni(Al)$ ha permitido obtener con esta técnica una disminución del espesor de la capa de óxido.

Los resultados obtenidos muestran que los recubrimientos por proyección térmica no impiden la oxidación del sustrato debido a la delaminación del recubrimiento a tiempos cortos de exposición.

Sin embargo, en el caso de la re-aleación láser del acero con $Ni(Al)$, se consigue una cierta reducción del espesor de la capa de óxido.

Riassunto

La degradazione dei materiali metallici a contatto con ambienti aggressivi, che comporta la combinazione dei loro elementi con quelli presenti nell'ambiente, prende il nome di *corrosione*. Se in particolare l'interazione del metallo avviene in soluzione acquosa aerata, si parla di *corrosione per ossidazione*.

La corrosione è un processo presente in differenti settori industriali e civili, in particolare nella generazione di energia, nel settore dei trasporti, chimico, dell'aviazione e del petrolio. La corrosione non si può evitare, poichè per la maggior parte dei metalli è un processo spontaneo. Esistono comunque mezzi per ridurre o controllare l'attacco.

Ad ogni modo, il termine ossidazione non è un sinonimo di danno in tutte le situazioni. Esistono anche processi in cui si utilizza l'ossidazione per rendere più rugosa o piana una superficie, coprirla con uno strato protettivo o un rivestimento estetico (anodizzato), per l'eliminazione selettiva dei materiali, per produrre specifici prodotti della corrosione, o per sviluppare idrogeno. A volte, l'uso di processi corrosivi può anche essere utilizzato come forma d'arte [1].

La combinazione di ambienti aggressivi con le elevate temperature fa sì che i fenomeni di ossidazione, e per tanto di degradazione dei materiali, siano più severi. Applicazioni che possono considerarsi come esempi rappresentativi di questa situazione sono i motori degli aerei e le turbine a gas per la generazione di energia. L'aumento delle temperature di esercizio per migliorare il rendimento termico e la necessità di ridurre il tempo di inattività per le fasi di mantenimento previsto, ha dato luogo alla necessità di trovare modi sempre migliori per ridurre i fenomeni di degradazione dei materiali. In questo settore si inserisce lo studio realizzato in questo progetto dove, tramite modificazione superficiale, si è cercato di ottenere una riduzione della degradazione sofferta da un acciaio ferritico Gr22 (ASTM A387) utilizzato abitualmente in applicazioni ad alta temperatura nell'industria petrolchimica e del gas. Si è utilizzato $Ni(Al)$ in forma di polvere per ottenere un rivestimento superficiale attraverso la tecnica di *proiezione termica con fiamma ossiacetilenica* e per produrre una *modifica superficiale della lega attraverso l'uso di un laser a diodo ad alta potenza (HPDL)*.

La prima fase del progetto consisteva nella proiezione del rivestimento attraverso la proiezione con fiamma, in particolare con fiamma ossiacetilenica. Questa tecnica ha il vantaggio di essere più economica, rapida e trasportabile rispetto a tecniche come la proiezione con plasma o ad alta velocità (High-Velocity Oxy-Fuel - HVOF), più utilizzate per generare questo tipo di rivestimento.

Nella seconda parte si è modificata superficialmente la lega dell'acciaio apportando la polvere di $Ni(Al)$ nel bagno fuso ottenuto sulla superficie del substrato grazie all'energia somministrata tramite il fascio laser. In particolare, si è utilizzato un laser a diodo ad alta potenza. Questo tipo di laser è caratterizzato da una elevata efficienza energetica, una lunga vita utile e un relativamente basso costo. A continuazione sono state realizzate prove di ossidazione isoterma in forno sui provini di acciaio con e senza modificazione superficiale, per verificare la fattibilità delle soluzioni scelte.

Per ultimo, si è effettuata la caratterizzazione dei diversi provini tramite tecniche di diffrazione di raggi-X e osservazione delle sezioni trasversali con microscopio ottico e microscopio elettronico a scansione. Si sono realizzate anche prove di microdurezza per determinare variazioni di durezza dovute ai trattamenti superficiali.

I risultati ottenuti tramite proiezione con fiamma ossiacetilenica non si sono verificati soddisfacenti. I rivestimenti proiettati, che apparivano compatti e con una buona aderenza, dopo solo tre giorni in forno si sono distaccati a causa della formazione di uno strato di ossido cresciuto termicamente (TGO) tra rivestimento e substrato.

Per questo motivo si è scartata questa tecnica, considerandola inadeguata per raggiungere gli obiettivi prefissati, e si è deciso di provare con la modificazione superficiale con laser. In questo secondo caso si sono trattati provini utilizzando due diverse combinazioni di parametri e ottenendo una modifica superficiale della lega macroscopicamente omogenea, con bassa porosità e presenza di cricche. Da un punto di vista microscopico, le zone trattate presentano una struttura a bande, tipica dei processi caratterizzati da un apporto di materiale differente da quello del substrato e da un rapido raffreddamento che non permette la diffusione delle differenti specie. Questa struttura manifesta una zona più omogenea e una dove si concentrano segregazioni e dendriti.

Anche se non si è riusciti a modificare la struttura ferritica del metallo di base, l'apporto di $Ni(Al)$ ha permesso di ottenere con questa seconda tecnica una diminuzione dello spessore dello strato di ossido.

I risultati ottenuti mostrano che i rivestimenti ottenuti con la tecnica di proiezione termica non impediscono l'ossidazione del substrato, a causa della delaminazione del rivestimento dopo piccoli tempi d'esposizione all'ambiente aggressivo. Al contrario, nel caso della modificazione superficiale della lega dell'acciaio per mezzo del laser con l'apporto di $Ni(Al)$, si è ottenuta una certa riduzione della degradazione del substrato.

Índice general

Agradecimientos	II
Resumen	III
Riassunto	VI
Siglas	1
1. Objetivos	1
2. Introducción	2
2.1. Degradación a alta temperatura	2
2.2. Recubrimientos resistentes a la oxidación y a la corrosión	4
2.2.1. Recubrimientos por proyección y procesos de arco	5
2.2.2. Modificación superficial por láser	13
2.3. Fabricación de material en polvo para recubrimientos	19
3. Metodología de trabajo	22
4. Técnicas e instrumentación	25
4.1. Sustrato	25
4.1.1. Características del sustrato	25
4.1.2. Preparación superficial	25
4.2. Material de aporte	26
4.3. Fabricación del recubrimiento	27
4.3.1. Proyección térmica con llama	27
4.3.2. Re-aleación con HPDL	27
4.4. Ensayos de oxidación isoterma	30
4.5. Caracterización de los recubrimientos	30
4.5.1. Preparación metalográfica	30
4.5.2. Microscopía óptica	32

4.5.3. Microscopía electrónica de barrido	34
4.5.4. Difracción de rayos-X	34
4.5.5. Microdureza Vickers	35
5. Resultados y discusión	36
5.1. Caracterización de los materiales de partida	36
5.1.1. Caracterización del sustrato	36
5.1.2. Caracterización del polvo de partida	40
5.2. Recubrimiento obtenido por proyección térmica	41
5.3. Re-aleación superficial mediante láser	45
5.3.1. Obtención de los parámetros óptimos del proceso	45
5.3.2. Re-aleación superficial	49
5.4. Comparación entre los resultados obtenidos en las diferentes pruebas	70
5.4.1. Energía aportada durante los procesos de re-aleación con HPDL	70
5.4.2. Espesor de las capas de óxido crecidas por el calor	71
5.4.3. Medidas de dureza Vickers	71
6. Conclusiones	74
Anexo 1: fichas de patrones de difracción de rayos-X	86
Bibliografía	88

Índice de figuras

2.1. Procesos a alta temperatura a función de la temperatura de trabajo y la vida en servicio de los componentes [3]	3
2.2. Temperaturas de trabajo típicas de algunos procesos industriales y temperaturas de fusión de algunos materiales utilizados a alta temperatura [3]	3
2.3. Esquema de un recubrimiento por proyección térmica	6
2.4. Esquema de la antorcha de FS con polvo	8
2.5. Esquema de la antorcha de FS con alambre metálico	8
2.6. Esquema del proceso D-Gun	9
2.7. Esquema de la antorcha de HVOF	9
2.8. Esquema de la antorcha de APS	10
2.9. Esquema del proceso VPS	11
2.10. Esquema de la antorcha de AS	11
2.11. Esquema del proceso CGSM	12
2.12. Boquillas de alimentación de polvo utilizadas en procesos de resolidificación por láser	15
2.13. Esquema de un láser de semiconductor	17
2.14. Sectores de aplicaciones del HPDL [16]	17
4.1. Representación del proceso de granallado abrasivo	26
4.2. Antorcha de proyección térmica con llama CastoDyn DS 8000	27
4.3. Láser Rofin DL013S con cabezal Fraunhofer IWS COAX 8	28
4.4. Alimentador de polvo GTV - Powder feeder PF 2/2	29
4.5. Equipo para la proyección con HPDL	29
4.6. Microcortadora Struers Accutom-5	30
4.7. Embutidora Struers LaboPress-1	31
4.8. Pulidora Buehler Phoenix Beta con Vector Power Head	32
4.9. Microscopio óptico	33
4.10. Esquema de un microscopio óptico	33
4.11. SEM Hitachi S3400N	34

4.12. Durómetro Instron Wolpert Testor 2100	35
5.1. Difractograma de la superficie de una probeta de <i>acero ferrítico Gr22</i>	37
5.2. Vista transversal del acero ferrítico Gr22 después de 3 días en horno a 640 °C	38
5.3. Vista transversal del acero ferrítico Gr22 después de 7 días en horno a 640 °C	38
5.4. Mapa de composición de la película de óxido crecida sobre el acero ferrítico Gr22 durante 7 días en horno a 640 °C	39
5.5. Difractograma del polvo de partida <i>Metco 404NS</i>	40
5.6. Imágenes obtenidas con SEM del polvo de partida <i>Metco 404NS</i> . .	41
5.7. Vista transversal del recubrimiento de <i>Ni(Al)</i> proyectado térmica- mente después del tratamiento en horno a 640 °C durante 3 días . .	42
5.8. Imagen obtenidas con SEM de la vista transversal del recubrimien- to de <i>Ni(Al)</i> proyectado térmicamente después del tratamiento en horno a 640 °C durante 3 días	42
5.9. Detalle de la TGO crecida bajo el recubrimiento de <i>Ni(Al)</i> proyec- tado térmicamente después del tratamiento en horno a 640 °C por 3 días	43
5.10. Medidas de dureza sobre el corte transversal de la muestra recubierta por FS y oxidada 3 días a 640 °C	44
5.11. Desprendimiento de la capa de <i>Ni(Al)</i> , proyectada por FS, de una probeta de acero INOX AISI 304 después de 3 días a 640 °C	44
5.12. Detalle de la TGO crecida entre sustrato y recubrimiento de <i>Ni –</i> <i>Al – Mo</i> después de 3 días a 640 °C	45
5.13. Esquema de las dimensiones medidas en cada ensayo	46
5.14. Esquema de recorridos del láser durante el tratamiento superficial de una pieza	49
5.15. Esquema de la estructura a bandas obtenida durante la resolidifica- ción láser	50
5.16. Vista transversal de la re-aleación superficial obtenida con la <i>Con-</i> <i>dicción 1</i> (700 W - 6 mm/s - 4 g/min)	50
5.17. Vista transversal de la re-aleación superficial obtenida con la <i>Con-</i> <i>dicción 1</i> después del ataque metalográfico	51
5.18. Distintas zonas que se pueden diferenciar en la capa de re-aleación generada con la <i>Condición 1</i>	52
5.19. Zona de fusión de la capa de re-aleación obtenida con la <i>Condición 1</i>	53

5.20. Zona afectada por el calor de la capa de re-aleación obtenida con la <i>Condición 1</i>	53
5.21. Zona parcialmente fundida de la capa de re-aleación obtenida con la <i>Condición 1</i>	54
5.22. Difractograma de la re-aleación obtenida con la <i>Condición 1</i>	54
5.23. Vista transversal de la capa de re-aleación obtenida con la <i>Condición 1</i> después de 3 días en horno a 640 °C	55
5.24. Zona de fusión de la capa de re-aleación obtenida con la <i>Condición 1</i> después de 3 días en horno a 640 °C	56
5.25. Zona afectada por el calor de la capa de re-aleación obtenida con la <i>Condición 1</i> después de 3 días en horno a 640 °C	56
5.26. Intercara resolidificado/sustrato de la capa de re-aleación obtenida con la <i>Condición 1</i> después de 3 días en horno a 640 °C	56
5.27. Película de óxido sobre la capa de re-aleación obtenida con la <i>Condición 1</i> después de 3 días en horno a 640 °C	57
5.28. Película de óxido discontinua sobre la capa de re-aleación obtenida con la <i>Condición 1</i> después de 3 días en horno a 640 °C	57
5.29. Vista transversal de la capa de re-aleación obtenida con la <i>Condición 1</i> después de 7 días en horno a 640 °C	58
5.30. Vista transversal de la capa de re-aleación obtenida con la <i>Condición 1</i> después de 7 días en horno a 640 °C	58
5.31. Detalle de la película de óxido crecida durante 7 días en horno a 640 °C sobre la capa de re-aleación obtenida con la <i>Condición 1</i>	59
5.32. Mapa de composición de la película de óxido crecida sobre la capa de re-aleación obtenida con la <i>Condición 1</i> durante 7 días en horno a 640 °C	59
5.33. Difractogramas de la re-aleación obtenida con la <i>Condición 1</i> a diferentes tiempos de oxidación isoterma en horno	60
5.34. a) Vista transversal de la capa de re-aleación obtenida con la <i>Condición 2</i> (400 W - 4 mm/s - 3.5 g/min). b) Corte transversal con ataque metalográfico.	61
5.35. a) Zona afectada por el calor de la capa de re-aleación obtenida con la <i>Condición 2</i> . b) Zona de fusión de la capa de re-aleación obtenida con la <i>Condición 2</i>	61
5.36. a) Intercara con el sustrato de la capa de re-aleación obtenida con la <i>Condición 2</i> . b) Superficie de la capa de re-aleación obtenida con la <i>Condición 2</i>	62
5.37. Difractograma de la re-aleación obtenida con la <i>Condición 2</i>	63

5.38. Vista transversal de la capa de re-aleación obtenida con la <i>Condición 2</i> después de 3 días en horno a 640 °C	63
5.39. Diferentes zonas de la capa de re-aleación obtenida con la <i>Condición 2</i>) después de 3 días en horno a 640 °C	64
5.40. Mapa de composición de la película de óxido crecida sobre la capa de re-aleación obtenida con la <i>Condición 2</i> durante 3 días en horno a 640 °C	65
5.41. Vista transversal de la capa de re-aleación obtenida con la <i>Condición 2</i> después de 7 días en horno a 640 °C	66
5.42. Detalle de la superficie de la capa de re-aleación superficial obtenida con la <i>Condición 2</i> después de 7 días en horno a 640 °C	66
5.43. Partícula superficial desde la cual propaga una grieta en la capa de re-aleación obtenida con la <i>Condición 2</i> después de 7 días en horno a 640 °C	67
5.44. Difractogramas de la re-aleación obtenida con la <i>Condición 2</i> a diferentes tiempos de oxidación isoterma en horno	67
5.45. Comparación de los valores de dureza de las muestras re-aleadas con la <i>Condición 1</i>	68
5.46. Comparación de los valores de dureza de las muestras re-aleadas con la <i>Condición 2</i>	69
5.47. Comparación de los espesores de las películas de óxidos crecidas durante diferentes días en horno	71
5.48. Comparación de los valores de dureza de las muestras re-aleadas con el HPDL sin tratamiento de oxidación	72
5.49. Comparación de los valores de dureza de las muestras re-aleadas con el HPDL después de 3 días de oxidación en horno	73

Índice de tablas

3.1. Parámetros óptimos de proyección con FS	22
4.1. Composición acero ferrítico Gr22	25
4.2. Características del polvo Sulzer Metco 404NS	26
4.3. Mezcla de ácidos número 140 de la norma ASTM E407	32
5.1. Medidas de dureza sobre las muestras de acero Gr22 con diferentes tiempos de oxidación	37
5.2. Dimensiones de las distintas pruebas de línea	47
5.3. Vistas transversales de los cordones proyectados con el HPDL: pri- mera búsqueda	47
5.4. Dimensiones de los cordones depositados con una potencia fija de 400 W	48
5.5. Vistas transversales de los cordones depositados con una potencia fija de 400 W	48
5.6. Energía aportada durante los procesos de re-aleación con HPDL . . .	70
5.7. Valores promedios del ensayo de dureza sobre las muestras re-aleadas con HPDL	72

Siglas

α	Coeficiente de expansión térmica
<i>APS</i>	Atmospheric Plasma Spraying - Proyección por plasma atmosférico
<i>AS</i>	Arc Spraying - Proyección por arco eléctrico
<i>CAPS</i>	Controlled-Atmosphere Plasma Spraying - Proyección por plasma en atmósfera controlada
<i>CGSM</i>	Cold-Gas Spraying Method - Proyección en frío
<i>CW</i>	Continuos Wave - Onda continua
<i>D – Gun</i>	Detonation-Gun Spraying - Proyección por detonación
<i>EDX</i>	Espectroscopia de difracción de rayos-X
<i>FS</i>	Flame Spray - Proyección con llama
<i>FZ</i>	Fusion Zone - Zona de fusión
<i>HVOF</i>	High-Velocity Oxy-Fuel - Proyección de alta velocidad
λ	Longitud de onda
<i>HPDL</i>	High-Power Diode Laser - Láser de diodo de alta potencia
<i>PMZ</i>	Partially Melted Zone - Zona parcialmente fundida
<i>PW</i>	Pulsed Wave - Onda pulsada
<i>SEM</i>	Scanning Electron Microscope - Microscopio electrónico de barrido
<i>SHS</i>	Self-propagating High-temperature Synthesis - Síntesis a alta temperatura de auto-propagación
<i>TBC</i>	Thermal Barrier Coating - Barrera térmica
<i>TGO</i>	Thermally Grown Oxide - Óxido crecido térmicamente
<i>URJC</i>	Universidad Rey Juan Carlos
<i>VPS</i>	Vacuum Plasma Spraying - Proyección por plasma en vacío
<i>ZAC</i>	Zona Afectada por el Calor

Capítulo 1

Objetivos

El proyecto descrito en este documento ha sido realizado en las instalaciones del “Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales” de la Universidad Rey Juan Carlos de Madrid.

En este documento, se explican técnicas para reducir el grado de oxidación y corrosión de componentes de material metálico para aplicaciones industriales a alta temperatura, como en las turbinas en los sectores de la aviación y de generación de energía.

El objetivo principal de este trabajo es intentar reducir la degradación que sufre un acero de grado Gr22 cuando es expuesto a alta temperatura. Para ello se han usado dos técnicas de modificación superficial, la proyección térmica por llama oxiacetilénica y la re-aleación superficial con láser. En ambos casos se ha empleado polvo de $Ni(Al)$ para conseguir el recubrimiento y modificar la composición en la superficie del acero.

El primer objetivo del trabajo ha sido obtener un recubrimiento a través de la proyección con llama oxiacetilénica.

Obtenido este recubrimiento sobre diferentes probetas, se evalúa su capacidad de proteger el sustrato a través de pruebas de oxidación isoterma en horno.

Un segundo objetivo, pero necesario para el desarrollo del proyecto, ha sido la búsqueda de unos parámetros adecuados para conseguir la re-aleación de la superficie del acero utilizando el láser de diodo (potencia del láser, velocidad de barrido, cantidad de polvo).

Capítulo 2

Introducción

Como ya se ha escrito en el capítulo anterior, este proyecto trata técnicas para mejorar el comportamiento de metales para sus aplicaciones a alta temperatura. En este capítulo se va a introducir el sector de aplicación, las características del material empleado y las diferentes técnicas de aplicación en uso.

2.1. Degradación a alta temperatura

Un gran número de procesos industriales se producen en ambientes muy agresivos caracterizados por el empleo de altas temperaturas, elevados gradientes de temperatura, altas presiones, grandes tensiones sobre componentes individuales, la presencia de una atmósfera oxidante o de corrosión, y también la presencia de partículas, generadas dentro del proceso o que llegan del ambiente externo, que pueden provocar erosión o daños por impacto.

En la Figura 2.1 se pueden encontrar algunos ejemplos que incluyen motores de aviones, turbinas de vapor, turbinas a gas industriales, convertidores de carbón, refinerías de petróleo y generación de energía nuclear. La generación de grandes cantidades de calor asociada a las altas temperaturas es la base de todos estos procesos que necesitan materiales que sean capaces de trabajar a altas temperaturas y bajo cargas para cumplir las solicitudes de rendimiento y durabilidad. En la Figura 2.2 se comparan las temperaturas típicas de algunos procesos industriales con las temperaturas de fusión de algunos materiales estructurales de base.

Muchos materiales de ingeniería están diseñados para optimizar la máxima carga soportable, dando menos importancia a la resistencia al ambiente de trabajo. Entre los fenómenos de degradación que pueden ocurrir a altas temperaturas se encuentran:

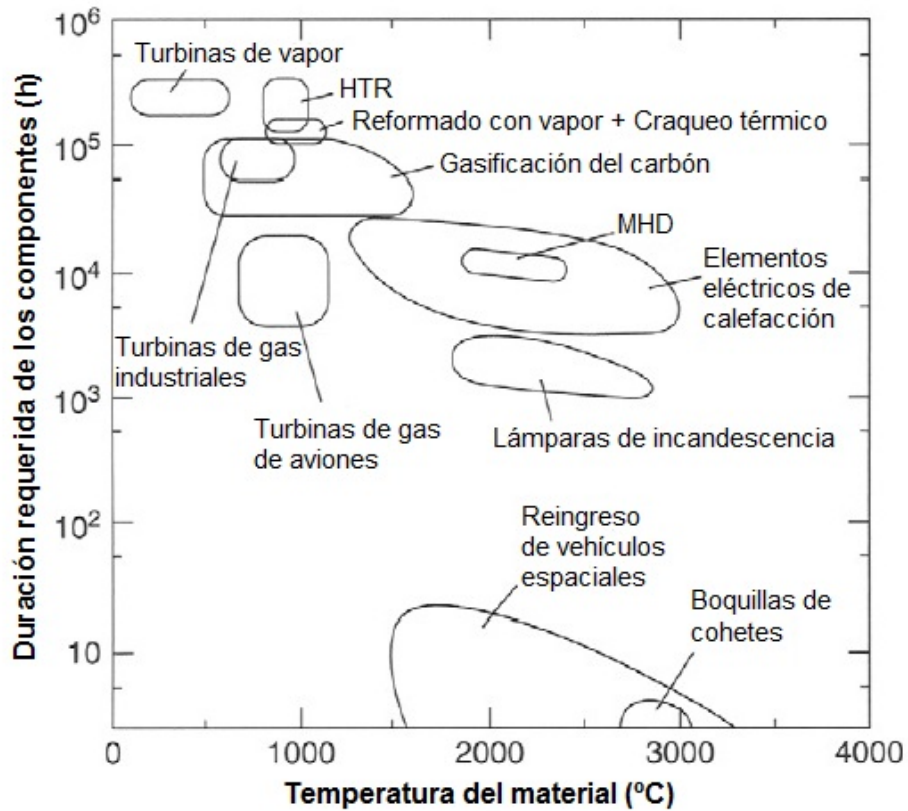


Figura 2.1: Procesos a alta temperatura a función de la temperatura de trabajo y la vida en servicio de los componentes [3]

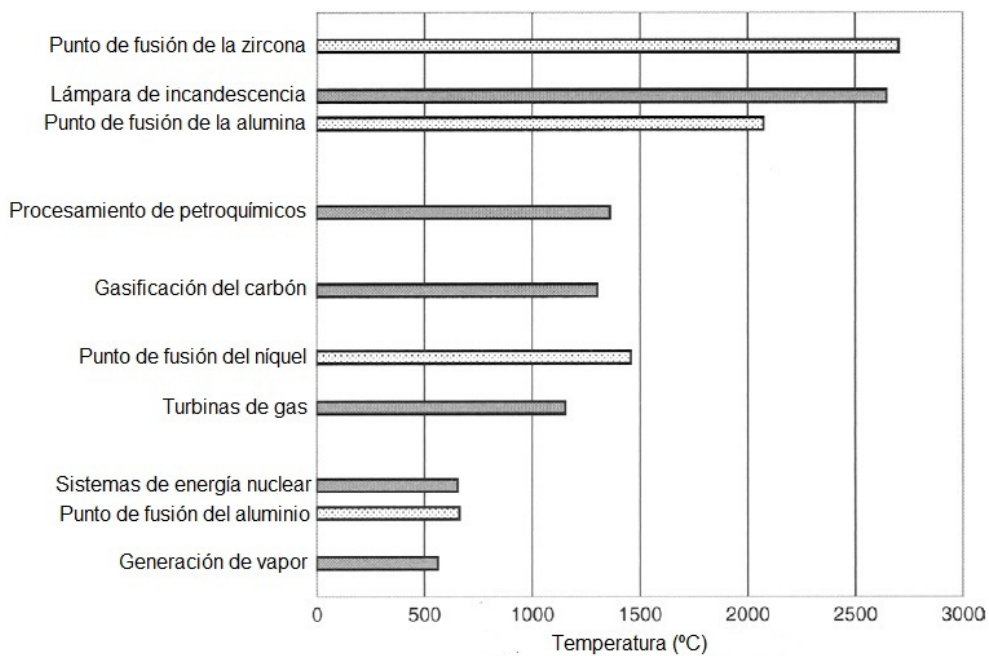


Figura 2.2: Temperaturas de trabajo típicas de algunos procesos industriales y temperaturas de fusión de algunos materiales utilizados a alta temperatura [3]

- *Reacciones con gases*: es un fenómeno en el cual metales o aleaciones metálicas, en contacto con oxígeno u otros gases (CO_2 , SO_2) a alta temperatura, reaccionen para dar lugar a diferentes especies oxidadas. Las capas de óxido que se forman pueden ser protectoras si tienen una buena adherencia con el sustrato y son compactas, o pueden desprenderse exponiendo nuevo metal al ambiente agresivo.
- *Reacciones con líquidos y sólidos*: en los procesos industriales, los materiales pueden estar expuestos también a ambientes que contienen compuestos de bajo punto de fusión y que están en estadio líquido (sales fundidos) y a partículas solidas en forma de arena o cenizas volantes (“fly ashes”) que impactan con el material metálico dando lugar a una degradación mecánica.

Por lo general, para proteger el material de la degradación a alta temperatura se efectúa un tratamiento superficial o se aplica un recubrimiento que actúa como barrera entre material y ambiente agresivo [2]. En el caso de turbinas es posible aplicar una *barrera térmica* (TBC: Thermal Barrier Coating), o un recubrimiento cermet multi-capa, para reducir los daños sin disminuir las temperaturas de funcionamiento. Las TBC permiten, en algunos casos, trabajar en condiciones próximas a las temperaturas de fusión de los metales utilizados como sustrato [3] [4].

2.2. Recubrimientos resistentes a la oxidación y a la corrosión

Las superaleaciones empleadas en los procesos industriales a altas temperaturas están diseñadas para optimizar las propiedades estructurales, tales como tensión, fluencia y fatiga manteniendo al mismo tiempo una estabilidad micro-estructural para un amplio rango de temperaturas.

Observando los resultados de resistencia a la corrosión de los recubrimientos metálicos se produce una delgada capa de óxido sobre la superficie del recubrimiento que limita el acceso del oxígeno y de los agentes corrosivos [5].

Las propiedades más importantes de estos recubrimientos metálicos son:

- resistencia a la oxidación/corrosión;
- estabilidad química;
- adherencia;
- propiedades mecánicas adecuadas para resistir los fenómenos de fluencia, fatiga e impacto.

Para conseguir un recubrimiento con estas características, existen diferentes métodos. La selección entre éstos depende del diseño del componente y de sus aplicaciones [3].

Entre los materiales empleados como recubrimientos metálicos, uno ampliamente utilizado es el *níquel*, un material metálico empleado para aumentar la resistencia a la oxidación, a la corrosión, al desgaste y también mejorar el aspecto estético del componente recubierto [5] [6]. Además, los compuestos intermetálicos del *NiAl* tienen un gran potencial a altas temperaturas gracias a su baja densidad, alta temperatura de fusión, alta conductividad térmica y excelente resistencia a la oxidación [7].

2.2.1. Recubrimientos por proyección y procesos de arco

El recubrimiento de un sustrato consiste en la creación de una nueva superficie de exposición al medio agresivo con composición diferente a la del sustrato [8]. Existen diferentes técnicas de aplicación del recubrimiento, cada una con beneficios diferentes en función del material que se deposita sobre el sustrato. Por lo general, la mayor parte de los recubrimientos obtenidos con un proceso de proyección emplean materias primas en forma de aleaciones en polvo con morfología, tamaño de las partículas y distribución de tamaño adecuadas. En cambio, las técnicas que emplean un arco usan materiales en forma de lingotes.

Los procesos de proyección constan de tres pasos principales:

1. crear el material del recubrimiento con la correcta composición en polvo, alambre o varilla;
2. proporcionar suficiente energía cinética y térmica para crear un flujo confinado de partículas de alta energía;
3. proyectar las partículas hacia el sustrato a través de un gas portador.

Las partículas se deforman plásticamente al impactar contra el sustrato o contra las partículas previamente depositadas. En parte a causa de la energía de impacto, las partículas depositadas forman un enlace cohesivo entre ellas y adhesivo con el sustrato. Si toda la energía del proceso es cinética y no hay una contribución térmica, se puede hablar de *proyección en frío* (*cold spray*) mientras si hay la presencia de las dos formas de energía se habla de *proyección térmica* (*thermal spray*).

Las diferentes técnicas de proyección se pueden clasificar según diferentes características en función del tipo de gas empleado, en función del precio, etc.

Considerando el tipo de fuente calorífica empleada para obtener la energía térmica, es posible clasificar las técnicas de proyección térmica en:

- llama creada desde gas combustible (FS, HVOF);
- detonación de gas combustible (D-Gun);
- plasma creado desde una descarga eléctrica (APS, CAPS, VPS);
- arco eléctrico (AS)

2.2.1.1. Proyección con llama (Flame Spraying - FS)

Las *técnicas de proyección térmica* son procesos en los que partículas fundidas, semi-fundidas y sólidas se depositan sobre a un sustrato [9]. Obtener una capa por proyección térmica es un proceso complejo. Las partículas fundidas se deforman y se extienden hasta que llegan al sustrato y se pegan, en un primer momento, a las asperezas de la superficie del sustrato. A continuación, entrelazan entre ellas. El calentamiento y la aceleración de las partículas es posible gracias a un flujo de gas. El recubrimiento así obtenido puede contener huecos que se pueden producir si se forma un depósito de polvo atrapando la salida del aire en el equipo de proyección. Además, las partículas recalentadas en el chorro pueden llegar a ser oxidadas y se pueden obtener también partículas no fundidas en el depósito (Figura 2.3) [10].

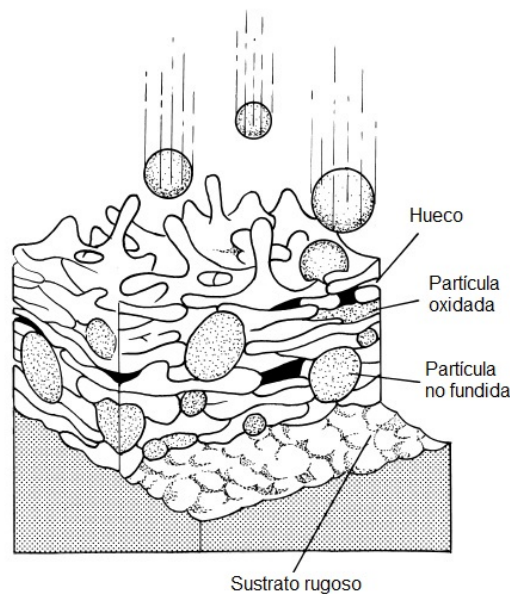


Figura 2.3: Esquema de un recubrimiento por proyección térmica

La *proyección con llama* es la técnica de proyección térmica más antigua. En esta técnica se emplea la energía química obtenida de la reacción de un gas combustible

para generar el calor necesario para la proyección. Las más comunes son las que utilizan una llama o antorcha oxiacetilénica, empleando el acetileno como combustible y el oxígeno como gas de combustión. En éstas, un flujo de combustible y de oxígeno reaccionan en la boquilla de la antorcha. La técnica del FS permite proyectar diferentes materiales como polímeros, cerámicos y metales refractarios. En el FS la proporción combustible/oxígeno y el rango de flujo total es ajustado para obtener la salida térmica deseada. Las temperaturas del flujo están cercanas a 3000-3350 K y se pueden ajustar a través de la temperatura de combustión de la mezcla combustible/oxígeno y la interacción del gas combustible con el aire circundante. La curva de temperatura para el gas combustible es parabólica y tiene su máximo alrededor del ratio estequiométrico con el oxígeno. Ajustar el ratio combustible/oxígeno cerca de la estequiometría puede enfriar la llama. Mediante este ajuste puede establecerse también el carácter oxidante o reductor de la llama según el uso de la misma. Para la proyección de muchos metales se ajusta la llama para que sea reductora (rica en combustible) a fin de reducir la oxidación de las partículas metálicas [10].

Las principales características de un recubrimiento obtenido por proyección térmica dependen del proceso empleado, de los parámetros de proyección y del material de aporte empleado. Las características del material de aporte, a su vez, dependen del proceso de fabricación utilizado [11]. En los procesos de FS, el recubrimiento se puede fabricar aportando material en forma de polvo (Figura 2.4) y en forma de alambre metálico que se funde, se atomiza y se proyecta (Figura 2.5).

En el caso del polvo, la alimentación puede ser a través de un gas portador o por gravedad. Los alimentadores por gravedad consisten en un depósito colocado sobre la pistola de proyección. La cantidad de polvo suministrada se ajusta a través de una válvula de pinza. Los alimentadores con gas portador consisten en un equipo exterior que alimenta un flujo de gas que transporta las partículas de polvo desde un bote hasta la antorcha. Los gases empleados son aire o nitrógeno.

Con estas técnicas se puede obtener un recubrimiento con una porosidad del 10 al 20 % y un espesor de 100 a 2500 μm . La porosidad obtenida depende de los parámetros de proyección empleados: disminuyendo la velocidad y la temperatura del flujo se disminuye también la densidad. La microestructura que se obtiene es gruesa y el nivel de porosidad relativamente alto.

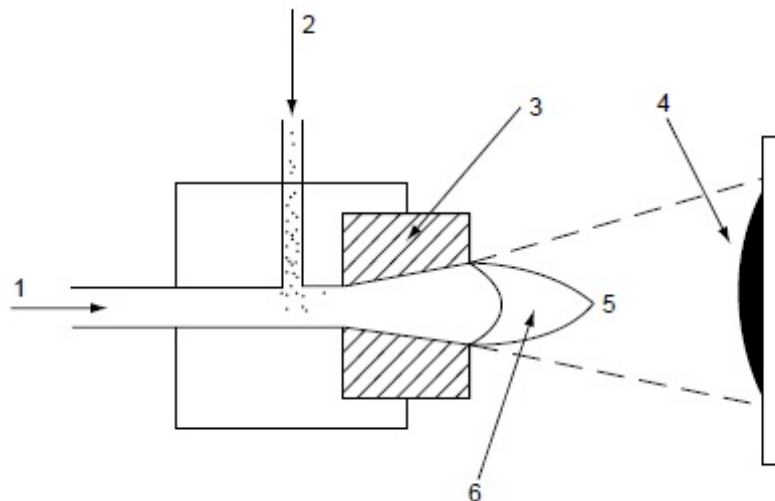


Figura 2.4: Esquema de la antorcha de FS con polvo: (1) gases de trabajo (combustible y oxígeno), (2) inyección de polvo, (3) cuerpo de la antorcha, (4) recubrimiento pulverizado, (5) corriente de partículas, (6) llama de combustión

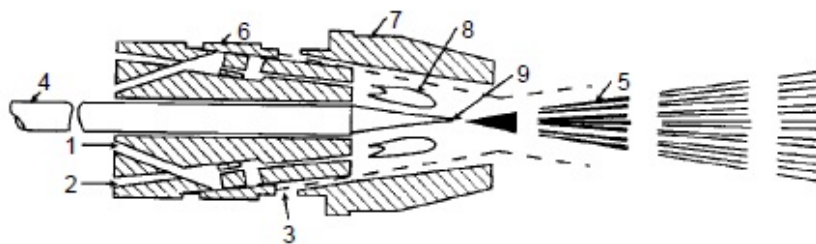


Figura 2.5: Esquema de la antorcha de FS con alambre metálico: (1) entrada de oxígeno, (2) entrada de gas combustible, (3) entrada aire comprimido, (4) alambre/varilla, (5) corriente de gotas fundidas, (6) boquilla para los gases de trabajo, (7) tapa de aire comprimido, (8) llama, (9) final fundido de la alambre/varilla

2.2.1.2. Otras técnicas de proyección térmica

Como ya se ha comentado anteriormente, además de la técnica de proyección con llama, hay otras técnicas que se pueden incluir en la familia de las técnicas de proyección térmica. A continuación se describen las principales, actualmente empleadas a nivel industrial [9].

Proyección por detonación (D-Gun). Esta técnica utiliza un tubo refrigerado por agua con un diámetro interno de unos 25 mm. En el interior se carga oxígeno, acetileno y polvo. A continuación, una detonación acelera el polvo (Figura 2.6). Para evitar el retorno de la llama se introduce también un gas inerte como nitrógeno que limpia el tubo.

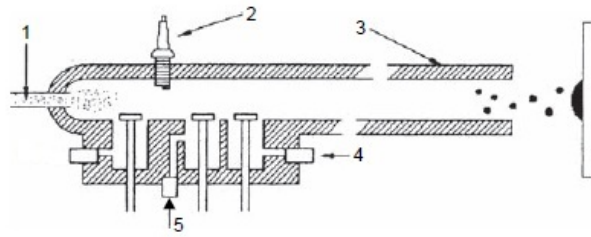


Figura 2.6: Esquema del proceso D-Gun: (1) inyección de polvo, (2) bujía, (3) cañón de la pistola, (4) entrada del oxígeno, (5) entrada de nitrógeno

Pueden hacerse desde 1 hasta 15 detonaciones/segundo con limpieza entre una y la siguiente.

El recubrimiento final tiene una porosidad baja (de 0.5 a 2%) y un espesor cercano a 300 μm .

Proyección de alta velocidad (HVOF). El principio de esta técnica es similar a la de D-Gun, pero se emplea oxígeno para quemar el combustible. Además, la combustión en HVOF es continua mientras que en el D-Gun es discontinua.

En el proceso de HVOF el combustible es gaseoso o líquido y es introducido en la cámara de combustión con oxígeno. Se produce una ignición y los gases agotados escapan a la atmósfera. El polvo es introducido axialmente al flujo y todo el sistema es refrigerado con agua (Figura 2.7).

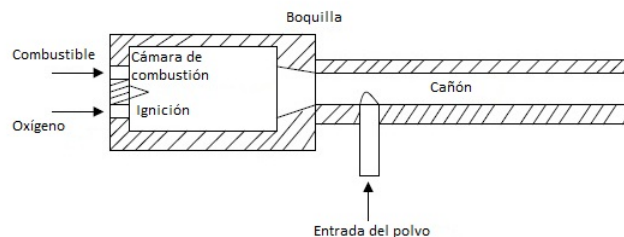


Figura 2.7: Esquema de la antorcha de HVOF

El recubrimiento obtenido presenta una porosidad cercana al 1% y un espesor de 100 a 300 μm .

Proyección por plasma atmosférico (APS). En este caso, el generador de plasma se compone de un ánodo circular de cobre y un cátodo de tungsteno. El arco se coloca entre los dos y calienta el gas de trabajo, que se expande para formar

un chorro. El polvo en suspensión en el gas se inyecta en el chorro, se acelera y al impactar, crea el recubrimiento (Figura 2.8). El gas más comúnmente empleado es argón, pero también se emplean helio, nitrógeno e hidrógeno.

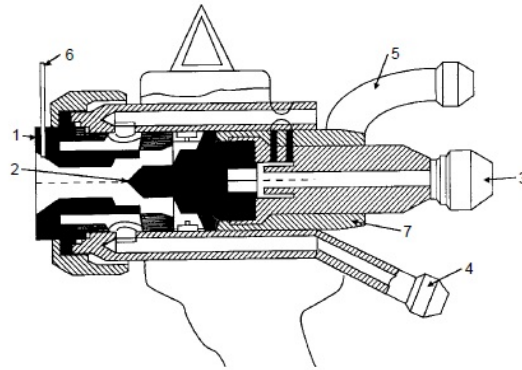


Figura 2.8: Esquema de la antorcha de APS: (1) ánodo, (2) cátodo, (3) conector de salida de agua y conector del cátodo, (4) conector de entrada de agua y conector del ánodo, (5) entrada gas de trabajo, (6) inyector de polvo, (7) aislante eléctrico

La capa que se obtiene presenta una porosidad del 1 al 7% y un espesor de 300 a 1500 μm .

Proyección por plasma en vacío (VPS). El aparato consiste en una antorcha de plasma alimentada con el gas (Ar con H_2 , He o N_2) de trabajo y un generador de arco eléctrico. El polvo es introducido en vacío en el chorro de plasma. Un segundo arco se utiliza para limpiar y calentar la superficie antes de recubrirla (Figura 2.9). Como valores promedio, la porosidad que se obtiene es del 1 al 2% y el espesor de 150 a 500 μm .

Proyección por plasma en atmósfera controlada (CAPS). La antorcha empleada es similar a la de la técnica VPS. El proceso de aplicación se realiza en el interior de una cámara a 0.4 MPa. Dentro de esta cámara hay un brazo robótico portando la antorcha y permitiendo su manipulación.

Las capas obtenidas tienen características similares a las obtenidas con la técnica APS.

Proyección por arco eléctrico (AS). A diferencia de las otras técnicas de proyección térmica, donde se calientan indirectamente las partículas con chorros de gas, en el *arc spraying* se emplea un arco eléctrico de corriente continua que se

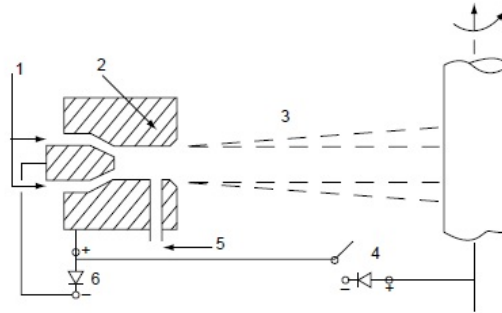


Figura 2.9: Esquema del proceso VPS: (1) entrada gas de trabajo, (2) ánodo, (3) ambiente vacío, (4) generador de arco transferido (si el sustrato está polarizado negativamente el arco limpia la superficie, mientras si el sustrato está polarizado positivamente el arco calienta la superficie), (5) inyección del polvo, (6) generador de plasma

genera entre dos alambres del material conductor (cualquiera) que se quiere proyectar, que por efecto de fusión directa se funden y forman gotas de líquido. Las gotas son atomizadas y proyectadas gracias a un gas (Figura 2.10).

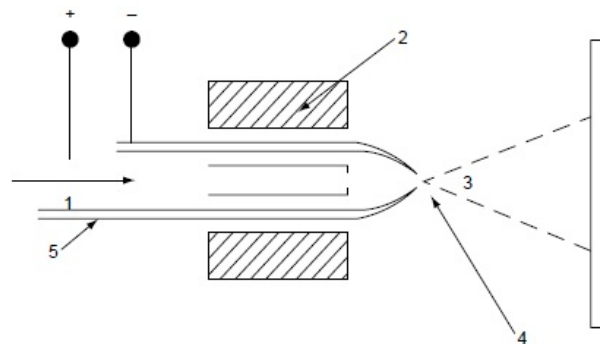


Figura 2.10: Esquema de la antorcha de AS: (1) flujo de gas de atomización, (2) pantalla externa de la antorcha, (3) corriente de partículas fundidas, (4) arco eléctrico, (5) electrodos de arco consumibles

Con esta técnica se transfiere menos calor al sustrato por unidad de material pulverizado que con cualquier otro proceso de proyección térmica, debido a la ausencia de una llama o de un plasma [10]. Se obtiene una porosidad del 10 al 20% y un espesor de 1000 a 2000 μm .

Proyección en frío (CGSM). La familia de los procesos de *proyección en frío* presenta técnicas con las cuales es posible obtener un recubrimiento a temperaturas relativamente bajas en comparación con otras técnicas.

El aparato, esquematizado en Figura 2.11, consiste en una boquilla “de Laval” (convergente-divergente) que permite que el gas de trabajo sea comprimido y después

expandido rápidamente. Este permite que la velocidad del gas llegue al nivel supersónico.

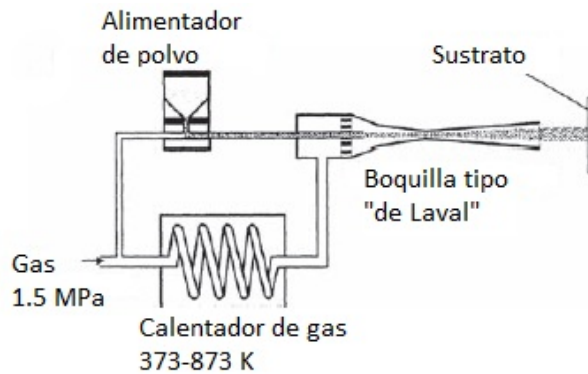


Figura 2.11: Esquema del proceso CGSM

El material del recubrimiento, en forma de polvo de tamaño de 1 a 50 μm , se inyecta en la boquilla a través de un gas portador a presión de 1 a 3 MPa. El gas, aire, nitrógeno, helio o una mezcla de éstos, debe ser calentado a temperaturas altas (en torno a 500 °C) para aumentar la velocidad de propulsión. Esta temperatura, sin embargo es siempre menor que la temperatura de fusión del material. El flujo supersónico de gas, a una velocidad de 2 a 4 Mach, acelera las partículas a velocidades entre 500 y 1000 m/s.

A la salida de la boquilla, las partículas impactan contra el sustrato que se quiere recubrir. En el momento del impacto, las partículas están sujetas a grandes deformaciones plásticas. Estas crean un enlace con el sustrato a través de un proceso similar a la soldadura explosiva, pero en una escala mucho más pequeña.

Para cada material y tamaño de partícula, la velocidad de impacto tiene que ser mayor de un cierto valor límite para crear un buen enlace con el sustrato.

Diferentes materiales y recubrimientos han sido obtenidos con esta técnica; entre éstos hay por ejemplo materiales compuestos de matriz metálica, recubrimientos resistentes al desgaste e recubrimientos de tipo *NiCoCrAlY*.

Un valor de enlace típico que se puede obtener es entre 34.5 y 48.9 MPa, comparable a los valores obtenidos con proyección térmica.

Entre las ventajas de la proyección en frío se encuentran [3]:

- alto rango de deposición;
- bajo nivel de oxido en los recubrimientos metálicos;
- ausencia de cambios de fase, descomposición, crecimiento de granos y distorsión de los componentes después del recubrimiento.

2.2.2. Modificación superficial por láser

El fundamento de la técnica de modificación superficial por láser es la utilización de un haz láser con alta densidad de energía para conseguir mejorar las características superficiales de un material.

La resolidificación superficial por láser incluye una familia de procesos entre los que están la modificación de la aleación y la inyección de partículas, donde el material de partida es fundido en la superficie pero no vaporizado, por una adecuada distribución de un haz láser que barre la superficie. El proceso es similar al usado para el endurecimiento superficial con láser. La fusión de la superficie y una solidificación rápida posteriores son los medios para conseguir estructuras sofisticadas o metaestables en zonas localizadas de componentes, para mejorar las propiedades de servicio como la resistencia al desgaste, a la corrosión y a la oxidación, en particular a altas temperaturas.

Aleaciones férreas, como aceros aleados y fundiciones de hierro, responden particularmente bien a estos tratamientos. Diferentes elementos y compuestos pueden ser incluidos durante la fusión controlada de la superficie en forma de sólido, líquido o gas. Si el material que se aporta se disuelve en el baño fundido del sustrato para formar una aleación homogénea, se puede hablar de *re-aleación superficial*. Si las partículas son insolubles, se obtiene en superficie un material compuesto reforzado con partículas y el proceso se conoce como *inyección de partículas* [12].

Durante la fusión del sustrato y del material del recubrimiento, se crean gradientes de temperatura de 10^2 a 10^4 K/mm entre los bordes del baño de fusión y el centro del mismo. Como la tensión superficial depende de la temperatura, se crean gradientes de tensión superficial, que provocan la aparición de *corrientes de Marangoni*. Esto, en combinación con el movimiento del baño fundido por convección, agita el baño y puede llegar a homogeneizar la composición del mismo. Las corrientes de Marangoni son el mecanismo de convección dominante en el baño fundido generado por un haz láser, debido a la ausencia de fuerzas de Lorentz, que son fuerzas inducidas por el movimiento de partículas cargadas en presencia de campos magnéticos o eléctricos.

Los gradientes de temperatura en el baño fundido controlan el proceso de enfriamiento y, combinados con gradientes de concentración de soluto, pueden influir en la solidificación micro-estructural. Con gradientes de enfriamiento y solidificación relativamente pequeños, es posible estimar los productos primarios de solidificación desde diagramas de equilibrio y gráficos como los de *Schaeffler* [12].

Los rangos de enfriamiento en un tratamiento superficial por láser son significativamente altos. Los gradientes de temperaturas son elevados (de 10^4 a 10^6 K/mm), al igual que las velocidades de solidificación (de 0.01 a 1 m/s).

Hay cuatro tipos de reacciones que se pueden encontrar durante esta etapa del proceso:

- formación de cristal amorfo;
- cristalización primaria;
- cristalización masiva o polimórfica;
- cristalización eutéctica.

El límite a las aplicaciones industriales de la modificación superficial con láser está vinculado a la gran variedad de técnicas de recubrimiento convencionales y por lo tanto más familiares. Sin embargo, la integridad superficial obtenida con la resolidificación láser es muy alta. La región tratada muestra baja porosidad, imperfecciones esporádicas y un fuerte enlace metalúrgico con el sustrato. Esta última característica, facilita la transferencia de energía hacia el sustrato, que actúa como un disipador de calor. Por tanto, se forma una *zona afectada por el calor (ZAC)* debajo de la superficie tratada con el haz láser.

Se pueden realizar adiciones de elementos para lograr una determinada composición final. Estas pueden enfocarse a la superficie o estar uniformemente distribuidas en el baño fundido. Existen dos métodos para introducir un material:

- *En dos etapas - predeposición.* En este caso, primero se deposita el material a adicionar sobre el sustrato antes que iluminar la superficie con el haz láser. En una segunda etapa, material depositado y sustrato se van a fundir juntos por medio de la aplicación del haz láser.
- *En una etapa - codeposición.* El material de la adición se alimenta directamente en el baño de fusión. El material se puede aportar por inyección de polvo, por alambre o como pasta.

Hay una serie de ventajas para la codeposición sobre la predeposición. Lo más importante desde el punto de vista comercial, es que la codeposición es un proceso de una única etapa.

La codeposición puede ser efectuada empleando una boquilla de inyección de polvo *coaxial* o *lateral* (Figura 2.12).

La ventaja de la deposición coaxial es que está integrada en el sistema óptico y

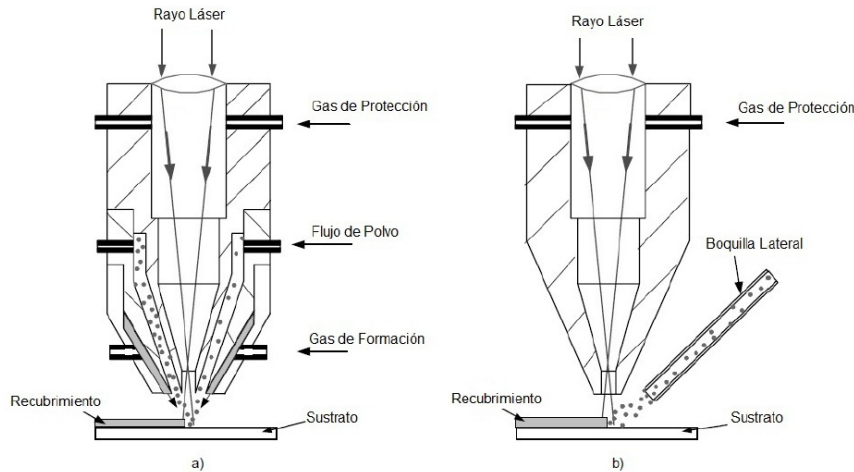


Figura 2.12: Boquillas de alimentación de polvo utilizadas en procesos de resolidificación por láser: a) coaxial, b) lateral

por tanto es independiente de la dirección del movimiento [13] pero, su eficiencia (relación entre polvo depositado y polvo aportado en realidad) es más baja que la obtenida cuando se utiliza una boquilla lateral.

Con una alimentación de polvo coaxial, para obtener alta eficiencia y recubrimientos de alta calidad, el foco del flujo de polvo debe situarse a nivel del baño fundido. En comparación con las técnicas de proyección, la modificación de la aleación superficial con láser tiene los siguientes beneficios:

1. alta resistencia a desgaste;
2. bajas distorsiones térmicas;
3. baja porosidad (en particular inyectando el polvo);
4. alto control del proceso.

La luz láser es generada por transiciones entre niveles de energía de las partículas (átomos, iones y moléculas) en diferentes medios. La generación de luz sostenible depende de una combinación de fenómenos físicos y de un adecuado diseño mecánico para mantener y amplificar la emisión.

Un equipo láser necesita cuatro componentes básicos: un *medio activo* en el cual la luz puede ser amplificada para la emisión estimulada de radiación; un *medio para excitar* el medio activo (“fuente de bombeo”); un *medio óptico* de reflexión (“cavidad óptica”); un *sistema de salida* del láser. Además, se necesita un sistema de refrigeración del medio activo, un sistema de generación de potencia, un sistema de control y una interfaz operacional.

El tipo de láser empleado para la modificación superficial es seleccionado en función de las aplicaciones: una longitud de onda cerca del infrarrojo se emplea para aplicaciones a gran escala (elevada penetración), mientras que una longitud de onda corta es adecuada para procesos en escala micro. Además, el haz láser puede ser de onda continua (*CW*) o pulsada (*PW*): el haz continuo es mejor para aplicaciones superficiales de unos pocos milímetros cuadrados, mientras el haz pulsado se prefiere para procesos más discretos, de algunas micras de profundidad.

Existen diferentes técnicas que se pueden seleccionar en función del tamaño de la muestra, de la naturaleza del sustrato, del material aportado en el baño fundido, de la disponibilidad y coste del equipo. Hay muchas maneras de clasificar los tipos de láser. A continuación se ilustran los láseres más empleados en los procesos de modificación superficial, clasificándolos en función del estado físico del medio activo [14].

2.2.2.1. Láser de Semiconductor

Conocidos todavía como *láser de diodo*. Son aparatos electrónicos que utilizan una cantidad de potencia pequeña. Las principales propiedades de estos láseres son: amplio espectro (de 2 a 20 *nm*), gran divergencia del rayo (semi-ángulo $> 40^\circ$), distribución no-simétrica del rayo (diferencia de 2.5 a 6 veces entre dos ejes ortogonales) y baja intensidad de energía por unidad de área [15].

Utilizan semiconductores de los grupos III-V para generar luz coherente [16]. La diferencia entre la banda de conducción y valencia permite la generación del láser. La emisión del laser se limita a una estrecha región de la *unión P-N* ¹.

La emisión, espontánea o estimulada, se produce cuando los electrones en la banda de conducción se recombinan con los huecos en la banda de valencia. La cavidad óptica en estos tipos de láseres se obtiene mediante el fraccionamiento de dos caras opuestas de un dispositivo semiconductor para formar una cavidad láser de *Farby-Pérot* ².

El medio activo en un semiconductor es un dispositivo de estado sólido similar a un LED. En Figura 2.13 se puede encontrar un esquema de este tipo de láser.

Las desventajas de estos láseres son la baja coherencia y la asimetría del rayo.

¹ Intercara que separa las partes en un semiconductor sometido a dopaje de tipo diferencial. Compuesta de dos zonas, una en exceso de electrones (estado *N*) y una con exceso de lagunas (estado *P*). A los dos lados hay una diferencia de potencial constante.

² Cavidad óptica delimitada entre dos superficies planas que reflejan parcialmente con un alto coeficiente de reflexión. La luz entrante hace varios viajes de ida y de vuelta entre las dos superficies y sale, en parte, en cada reflexión. Las longitudes de onda de la luz en resonancia sale intensificada.

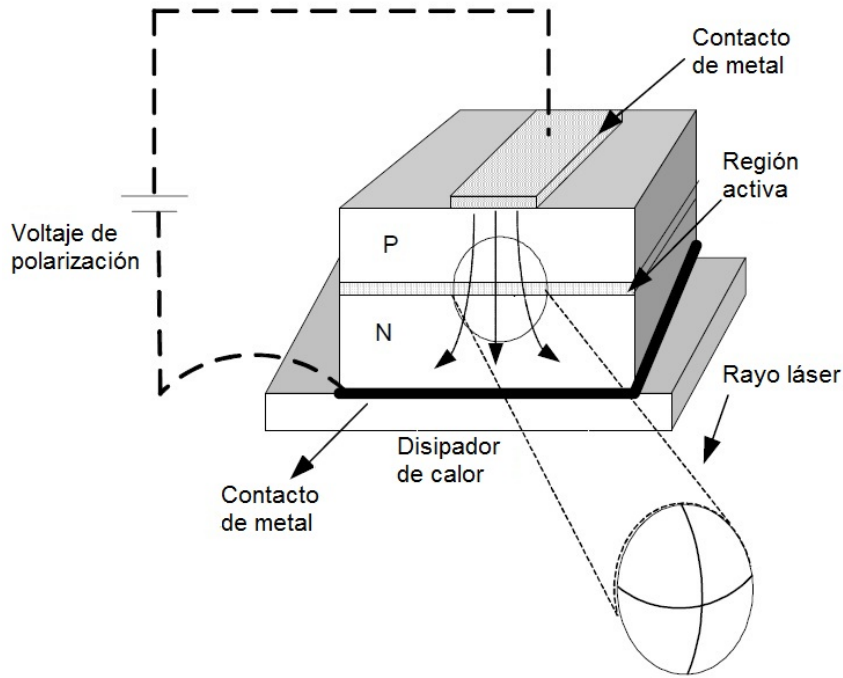


Figura 2.13: Esquema de un láser de semiconductor

Un láser de diodo de nueva generación, como el *HPDL* (*High-Power Diode Laser*) puede producir una potencia de salida de 4 kW, presenta las ventajas de ser compacto, tener alta eficiencia energética, larga vida útil y ser competitivo en coste. Este tipo de láser es empleado en diferentes sectores al variar sus parámetros, como densidad de potencia y duración de la aplicación (Figura 2.14) [16].

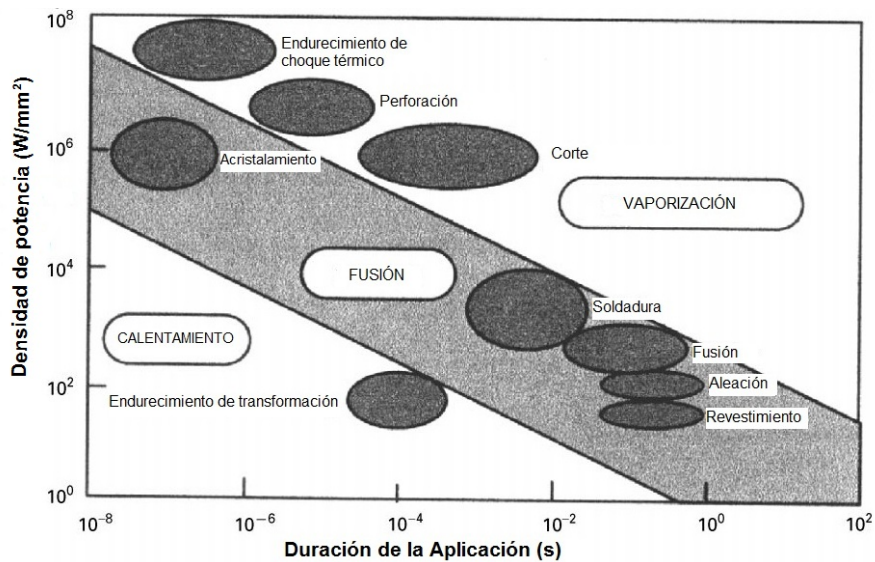


Figura 2.14: Sectores de aplicaciones del HPDL [16]

2.2.2.2. Otros tipos de láser utilizados en la industria

Láser de Gas. En este láser el medio activo es un gas, o una mezcla de gases, y puede operar o bien en continuo o bien en modo pulsado. A su vez se dividen en función del gas empleado: gas de átomos neutros (*HeNe*), gases ionizados (*HeCd*), gases moleculares (*CO₂*). La excitación se obtiene mediante la aplicación de una corriente eléctrica al gas.

El más empleado de esta familia es el láser a *CO₂* que tiene una longitud de onda (λ) de $10.24 \mu\text{m}$ y la potencia del haz de salida es de 45 kW . La eficiencia depende de la temperatura y en promedio es baja. Sin embargo, en comparación con otros láseres de esta familia, el láser de *CO₂* tiene una mejor calidad de rayo y un mejor enfoque. Otra ventaja es que es bien absorbido por materiales orgánicos, vidrios y cerámica y es relativamente poco afectado por el color.

Las dos limitaciones que presenta son la baja eficiencia y los altos costes de mantenimiento.

Láser de Excímero. Con la palabra *excímero* se indica un dímero excitado.

En esta familia de láseres, el medio activo es un compuesto de átomos de gas inerte y gas de halógeno. El láser se crea por la combinación de dos átomos (o moléculas) iguales, uno de los cuales está en un estado excitado y el otro en estado fundamental. La excitación se obtiene con una descarga eléctrica o con un rayo de electrones (E-beam).

La potencia en salida es de 1 a 700 W y trabaja en el rango de la radiación ultravioleta ($\lambda = 126$ a 558 nm). Se puede emplear para eliminar el exceso de material después de un tratamiento, o bien óxidos gracias a la posibilidad de control al micrómetro de la profundidad de penetración.

Láser de Estado Sólido. En este caso el medio activo es un cristal sólido bombeado con luz. Se emplea una fuente óptica para excitar los átomos y suministrar energía al alambre de cristal. Las fuentes ópticas que se emplean son lámparas de destello o láser a diodo y pueden trabajar tanto en continuo como en pulsado.

Algunos ejemplos de esta familia son los láseres Nd:YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), el Nd:YVO₄ y el Nd:Glass. En promedio, la máxima longitud de onda que se puede obtener es de 1064 nm pero con el Ho:YAG y el Ho:YLF se llega a 2060 nm y 2100 nm respectivamente. El Nd:YAG y el Nd:YVO₄ son importantes dentro de los equipos láser de alta potencia (4 kW con $\lambda = 1064 \text{ nm}$).

Láser de Colorante Líquido. Este es el único tipo de láser que utiliza un medio líquido como medio activo. La longitud de onda del rayo de salida es dependien-

te del colorante empleado y por lo general son bombeados con otros láseres. Una lámpara de destello intensivo también se puede utilizar como una fuente de amplificación.

Los peligros de los láseres de colorante son relativamente moderados. Algunos de los materiales colorantes orgánicos utilizados en este tipo de láser son tóxicos y se necesitan alimentadores de alta tensión (de poca intensidad, pero con un condensador de almacenamiento de energía de gran capacidad) para enfocar la lámpara de destello.

Láser de Fibra. Está constituido por una fibra láser en una cavidad de resonancia. La fibra láser está compuesta de dos tipos distintos de fibras dispuestas en serie. Se trata de una fibra de amplificación, que contiene el medio para el aumento del láser, y de una fibra que forma el pulso.

El pulso inicialmente formado se re-circula muchas veces en el resonador. En cada paso, el pulso es a la vez amplificado y acortado hasta alcanzar el estado estacionario. La longitud de onda de dispersión cero de la fibra que forma el pulso se elige para ser ligeramente menor que la longitud de onda del láser. La fibra es bombeada por una fuente continua, como por ejemplo un láser de diodo.

Este tipo de láser se integran con más facilidad en procesos industriales, a diferencia de los otros tipos.

2.3. Fabricación de material en polvo para recubrimientos

La calidad del recubrimiento final obtenido depende del proceso utilizado y también de las propiedades del material en polvo empleado. Las propiedades de las partículas de polvo, a su vez, están estrechamente relacionadas con su proceso de fabricación.

Características importantes de los polvos son:

- tamaño;
- forma;
- fluidez;
- densidad;
- homogeneidad química;

- nivel de oxidación de las partículas durante la fabricación.

Cuanto más pequeñas sean las partículas de partida, más alta será la resistencia al choque térmico del recubrimiento y mejores serán sus propiedades [17].

La proyección resulta mejor con granos de forma esférica porque se obtiene una menor fricción en la boquilla del equipo de alimentación y, debido a esto hay una menor contaminación de la capa.

Cuanto mejor es la fluidez, mejor es la alimentación del polvo, y además, con partículas densas se encuentra un nivel de impurezas menor [11].

La siguiente es una breve descripción de las técnicas más importantes para conseguir el polvo:

1. *polvo atomizado*: es el más empleado para conseguir polvo de materiales metálicos. Un flujo de metal fundido es atomizado, en aire, agua o gas inerte, en gotas que solidifican rápidamente antes de impactar con la cámara de producción o entre de ellas. Si se emplea agua se obtiene un nivel de oxidación mayor en las partículas. Si no se quiere oxidación es mejor emplear gas inerte que sin embargo es más caro;
2. *polvo fundido y molido*: empleado para materiales frágiles (por ejemplo: cerámicos). Los diferentes componentes del polvo son mezclados y fundidos en un horno, refrigerados y molidos. El polvo conseguido es denso, angular y en bloque;
3. *polvo molido*: esta técnica es empleada con los cerámicos. Si se emplea un cermet se habla de *aleación mecánica* (*mechanical alloying - MA*). El método más empleado para eliminar y reducir el tamaño del polvo cerámico es el *molino de bolas*. En esta técnica se utiliza un barril con un medio para moler (bolas de cerámico);
4. *polvo molido y sinterizado*: algunas veces, después del molido, el polvo es demasiado fino y necesita de ser sinterizado para ser proyectado. Esta técnica se emplea más para metales y aleaciones metálicas;
5. *aleación mecánica y molido*: es un proceso en estado sólido que incluye repetidas fusiones y asociaciones de partículas de polvo en un molino de bolas de alta energía;
6. *spray-drying*: es una de las técnicas más versátiles para producir partículas de polvo cermet de pequeño tamaño. Se crean aglomeraciones de polvo a partir

de suspensiones acuosas llamadas *slurry*, a través de un equipo (*atomizador* o *spray-drying*) que las nebulizan y desecan;

7. *sol-gel*: con este nombre se indica una suspensión coloidal que puede solidificar para formar un gel. El producto obtenido es poroso y se purifica químicamente y se calienta a altas temperaturas para obtener la formación de óxidos de alta pureza. Esta técnica se emplea más para producir polvos cerámicos (óxidos) con alta área superficial;

8. *plaqueado*: técnica conocida todavía como *cladding* y es empleada para obtener partículas de material compuesto. Las partículas de polvo al final presentan el núcleo de un material y la cubierta exterior de otro.

Esta técnica puede ser empleada también en los casos de *SHS* (*self-propagating high-temperature synthesis*), una interacción de elementos (o compuestos) químicos altamente exotérmica en una fase condensada que se produce en condiciones de combustión cuando se calienta sobre una cierta temperatura crítica. Un ejemplo de aplicación de esta técnica es con el polvo de $Ni(Al)$, partículas con núcleo de Ni recubiertas de Al .

Las partículas se mezclan intensamente y están sujetas a una fuerte compresión con el fin de generar calor. Al hacerlo, el material con la temperatura de fusión más baja llegará a un estado plástico y se convertirá en el núcleo de las partículas. Los polvos obtenidos con esta técnica combinan las características de alta dureza y alta rigidez de los materiales que los componen.

Capítulo 3

Metodología de trabajo

El trabajo realizado en este proyecto se centra en la posibilidad de reducir la cantidad de óxido que se va formando sobre un acero de grado Gr22 durante su aplicación a altas temperaturas. Para conseguir este objetivo se han empleado dos técnicas distintas: la primera, obtener un recubrimiento protector sobre el sustrato mediante la técnica de proyección térmica con llama oxiacetilénica; la segunda, conseguir una re-aleación superficial empleando un láser de diodo de alta potencia. En ambos casos se ha utilizado como material de aporte polvo de $Ni(Al)$ que ha sido adquirido comercialmente y está compuesto por un 80 % de níquel plaqueado con un 20 % de aluminio.

Una operación preliminar a las técnicas de modificación superficial es la preparación del sustrato. Con el fin de activarlo, aumentar su rugosidad, y por tanto aumentar la adherencia del recubrimiento, y eliminar el óxido de las caras de las probetas de acero, antes de la proyección se realiza un proceso de *granallado*. Un problema de este tratamiento puede ser que el grano abrasivo puede quedar incrustado en la superficie del sustrato. Para evitar o al menos limitar este problema, después del tratamiento se limpian la probetas con acetona en un baño de ultrasonidos.

La primera técnica empleada para conseguir un recubrimiento de protección ha sido la *proyección con llama*. Para generar la llama se emplea como gas combustible una mezcla de acetileno y oxígeno.

Los parámetros óptimos de proyección se determinaron previamente en un trabajo anterior [18] y se muestran en la Tabla 3.1.

Material	Portamódulos	Carácter oxidante	Aire comprimido	Apertura	Distancia (cm)	Velocidad
Ni(Al)	SSM 30	Estequiométrica	NO	5	10-15	Normal

Tabla 3.1: *Parámetros óptimos de proyección con FS*

Para comprobar la capacidad del recubrimiento para trabajar como protección del sustrato, se realizaron ensayos de oxidación isoterma a 640 °C.

La otra técnica utilizada en este proyecto fue la *re-aleación superficial* utilizando un *láser de diodo de alta potencia (HPDL - High-Power Diode Laser)*. Las primeras pruebas efectuadas con el láser se llevan a cabo para encontrar unos parámetros óptimos de proyección:

- potencia del láser necesaria para fundir el polvo y el sustrato sin crear una ZAC demasiado extendida;
- parámetros del equipo de alimentación para suministrar una cantidad de polvo adecuada.

Por este motivo se han hecho pruebas de líneas donde se han creado diferentes cordones cambiando los parámetros de proyección. Todos estos cordones han sido caracterizados hasta que se han seleccionado unas condiciones óptimas.

Entonces, se han tratado superficies enteras de diferentes probetas empleando el polvo de *Ni(Al)* y diferentes combinaciones de parámetros de proyección para obtener la re-aleación superficial del acero del sustrato. De nuevo estas probetas fueron sometidas a tratamientos en horno a 640 °C con el fin de obtener resultados comparables con los de proyección térmica con llama oxiacetilénica.

La resistencia a la delaminación, al desgaste, a la oxidación y al choque térmico son propiedades de los recubrimientos que dependen de la relación entre sustrato y recubrimiento. Por esta razón el estudio de la sección transversal de las probetas es importante para encontrar la presencia de porosidad y/o grietas. Para poder observar las secciones transversales son necesarias tres operaciones de preparación: *corte*, *embutición* y *desbaste/pulido*.

A continuación se realizan *ataques metalográficos* según la norma *ASTM E407* [19] sobre la superficie pulida de las probetas, para estudiar la microestructura del material y medir la ZAC. La caracterización del recubrimiento continúa con atención a las intercaras sustrato/recubrimiento, medidas de espesor de las capas, cantidad de huecos y partículas de óxido.

A continuación se han realizado ensayos de *microdureza Vickers* barriendo las secciones transversales de las muestras y creando perfiles de dureza que pueden servir como una medida adicional de la extensión de la ZAC y como análisis complementario para caracterizar la microestructura del material del recubrimiento y del sustrato después de un tratamiento térmico. En efecto, la dureza influye en la resistencia de un material al desgaste y también a la corrosión. Por ejemplo,

considerando dos recubrimientos del mismo material, si el primero tiene un nivel mayor de porosidad, este será más blando y también tendrá un nivel de protección inferior (los poros se convierten en vías de acceso para los agentes corrosivos).

Para determinar la estructura cristalina y hacer una identificación de los compuestos que se forman o aparecen sobre de los recubrimientos [20], se llevan a cabo ensayos de *difracción de rayos-X (DRX)*.

Finalmente, las muestras se han observado en un *microscopio electrónico de barrido (SEM)* para completar el estudio de su microestructura con mayor profundidad y cierta información composicional, ya que el SEM está equipado con una unidad *EDX* para determinar la composición cualitativa de las zonas singulares del recubrimiento.

Capítulo 4

Técnicas e instrumentación

En este capítulo se describen las técnicas y la instrumentación, presente en los laboratorios del “Departamento de Ciencia y Ingeniería de Materiales” de la URJC, empleada en este proyecto.

4.1. Sustrato

4.1.1. Características del sustrato

El material utilizado como sustrato es un *acero de grado Gr22* (ASTM A387) [21], cuya composición se puede encontrar en la Tabla 4.1, con unas dimensiones promedio de 47×30×5.7 mm (largo×ancho×espesor).

Grado	Composición, %						
	C	Mn	P,máx	S,máx	Si	Cr	Mo
Gr22	0.05-0.15	0.30-0.60	0.025	0.025	0.50	1.90-2.60	0.87-1.13

Tabla 4.1: *Composición acero ferrítico Gr22*

4.1.2. Preparación superficial

Las superficies del sustrato que van a ser proyectadas se limpian y activan a través de un proceso de granallado. Para este propósito se ha empleado un equipo de granallado abrasivo *Guyson Jetstream*, donde el grano abrasivo se aspira por una boquilla, se acelera mediante aire comprimido y se proyecta sobre el metal (Figura 4.1). El abrasivo es reutilizado.

Hay diferentes tipos de granalla en función del material que se va a tratar. El polvo puede ser de material cerámico o de metal y puede tener un tamaño fino o más

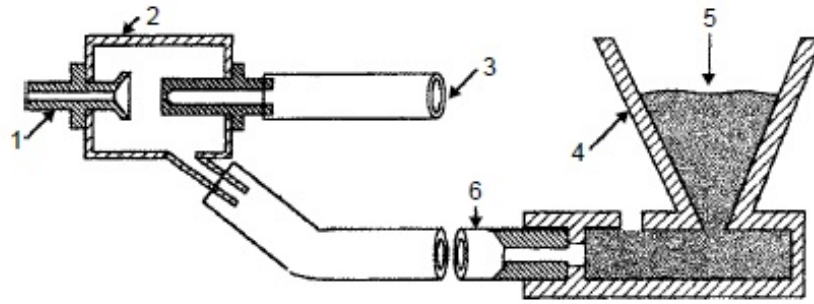


Figura 4.1: Representación del proceso de granallado abrasivo: (1) boquilla, (2) cámara de aspiración, (3) entrada de aire comprimido, (4) alimentación de grano, (5) grano abrasivo, (6) manguera.

grueso. Para probetas de acero, como es nuestro caso, se utiliza un polvo cerámico (corindón) y con partículas gruesas, mientras que para muestras de aluminio se puede utilizar un tamaño mas fino, al ser un material con menor dureza.

La máxima rugosidad se obtiene con un proceso de corta duración. Con un ángulo de incidencia de 90° se llega al valor de rugosidad deseado en menos tiempo. La distancia boquilla-sustrato no influye mucho en el resultado final pero, si se aumenta demasiado se obtiene una rugosidad más baja porque disminuye la energía cinética de las partículas. Todos estos resultados dependen del sustrato empleado [9].

4.2. Material de aporte

El material de aporte empleado en este proyecto ha sido un polvo que se compone de partículas de $Ni(Al)$ obtenidas por *plaqueado* (Capítulo 2.3 - *plaqueado*), con un 80 % de Ni y un 20 % de Al .

En particular, el polvo utilizado es el *Metco 404NS* adquirido a la empresa *Sulzer-Metco* (Tabla 4.2).

Metco 404NS	
Tamaño partículas:	-90 +53 μm
Química:	Ni 20Al
Manufactura:	compuesto recubierto químicamente
Proceso:	proyección térmica

Tabla 4.2: Características del polvo Sulzer Metco 404NS

4.3. Fabricación del recubrimiento

4.3.1. Proyección térmica con llama

Para la proyección térmica con llama se ha empleado una antorcha de proyección de la empresa *Castolin*, modelo *CastoDyn DS 8000* (Figura 4.2).



Figura 4.2: Antorcha de proyección térmica con llama *CastoDyn DS 8000*

Este equipo es un avanzado sistema modular de aspersión térmica oxiacetilena, diseñado para ser empleado con una amplia gama de aleaciones y otros materiales para diferentes aplicaciones. Puede ser integrado en instalaciones automatizadas para aplicaciones de producción en masa.

Las principales ventajas son que este equipo es adaptable, práctico, ligero, robusto, seguro para el operador y fácil de utilizar.

4.3.2. Re-aleación con HPDL

El láser empleado en este trabajo es un láser de diodo de alta potencia, modelo *Rofin DL013S*, que presenta las siguientes características:

- longitud de onda: 808 a 940 nm;
- potencia continua máxima de salida: 1300 W.

El láser está montado en un brazo robotizado de 6 ejes *ABB IRB 2400/16*, y con sistemas de extracción, gas de protección y seguridad automáticos.

Para la proyección del polvo, se coloca un cabezal coaxial *Fraunhofer IWS COAX 8* (Figura 4.3). A la salida de la boquilla del cabezal, se forma un flujo de polvo enfocado coaxialmente al haz láser. El foco del flujo de polvo se encuentra a 13

mm por debajo de la boquilla. Para incrementar la eficiencia y la calidad del recubrimiento, el foco debe estar al nivel del baño fundido.

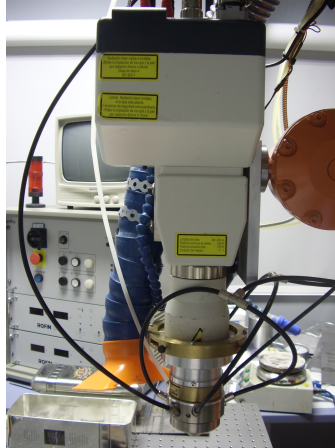


Figura 4.3: Láser Rofin DL013S con cabezal Fraunhofer IWS COAX 8

El sistema se refrigera con agua, y para obtener una distribución homogénea de polvo, coaxial con el láser, el polvo se transporta a través de cuatro mangueras en una “cámara de turbulencia”, donde se crea una nube de polvo. Esta mezcla pasa a una cámara que transforma el flujo en quasi-laminar. Se inyecta también un gas inerte (Argón) para evitar la contaminación de las diferentes partes y de los componentes ópticos.

Este cabezal se ha diseñado para obtener un baño fundido de 0.5 a 5 mm de diámetro.

El empleo del cabezal tiene varios objetivos:

- reparar las partes recreando el recubrimiento donde ha sido dañado;
- deposición directa de metal;
- crear capas de protección de las superficies.

La alimentación del polvo se lleva a cabo a través de un alimentador *GTV - Powder feeder PF 2/2* (Figura 4.4).

En la Figura 4.5 se puede observar la instalación de este equipo en los laboratorios del “Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales” de la URJC.



Figura 4.4: Alimentador de polvo GTV - Powder feeder PF 2/2



Figura 4.5: Equipo para la proyección con HPDL (laboratorios del “Departamento de Ciencia y Ingeniería de Materiales” de la URJC)

4.4. Ensayos de oxidación isoterma

Los ensayos de oxidación isoterma se han realizado en un horno *Thermconcept* modelo *Lac Km 20/08/A*. Estos ensayos consisten en introducir las piezas recubiertas en el horno a una temperatura de 640 °C para comprobar el comportamiento a alta temperatura. El procedimiento seguido para la realización de estos ensayos fue esperar a que el horno se estabilice a la temperatura de trabajo, colocar las piezas en el interior y esperar el tiempo de ensayo (3 ó 7 días). Terminado el tiempo de ensayo, se regula la temperatura del equipo a temperatura ambiente ($\cong 20$ °C) y se espera que el horno enfríe. Este paso es muy importante para evitar que, sacando las piezas del horno, se cree un gradiente térmico demasiado alto que pueda conducir a la formación de estados de tensión interna, que provoquen a su vez la formación de grietas o la ruptura de los recubrimientos (*choque térmico*).

4.5. Caracterización de los recubrimientos

4.5.1. Preparación metalográfica

4.5.1.1. Corte y embutición

Utilizando una cortadora es posible hacer cortes transversales que permiten estudiar la microestructura del material, observar las intercaras entre las capas, el aspecto y la calidad del recubrimiento.

Se ha empleado una microcortadora *Struers Accutom-5* (Figura 4.6) que permite cortar con una pérdida de material muy pequeña. Este equipo consta de un disco de corte por abrasión y un sistema de refrigeración para evitar el sobrecalentamiento del mismo y de la muestra, para no modificar su condiciones microestructurales.



Figura 4.6: Microcortadora *Struers Accutom-5*

Para embutir las probetas cortadas es posible elegir entre dos técnicas: una que

emplea una resina que cura *en frío* y una que emplea un otro tipo de resina que cura *en caliente*.

En el caso del curado en “frío” se mezclan en un vaso la resina y un catalizador y se vierte esta mezcla sobre la muestra colocada en un molde. La resina y el endurecedor empleados son de marca *ATM* y de denominación *KEM 90*. Esta técnica se emplea cuando las muestras son muy frágiles y la presión y el calor necesario para embutir en caliente puede desprender el recubrimiento del sustrato.

En el caso del curado en “caliente” se ha empleado una embutidora *Struers LaboPress-1* (Figura 4.7) con una mezcla de resina conductora *Stuers Polyfast*, que reduce los efectos de carga en el microscopio electrónico, y resina no conductora *Struers Multifast*.



Figura 4.7: Embutidora Struers LaboPress-1

4.5.1.2. Desbaste y pulido

Para reducir la rugosidad de la superficie de las muestras y prepararlas para su observación con el microscopio se ha empleado una pulidora automática *Buehler Phoenix Beta* con un cabezal *Buehler Vector Power Head* (Figura 4.8). En la primera etapa se desbasta la superficie en diferentes pasos con papeles de lija, disminuyendo progresivamente el tamaño de grano. En el pulido se emplean paños de pulido sobre los cuales se deposita abrasivo (suspensión de diamante) con grano fino. Durante el desbaste se han empleados papeles de marca *Struers* con la siguiente secuencia: planarmet - grit 120 - grit 320 - grit 600 - grit 1200. Para el pulido se han empleado 2 paños de pulido con suspensión de diamante con tamaño de $3\ \mu\text{m}$ y de $1\ \mu\text{m}$.



Figura 4.8: Pulidora Buehler Phoenix Beta con Vector Power Head

4.5.1.3. Ataque metalográfico

Se han realizado ataques metalográficos, según la norma *ASTM E407* [19], aplicando una mezcla de ácidos sobre la superficie pulida de la probeta. Se ha empleado la mezcla número 140 (Tabla 4.3) de la norma que permite resaltar la ZAC, que después ha sido medida mediante un microscopio óptico.

Nº	Composición	Procedimiento
140	50 mL ácido acético 50 mL HNO ₃ 50 mL acetona	Utilice la campana. No lo guarde. Se descompone con una posible explosión. Sumergir 10-30 s.

Tabla 4.3: Mezcla de ácidos número 140 de la norma *ASTM E407*

4.5.2. Microscopía óptica

Los microscopios ópticos empleados para la caracterización de los recubrimientos son un *Leica DMR* (Figura 4.9a) y un *Leica S6D* equipado con un sistema de iluminación *Leica L2* (Figura 4.9b). Los dos están equipados con una cámara digital para la adquisición de imágenes, modelo *Leica DFC 320*.

Para el análisis de imagen (medidas de espesor, cantidad de huecos, partículas metálicas, etc) se ha empleado el programa informático *Image-Pro Plus 4.5.0.19*.

El microscopio óptico (Figura 4.10) es un tipo de microscopio que utiliza la luz con longitud de onda entre el infrarrojo y el ultravioleta. El microscopio óptico tradicional (*LM - light microscope*), a través de lentes, aumenta la imagen de la muestra que se ilumina con luz en el rango espectral del visible. Puede ser

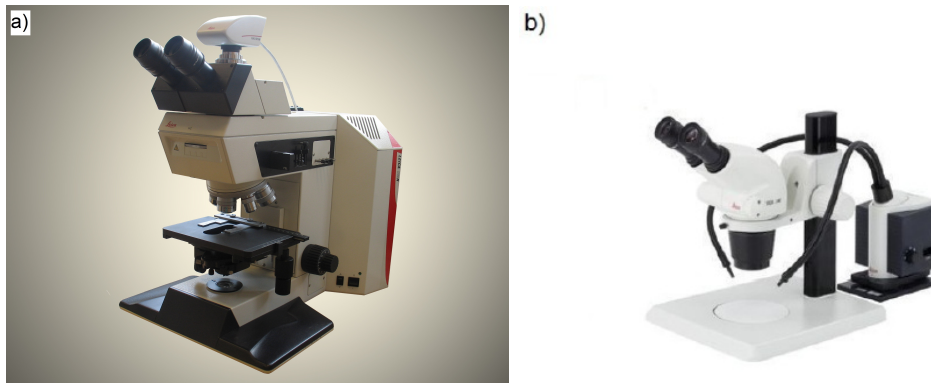


Figura 4.9: Microscopio óptico: a) Leica DMR con cámara digital Leica DFC 320; b) Leica S6D con sistema de iluminación Leica L2

simple (un solo sistema de lentes o una sola lente) o *compuesto* (por lo menos dos sistemas, ocular y objetivo) y la iluminación puede llegar a la muestra desde atrás, atravesándola (*luz transmitida*), o siendo reflejada (*luz reflejada*).

La iluminación puede ser en *campo claro* o en *campo oscuro*. En el primero caso la luz incide sobre los detalles perpendicularmente al eje óptico y es reflejada en el objetivo. Estos detalles aparecen claros en la imagen. La luz que incide en zonas no perpendiculares se desvía y estos detalles aparecen oscuros en la imagen. En el segundo caso, el resultado es el contrario de lo que se obtiene en campo claro (se captura la luz que se desvía y los detalles no planos se observan claros en la imagen).

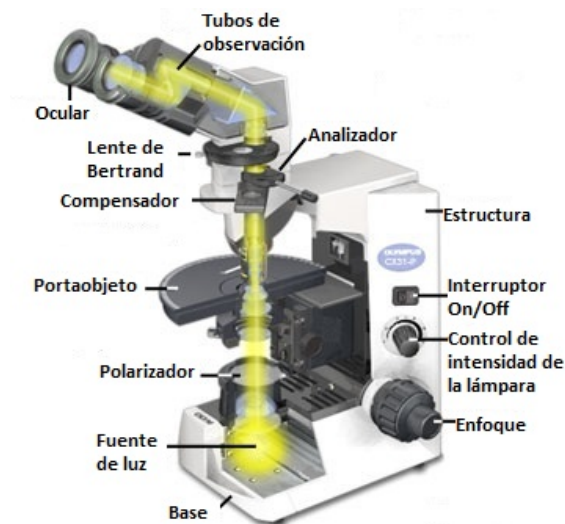


Figura 4.10: Esquema de un microscopio óptico

4.5.3. Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido empleado es un *Hitachi S3400N*, equipado con un equipo de análisis EDX modelo *Brucker AXS Xflash Detector 5010*, de 129 eV (Figura 4.11).



Figura 4.11: SEM Hitachi S3400N

El microscopio electrónico de barrido utiliza un haz de electrones, en lugar de un haz de luz, para formar la imagen. Tiene una gran profundidad de campo y produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues generalmente sólo se requiere que éstas sean conductoras. Puede ser necesario aplicar un metalizado a la superficie de las muestras. Este metalizado consiste en recubrir la superficie de la probeta que se quiere observar, con una fina capa metálica de *Au* o *Pt*, de aproximadamente 5 nm de espesor [20].

4.5.4. Difracción de rayos-X

En este trabajo, las análisis de difracción de rayos-X han sido realizados a través de un *difractómetro Philips PW3040/00 X'pert*, con una longitud de onda de 1,54 Å, correspondiente al Cu(K α), y monocromador secundario. Los resultados obtenidos han sido comparados con las informaciones de la base de datos del *ICDD* (International Center for Diffraction Data), con ayuda del programa informático *PDF-4+ versión 2009*, para obtener información de las fases cristalinas presentes en los recubrimientos.

La técnica de difracción de rayos X se basa en la dispersión elástica coherente: el

fenómeno macroscópico de la difracción es en realidad la suma coherente de todas las ondas electromagnéticas difusas de los átomos que se encuentran a lo largo de la misma familia de planos reticulares. Su producción, requiere necesariamente la presencia de un orden de largo alcance, tal como se encuentra en los cristales [20].

4.5.5. Microdureza Vickers

Los ensayos de dureza Vickers son un valioso complemento a los análisis realizados con el microscopio óptico. El durómetro Vickers es un penetrador con punta de diamante piramidal a su vez equipado con un sistema de microscopía óptica. La óptica del instrumento permite mostrar la huella y medir las diagonales de ésta, para obtener la dureza del material (norma *ASTM E384* [22]).

El durómetro empleado ha sido un modelo *Instron Wolpert Testor 2100* (Figura 4.12). Todos los ensayos hechos han sido con una carga de 500 g_f y con un tiempo de aplicación de la carga de 10 s . La magnificación utilizada para las medidas de las diagonales de las huellas ha sido de $400x$.



Figura 4.12: Durómetro Instron Wolpert Testor 2100

Capítulo 5

Resultados y discusión

5.1. Caracterización de los materiales de partida

5.1.1. Caracterización del sustrato

Una etapa del trabajo realizado antes de empezar con los tratamientos de protección superficial, es la caracterización del sustrato empleado que, como ya se explicó en el capítulo anterior (Capítulo 4.1), es un *acero ferrítico Gr22* (ASTM A387), cuya composición se puede encontrar en la Tabla 4.1. Este acero presenta un valor promedio de dureza Vickers de $188 \pm 4 HV_{0,5}$. Realizando un análisis de difracción de rayos-X se obtiene el difractograma de la Figura 5.1. Como se puede observar, debido al tratamiento térmico de normalización que tiene este acero, se encuentra una estructura ferrítica ($\alpha-Fe$).

El compuesto encontrado es:

- Fe: $\alpha - Fe$ (SG: Im-3m, 229).

Piezas de este acero han sido oxidados en horno a 640 °C durante 3 y 7 días para obtener resultados que puedan compararse con los obtenidos con las probetas recubiertas o realeadas. Oxidando el Fe en aire a altas temperaturas ($T > 570$ °C), se obtiene un óxido multicapa caracterizado por una cinética parabólica: una primera capa más interior de *würstita* ($Fe_{1-x}O$), una intermedia de *magnetita* (Fe_3O_4) y una exterior de *hematite* (Fe_2O_3). Sin embargo, la primera capa no se encuentra al equilibrio termodinámico [23] [24].

Sobre los cortes transversales de estas probetas se han realizado medidas de dureza para evaluar posibles variaciones de esta característica relacionadas con la microestructura del material. Los valores obtenidos están recogidos en la Tabla 5.1. Se han encontrados valores muy similares al de la muestra sin oxidar, con una variación que no puede ser atribuida a cambios en la estructura del acero.

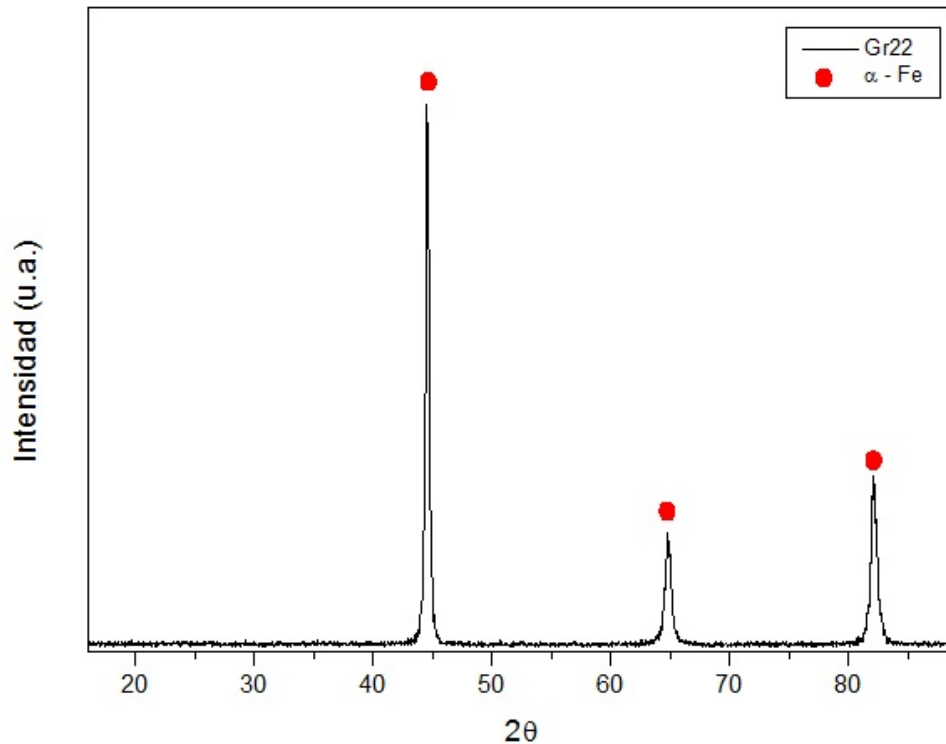


Figura 5.1: Diffractograma de la superficie de una probeta de acero ferrítico Gr22

Medidas de dureza Vickers		
Tiempo de ensayo (días)		
0	3	7
188±4 $HV_{0,5}$	189±2 $HV_{0,5}$	182±3 $HV_{0,5}$

Tabla 5.1: Medidas de dureza sobre las muestras de acero Gr22 con diferentes tiempos de oxidación

En la Figura 5.2 se puede observar la capa de óxido crecida durante el proceso de oxidación de 3 días. Esta capa presenta un espesor bastante constante, con un valor promedio de $57.7 \pm 12.8 \mu m$.

Las fotos de la Figura 5.3 muestran, sin embargo, el óxido crecido sobre el sustrato después de 7 días. Como se puede ver, el espesor de la capa oxidada es mayor y tiene un valor promedio de $83.6 \pm 12.1 \mu m$.

En ambos casos se observa que la película de óxido tiene dos capas. Además se observan zonas más oscuras. A través de análisis con EDX en el microscopio electrónico ha sido posible determinar que la película de óxido formada tiene una composición diferente en las dos zonas y que las zonas más oscuras son partículas de alúmina resultantes del proceso de granallado realizado a las probetas antes del proceso de oxidación. Como ejemplo, en la Figura 5.4 se muestra una mapa de

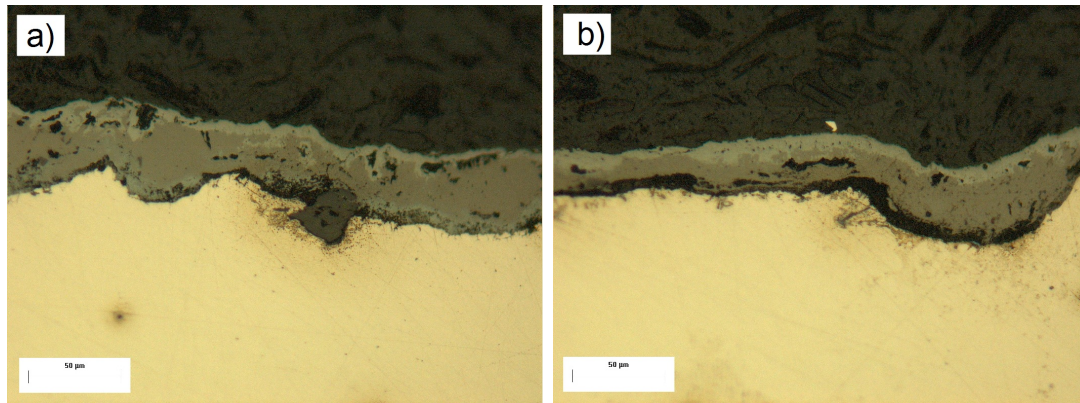


Figura 5.2: Vista transversal del acero ferrítico Gr22 después de 3 días en horno a 640 °C

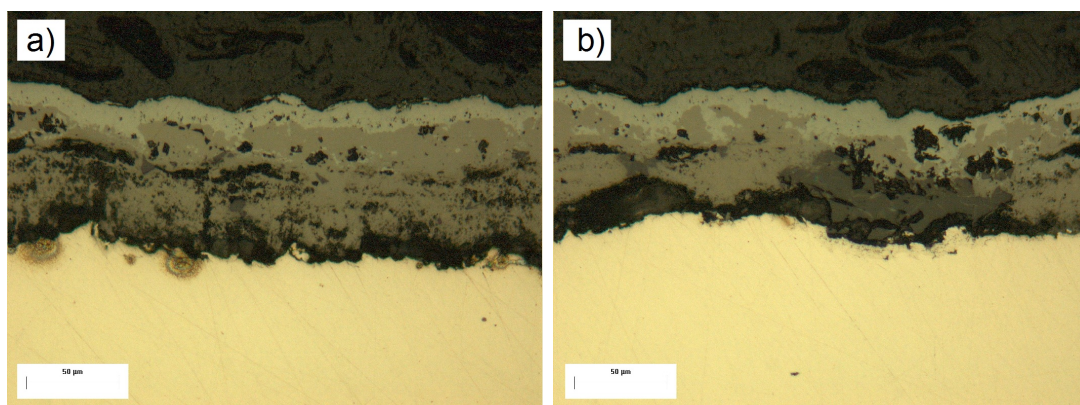


Figura 5.3: Vista transversal del acero ferrítico Gr22 después de 7 días en horno a 640 °C

composición de la capa de óxido de la muestra oxidada durante 7 días.

Como se puede observar en la Figura 5.4b), el Fe está presente en toda la capa de óxido. En cambio, se observa en las Figuras 5.4c) y 5.4d) que en la capa más cercana del sustrato hay un porcentaje mayor de Cr y Mo . Los resultados son similares a los obtenidos por otros autores [25], donde se encuentra que el óxido que crece sobre el acero Gr22 tiene una capa exterior de hematite, $\alpha-Fe_2O_3$, y una capa interior que es una espinela de tipo $FeO \cdot Fe_{2-x}Cr_xO_3$ con Mo . Además, es posible encontrar una tercera capa intermedia de magnetita, $FeO \cdot Fe_2O_3$.

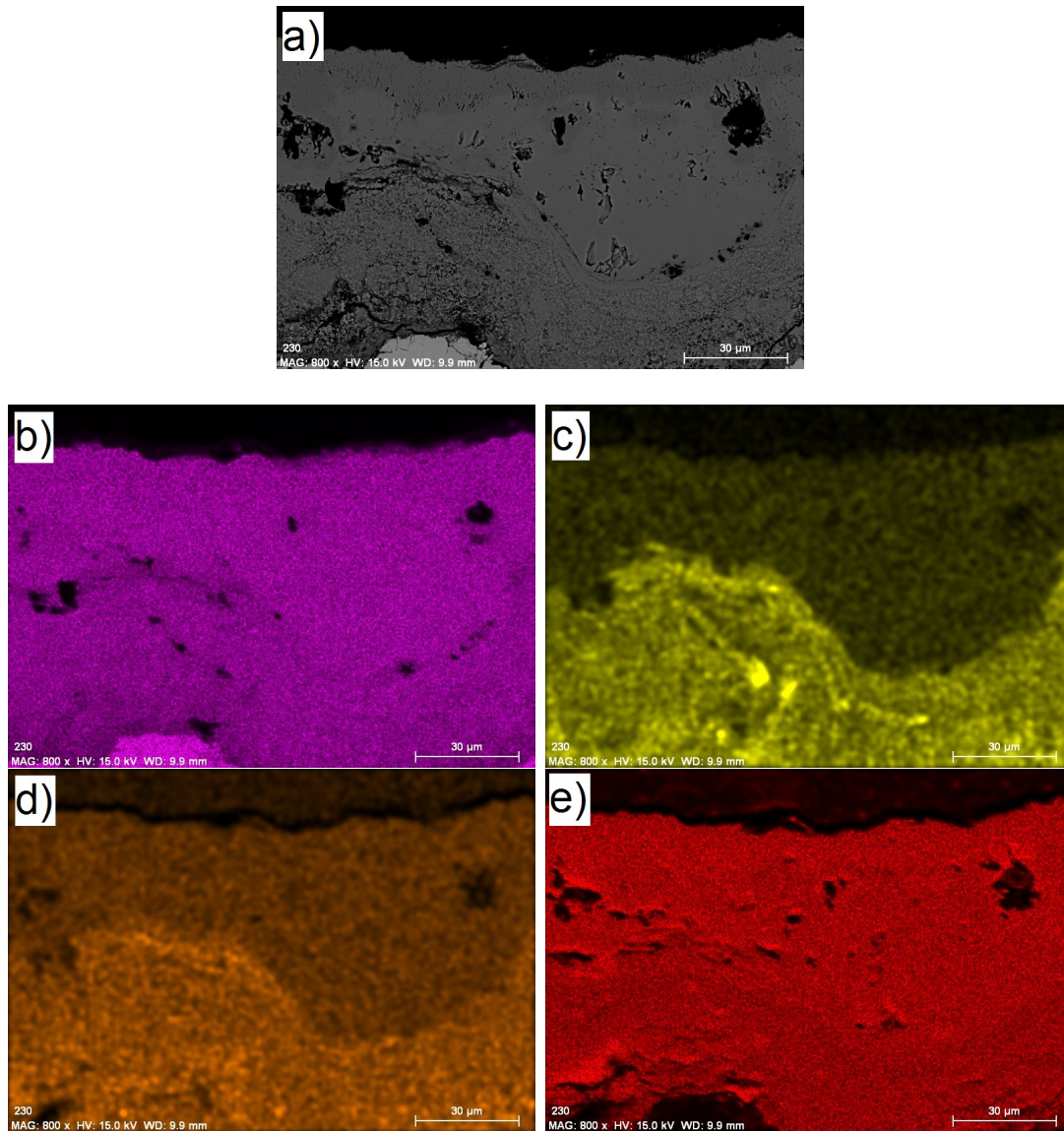


Figura 5.4: Mapa de composición de la película de óxido crecida sobre el acero ferrítico Gr22 durante 7 días en horno a 640 °C: a) imagen de la zona analizada; b) mapa de Fe; c) mapa de Cr; d) mapa de Mo; e) mapa de O

5.1.2. Caracterización del polvo de partida

El polvo de partida empleado en este trabajo para conseguir el recubrimiento es un polvo de $Ni(Al)$ con un 80 % de Ni plaqueado con un 20 % de Al . Este polvo adquirido a la empresa *Sulzer Metco* con denominación *Metco 404NS* ha sido caracterizado para comprobar las características declaradas por el productor. En la Figura 5.5 se observa el difractograma obtenido del análisis de rayos-X efectuado sobre el dicho polvo.

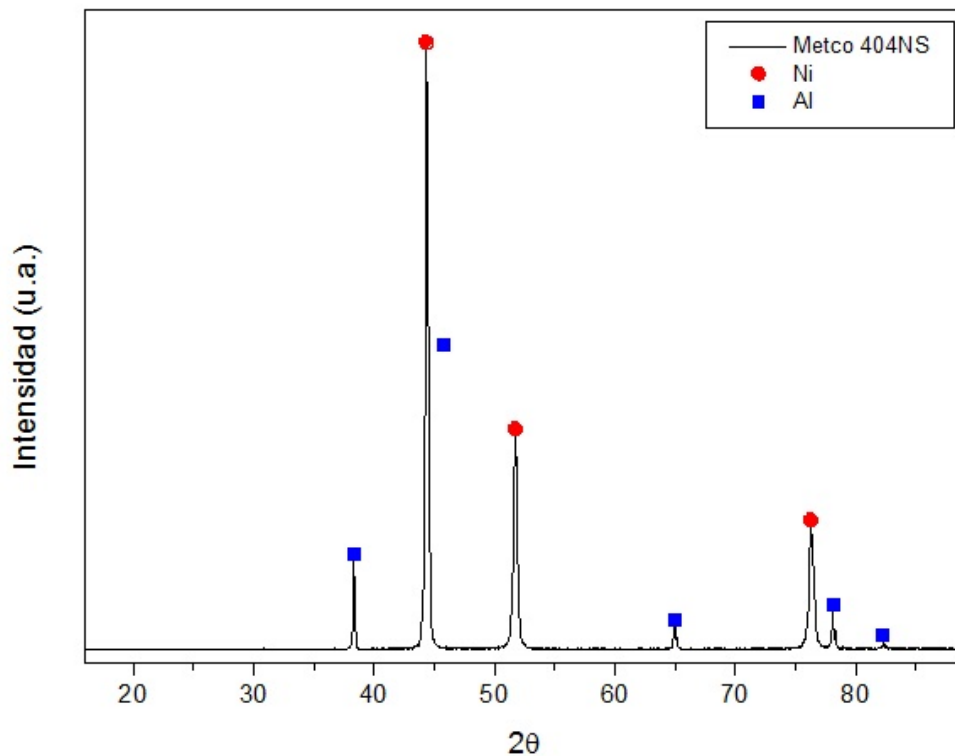


Figura 5.5: Diffractograma del polvo de partida Metco 404NS

Como se puede observar, los compuestos encontrados son:

- Ni: $\gamma - Ni$ (SG: Fm-3m, 225);
- Al: $\gamma - Al$ (SG: Fm-3m, 225).

Los resultados obtenidos concuerdan con los esperados, ya que según el fabricante el polvo está formado por un 80 % de Ni plaqueado con un 20 % de Al .

Con el uso del SEM ha sido posible observar la morfología de las partículas del polvo. Como se puede observar en la Figura 5.6a), gracias a un análisis con electrones retrodispersados, las partículas no presentan diferentes composiciones. En cambio, en la Figura 5.6b) se puede apreciar la textura superficial rugosa de las partículas,

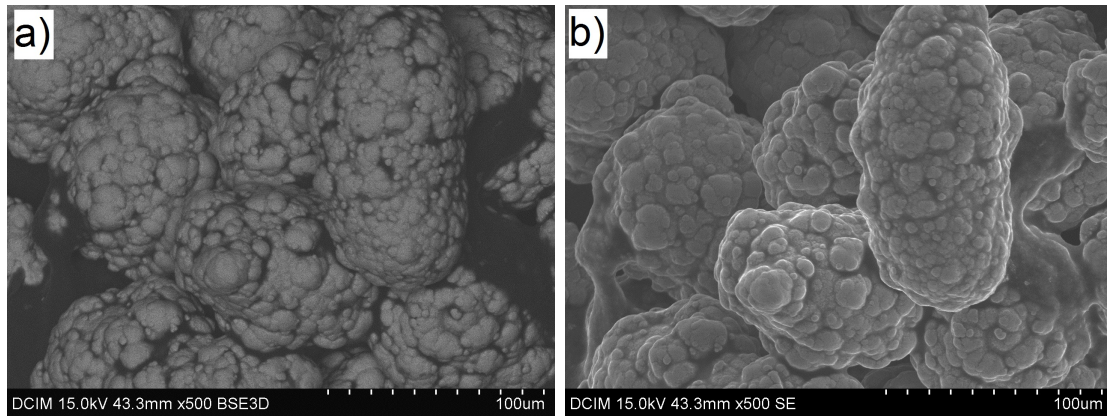


Figura 5.6: Imágenes obtenidas con SEM del polvo de partida Metco 404NS

debida al proceso de fabricación de las mismas.

El tamaño de las partículas ha sido medido y se ha encontrado un valor promedio de $99.3 \pm 17.3 \mu\text{m}$. Se puede así concluir que el tamaño de las partículas es relativamente homogéneo.

5.2. Recubrimiento obtenido por proyección térmica

Se ha proyectado térmicamente $Ni(Al)$ sobre la superficie del acero con el fin de aumentar su resistencia frente a la oxidación. Las capas de $Ni(Al)$ proyectadas tienen un espesor promedio de $110 \pm 16 \mu\text{m}$.

Oxidación en horno a 640 °C

Las probetas recubiertas han sido oxidadas isotérmicamente en horno a 640 °C con tiempos de ensayo de 3 y 7 días, para analizar el grado de oxidación. Como se puede ver en la Figura 5.7, después de sólo 3 días de exposición a nivel de la intercara entre sustrato y el recubrimiento aparece una capa de *óxido crecido térmicamente* (*TGO - Thermally Grown Oxide*) y que llega a desprender el recubrimiento. Mayores tiempos de exposición dan lugar a la delaminación completa del recubrimiento. Se han encontrado partículas de alúmina (zona gris en la Figura 5.7) con un aspecto más alargado, debidas a la oxidación del aluminio depositado por plaquedo sobre las partículas de níquel del polvo de partida. También se han encontrado huecos, en pequeña cantidad y con una forma más alargada. Estos huecos son grietas debidas a las tensiones superficiales que se generan en la intercara entre dos partículas de diferente material durante la solidificación. Otra posibilidad es que algunos de estos huecos sean arrancamientos producidos durante el proceso de desbaste/pulido,

debidos a la baja adherencia entre metal y partículas de óxido formadas.

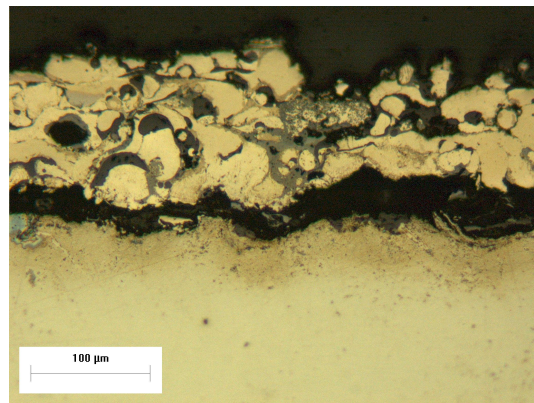


Figura 5.7: Vista transversal del recubrimiento de $Ni(Al)$ proyectado térmicamente después del tratamiento en horno a $640\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 3 días

La TGO ha sido observada también con el SEM. Como se puede apreciar en la Figura 5.8a), entre recubrimiento y sustrato se puede encontrar una zona bastante continua que presenta falta de material. Esta zona presenta también una composición diferente de la de la capa superficial, como se puede observar en Figura 5.8b). En la misma imagen se puede observar la morfología del recubrimiento proyectado: se observan partículas de forma redondeada que indican que el polvo proyectado no se funde completamente. Con un análisis *EDX* ha sido posible identificar que las partículas están compuestas de Ni , con pequeños porcentajes de Al y Fe , y están rodeadas de óxido de Fe en las zonas del recubrimiento más cercanas al sustrato, y de un óxido mixto de Ni y Al en las más cercanas a la superficie.

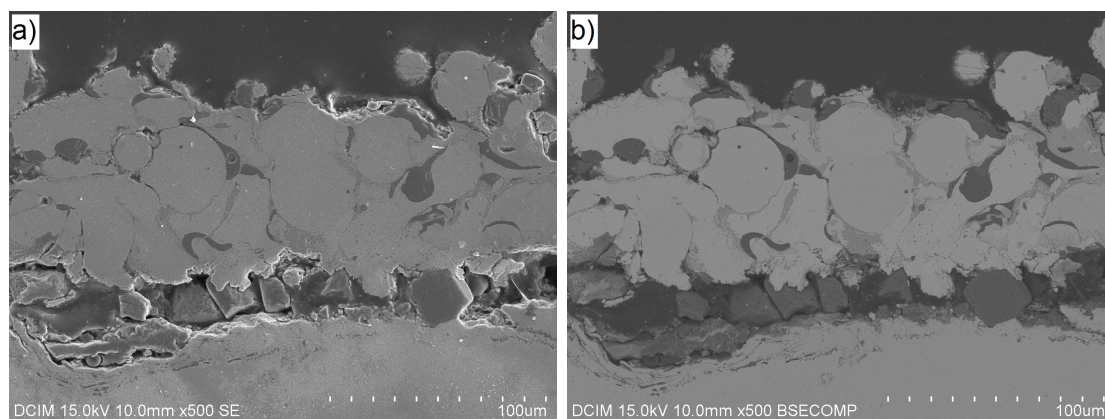


Figura 5.8: Imagen obtenidas con SEM de la vista transversal del recubrimiento de $Ni(Al)$ proyectado térmicamente después del tratamiento en horno a $640\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 3 días: a) detector de electrones secundarios; b) detector de electrones retrodispersados

Otra consideración es para la superficie del recubrimiento: se puede observar que no

hay una película continua de óxido y que la oxidación superficial parece bastante irregular.

En la Figura 5.9 se muestra un detalle de la zona irregular presente entre recubrimiento y sustrato.

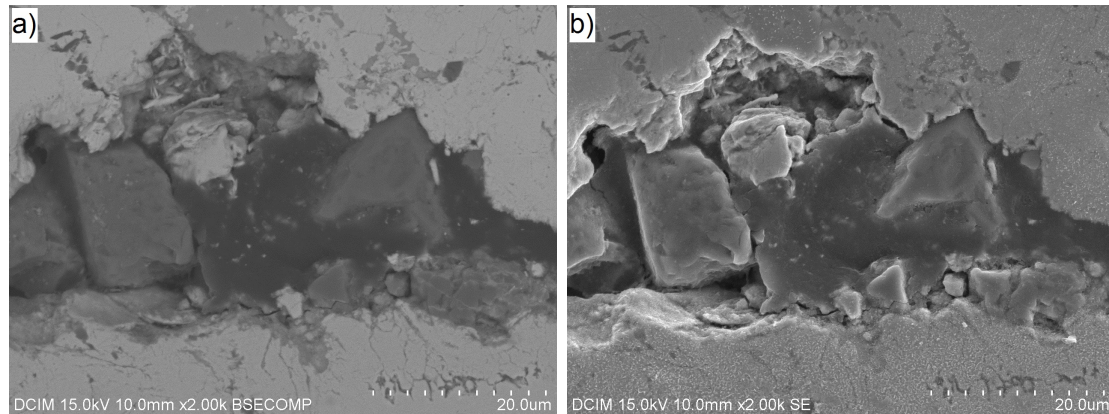


Figura 5.9: Detalle de la TGO crecida bajo el recubrimiento de $Ni(Al)$ proyectado térmicamente después del tratamiento en horno a $640\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 3 días

Efectuando una análisis *EDX* en diferentes puntos de esta zona, se detecta la presencia de óxido de *Fe* que puede haberse desprendido durante los procesos de preparación de las muestras. También, se han encontrado impurezas derivadas de los procesos de desbaste/pulido de las muestras.

El recubrimiento de $Ni(Al)$ procesado por proyección térmica no se ha mostrado valido para su empleo a altas temperaturas a causa de la formación de la capa de óxido entre sustrato y capa de protección. Las causas de este crecimiento pueden ser atribuidas a la alta porosidad y presencia de grietas en los recubrimiento que permiten al oxígeno llegar a la superficie del sustrato. La presencia de esta capa y de tensiones superficiales entre recubrimiento y sustrato, que se crean durante el proceso de calentamiento/enfriamiento en horno, conllevan al desprendimiento de la capa de protección.

En la Figura 5.10 se representa el perfil de dureza realizado a una muestra después de 3 días a $640\text{ }^{\circ}\text{C}$. Como se puede observar, la dureza del recubrimiento va rápidamente bajando hasta la intercara ($z=0$) y sigue acercándose al valor promedio de dureza del acero Gr22, señal de que el sustrato en profundidad no ha sido afectado del calor aportado durante la proyección del recubrimiento.

Se ha intentado obtener el resultado deseado modificando el sustrato, para determinar si el problema de la formación de óxido es dependiente del tipo de acero. Por este motivo se han empleado probetas de acero INOX AISI 304. De todas formas, el resultado es el mismo: como se puede observar en la Figura 5.11, el recubrimiento se desprende con el tratamiento a alta temperatura después de un tiempo

relativamente corto (3 días).

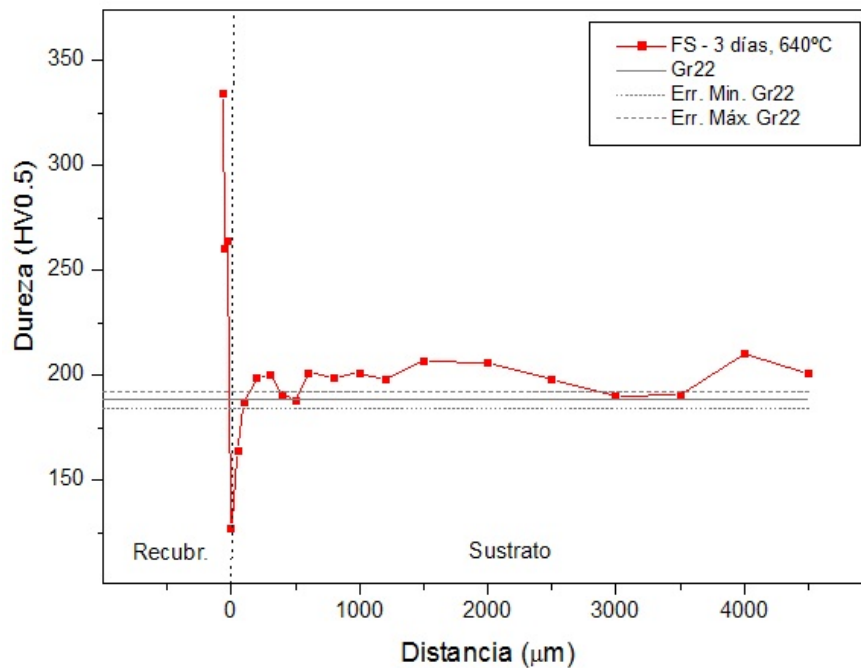


Figura 5.10: Medidas de dureza sobre el corte transversal de la muestra recubierta por FS y oxidada 3 días a 640 °C

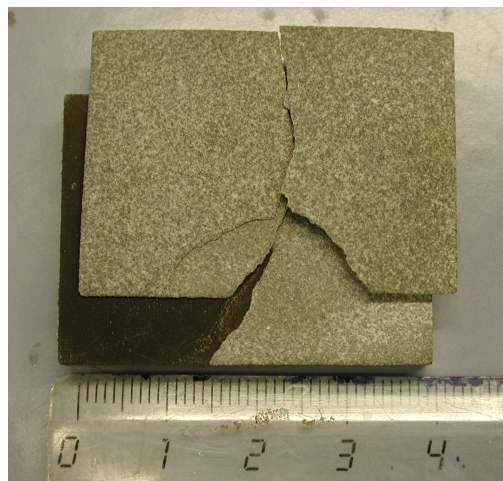


Figura 5.11: Desprendimiento de la capa de Ni(Al), proyectada por FS, de una probeta de acero INOX AISI 304 después de 3 días a 640 °C

Para determinar si el problema es dependiente de el tipo de material empleado como polvo de partida, se ha intentado asimismo utilizar otro material como recubrimiento protector. Se ha empleado un polvo de Ni – Al – Mo (Castolin RotoTec 51000) que sin embargo no ha permitido obtener mejores resultados ya que las

capas se volvieron a desprender después del tratamiento de oxidación isoterma (Figura 5.12).

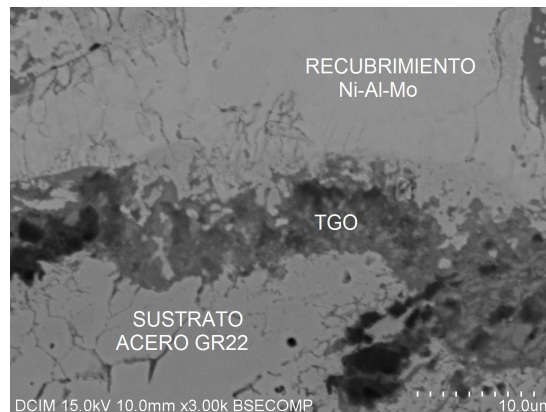


Figura 5.12: Detalle de la TGO crecida entre sustrato y recubrimiento de *Ni – Al – Mo* después de 3 días a 640 °C

Tampoco las pruebas con otro polvo de partida y con otro sustrato han dado resultados satisfactorios. Esto dio lugar a la decisión de intentar obtener el recubrimiento a través de otra técnica, el HPDL.

5.3. Re-aleación superficial mediante láser

El estudio de la posibilidad de generar una capa de protección, a través de una re-aleación superficial con láser de diodo de alta potencia, ha sido la parte más extensa de este trabajo.

Esta parte se puede dividir a su vez en dos subtarefas: en primer lugar se han buscado unos parámetros óptimos para la re-aleación de la superficie del sustrato y a continuación se han tratados dos probetas con dos combinaciones diferentes de parámetros.

5.3.1. Obtención de los parámetros óptimos del proceso

Las primeras pruebas que se llevaron a cabo con el láser de diodo de alta potencia, estaban encaminadas a la determinación de unas condiciones que permitieron obtener la re-aleación superficial del acero: la potencia del láser que se debe emplear para fundir el sustrato y el polvo suministrado y la cantidad de polvo que se necesita suministrar para obtener un buen recubrimiento, que a su vez depende de diferentes parámetros del alimentador de polvo [26].

Para encontrar estas condiciones se realizaron diferentes “pruebas de línea”, que

consisten en aplicar cada combinación de parámetros en una única pasada sobre el sustrato de acero. Para encontrar unas condiciones adecuadas para la re-aleación se debe llegar a un compromiso entre los diferentes parámetros, fijando algunos de éstos y modificando otros. Por este motivo, en una primera fase, se ha decidido fijar los parámetros del equipo de alimentación de polvo:

- cantidad de gas portador = $5 L/min$;
- velocidad de rotación del disco que transporta el polvo desde el tanque hasta el tubo conectado al cabezal del láser = $2 rpm$;
- velocidad mezclador polvo en el tanque = 55% .

Estos parámetros han sido decididos después de diferentes pruebas para determinar la cantidad de polvo suministrado y, en base a algunas recomendaciones del fabricante del equipo, se decidió fijar la cantidad de polvo en $4 g/min$.

En la Figura 5.13 se muestra un esquema con las dimensiones medidas para cada cordón depositado y que aparecen en la Tabla 5.2.

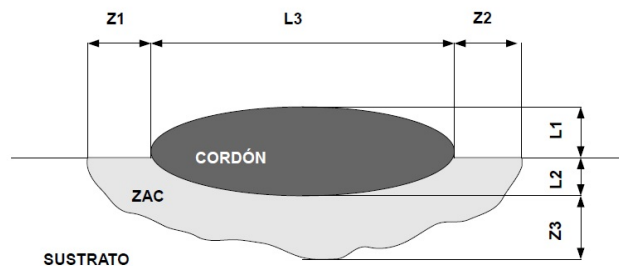


Figura 5.13: Esquema de las dimensiones medidas en cada ensayo

Observando los resultados obtenidos y comparándolos con otros trabajos similares consultados en bibliografía [13, 27], se seleccionaron los parámetros de $700 W$ de potencia y de $6 mm/s$ de velocidad de barrido (prueba N° 1.07 de la Tabla 5.2). La ausencia de grietas y porosidad en el cordón depositado con estas variables ha sido un factor decisivo para la decisión final. El tamaño del cordón es otra característica importante porque determina, en función del grado de solapamiento elegido, el número de pasadas necesarias para recubrir toda la probeta y por tanto la cantidad de calor suministrado al sustrato, que puede modificar la estructura cristalina del acero (la extensión de la ZAC). Como se puede ver en las imágenes de la Tabla 5.3 donde se relaciona la potencia del láser con la velocidad de barrido, el cordón obtenido con estos parámetros parece el más homogéneo, sin presencia de grietas ni macroporosidad.

Nº	Potencia (W)	Velocidad de barrido (mm/s)	L1 (μm)	L2 (μm)	L3 (μm)	Z1 (μm)	Z2 (μm)	Z3 (μm)
1.01	600	2	698.13	254.13	/	821.92	1243.48	808.86
1.02	600	4	340.70	170.34	1413.01	645.17	644.85	703.36
1.03	600	6	294.29	277.60	2001.09	541.28	786.20	726.80
1.04	600	8	178.72	134.16	1203.65	656.47	551.09	515.80
1.05	700	2	787.49	212.25	/	891.00	739.36	808.86
1.06	700	4	268.08	167.57	1385.36	527.65	669.11	656.47
1.07	700	6	217.81	184.30	1449.35	623.07	669.83	715.18
1.08	700	8	251.32	220.61	1633.62	621.74	681.53	738.90
1.09	800	4	287.63	304.38	1901.20	597.97	621.41	644.85
1.10	800	6	175.95	153.69	1337.75	645.17	621.30	609.58
1.11	800	8	161.96	228.98	1449.35	597.97	808.95	809.20

Tabla 5.2: Dimensiones de las distintas pruebas de línea (L3 para las pruebas Nº 1 y 5 no ha sido medido porque el cordón obtenido fue muy irregular)

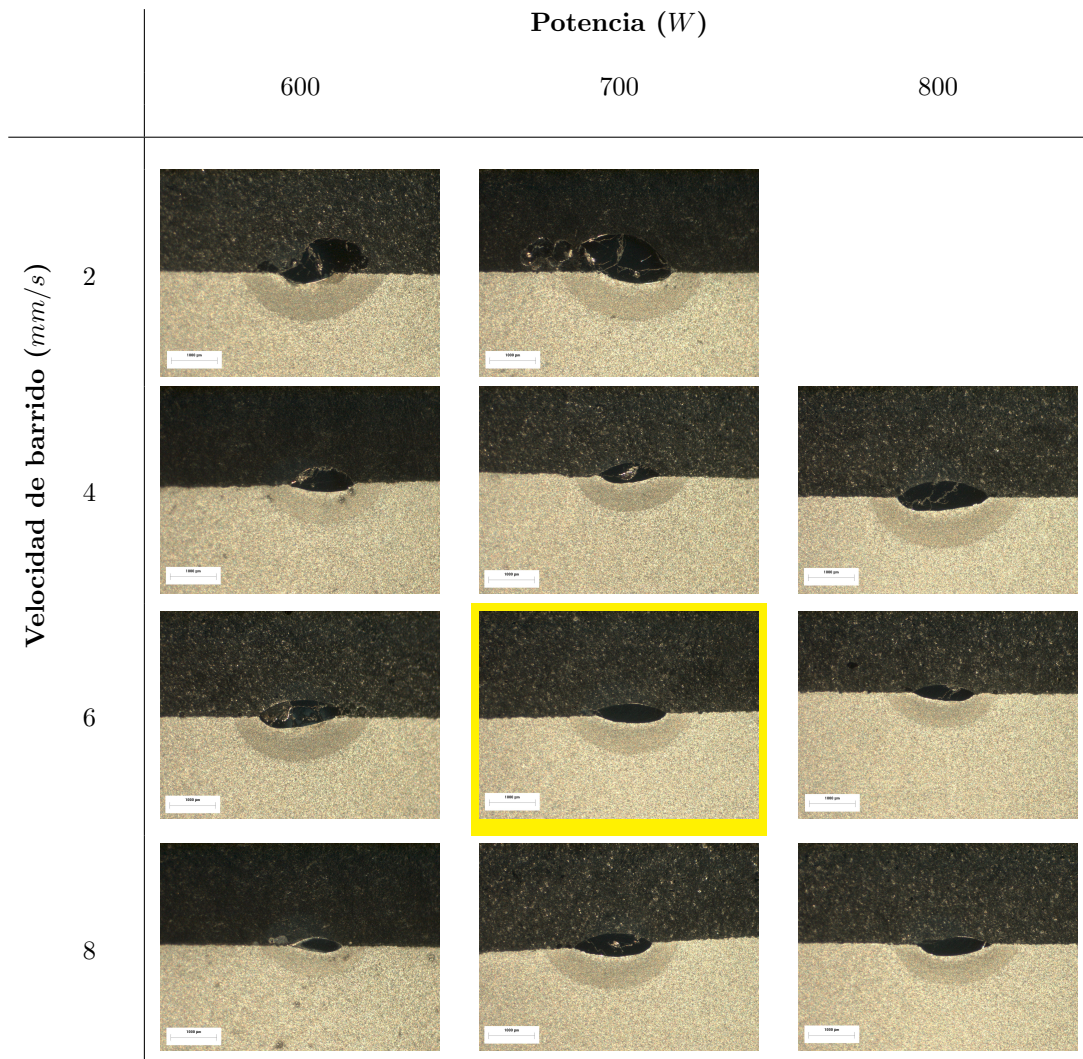


Tabla 5.3: Vistas transversales de los cordones proyectados con el HPDL: primera búsqueda

En una segunda fase se decidió hacer una nueva batería de ensayos fijando una potencia más baja, para intentar suministrar menos calor al sustrato y conseguir una re-aleación de menor espesor. La disminución de la potencia del haz láser hace necesario disminuir la cantidad de polvo aportada. Por tanto, en esta ocasión se fija la potencia láser y se modifica la cantidad de polvo aportada y la velocidad de barrido. A continuación se recogen los parámetros fijados en este caso, y en la Tabla 5.4 se muestran las dimensiones medidas de los cordones depositados y de la ZAC:

- potencia láser = 400 W;
- cantidad de gas portador = 5 L/min;
- velocidad mezclador polvo en el tanque = 55 %.

Nº	Velocidad de barrido (mm/s)	Rotación disco alimentador polvo (rpm)	L1 (µm)	L2 (µm)	L3 (µm)	Z1 (µm)	Z2 (µm)	Z3 (µm)
2.01	4	1	38.23	178.43	1167.94	540.72	584.17	503.10
2.02	4	1.5	86.68	210.94	1368.04	492.06	497.46	578.56
2.03	6	1	65.11	140.58	1023.33	405.84	589.57	481.70

Tabla 5.4: Dimensiones de los cordones depositados con una potencia fija de 400 W

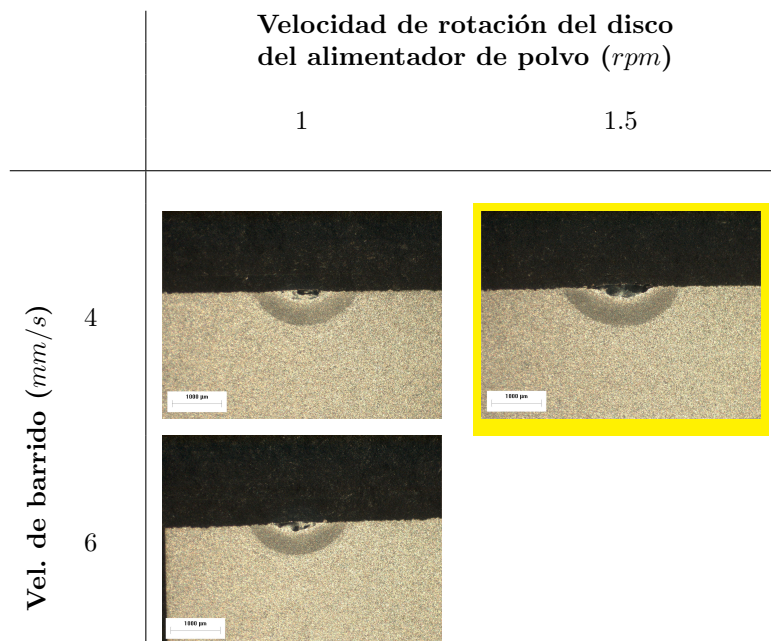


Tabla 5.5: Vistas transversales de los cordones depositados con una potencia fija de 400 W

En la Tabla 5.5 se pueden observar las secciones transversales correspondientes a los cordones en esta segunda búsqueda. En esta ocasión, la combinación de parámetros elegida ha sido la N° 2.02: velocidad de barrido de 4 mm/s y velocidad de rotación del disco del alimentador de polvo de 1.5 rpm , que supone una alimentación de polvo de 3.5 g/min .

Por tanto, las condiciones seleccionadas para hacer el tratamiento de toda la superficie de las piezas son: $700\text{ W} - 6\text{ mm/s} - 4\text{ g/min}$ (Condición 1) y $400\text{ W} - 4\text{ mm/s} - 3.5\text{ g/min}$ (Condición 2)

Estas combinaciones de parámetros son adecuados para el polvo de $Ni(Al)$ empleado pero, cada vez que se quiera utilizar un polvo de partida de naturaleza diferente y/o diferente tamaño, es necesario volver a realizar este proceso.

5.3.2. Re-aleación superficial

A la hora de realizar el tratamiento superficial de toda la cara expuesta de la pieza, existen diferentes posibilidades de recorridos del cabezal láser. En la Figura 5.14 se muestran dos ejemplos. En este trabajo se ha decidido utilizar el método a) para tratar de reducir el calentamiento de las zonas adyacentes a cada pasada. Esto no es posible en el método b) donde el inicio de la pasada número 2 se haría en una zona con una temperatura muy superior a la zona donde se inició la pasada número 1, lo que hace que las condiciones de tratamiento sean diferentes.

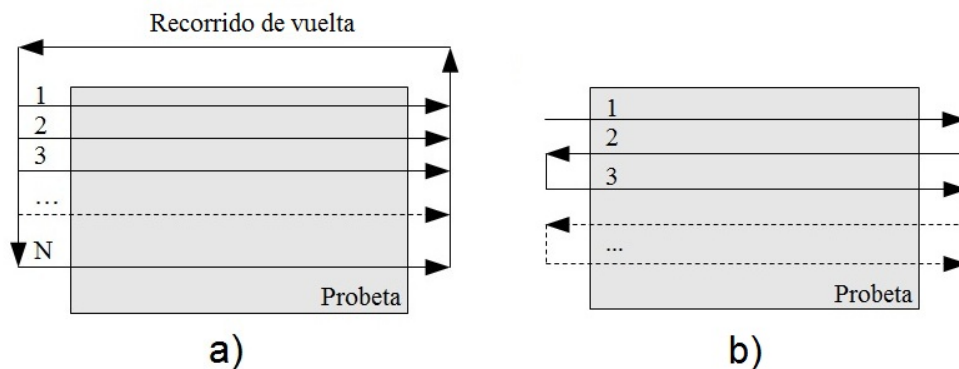


Figura 5.14: Esquema de recorridos del láser durante el tratamiento superficial de una pieza

El tratamiento superficial se realizó en ambos casos con un solape entre pasadas del 50%. Este solape comporta la creación de una zona de resolidificación caracterizada por una *estructura a bandas*. De hecho, observando un corte transversal de la probeta, se pueden observar distintas zonas: la *zona de fusión (FZ)*, obtenida

de la interacción del haz láser con el material tratado, y la *zona afectada por el calor* (ZAC), donde el material no se funde pero es afectado térmicamente y ve modificada su estructura cristalina [28]. En la Figura 5.15 se muestra un esquema de lo descrito que permite entender la presencia de una estructura bandeada.

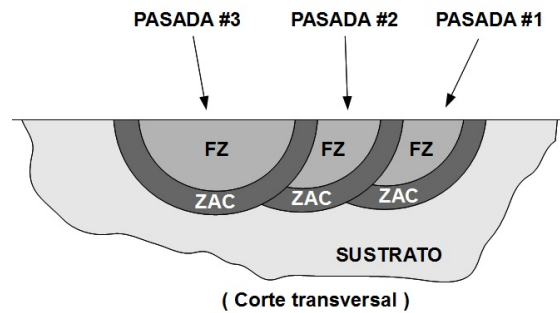


Figura 5.15: Esquema de la estructura a bandas obtenida durante la resolidificación láser

5.3.2.1. Condición 1

Una vez realizado el tratamiento superficial con la *Condición 1* se pudo observar en las imágenes de los cortes transversales obtenidas con el microscopio óptico (Figura 5.16) que la resolidificación superficial parece bastante homogénea y con algo de porosidad. Se encuentran algunas grietas de pequeño tamaño que parece que se extienden desde la superficie del recubrimiento. Estas grietas pueden ser debidas al alto gradiente de temperatura al cual la probeta está sometida durante el proceso.

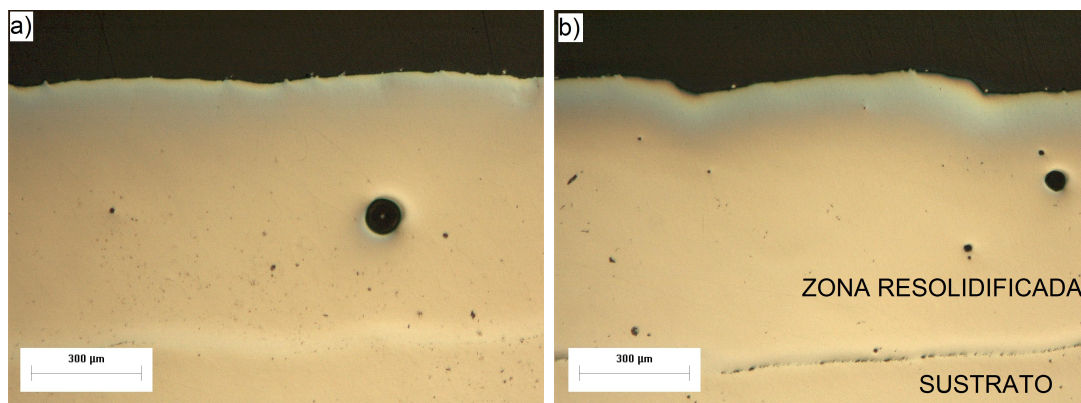


Figura 5.16: Vista transversal de la re-aleación superficial obtenida con la Condición 1 (700 W - 6 mm/s - 4 g/min)

Gracias al ataque metalográfico ha sido posible resaltar el recubrimiento y la ZAC, facilitando su medición. El recubrimiento tiene un espesor promedio de 723 ± 28

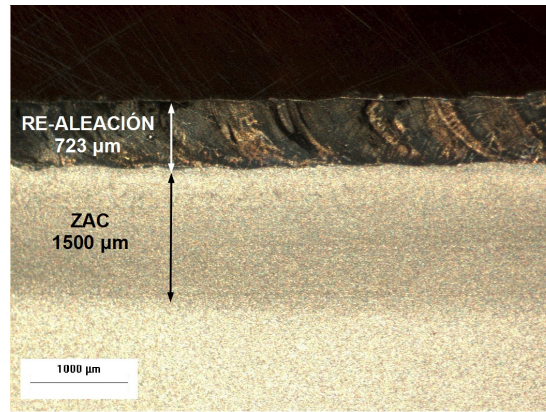


Figura 5.17: Vista transversal de la re-aleación superficial obtenida con la Condición 1 después del ataque metalográfico

μm mientras la ZAC se extiende aproximadamente unos 1500 μm (Figura 5.17). Siempre gracias al ataque metalográfico es posible observar la textura de la resolidificación y entonces estudiar su microestructura. Como se observa en la Figura 5.18, la zona de re-aleación está caracterizada por una estructura a bandas, típica de los procesos de resolidificación, como la soldadura. La formación de éstas bandas puede ocurrir por diferentes causas, entre las cuales la más aceptada es la variación de velocidad durante el proceso de solidificación. La variación de velocidad puede ser consecuencia de [29]:

- paradas en proceso de solidificación debidas a la rápida evolución del calor latente debida a la alta velocidad de solidificación;
- oscilaciones del baño de fusión debidas a variaciones en la estabilidad del gas de protección;
- fluctuaciones de la turbulencia del baño de fusión debidas a efectos electromagnéticos.

Se observa como, en nuestro caso, cada cordón depositado está caracterizado por dos zonas con microestructura diferente: una primera zona con una microestructura poco homogénea, que es la FZ, y una zona más homogénea y caracterizada por granos más grandes, que corresponde con la ZAC generada por la deposición del siguiente cordón. La extensión de las dos zonas depende del nivel de solapamiento elegido [28]. Además, cerca de la intercara entre la zona re-aleación/sustrato se encuentra una zona con una microestructura diferente. Esta zona es conocida como *zona parcialmente fundida (PMZ)* y puede también tener una composición diferente del resto del resolidificado. En esta zona pueden aparecer problemas como agrietamiento por hidrógeno, corrosión y corrosión bajo tensión [29].

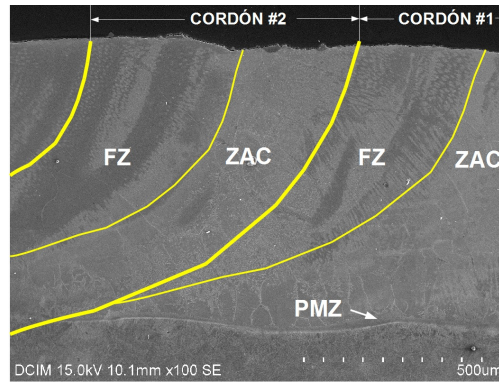


Figura 5.18: Distintas zonas que se pueden diferenciar en la capa de re-aleación generada con la Condición 1

Entonces, es posible observar como el resolidificado se caracteriza por un crecimiento epitaxial de granos columnares de gran tamaño desde la PMZ y con una orientación que sigue el perfil térmico de los cordones. Esta característica es debida a las direcciones del flujo de calor durante la solidificación. Efectivamente, el sustrato y el cordón previamente proyectado actúan como disipadores de calor de manera que se favorece la formación de esta microestructura.

Fijándose a la FZ de la capa re-aleada conseguida, se puede observar en la Figura 5.19a) como en los bordes de los granos columnares se encuentra una segunda fase con crecimiento Widmanstätten hacia el interior del grano como consecuencia de la rápida solidificación [30]. La composición ha sido analizada mediante microanálisis EDX. Los elementos predominantes en toda la capa de re-aleación son *Ni* y *Al*, del polvo de partida, y *Fe* y *Cr* del sustrato. Las zonas más oscuras en la Figura 5.19b) resultan más ricas de *Ni* y *Al* mientras las más claras son más ricas en elementos del sustrato. Sin embargo, las diferencias de composición no son tan grandes. El efecto principal de la rápida solidificación se observa en la ausencia de homogeneidad microestructural.

La zona de la capa de re-aleación afectada por el calor aportado en la deposición del siguiente cordón (Figura 5.20) presenta una mayor homogeneidad microestructural debida al tratamiento térmico al que se ve sometida. El calor aportado permite una mayor difusión de los elementos aportados (*Ni* y *Al*) y entonces una mayor homogeneización en la composición química de la capa de re-aleación. También se observa que hay una menor cantidad de fase secundaria en límite de grano, desapareciendo prácticamente la estructura Widmanstätten.

En la zona más próxima al sustrato, la PMZ (Figura 5.21), se puede apreciar como hay una fusión parcial de los granos ferríticos del sustrato a partir de los cuales empieza la nucleación epitaxial y el crecimiento de los granos columnares de la capa

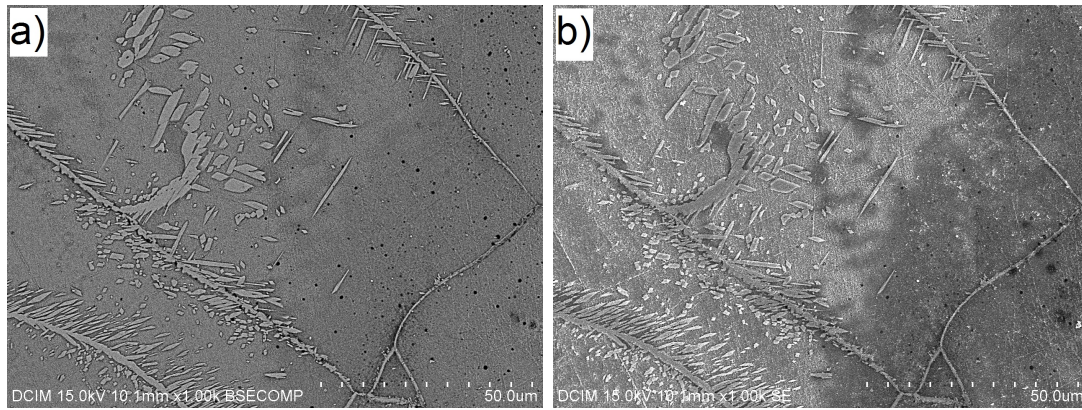


Figura 5.19: Zona de fusión de la capa de re-aleación obtenida con la Condición 1: a) detector de electrones retrodispersados; b) detector de electrones secundarios

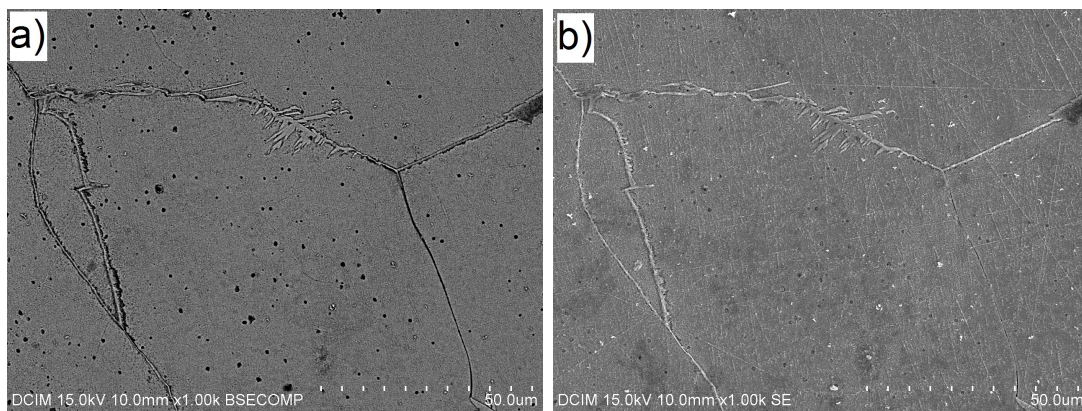


Figura 5.20: Zona afectada por el calor de la capa de re-aleación obtenida con la Condición 1: a) detector de electrones retrodispersados; b) detector de electrones secundarios

re-aleada. El análisis EDX revela que esta zona es principalmente Fe , mientras que los granos columnares contienen algo de Ni que permite deducir que la re-aleación ha penetrado toda la capa resolidificada del sustrato.

La superficie de la probeta re-aleada ha sido analizada por difracción de rayos-X (Figura 5.22) para obtener información sobre las especies cristalinas formadas en el proceso de re-aleación

Como se puede observar, los principales compuestos encontrados son:

- NiAl (SG: Pm-3m, 221);
- Fe: $\alpha - Fe$ (SG: Im-3m, 229);
- Al: $\gamma - Al$ (SG: Fm-3m, 225);
- FeNi (SG: Pm, 6).

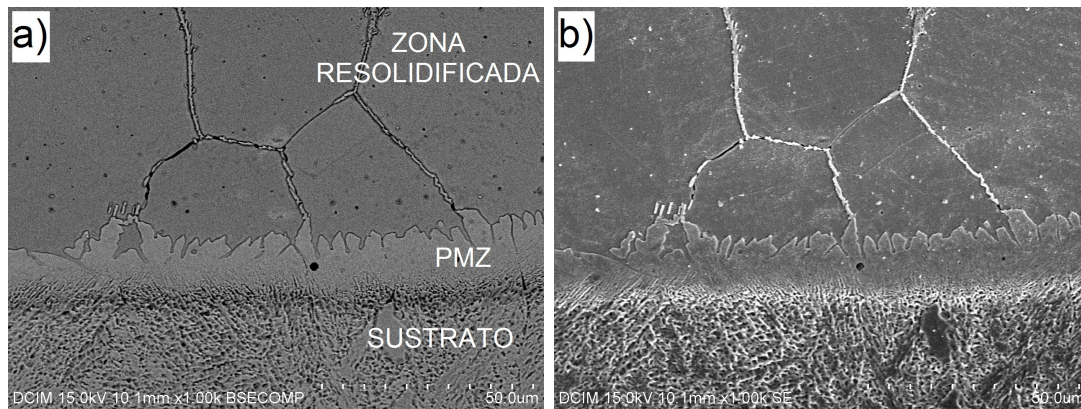


Figura 5.21: Zona parcialmente fundida de la capa de re-aleación obtenida con la Condición 1: a) detector de electrones retrodispersados; b) detector de electrones secundarios

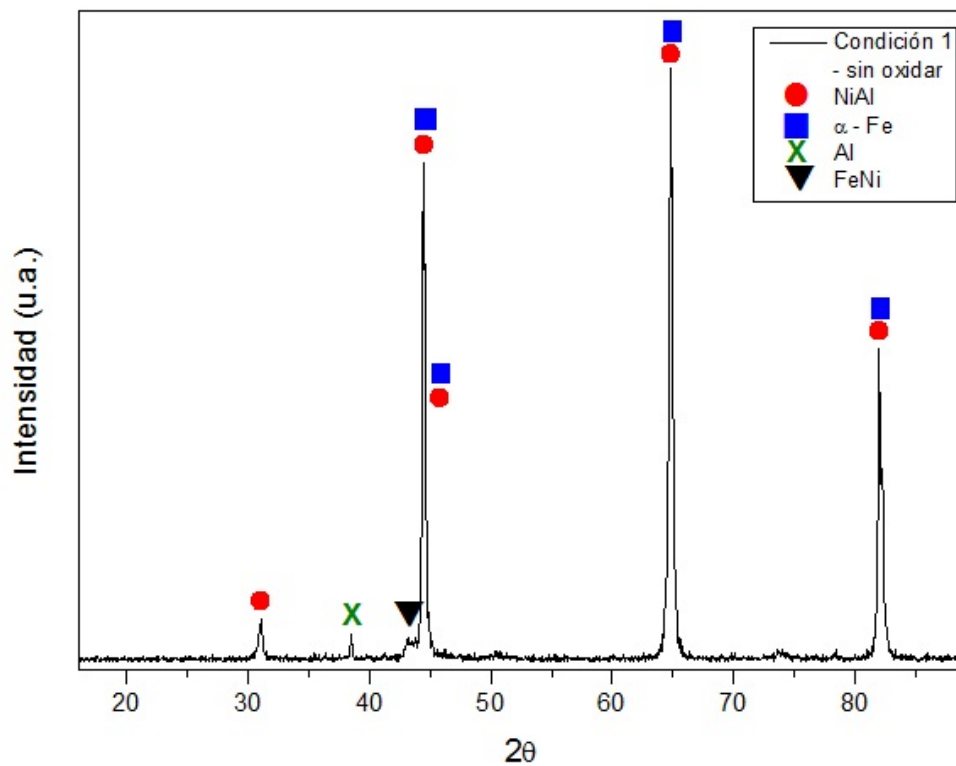


Figura 5.22: Difractograma de la re-aleación obtenida con la Condición 1

Se puede concluir que el aporte de $Ni(Al)$ no ha sido suficiente para modificar la estructura ferrítica del acero de partida. Efectivamente, los tres picos principales observables en el difractograma son los mismos encontrados en el análisis del sustrato de acero ferrítico Gr22 con la adición de $NiAl$. Ha sido identificado también la presencia de $FeNi$, como producto de interacción entre material de aporte y sustrato, y de Al resultante de las partículas parcialmente fundidas que se han

encontrado en la superficie de la probeta.

Oxidación en horno a 640 °C

Las muestras re-aleadas con el polvo de $Ni(Al)$ mediante el HPDL, han sido objetos de tratamientos de oxidación isoterma en horno a temperatura de 640 °C durante 3 y 7 días. Para una mejor comparación de los resultados, las probetas empleadas para estas medidas han sido cortadas a partir de la misma pieza que ha sido caracterizada sin tratamiento en horno.

En la Figura 5.23 se puede observar la vista transversal del recubrimiento obtenido con los parámetros de la *Condición 1* después del ensayo de oxidación isoterma durante 3 días.

Como se puede ver, sobre la muestra ha crecido una capa de óxido no uniforme que tiene un espesor promedio de $35.1 \pm 4.5 \mu m$. Al igual que en la muestra sin tratamiento en horno, se pueden observar poros en la zona resolidificada.

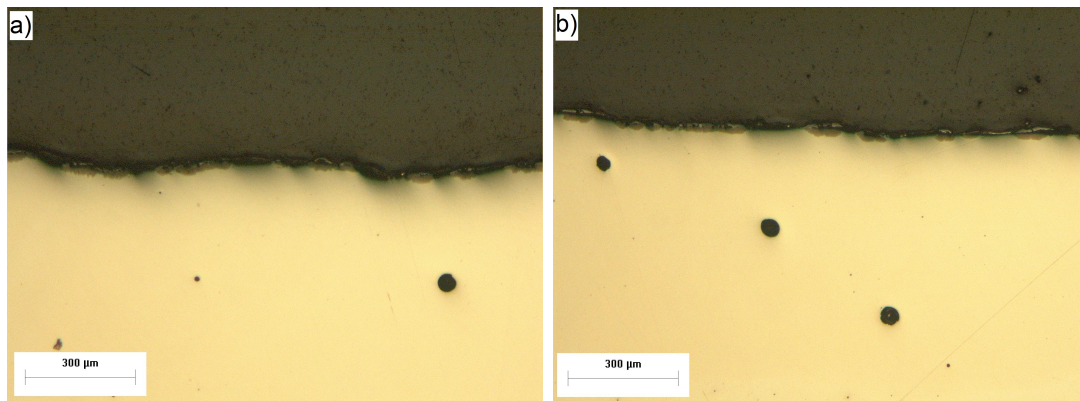


Figura 5.23: Vista transversal de la capa de re-aleación obtenida con la Condición 1 después de 3 días en horno a 640 °C

Analizando la zona de fusión (Figura 5.24) se encuentra una microestructura similar a la observada antes del ensayo de oxidación. Sin embargo, no se aprecian segregaciones y la composición resulta ser aproximadamente la misma en cualquier zona. Esto puede ser debido a que ya en estas condiciones se ha producido una cierta homogeneización.

En la Figura 5.25 se observa como la ZAC presenta todavía granos de grandes dimensiones y borde de granos limpios, sin presencia de fase secundaria.

En la Figura 5.26 se puede observar la intercara entre resolidificado y sustrato. En este caso la PMZ tiene un espesor variable y parece más gruesa cerca de las zonas de fusión (Figura 5.26a)).

En la Figura 5.27 se puede observar un detalle de la capa de óxido crecida sobre la muestra re-aleada después de 3 días en horno. La película de óxido parece estar

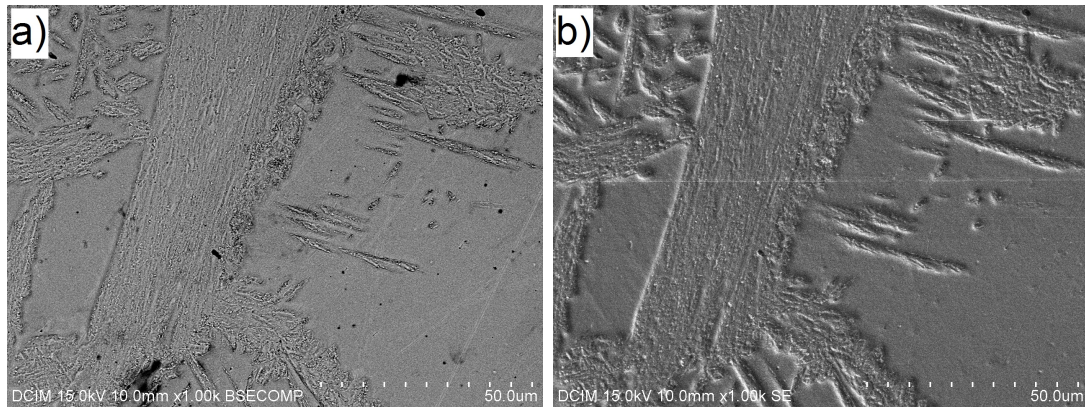


Figura 5.24: Zona de fusión de la capa de re-aleación obtenida con la Condición 1 después de 3 días en horno a 640 °C: a) detector de electrones retrodispersados; b) detector de electrones secundarios

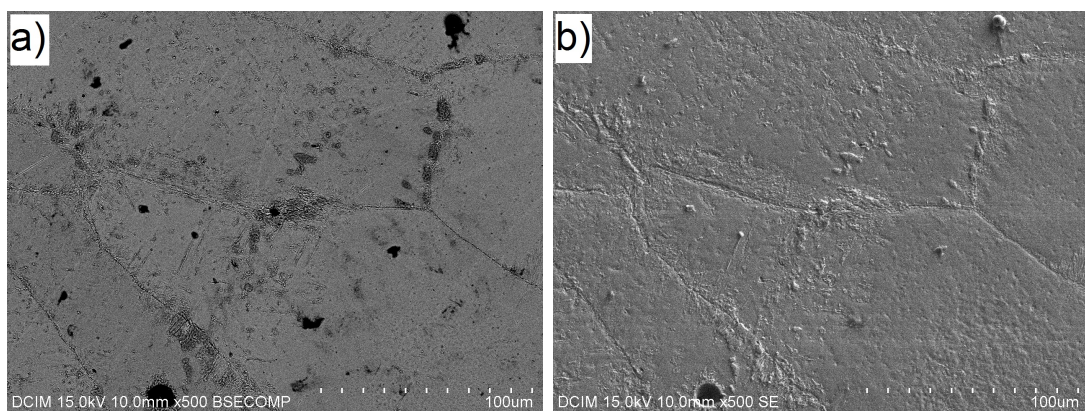


Figura 5.25: Zona afectada por el calor de la capa de re-aleación obtenida con la Condición 1 después de 3 días en horno a 640 °C: a) detector de electrones retrodispersados; b) detector de electrones secundarios

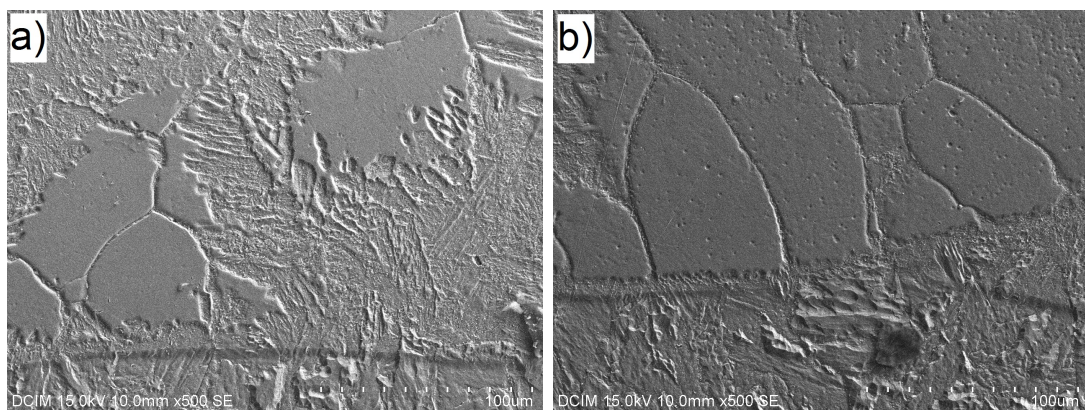


Figura 5.26: Intercara resolidificado/sustrato de la capa de re-aleación obtenida con la Condición 1 después de 3 días en horno a 640 °C

formada de dos capas diferentes, muy parecida a las crecidas sobre el acero Gr22 del sustrato. Para tratar de identificar estas capas se realizaron análisis EDX, que

revelaron que la capa más externa es óxido de Fe mientras la capa interior es una mezcla de óxidos de Fe , Ni y Al . Además, en la parte izquierda de la imagen se puede observar un partícula parcialmente fundida del polvo de partida.

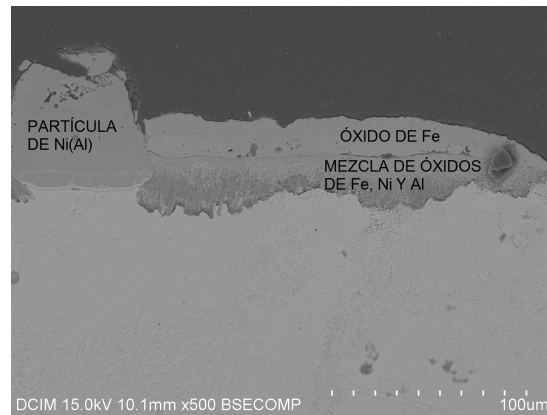


Figura 5.27: Película de óxido sobre la capa de re-aleación obtenida con la Condición 1 después de 3 días en horno a $640\text{ }^{\circ}\text{C}$

Sin embargo, como se puede observar en la Figura 5.28, la capa de óxido crecida no es homogénea. Para comprobar si depende de la composición puntual del material de la re-aleación, se ha realizado una análisis EDX bajo la capa de óxido y en la zona “limpia”. Los resultados obtenidos no permiten relacionar el crecimiento de esta capa con la composición del material, ya que en ambas zonas la composición ha resultado ser la misma.

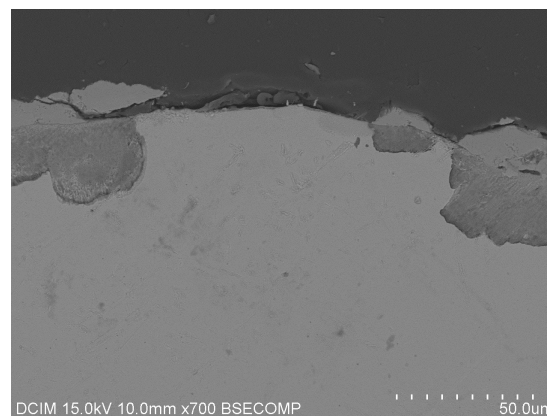


Figura 5.28: Película de óxido discontinua sobre la capa de re-aleación obtenida con la Condición 1 después de 3 días en horno a $640\text{ }^{\circ}\text{C}$

Cuando se estudiaron las muestras expuestas durante 7 días se pudo observar una película de óxido más homogénea crecida sobre la superficie. Esta capa tiene un espesor promedio de $47.0 \pm 7.2\ \mu\text{m}$ y nuevamente, se pueden distinguir 2 capas diferenciadas.

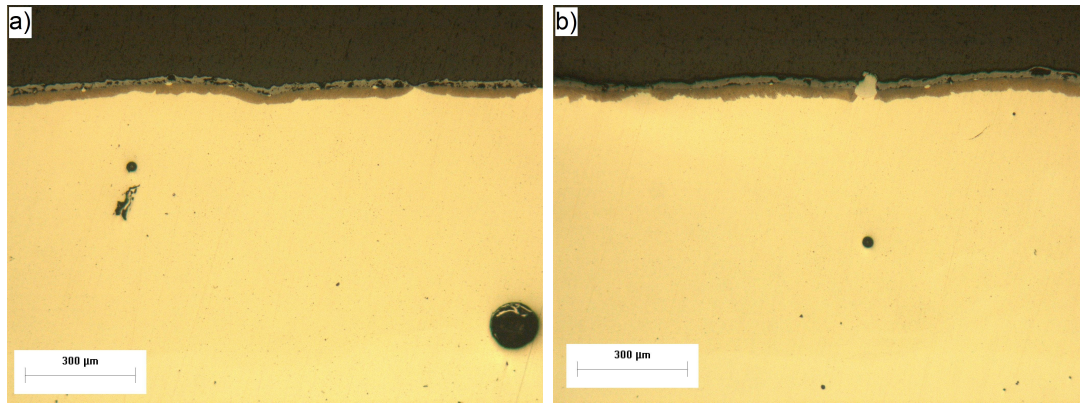


Figura 5.29: Vista transversal de la capa de re-aleación obtenida con la Condición 1 después de 7 días en horno a 640 °C

Como se puede apreciar en la Figura 5.30a) tomada con el detector de electrones retrodispersados, no se aprecian segregaciones mientras que en la Figura 5.30b) tomada con el detector de secundarios, es posible observar el crecimiento epitaxial de los granos columnares.

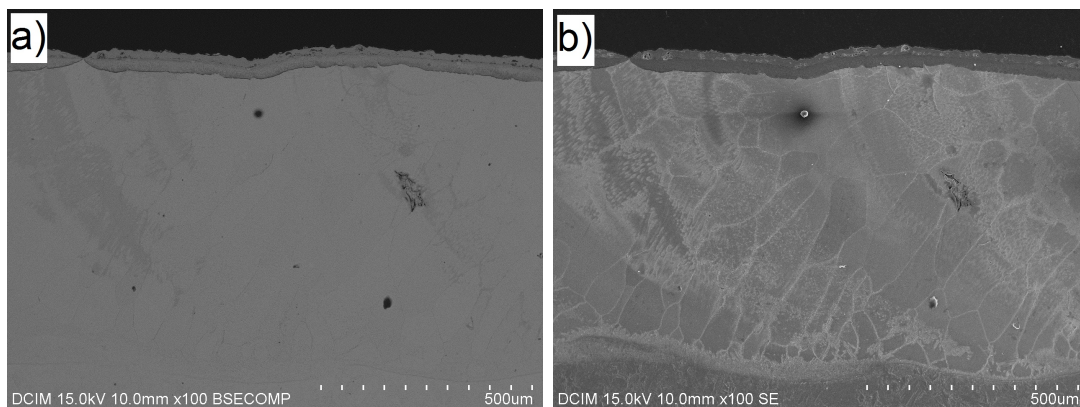


Figura 5.30: Vista transversal de la capa de re-aleación obtenida con la Condición 1 después de 7 días en horno a 640 °C: a) detector de electrones retrodispersados; b) detector de electrones secundarios

En la Figura 5.31 se puede observar un detalle de la capa de óxido crecida durante los 7 días en horno. Como ya se ha comentado anteriormente, este óxido está formado por dos capas. La capa superior presenta huecos y grietas interconectadas que pueden ser accesos para los agentes oxidantes y pueden llevar a una delaminación de la misma capa exponiendo nuevo metal a la oxidación. En cambio, la segunda capa parece más compacta. Del análisis EDX se obtiene que la capa más externa es óxido de *Fe* mientras la otra es una mezcla de óxidos de *Fe*, *Ni* y *Al*, en concordancia con los resultados obtenidos después de 3 días de oxidación. En Figura 5.32 se muestra un mapa composicional de la película de óxido que revela como en la capa de óxido superficial no hay presencia de *Ni* y *Al*.

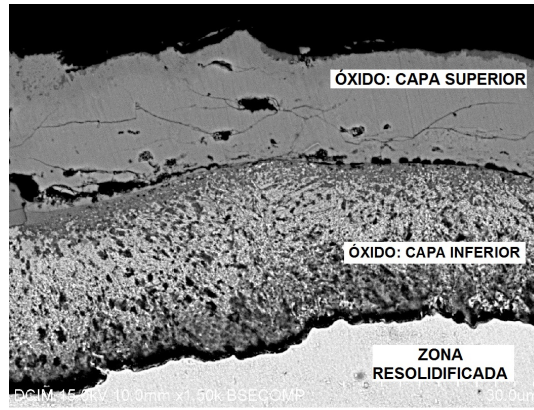


Figura 5.31: Detalle de la película de óxido crecida durante 7 días en horno a 640 °C sobre la capa de re-aleación obtenida con la Condición 1

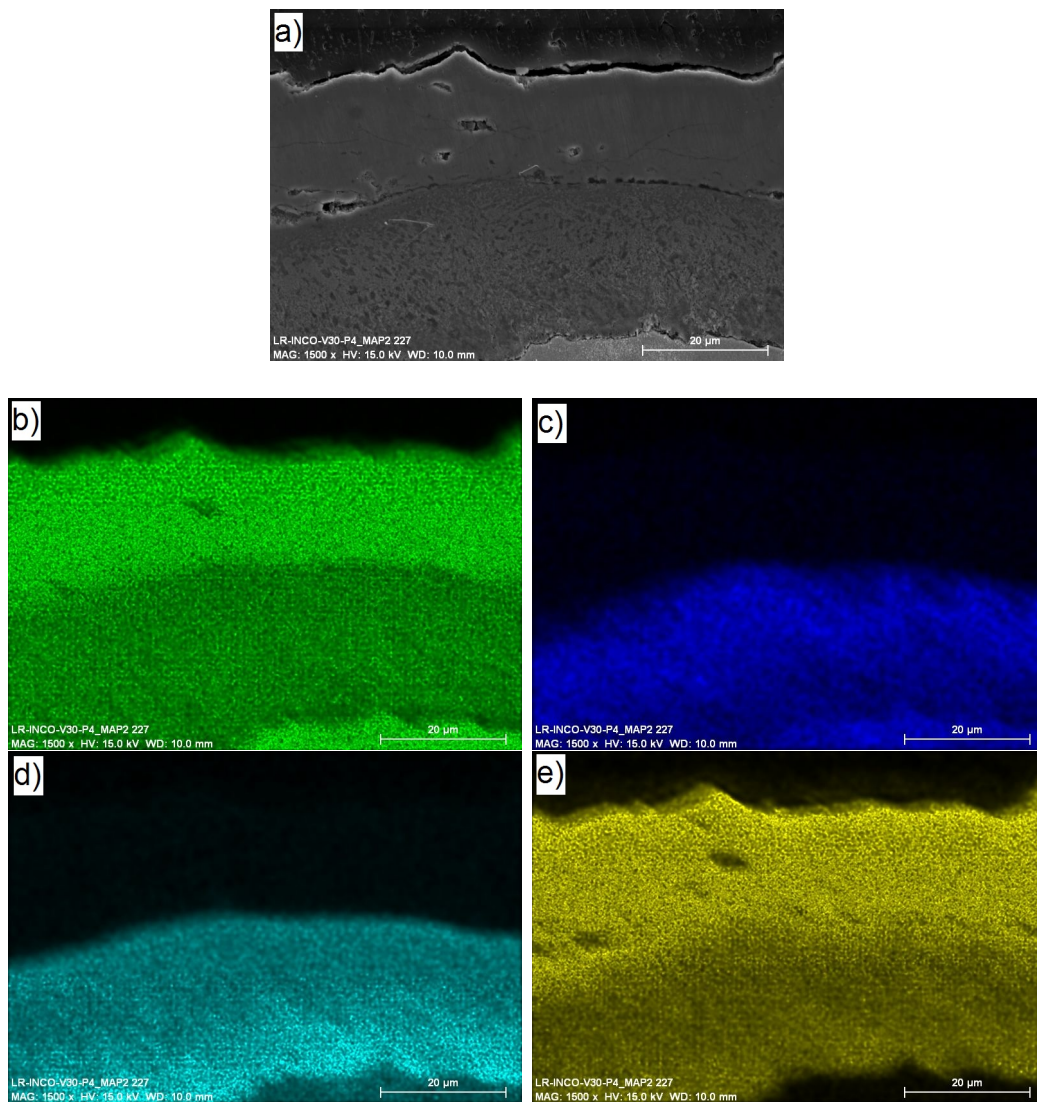


Figura 5.32: Mapa de composición de la película de óxido crecida sobre la capa de re-aleación obtenida con la Condición 1 durante 7 días en horno a 640 °C: a) imagen de la zona analizada; b) mapa de Fe; c) mapa de Ni; d) mapa de Al; e) mapa de O

Observando la composición y las características de las dos capas, es posible pensar que la primera capa que se va formando es la de óxido de Fe que siendo porosa deja pasar oxígeno que va a seguir oxidando el material que queda debajo.

En la Figura 5.33 se observan los difractogramas de rayos-X que muestran la evolución de los compuestos que crecen durante el proceso de oxidación isoterma. La principal variación observable entre los tres casos es el crecimiento de los picos correspondientes al óxido de hierro Fe_2O_3 , resultado que encaja con los de las análisis EDX efectuados con el SEM:

- Fe_2O_3 (SG: R-3c, 167).

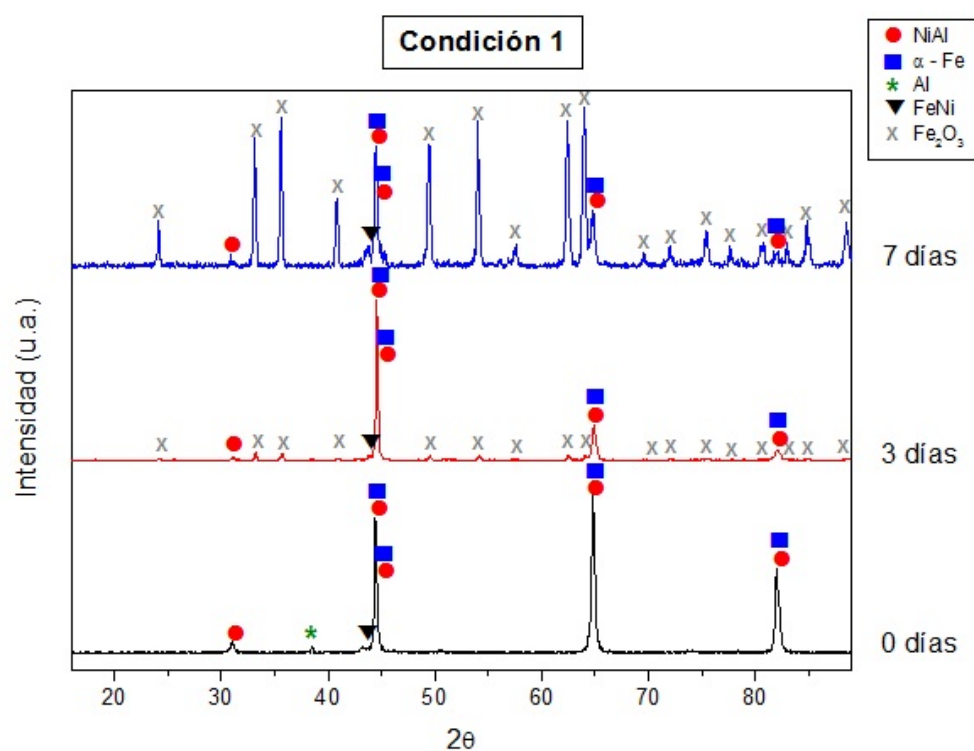


Figura 5.33: Difractogramas de la re-aleación obtenida con la Condición 1 a diferentes tiempos de oxidación isoterma en horno

5.3.2.2. Condición 2

La re-aleación hecha con los parámetros de la *Condición 1* aporta al sustrato una cantidad de calor demasiado alta. Por esta razón, y con la intención de obtener una re-aleación con menor aporte de calor y comparar su comportamiento a oxidación, se han seleccionado los parámetros de la *Condición 2*. El objetivo de esta medida es aumentar la cantidad de energía absorbida por el polvo y disminuir la cantidad de energía transferida al sustrato [13]. En este caso, la capa superficial

re-aleada que se ha generado no presenta grietas y solo algunos poros, como se puede observar en la Figura 5.34a). El recubrimiento tiene un espesor promedio de $466 \pm 34 \mu\text{m}$ y una ZAC en el sustrato de aproximadamente $1200 \mu\text{m}$ (Figura 5.34b)).

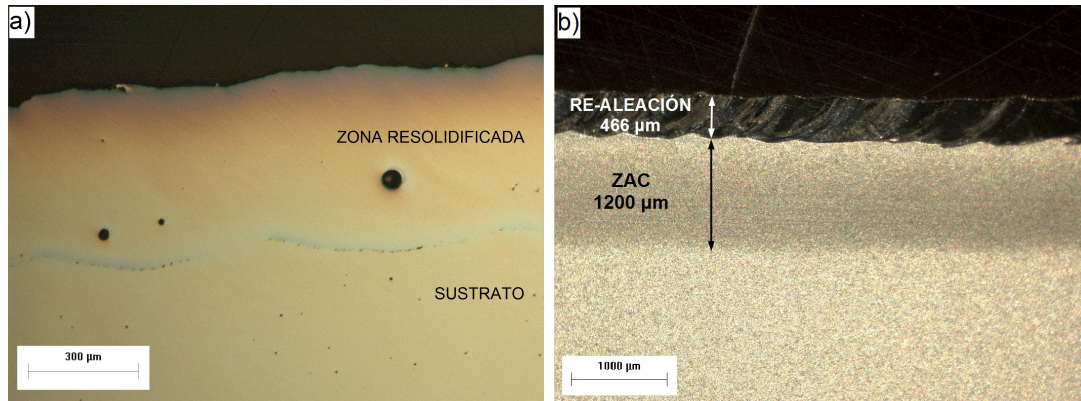


Figura 5.34: a) Vista transversal de la capa de re-aleación obtenida con la Condición 2 (400 W - 4 mm/s - 3.5 g/min). b) Corte transversal con ataque metalográfico.

Como en el caso de la *Condición 1*, la re-aleación presenta una estructura bandeada. Analizando la ZAC, se observan granos columnares de gran tamaño, homogeneidad composicional y bordes de grano sin presencia de fases secundaria (Figura 5.35a)). De nuevo, en la FZ se puede ver como en los bordes de grano aparece fase secundaria con estructura Widmanstätten creciendo hacia el interior del grano (Figura 5.35b)).

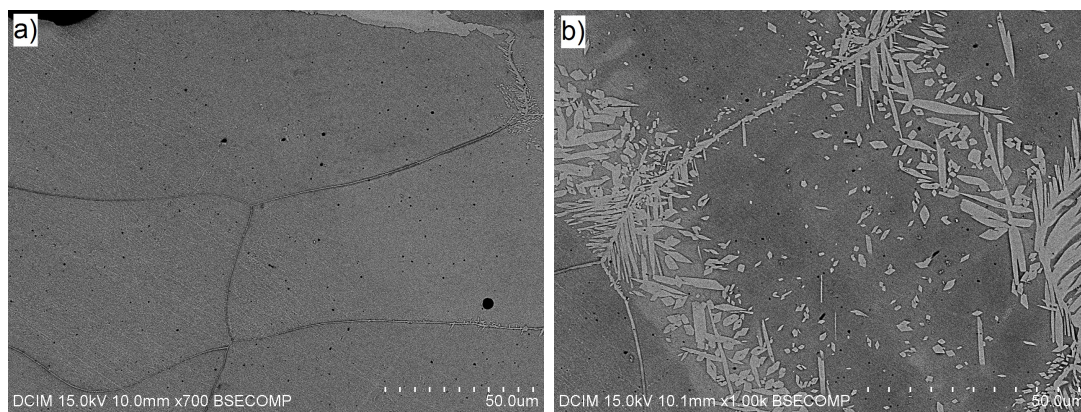


Figura 5.35: a) Zona afectada por el calor de la capa de re-aleación obtenida con la Condición 2. b) Zona de fusión de la capa de re-aleación obtenida con la Condición 2

En la intercara entre re-aleación y sustrato también aparece una PMZ, como se puede observar en la Figura 5.36a). Del análisis EDX se obtiene que también la composición es muy similar, mientras que alrededor, el material contiene más *Ni*

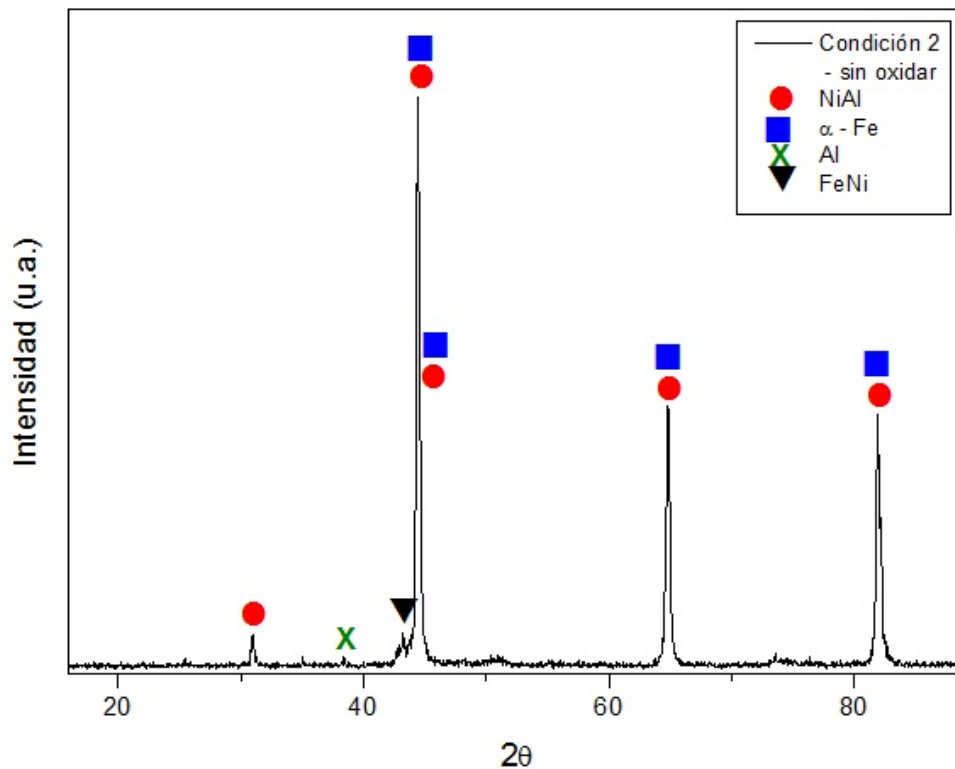


Figura 5.37: Difractograma de la re-aleación obtenida con la Condición 2

y, como se puede observar en las fotos, está compuesta siempre por dos capas, pero en este caso no son continuas sobre toda la superficie de la muestra.

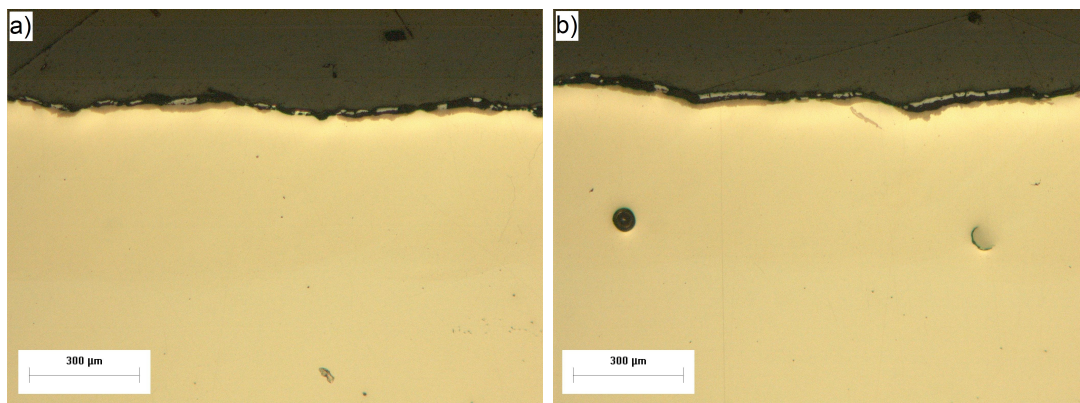


Figura 5.38: Vista transversal de la capa de re-aleación obtenida con la Condición 2 después de 3 días en horno a $640\text{ }^{\circ}\text{C}$

Observando a través del microscopio electrónico de barrido las diferentes zonas de la re-aleación después de 3 días de oxidación en horno (Figura 5.39), se encuentran resultados muy similares a los encontrados en el caso sin oxidación. Sin embargo, se puede observar en Figura 5.39b) como la fase secundaria tiene una composición más parecida a la matriz del grano columnar que en la muestra sin oxidar.

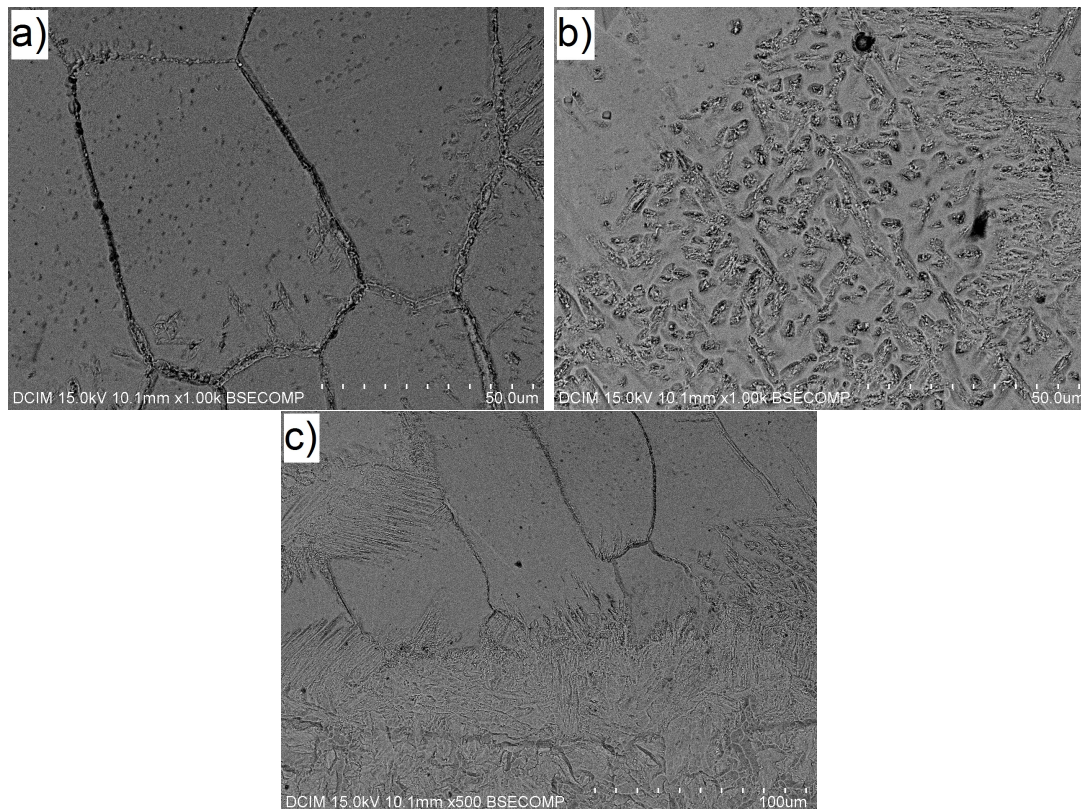


Figura 5.39: Diferentes zonas de la capa de re-aleación obtenida con la Condición 2) después de 3 días en horno a 640 °C: a) ZAC, b) FZ, c) PMZ

Con el fin de obtener información sobre la composición de las capas de óxido se ha realizado un mapa composicional. Como se puede observar en la Figura 5.40, la capa más externa está constituida de óxido de *Fe* mientras la interna es una mezcla de óxidos de *Fe*, *Ni* y *Al*. Estos resultados son los mismos que los obtenidos en el caso de la *Condición 1*.

En la Figura 5.41 se puede ver el corte transversal de la muestra después de 7 días en el horno a 640 °C. Como se puede observar, la película de óxido parece menos continua y el recubrimiento presenta grietas. El óxido presente tiene un espesor promedio de $46.2 \pm 4.6 \mu\text{m}$. La evolución microestructural de las diferentes zonas de la capa re-aleada es similar a lo ya expuesto anteriormente para la *Condición 1*.

En el caso de las partículas parcialmente fundidas sobre la superficie de la capa de re-aleación, se puede observar como sobre su superficie hay indicios de degradación (Figura 5.42). Los microanálisis indican que es óxido de *Ni*.

Además, en su interior presenta un hueco debido quizá a las operaciones de preparación metalográfica de la muestra. Las capas de óxido que se pueden ver alrededor de la partícula resultan ser, como en los casos anteriores, óxido de *Fe* la más exterior y una mezcla de óxidos de *Fe*, *Ni* y *Al* la más interior. Cuando se analiza

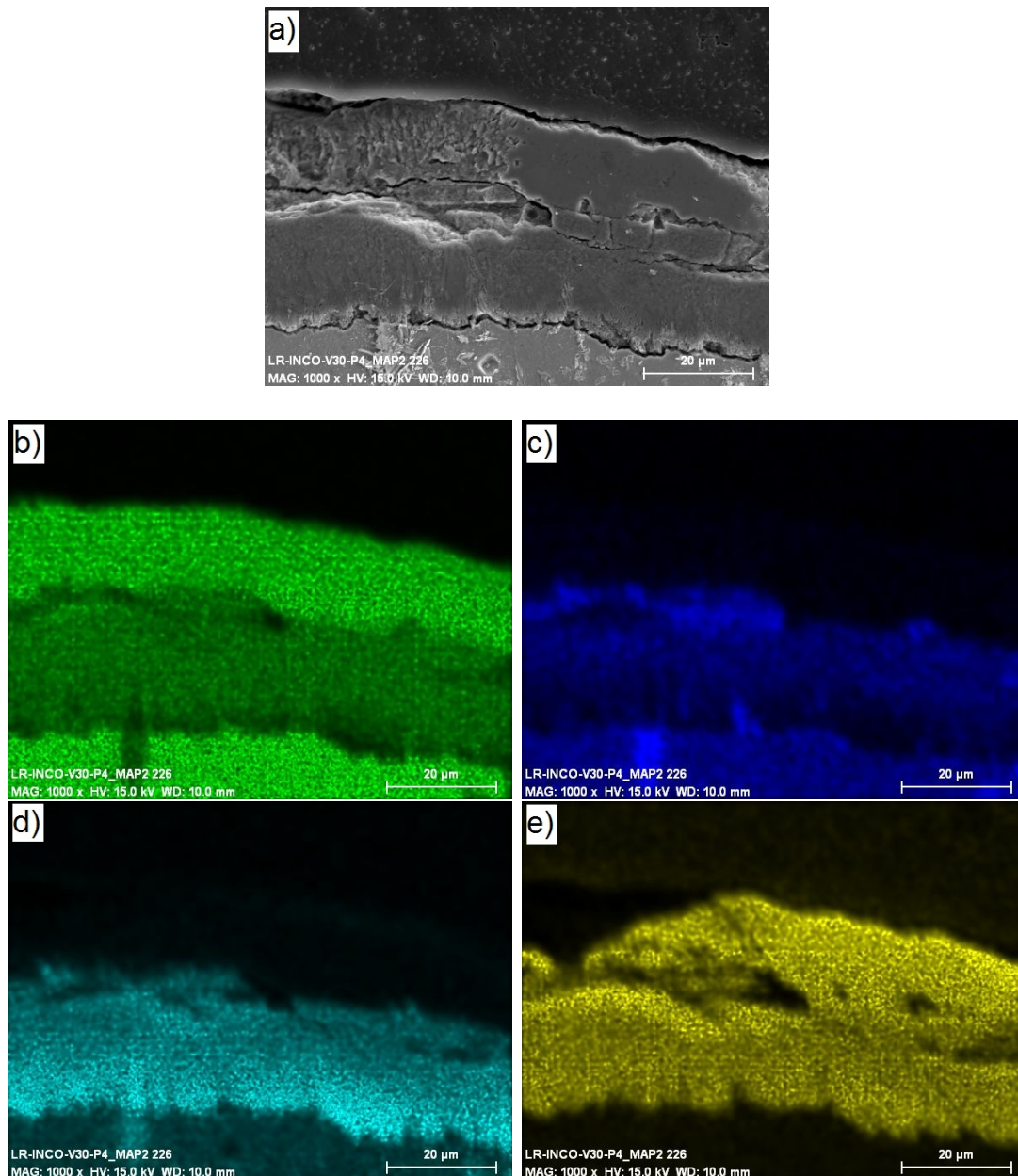


Figura 5.40: Mapa de composición de la película de óxido crecida sobre la capa de re-aleación obtenida con la Condición 2 durante 3 días en horno a 640 °C: a) imagen de la zona analizada; b) mapa de Fe; c) mapa de Ni; d) mapa de Al; e) mapa de O

el material bajo estas partículas sin fundir y la película de óxido se obtiene que la composición es la misma.

Una hipótesis sobre la falta de homogeneidad de crecimiento de la capa de óxido sobre la superficie es que la potencia empleada en esta segunda prueba no ha sido suficiente para fundir todo el polvo que en parte se ha pegado sobre la superficie de la probeta, proporcionando una especie de protección adicional. A causa de las tensiones superficiales y de la degradación que sufren, o a causa del proceso de

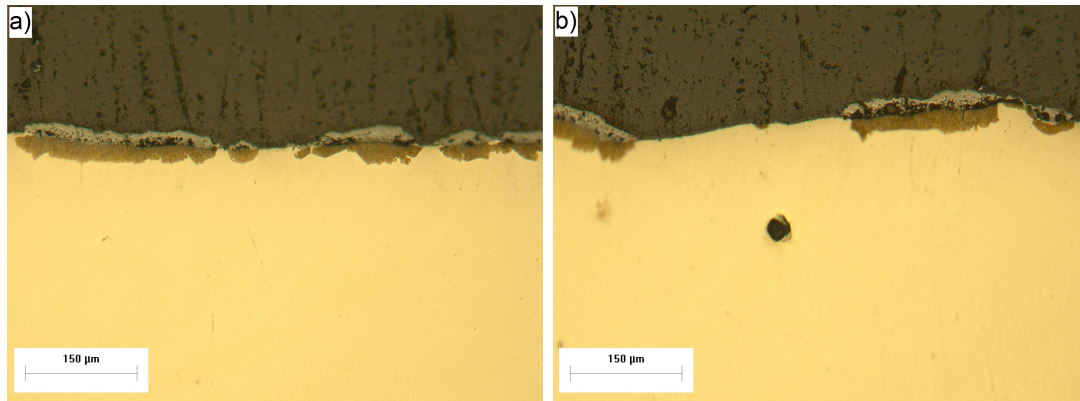


Figura 5.41: Vista transversal de la capa de re-aleación obtenida con la Condición 2 después de 7 días en horno a 640 °C

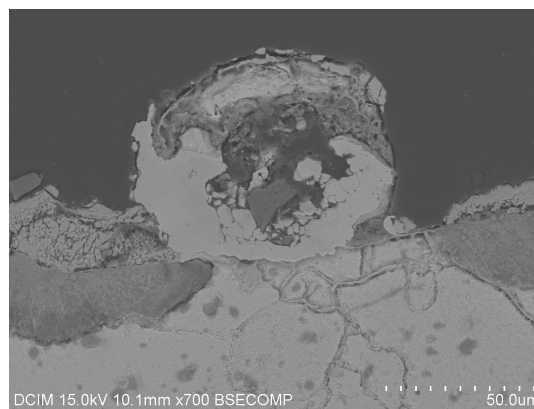


Figura 5.42: Detalle de la superficie de la capa de re-aleación superficial obtenida con la Condición 2 después de 7 días en horno a 640 °C

preparación de las muestras, estas partículas se han desprendido de la superficie dejando zonas sin capa de óxido.

Otro asunto de interés es la presencia de grietas en la capa de re-aleación que se propagan hacia el interior desde las partículas parcialmente fundidas observadas en la superficie (Figura 5.43). La presencia de estas grietas intergranulares puede ser debida a los diferentes coeficientes de expansión térmica, α , de la partícula y del material del resolidificado (principalmente Fe).

Los análisis por difracción de rayos-X de las superficies de las muestras oxidadas indican que hay un crecimiento de óxido de hierro Fe_2O_3 como ocurría con la Condición 1. Sin embargo, en este caso se observa también el crecimiento de los picos correspondientes al intermetálico Ni_3Al , no encontrado previamente (Figura 5.44):

- Fe_2O_3 (SG: R-3c, 167);
- Ni_3Al (SG: Pm-3m, 221).

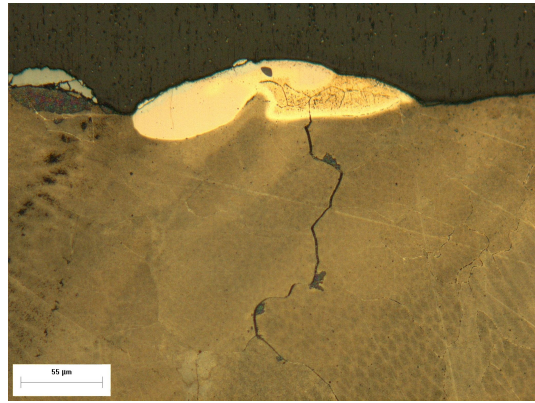


Figura 5.43: Partícula superficial desde la cual propaga una grieta en la capa de re-aleación obtenida con la Condición 2 después de 7 días en horno a 640 °C

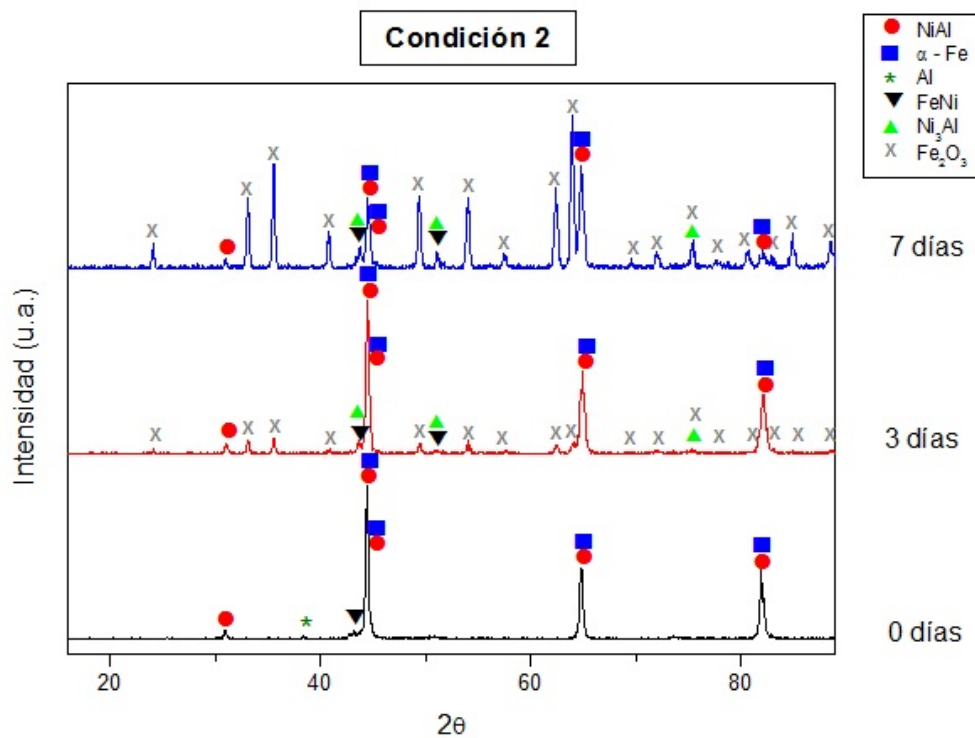


Figura 5.44: Difractogramas de la re-aleación obtenida con la Condición 2 a diferentes tiempos de oxidación isoterma en horno

5.3.2.3. Medidas de dureza Vickers

El corte transversal de las muestras re-aleadas con el HPDL a diferentes niveles de oxidación isoterma en horno, han sido barridas con el durometro para obtener informaciones adicionales sobre la re-aleación obtenida y sobre la posible extensión de la ZAC en el sustrato. En la Figura 5.45 se encuentran los perfiles de microdureza Vickers obtenidos. En el mismo gráfico se encuentra también el valor promedio

de dureza del sustrato, que se encuentra en la Tabla 5.1, y su desviación estándar.

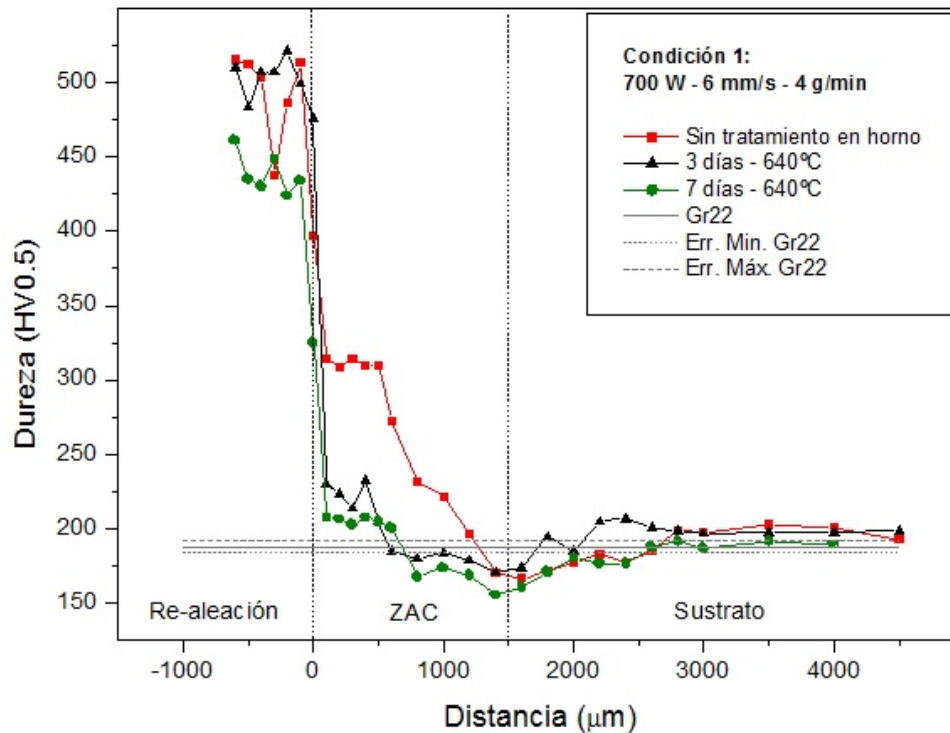


Figura 5.45: Comparación de los valores de dureza de las muestras re-aleadas con la Condición 1

Se puede observar que los valores de dureza en la re-aleación y en el sustrato, en la zona más lejanas de la superficie tratada, se mantienen aproximadamente constantes al variar de los días de oxidación en horno. Solo después de 7 días de oxidación se encuentra un material más blando, resultado imputable al crecimiento de las dimensiones de los granos cristalinos. Además, se puede observar una variación del valor de dureza de la ZAC creada en el sustrato. Como se puede ver la ZAC en el caso de la muestra sin tratamiento en horno tiene un valor de dureza aproximadamente mayor de $100 HV_{0.5}$ respecto a los casos oxidados, signo de la presencia de granos cristalinos más pequeños debidos al rápido proceso de enfriamiento (velocidad de solidificación del orden de los $10^6 K/s$, mucho más alto de los $10^2 K/s$ que se obtienen con una solidificación convencional [31]). Los procesos de oxidación isoterma seguidos de procesos de enfriamiento lento permiten una difusión de los elementos y el crecimiento del tamaño de los granos que comporta la caída de los valores de dureza. También, se puede observar en los tres casos, la presencia de una zona donde los valores de dureza permanecen constantes hasta una profundidad de aproximadamente $600 \mu\text{m}$ respecto la intercara re-aleación/sustrato. Después, la dureza disminuye aún más hasta una profundidad de $1500 \mu\text{m}$ a un valor cercano

al del sustrato. Se puede así definir la ZAC del sustrato como compuesta de dos partes, una *ZAC caliente*, más cerca de la re-aleación donde el sustrato es más afectado térmicamente, y una *ZAC fría* con características más cercanas a las del sustrato.

En la Figura 5.46 se encuentran los perfiles de microdureza Vickers obtenidos en las muestras con la *Condición 2* después de los ensayos de oxidación y comparados con el valor promedio de dureza del sustrato. No se observa una variación de los valores de dureza en la capa de re-aleación para las condiciones ensayadas. Sin embargo, se observa variación entre los valores encontrados en las ZAC creadas en el sustrato. También en este caso es posible identificar una *ZAC caliente*, con una extensión aproximadamente de 600 μm , medidos desde la intercara re-aleación/sustrato, y una *ZAC fría* que se extiende hasta cerca de los 1200 μm que habían sido medidos con el microscopio óptico.

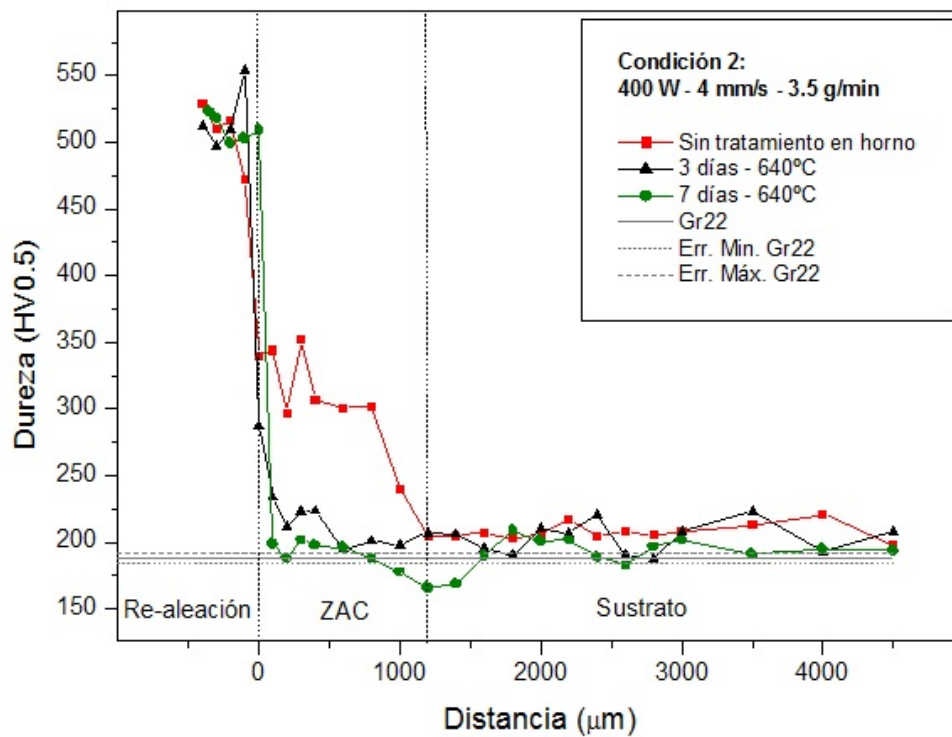


Figura 5.46: Comparación de los valores de dureza de las muestras re-aleadas con la Condición 2

5.4. Comparación entre los resultados obtenidos en las diferentes pruebas

5.4.1. Energía aportada durante los procesos de re-aleación con HPDL

El espesor de material del sustrato que ha sido re-aleado, depende de la energía aportada durante el proceso de tratamiento con el láser. Esta energía depende de los parámetros del láser seleccionados, como potencia empleada y velocidad de pasada del cabezal láser sobre la probeta tratada, según la siguiente relación:

$$E = \frac{I \cdot V}{v} = \frac{\Pi}{v} \quad (5.1)$$

donde I es la intensidad de la corriente, V es la tensión, v la velocidad de pasada y Π la potencia de láser.

Aplicando la relación (5.1) en las dos condiciones de re-aleación se obtiene:

$$E_{Condición1} = \frac{\Pi}{v} = \frac{700 \text{ W}}{6 \text{ mm/s}} \cong 116,67 \text{ J/mm} = 1,17 \times 10^5 \text{ J/m} \quad (5.2)$$

$$E_{Condición2} = \frac{\Pi}{v} = \frac{400 \text{ W}}{4 \text{ mm/s}} \cong 100 \text{ J/mm} = 1 \times 10^5 \text{ J/m} \quad (5.3)$$

En la Tabla 5.6 se puede observar como en ambas condiciones la energía aportada en el proceso es muy similar. Sin embargo, la capa de re-aleación que se obtiene trabajando con la *Condición 1* es mayor. Esto, unido a la presencia de mayor cantidad de partículas de polvo sin fundir detectadas cuando se estudió la la capa de re-aleación generada con la *Condición 2*, parece indicar que la potencia del haz láser es un parámetro muy importante en la fusión del polvo que se aporta y del sustrato.

Condición	Potencia (W)	Velocidad (mm/s)	Energía (J/m)	Espesor re-aleación (μm)
1	700	6	$1,17 \times 10^5$	723 ± 28
2	400	4	1×10^5	466 ± 34

Tabla 5.6: Energía aportada durante los procesos de re-aleación con HPDL

5.4.2. Espesor de las capas de óxido crecidas por el calor

Descartando los resultados no satisfactorios de la proyección con llama oxiacetilénica, es posible analizar los resultados obtenidos de la oxidación de las muestras re-aleadas con el HPDL. En la Figura 5.47 se representa la evolución del espesor de la película de óxidos crecida sobre las diferentes muestras tras los ensayos de oxidación isoterma en horno.

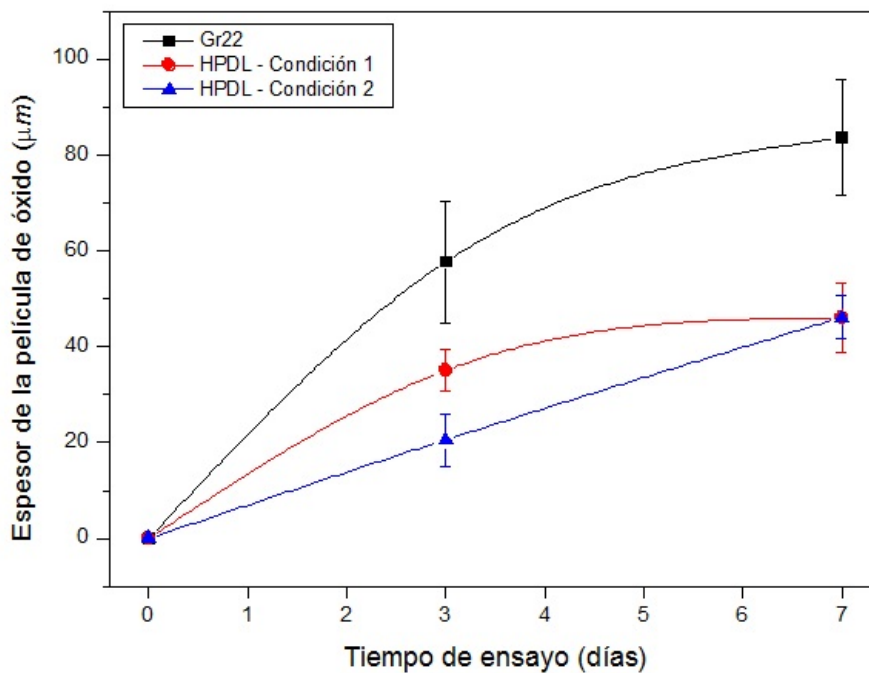


Figura 5.47: Comparación de los espesores de las películas de óxidos crecidas durante diferentes días en horno

Como se puede ver, con el proceso de re-aleación láser se ha conseguido disminuir el espesor de la película de óxido. Hay que señalar, sin embargo, que con los ensayos de oxidación realizados no se pueden determinar diferencias en el comportamiento entre ambas capas de re-aleación.

5.4.3. Medidas de dureza Vickers

En la Figura 5.48 se representan los perfiles de dureza de los recubrimientos generados con el láser. Como se puede ver, el comportamiento es similar: la dureza disminuye desde el recubrimiento hasta el sustrato. También, se puede apreciar como la dureza disminuye de nuevo desde la zona próxima al recubrimiento (ZAC) hasta una distancia de aproximadamente 1200 μm donde los valores medidos comienzan a ser similares a los del acero Gr22 sin tratamiento superficial. Los valores promedios de dureza de las diferentes zonas de las muestras re-aleadas con el HPDL

se muestran en la Tabla 5.7.

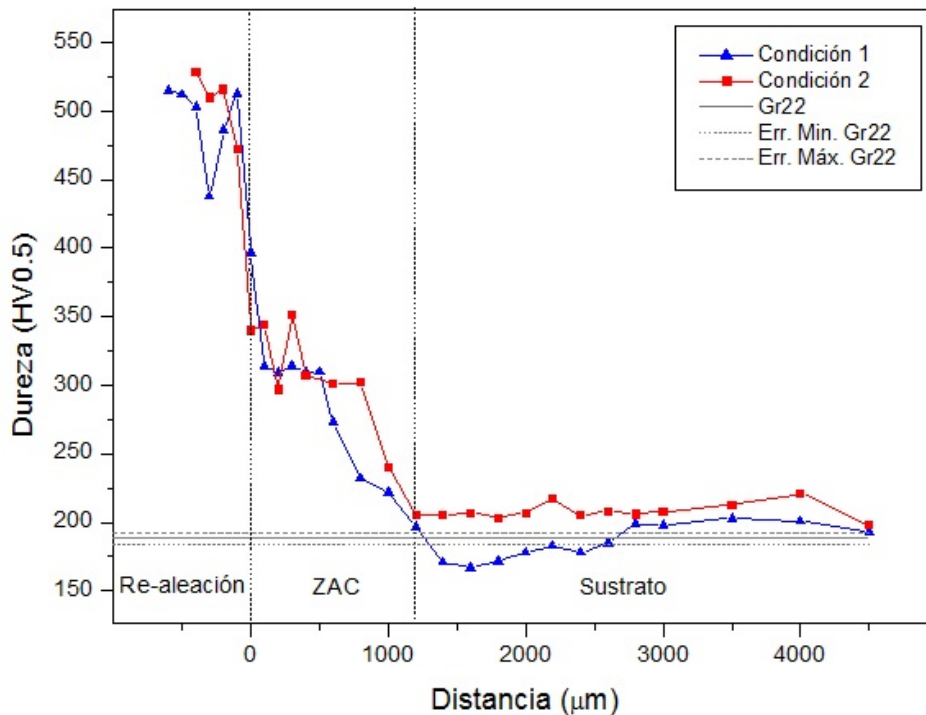


Figura 5.48: Comparación de los valores de dureza de las muestras re-aleadas con el HPDL sin tratamiento de oxidación

Valores promedios de dureza ($HV_{0.5}$)				
Condición	Re-aleación	ZAC sustrato	Sustrato	Acero Gr22
1	495±30	298±52	187±13	188±4
2	507±25	320±24	208±6	

Tabla 5.7: Valores promedios del ensayo de dureza sobre las muestras re-aleadas con HPDL

Comparando las medidas realizadas sobre los recubrimientos ensayados a 640 °C durante 3 días (Figura 5.49), se aprecia como el recubrimiento proyectado con llama oxiacetilénica resulta ser más blando que las re-aleaciones generadas con el HPDL. Este resultado refleja las características morfológicas observadas: el recubrimiento proyectado con FS resulta muy poroso y por este motivo se obtiene un nivel de dureza menor.

También se puede comprobar como el tratamiento térmico que sufre el sustrato durante el ensayo, hace que disminuya la distancia en la que se estabiliza la dureza en torno al valor medido en el acero sin modificar.

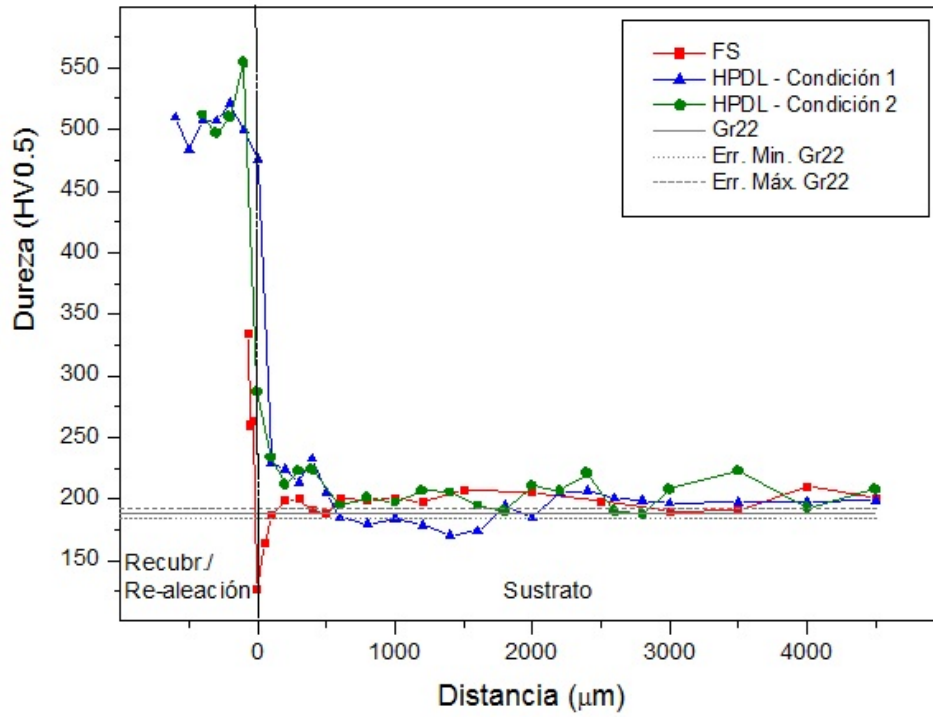


Figura 5.49: Comparación de los valores de dureza de las muestras re-aleadas con el HPDL después de 3 días de oxidación en horno

Capítulo 6

Conclusiones

Este proyecto se ha enfocado sobre la posibilidad de mejorar el comportamiento a oxidación de un acero ferrítico Gr22. Para conseguir este objetivo se ha modificado superficialmente generando recubrimientos por dos vías: proyección térmica por llama oxiacetilénica y la re-aleación superficial mediante láser de diodo de alta potencia, utilizando como material de aporte polvo de $Ni(Al)$. Las conclusiones más relevantes se detallan a continuación:

1. Los recubrimientos obtenidos por proyección térmica no se han mostrado aceptables para trabajar a altas temperaturas ya que presentan una delaminación muy acusada, incluso para tiempos de exposición cortos. La delaminación se ve muy favorecida por la morfología característica de los recubrimientos generados por proyección térmica.
2. Los recubrimientos obtenidos mediante HPDL muestran una reducida porosidad. Sin embargo, se han encontrado algunas grietas transversales al recubrimiento que se han formado durante la rápida resolidificación del material fundido como consecuencia de los elevados gradientes térmicos del proceso.
3. Las capas de re-aleación presentan una microestructura ferrítica poco homogénea de granos columnares con microsegregaciones, en las que se pueden diferenciar dos zonas debido a la forma de generar el recubrimiento. Cada cordón se ve modificado en parte por el aporte térmico del cordón siguiente reduciendo las microsegregaciones.
4. Las capas de re-aleación mejoran el comportamiento a oxidación del acero ferrítico Gr22. La película de óxido que se forma presenta dos zonas, una más externa de Fe_2O_3 y otra más interna correspondiente a una mezcla de óxidos de Fe , Ni y Al .

5. Las capas de re-aleación presentan un elevado endurecimiento con respecto al acero del sustrato debido a las elevadas velocidades de solidificación del procesado láser.

Anexo 1:
fichas de patrones de difracción
de rayos-X
(base de datos del I.C.D.D.)

00-004-0850

Mar 24, 2011 11:19 AM (francisco.sevillano)

Status Primary QM: Star (S) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Ni Empirical Formula: Ni
 Weight %: Ni100.00 Atomic %: Ni100.00 Compound Name: Nickel Mineral Name: Nickel, syn

Radiation: CuK α 1 : 1.5405 \AA Intensity: Diffractometer
 Reference: Swanson, Tatge. Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539 I, 13 (1953).

SYS: Cubic SPGR: Fm-3m (225)
 Author's Cell [AuthCell a: 3.5238 \AA AuthCell Vol: 43.76 \AA^3 AuthCell Z: 4.00 AuthCell MolVol: 10...]
 Dcalc: 8.911g/cm 3 SS/FOM: F(8) = 87.9(0.0114, 8) Reference: Ibid.

Space Group: Fm-3m (225) Molecular Weight: 58.70
 Crystal Data [XtlCell a: 3.524 \AA XtlCell b: 3.524 \AA XtlCell c: 3.524 \AA XtlCell : 90.00 $^\circ$ XtlCell : 90.00 $^\circ$
 XtlCell : 90.00 $^\circ$ XtlCell Vol: 43.76 \AA^3 XtlCell Z: 4.00]
 Crystal Data Axial Ratio [a/b: 0.0000 c/b: 0.0000]
 Reduced Cell [RedCell a: 2.492 \AA RedCell b: 2.492 \AA RedCell c: 2.492 \AA RedCell : 60.00 $^\circ$
 RedCell : 60.00 $^\circ$ RedCell : 60.00 $^\circ$ RedCell Vol: 10.94 \AA^3]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

CAS: 7440-02-0 Pearson: cF4.00 Prototype Structure: Cu Prototype Structure (Alpha Order): Cu
 Mineral Classification: Gold (Supergroup), 1C-disordered (Group)

Subfile(s): Common Phase, Educational Pattern, Forensic, Inorganic, Metals & Alloys, Mineral Related (Mineral ,Synthetic), NBS
 Pattern, Primary Pattern

Last Modification Date: 01/24/2009

Cross-Ref PDF #'s: 01-087-0712 (Alternate), 04-001-0091 (Alternate), 04-010-6148 (Primary), 04-011-9061 (Alternate)

Database Comments: Additional Patterns: See PDF 01-087-0712. Analysis: Spectrographic analysis show <0.01% each of Mg, Si
 and Ca. Color: White. Sample Source or Locality: Sample obtained from Johnson Matthey Company, Ltd.
 Temperature of Data Collection: Pattern taken at 299 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

00-004-0850 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056 \AA

2θ	d(\AA)	l	h	k	l	*	2θ	d(\AA)	l	h	k	l	*	2θ	d(\AA)	l	h	k	l	*
44.5066	2.034000	100	1	1	1		92.9441	1.062400	20	3	1	1		144.6700	0.808400	14	3	3	1	
51.8459	1.762000	42	2	0	0		98.4456	1.017200	7	2	2	2		155.6530	0.788000	15	4	2	0	
76.3701	1.246000	21	2	2	0		121.9310	0.881000	4	4	0	0								

Status Primary QM: Star (S) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Al Empirical Formula: Al
 Weight %: Al100.00 Atomic %: Al100.00 Compound Name: Aluminum

Radiation: CuK α 1 : 1.5406 \AA d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/Ic: 4.1

Reference: "Crystal structures of the compounds PrAl₂Si₂, Pr₃Al₄Si₆ and PrAlSi₂". Muts N., Gladyshevskii R.E., Gladyshevskii E.I. J. Alloys Compds. 402, 66,69 (2005). Calculated from LPF using POWD-12++.

SYS: Cubic SPGR: Fm-3m (225)

Author's Cell [AuthCell a: 4.0509(5) \AA AuthCell Vol: 66.47 \AA^3 AuthCell Z: 4.00 AuthCell MolVol: 16...]
 Dcalc: 2.696g/cm³ Dstruc: 2.7g/cm³ SS/FOM: F(9) = 999.9(0.0001, 9) R-factor: 0.093 Reference: Ibid.

Space Group: Fm-3m (225) Molecular Weight: 26.98

Crystal Data [XtlCell a: 4.051 \AA XtlCell b: 4.051 \AA XtlCell c: 4.051 \AA XtlCell : 90.00° XtlCell : 90.00°
 XtlCell : 90.00° XtlCell Vol: 66.47 \AA^3 XtlCell Z: 4.00]

Crystal Data Axial Ratio [a/b: 0.0000 c/b: 0.0000]

Reduced Cell [RedCell a: 2.864 \AA RedCell b: 2.864 \AA RedCell c: 2.864 \AA RedCell : 60.00°

RedCell : 60.00° RedCell : 60.00° RedCell Vol: 16.62 \AA^3]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

SG Symmetry Operators:

Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator
1	x,y,z	8	-x,-z,-y	15	z,-x,-y	22	-y,x,z	29	-y,z,-x	36	z,-y,x	43	-x,-z,y
2	-x,-y,-z	9	y,x,z	16	-z,x,y	23	z,-y,-x	30	y,-z,x	37	-x,-y,z	44	x,z,-y
3	z,x,y	10	-y,-x,-z	17	y,-z,-x	24	-z,y,x	31	-x,z,-y	38	x,y,-z	45	-y,-x,z
4	-z,-x,-y	11	z,y,x	18	-y,z,x	25	-x,y,-z	32	x,-z,y	39	-z,-x,y	46	y,x,-z
5	y,z,x	12	-z,-y,-x	19	x,-z,-y	26	x,-y,z	33	-y,x,-z	40	z,x,-y	47	-z,-y,x
6	-y,-z,-x	13	x,-y,-z	20	-x,z,y	27	-z,x,-y	34	y,-x,z	41	-y,-z,x	48	z,y,-x
7	x,z,y	14	-x,y,z	21	y,-x,-z	28	z,-x,y	35	-z,y,-x	42	y,z,-x		

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	IDP	AET
Al	1	4a	m-3m	0.0	0.0	0.0	1.0		

Pearson: cF4.00 LPF Prototype Structure: Cu,c F4,225 LPF Prototype Structure (Alpha Order): Cu

Subfile(s): Common Phase, Explosive, Forensic, Inorganic, LPF Pattern, Mineral Related, Primary Pattern

Entry Date: 12/05/2008 Last Modification Date: 01/28/2009

Cross-Ref PDF #'s: 00-004-0787 (Primary), 01-071-4008 (Alternate), 01-071-4622 (Alternate), 01-071-4623 (Alternate),
 01-072-3440 (Alternate), 01-073-2661 (Alternate), 01-073-9843 (Alternate), 01-085-1327 (Alternate),
 01-089-2837 (Alternate), 01-089-3657 (Alternate), 01-089-4037 (Alternate), 03-065-2869 (Primary),
 04-001-1007 (Alternate), 04-002-6895 (Alternate), 04-003-1376 (Alternate), 04-003-2966 (Alternate),
 04-003-4137 (Alternate), 04-003-4850 (Alternate), 04-003-6600 (Alternate), 04-004-2353 (Alternate),
 04-004-8465 (Alternate), 04-004-8742 (Alternate), 04-005-9305 (Alternate), 04-006-2586 (Alternate),
 04-006-6522 (Alternate), 04-007-0410 (Alternate), 04-007-5139 (Alternate), 04-007-9709 (Alternate),
 04-012-3461 (Alternate)

Database Comments: LPF Collection Code: 1908107. Sample Preparation: Compound Preparation: arc-melted, annealed at 873 K for 700-800 h. CRUCIBLE: sealed evacuated quartz tube. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

04-012-7848 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056 \AA

2θ	d(\AA)	l	h	k	l	*	2θ	d(\AA)	l	h	k	l	*	2θ	d(\AA)	l	h	k	l	*
38.4586	2.338790	999	1	1	1		78.1973	1.221390	227	3	1	1		111.9610	0.929340	73	3	3	1	
44.7046	2.025450	450	2	0	0		82.4022	1.169390	62	2	2	2		116.5060	0.905809	68	4	2	0	
65.0714	1.432210	229	2	2	0		99.0352	1.012720	25	4	0	0		137.3530	0.826886	54	4	2	2	

Status Alternate QM: Indexed (I) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Fe
 Empirical Formula: Fe Weight %: Fe100.00 Atomic %: Fe100.00 Compound Name: Iron
 Mineral Name: Iron, syn

Radiation: CuK α 1 : 1.5406 \AA d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/lc: 10.78

Reference: "Magnetic Properties of Metastable bcc and fcc Fe-Cu Alloys Produced by Vapor Quenching". Sumiyama K., Yoshitake T., Nakamura Y. J. Phys. Soc. Jpn. 53, 3160 (1984). Calculated from LPF using POWD-12++.

SYS: Cubic SPGR: Im-3m (229)

Author's Cell [AuthCell a: 2.872 \AA AuthCell Vol: 23.69 \AA^3 AuthCell Z: 2.00 AuthCell MolVol: 11...]

Dcalc: 7.829g/cm 3 Dstruc: 7.83g/cm 3 SS/FOM: F(6) = 999.9(0.0005, 6) Reference: Ibid.

Space Group: Im-3m (229) Molecular Weight: 55.85

Crystal Data [XtlCell a: 2.872 \AA XtlCell b: 2.872 \AA XtlCell c: 2.872 \AA XtlCell : 90.00 $^\circ$ XtlCell : 90.00 $^\circ$

XtlCell : 90.00 $^\circ$ XtlCell Vol: 23.69 \AA^3 XtlCell Z: 2.00]

Crystal Data Axial Ratio [a/b: 0.0000 c/b: 0.0000]

Reduced Cell [RedCell a: 2.487 \AA RedCell b: 2.487 \AA RedCell c: 2.487 \AA RedCell : 109.47 $^\circ$

RedCell : 109.47 $^\circ$ RedCell : 109.47 $^\circ$ RedCell Vol: 11.84 \AA^3]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

SG Symmetry Operators:

Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator		
1	x,y,z	8	-x,-z,-y	15	z,-x,-y	22	-y,x,z	29	-y,z,-x	36	z,-y,x	43	-x,-z,y
2	-x,-y,-z	9	y,x,z	16	-z,x,y	23	z,-y,-x	30	y,-z,x	37	-x,-y,z	44	x,z,-y
3	z,x,y	10	-y,-x,-z	17	y,-z,-x	24	-z,y,x	31	-x,z,-y	38	x,y,-z	45	-y,-x,z
4	-z,-x,-y	11	z,y,x	18	-y,z,x	25	-x,y,-z	32	x,-z,y	39	-z,-x,y	46	y,x,-z
5	y,z,x	12	-z,-y,-x	19	x,-z,-y	26	x,-y,z	33	-y,x,-z	40	z,x,-y	47	-z,-y,x
6	-y,-z,-x	13	x,-y,-z	20	-x,z,y	27	-z,x,-y	34	y,-x,z	41	-y,-z,x	48	z,y,-x
7	x,z,y	14	-x,y,z	21	y,-x,-z	28	z,-x,y	35	-z,y,-x	42	y,z,-x		

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	IDP	AET
Fe	1	2a	m-3m	0.0	0.0	0.0	1.0		14-b

Pearson: cI2.00 LPF Prototype Structure: W,cI2,229 LPF Prototype Structure (Alpha Order): W

Subfile(s): Alternate Pattern, Common Phase, Forensic, Inorganic, LPF Pattern, Metals & Alloys, Mineral Related (Mineral ,Synthetic)

Entry Date: 01/05/2005 Last Modification Date: 01/15/2009

Cross-Ref PDF #'s: 00-001-1252 (Deleted), 00-001-1262 (Deleted), 00-001-1267 (Deleted), 00-006-0696 (Primary), 01-071-3763 (Alternate), 01-071-4648 (Alternate), 01-085-1410 (Alternate), 01-087-0721 (Alternate), 01-087-0722 (Alternate), 01-089-7194 (Alternate), 04-002-1061 (Alternate), 04-002-1253 (Alternate), 04-002-1833 (Alternate), 04-002-6854 (Alternate), 04-002-7176 (Alternate), 04-002-8917 (Alternate), 04-003-1419 (Alternate), 04-003-1451 (Alternate), 04-003-1504 (Alternate), 04-003-3330 (Alternate), 04-003-3641 (Alternate), 04-003-3884 (Alternate), 04-003-4033 (Alternate), 04-003-4124 (Alternate), 04-003-4128 (Alternate), 04-003-5301 (Alternate), 04-003-5611 (Alternate), 04-003-7064 (Alternate), 04-003-7116 (Alternate), 04-003-7155 (Alternate), 04-003-7169 (Alternate), 04-004-2474 (Alternate), 04-004-2475 (Alternate), 04-004-2482 (Alternate), 04-004-3539 (Alternate), 04-004-4294 (Alternate), 04-004-4295 (Alternate), 04-004-4297 (Alternate), 04-004-6356 (Alternate), 04-004-6370 (Alternate), 04-004-7473 (Alternate), 04-004-7777 (Alternate), 04-004-8514 (Alternate), 04-004-9051 (Alternate), 04-004-9068 (Alternate), 04-004-9070 (Alternate), 04-006-2179 (Alternate), 04-006-3633 (Alternate), 04-006-4004 (Alternate), 04-006-4192 (Alternate), 04-006-4261 (Alternate), 04-006-6419 (Alternate), 04-007-7937 (Alternate), 04-007-9753 (Primary), 04-007-9753 (Primary), 04-008-1441 (Alternate), 04-008-1610 (Alternate), 04-011-9042 (Alternate), 04-012-6482 (Alternate)

Database Comments: LPF Collection Code: 382895. Polymorphism/Phase Transition: m. Sample Preparation: STARTING MATERIALS:Fe. Compound Preparation: prepared by sputtering method. Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. No R factor reported/abstracted. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

04-002-8852 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056 \AA

2θ	d(\AA)	I	h	k	l	*	2θ	d(\AA)	I	h	k	l	*	2θ	d(\AA)	I	h	k	l	*
44.5803	2.030810	999	1	1	0		82.1369	1.172490	174	2	1	1		116.0180	0.908206	62	3	1	0	
64.8789	1.436000	115	2	0	0		98.6799	1.015410	45	2	2	0		136.5850	0.829075	17	2	2	2	

Status Alternate QM: Indexed (I) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Ni Al
 Empirical Formula: Al Ni Weight %: Al31.49 Ni68.51 Atomic %: Al50.00 Ni50.00
 Compound Name: Nickel Aluminum

Radiation: CuKá1 : 1.5406Å d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/lc: 7.85

Reference: "Influence of Supersaturated Thermal Vacancies on the Elastic Constants of α -NiAl". Rusovic N., Henig E.T. Phys. Status Solidi A 57, 529 (1980). Calculated from LPF using POWD-12++.

SYS: Cubic SPGR: Pm-3m (221)

Author's Cell [AuthCell a: 2.8818Å AuthCell Vol: 23.93Å³ AuthCell Z: 1.00 AuthCell MolVol: 23...]

Dcalc: 5.945g/cm³ Dstruc: 5.94g/cm³ SS/FOM: F(12) = 999.9(0.0004, 12) Reference: Ibid.

Space Group: Pm-3m (221) Molecular Weight: 85.68

Crystal Data [XtlCell a: 2.882Å XtlCell b: 2.882Å XtlCell c: 2.882Å XtlCell : 90.00° XtlCell : 90.00°

XtlCell : 90.00° XtlCell Vol: 23.93Å³ XtlCell Z: 1.00]

Crystal Data Axial Ratio [a/b: 0.0000 c/b: 0.0000]

Reduced Cell [RedCell a: 2.882Å RedCell b: 2.882Å RedCell c: 2.882Å RedCell : 90.00°

RedCell : 90.00° RedCell : 90.00° RedCell Vol: 23.93Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

SG Symmetry Operators:

Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator		
1	x,y,z	8	-x,-z,-y	15	z,-x,-y	22	-y,x,z	29	-y,z,-x	36	z,-y,x	43	-x,-z,y
2	-x,-y,-z	9	y,x,z	16	-z,x,y	23	z,-y,-x	30	y,-z,x	37	-x,-y,z	44	x,z,-y
3	z,x,y	10	-y,-x,-z	17	y,-z,-x	24	-z,y,x	31	-x,z,-y	38	x,y,-z	45	-y,-x,z
4	-z,-x,-y	11	z,y,x	18	-y,z,x	25	-x,y,-z	32	x,-z,y	39	-z,-x,y	46	y,x,-z
5	y,z,x	12	-z,-y,-x	19	x,-z,-y	26	x,-y,z	33	-y,x,-z	40	z,x,-y	47	-z,-y,x
6	-y,-z,-x	13	x,-y,-z	20	-x,z,y	27	-z,x,-y	34	y,-x,z	41	-y,-z,x	48	z,y,-x
7	x,z,y	14	-x,y,z	21	y,-x,-z	28	z,-x,y	35	-z,y,-x	42	y,z,-x		

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	IDP	AET
Ni	1	1a	m-3m	0.0	0.0	0.0	1.0		14-b
Al	2	1b	m-3m	0.5	0.5	0.5	1.0		14-b

Pearson: cP2.00 LPF Prototype Structure: Cs Cl,cP2,221 LPF Prototype Structure (Alpha Order): Cl Cs

Subfile(s): Alternate Pattern, Common Phase, Inorganic, LPF Pattern, Metals & Alloys Entry Date: 01/05/2005

Last Modification Date: 01/15/2009

Cross-Ref PDF #'s: 00-002-1261 (Deleted), 00-020-0019 (Primary), 00-044-1188 (Primary), 00-044-1188 (Primary), 01-073-2594 (Alternate), 01-074-7055 (Alternate), 03-065-0431 (Alternate), 03-065-3199 (Alternate), 04-002-1216 (Alternate), 04-003-3563 (Primary), 04-003-3563 (Primary), 04-003-4241 (Alternate), 04-004-7105 (Alternate), 04-005-7098 (Alternate), 04-007-0384 (Alternate), 04-007-0386 (Alternate), 04-007-0404 (Alternate), 04-007-0405 (Alternate), 04-007-0420 (Alternate), 04-009-8170 (Alternate), 04-010-6146 (Alternate), 04-012-6340 (Alternate)

Database Comments: LPF Collection Code: 546154. Sample Preparation: Compound Preparation: crystals grown by Bridgman method. Sample annealed at 1773 K for 3 h, water-quenched. Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. No R factor reported/abstracted. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

04-005-7099 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å

2	d(Å)	l	h	k	l	*	2	d(Å)	l	h	k	l	*	2	d(Å)	l	h	k	l	*
31.0063	2.881800	196	1	0	0		73.4079	1.288780	23	2	1	0		115.3970	0.911305	58	3	1	0	
44.4206	2.037740	999	1	1	0		81.7977	1.176490	175	2	1	1		124.8740	0.868895	3	3	1	1	
55.1568	1.663810	31	1	1	1		98.2279	1.018870	44	2	2	0		135.6160	0.831904	15	2	2	2	
64.6314	1.440900	116	2	0	0		106.6190	0.960600	5	3	0	0		149.0440	0.799267	2	3	2	0	

Status Primary QM: Indexed (I) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Fe Ni
 Empirical Formula: Fe Ni Weight %: Fe48.76 Ni51.24 Atomic %: Fe50.00 Ni50.00 ANX: NO
 Compound Name: Iron Nickel Mineral Name: Tetrataenite

Radiation: CuK α 1 : 1.5406 \AA d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/lc: 4.07

Reference: "Superstructure of tetrataenite from the Saint Severin meteorite". Tagai T., Takeda H., Fukuda T. Z. Kristallogr. 210, 14 (1995). Calculated from LPF using POWD-12+.

SYS: Monoclinic SPGR: Pm (6)

Author's Cell [AuthCell a: 3.5810(20) \AA AuthCell b: 3.5820(20) \AA AuthCell c: 3.5870(20) \AA

AuthCell : 90.04(3) $^\circ$ AuthCell Vol: 46.01 \AA^3 AuthCell Z: 2.00 AuthCell MolVol: 23...]

Dcalc: 8.268g/cm 3 Dstruc: 8.26g/cm 3 SS/FOM: F(24) = 10.1(0.022, 107) R-factor: 0.073 Reference: Ibid.

Space Group: Pm (6) Molecular Weight: 114.55

Crystal Data [XtlCell a: 3.587 \AA XtlCell b: 3.582 \AA XtlCell c: 3.581 \AA XtlCell : 90.00 $^\circ$ XtlCell : 90.04 $^\circ$

XtlCell : 90.00 $^\circ$ XtlCell Vol: 46.01 \AA^3 XtlCell Z: 2.00]

Crystal Data Axial Ratio [a/b: 1.0014 c/b: 0.9997]

Reduced Cell [RedCell a: 3.581 \AA RedCell b: 3.582 \AA RedCell c: 3.587 \AA RedCell : 90.00 $^\circ$

RedCell : 90.04 $^\circ$ RedCell : 90.00 $^\circ$ RedCell Vol: 46.01 \AA^3]

TDP Type: B Crystal (Symmetry Allowed): Non-centrosymmetric, Optical Activity, Pyro / Piezo (p), Piezo (2nd Harm.)

SG Symmetry Operators:

Seq Operator Seq Operator

1 x,y,z 2 x,-y,z

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	IDP	AET
Ni	1	1a	m	0.0	0.0	0.0	0.84	0.25656	12-b
Ni	2	1b	m	0.011	0.5	0.52	0.13	1.55611	12-b
Ni	3	1b	m	0.508	0.5	0.994	0.15	0.20513	12-b
Fe	4	1a	m	0.0	0.0	0.0	0.16	0.25656	12-b
Fe	5	1b	m	0.508	0.5	0.994	0.85	0.20513	12-b
Fe	6	1a	m	0.482	0.0	0.493	0.15	0.13683	12-b
Fe	7	1b	m	0.011	0.5	0.52	0.87	1.55611	12-b
Ni	8	1a	m	0.482	0.0	0.493	0.85	0.13683	12-b

Anisotropic Thermal Displacement Parameters:

Atom	Num	ADP11	ADP22	ADP33	ADP12	ADP13	ADP23
Ni	1	0.461629	0.205283	0.102584	0.0	-0.102756	0.0
Ni	2	0.71809	2.25811	1.69264	0.0	0.51378	0.0
Ni	3	0.153876	0.153962	0.307753	0.0	0.154134	0.0
Fe	4	0.461629	0.205283	0.102584	0.0	-0.102756	0.0
Fe	5	0.153876	0.153962	0.307753	0.0	0.154134	0.0
Fe	6	0.102584	0.102642	0.205168	0.0	-0.051378	0.0
Fe	7	0.71809	2.25811	1.69264	0.0	0.51378	0.0
Ni	8	0.102584	0.102642	0.205168	0.0	-0.051378	0.0

Pearson: mP4.00 LPF Prototype Structure: Fe Ni,mP4,6 LPF Prototype Structure (Alpha Order): Fe Ni

Subfile(s): Inorganic, LPF Pattern, Metals & Alloys, Mineral Related (Mineral), Primary Pattern Entry Date: 10/12/2005

Last Modification Date: 01/15/2009 Former PDF's #: 01-071-5097, 01-071-6116

Database Comments: ANX: NO. LPF Collection Code: 1400329. Calculated Pattern Original Remarks: LPF Editor
 Comment: number of reflections is assumed to be misprinted as 6969 in stead of 696 (given elsewhere).
 Sample Source or Locality: Saint-Severin meteorite (27.06 1966), Charente, France. Minor Warning: 7%<R
 factor<12% (for single crystal). Unit Cell Data Source: Single Crystal.

04-009-3507 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056 \AA

2	d(\AA)	l	h	k	l	*	2	d(\AA)	l	h	k	l	*	2	d(\AA)	l	h	k	l	*
24.8359	3.582000	6m	0	1	0		74.9354	1.266250	m	2	2	0		107.1810	0.957110	3m	3	1	2	
24.8359	3.582000	m	1	0	0		80.3321	1.194220	4m	2	1	2		107.1810	0.957110	m	3	2	1	
35.4023	2.533380	11m	0	1	1		80.3321	1.194220	m	3	0	0		118.4020	0.896750	9	0	0	4	
35.4023	2.533380	m	1	0	1		85.5575	1.134150	2m	0	1	3		118.7250	0.895250	15m	0	4	0	
43.7075	2.069320	999m	-1	1	1		85.5575	1.134150	m	1	0	3		118.7250	0.895250	m	4	0	0	
43.7075	2.069320	m	1	1	1		85.7254	1.132360	2m	3	1	0		124.6210	0.869904	2m	0	1	4	
50.9610	1.790500	345m	0	2	0		85.7254	1.132360	m	3	0	1		124.6210	0.869904	m	-2	2	3	
50.9610	1.790500	m	2	0	0		90.9834	1.080110	123m	-3	1	1		124.9660	0.868534	3m	4	0	1	
57.4957	1.601560	6m	1	0	2		90.9834	1.080110	m	3	1	1		124.9660	0.868534	m	4	1	0	
57.4957	1.601560	m	2	1	0		96.2283	1.034660	41m	2	2	2		131.4850	0.844874	1m	-3	0	3	
63.5846	1.462070	5m	2	1	1		96.2283	1.034660	m	-2	2	2		131.4850	0.844874	m	0	3	3	
63.5846	1.462070	m	1	2	1		101.6850	0.993383	2m	2	3	0		131.6100	0.844461	2m	3	0	3	
74.9354	1.266250	130m	2	0	2		101.6850	0.993383	m	3	2	0		131.6100	0.844461	m	4	1	1	

04-009-3507

Mar 24, 2011 11:18 AM (francisco.sevillano)

<u>2</u>	<u>d(Å)</u>	<u>l</u>	<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>*</u>	<u>2</u>	<u>d(Å)</u>	<u>l</u>	<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>*</u>	<u>2</u>	<u>d(Å)</u>	<u>l</u>	<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>*</u>
138.9570	0.822473	44m	-3	1	3		139.2050	0.821809	m	3	3	1		148.2720	0.800780	41m	4	2	0	
138.9570	0.822473	m	1	3	3		147.7370	0.801853	24m	0	2	4		148.2720	0.800780	m	4	0	2	
139.2050	0.821809	43m	-3	3	1		147.7370	0.801853	m	2	0	4								

01-076-4579

Mar 24, 2011 11:17 AM (francisco.sevillano)

Status Alternate QM: Star (S) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Fe₂O₃
 Empirical Formula: Fe₂O₃ Weight %: Fe69.94 O30.06 Atomic %: Fe40.00 O60.00 ANX: A2X3
 Compound Name: Iron Oxide Mineral Name: Hematite Common Name: Diiron(III) oxide

Radiation: CuKα1 : 1.5406Å d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/lc: 2.77

Reference: "Synthesis and structural analysis of epsilon-(Fe₂O₃)". Kelm, K., Mader, W. Z. Anorg. Allg. Chem. 631, 2383 (2005).
 Calculated from ICSD using POWD-12++.

SYS: Rhombohedral SPGR: R-3c (167)

Author's Cell [AuthCell a: 5.0259(2)Å AuthCell c: 13.7350(10)Å AuthCell Vol: 300.46Å³ AuthCell Z: 6.00

AuthCell MolVol: 50...] Dcalc: 5.295g/cm³ SS/FOM: F(30) = 326.0(0.0030, 31) R-factor: 0.019

Reference: Ibid.

Space Group: R-3c (167) Molecular Weight: 159.69

Crystal Data [XtlCell a: 5.026Å XtlCell b: 5.026Å XtlCell c: 13.735Å XtlCell : 90.00° XtlCell : 90.00°

XtlCell : 120.00° XtlCell Vol: 300.46Å³ XtlCell Z: 6.00]

Crystal Data Axial Ratio [a/b: 0.0000 c/b: 2.7328]

Reduced Cell [RedCell a: 5.026Å RedCell b: 5.026Å RedCell c: 5.420Å RedCell : 62.38°

RedCell : 62.38° RedCell : 60.00° RedCell Vol: 100.15Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: hR10.00 Prototype Structure (Alpha Order): Al₂O₃

Subfile(s): Alternate Pattern, Common Phase, Forensic, ICSD Pattern, Inorganic, Mineral Related (Mineral), Pharmaceutical (Excipient)

Entry Date: 11/04/2008 Last Modification Date: 01/27/2009

Cross-Ref PDF #s: 00-001-1053 (Alternate), 00-002-0915 (Deleted), 00-002-0919 (Deleted), 00-003-0800 (Deleted), 00-013-0534 (Deleted), 00-033-0664 (Primary), 01-071-5088 (Primary), 01-072-6225 (Alternate), 01-072-6226 (Alternate), 01-072-6227 (Alternate), 01-073-3825 (Alternate), 01-079-0007 (Alternate), 01-079-1741 (Alternate), 01-080-2377 (Alternate), 01-085-0599 (Alternate), 01-085-0987 (Alternate), 01-087-1164 (Alternate), 01-087-1165 (Deleted), 01-087-1166 (Alternate), 01-088-2359 (Primary), 01-089-0596 (Alternate), 01-089-0597 (Alternate), 01-089-0598 (Alternate), 01-089-0599 (Alternate), 01-089-2810 (Alternate), 01-089-8103 (Alternate), 01-089-8104 (Alternate), 04-002-2983 (Alternate), 04-002-4944 (Alternate), 04-002-5211 (Alternate), 04-002-7501 (Alternate), 04-003-1445 (Alternate), 04-003-2900 (Primary), 04-003-5818 (Alternate), 04-004-8410 (Alternate), 04-004-8979 (Alternate), 04-005-4425 (Alternate), 04-005-4630 (Alternate), 04-005-6837 (Alternate), 04-005-8668 (Alternate), 04-006-0285 (Alternate), 04-006-2616 (Alternate), 04-006-5321 (Alternate), 04-006-6607 (Alternate), 04-006-8177 (Alternate), 04-006-8208 (Alternate), 04-006-9058 (Alternate), 04-007-6009 (Alternate), 04-007-9266 (Alternate), 04-008-7622 (Alternate), 04-008-7623 (Alternate), 04-008-7624 (Alternate), 04-008-7625 (Alternate), 04-008-7626 (Alternate), 04-008-7627 (Alternate), 04-008-8479 (Alternate), 04-010-3230 (Alternate), 04-011-9585 (Alternate), 04-011-9586 (Alternate)

Database Comments: ANX: A2X3. Analysis: Fe₂O₃. Formula from original source: Fe₂O₃. ICSD Collection Code: 415251. Wyckoff Sequence: e c (R3-CH). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

01-076-4579 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å

2	d(Å)	l	h	k	l	*	2	d(Å)	l	h	k	l	*	2	d(Å)	l	h	k	l	*
24.1887	3.676360	344	0	1	2		80.8535	1.187830	19m	3	1	2		113.8780	0.919091	5	0	4	8	
33.2049	2.695840	999	1	0	4		80.8535	1.187830	m	1	2	8		116.3160	0.906738	18	1	3	10	
35.6998	2.512950	678	1	1	0		83.0835	1.161520	20	0	2	10		118.0050	0.898613	4	3	0	12	
39.3262	2.289170	13	0	0	6		84.5949	1.144580	2	0	0	12		118.9110	0.894391	8	2	0	14	
40.9333	2.202930	222	1	1	3		85.1209	1.138850	29	1	3	4		119.8910	0.889933	1	3	2	7	
43.5905	2.074600	15	2	0	2		88.3701	1.105170	1	3	1	5		120.1010	0.888991	1	2	1	13	
49.5486	1.838180	306	0	2	4		88.7460	1.101460	34	2	2	6		122.8090	0.877289	21	1	4	6	
54.1521	1.692280	360	1	1	6		91.5684	1.074730	4	0	4	2		125.1290	0.867892	1	3	1	11	
56.2724	1.633440	6	2	1	1		93.8700	1.054340	26	2	1	10		126.3490	0.863170	2m	5	0	2	
57.5628	1.599850	22	1	2	2		95.3768	1.041630	4	1	1	12		126.3490	0.863170	m	2	3	8	
57.6705	1.597120	63	0	1	8		95.9034	1.037300	6	4	0	4		127.1020	0.860332	4	1	1	15	
62.5555	1.483630	192	2	1	4		97.0379	1.028170	1	1	3	7		129.1410	0.852914	9	4	0	10	
64.1346	1.450850	205	3	0	0		101.3270	0.995917	1	3	2	1		131.1060	0.846141	2	2	2	12	
66.1543	1.411370	3	1	2	5		101.5130	0.994597	1	1	2	11		131.8050	0.843817	8	0	5	4	
69.7038	1.347920	15	2	0	8		102.5260	0.987509	10m	2	3	2		132.1720	0.842614	12m	1	2	14	
72.0414	1.309830	57	1	0	10		102.5260	0.987509	m	3	1	8		132.1720	0.842614	m	1	0	16	
72.3881	1.304410	22	1	1	9		105.1390	0.970012	4	2	2	9		133.7270	0.837650	11	3	3	0	
75.3262	1.260650	2	2	1	7		106.9040	0.958825	22	3	2	4		138.4040	0.823973	1	3	3	3	
75.6207	1.256470	28	2	2	0		107.1900	0.957061	12	0	1	14		139.4780	0.821085	1	2	4	1	
77.8890	1.225450	5	0	3	6		108.3850	0.949806	11	4	1	0		141.1710	0.816719	1	4	2	2	
78.9467	1.211670	10	2	2	3		110.3270	0.938466	1	2	3	5		145.0000	0.807661	5	3	2	10	
79.6641	1.202550	1	1	3	1		111.8400	0.930004	6	4	1	3		145.5800	0.806385	5	1	4	9	

01-076-4579

Mar 24, 2011 11:17 AM (francisco.sevillano)

2θ	d(Å)	l	h	k	l	*
148.7050	0.799925	7	2	4	4	

2θ	d(Å)	l	h	k	l	*
149.4140	0.798558	2	0	2	16	

Status Alternate QM: Indexed (I) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Ni3 Al
 Empirical Formula: Al Ni3 Weight %: Al13.29 Ni86.71 Atomic %: Al25.00 Ni75.00
 Compound Name: Nickel Aluminum

Radiation: CuK α 1 : 1.5406 \AA d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/lc: 6.62

"Effect of Ternary Additions on the Room Temperature Lattice Parameter of Ni3Al". Mohan Rao P.V., Satyanarayana
 Reference: Murthy K., Suryanarayana S.V., Nagender Naidu S.V. Phys. Status Solidi A 133, 231 (1992). Calculated from LPF
 using POWD-12++.

SYS: Cubic SPGR: Pm-3m (221)

Author's Cell [AuthCell a: 3.5773 \AA AuthCell Vol: 45.78 \AA^3 AuthCell Z: 1.00 AuthCell MolVol: 45...]
 Dcalc: 7.366g/cm 3 Dstruc: 7.37g/cm 3 SS/FOM: F(18) = 999.9(0.0002, 18) Reference: Ibid.

Space Group: Pm-3m (221) Molecular Weight: 203.08

Crystal Data [XtlCell a: 3.577 \AA XtlCell b: 3.577 \AA XtlCell c: 3.577 \AA XtlCell : 90.00 $^\circ$ XtlCell : 90.00 $^\circ$

XtlCell : 90.00 $^\circ$ XtlCell Vol: 45.78 \AA^3 XtlCell Z: 1.00]

Crystal Data Axial Ratio [a/b: 0.0000 c/b: 0.0000]

Reduced Cell [RedCell a: 3.577 \AA RedCell b: 3.577 \AA RedCell c: 3.577 \AA RedCell : 90.00 $^\circ$

RedCell : 90.00 $^\circ$ RedCell : 90.00 $^\circ$ RedCell Vol: 45.78 \AA^3]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

SG Symmetry Operators:

Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator
1	x,y,z	8	-x,-z,-y	15	z,-x,-y	22	-y,x,z	29	-y,z,-x	36	z,-y,x	43	-x,-z,y
2	-x,-y,-z	9	y,x,z	16	-z,x,y	23	z,-y,-x	30	y,-z,x	37	-x,-y,z	44	x,z,-y
3	z,x,y	10	-y,-x,-z	17	y,-z,-x	24	-z,y,x	31	-x,z,-y	38	x,y,-z	45	-y,-x,z
4	-z,-x,-y	11	z,y,x	18	-y,z,x	25	-x,y,-z	32	x,-z,y	39	-z,-x,y	46	y,x,-z
5	y,z,x	12	-z,-y,-x	19	x,-z,-y	26	x,-y,z	33	-y,x,-z	40	z,x,-y	47	-z,-y,x
6	-y,-z,-x	13	x,-y,-z	20	-x,z,y	27	-z,x,-y	34	y,-x,z	41	-y,-z,x	48	z,y,-x
7	x,z,y	14	-x,y,z	21	y,-x,-z	28	z,-x,y	35	-z,y,-x	42	y,z,-x		

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	IDP	AET
Al	1	1a	m-3m	0.0	0.0	0.0	1.0		12-b
Ni	2	3c	4/m \bar{m} .	0.0	0.5	0.5	1.0		12-b

Pearson: cP4.00 LPF Prototype Structure: Cu3 Au,cP4.221 LPF Prototype Structure (Alpha Order): Au Cu3

Subfile(s): Alternate Pattern, Common Phase, Inorganic, LPF Pattern, Metals & Alloys Entry Date: 01/05/2005

Last Modification Date: 01/15/2009

Cross-Ref PDF #'s: 00-009-0097 (Primary), 01-074-7054 (Alternate), 03-065-3245 (Alternate), 04-001-2630 (Primary),
 04-001-2630 (Primary), 04-001-7317 (Alternate), 04-003-6592 (Alternate), 04-004-2742 (Alternate),
 04-004-2744 (Alternate), 04-004-4380 (Alternate), 04-004-4487 (Alternate), 04-004-6774 (Alternate),
 04-004-7761 (Alternate), 04-007-0385 (Alternate), 04-007-0393 (Alternate), 04-007-0394 (Alternate),
 04-007-0409 (Alternate), 04-007-0415 (Alternate), 04-007-0419 (Alternate), 04-008-5688 (Alternate)

Database Comments: LPF Collection Code: 533542. Sample Preparation: STARTING MATERIALS:Al,Ni. Compound Preparation:
 arc-melted, five times remelted. ATMOSPHERE: argon. Sample annealed at 1173 K for 60 h in
 evacuated quartz tube, furnace-cooled. Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension.
 No R factor reported/abstracted. LPF Editor Comment: editor deduced probable site occupation from
 nominal composition. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

04-004-7762 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056 \AA

2	d(\AA)	l	h	k	l	*	2	d(\AA)	l	h	k	l	*	2	d(\AA)	l	h	k	l	*
24.8691	3.577300	97	1	0	0		75.0386	1.264770	170	2	2	0		107.3500	0.956074	2	3	2	1	
35.4580	2.529530	67	1	1	0		80.4777	1.192430	5	3	0	0		118.9250	0.894325	18	4	0	0	
43.7956	2.065360	999	1	1	1		85.8308	1.131240	3	3	1	0		125.1980	0.867623	1	4	1	0	
51.0175	1.788650	425	2	0	0		91.1467	1.078600	153	3	1	1		132.0000	0.843178	1	4	1	1	
57.5639	1.599820	20	2	1	0		96.4735	1.032680	42	2	2	2		139.6280	0.820689	56	3	3	1	
63.6642	1.460430	12	2	1	1		101.8580	0.992165	1	3	2	0		148.7130	0.799909	53	4	2	0	

Bibliografía

- [1] P. Pedferri. *Corrosione e Protezione dei Materiali Metallici*, Polipress (2007)
- [2] G.W. Goward. *Progress in coatings for gas turbine airfoils*, Surface and Coatings Technology 108-109 (1998) 73-79
- [3] S. Bose. *High Temperature Coatings*, Butterworth-Heinemann (2007)
- [4] M. Ferrer. *Caracterización de recubrimientos con aplicación en componentes de aeromotores*, Tesis Doctoral - Universidad Rey Juan Carlos (2004)
- [5] G.P. Rodríguez, I. García, J.J. de Damborenea. *Aleación superficial de superaleaciones base níquel mediante láser*, Revista de Metalurgia, 34(2) (1998) 175-179
- [6] J.A. Ortega Maiquez. *Corrosión industrial - Volumen 37 de Productiva Series*, Marcombo, S.A. (1990)
- [7] D.B. Lee, G.Y. Kim, S.W. Park, S.C. Ur. *High temperature oxidation of mechanically alloyed NiAl-Fe-AlN-Al₂O₃*, Materials Science and Engineering A 329-331 (2002) 718-724
- [8] K. Parker. *Cladding with high power diode laser*, Coherent (www.coherent.com - empresa fabricante de láser, 2010)
- [9] L. Pawlowski. *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*, 2nd ed., Wiley (2008)
- [10] J.R. Davis. *Handbook of Thermal Spray Technology*, ASM International (2004)
- [11] P. Fauchais, G. Montovan, G. Bertrand. *From powders to thermally sprayed coatings*, Journal of Thermal Spray Technology Vol.19 (2010) 56-80
- [12] J.C. Ion. *Laser Processing of Engineering Materials - Principles, Procedure and Industrial Application*, Elsevier Butterworth-Heinemann (2005)

- [13] D.A. Higuera Garrido *Evaluación del efecto del texturizado láser superficial en el comportamiento tribológico de recubrimientos NiCrBSi plaqueados por láser*, Tesis Doctoral - Universidad de Oviedo, Departamento de Construcción e Ingeniería de Fabricación (2010)
- [14] E. Toyserkani, A. Khajepour, S. Corbin. *Laser Cladding*, CRC Press (2005)
- [15] J.L. Molpeceres, M.J. Tomás, B. Pérez, L.Leal. *Recubrimientos superficiales con láseres de diodos de alta potencia*, Revista de Metalurgia, 34(2) (1998) 170-174
- [16] L.Li. *The advances and characteristics of high-power diode laser material processing*, Optics and Laser in Engineering 34 (2000) 231-253
- [17] X.Q. You, T.Z. Si, N. Liu, P.P. Ren, Y.D. Xu, J.P. Feng. *Effect of grain size on thermal shock resistance of $Al_2O_3 - TiC$ ceramics*, Ceramics International 31 (2005) 33-38
- [18] F. Sevillano Reyes. *Estudio de recubrimiento tipo cermet procesados por proyección térmica*, máster de materiales estructurales para las tecnologías de producción de energía - Proyecto Fin de Máster - Universidad Rey Juan Carlos, Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales (2010)
- [19] ASTM E407. *Standard practice for microetching metals and alloys*, (2008)
- [20] W.D.Callister Jr. *Fundamentals of Materials Science and Engineering*, 5th ed., John Wiley & Sons, Inc. (2001)
- [21] ASTM A387. *Standard specification for pressure vessel plates, alloy steel, chromium-molybdenum*, (2008)
- [22] ASTM E384. *Standard test method for microindentation hardness of materials*, (2008)
- [23] B. Pujilaksono, T. Jonsson, M. Halvarsson, J.E. Svensson, L.G. Johansson. *Oxidation of iron at 400-600° C in dry and wet O_2* , Corrosion Science 52 (2000) 1560-1569
- [24] D. Genève, D. Rouxel, B. Weber, M. Confente. *Segregation across the metal/oxide interface occurring during oxidation at high temperatures of diluted iron based alloys*, Materials Science and Engineering A 435-436 (2006) 1-11

- [25] L. Marino, L.O. Bueno. *High temperature oxidation behavior of $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo steel on air - Part 1: gain of mass kinetics and characterization of oxide scale*, Journal of Pressure Vessel Technology (2001) 88-96
- [26] A. Emamian, S.F. Corbin, A. Khajepour. *Effect of laser cladding process parameters on clad quality and in-situ formed microstructure of Fe-TiC composite coatings*, Surface & Coatings Technology 205 (2010) 2007-2015
- [27] Q. Meng, L. Geng, D. Ni. *Laser cladding NiCoCrAlY coating on Ti-6Al-4V*, Materials Letters 59 (2005) 2774-2777
- [28] R. Colaço, R. Vilar. *Physical metallurgy of laser surface melted plastic mould steels: a case study*, Revista de Metalurgia, 34(2) (1998) 135-139
- [29] Sindo Kou. *Welding Metallurgy*, 2nd ed., Wiley (2003)
- [30] M.F. Ashby, D.R.H. Jones. *Engineering Materials 2*, 3rded., Pergamon Press (2006)
- [31] J. Arias, M. Cabeza, G. Castro, I. Feijoo, P. Merino, G. Pena. *Modificación de los aceros rápidos de herramientas AISI M2 por fusión superficial con láser bajo diferentes condiciones de operación*, Revista de Metalurgia, 46(3) (2010) 206-218